

脂肪酸类混合物热物性的理论预测及实验研究

闫全英 刘超*

(北京建筑大学,北京 100044)

摘要 以癸酸、硬脂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸有机相变材料两两混合制成脂肪酸二元混合物为研究对象,选取理论计算公式,对不同配合比的脂肪酸二元混合物的相变温度和相变潜热进行理论预测,并对脂肪酸二元混合物的相变温度和相变潜热进行测试分析研究,将实验值与理论值进行对比,旨在证明所选取的理论计算公式应用于脂肪酸二元混合物的相变温度和相变潜热的预测是可行的。研究结果表明,脂肪酸二元混合物相变温度的实验值与理论值偏差较小,总体偏差均小于 4.64°C ,实验值与理论值吻合良好;相变潜实验值与理论值对比,除了硬脂酸/棕榈酸混合物个别条件下实验值与理论值偏差稍大为 39.28J/g ,其他混合物基本偏差不超过 11.54J/g ;理论计算公式用于脂肪酸二元混合物的相变温度和相变潜热的理论预测是可行的。

关键词 脂肪酸,相变温度,相变潜热。理论预测

Theoretical prediction and experimental research of the thermal property of fatty acid mixture

Yan Quanying Liu Chao

(Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044)

Abstract The binary mixture of fatty acid was prepared by mixing two kinds of organic acid phase change materials of citric acid, stearic acid, myristic acid and palmitic acid. The theoretical calculation formula was used to select the phase transition temperature of the binary mixture of fatty acids with different mixing ratios. The phase change latent heat was predicted theoretically, and the phase transition temperature and latent heat of phase change of the fatty acid binary mixture were tested and analyzed. The experimental values were compared with the theoretical values to prove that the selected theoretical calculation formula was applied to the fatty acid binary mixture. The prediction of phase transition temperature and latent heat of phase change was feasible. The results shown that the experimental values of the phase transition temperature of the fatty acid binary mixture were less than the theoretical value, and the overall deviation was less than 4.64°C . The experimental value agrees well with the theoretical value. The phase change potential experimental value is compared with the theoretical value except stearic acid. The experimental value of the palmitic acid mixture was slightly different from the theoretical value by 39.28J/g under individual conditions, and the basic deviation of other mixtures was not more than 11.54J/g . The theoretical calculation formula was used theoretical predictions for the phase transition temperature and latent heat of phase change of the fatty acid binary mixture were feasible.

Key words fatty acid, phase transition temperature, phase change latent heat, theoretical prediction

相变材料在蓄能领域的应用具有广阔的前景,而单一的相变材料在许多情况下不能满足人们的需求。不同相变材料混合形成的复合相变材料能够增大相变潜热、降低熔点和改善储热性能,因此复合相变材料的应用更具有普遍性。相变材料在实际应用时,相变温度及潜热的选取是关键问题。测试复合

相变材料的相变温度与潜热,会受到样品的纯度、仪器的误差、实验耗时以及投资大等问题的影响,如果可以用合适的计算公式对相变温度及潜热进行计算,具有不可替代的优势。

张寅平等^[1]依据热力学第二定律以及热平衡理论所推出的(准)共晶系熔点与溶解热的理论计算方

基金项目:国家重点研发计划资助(2016YFB0601100);北京市教委科技计划重点项目(KZ201710016011)

作者简介:闫全英(1970-),女,博士,副教授,主要从事相变材料储能和热能利用研究。

联系人:刘超(1994-),男,硕士,主要从事相变材料储能和热能利用研究。

法,为复合相变材料的理论计算提供了方法。车德勇等^[2]对二元硝酸盐的相变温度与潜热进行了理论推导,并与实验值对比,证明了理论公式的可行性。刘炜^[3]对四元混合硝酸盐的相变温度与潜热进行了理论预测,并采用差示扫描量热仪进行测试,与理论值对比,验证了理论公式的正确性,为多元熔盐的研究提供了参考值。袁艳平等^[4]选取癩酸、硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸和硬脂酸丁酯6种脂肪酸类相变材料两两混合配制了二元脂肪酸混合物,并采用理论预测公式与实验的方法,分析研究二元脂肪酸的相变温度与潜热,研究结果显示理论公式的计算值与实验值吻合较好。刘程等^[5]以月桂酸、肉豆蔻酸与棕榈酸配制了三元脂肪酸混合物,按二元脂肪酸混合物的计算公式对三元脂肪酸的相变温度与潜热进行理论计算,并与实验值对比,结果表明理论计算公式应用于三元脂肪酸的计算是可行的,并扩大了脂肪酸混合物的选择空间。

本研究选取4种脂肪酸类有机相变材料并按不同配合比进行两两混合,配制出二元脂肪酸混合物,共得到12种二元混合物试样,通过固-液相变混合物相变温度与相变潜热的理论计算公式进行计算,并采用差示扫描量热仪(DSC)对所配制的二元混合物试样的相变温度与潜热进行测试,得出实验值。将理论值与实验值进行对比,验证公式的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

癩酸($C_{10}H_{20}O_2$,相变温度 $30.5^{\circ}C$,相变潜热 $151.1J/g$,分子量 172.3)、肉豆蔻酸($C_{14}H_{28}O_2$,相变温度 $52.7^{\circ}C$,相变潜热 $217.6J/g$,分子量 228.4)、硬脂酸($C_{18}H_{36}O_2$,相变温度 $67.4^{\circ}C$,相变潜热 $239.9J/g$,分子量 284.6)、棕榈酸($C_{16}H_{32}O_2$,相变温度 $61.0^{\circ}C$,相变潜热 $241.0J/g$,分子量 256.5),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

红外灯(IR-A型),北京汇亿鑫电光源技术开发有限公司;铝坩埚(NETZSCH62392型)、差示扫描量热仪(DSC,200PC型),德国耐驰公司;电子分析天平(BSA124S型),赛多利斯公司。

1.2 样品的制备

称取4种不同种类的脂肪酸按照不同配合比(wt,质量分数,下同)进行两两混合配制,制成脂肪酸类二元混合物。样品编号与材料组成见表1。按照表1确定的材料及组成的质量配合比,采用电子

分析天平(BSA124S型,赛多利斯公司)分别称取放入烧杯混合后,采用红外灯(IR-A型,北京汇亿鑫电光源技术开发有限公司)照射,待固体酸熔化为液体时,摇动,搅拌直至混合均匀。随后,移去红外灯,使混合物在室温条件下冷却凝固。对每种样品进行编号,每种样品的总质量不超过15mg,即制得12种样品,将制得的样品放入铝坩埚(NETZSCH62392型,德国耐驰公司)中称重后,并用压盖机压紧待用。

表1 样品编号与材料配方组成

样品 编号	材料	配合比/ %	样品 编号	材料	配合比/ %
1	癩酸:棕榈酸	10:90	7	癩酸:肉豆蔻酸	70:30
2	癩酸:棕榈酸	60:40	8	癩酸:肉豆蔻酸	80:20
3	癩酸:棕榈酸	70:30	9	硬脂酸:棕榈酸	10:90
4	癩酸:棕榈酸	80:20	10	硬脂酸:棕榈酸	40:60
5	癩酸:肉豆蔻酸	10:90	11	硬脂酸:棕榈酸	50:50
6	癩酸:肉豆蔻酸	60:40	12	硬脂酸:棕榈酸	90:10

1.3 样品的测试

采用差示扫描量热仪(DSC,200PC型,德国耐驰公司)分别对每种样品依次进行测试,采用液氮进行冷却,保护气与吹扫气均采用高纯氮,其中保护气的气流速度为 $65mL/min$,吹扫气的气流速度为 $15mL/min$,温度控制范围在 $-100\sim-150^{\circ}C$ 范围内,并采用计算机测试软件确定样品的相变温度与相变潜热,每种样品均进行3次取样测试,将3次测试结果的平均值作为最终结果。

1.4 理论预测公式

张寅平等^[1]根据“熵为状态量,熵的变化与路径无关”这一定论,推出了N元混合共晶系相变温度与潜热的理论预测公式,其中相变温度理论预测公式见式(1)

$$T_m = \left(\frac{1}{T_i} - \frac{R \ln X_i}{H_i} \right)^{-1} \quad (1)$$

式中, T_m 为混合物的相变温度, $^{\circ}C$; T_i 为组分*i*的相变温度, $^{\circ}C$; X_i 为组分*i*在混合物中所占的摩尔百分比,%; R 为气体常数, 8.314 ; H_i 为组分*i*的相变潜热, $J/mole$ 。

相变潜热理论预测公式见式(2)。

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \left[\frac{X_i H_i}{T_i} + X_i (C_{pli} - C_{psi}) \ln \frac{T_m}{T_i} \right] \quad (2)$$

式中, H_m 为混合物的相变潜热, $J/mole$; C_{pli} 为组分*i*在熔融状态下的定压比热容, $J/(kg \cdot ^{\circ}C)$; C_{psi} 为组分*i*在固体状态下的定压比热容, $J/(kg \cdot ^{\circ}C)$ 。

由于在相变过程发生的前后,温度变化的范围很小,所以可以近似认为 $C_{\text{pli}} = C_{\text{psi}}$ 。

则式(2)可简化为式(3)。

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \frac{X_i H_i}{T_i} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 相变温度和相变潜热实验值分析

癸酸与肉豆蔻酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热曲线见图 1。从图可以看出,随着癸酸用量的增加,癸酸与肉豆蔻酸混合物的相变温度和相变潜热分别呈下降态势,在癸酸与肉豆蔻酸配合比为 60:40 条件下,制得的癸酸/肉豆蔻酸混合物的相变温度和相变潜热分别为 25.20℃ 和 169.15J/g。

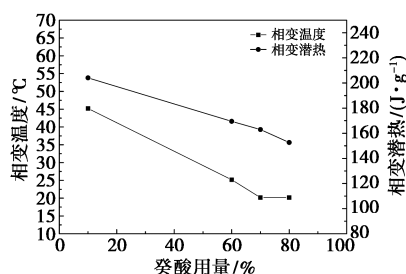


图 1 癸酸与肉豆蔻酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热曲线图

癸酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热曲线见图 2。从图可以看出,随着癸酸用量的增加,癸酸与棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热分别呈下降态势,在癸酸用量 > 70% 至 80% 条件下,癸酸/棕榈酸混合物的相变温度呈缓慢上升态势,相变潜热呈下降态势,在癸酸与棕榈酸配合比为 60:40 条件下,制得的癸酸/棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热分别为 23.07℃ 和 183.63J/g。

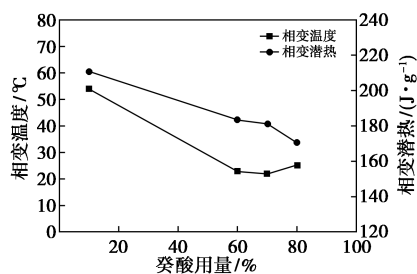


图 2 癸酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热曲线图

硬脂酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热曲线见图 3。从图可以看出,随着硬脂酸用量增加至 40% 条件下,硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度呈下降态势,在硬脂酸用量 > 40% 至,

90% 条件下,相变温度呈上升态势;硬脂酸/棕榈酸混合物的相变潜热,随着硬脂酸用量从 10% 增加至 50% 条件下,呈下降态势, > 50% 至 90% 条件下,呈上升态势,在硬脂酸与棕榈酸配合比为 50:50 条件下,制得的硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热分别为 54.68℃ 和 190.90J/g。

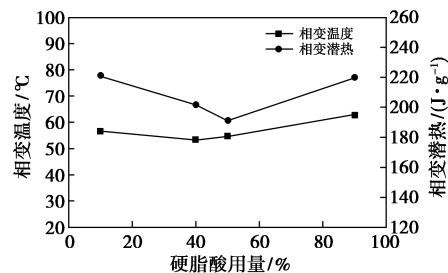


图 3 硬脂酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热曲线图

2.2 相变温度和相变潜热理论计算值分析

按照上述理论预测公式,对癸酸、硬脂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸按不同配合比两两混合的二元混合物的相变温度和相变潜热进行理论计算。所选择的 4 种脂肪酸与实验所选用的材料均一致。癸酸与肉豆蔻酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热理论计算值见表 2。从表 2 可知,在癸酸与肉豆蔻酸配合比为 60:40 条件下,制得的癸酸/肉豆蔻酸混合物的相变温度和相变潜热理论计算值分别为 20.56℃ 和 165.24J/g。

表 2 癸酸与肉豆蔻酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热理论计算值

癸酸:肉豆蔻酸 ^①	相变温度/°C	相变潜热/(J·g ⁻¹)
10:90	49.28	210.48
60:40	20.56	165.24
70:30	22.47	162.19
80:20	22.98	157.43

注:①为质量分数。

癸酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热理论计算值见表 3。从表 3 可知,在癸酸

表 3 癸酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热理论计算值

癸酸:棕榈酸 ^①	相变温度/°C	相变潜热/(J·g ⁻¹)
10:90	58.72	231.93
60:40	19.98	172.09
70:30	23.27	167.36
80:20	34.21	162.24

注:①为质量分数。

与棕榈酸配合比为 60:40 条件下,癸酸/棕榈酸混合物的相变温度、相变潜热理论计算值分别为 19.98℃、172.09J/g。

硬脂酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热理论计算值见表 4。从表 4 可知,在硬脂酸与棕榈酸配合比为 50:50 条件下,硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度、相变潜热理论计算值分别为 50.15℃、230.18J/g。

表 4 硬脂酸与棕榈酸不同配合比混合物的相变温度及相变潜热理论计算值

硬脂酸:棕榈酸 ^①	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
10:90	59.26	239.08
40:60	52.88	232.68
50:50	50.15	230.18
90:10	66.06	239.43

注:①为质量分数。

2.3 理论值与实验值对比分析

癸酸与肉豆蔻酸混合物的相变温度及相变潜热实验值与理论值对比图见图 4。从图 4 可以看出,在癸酸与肉豆蔻酸配合比为 60:40 条件下,制得的癸酸/肉豆蔻酸混合物的相变温度和相变潜热实验值分别为 25.20℃和 169.15J/g;理论计算值分别为 20.56℃和 165.24J/g;相变温度实验值大于理论计算值 4.64℃,相变潜热实验值大于理论计算值 3.91J/g。

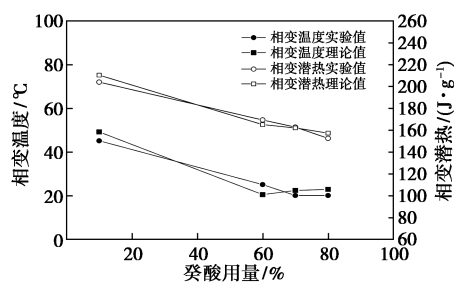


图 4 癸酸与肉豆蔻酸混合物的相变温度及相变潜热实验值与理论值对比图

癸酸/棕榈酸混合物的相变温度及相变潜热实验值与理论值对比图见图 5。从图可以看出,在癸酸与棕榈酸配合比为 60:40 条件下,制得的癸酸/棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热实验值分别为 23.07℃和 183.63J/g;癸酸/棕榈酸混合物的相变温度、相变潜热的理论计算值分别为 19.98℃、172.09J/g,相变温度实验值大于理论计算值

3.09℃,相变潜热实验值大于理论计算值 11.54J/g。

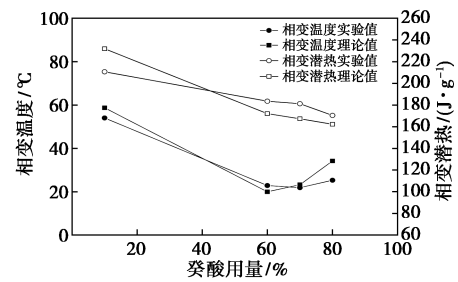


图 5 癸酸/棕榈酸混合物的相变温度及相变潜热实验值与理论值对比图

硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度及相变潜热实验值与理论值对比图见图 6。从图可以看出,在硬脂酸与棕榈酸配合比为 50:50 条件下,制得的硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热分别为 54.68℃和 190.90J/g;硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度、相变潜热的理论计算值分别为 50.15℃、230.18J/g,相变温度实验值大于理论计算值 4.53℃,相变潜热实验值小于理论计算值 39.28J/g。

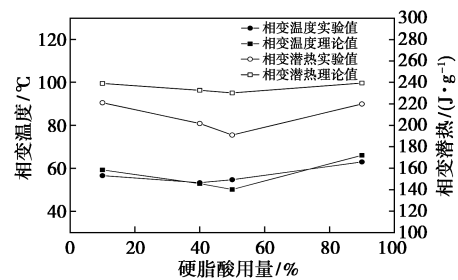


图 6 硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度及相变潜热实验值与理论值对比图

综上所述,癸酸/肉豆蔻酸混合物、癸酸/棕榈酸混合物和硬脂酸/棕榈酸混合物的相变温度实验值与理论值的偏差均小于 4.64℃,其中最小的偏差值不到 3.09℃;总体来说,所选取的脂肪酸二元混合物的相变温度的实验值与理论值的偏差很小。

癸酸/肉豆蔻酸混合物的相变潜热的实验值与理论值的偏差小于 3.91J/g;癸酸/棕榈酸混合物的相变潜热的实验值与理论值偏差小于 11.54J/g;硬脂酸/棕榈酸混合物个别点相变潜热的实验值与理论值的偏差稍大,偏差小于 39.28J/g。综合来看,所选取的脂肪酸二元混合物的相变潜热的实验值与理论值偏差较小,在实验中理论计算公式用于脂肪酸二元混合物的相变温度和相变潜热的理论预测是可行的。

(下转第 145 页)