

物理学

碳酸二甲酯与正庚烷混合物 表面张力的实验研究

车 凯 吕 萍

(太原理工大学电气与动力工程学院,太原 030024)

摘 要 利用悬滴法液体表面张力实验系统测量了碳酸二甲酯(DMC)和正庚烷的表面张力,并拟合了方程。实验值与方程值偏差不超过±1%。在此基础上测量了碳酸二甲酯与正庚烷混合溶液在 298.15~343.15 K 温度区间,摩尔分数在 0.1~0.9 的表面张力值。分析了其过剩表面张力,将其拟合为 Redlich-Kister 计算方程。为碳酸二甲酯、正庚烷的工程应用提供基础热物性数据和方程。

关键词 表面张力 悬滴法 碳酸二甲酯 正庚烷

中图法分类号 O552.421 TK121; **文献标志码** A

研究表明^[1],机动车排放的尾气是城市雾霾产生的重要源头,提高燃油品质,开发新型环保燃料,作为从源头控制污染排放的重要手段已经在世界范围内得到广泛认同。目前内燃机燃料主要是柴油和汽油,其分子结构不含氧。而含氧燃料可以促进燃烧和减少发动机中污染物的排放。碳酸二甲酯(DMC)作为含氧量较高的一种燃料,含氧量达 53.3%。同时碳酸二甲酯(DMC)是一种无毒、环保性能优异的化工燃料,是一种具有发展前景的绿色化工产品^[2]。

表面张力是燃料的重要指标,对内燃机喷射系统的喷射特性和雾化特性有着重要影响。表面张力过大会导致柴油机喷雾困难,降低内燃机热效率^[3]。目前国内外文献中,碳酸二甲酯与正庚烷二元混合溶液表面张力的数据仍属空白。本课题组利用悬滴法表面张力实验系统测量了其混合物的表面张力,为进一步的工程应用提供了基础热物性数据。

1 实验原理

悬滴法是通过分析液滴形状获得液体的表面张力,测量的基础是 Bashforth-Adams 公式[见式(1)],图 1 为悬滴法示意图。

2016 年 12 月 29 日收到
第一作者简介:车 凯,男,硕士。研究方向:热能与动力工程。E-mail: chekai7058@163.com。
引用格式:车 凯,吕 萍. 碳酸二甲酯与正庚烷混合物表面张力的实验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(20): 115—118
Che Kai, Lü Ping. Experimental study on the surface tension of the mixture of dimethyl carbonate and heptane[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(20): 115—118

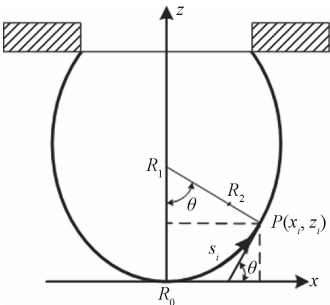


图 1 悬滴法示意图^[5]

Fig. 1 Geometry of a pendent drop profile^[5]

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos\theta \\ \frac{dz}{ds} = \sin\theta \\ \frac{d\theta}{ds} = 2 + \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\sigma} z - \frac{\sin\theta}{x} \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: σ 表示表面张力, g 为重力加速度, $\Delta\rho$ 为界面两相的密度差, R_1 和 R_2 分别表示 P 点的第一和第二曲率半径, R_0 为原点处的曲率半径, z 为 P 点距离参考面的垂直高度。参考位置选取悬滴顶点,此时顶点处弧长为 0,可得边界条件为 $x(0) = z(0) = \theta(0)$ 。形状因子 $\beta = \Delta\rho g R_0^2 / \sigma$,含有描述轮廓与表面张力的主要参数 R_0 和 σ 。将不同的 β 值代入式(1),求解微分方程组即可得到相应的悬滴理论轮廓坐标 $(x_i, z_i), i = 1, 2, \dots, N$ 。采集到的悬滴图像经边界提取和坐标变换后获得悬滴实验轮廓坐标 $(X_i, Z_i), i = 1, 2, \dots, N$ 。将理论和实验轮廓坐标相应点距离之和作为目标函数^[4],表示为

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [(R_0 x_i - X_i)^2 + (R_0 z_i - Z_i)^2] \quad (2)$$

当 E 取最小值时,即可求得 β 、 R_0 ,进而获取液体的表面张力。

2 实验系统

采用的悬滴法试验系统主要由图像采集系统、温度控制系统和悬滴形成系统组成,图 2 为实验系统的示意图。系统均置于高精度光学防震台。

光源采用 LED 白色冷光源(型号为 AFT—BL50),该光源发热量低且光照强度均匀。图像采集系统采用像素为 1 400 万的 CMOS 相机(型号为 MV—1400UC),同时配置相应的放大镜头(型号为 ZML—102)。

实验本体为 316 不锈钢,承压范围为 0 ~ 20 MPa。两端设有法兰结构的观察窗。本体采用电加热控温方式,系统采用 Fluke 2100 温度控制器、ASL F200 高精度温度测量仪和标定的 Pt100 铂电阻,温度控制不确定度小于 ± 30 mK。

3 实验结果及分析

3.1 正庚烷和碳酸二甲酯表面张力的测量

表 1 为悬滴法实验系统测量的正庚烷和 DMC 在 298.15 ~ 343.15 K 温度区间内的表面张力值。DMC 的密度数据来源于 Yang 等^[7]测量而得的数据,其测量精度可达到 $\pm 3 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。正庚烷的密度数据取自 NIST REFPROP 9.0^[8],不确定度为 0.2%。正庚烷、DMC 由阿拉丁化学试剂有限公司提供,纯度为 99.5%,使用前未做进一步提纯。

分别将 DMC 和正庚烷的数据拟合为 Van de Waals 形式:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \tag{3}$$

式(3)中, T 的单位为 K, DMC 的临界温度 $T_c = 548.01 \text{ K}$,拟合值 $\sigma_0 = 67.547\ 08$, $n = 1.133\ 5$ 。实验值与方程拟合值的最大偏差为 0.16%,平均偏差为 0.093%。正庚烷的临界温度 $T_c = 507.82 \text{ K}$,拟合值 $\sigma_0 = 49.813\ 9$, $n = 1.171\ 5$ 。实验值与方程拟合值的最大偏差为 0.12%,平均偏差为 0.092%。

表 1 DMC 和正庚烷表面张力实验值
Table 1 The surface tension of dimethyl carbonate and heptane value

物质	T/K	$\Delta\rho/(\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\sigma_{\text{exp}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
DMC	298.15	1.062 95	27.75
	303.15	1.056 35	27.13
	313.15	1.043 01	25.81
	323.15	1.029 59	24.59
	333.15	1.016 01	23.39
	343.15	1.002 32	22.16
正庚烷	298.15	0.654 94	17.65
	303.15	0.652 87	17.18
	313.15	0.643 55	16.23
	323.15	0.634 07	15.24
	333.15	0.624 39	14.25
	343.15	0.617 51	13.31

3.2 DMC/正庚烷混合溶液表面张力实验值研究

表 2 为利用悬滴法液体表面张力实验系统测量的碳酸二甲酯和正庚烷二元混合液在 298.15 ~ 343.15 K 温度区间内,摩尔分数在 0.1 ~ 0.9 的表面张力值。其中,DMC 和正庚烷二元混合溶液密度 ρ 取自 Yang^[7]测量而得的数据,其测量精度可达到 $\pm 3 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

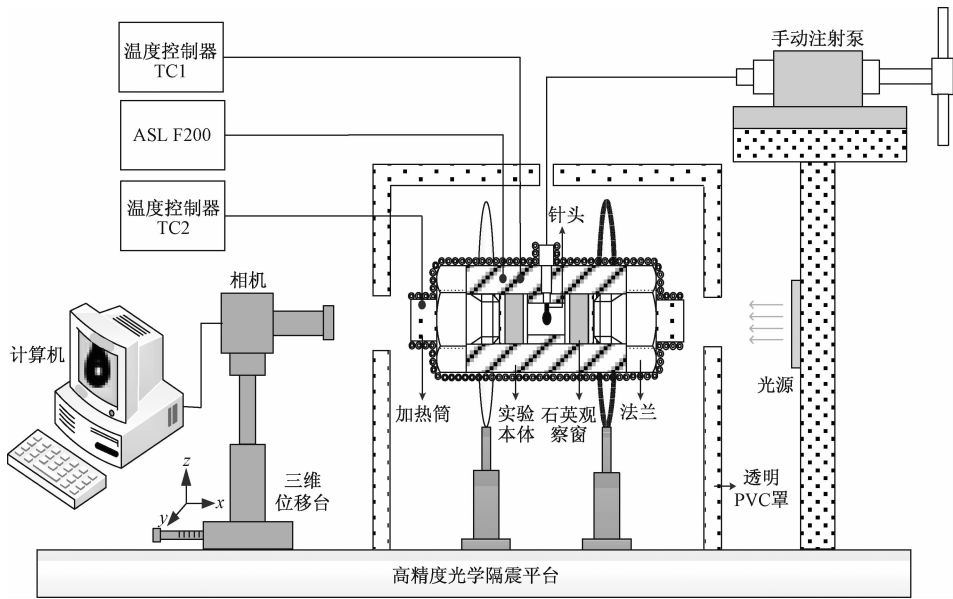


图 2 实验系统示意图^[6]
Fig. 2 Experiment system diagram^[6]

表 2 DMC/正庚烷二元混合溶液表面张力
Table 2 The dimemethyl carbonate/heptane mixed solution surface tension

x_{DMC}	T/K	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\sigma_{\text{exp}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
0.099 93	298.15	0.70321	19.94
0.199 89	298.15	0.726 24	20.01
0.299 93	298.15	0.752 24	20.19
0.399 41	298.15	0.781 33	20.61
0.498 76	298.15	0.814 03	21.36
0.599 61	298.15	0.851 58	21.52
0.700 39	298.15	0.894 34	21.80
0.800 02	298.15	0.944 09	21.25
0.899 94	298.15	0.999 38	23.28
0.099 93	303.15	0.698 84	19.39
0.199 89	303.15	0.721 51	19.45
0.299 93	303.15	0.747 31	19.66
0.399 41	303.15	0.776 27	20.07
0.498 76	303.15	0.808 74	20.85
0.599 61	303.15	0.845 94	21.01
0.700 39	303.15	0.888 47	21.33
0.800 02	303.15	0.937 71	20.81
0.899 94	303.15	0.993 02	22.77
0.099 93	313.15	0.689 73	18.42
0.199 89	313.15	0.712 01	18.50
0.299 93	313.15	0.737 37	18.64
0.399 41	313.15	0.765 88	18.92
0.498 76	313.15	0.797 89	19.82
0.599 61	313.15	0.834 64	19.92
0.700 39	313.15	0.876 72	20.21
0.800 02	313.15	0.925 43	19.75
0.899 94	313.15	0.980 19	21.65
0.099 93	323.15	0.680 59	17.39
0.199 89	323.15	0.702 36	17.42
0.299 93	323.15	0.727 28	17.55
0.399 41	323.15	0.754 68	17.91
0.498 76	323.15	0.786 98	18.74
0.599 61	323.15	0.823 21	18.81
0.700 39	323.15	0.864 67	19.15
0.800 02	323.15	0.912 81	18.68
0.899 94	323.15	0.967 11	20.66
0.099 93	333.15	0.671 22	16.39
0.199 89	333.15	0.692 62	16.46
0.299 93	333.15	0.717 09	16.59
0.399 41	333.15	0.746 73	16.97
0.498 76	333.15	0.775 76	17.63
0.599 61	333.15	0.811 58	17.71
0.700 39	333.15	0.852 71	18.11
0.800 02	333.15	0.852 71	17.66
0.899 94	333.15	0.954 22	19.53
0.099 93	343.15	0.661 79	15.42
0.199 89	343.15	0.682 74	15.55
0.299 93	343.15	0.706 78	15.61
0.399 41	343.15	0.733 93	15.95
0.498 76	343.15	0.764 55	16.51
0.599 61	343.15	0.799 85	16.62
0.700 39	343.15	0.840 43	17.06
0.800 02	343.15	0.840 43	16.52
0.899 94	343.15	0.940 94	18.49

图 3 为特定温度下 DMC/正庚烷二元混合溶液表面张力值随 DMC 摩尔分数的关系示意图。 x 为 DMC 的摩尔分数值。由图可知同一温度下,DMC/正庚烷二元混合溶液表面张力值随 x 的增大呈现增大的趋势,在 $x=0.8$ 的时候先减小后增大。同一摩尔分数下,其表面张力值随温度的增加而减小。

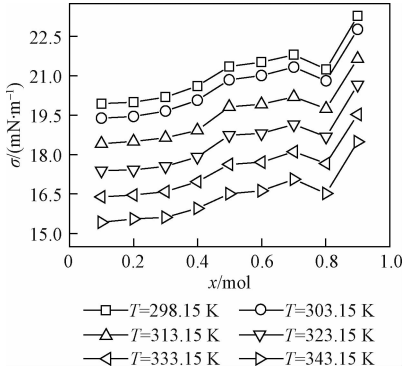


图 3 DMC/正庚烷二元混合溶液表面张力与 DMC 摩尔分数的关系
Fig. 3 Relationship between the DMC/heptane solution surface tension and the mole fraction of DMC

实验测得的混合溶液表面张力与通过平均摩尔分数计算而得的表面张力之间的差值称为过剩表面张力,如式(4):

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{exp}} - (x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2) \tag{4}$$

式(4)中: $\Delta\sigma$ 表示过剩表面张力, σ_{exp} 表示实验测得的混合溶液表面张力, σ_1 和 σ_2 分别表示碳酸二甲酯和正庚烷纯质的表面张力, x_1 和 x_2 分别表示混合溶液中碳酸二甲酯和正庚烷的摩尔分数。

图 4 为 DMC/正庚烷二元混合溶液过剩表面张力与 DMC 摩尔分数的关系示意图。可知,在此温度区间和摩尔分数范围内,混合溶液过剩表面张力都

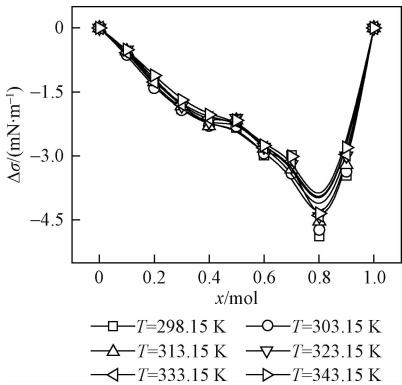


图 4 DMC/正庚烷二元混合溶液过剩表面张力与 DMC 摩尔分数的关系
Fig. 4 The relationship between the dimemethyl carbonate/heptane mixed solution of excess surface tension and the mole fraction of DMC

表 3 DMC/正庚烷二元混合溶液过余表面张力拟合参数值

Table 3 Excess surface tension values of fitting parameters of dimemethyl carbonate/heptane

<i>T</i> /K	<i>A</i> ₀ /(mN·m ⁻¹)	<i>A</i> ₁ /(mN·m ⁻¹)	<i>A</i> ₂ /(mN·m ⁻¹)	<i>A</i> ₃ /(mN·m ⁻¹)	<i>A</i> ₄ /(mN·m ⁻¹)	<i>A</i> ₅ /(mN·m ⁻¹)	<i>A</i> ₆ /(mN·m ⁻¹)
298.15	-10.284 8	0.436 4	0.133 2	63.554 6	-158.483	-49.852 1	179.094 9
303.15	-9.855 2	2.460 6	-9.792 1	55.903 6	-79.739 5	-46.340 8	101.123 6
313.15	-9.407	1.606 3	-13.224	59.828 8	-56.214 5	-51.782 3	76.373 2
323.15	-9.163 7	1.552 2	-13.028	59.357 9	-54.983 9	-53.707 3	78.074 2
333.15	-9.329 8	2.417 7	-6.305 4	53.194 2	-84.051 2	-47.775 5	106.983 5
343.15	-9.264 2	2.012 3	-0.989 5	58.629 9	-101.276 1	-56.679 9	125.690 3

呈现负值。随着混合溶液中 DMC 摩尔分数的增大,过余表面张力值呈现先减小后增大的趋势,约在 $x = 0.8$ 时达到最值。

过余表面张力可拟合为 Redlich-Kister^[9] 方程(式 5):

$$\Delta\sigma = x(1-x)\sum_{i=0}^n A_n(1-2x)^n \tag{5}$$

式(5)中, x 表示混合溶液中 DMC 摩尔分数, A_n 为拟合参数,其具体数值见表 3。

4 结论

利用悬滴法实验系统测量了碳酸二甲酯(DMC)和正庚烷在温度为 298.15~343.15 K 的表面张力值,并拟合了表面张力的计算方程。实验值与拟合方程计算值的最大偏差和平均偏差分别为 0.16%、0.093% 和 0.12%、0.092%。在此基础上,测量了摩尔分数在 0.1~0.9 之间碳酸二甲酯/正庚烷二元混合溶液在特定温度点下的表面张力值。计算分析了其过余表面张力值,拟合成 Redlich-Kister^[9] 方程,为工程应用提供了基础热物性数据。

参 考 文 献

1 王显刚. 生物柴油喷雾,燃烧和碳烟生成特性及其对生物柴油机微粒排放影响的研究. 西安:西安交通大学,2011
Wang Xiangang. Study on spray, combustion and soot formation char-

acteristics of biodiesels and particulate emission from a diesel engine fueled with biodiesels. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2011
2 姚 洁,王公应. 碳酸二甲酯和乙醇酯交换合成碳酸二乙酯的催化研究. 石油与天然气化工, 2003;32(5):267—268
Yao Jie, Wang Gongying. Study on catalysts in transesterification of dimethyl carbonate and ethanol to diethyl cabonate. Chemical Engineering of Oill & Gas, 2003;32(5):267—268
3 Kerschbaum S, Rinke G. Measurement of the temperature depent viscosity of biodiesel fuels. Fuel, 2004;83(3):287—291
4 Song B, Springer J. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing; 1. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 1996;184(1):64—76
5 赵贯甲. 表面光散射法黏度和表面张力实验系统研制及应用. 西安:西安交通大学,2013
Zhao Guanjia. Development of surface laser light scattering apparatus for liquid viscosity and surface tension measurement and it applications. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2013
6 张小龙,吕 萍,赵贯甲. 二甲基亚砷与甲醇混合物表面张力的实验研究. 化学工程, 2016;44(9):33—37
Zhang Xiaolong, Lü Ping, Zhao Guanjia. Experimental study on the surface tension of the mixture of dimethy sulfoxide and methanol. Chemical Engineering, 2016;44(9):33—37
7 Yang C, Xu W, Ma P. Excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of dimethyl carbonate with chlorobenzene, hexane, and heptane from (293.15 to 353.15) K and at atmospheric pressure. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004;49(6):1802—1808
8 Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. REFPROP 9.0. Boulder: NIST, 2010
9 Redlich O, Kister A T. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions-xyt relations in a binary system. Industrial & Engineering Chemistry, 1948;40(2):341—345

Experimental Study on the Surface Tension of the Mixture of Dimethyl Carbonate and Heptane

CHE Kai, LÜ Ping

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

[Abstract] The pendent drop apparatus to measure the surface tension of dimethyl carbonate (DMC) and heptane. The obtained data were correlated by Van De Waals equation. The deviation between the equations and the experimental results are within ±1%. Then the surface tension of DMC/heptane mixtures with mole fraction of DMC from 0.1 to 0.9 was measured at 298.15~343.15 K. The data were correlated by Redlich-Kister equation. The experimental data of surface tension can provide the basic thermal physical data and equations for the engineering application of DMC and heptane.

[Key words] surface tension pendent drop method dimethyl carbonate heptane