

新型 PVT 性质测试系统的研制

杨志强, 郝志军, 王 伟, 曾纪珺, 张 伟, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 研制了一套新型压力-温度-体积 (PVT) 性质测试系统. 该系统由自行开发的测控软件实时测控, 温度测量精度可达 ± 10 mK, 压力测量系统最大不确定度为 ± 1.2 KPa. 利用新的测试系统对 294~351 K 温度区间的 Hydrofluorocarbons (HFC)-245fa 饱和蒸气压进行了研究. 实验结果表明, HFC-245fa 的测量值与公认文献值的平均偏差小于 0.03%, 最大偏差小于 0.484%, 结果与文献值吻合较好.

关键词: PVT 性质; 测试系统; HFC-245fa 饱和蒸气压

中图分类号: TB852.1

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2009)04-0241-04

氢氟烃 (Hydrofluorocarbons, HFCs), 具有无毒、不可燃、高稳定性、臭氧消耗潜值为零、低温室效应值的特点, 被认为是一类较理想的臭氧层消耗物质 (ozone depletion substance, ODS) 替代品. 近年来, 氢氟烃混合物的压力-温度-体积-组分 (PVT_x) 性质的研究越来越受到重视, 理论模型和实验测试技术不断发展, 逐渐成为活跃的研究课题. 国内清华大学^[1]、西安交通大学^[2]、中国科技大学^[3]等高校以及国外一些研究机构^[4-5]都研制了压力-温度-体积 (PVT) 性质测试系统. 但由于实验测试过程复杂, 文献中混合型氢氟烃的 PVT_x 数据相当匮乏. 鉴于此, 本文研制了新型 PVT 性质测试系统, 并对新型发泡剂 HFC-245fa 的蒸汽压进行测试, 将所得数据与文献值^[6-7]相比较, 讨论测量结果的准确性以及评价测试系统的可靠性, 以期为今后混合型氢氟烃的 PVT_x 性质研究提供可靠的测量方法.

1 PVT 性质测试系统

本文研制的 PVT 性质测试系统主要由恒温槽、温度测量系统、压力测量系统、真空配气系统、样品容器以及测控软件等部分组成, 如图 1 所示.

1.1 恒温槽

恒温槽为自行研制, 分为测试区和温控区. 测试区内放置样品容器, 进行 PVT 性质测试实验. 温控

区内安装加热装置、电压控制装置、换热装置和搅拌器. 电压控制装置可对加热器进行无级调压, 根据 4~20 mA 输入信号产生控制电压, 驱动加热装置工作, 可实现高精度的温控效果. 搅拌器推动内槽中的恒温介质循环流动, 加快恒温介质的热量传递. 换热装置通过保温管与制冷装置连接, 使得内槽中的恒温介质可进行低温控制. 恒温槽的内槽与外槽之间填充保温材料, 隔绝与外部环境的热量交换. 使用 201-10 甲基 (-30~150 °C) 硅油作为恒温介质. 控制效果显示, 波动度小于 ± 10 mK/30 min, 可以满足 PVT 性质的测试要求.

1.2 温度测量系统

温度的测量系统由铂电阻温度计和数据采集器组成. 铂电阻温度计采用计量用标准铂电阻温度计 (云南仪表厂制造, 型号规格为 WZPB, 编号为 No. 4349, 由国防科技工业 6114 计量站鉴定), 测温精度小于 ± 2 mK; 数据采集器采用安捷伦 34970A 数据采集开关单元 (6 位半) 作为温度信号的采集仪表, 整个温度测量范围内温度测量总不确定度小于 ± 10 mK.

1.3 压力测量系统

压力测量系统由 0.02 级活塞式压力计 (型号: YS-60 西安仪表厂生产)、0.04 级的压力传感器 (型号: PMP4015, 由美国 GE 公司定制) 和 0.2 级差

收稿日期: 2009-08-21; 修订日期: 2009-09-16

作者简介: 杨志强 (1984-), 男, 本科, 在读研究生, 从事制冷工质热物性研究.

通讯作者: 吕剑, 研究员, 从事氟化催化研究. Tel: 029-88291213 E-mail: yzqh2000@sina.com

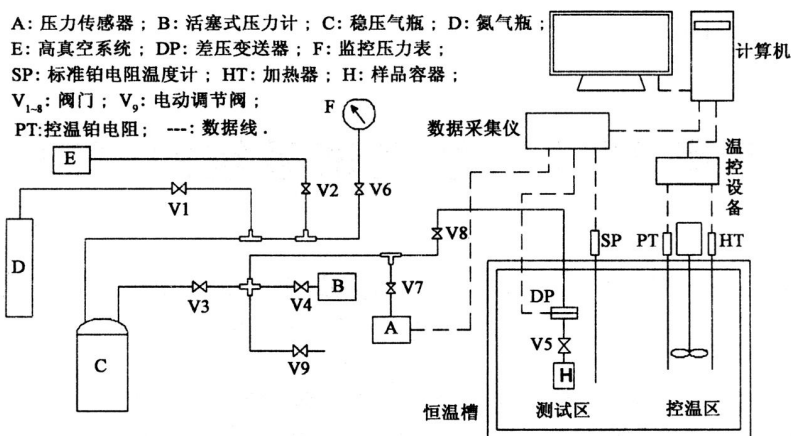


图 1 PVT 性质测试系统示意图

Fig 1 Schematic diagram of PVT Measurement System

压变送器(型号: 115DP, 西安仪表厂生产)、氮气瓶、电动调节阀及测试管路组成^[2]。其中压力传感器和差压变送器的实测值通过安捷伦 34970A 数据采集器进行实时采集, 整个压力系统测量的量程为 0~3 MPa, 最大不确定度为 ± 1.2 kPa。

1.4 样品容器与真空配气系统

被测样品容器为圆柱型耐压容器, 用于充装被测体系, 经过清洗、试压、抽高真空等处理后, 对样品容器的体积进行标定。真空配气系统由真空泵、真空计、配气钢瓶、精密天平以及气瓶管路组成, 真空泵采用 JK-100 真空机组, 极限真空度可达 4.0×10^{-4} Pa。真空系统的真空度由 NYTF-II 复合真空计测量, 量程为 $10^5 \sim 10^{-6}$ Pa。配气钢瓶定做加工, 容积约为 50 mL。混配量由 BSA423S 精密天平称量。

1.5 测控软件

本文在应用最新温度、压力测试技术的基础上, 结合虚拟仪器和自动化技术, 自行开发基于 Visual Basic 的测控软件。该测控软件能够将测量数据进行实时采集和分析处理, 并以数字表格和变化曲线的形式显示, 简化测试过程, 实现自动化测量。此外, 该软件采用数字比例微分积分 (PID) 算法, 动态调节电压控制装置, 控制恒温槽内温度。

2 关键技术的解决与创新

2.1 恒温槽的改进设计

恒温槽的作用是为样品容器提供稳定的恒温环境。当恒温时间足够长时(一个小时以上), 可认为样品容器内的温度与恒温介质的温度达到平衡, 恒温槽内温度即为被测体系温度。因此, 恒温槽性能

直接影响 PVT 性质测量数据的准确性。

影响恒温槽性能的重要因素为温度控制方式和槽体的结构设计。在温度控制方式方面, 本文采用结合 Smith 补偿的 PID 控制方式^[8], Smith 补偿模型的传递函数为 $[1 - e^{-\Gamma s}]G(s)$, 通过与 PID 控制器并接的方式, 将预估量和补偿量分别传递到偏差值 $e(k)$ 和实测值 $r(k)$, 在具有纯滞后特征的温控系统中具有显著的效果, 系统框图见图 2。

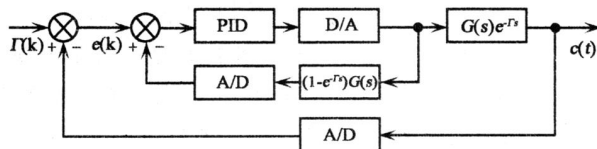


图 2 Smith 补偿系统框图

Fig 2 Block diagram of Smith method

在槽体的结构设计方面, 将内槽设计为纵截面为 U 型、横截面为圆形的结构, U 型结构的左边是测试区, 右边是温控区, 如图 3 所示。恒温介质在搅拌器的作用下, 自下而上循环流动, 有效减小恒温介质在纵截面上的温差。为降低恒温介质在横截面上的温差, 将加热和制冷装置均安装在温控区, 并且将内槽的横截面设计为圆形结构, 减少了槽内循环死角, 降低了内槽中扰动。此外, 在测试区安装整流管, 具有显著的恒温控制效果。

2.2 虚拟仪器技术的应用

标准铂电阻温度计是目前精度最高的测温仪器, 需结合数据采集器进行温度测量。然而, 传统的数据采集器不能进行温度值的直接测量, 需要测试

人员进行查表换算, 工作量大效率低. 虚拟仪器技术 (Virtual Instrument VI) 是一种新兴的现代测试技术, 利用虚拟仪器软件结构 (Virtual Instrument Software Architecture VISA), 无论仪器采用 VXI GPIB RS-232 串口、USB 串口等不同类型的接口, 都可以使计算机与仪器建立通信, 结合计算机软件技术, 增强仪器的功能.

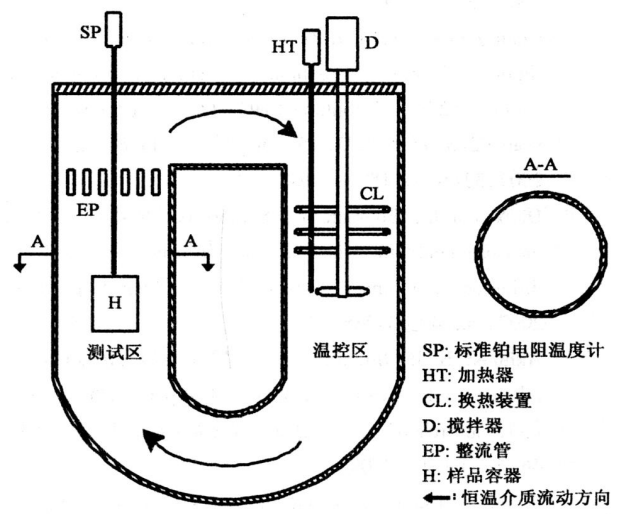


图 3 恒温槽结构示意图

Fig 3 Schematic diagram of thermostatic bath

本文利用安捷伦提供 VISA 库, 与 34970 数据采集器建立通信, 结合计算机软件技术, 将标准铂电阻温度计的实测电阻值转换为温度值, 主程序的端口初始化命令为:

```
Call vOpenDefaultRM (m)
```

```
Call vOpen (m, "ASRL1: NSTR", 0, 0, vi)
```

其中, ASRL1: NSTR 为仪器的通信地址, m 为双精度变量. 本文将标准铂电阻温度计的实测值赋予 m, 按照国际温标宣贯手册中规定的参考方程, 编写转换程序, 实现温度值的实时转换. 利用本文介绍的虚拟仪器技术, 使得数据采集器能够直接进行温度值的测量, 并可结合巡检模块, 实现多路实时测量.

3 HFC-245fa 饱和蒸汽压的实测结果

在热力学性质的研究中, 饱和蒸汽压和 PVT 性质对温度和压力的测量准确度要求最高. 由于饱和蒸汽压的测试过程简单, 很多学者采用饱和蒸汽压数据验证测试系统的可靠性^[3]. HFC-245fa 是一种

新型发泡剂, 选择 HFC-245fa 作为研究对象, 即可以提供基础的物性数据, 还可以检验 PVT 性质测试系统的可靠性. 本文对 295~351 K 共 29 组 HFC-245fa 的饱和蒸汽压数据进行了测量. 其中, 实验样品由浙江省蓝天环保化工有限公司提供, 纯度高于 99.5% (质量分数), 没有进一步提纯. HFC-245fa 饱和蒸汽压的实验结果、计算值以及实验值与计算值的偏差见表 1.

表 1 HFC-245fa 饱和蒸汽压的实测结果

Table 1 Experimental vapor pressure of HFC-245fa

T /K	P_{exp} /kPa	Zhong-Wei Wang ^[6]			Giovanni Dinicola ^[7]		
		P_{cal} /kPa	Δ /%		P_{cal} /kPa	Δ /%	
295.163	132.15	132.50	-0.264		132.39	-0.181	
299.178	153.82	153.90	-0.050		153.80	0.013	
301.014	164.13	164.53	-0.240		164.46	-0.200	
303.165	177.92	177.73	0.107		177.66	0.146	
305.493	192.78	192.92	-0.070		192.86	0.041	
307.756	208.63	208.65	-0.010		208.59	0.019	
309.025	217.21	217.90	-0.317		217.84	0.289	
311.144	234.36	234.04	0.137		233.97	0.167	
313.623	254.28	254.10	0.071		254.02	0.102	
315.485	271.32	270.02	0.481		269.92	0.519	
317.751	290.23	290.41	-0.060		290.29	0.021	
319.486	307.77	306.82	0.310		306.68	0.355	
321.397	324.38	325.71	-0.408		325.52	-0.35	
323.435	347.58	346.82	0.219		346.59	0.286	
325.146	365.40	365.35	0.014		365.06	0.093	
327.282	389.72	389.52	0.051		389.16	0.144	
329.115	413.21	411.22	0.484		410.77	0.594	
331.219	436.38	437.27	-0.204		436.72	-0.078	
333.485	467.72	466.70	0.219		466.00	0.369	
335.603	497.02	495.54	0.299		494.69	0.471	
337.264	520.12	519.09	0.198		518.10	0.390	
339.132	545.12	546.58	-0.267		545.41	-0.053	
341.267	581.51	579.34	0.375		577.93	0.619	
343.851	619.56	620.95	-0.224		619.20	0.058	
345.163	642.26	642.90	-0.100		640.96	0.202	
347.246	680.63	678.98	0.243		676.69	0.582	
349.314	718.46	716.25	0.309		713.57	0.685	
351.467	754.32	756.72	-0.317		753.59	0.097	
平均偏差		0.03			0.185		
最大偏差		0.484			0.685		

从表 1 的计算结果可以发现, 本文测试系统的实验结果与文献 [5] 提供的蒸汽压方程非常接近, 平均偏差为 0.03%, 最大偏差为 0.484%, 为了进一

步分析实验结果,以文献[6]中提供的蒸气压方程为基准,将本文和文献[7]的实验结果与文献[6]蒸气压方程的偏差进行比较,计算结果显示,本文与文献[6]的吻合程度较好,见图4

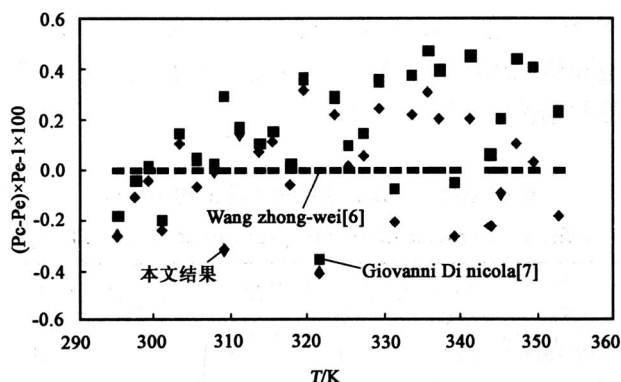


图4 与文献[6]的饱和蒸气压方程的比较

Fig 4 Comparison of experimental data of HFC-245fa with equation in reference [6]

4 结论

本文研制的新型PVT性质测试系统,恒温槽的波动小于 $\pm 10 \text{ mK}/30 \text{ min}$,温度测量不确定度为 $\pm 5 \text{ mK}$,压力测量范围为 $0 \sim 3 \text{ MPa}$,最大不确定度为 $\pm 1.2 \text{ kPa}$ 。由HFC-245fa饱和蒸汽压的测量结果与文献[6]提供的蒸气压方程的比较结果可知,平均偏差为 0.18% ,最大偏差为 0.484% ,具有非常好的复现性,进一步验证了测试系统的可靠性。

参考文献:

- [1] Long Meng Yuan - Yuan Duan Qi chen PVTx properties in the gas phase for difluoromethane(HFC-32) + pentafluoroethane(HFC-125) [J]. J Chem Eng Data 2004, 49(6): 1821-1826
- [2] 吴江涛, 刘志刚, 黄海华, 等. 高精度流体PVTx性质测量实验系统的研制 [J]. 西安交通大学学报, 2003 37(1): 5-9.
- [3] Chen Jian-xin, Chen Ze-shao, Hu P, et al. Vapor-liquid equilibria for the binary system pentafluoroethane (HFC-125) + isobutane (HC-600a) at temperatures from (243.15 to 333.15) K [J]. J Chem Eng Data 2007 52(6): 2159-2162
- [4] Di Nicola G, Polnara F, Santori G. Isochoric PVTx measurements for the carbon dioxide + 1, 1-difluoroethane binary system [J]. J Chem Eng Data 2007 52(4): 1258-1261.
- [5] Akhmed R B, Ilmutdin M A. PVT measurements for toluene in the near-critical and supercritical regions [J]. Journal of Chemical and Engineering Data 2001, 46(5): 1089-1094.
- [6] Wang Z, Duan Y. Vapor pressures of 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-heptafluoropropane (HFC-227ea) [J]. J Chem Eng Data 2004, 49(6): 1581-1585.
- [7] Di Nicola G. Vapor pressure and gas phase P-V-T data for 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane (R-245fa) [J]. J Chem Eng Data 2001, 46(6): 1619-1622.
- [8] 陶永华, 伊怡欣, 葛芦生. 新型PID控制及其应用 [D]. 北京: 机械工业出版社, 1998 19-22.

Development of New High Accuracy PVT Measurement System

YANG Zhi-qiang, HAO Zhi-jun, WANG Wei, ZENG Ji-jun, ZHANG Wei, LU Jian

(Xi'an Modem Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract A new experimental system of PVT measurement automatically controlled by a computer has been developed. The overall pressure and temperature uncertainty is about $\pm 1.2 \text{ kPa}$ and $\pm 5 \text{ mK}$, respectively. The vapor pressures of HFC-245fa were measured in the temperature range from 294 to 351 K with the new experimental system, and the experimental results indicated that the average deviation between experimental data and the equation provided in the literature was below 0.03% , and the standard deviation was below 0.484% . Which approved that the new experimental system is reliable.

Key words PVT properties measurement system; HFC-245fa saturated vapor pressure

Classifying number TB852.1