

低饱和蒸气压的静态法实验研究 及误差修正

叶树亮, 杨晰惟, 杨遂军, 傅琳

(中国计量学院 计量测试工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要:针对物质低饱和蒸气压数据大量缺乏给化工生产、设计带来不便的现状,基于直接静态法研究了一种实验测量方法,实现了0~100℃温度范围内物质0~133 Pa低蒸气压数据的自动测量。以三甘醇、1-十二烯2种试样为对象进行实验,并针对实验本体从设计上不可避免存在的空气残余及泄漏两项误差设计空样实验以获取其误差修正量,通过在实验结果中剔除误差修正量的方法进行误差补偿,将补偿前、后的实验结果与文献标准值进行比较以确定补偿方法的有效性。实验结果表明:补偿前平均绝对误差为6.98 Pa,最大绝对误差为13.34 Pa,相对于现有静态法实验研究绝对误差显著减小,但相对误差较大;补偿后平均相对误差为7.3%,最大相对误差为10.1%,提高了静态法在低压范围的测量精度,同时为理论研究和工程应用提供了准确的低蒸气压数据。

关键词:饱和蒸气压;静态法;泄漏率;误差补偿

中图分类号:O642.4+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0161-04

Experimental study and error correction of low saturated vapor pressure measurement based on static method

YE Shu-liang, YANG Xi-wei, YANG Sui-jun, FU Lin

(College of Metrology & Measurement Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Due to lack of low saturated vapor pressure data of substances that brings inconvenience to chemical production and design, an experimental measurement based on direct static method has been studied, realizing the automatic measurement of the low vapor pressure data in the range of 0 to 133 Pa under the temperature range of 0 to 100℃. In this study, *o*-cresol and 1-dodecene are selected for the experiment. According to the inevitable residues and leakage of the system, experimental without samples is designed for getting the error corrections, then error compensation is carried out by subtracting the error from the result. The validity of this compensation method is determined by comparing the pressure compensation results and the standards value of literature. The results show that the average and maximal absolute error is 7.50 Pa and 14.38 Pa, respectively, before the compensation, which is reduced evidently comparing with the present experimental research by static method, and it still has a big relative error. The average and maximal relative error is 8.1% and 10.5%, respectively, after the compensation. This result shows that the measurement accuracy is improved by using static method in the low vapor pressure, and this test can provide precise data for theoretical research and engineering application.

Key words: saturated vapor pressure; static method; leakage rate; error compensation

饱和蒸气压是重要的化工基础数据,在能源动力、石油化工、制冷空调、医药环保等诸多领域有着广泛的应用。但目前有关蒸气压专著、手册中收编的物质饱和蒸气压实测数据大量缺乏,已有数据大多集中在常压范围,低压和极低压数据较少^[1]。

实验测量是获取饱和蒸气压数据最基本的途径。饱和蒸气压的测量方法很多,其中静态法因测压范围大、适用性广而应用广泛^[2]。静态法又分为直接法和间接法。间接法以等压计为测压的关键部件,因存在接口多、等压计精度低且标准中未提供 10^{-1} ~10 Pa范围测量用的等压液等问题而不适用于低压测量^[3]。直接法避免了上述问题,但目前国

内仅见其应用于中高压范围测量的研究报道,测量误差为100 Pa量级,尚未见其在低压范围测量的应用^[4-11]。

为实现在温度范围0~100℃,低压范围0~133 Pa条件下试样低饱和蒸气压的自动测量,基于OECD标准提供的直接静态法搭建实验平台^[12]。并针对影响低蒸气压测量精度而从设计上不可避免存在的空气残余及接口泄漏2项误差,通过空样实验以获取其误差修正量,在实验结果中剔除误差分量进行误差修正。以三甘醇和1-十二烯2种试样为对象进行测量,将补偿前、后实验结果与《CRC Handbook of chemistry and physics》(简称CRC)标准

收稿日期:2013-08-14

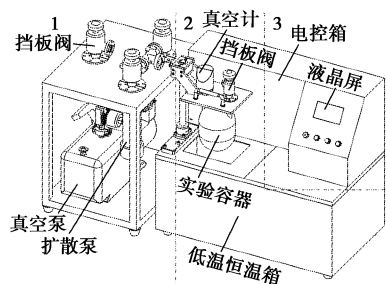
基金项目:国家质检公益性行业科研专项(201310102-1)

作者简介:叶树亮(1973-),男,博士,教授,主要研究方向为新型传感技术及仪器信号处理,通讯联系人,0571-87676262, IITMI_paper@126.com。

数据进行比较以确定补偿方法的有效性^[13]。

1 实验装置

低蒸气压测量装置由真空配气单元、蒸气压测定单元、显控单元及上位机应用软件等几个部分组成,量程为0~133 Pa,实验装置如图1所示。



1—真空配气单元;2—蒸气压测定单元;3—显控单元

图1 实验装置结构图

因实验所需真空环境的极限真空度为0.1 Pa,基于真空发生理论,真空泵的抽速、极限真空度以及气体流动状态都对极限真空的获取存在影响。采用旋片泵与扩散泵串联的方式为实验提供所需真空环境,并为实现高真空静态保压,接口处选用高真空挡板阀由CF方式连接。根据对恒温环境的精度和均温性、压力测量的精度和响应时间的要求设计蒸气压测定单元,由电容薄膜真空计测量装样试样的实验本体在低温恒温箱提供的测试温度环境下的饱和蒸气压数据。整个实验在显控单元对实验流程的控制和提示下完成。上位机应用软件根据实验数据绘制饱和蒸气压-温度关联曲线,从而得到试样在实验温度范围内任一点的饱和蒸气压值。

2 误差分析及补偿方法

2.1 误差源分析

实验平台在低饱和蒸气压测量时,不可避免地存在空气残余、接口泄漏、测量偏差、温度波动和试样参杂等影响测量精度的误差源,可描述为:

$$E = C + Q + \varepsilon \quad (1)$$

式中, C 表示残余空气量,由未抽尽气体和回流气体造成; Q 表示泄漏量; ε 表示温度和压力测量、温度波动、试样杂质等引入的偏差。

通过采用高精度恒温箱及真空计,并对高纯度化学分析试样进行干燥、脱气处理,尽可能减小 ε ,后续处理中对该误差项忽略不计。而空气残余及接口泄漏2项误差无法从设计上消除,故采用从实验结果中剔除误差修正量的方法进行补偿。

2.2 补偿方法

对 C 、 Q 项误差基于差压法检测原理进行测量。差压法原理如图2所示。

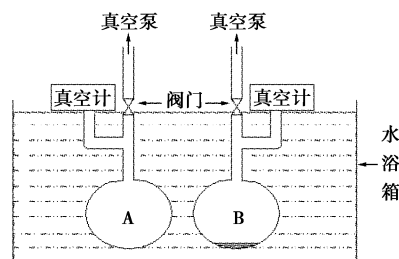


图2 差压法示意图

理想状态下同一温度环境中2个完全相同的实验对象A、B,其空气残余和接口泄漏相同,实验时A不装试样,B装入试样,以A的残余空气量及泄漏量作为B测量的补偿值。

由于差压法误差补偿难以实时完成,在系统一致性完好的前提下采用装样测量前增加空样实验的方法来完成 C 、 Q 补偿值的确定。

2.2.1 残余空气量补偿

在系统一致性完好的前提下,将空样实验在 T_0 温度时测得的残余气压 C_0 用于误差补偿。

根据理想气体状态方程:

$$PV = nRT \quad (2)$$

式中, P 、 V 、 T 分别为理想气体的压强、体积、绝对温度, n 为理想气体物质的量, R 为理想气体常数。

一定质量气体在体积不变时,其压力与温度成正比:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 = \dots = C \quad (3)$$

式中, C 为常量。

实验过程中残余空气误差分量可表示为:

$$P = (T/T_0) \cdot C_0 \quad (4)$$

式中, C_0 为在 T_0 下测得的残余空气的压力。

2.2.2 泄漏量补偿

为避免每次实验空样测量多个温度点泄漏率的繁琐操作,在检验系统一致性完好的前提下,通过多项式最小二乘法拟合出系统的泄漏率-温度曲线,用于泄漏量的误差校正。

误差补偿方法可描述为:

$$P(T) = P_0(T) - (T/T_0) \cdot C_0 - \sum q(T) \cdot t \quad (5)$$

式中, T 为当前温度, P 为补偿后的压力值, P_0 为实验装置的采样压力, q 为泄漏率, t 表示采样周期。

测量时以同一采样周期对压力和温度采样,根据泄漏率-温度曲线确定采样温度对应的泄漏率。

3 实验与数据分析

3.1 空样一致性实验结果及分析

在温、湿度变化较小的环境下进行 8 组空样实验,实验温度范围为 0 ~ 95℃,测量传感器选择薄膜电容真空计,其精度为读数的 0.15%。

对测量压力数据进行泄漏率转换,泄漏率计算公式为:

$$q = \Delta P \cdot V / \Delta t \quad (6)$$

式中, q 为泄漏率, ΔP 为压力变化, V 为实验容器及管道体积, Δt 为测量时间间隔。

转换后的泄漏率-温度实验数据如表 1 所示。

表 1 空样容器泄漏率-温度实验数据

温度/℃	泄漏率/(Pa·mL·s ⁻¹)								泄漏率平均值/(Pa·mL·s ⁻¹)
	1	2	3	4	5	6	7	8	
0	0.153	0.157	0.139	0.148	0.143	0.154	0.144	0.146	0.148
7	0.046	0.042	0.045	0.040	0.047	0.041	0.046	0.046	0.044
15	0.048	0.045	0.043	0.046	0.040	0.043	0.047	0.042	0.044
25	0.056	0.049	0.049	0.048	0.053	0.048	0.055	0.049	0.051
35	0.078	0.072	0.070	0.071	0.075	0.074	0.075	0.069	0.073
45	0.103	0.096	0.091	0.093	0.098	0.091	0.096	0.091	0.095
55	0.201	0.199	0.203	0.183	0.180	0.188	0.199	0.191	0.193
65	0.350	0.341	0.326	0.330	0.319	0.325	0.339	0.335	0.333
75	0.544	0.513	0.489	0.501	0.480	0.493	0.514	0.508	0.505
85	0.819	0.817	0.768	0.787	0.750	0.751	0.809	0.798	0.787
90	0.969	0.939	0.892	0.889	0.856	0.865	0.939	0.923	0.909
95	1.037	1.016	0.989	0.942	0.928	0.933	1.019	0.992	0.982

按照 GJB 3756—1999 中 A 类标准不确定度评定方法对泄漏率测量的一致性进行评定,计算式如下:

$$s(x) = \sqrt{[1/(n-1)] \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

$$u_A = s(\bar{x}) = s(x) / \sqrt{n} \quad (8)$$

式中, n 为测量次数, x_i 为测量值, \bar{x} 为测量平均值。

由式(7)、式(8)计算得到表 1 中多次测量的泄漏率最大相对不确定度为 2.27%, 平均相对不确定度为 1.63%。

3.2 分段补偿分析及补偿函数的确定

根据表 1 中泄漏率平均值分布特点可知,系统泄漏率随温度升高而增大,但受阀门关闭时实验本体内压强分布不均匀而导致的气体流动影响,在 0℃ 附近泄漏率随温度升高反而降低,整个实验温度范围内泄漏率不服从同一变化规律。为提高泄漏率-温度曲线的拟合精度,采用多项式最小二乘法及两点三次 Hermite 插值法进行分段拟合,以保证拟合曲线方差最小且拟合曲线之间平滑连接。

首先根据实测数据在 (0, 15) 温度区间内呈抛物线关系,在 (25, 45) 温度区间内呈明显的线性关系,在 (55, 100) 温度区间作三次多项式拟合精度较高的特点确定分段,然后应用最小二乘法原理对各个分段进行曲线拟合,最后由 Hermite 插值法得到

连接分段区间的拟合函数。

设拟合函数为 n 次多项式 $P_n(x)$:

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^n a_k x^k \quad (9)$$

则由最小二乘法原理拟合的曲线满足:

$$S_{\min} = \sum_{i=1}^m (y_i - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k)^2 \quad (10)$$

使用 Hermite 插值进行分段边界点多项式插值拟合,将插值多项式与分段拟合函数连接成连续的拟合曲线。

两点三次 Hermite 插值条件为:

$$H(x_j) = y_j, H'(x_j) = m_j (j = 0, 1) \quad (11)$$

由此得到的三次插值函数为:

$$H(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 \quad (12)$$

由式(9)、式(12)得到分段函数:

$$f(x) = \begin{cases} 0.001 0x^2 - 0.021 8x + 0.148 0 & (0 \leq x < 15) \\ 9.400 0 \times 10^{-5} x^3 - 0.005 9x^2 + 0.123 0x - 0.779 0 & (15 \leq x < 25) \\ 0.002 2x - 0.004 0 & (25 \leq x < 45) \\ -1.58 \times 10^{-4} x^3 + 0.023 8x^2 - 1.175 6x + 19.280 1 & (45 \leq x < 55) \\ -1.161 3 \times 10^{-5} x^3 + 0.002 8x^2 - 0.195 4x + 4.492 1 & (55 \leq x \leq 100) \end{cases} \quad (13)$$

3.3 补偿结果

以三甘醇、1-十二烯为对象,以式(5)进行误差补偿。对比补偿前、后实验数据与CRC标准数据的偏差,结果如表2所示。

表2 试样补偿前、后测量结果与CRC参考数据的比较

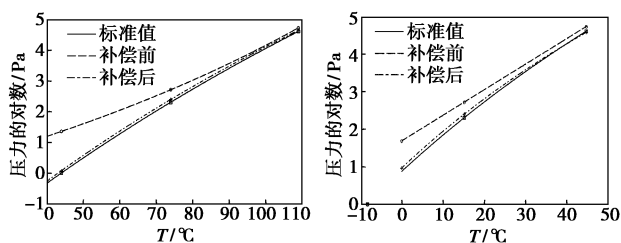
	三甘醇			1-十二烯			
CRC标准值							
温度/°C	44	74	109	-8.3	0	15.2	44.8
蒸气压/Pa	1	10	100	1	2.39 ^①	10	100
补偿前							
蒸气压/Pa	3.87	15.01	112.48	5.39	15.16	113.34	
绝对误差/Pa	2.87	5.01	12.48	3.00	5.16	13.34	
补偿后							
蒸气压/Pa	1.08	10.95	103.57	2.62	11.01	96.90	
相对误差/%	8.0	9.5	3.6	9.6	10.1	3.1	

注:①由 Antoine 型关联方程得到的计算值。

将表2数据用 Antoine 型蒸气压关联方程拟合^[14],方程为:

$$\ln p = A - B/(t + C) \quad (14)$$

式中, p 为物质的饱和蒸气压; t 为温度; A 、 B 、 C 为常量。拟合曲线如图3所示。



(a) 三甘醇补偿曲线

(b) 1-十二烯补偿曲线

图3 实验补偿曲线

4 总结

基于直接静态法进行低饱和蒸气压实验测量,针对设计上无法避免的空气残余及接口泄漏两项误差设计空样实验进行误差补偿,以提高测量精度。通过三甘醇、1-十二烯2种试样的实验与补偿数据分析得出以下结论:

(1) 补偿前绝对偏差最大为13.34 Pa,与现有静态法实验研究相比,误差显著减小,但受空气残余

及接口泄漏的影响,相对偏差较大;进行误差补偿后的结果平均偏差为7.3%,最大偏差为10.1%。

(2) 低温段实测蒸气压数据偏差较大,随温度的升高偏差逐渐减小;补偿后实验温度范围内数据偏差整体减小,尤其在低温段数据补偿效果明显。

(3) 经过误差补偿后的饱和蒸气压数据与标准数据相比仍然偏大,分析其原因是由于样品参杂、泄漏残余等因素造成的。

参考文献

- [1] 李艳红,王升宝,常丽萍. 饱和蒸气压测定方法的评述[J]. 煤化工,2006,(5):44-47.
- [2] 衣守志,王强,马沛生. 饱和蒸气压测定方法评述[J]. 天津轻工业学院学报,2001,(2):1-4.
- [3] GB/T 22228 工业用化学品 固液及液体的蒸气压在 10^{-1} Pa 至 10^5 Pa 范围内的测定——静态法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [4] 李群生,王海川,冉晓萌,等. 乙醇-水-离子液体三元体系的气液平衡测定及其萃取精馏试验[J]. 现代化工,2012,32(2):69-73.
- [5] 侯树鑫,段远源. 高精度气液相平衡实验系统的建立和实验测定[J]. 工程热物理学报,2009,7:1093-1097.
- [6] 李春利,李聚魁,刘艳稳,等. 离子液体对乙腈-水共沸物系汽液平衡的影响[J]. 化工进展,2011,30(12):2611-2614.
- [7] Beatriz Marrufo, Antonio Aucejo, Margarita sanchotello, et al. Iso-baric vapor-liquid equilibrium for binary mixtures of 1-hexene + n-hexane and cyclohexane + cyclohexane at 30, 60 and 101.3 kPa [J]. Fluid Phase Equilibria, 2009, 279: 11-16.
- [8] Hou S X, Duan Y Y, Wang X D. Vapor-liquid equilibria predictions for new refrigerant mixtures based on group contribution theory [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(26): 9274-9284.
- [9] 王忠伟,段远源. HFC-143a 和 HFC-236fa 饱和蒸气压的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 9: 17-20.
- [10] Ndiaye P M, Tavares F W, Dalmolin I, et al. Vapor pressure data of soybean oil, castor oil, and their fatty acid ethyl ester derivatives [J]. J Chem Eng Data, 2005, 50: 330-333.
- [11] 李果,沈冲,孟洪. DMSO、DMF 和 H₂O 体系相平衡数据的测定和预测[J]. 化工学报, 2010, 11: 2776-2782.
- [12] OECD guidelines for the testing of chemicals, test guideline 104: Vapor Pressure [M]. Paris: Revised Draft Document, OECD, 2006.
- [13] Weast R C, Astle M J. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. Florida: CRC Press, 2010.
- [14] 陈军,马沛生,丁富新. Antoine 方程对含极微蒸气压范围的统一关联[J]. 化学工程, 2001, 29(6): 46-48. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.chemmedia.com.cn/GOTOWEB/contribute.html>.