

DOI: 10.7652/xjtuxb201603008

邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯表面张力的实验研究

赵康, 毕胜山, 吴江涛

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了获得二甲苯异构体邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的表面张力参数, 补充现有数据不足, 为其作为化工合成原料、汽油及替代燃料添加剂等工程应用提供技术支持, 建立了悬滴法实验系统, 利用正庚烷检验其精确性和可靠性, 并对邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯在 303.15~393.15 K 温度范围内的表面张力进行了实验研究, 得到了 57 组实验数据。利用得到的实验数据, 拟合得到了邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的表面张力计算方程。表面张力计算方程计算值和实验数据之间的绝对偏差在 $\pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以内。所获得的表面张力实验数据和计算方程, 可为邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的工程应用提供基础热物性数据。

关键词: 二甲苯异构体; 表面张力; 悬滴法

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2016)03-0050-05

Experimental Research on the Surface Tension of *o*-Xylene, *m*-Xylene and *p*-Xylene

ZHAO Kang, BI Shengshan, WU Jiangtao

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The xylene isomers (*o*-xylene, *m*-xylene and *p*-xylene) have been widely used as the raw materials to synthesize of many organic compounds in petrochemical industry and the additives in the gasoline and alternative fuels. The pendant drop method experimental setup was developed and the pure heptane was measured to test the accuracy and the reliability of the setup. To obtain their surface tension and remedy the shortage of the existing data, the *o*-xylene, *m*-xylene and *p*-xylene were measured in the temperature range from 303.15 to 393.15 K and 57 groups of the experimental data were obtained in the present work. These experimental data were used to fit the equations of the surface tension. The absolute deviation between the calculated surface tension from the correlation equation and the experiment results is within $\pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. The experimental data and calculated equations obtained in this paper can provide the basic thermal physical data for the engineering application of *o*-xylene, *m*-xylene and *p*-xylene.

Keywords: xylene isomers; surface tension; pendant drop method

二甲苯异构体(邻二甲苯、间二甲苯及对二甲苯)是生产合成增塑剂、树脂、染料、化学纤维、医药

等多种有机化合物的重要原料^[1], 并广泛用作汽油添加剂和汽油、柴油及航空煤油替代物的添加剂, 有

收稿日期: 2015-07-14。 作者简介: 赵康(1990—), 男, 硕士生; 毕胜山(通信作者), 男, 副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51276142); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(XJJ2012jdhz37)。

网络出版时间: 2015-12-08

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20151208.1638.004.html>

很高的工业应用价值。研究表明,邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯在汽油中总体积分数达 10%^[2],其相对较高的辛烷值(邻二甲苯为 113,间二甲苯为 117.5,对二甲苯为 116.4)能显著提高汽油抗爆性,有效改善燃烧特性^[3]。

表面张力是流体重要的物性参数,在化工生产过程和燃料喷射雾化中具有重要的作用。根据公开文献调查发现,邻二甲苯^[4-9]、间二甲苯^[4-7,10-11]和对二甲苯^[4-5,11-13]的表面张力实验数据的温度范围有限,且没有给出可靠的计算方程,如邻二甲苯和间二甲苯测量的实验温度范围均为 303.15~343.15 K,共 14 个实验点^[6],对二甲苯的实验温度范围为 296.037~333.92 K,仅有 3 个实验点^[10],大多数文献^[5,7,11-12]只给出了常温附近的单点值。另外,各研究人员的测量结果之间存在较大偏差,如邻二甲苯的最大偏差超过 1 mN·m⁻¹,对二甲苯的最大偏差为 0.84 mN·m⁻¹,因此非常有必要对其表面张力开展进一步的研究。本课题组开发出上述 3 种物质的多参数 Helmholtz 状态方程,可用于准确计算气液相区密度^[14]。本文主要工作是建立了悬滴法表面张力实验系统,利用正庚烷对实验系统可靠性进行了检验,并对邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯在温度范围为 303.15~393.15 K 的表面张力进行了实验研究,为其进一步的工程应用提供基础的热物性数据。

1 实 验

1.1 实验材料

邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯分别由比利时 ACROS ORGANICS 公司、美国 Alfa Aesar 公司和美国阿拉丁公司提供,纯度(质量分数)均为 99%,使用前未做进一步提纯,表 1 列出了其基本的性质参数。

1.2 实验系统

悬滴法利用测定处于重力与表面张力平衡状态的液滴外形,获得待测液体的表面张力。悬滴外形的几何关系如图 1 所示,在考虑液体静压作用的基

础上,由经典 Young-Laplace 方程推导得归一化 Bashforth-Adams 工作方程为

$$\frac{d\varphi}{ds} + \frac{\sin\varphi}{x} = 2 + \frac{(\rho_l - \rho_g)gR_0^2z}{\sigma} \tag{1}$$

式中: σ 为表面张力; φ 表示外形轮廓线某点切线与横坐标夹角; s 为弧长; R_0 为顶点曲率半径; ρ_l 、 ρ_g 分别表示液相和气相密度; g 代表当地重力加速度,本文取为 9.796 5 m·s⁻²。

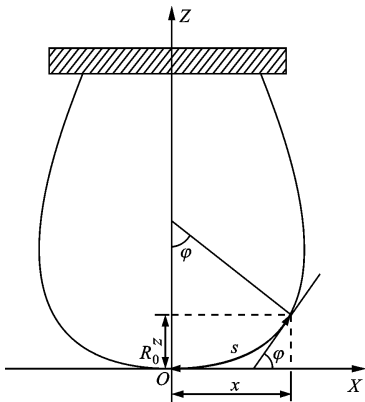


图 1 滴形几何示意图

通常定义形状因子为

$$\beta = \frac{(\rho_l - \rho_g)gR_0^2}{\sigma} \tag{2}$$

由式(2)可知,在已知流体气液相密度的情况下,只需通过全轮廓拟合出 R_0 和 β ,便可获得流体的表面张力。与传统方法相比,悬滴法具有测量精度较高、适用性广、样品用量少和润湿性要求较低的优势。

本文采用的表面张力测量实验系统如图 2 所示,主要由实验测试本体、温度控制及测量系统和图像采集及数据处理系统等组成。其中,实验本体的作用是布置固定毛细管、观察窗和铂电阻温度计;温度控制及测量系统是为了维持温度的稳定性和均匀性,准确采集温度数据;图像采集及数据处理系统能够获取清晰可靠的液滴外形轮廓,并实现数字化处理及计算。

实验本体采用 316 不锈钢,水平固定在填充硅胶纤维的环氧树脂箱体内,毛细管垂直固定在本体中,整个装置固定在光学隔振平台上,毛细管外径

表 1 邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的基本性质^[14]

物质	CAS 编号	T_b /K	T_c /K	p_c /MPa	ρ_c /kg·m ⁻³	偏心因子 ω
邻二甲苯	95-47-6	417.521	630.259	3.737 5	284.99	0.312
间二甲苯	108-38-3	412.214	616.890	3.534 6	282.93	0.326
对二甲苯	106-42-3	411.470	616.168	3.531 5	286.00	0.324

注:下标 b 代表沸点,c 代表临界点。

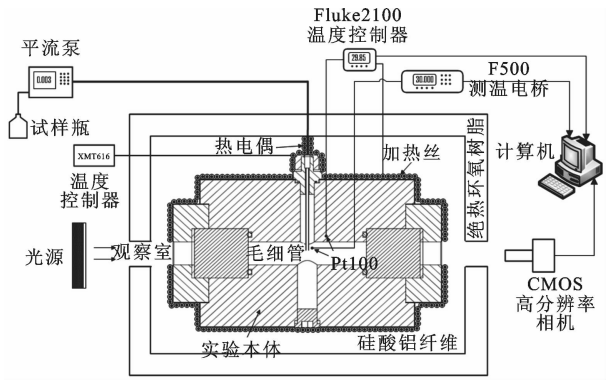


图 2 悬滴法表面张力实验系统示意图

为 (1.60 ± 0.01) mm。液滴形成使用北京星达科技发展有限公司生产的双柱塞串联式往复平流泵,其流速范围为 $0.001\sim2$ mL/min,流量精度高于 0.5% 。实验本体温度控制选择电加热方式,采用Fluke2100 温度控制器控温,温度测量采用英国ASL 公司生产的F500 高精度交流测温电桥和标定过的Pt100 铂电阻温度计,温度测量总的不确定度小于 ±12 mK,采用XMT616 温度控制模块对部分进液管路控温,以保证试样温度稳定。LED 白色冷光源(型号AFT-BL50)由艾菲特光电技术有限公司提供,发光面积为 $50\text{ mm}\times50\text{ mm}$,CMOS 相机(型号UI-1540LE-M)由德国IDS 公司生产,最高分辨率为 $4\,384\times3\,288$,镜头由日本Tamron 公司提供。

2 实验结果及分析

2.1 实验系统检验

为了检验实验系统的精确性和可靠性,本文测量了温度范围在 $303.15\sim348.15$ K 内的正庚烷表面张力,每 5 K 进行一次测量,共计得到 10 个数据点,实验结果列于表 2 。实验所用正庚烷由比利时ACROS ORGANICS 公司提供,纯度(质量分数)为 99.5% 。气液相密度数据来源于NIST REFPROP $9.0^{[15]}$,不确定度分别为 0.1% 和 0.2% 。将正庚烷实验数据拟合为van der Waals 关联式

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

表 2 正庚烷表面张力实验数据

T/K	$\rho_l/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_g/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	T/K	$\rho_l/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_g/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
303.152	675.26	1.16	19.24	328.156	653.71	1.08	16.71
308.154	671.00	1.15	18.71	333.152	649.32	1.06	16.20
313.158	666.72	1.13	18.21	338.149	644.89	1.04	15.69
318.147	662.42	1.11	17.69	343.154	640.42	1.03	15.17
323.147	658.08	1.09	17.20	348.151	635.91	1.01	14.67

式中: $T_c=540.13\text{ K}$,为临界温度; σ_0 和 n 为拟合参数,其拟合值分别为 $55.299\,86$ 、 $1.281\,25$ 。本文测量的正庚烷实验值与拟合方程和文献值的比较如图 3 所示,实验值与拟合方程计算值的最大绝对偏差为 $0.028\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,平均绝对偏差为 $0.013\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。从图 3 可以看出,本文数据与文献数据 $^{[13,16-19]}$ 的最大绝对偏差不超过 $\pm0.2\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,说明本文系统对表面张力的实验测量比较准确可靠,可满足表面张力的高精度测量要求。

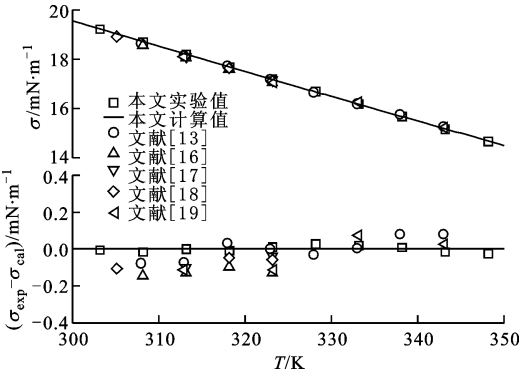


图 3 正庚烷表面张力实验值与拟合方程和文献值的比较

2.2 表面张力实验结果及分析

本文实验研究了邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯在温度范围 $303.15\sim393.15\text{ K}$ 内的表面张力,每 5 K 进行一次测量,共计得到 57 个数据点,实验结果如表 3 所示。将表面张力数据采用方程 (3) 形式进行拟合,拟合值如表 4 所示。邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯表面张力实验值与拟合方程计算值的最大绝对偏差分别为 -0.086 、 -0.098 和 $-0.059\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,平均绝对偏差分别为 0.024 、 0.044 和 $0.025\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

图 4 给出了邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的表面张力随温度变化的曲线以及实验值与拟合方程计算值和文献值的偏差。 3 种二甲苯异构体的表面张力随温度升高逐渐减小,且随着临界温度升高而增大。在整个测量温度区间内,实验值与拟合方程计算值的偏差不超过 $\pm0.1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。从图 4 可以

表 3 邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯表面张力实验结果

物质	T/K	$\rho_l/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_g/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	物质	T/K	$\rho_l/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_g/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
邻二甲苯	303.163	871.73	1.16	29.25	间二甲苯	353.151	811.32	1.00	22.66
	308.140	867.52	1.15	28.68		358.156	806.76	0.99	22.12
	313.157	863.26	1.13	28.15		363.159	802.17	0.97	21.57
	318.145	859.01	1.11	27.61		368.167	797.55	0.96	21.00
	323.140	854.75	1.09	27.06		373.147	792.92	0.95	20.47
	328.162	850.44	1.08	26.55		378.168	788.22	0.93	19.89
	333.167	846.13	1.06	25.98		383.152	783.52	0.92	19.37
	338.151	841.82	1.04	25.44		388.154	778.76	0.91	18.83
	343.160	837.56	1.03	24.91		393.138	773.98	0.90	18.28
	348.155	833.11	1.01	24.35	对二甲苯	303.149	852.32	1.16	27.21
	353.147	828.73	1.00	23.81		308.153	847.97	1.15	26.69
	358.145	824.32	0.99	23.29		313.150	843.61	1.13	26.15
	363.148	819.88	0.97	22.77		318.154	839.23	1.11	25.62
	368.154	815.41	0.96	22.22		323.157	834.84	1.09	25.09
	373.141	810.92	0.95	21.69		328.142	830.45	1.08	24.56
	378.154	806.38	0.93	21.14		333.153	826.02	1.06	24.05
	383.147	801.83	0.92	20.63		338.152	821.57	1.04	23.53
	388.151	797.24	0.91	20.07		343.145	817.12	1.03	23.03
	393.159	792.6	0.90	19.50		348.161	812.61	1.01	22.51
间二甲苯	303.149	855.54	1.16	28.02		353.154	808.11	1.00	22.00
	308.167	851.20	1.15	27.52		358.157	803.57	0.99	21.45
	313.147	846.87	1.13	26.98		363.154	799.00	0.97	20.94
	318.163	842.50	1.11	26.42		368.156	794.40	0.96	20.42
	323.155	838.12	1.09	25.87		373.146	789.79	0.95	19.90
	328.153	833.71	1.08	25.32		378.153	785.12	0.93	19.38
	333.149	829.29	1.06	24.81		383.149	780.42	0.92	18.86
	338.151	824.83	1.04	24.28		388.152	755.68	0.91	18.33
	343.139	820.37	1.03	23.76		393.146	770.91	0.90	17.82
	348.148	815.86	1.01	23.22					

看出,本文获得的邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯计算方程与文献值的最大绝对偏差分别为−0.331、−0.557和0.424 mN·m^{−1}。引起较大偏差的原因可能是测量方法的差异,例如采用悬滴法^[7]测量的文献值与本文计算方程的绝对偏差基本在±0.2 mN·m^{−1}以内,采用最大气泡压力法^[4,6]测量表面张力需进行修正从而引入一定的误差,其文献值与本文计算方程绝对偏差基本为−0.3和−0.5 mN·m^{−1}。

本文实验测量的不确定度可根据误差传递公式估计

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx \left(\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial T} \Delta T \right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \rho} \Delta \rho \right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \beta} \Delta \beta \right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial R_0} \Delta R_0 \right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial d} \Delta d \right)^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

式中:右端各项分别表示温度 T 测量引入的不确定度、气液相密度计算引入的不确定度、参数 β 及 R_0 拟合引入的不确定度和毛细管外径引入的不确定度。

对于一般待测液体,1 K 温度变化引起的表面张力值变化小于 0.2 mN·m^{−1},实验过程中,温度波动度小于±10 mK,铂电阻温度计和交流电桥测温不确定度均为±5 mK,则温度测量引入的不确定

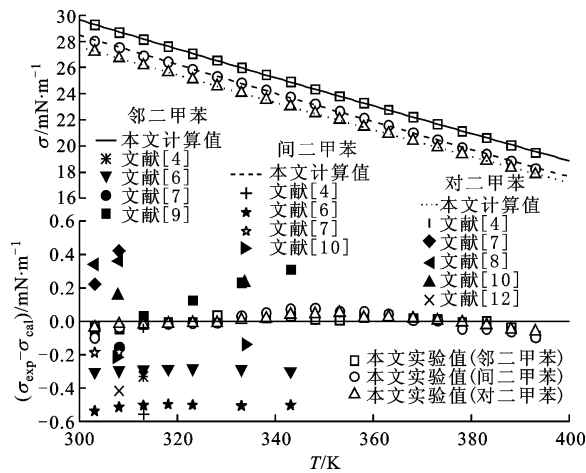


图 4 邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯表面张力与温度关系以及对方程计算值和文献值比较

度一般小于 0.04%。液相密度的不确定度分别为 ±0.1%、±0.2%和±0.01%，故液相密度计算引入的不确定度取为 0.2%，气相密度计算的不确定度为 0.1%。当地重力加速度测量已足够精确，此项不确定度可忽略不计。参数 β 及 R₀ 拟合得到的不确定度分别为 0.05%和 0.005%。毛细管外径作为输入参数引入的不确定度为 1%。综上分析，表面张力实验测量的不确定度不超过 1.1%。

表 4 邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯表面张力拟合参数

物质	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
$\sigma_0/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	66.461 06	65.855 13	63.211 53
n	1.249 72	1.258 68	1.242 62

3 结 论

本文利用悬滴法实验系统对邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的表面张力进行了实验研究，温度范围为 303.15~393.15 K，共计得到 57 个实验数据，并拟合得到了表面张力的计算方程，为其工程应用提供了基础的热物性数据。邻二甲苯实验值与拟合方程计算值的最大绝对偏差和平均绝对偏差分别为 -0.086 和 0.024 mN·m⁻¹；间二甲苯实验值与拟合方程计算值的最大绝对偏差和平均绝对偏差分别为 -0.098 和 0.044 mN·m⁻¹；对二甲苯实验值与拟合方程计算值的最大绝对偏差和平均绝对偏差分别为 -0.059 和 0.025 mN·m⁻¹。

参考文献:

[1] RODRIGUES W L, MATTEDI S, ABREU J C N. Vapor-liquid equilibria data for binary systems of eth-

ylbenzene plus xylene isomers at 100.65 kPa [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2005, 50 (4): 1134-1138.

[2] BATTIN-LECLERC F, BOUNACEUR R, BELMEK-KI N, et al. Experimental and modeling study of the oxidation of xylenes [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2006, 38(4): 284-302.

[3] SHEN H-P S, OEHLSCHLAEGER M A. The autoignition of C₈H₁₀ aromatics at moderate temperatures and elevated pressures [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(5): 1053-1062.

[4] DONALDSON R E, QUAYLE O R. A study of organic parachors. X. parachors of American petroleum institute-national bureau of standards hydrocarbons; benzene and homologs of benzene [J]. Journal of the American Chemical Society, 1950, 72(1): 35-36.

[5] OUYANG G F, YANG Y Y, LU S S, et al. Excess molar volumes and surface tensions of xylene with acetone or 2-butanone at 298.15 K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004, 49(2): 330-332.

[6] CHEN Z Q, MA P S, XIA S Q, et al. Surface tension of o-xylene plus acetic acid and m-xylene plus acetic acid binary mixtures from 303.15 K to 343.15 K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2007, 52 (2): 454-457.

[7] DENG J H, TAN H F, YANG Y Y, et al. Densities and surface tensions of propyl acetate plus xylenes or plus ethylbenzene from (298.15 to 308.15) K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2007, 52 (3): 1131-1135.

[8] YANG Y Y, ZHU Y M, PENG J L, et al. Excess thermodynamic functions derived from densities and surface tensions of (p-or o-xylene plus ethylene glycol dimethyl ether) between the temperatures (298.15 and 308.15) K [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41(9): 1000-1006.

[9] KUMAR M P, TASLEEM S, RAKESH KUMAR G. Surface tension of binary mixtures of o-xylene (1) + isopropanol (2) and o-xylene (1) + n-butanol (2) from 303.15 to 343.15 K [J]. Journal of the Institution of Engineers: Series E Chemical and Textile Engineering, 2013, 94(1): 47-53.

[10] RICHARDS T W, SPEYERS C L, CARVER E K. The determination of surface tension with very small volumes of liquid, and the surface tensions of octanes and xylenes at several temperatures [J]. Journal of the American Chemical Society, 1924, 46(5): 1196-1207.

(下转第 100 页)