

非共沸混合物(R22/R141b) 取样及分析方法

李廷勋^{1,3}, 郭开华², 祝 慧², 樊拴狮²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510643; 2. 中国科学院 广州能源研究所, 广东 广州 510070;
3. 上海交通大学 制冷与低温工程研究所, 上海 200030)

摘要: 经过实验确定了热泵用工质 R22/R141b 非共沸混合物的 HP6890 气相色谱分析条件, 得到 R22 和 R141b 的校正因子; 针对热泵实验系统设计取样方案并且提出了相应的定量分析方法

关键词: 非共沸混合物; 所相色谱分析; 热泵

中图分类号: O657.71

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2002)01-0070-05

引言

自《蒙特利尔议定书》签定发表后, 全世界一直在寻找良好的替代全氟氯烃卤代化合物(CFC)的技术方案, 现在对于冰箱用工质 R12 的替代路线基本已经明确, 主要有三种方案: 1) 氟烃碳氢化合物纯质(如 R134a); 2) 碳氢化合物纯质(如丙烷, R600a); 3) 共沸或非共沸混合物(如 R22/R152a). 对于普遍用于空调中的 R22(国际环境保护组织规定将于 2020 年禁止使用), 目前看来还没有一种不可燃的的纯质与之有类似的压力、温度等特征^[1], 较为认同的解决方案是短期内用 HCFCs 混合物进行灌注式替代, 这些混合物大多由 R22 与一种或两种乙烷系列的 HCFCs 或 HFC 组成, 如 R22/R123, R22/R142b, R22/R152a, R22/R114^[2].

混合物的使用拓宽了可选工质的范围, 尤其是非共沸混合物用作热泵工质时, 具有纯质所没有的两大优势: 1) 非共沸混合物相变时的变温特性; 2) 随着温度压力的不同, 混合物的组成会发生变化. 利用这些特性可以提高系统的运行效率(COP), 而且通过改变系统中的组成, 来改变热泵的制冷、制热能力, 从而实现机组夏季制冷冬季制热和能量无级调节^[3], 因此确定系统中混合物的组成对分析和优化系统的运行特性起至关重要的作用.

系统中混合物组成的确定方法一般有两种: 理论计算和实验测定. 理论计算主要有活度系数法、状态方程法. 理论计算首先要有完善的理论模型(比如合适的状态方程), 其次再有以混合物相平衡实验数据为基础回归模型中的参数(如状态方程中的交互作用参数 k_{ij}), 对不同的混合物计算精度也不尽相同, 有时计算误差较大^[4]. 目前国际上普遍采用的测量手段是利用气相色谱仪进行组成分析.

但是, 国内目前对具有较大沸点差的非共沸混合物工质取样和分析方法报导的还不多, 所以, 有必要进行要关方面的研究. 本文对 R22/R141b 混合物体系取样和分析方法进行了初步研究.

收稿日期: 2001-07-24

基金项目: 国家重点基础研究规划项目资助(G20000263)

作者简介: 李廷勋(1970), 男, 讲师, 主要研究方向为工程热物理.

1 实验装置及方法

1.1 分析系统组成

气相色谱仪分析系统主要由气路系统、进样系统、分离系统、检测系统和信号记录及处理系统组成。本文采用 HP6890A 所相色谱仪, 气路原理如图 1 所示。

在本次实验中以高纯度氢气(99.999%) 作为载气, 减压后流出压力为 0.3~ 0.4MPa; 色谱仪进样口为吹扫填充进样口。但是对于类似本次热泵实验用的 R141b 这类常温常压下为液体, 但标准沸点并不高易挥发的工质(如环戊烷, R245fa 等) 来说, 保持每次进样量相同有一定的难度, 因为在取样的过程有节流作用, 造成工质气化, 在微量进样器中形成气泡, 实验的重复性较差。因此我们用气体定量环进样, 可以很程度上消除这种误差。实验中所用的色谱柱为不锈钢填充柱, 固定相为 Porapak Q, 检测器为热导池检测器(TCD)。

HP6890A 气相色谱仪灵敏度:
 $10^4 \text{ mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$, 检测限: $2 \times 10^{-6} \text{ mg}/\text{mL}$, 最小检测浓度: 0.1×10^{-6} 。

1.2 检测条件

为了提高计算混合物组成的准确度, 使各色谱峰充分分离, 必须正确选择检测条件(包括载气流速, 阀温, 气化室温, 柱温等) 让色

谱柱保持一定的分离度 (> 0.5), 其中载气流速、气化室温、柱温等是关键。对于低沸点工质 ($< 100^\circ\text{C}$) 柱温选在其最高沸点或最高沸点以上, 原则上气化室温要使样品瞬间气化而不分解, 一般比柱温高 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ [5]。载气流速影响分离效率并决定了分析时间, 较高炉温时载气流速也要加大; 经过多次比较最后确定 R22/ R141b 的检测条件为:

载气: 氢气, 30mL/min 恒流

色谱柱: Porapak Q, 80/100 目, 长 2m, 3m 外径不锈钢卷成 15cm 的圆筒

进样方式: 定量环进样, 250 μL , 进样口: 150°C

柱箱温度: 130°C

阀箱温度: 140°C

检测器: 热导(TCD), 200°C

1.3 校正因子的确定

当检测条件确定之后, 同一物质的色谱峰总是在色谱图上的固定位置出现, 具有一定的保留值, 但是由于同一检测器对不同物质有不同的响应值, 故两等量的物质得出的峰面积一般并不相等, 不能用峰面积直接进行比较, 解决此问题可选其中一个物质作标准, 用校正因子把其它物质的峰面积校正成相当于这个标准物质的峰面积。

定义单位峰面积所代表物质的量为绝对校正因子

$$f_{i(m)} = n_i/A_i,$$

其中 n_i 为 i 样品的摩尔量, A_i 为峰面积, $f_{i(m)}$ 为摩尔校正因子。则相对校正因子

$$f_m = f_{i(m)}/f_{s(m)}.$$

因为实验中采用从定量环进样, 其体积为 250 μL , 所以采用体积校正因子

$$f_v = f_{i(v)}/f_{s(v)} = A_s v_i / A_i v_s = A_s n_i / (A_i n_s) = f_m,$$

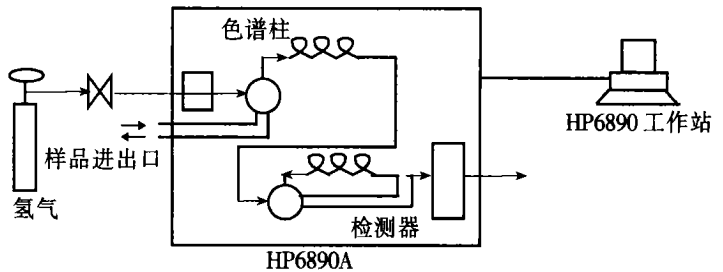


图 1 HP6890A 气相色谱分析仪原理图

即体积校正因子与摩尔校正因子相等。

分别以对标称纯度 99.5% 的 R22 和 R141b 纯质进行分析, 每种同时分析三次, 其结果见表 1。因此 R22 的保留时间为 1.807s, R141b 的保留时间为 11.225s; 从定量环所进 250 μ l 样品应出峰面积

$$A_{250} = A_{\text{平均}} / \text{样品浓度},$$

250 μ l 样品应出峰面积

$$\text{R22: } A_{250\mu\text{l(R22)}} = 745299735,$$

$$\text{R141b: } A_{250\mu\text{l(R141b)}} = 918202285.$$

体积校正因子 (以 R22 作标准) 为

$$f_{v(\text{R141b})} = A_{250(\text{R22})} / A_{250(\text{R141b})} = 0.8117.$$

用 R22 和 R141b 纯质配制已知 R22 摩尔百分比为 59.6% 的混合气体, 送入色谱仪检测结果见表 2。

表 2 R22/R141b(R22 为 59.4%) 的分析结果

序号	R22		141b	
	最高峰时间/s	峰面积	最高峰时间/s	峰面积
1	1.847	424803529	11.047	365096883
2	1.834	427426541	11.120	366561051
3	1.835	428203899	11.050	366926674
平均	1.839	426811323	11.109	366194869

按归一化方法, R22 的含量为

$$\text{Com}_{\text{R22}} = \frac{n_{\text{R22}}}{n} \times 100\% = \frac{A_{\text{R22}}}{A_{\text{R22}} + A_{\text{R141b}} f_{v(141b)}} = 58.9\%,$$

二者相差 0.7%。

2 热泵系统的组成分析

2.1 混合物取样方法

为了能进行系统运行中的实时采样, 可设计实时样方案如图 2, 该方案中定量环在不取样时与压缩机排气管连通以保持样品的实时性, 而与色谱断开; 采样时通过切换六通阀使定量环与热泵系统断开而与气相色谱仪相连进行样品分析。但是该方案用于泵系统的组成分析有一定的难度, 热泵实验现场环境相对较差, 将气相色谱分析仪置于现场不合适, 但是分开放置必然造成连接管道(不锈钢毛细管, 内径 1.5mm) 过长, 不但加大了对不锈钢毛细管的保温难度, 而且由于过热混合工质气体的冷凝还会加大测量的误差。为此设计采样系统如图 3 所示, 该方案实时性较差, 但是完全可以满足稳定工况时的组成分析。

采用第二方案进行取样分析时, 取样用管道尽量短, 取样用容器的体积也要合适。取样时为了防止在截止阀阀芯处因为节流而使混合物组成产生变化, 必须给截止阀加热升温, 而且所进样品量要尽量少以保持气态, 同样由于 R141b 的标准沸点与 R22 相比比较高, 为了防止在气相色谱仪进样时出现冷凝, 也要对取样瓶以及管道、阀门进行适当加热, 每个样品分析三次, 根

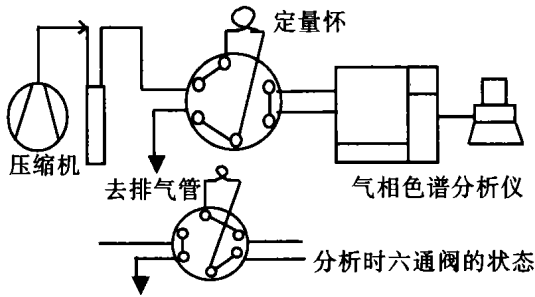


图 2 实时取样分析原理图

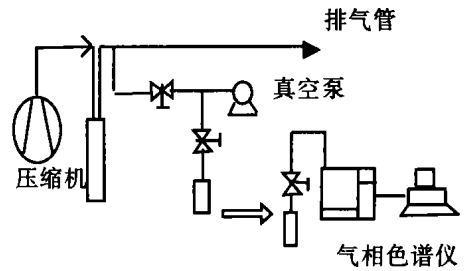


图 3 取样分析原理图

据 HP6890A 的技术文件, 每次分析结果之间的误差应小于 2%。按上述方法对高温热泵其中一个稳定工况采样分析, 色谱图如下图 4:

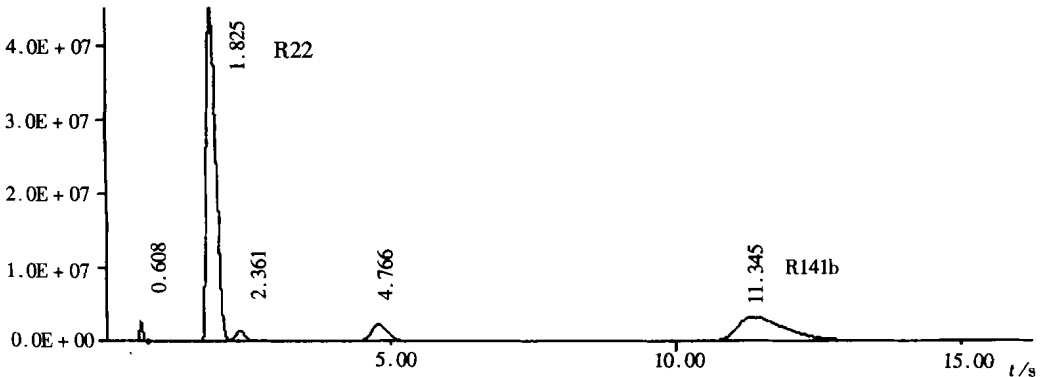


图 4 热泵系统稳定工况下的色谱分析图

从色谱图可以看出, 除了 R22 及 R141b 外, 还有其它物质的色谱峰, 其中有些可能是高温时随工质流出的冷冻油蒸气以及水蒸气等, 如果要定量分析其组成常用的外标法、内标法及归一化方法都要求对这些物质进行标定, 对于高温热泵系统业说有一定困难, 而且影响热泵性能的主要是 R22 与 R141b, 因此可以考虑得用校正因子分析系统中参与循环的 R22/R141b 的组成, 分析结果如表 3.

表 3 高温热泵稳定工况下的混合物组成分析结果

序号	R22			R141b		
	停留时间 /s	峰面积	峰面积 百分比/ %	停留时间 /s	峰面积	峰面积 百分比/ %
1	1.820	502506368	63.8	11.345	205088749	26.9
2	1.821	498677165	63.9	11.345	205198697	27.1
2	1.820	505920777	63.6	11.340	206568111	27.0
平均	1.820	502368103	63.8	11.342	205618519	27.0

R22 和 R141b 的摩尔比为

$$Com_{R22} / Com_{R141b} = \frac{n_{R22}}{n_{R141b}} = \frac{A_{R22}}{A_{R22} f_v(R141b)} = 74.9 / 25.1.$$

3 结论

1) 经过多次比较所确立的检测条件 (氢气做载气, 30 ml/min 恒流; 色谱柱: Porapak Q, 80/100 目, 长 2m, 外径 3mm 不锈钢; 柱箱温度: 130℃; 定量环进样, 250μl; 热导检测器, 200℃) 能使

R22 和 R141b 的色谱峰充分分离, 而且色谱峰的高度和停留时间之比比较合适, 该检测条件对甲烷系列和乙烷系列制冷剂混合物的色谱分析有参考价值.

2) 通过对 R22 和 R141b 纯质的分析得到了校正因子, 将分析结果与已知组成对比二者相差 0.7%, 说明校正因子是合适的.

3) 建立了热泵系统组成的取样方案及分析方法, 对相应制冷系统的组成测试有参考价值.

参考文献:

- [1] Leon Liebenberg, Josua P Meyer. Potential of the Zeotropic Mixtures R-22/ R-142b in High-Temperature Heat Pump Water Heaters with Capacity Modulation[J]. ASHARE Trans, 1998, 104(1): 418-429.
- [2] Kazuo Nakatani, Mitsuhiro Ikoma, Koji Arita, Yuji Yoshida. Development of High-Temperature Heat Pump Using Alternative Mixtures[J]. National Technical Report, 1989, 35(6): 459-465.
- [3] Liebenberg Leon, Meyer Josua P, Viability of capacity control of high temperature heat pump water heaters operating non-azeotropic mixtures[M]. American Society of Mechanical Engineers(Paper), 1997, 418-429.
- [4] Li Tingxun, Guo Kaihua, Wang Ruzhu, Fan Shuanshi. Calculation of NARM's Equilibrium with Peng-Robinson Equation of State[J]. The Journal of Thermal Science, 2001, 10(2): 127-131.
- [5] 夏玉宇主编. 化验员实用手册[M]. 北京, 化学工业出版社, 1999, 933.

Sampling and Analyzing by Chromatograph for R22/ R141b Mixtures

LI Ting-xun^{1,3}, ZHU Hui², GUO Kai-hua², FAN Shuan-shi²

(1. Faculty of Material and Energy GDUT, Guangzhou 510643 China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510070 China; 3. Institute of Refrigeration & Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: A testing condition of chromatograph for non-azeotropic mixtures (R22/R141b) using in heat pump is provided. The rectifying coefficient is determined after pure refrigerants R22 and R141b's chromatograph. A sampling and a quantitative analyzing method for heat pump working fluid are also proposed.

Key words: non-azeotropic mixture; chromatograph; heat pump