

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

经清理整顿，该标准的标准编号为 SY/T 7517—94，
整顿后并未出版新文本，仍使用 92 年版本。

原油比热容测定方法 绝热量热法

1992-04-27发布

1992-10-01实施

中华人民共和国能源部 发布

原油比热容测定方法绝热量热法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了使用绝热量热法测定原油比热容的方法。

本标准适用于室温下测定各种原油从273K到初馏点温区内的比热容。

2 引用标准

GB 255 石油产品馏程测定方法

GB 510 石油产品凝点测定方法

GB 4756 石油和液体石油产品取样法

3 术语、符号

3.1 量热体系

指需要测定的热量所能分布到的各个部分。包括量热容器、样品加热器、标准铂电阻温度计及试料。

3.2 量热实验环境

指量热仪外屏以内的空间。

3.3 绝热量热法

消除量热体系同量热实验环境之间的热交换，在量热过程中的任一瞬间均保持量热体系同环境温度相等的比热容测定方法。

3.4 初期温度 T_1 和末期温度 T_2

设量热体系从热平衡状态1，加入一定量的能量，使体系升温，并形成新的热平衡状态2。在热力学过程中，状态1的温度为初期温度 T_1 ，状态2的温度为末期温度 T_2 。

4 原理

在绝热条件下，给质量 m 的原油试料加入电能量 Q_m ，使其产生一定的温升 ΔT ，由测定的 Q_m 、 ΔT 、 m 求出该原油试料的比热容。原理表达式为：

$$c_p = \frac{Q_m}{\Delta T \cdot m} \dots\dots\dots (1)$$

式中： c_p ——原油比热容，J/(kg·K)；

Q_m ——加入的电能量，J；

ΔT ——实验温升，K；

m ——原油试验质量，kg。

5 绝热量热装置

5.1 装置结构见图1。

5.2 性能指标

5.2.1 测量系统分辨率为0.1μV。

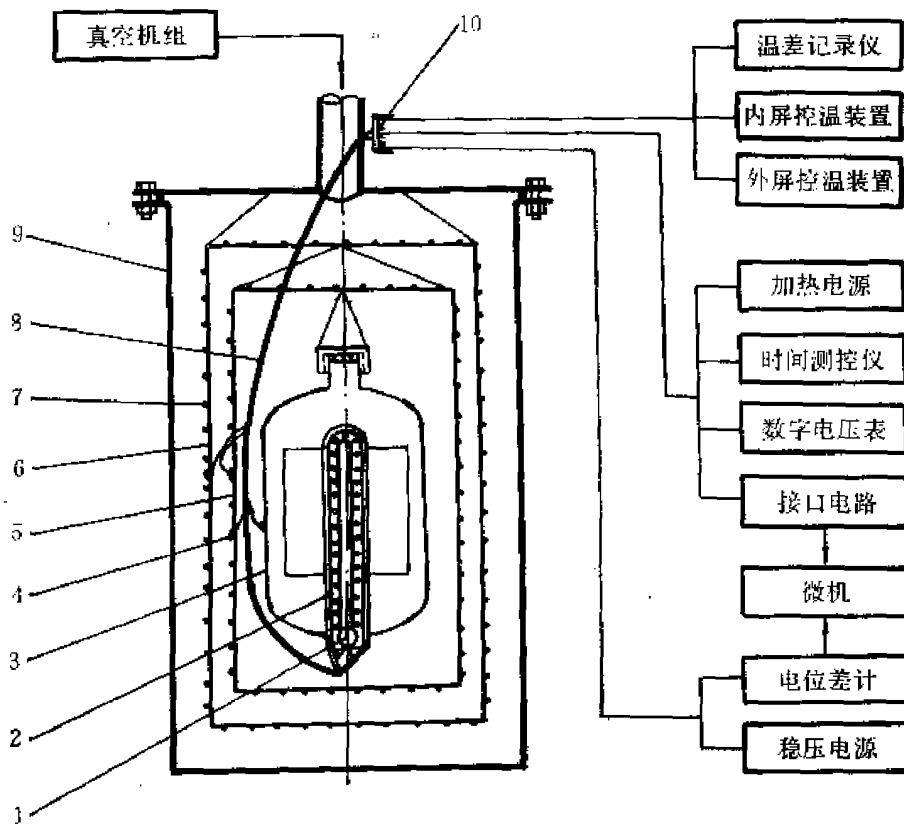


图1 绝热量热装置

1—铂电阻温度计；2—试样加热器；3—量热容器；4—温差热电偶；5—内绝热屏；6—外绝热屏；7—热屏加热器；8—引出导线；9—真空室；10—接线板

5.2.2 测量温度变率小于 $5 \times 10^{-3} \text{K/min}$ 。

5.2.3 计时误差小于 $1 \times 10^{-3} \text{s}$ 。

5.2.4 系统真空度不低于 $1.3 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 。

5.3 部件要求

5.3.1 量热容器：由纯度为99.99%的白银或紫铜制作，镀金抛光，壁厚不大于0.3mm，容积范围以20~100ml为宜。壳体为圆柱形，顶部和底部为半球形，顶部中央设有一带螺纹盖和密封垫的装样口，底部中央设有一凹入的中心管阱，管阱上焊有散热片。其结构如图2所示：

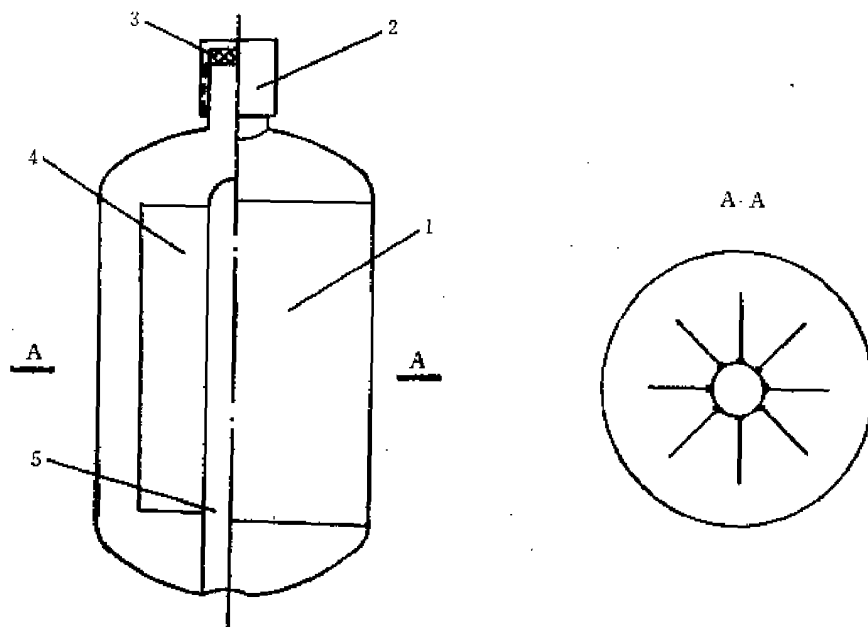


图2 量热容器结构示意图

1—壳体；2—螺纹盖；3—密封垫；4—散热片；5—中心管阱

- 5.3.2 标准铂电阻温度计：计温准确度不低于0.01K。
 5.3.3 示差热电堆：不少于4对镍铬-考铜热电偶串联。
 5.3.4 真空干燥器：可承受真空度 1.3×10^{-1} Pa。
 5.3.5 冷浴：装有致冷剂的杜瓦瓶。

6 试剂及实验材料

6.1 标准物质

正庚烷 (GR)；乙二醇 (GR)；重蒸馏水 (新蒸馏)。

6.2 洗涤剂

石油醚 (CP) 或其它有机溶剂；无水乙醇 (AR)。

6.3 致冷剂

乙醇-干冰；饱和食盐水-冰。

7 实验准备

7.1 样品处理

7.1.1 按GB 4756方法采集油样。

7.1.2 将油样放入高于其凝点 (GB 510) 15K的水浴中熔化搅匀，分装于3个250ml的广口瓶内，密封，备用。

7.2 量热容器的洗涤

用石油醚或其它有机溶剂洗涤，洗净后再用无水乙醇冲洗2~3次，热风吹干，放入383K干燥箱内烘干2h，恒重，准确称其质量 m_1 。要求每次实验的量热容器质量 m_1 复合到前一次的 $\pm 5 \times 10^{-3}$ g内。否则重新洗涤，恒重。

7.3 装样称重

取1瓶分装试样放入高于该试样凝点15K的水浴中熔化，（仪器标定时，取6.1节中任意一种标准物质为试料）。用注射器将相当于量热容器容积90%的试样注入8.1节中经测定的量热容器内。密封，准确称其重量 m_2 。

试料重量为：

$$m = m_2 - m_1 \dots\dots\dots (2)$$

式中： m ——试料重量，kg；

m_1 ——量热容器重量，kg；

m_2 ——试料与量热容器重量和，kg。

7.4 检漏

将密封后的量热容器放于真空干燥器内，接通真空泵，在真空度不低于 1.3×10^{-1} Pa下保持30min后取出称重。失重不超过 5×10^{-3} g为合格。否则重新密封。

7.5 装内屏

将标准铂电阻温度计和样品加热器插入量热容器的中心管阱中，再将1组热电堆均匀分布贴牢在内屏内壁和量热容器外壁的对位位置。检查温度计、加热器、热电堆、内屏加热丝是否导通及绝缘性能。合格后用棉线将量热容器吊装入内屏。二者不可有任何接触。引出导线，封闭内屏。

7.6 装外屏

将另1组热电堆均匀分布贴牢在内屏外壁和外屏内壁的对位位置，检查其热电堆、外屏加热丝是否导通及绝缘性能。合格后，用棉线将内屏吊装入外屏。二者不可有任何接触。引出导线，封闭外屏。导线与主机接通。

7.7 开机检验

启动量热仪, 检查信号采集、绝热控制、样品加热、计时等系统工作状态是否正常, 合格后关机。将外屏用棉线吊装入真空室, 密封真空室, 检查真空系统后套上冷浴。

7.8 降温

使量热体系温度降至273K以下。

8 仪器标定

8.1 空当量测定

8.1.1 准备

将处理后的空量热容器(按7.2节、7.4节操作)编号、作标记。装屏、开机检验、降温按7.5~7.8节操作。

8.1.2 测定

- 开启真空泵, 使系统真空度达到 1.3×10^{-1} Pa。
- 开启绝热量热仪, 预热30min, 调节各系统使其均达到良好工作状态。
- 调节实验温升为 2 ± 0.5 K。
- 调节平衡时间使测量温度变化率小于 5×10^{-3} K/min。
- 加热时间为600s, 测定温区上限为373K。
- 测定第一个实验点的初期温度 T_1 , 每分钟采集1次, 共采集10组 EN_1 (测温标准电阻电压降), EP_1 (标准铂电阻温度计电压降)数据。统计出平均值, 按10.1节中的公式(3)计算出 T_1 值。
- 测定所加入的电能量 Q_0 , 每分钟采集1次, 共采集10组 EN (测能标准电阻电压降)、 EX (样品加热器分压电阻电压降)数据。统计出平均值, 按公式(11)计算 Q_0 值。
- 平衡期结束后测定末期温度 T_2 , 同于f。每个测定点的末期温度即是下一个测定点的初期温度, 连续测定直至测定温区上限。

8.1.3 计算

由测定的一系列(T_1 、 Q_0 、 T_2)数据按公式(12)计算量热仪在273~373K温区内的空当量数据, 按10.2节中的公式(13)~(16)计算舒平值。

8.2 标准物质测定

8.2.1 准备

按7.3~7.8节进行称样, 检漏, 装屏, 检验, 降温。

8.2.2 测定

按8.1节进行操作

8.2.3 计算

由测定的一系列(T_1 、 Q 、 T_2)数据按公式(3)计算该标准物质在273~373K温区内的 c_p 值。按公式(13)计算其舒平值。要求做平行实验, 其舒平值最大的百分偏差必须小于0.5%; 且舒平值与文献值(附录A)最大的百分偏差必须小于1%。否则查找原因, 重新标定。

8.3 仪器标定期限

一般情况每年标定1次。更换绝热量热仪内的任何部件都必须重新标定。

9 样品测定

9.1 准备

使用标定后的量热仪, 按7.2~7.8节操作。

9.2 测定

9.2.1 重复8.1.2条的a~d的操作。

9.2.2 加热时间600s, 测定温区上限为被测试样初馏点(GB255)。

9.2.3 重复8.1.2条的f~h的操作。

9.3 计算

由测定的一系列(T_1 、 Q 、 T_2)数据,按10.1节的公式(3)计算被测试样在273K至初馏点温区内的 c_p 值。按公式(13)计算其舒平值。

10 计算公式

10.1 样品比热容计算公式

$$c_p = (\frac{Q}{\Delta T} - H_0) / m \dots\dots\dots (3)$$

式中: c_p ——样品在温度 $\bar{T}$ 下的比热容测定值, J / (kg · K);

Q ——加入的电能量, J;

ΔT ——实验温升, K;

$\bar{T}$ ——实验点的平均温度, K;

H_0 ——在温度 $\bar{T}$ 下量热仪的空当量, J/K;

m ——试料质量, kg。

10.1.1 温度计算公式

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 \dots\dots\dots (5)$$

$$T_1 = t_1 + 273.15 \dots\dots\dots (6)$$

$$T_2 = t_2 + 273.15 \dots\dots\dots (7)$$

式中: T_1 、 T_2 ——实验点的初、末期温度, K;

t_1 、 t_2 ——实验点的初、末期温度, °C。

根据1990年国际温标 (ITS-90)

$$\begin{aligned} W(t) &= \frac{R(t)}{Rt_p} \\ &= \frac{R_N}{Rt_p} \cdot \frac{E_p}{E_N} \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

$$\Delta W_8(t) = a_8[W(t) - 1] + b_8[W(t) - 1]^2 \dots\dots\dots (9)$$

$$W_r(t) = W(t) - \Delta W_8(t) \dots\dots\dots (10)$$

式中: $W(t)$ ——标准铂电阻温度计的电阻比;

$R(t)$ ——标准铂电阻温度计在实验温度下的电阻, Ω ;

Rt_p ——标准铂电阻温度计在水三相点时的电阻, Ω ;

R_N ——测温标准电阻值, Ω ;

E_N ——测温标准电阻电压降, mV;

E_p ——标准铂电阻温度计在实验温度下的电压降, mV;

$a_8 \cdot b_8$ ——标准铂电阻温度计的分度常数;

$\Delta W_8(t)$ ——0~419.527°C温区内的差值函数;

$W_r(t)$ ——特定的参考函数。

由 $W_r(t)$ 值查0~961.78°C温区内的参考函数表,用线性内插方法求出对应的温度 t 值。

10.1.2 电能量计算公式

$$\begin{aligned} Q &= I E \tau \\ &= (\frac{E_N}{R_{N1}} - \frac{E_x}{R_{N2}}) \cdot (\frac{R_{N3} + R_{N3} + R_0}{R_{N3}}) E_{x\tau} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

式中: E_K ——测能标准电阻的电压降, V;

R_{K1} ——测能标准电阻值, Ω ;

E_X ——加热器分压电阻电压降, V;

R_{K2}, R_{K3} ——加热器分压电阻值, Ω ;

R_0 ——引线电阻值, Ω ;

τ ——加热时间, s。

10.1.3 空当量计算公式

$$H_0 = \frac{Q_0}{\Delta T} \dots\dots\dots (12)$$

式中: H_0 ——在温度 T 下的量热仪空当量, J/K;

Q_0 ——加入的电能量, J;

ΔT ——实验温升, K。

10.2 数据舒平公式

10.2.1 建议采用多项拟合公式:

$$c_p' = \sum_{i=0}^n a_i X^i \dots\dots\dots (13)$$

$$X = (T - B_1) / B_2 \dots\dots\dots (14)$$

$$B_1 = (\bar{T}_{max} + \bar{T}_{min}) / 2 \dots\dots\dots (15)$$

$$B_2 = (\bar{T}_{max} - \bar{T}_{min}) / 2 \dots\dots\dots (16)$$

式中: c_p' ——样品比热容舒平值, J/(kg·K);

T ——设定的温度值, K;

$\bar{T}_{max}, \bar{T}_{min}$ ——实验中温度最高、最低的测定点的平均温度, K;

i ——多项式拟合方次;

a ——多项式系数, 由测定的 c_p 值通过最小二乘法求得。

10.2.2 数据拟合误差计算:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n \left[\frac{c_{pi} - c_{pi}'}{c_{pi}'} \cdot 100\% \right]^2} \dots\dots\dots (17)$$

式中: σ_s ——平均值的百分标准偏差;

n ——测定数据的例数;

c_p ——实测值;

c_p' ——拟合后的舒平值。

当 $\sigma_s < 0.5\%$ 时, 拟合数据有效。否则重新拟合。

11 实验结果表示

以 2K 为温度间距, 报出 273K 至初馏点温区内的 $c_p - \bar{T}$ 和 $c_p' - T$ 数据。

12 精密度

按下述规定判断测定结果的可靠性 (95% 置信水平)。

12.1 重复性

同一操作者连续测定的两个结果之差不应大于 $60 \text{ J / (kg} \cdot \text{K)}$ 。

12.2 再现性

由不同操作者在不同实验室提出的两个结果之差, 不应大于 $105 \text{ J / (kg} \cdot \text{K)}$ 。

附 录 A
(补 充 件)
标准物质比热容文献值

温 度 K	水 J/(mol·K)	正 庚 烷 J/(mol·K)	乙 二 醇 J/(g·K)
273	75.985	215.8264	2.23
283	75.525	219.2727	2.29
293	75.339	222.8415	2.35
303	75.278	226.5387	2.42
313	75.280	230.4339	2.47
323	75.318	234.4657	2.52
333	75.385	238.6456	2.57
343	75.478	242.9629	2.63
353	75.601	247.4094	2.68
363	75.757	251.9835	2.73
373	75.954	256.6951	2.78

注：使用的是(IPTS—68)温标。

附录 B

(参 考 件)

原油比热容实验数据计算实例 (按68温标计算)

根据1968年国际实用温标 (ITS-68)

$$t = t' + M(t') \dots\dots\dots (B1)$$

$$M(t') = 0.045 \left(\frac{t'}{100} \right) \left(\frac{t'}{100} - 1 \right) \left(\frac{t'}{419.58} - 1 \right) \left(\frac{t'}{630.74} - 1 \right) \dots\dots\dots (B2)$$

$$t' = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4B(W-1)}}{2B} \dots\dots\dots (B3)$$

$$A = \alpha \left(1 + \frac{\delta}{100} \right) \dots\dots\dots (B4)$$

$$B = -10^{-4} \cdot \alpha \cdot \delta \dots\dots\dots (B5)$$

$$W = \frac{Rt}{R_0} = \frac{R_N}{R(0)} \cdot \frac{E_U}{E_N} \dots\dots\dots (B6)$$

式中: α 、 δ ——标准铂电阻温度计计温参数; $R(0)$ ——标准铂电阻温度计在0°C时的电阻值, Ω ; Rt ——标准铂电阻温度计在 $t^\circ\text{C}$ 时的电阻值, Ω ; E_N ——测温标准电阻电压降, mV; E_U ——标准铂电阻温度计在 $t^\circ\text{C}$ 时的电压降, mV; R_N ——测温标准电阻, Ω 。

已知: 铂电阻温度计参数:

$$\alpha = 3.92628 \times 10^{-3}$$

$$\delta = 1.49748$$

$$R(0) = 25.7984 \Omega$$

$$\text{测温标准电阻} \quad R_N = 9.9998 \Omega$$

$$\text{测能标准电阻} \quad R_{N1} = 9.9998 \Omega$$

$$\text{加热器分压电阻} \quad R_{N2} = 99.9981 \Omega$$

$$R_{N3} = 1000.01 \Omega$$

$$\text{引线电阻} \quad R_0 = 2.4 \Omega$$

$$\text{试料重量} \quad m = 0.085309 \text{ kg}$$

实验:

$$\text{测定 } T_1 \text{ 时} \quad E_{N2} = 10.3619 \text{ mV}$$

$$E_{T1} = 28.1831 \text{ mV}$$

$$\text{测定 } Q \text{ 时} \quad E_N = 0.7800506 \text{ V}$$

$$E = 1.132032 \text{ V}$$

$$\tau = 600 \text{ s}$$

$$\text{测定 } T_2 \text{ 时} \quad E_{N2} = 10.3593 \text{ mV}$$

$$E_{T2} = 28.4324 \text{ mV}$$

$$\text{此时} \quad H_0 = 30.58637 \text{ J/K}$$

求: 该样品此时的实验数据

解: (1) 计算 T_1

根据 $T_1 = t_1 + 273.15$

$$t_1 = t_1' + M(t_1')$$

$$M(ti) = 0.645 \left(\frac{t'}{100} \right) \left(\frac{t'}{100} - 1 \right) \left(\frac{t'}{419.58} - 1 \right) \left(\frac{t'}{630.74} - 1 \right)$$

$$t' = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4B(W-1)}}{2B}$$

式中: $A = \alpha \left(1 + \frac{\delta}{100} \right) = 3.985 \times 10^{-3}$;

$$B = -10^{-4} \delta \cdot \alpha = -5.8795 \times 10^{-7}$$

$$W = \frac{R_N}{R(0)} \cdot \frac{E_P}{E_N} = \frac{9.9998}{25.7984} \times \frac{28.1831}{10.3619} = 0.3876。$$

将 A 、 B 、 W 值代入 (3) 式, 得 $t' = 13.60$,

将 t_1' 值代入 (2) 式, 得 $M(ti) = -0.005$,

将 t_1' 、 $M(ti)$ 值代入 (1) 式, 得 $t_1 = 13.595^\circ\text{C}$,

则

$$T_1 = 273.15 + 13.595 = 286.745\text{K}$$

(2) 计算 T_2

按计算 T_1 的步骤计算 T_2 得出:

$$T_2 = 289.2143\text{K}$$

(3) 计算 $\bar{T}$

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} = 287.9797\text{K}$$

(4) 计算 ΔT

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 2.4693\text{K}$$

(5) 计算 Q

根据:

$$Q = \left(\frac{E_N}{R_{N1}} - \frac{E_X}{R_{N2}} \right) \left(\frac{R_{N2} + R_{N3} + R_0}{R_{N2}} \right) \cdot E_X \cdot \tau$$

$$Q = \left(\frac{0.78005}{9.9998} - \frac{1.132032}{99.9981} \right) \left(\frac{9.9981 + 1000.01 + 2.4}{99.9981} \right) \times 1.132032 \times 600$$

$$= 499.3505\text{J}$$

(6) 计算 c_p

$$\text{根据公式 (3): } c_p = \frac{Q}{\Delta T} - H_0) / m$$

将 Q 、 ΔT 、 H_0 、 m 值代入上式

$$c_p = 2943.6246\text{J/kg} \cdot \text{K}$$

答: 该样品在 287.9797K 时的比热容测定值是 $2943.6246\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

附加说明:

本标准由中国石油天然气总公司提出。

本标准由中国石油天然气总公司规划设计总院归口。

本标准由中国石油天然气总公司管道科学研究院负责起草。

本标准起草人陈建、吴春芳。