

二乙二醇二甲醚密度和黏度的实验研究

孟现阳 唐孝端 吴江涛 刘志刚

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 采用振动弦黏度/密度计对二乙二醇二甲醚的密度和黏度进行了实验测量, 测量的温度范围为 243.15~323.15 K, 压力范围为 0.1~20 MPa。实验系统密度和黏度测量的不确定度分别为 $\pm 0.2\%$ 和 $\pm 2\%$ 。利用得到的实验数据, 分别拟合了二乙二醇二甲醚密度和黏度的关联方程。密度实验数据与关联方程的平均绝对偏差为 0.07%, 最大绝对偏差为 0.19%。黏度实验数据与关联方程的平均绝对偏差为 0.83%, 最大绝对偏差为 2.20%。并对实验数据和文献数据进行了比较。为二乙二醇二甲醚的应用研究提供了基础物性数据。

关键词: 密度; 二乙二醇二甲醚; 振动弦; 黏度

中图分类号: TK123; O621.24 **文献标识码:** A

DENSITY AND VISCOSITY MEASUREMENTS OF DIETHYLENE GLYCOL DIMETHYL ETHER

MENG Xian-Yang TANG Xiao-Duan WU Jiang-Tao LIU Zhi-Gang

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: Measurements of the density and viscosity for diethylene glycol dimethyl ether are performed in the temperature range from 243.15 to 323.15 K at pressures up to 20 MPa using a vibrating-wire viscometer/densimeter. The overall uncertainties of these results are $\pm 0.2\%$ for density and $\pm 2\%$ for viscosity. The measurements were correlated with Tait-like equation for density and hard-sphere scheme for viscosity. The average absolute deviation and maximum absolute deviation of the density measurements from the correlation are 0.07% and 0.19%, respectively. With regard to viscosity, the average absolute deviation and maximum absolute deviation of the present results from the correlations are 0.83% and 2.20%, respectively. Comparisons of the experimental data and literature data with the values calculated by the correlations at different temperatures and pressures are presented.

Keywords: density; diethylene glycol dimethyl ether; vibrating wire; viscosity

0 引言

二乙二醇二甲醚(DEGDME)是一种高沸点溶剂, 能与水和大多数醇、酮、醚、酯及烃类溶剂混溶, 能溶解各种树脂和纤维素, 且在金属有机化合物合成、烷基化反应、缩聚反应和还原反应中用作碱金属氢氧化物的溶剂^[1]。DEGDME 容易合成^[2], 含氧量高, 作为一种潜在的燃料添加剂, 可以改善柴油和汽油的燃烧特性, 提高发动机热效率, 降低尾气排放。DEGDME 还可以用作极性调节剂^[3]和吸收式制冷系统中的吸收剂^[4]。鉴于 DEGDME 在工业中的广泛应用, 课题组已经开展了其导热系数的实验研究^[5]。据文献调查发现, 对于 DEGDME 的密度和黏度, 大部分文献都只报导了常压下的实验数据, 只有 Comuñas 等^[4, 6]和 Lopez 等^[7]进行过系统的研究, 但温度范围局限在 293.15~353.15 K。因此, 本文采用振动弦黏度/密度计在不同温度不同压力下对 DEGDME 的密度和黏度进行实验研究。

1 实验方法

1.1 实验原理

1963 年 Tough 等^[8]提出利用振动弦法测量流体的黏度。其原理是一根圆截面无限长金属丝两端固定置于磁场中, 通入正弦电流后, 金属丝在流体中由于磁场作用做垂直于轴向的横向振动, 从而产生感应电流。感应电流受到流体黏性阻力的影响, 通过测量金属丝的共振曲线就可以得到流体的黏度。金属丝的固定方式有两种, 一种是两端固定的方式, 这种方式只能测量流体的黏度。另一种是一端固定, 另一端悬挂重物的方式, 由于增加了流体对重物的浮力影响, 可以同时测量流体的密度和黏度。金属丝的振动方式有两种: 自由振动和受迫振动。本文采用的是—端固定, 另一端悬挂重物的方式, 通过金属丝的受迫振动同时测量流体的密度和黏度。振动弦法测量的基本原理在文献[9~12]中已有详细描述, 在此仅给出如下工作方程:

收稿日期: 2009-06-01; **修订日期:** 2009-12-24

基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项资金(No. 200540); 国家自然科学基金重点资助项目(No. 50836004)

作者简介: 孟现阳(1978-), 男, 河南清丰人, 讲师, 博士, 主要从事热力学和流体热物性研究。

$$\mathbf{u} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} = \frac{F(z)e^{i\omega t}}{m_s[\omega(\beta' + 2\Delta_0) + i\omega(1 + \beta) + \omega_0^2 / i\omega]} \quad (1)$$

将上式改写成 $\mathbf{u} = u e^{i(\omega t - \varphi)}$ 形式，其中幅值和相位的表达式分别如下：

$$u = \frac{F}{m_s\{\omega^2(\beta' + 2\Delta_0)^2 + [\omega(1 + \beta) - \omega_0^2 / \omega]^2\}^{1/2}} \quad (2)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{\omega^2(1 + \beta) - \omega_0^2}{\omega^2(\beta' + 2\Delta_0)} \quad (3)$$

式(1)中 $\mathbf{y}$ 是振动丝的横向位移， $m_s = \rho_s \pi R^2$ 是单位长度上丝的质量， $F(z)$ 表示单位长度上丝所受到的驱动力大小。式(1)右边分母表示振动元件的机械阻抗，包括阻尼项、惯性项、刚性项。阻尼项为 $(\beta' + 2\Delta_0)$ ，其中 $\beta' = (\rho/\rho_s)k'$ 表示由于流体存在而产生的黏性阻尼， Δ_0 表示振动丝的内部阻尼系数；惯性项为 $(1 + \beta)$ ，其中 $\beta = (\rho/\rho_s)k$ 表示附着在丝上的流体的惯性， ρ 为流体的密度， ρ_s 为丝的密度；刚性项隐含在自然频率 ω_0 中。 k 、 k' 表示流体运动对振动系统的影响，其中 k 表示流体惯性的影响， k' 表示流体黏性的影响，密度 ρ 和黏度 η 隐含在 k 、 k' 中。

考虑到流体浮力对重物的影响，引入修正项：

$$\omega_0^2 = \omega_{0,vac}^2 - \frac{\pi \rho g M_w}{L^2 \rho_s R^2 \rho_w} \quad (4)$$

其中， $\omega_{0,vac}$ 是真空下的共振频率， M_w 和 ρ_w 分别是重物的质量和密度， L 和 R 分别为振动丝的长度和半径。通过测量振动弦在流体中的共振曲线，利用以上一系列方程就可以得到流体的密度和黏度。

1.2 实验装置与测量系统

振动弦黏度/密度计实验系统在文献[13]中已经详细介绍，在此仅简要描述。实验系统由实验本体、信号采集系统、恒温槽、压力传感器、平流泵等组成。实验本体主要包括振动弦、重物、永久磁场、高压容器等。振动弦选用钨丝，重物材料为铝，磁场由一对钕钴永久磁铁 (Sm2Co17) 产生，高压容器用不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 制成，设计压力为 40 MPa。

信号采集系统由信号发生器、锁相放大器、信号采集软件等组成。信号发生器采用 Agilent 33220A (Agilent Technologies)，其产生的正弦交流驱动信号通过两根导线输送到振动弦，振动弦在永磁场中振动产生的感应电流信号通过另两根导线由数字锁相放大器 SR830 (Stanford Research System) 进行检测，驱动信号和感应信号在传输中互不干扰。同时，信号发生器将驱动信号作为参考信号输送到锁相放大器中。最后，由信号采集软件将检测到的信号通过 GPIB 接口存至计算机中。

恒温槽选用 Fluke 7037 型，恒温介质采用二甲硅油，控温范围为 -40~110 °C，温度测量不确定度为 ±10 mK。压力测量采用 MPM480 型压力传感器 (麦克传感器有限公司)，测量范围为 0.1~40 MPa，测量

精度为 ±0.1 MPa。

本文实验系统在文献[13]中已经进行了标定和检验，密度和黏度的不确定度分别为 ±0.2 % 和 ±2 %。

2 实验结果与分析

本文用振动弦黏度/密度计实验系统对温度范围为 243.15~323.15 K、压力范围为 0.1~20 MPa 的 DEGDME 密度和黏度进行了实验测量。实验所用试剂由绩溪三明精细化工有限公司提供，其标称纯度为 99.5% (质量百分比)，试剂在使用前没有经过任何处理。所得实验结果见表 1。

表 1 二乙二醇二甲醚密度和黏度实验数据
Table 1 Experimental data of the density and viscosity of Diethylene Glycol Dimethyl Ether

T/K	p/MPa	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
243.15	0.16	993.94	3.469
	4.55	996.25	3.641
	9.75	999.51	3.758
	15.68	1002.14	4.042
	20.99	1005.66	4.219
253.15	0.16	985.25	2.553
	4.91	986.97	2.662
	10.29	990.05	2.796
	15.64	993.06	2.923
	21.20	996.16	3.071
263.15	0.16	974.48	1.967
	4.93	978.70	2.047
	10.45	981.28	2.136
	16.15	984.98	2.241
	21.49	988.15	2.340
273.15	0.15	965.53	1.570
	4.92	968.40	1.629
	10.39	972.59	1.707
	15.50	977.44	1.781
	21.37	979.74	1.865
283.15	0.16	957.17	1.294
	4.88	959.00	1.352
	10.38	963.50	1.404
	16.03	968.08	1.466
	20.63	970.60	1.517
293.15	0.15	945.96	1.096
	4.39	947.57	1.126
	10.37	951.75	1.177
	15.78	958.02	1.228
	20.45	959.71	1.277
303.15	0.16	936.45	0.926
	4.76	938.96	0.966
	10.08	942.32	1.004
	14.86	945.27	1.043
	20.95	949.75	1.074
313.15	0.16	926.27	0.804
	4.90	928.94	0.834
	10.37	933.02	0.873
	15.67	937.18	0.905
	20.27	940.96	0.937
323.15	0.15	917.18	0.706
	4.43	919.05	0.726
	9.64	923.21	0.757
	15.69	928.36	0.793
	19.55	931.73	0.816

为了便于工程实际应用，本文将实验数据进行关联。用 Tait 型关联式拟合了 DEGDME 的密度实

验数据，方程形式如下：

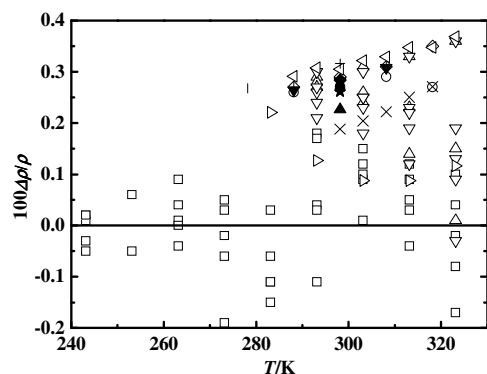
$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho} = C \log \left[\frac{B + p}{B + p_0} \right] \quad (5)$$

其中 ρ_0 是参考压力 $p_0 = 0.1$ MPa 下的密度，其表达式为 $\rho_0 = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3$ ， $B = B_0 + B_1 T + B_2 T^2$ ， C 是拟合常数， ρ 为密度，单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ， T 为温度，单位是 K， p 为压力，单位是 MPa。

DEGDME 密度关联方程的拟合系数如表 2 所示，与本文及文献实验数据的偏差如图 1 所示。

表 2 密度关联方程的拟合系数

Parameter	Value	Parameter	Value
A_0	1.03538×10^3	B_0	1.37417×10^3
A_1	1.00421	B_1	-7.59234
A_2	-6.61910×10^{-3}	B_2	1.19421×10^{-2}
A_3	7.35687×10^{-6}	C	2.99000×10^{-1}



□ this work, ▽ Comuñas^[4], △ Lopez^[7], ○ Lago^[14], ◇ Ku^[15], ◁ Ku^[16], ▷ Conesa^[17], + Riddick^[18], ☆ Krishnaiah^[19], × Aminabhavi^[20], — Pal^[21], | Tovar^[22], • Nakai^[23], ★ Berti^[24], ▲ Dethlefsen^[25], ▼ Peleteiro^[26], ◆ Kimura^[27]

图 1 密度实验数据与关联方程的偏差

Fig. 1 Density deviations of measurements and literature data from correlation

本文用 Hard-sphere 模型^[28, 29]关联了 DEGDME 的黏度实验数据，该模型定义了一个无量纲黏度 η^* ，采用国际单位，其表达式如下：

$$\eta^* = 6.035 \times 10^8 \left[\frac{1}{MRT} \right]^{1/2} \frac{\eta V^{2/3}}{R_\eta} \quad (6)$$

其中： η 为黏度， M 为摩尔质量， T 为温度， R 为气体常数， V 是摩尔容积， R_η 是形状因子。该无量纲黏度 η^* 只是摩尔容积 V 和特征摩尔容积 V_0 比值的函数，具有统一的表达式，Assael 和 Dymond^[28, 29] 给出了如下表达式：

$$\log(\eta^*) = \sum_{i=0}^7 a_i \left(\frac{V_0}{V} \right)^i \quad (7)$$

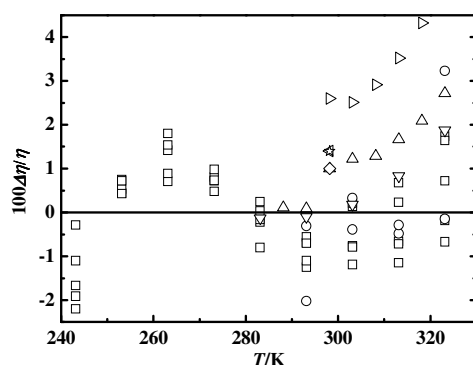
其中 a_i 是系数， V_0 只是温度的函数，一般是随温度升高而下降。通过数据拟合得到每个温度下的 V_0 值，以及与温度压力无关的 R_η 值，并将 V_0 值拟合成如下表达式：

$$V_0 \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = a + b(T/K) + c(T/K)^2 \quad (8)$$

DEGDME 黏度关联方程的拟合系数如表 3 所示，与本文及文献实验数据的偏差如图 2 所示。

表 3 黏度关联方程的拟合系数

Parameter	Value	Parameter	Value
a	1.52336×10^2	c	3.82900×10^{-4}
b	-2.99443×10^{-1}	R_η	1.521



□ this work, ○ Comuñas^[6], △ Ku^[16], ▽ Conesa^[17], ◇ Riddick^[18], ◁ Krishnaiah^[19], ▷ Aminabhavi^[20], ☆ Pal^[21]

图 2 黏度实验数据与关联方程的偏差

Fig. 2 Viscosity deviations of measurements and literature data from correlations

对于 DEGDME 的密度，本文实验数据与关联方程(5)的平均绝对偏差(AAD)和最大绝对偏差(MD)分别为 0.07 % 和 0.19 %。Comuñas 等^[4]利用振动管密度计测量了温度范围为 293.15~353.15 K，压力范围为 0.1~60 MPa 的 DEGDME 的密度，在本文实验范围内与方程(5)比较，AAD 和 MD 分别为 0.22 % 和 0.36 %。Lopez 等^[7]报道了温度范围为 293.15~353.15 K，压力范围为 0.1~100 MPa 的 DEGDME 的密度，在本文实验范围内与方程(5)比较，AAD 和 MD 分别为 0.24 % 和 0.36 %。其他文献都只报道了常压下的数据，在本文实验范围内与方程(5)比较，AAD 和 MD 分别为 0.25 % 和 0.37 %。

对于 DEGDME 的黏度，本文实验数据与关联方程(6~8)的 AAD 和 MD 分别为 0.83 % 和 2.20 %。Comuñas 等^[6]分别利用乌氏黏度计测量了常压下、利用落体黏度计测量了压力范围为 0.1~100 MPa，温度范围均为 293.15~353.15 K 的 DEGDME 的黏度，在本文实验范围内与方程(6~8)比较，AAD 和 MD 分别为 0.90 % 和 3.23 %，其中除了常压下 293.15 K 和 323.15 K 两个数据点偏差分别为 2.02 % 和 3.23 % 外，其余数据点偏差均小于 0.50 %。其他文献都只报道了常压下的数据，在本文实验范围内与方程(6~8)比较，AAD 和 MD 分别为 1.38 % 和 4.32 %。

3 结论

利用振动弦黏度/密度计实验系统对温度范围为 243.15~323.15 K、压力范围为 0.1~20 MPa 的二乙二

醇二甲醚的密度和黏度进行了实验测量, 扩展了现有实验数据的温度范围。利用实验数据分别拟合了密度和黏度的关联方程。密度实验数据与关联方程的平均绝对偏差为 0.07 %, 最大绝对偏差为 0.19 %。黏度实验数据与关联方程的平均绝对偏差为 0.83 %, 最大绝对偏差为 2.20 %。为二乙二醇二甲醚的应用研究提供了基础物性数据。

参考文献:

- [1] 朱新宝, 王甫全. 二乙二醇二甲醚的合成与应用[J]. 江苏化工, 2001, 29(4): 38-41
ZHU Xinbao, WANG Fuquan. Synthesis and Application of Diethylene Glycol Dimethyl Ether. Jiangsu Chem Ind. 2001, 29(4): 38-41
- [2] 芮培欣, 周鹏, 廖维林, 等. Williamson 反应合成二乙二醇二甲醚及其合成条件优化[J]. 江西化工, 2009(1): 54-56
RUI Peixin, ZHOU Peng, LIAO Weilin, et al. Synthesis of Diethylene Glycol Dimethyl Ether over Williamson Reaction and Optimization of Its Synthetic Conditions. Jiangxi Chem Ind. 2009(1): 54-56
- [3] 张锴, 周颖坚, 孙刚, 等. 二乙二醇二甲醚对反应挤出苯乙烯/异戊二烯共聚物微观结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 42-45
ZHANG Kai, ZHOU Yinjian, SUN Gang, et al. The Effect of Diglycol Dimethyl Ether on the Structure of Styrene/Isoprene Copolymers Polymerized by Reactive Extrusion. Polym Mater Sci & Eng, 2009, 25(3): 42-45
- [4] Comuñas M J P, Baylaucq A, Boned C, et al. Volumetric Properties of Monoethylene Glycol Dimethyl Ether and Diethylene Glycol Dimethyl Ether Up to 60 MPa[J]. J Chem Eng Data, 2003, 48(4): 1044-1049
- [5] 刘云飞, 吴江涛, 许晓飞, 等. 二乙二醇二甲醚液相导热系数实验研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(8): 1287-1290
LIU Yunfei, WU Jiangtao, XU Xiaofei, et al. Thermal Conductivity of Diethylene Glycol Dimethyl Ether in Liquid Phase. J Eng Thermophys, 2008, 29(8): 1287-1290
- [6] Comuñas M J P, Baylaucq A, Plantier F, et al. Influence of the Number of $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ Groups on the Viscosity of Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers at High Pressure[J]. Fluid Phase Equilib, 2004, 222-223: 331-338
- [7] Lopez E R, Daridon J L, Plantier F, et al. Temperature and Pressure Dependences of Thermophysical Properties of Some Ethylene Glycol Dimethyl Ethers from Ultrasonic Measurements[J]. Int J Thermophys, 2006, 27(5): 1354-1372
- [8] Tough J T, McCormick W D, Dash J G. Viscosity of Liquid He II [J]. Phys Rev, 1963, 132(6): 2373-2378
- [9] Retsina T, Richardson S M, Wakeham W A. The Theory of a Vibrating-rod Densimeter [J]. Appl Sci Res, 1986, 43(2): 127-158
- [10] Retsina T, Richardson S M, Wakeham W A. The Theory of a Vibrating-rod Viscometer [J]. Appl Sci Res, 1987, 43(4): 325-346
- [11] Padua A A H, Fareleira J M N A, Calado J C G, et al. Validation of an Accurate Vibrating-wire Densimeter: Density and Viscosity of Liquids Over Wide Ranges of Temperature and Pressure [J]. Int J Thermophys, 1996, 17(4): 781-802
- [12] Padua A A H, Fareleira J M N A, Calado J C G, et al. Electromechanical Model for Vibrating-wire Instruments [J]. Rev Sci Instrum, 1998, 69(6): 2392-2399
- [13] Meng X, Zheng P, Wu J, et al. Density and Viscosity Measurements of Diethyl Adipate from (303 to 373) K and Up to 20 MPa[J]. J Chem Eng Data, 2008, 53(7): 1474-1478
- [14] Lago A, Rivas M A, Legido J, et al. Study of Static Permittivity and Density of The Systems {(N-nonane + Monoglyme or Diglyme)} at Various Temperatures[J]. J Chem Thermodyn, 2009, 41(2): 257-264
- [15] Ku S C, Tu C H. Liquid Densities and Refractive Indices of Binary Mixtures for the Dimethyl Ether of a Glycol + Ethanol from T = 288.15 K to 318.15 K[J]. J Chem Eng Data, 2004, 49(2): 357-362
- [16] Ku H C, Tu C H. Densities and Viscosities of Seven Glycol Ethers from 288.15 K to 343.15 K[J]. J Chem Eng Data, 2000, 45(2): 391-394
- [17] Conesa A, Shen S, Coronas A. Liquid Densities, Kinematic Viscosities, and Heat Capacities of Some Ethylene Glycol Dimethyl Ethers at Temperatures from 283.15 to 423.15 K[J]. Int J Thermophys, 1998, 19(5): 1343-1358
- [18] Riddick J A, Bunger W S, Sakano T. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification, 4th ed. John Wiley & Sons: New York, 1986
- [19] Krishnaiah A, Gampper B P, Viswannath D S. Densities and Viscosities for Propylene Glycol Monomethyl Ether + Water[J]. J Chem Eng Data, 1993, 38(3): 401-403
- [20] Aminabhavi T M, Phayde H T S, Khinnavar R S, et al. Densities, Refractive Indices, Speeds of Sound, and Shear Viscosities of Diethylene Glycol Dimethyl Ether with Ethyl Acetate, Methyl Benzoate, Ethyl Benzoate, and Diethyl Succinate in the Temperature Range from 298.15 to 318.15 K[J]. J Chem Eng Data, 1994, 39(2): 251-260
- [21] Pal A, Sharma S. Excess Molar Volumes and Viscosities of 1-Propanol + Ethylene Glycol, + Ethylene Glycol Monomethyl, + Ethylene Glycol Dimethyl, + Diethylene Glycol Dimethyl, + Triethylene Glycol Dimethyl, + Diethylene Glycol Diethyl, and + Diethylene Glycol Dibutyl Ethers at 298.15 K[J]. J Chem Eng Data, 1998, 43(4): 532-536
- [22] Tovar A, Carballo E, Cerdeiría C A, Legido L, et al. Effect of Temperature on W-shaped Excess Molar Heat Capacities and Volumetric Properties: Oxaalkane-nonane Systems[J]. Int J Thermophys, 1997, 18 (3): 761-777
- [23] Nakai H, Soejima H, Tamura K, et al. Thermodynamic Properties of 2,5,8-trioxanonane + N-octane Mixture at 298.15 K[J]. Thermochim Acta, 1991, 183(1): 15-27
- [24] Berti P, Lepori L, Matteoli E. Excess Volumes of Cyclohexane + a Linear Ether at 298.15 K [J]. Fluid Phase Equilib, 1989, 44(3): 285-294
- [25] Dethlefsen, C, Hvidt A. Densities and Derived Volume Fractions of Binary Mixtures: (an Ethylene Glycol Derivative + Water) at 298.15 K.[J]. J Chem Thermodyn 1985, 17(2): 193-199
- [26] Peleteiro J, Tovar C A, Carballo E, et al. Temperature Dependence of the Volumetric Properties of Binary Mixtures Containing Oxaalkane + C-hexane[J]. Can J Chem, 1994(2), 72: 454-462
- [27] Kimura F, Darcy P J, Sugamory M E, et al. Excess Enthalpies and Heat Capacities for 2,5,8-trioxanonane + N-heptane Mixtures[J]. Thermochim Acta, 1983, 64(1-2): 149-154
- [28] Assael, M J, Dymond J H, Papadaki M, et al. Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. I. N-alkanes [J]. Int J Thermophys 1992, 13(2): 269-281
- [29] Millat J, Dymond J H, Nieto De Castro C A. Transport Properties of Fluids: Their Correlation, Prediction and Estimation [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 226-249