

文章编号:0253 – 4339(2017) 05 – 0029 – 12
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2017. 05. 029

R1234yf/R290/R134a 系气液相平衡的模拟

秦延斌 张 华 吴银龙

(上海理工大学制冷与低温工程研究所 上海 200093)

摘 要 本文从理论方面研究了混合制冷剂的相平衡特性,基于 Peng-Robinson (PR)状态方程与 Wong-Sandler (WS)混合法则,结合 Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK) 方程中使用的 UNIFAC 基团贡献法,构建了混合物气液相平衡预测模型 (PRWS-UNIFAC-PSRK)。结果表明:二元混合物 R32/R1234yf 的压力及气相质量分数的模拟结果与实验值偏差分别在 $\pm 2.5\%$ 和 ± 0.02 内;三元混合物 R134a/R1234yf/R600a 的压力及气相组分质量分数计算值与实验数据的偏差基本在 $\pm 3\%$ 和 ± 0.04 内;建立了 R1234yf/R290/R134a 系的三元相平衡图,当质量分数在 0.25/0.70/0.05 左右时存在共沸点。通过采用多参数状态方程,改进活度系数模型,获取更为准确的二元相互作用系数,可进一步提高模型的预测精度。

关键词 气液相平衡;R1234yf;计算机模拟;共沸点

中图分类号:TB61⁺2; TQ391.9

文献标识码:A

Simulation on Vapor Liquid Equilibria of R1234yf/R290/R134a Ternary System

Qin Yanbin Zhang Hua Wu Yinlong

(Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China)

Abstract Based on the Peng Robinson (PR) equation of state combined with the Wong-Sandler (WS) mixing rule, and combined with the UNIFAC group contribution method used in the Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK) equation, a gas-liquid equilibrium prediction model of the mixture (PRWS-UNIFAC-PSRK) was constructed. The results indicate that for the R32/R1234yf binary mixture, the deviations between the experimental and calculated data for the pressure and vapor phase mass fraction are within $\pm 2.5\%$ and 0.02, respectively. For R134a/R1234yf/R600a ternary mixture, the relative deviation between the measured pressures and calculated results are within $\pm 3\%$ and the absolute deviation of vapor phase mass fraction is within ± 0.04 . In ternary phase equilibria diagram of R1234yf/R290/R134a, the mass fraction of R1234yf/R290/R134a at around 0.25/0.7/0.05 has an azeotropic point. The VLE (vapor liquid equilibria) prediction model can be further improved by using the multi-parameter equation of states, improving the activity coefficient models and obtaining more accurate binary interaction coefficient.

Keywords vapor liquid equilibria; R1234yf; computer simulation; azeotropic point

全球变暖和温室效应是人类面临的两大难题,逐渐得到人们的关注和重视,其中很大一部分原因在于制冷装置中制冷剂的排放。目前,制冷空调行业使用的制冷剂大多为 HFCs 和 HCFC 类工质,它们或对大气臭氧层有破坏作用,或全球变暖潜力值较高。因此,寻找新型环保制冷剂迫在眉睫。迄今为止,还没有单纯工质能同时在制冷效果 and 环境保护方面都有很好的表现。近年来,由杜邦公司和霍尼韦尔公司共同研制的制冷剂 R1234yf 因其热力性质与汽车空调中广泛应用的 R134a 非常相近,且 GWP < 1,ODP =

0,大气寿命极短(0.029 年),被公认为很有发展前景的环保替代制冷剂。但 R1234yf 的汽化潜热值较小,导致在使用过程中需要更大的质量流量,在热交换器和管道中压降增大,制冷性能较低,限制了其作为制冷剂在制冷装置中的单独使用^[1]。将 R1234yf 与其他制冷剂按一定质量比例混合作为混合工质应用到制冷系统中是很好的解决办法。碳氢制冷剂 R290 具有无氟和低碳的双重优势,汽化潜热值高,将 R290 与 R1234yf 按一定质量配比混合使用将是一个较好的替代方案。但 R290 是可燃性工质,R1234yf 也具

基金项目:国家自然科学基金(5117612)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 5117612).)

收稿日期:2017 年 1 月 6 日

有微可燃性,在系统中使用时会有较大的安全隐患。因此,不可燃制冷剂 R134a 加入到 R1234yf/R290 二元体系中可大大降低混合工质的可燃性。

混合工质作为制冷剂在制冷系统中使用时,时刻伴随着不同制冷剂之间的混合与分离,因此,混合工质制冷系统的研发设计需要大量的气液相平衡数据。虽然实验方法是获取相平衡数据的第一手段,也是检验理论模型的基础,但仅通过实验方法无法取得大量数据,具有足够精度的理论模型的发展也是相平衡研究的重要途径^[2]。目前,已有国内外学者对许多混合制冷剂或纯制冷剂的相平衡特性进行了大量实验研究和模拟计算,得到了一些精确的相平衡数据^[3-4]。陈秀萍等^[5]基于量子化学理论,采用真实溶剂似导体模型(COSMO-RS)模拟了二元混合制冷剂 R290/R227ea 气液相平衡性质,模拟结果与实验数据具有很好的一致性,指出 COSMO-RS 模型预测制冷剂气液相平衡是可行的。R. Budinsky 等^[6]采用 Gibbs 系综 Monte Carlo(GEMC)模拟方法对两组混合物(R134a/R125 和 R134a/R32)进行了计算,模拟结果与实验数据较为吻合,指出 GEMC 与以热力学为基础的 Wilson 和 UNIFAC 方法的预测精度相当。Q. N. Ho 等^[7-8]通过实验和模拟的方法对二元混合物 R1270/R134a 和碳氢工质对 R1270/R290 的气液相平衡数据进行了研究,发现实验数据与采用 Peng-Robinson 状态方程(PR-EOS)结合 Wong-Sandler(WS)混合法则的模拟结果具有较高的吻合度。Hu Peng 等^[9]对 R152a/R1234yf 二元混合物的气液相平衡特性进行了实验研究和模拟,指出 R152a 与 R1234yf 为近共沸工质,且其混合物的温度滑移小于 0.4 K。此外,还有许多学者对 R134a/R290^[10]、R1234yf/R161^[11]、R1234yf/R23^[12]、R1234yf/R245cb^[13]、R1234yf/CO₂^[14]、R125/R32/R134a^[31]等混合物进行了实验研究或模拟。但这些气液相平衡研究成果都只涉及 R1234yf、R290 和 R134a 中的一种或两种组成的混合制冷剂,同时包含上述三种制冷剂的 R1234yf/R290/R134a 系气液相平衡数据还未见报道。

本文采用 PR 方程和 WS 混合规则,结合 UNIFAC 基团贡献法构建了混合工质气液相平衡特性的预测模型,即 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型,分模块模拟计算了二元混合工质 R32/R1234yf 和三元混合工质 R32/R125/R134a 在一定质量分数配比下的热物性参数,通过温度、压力、组分确定混合物的状态^[15],与相关文献实验数据进行了对比,验证了模型的准确性。在此基础上,对 R1234yf/R290/R134a 系气液相平衡数据进行了计算和分析,并构建了相平衡图。给

出的相平衡数据对相关混合物的优化分离及系统设计有一定的参考作用。

1 相平衡模型

1.1 模型选择

流体介质最基本的平衡物性参数即压力-比容-温度(pvT)三者之间的关系,是研究流体其它热物性参数的基础。而体现流体 pvT 性质的方程式就是状态方程,因此,对流体热物性的研究最终可归为对状态方程的获取。状态方程模型是描述纯工质 pvT 之间的关系,将状态方程扩展到混合物中时,需要根据混合工质的特性借助合适的混合法则来引入组分变量,可使计算精度明显提高。目前,大多数二元及三元混合工质的气液相平衡模拟都是基于 van der Waals(vdW)混合法则,但其在预测非理想体系时的精度并不高^[16]。为了能更精确的预测混合工质的相平衡数据,超额吉布斯自由能-状态方程模型(G^E -EoS)是继传统状态方程法和活度系数法之后预测相平衡的一个新思路。采用 G^E -EoS 模型对混合物的相平衡特性进行研究是获取可靠相平衡数据的重要途径。本文采用 PRWS-UNIFAC-PSRK 法(G^E -EoS 模型)对多组混合工质进行气液相平衡的模拟研究。

1.2 模型介绍

表 1 为用于 PR 状态方程相关系数计算的纯工质基本物性参数。PR 方程的形式为:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1)$$

$$a = \frac{0.457235R^2T_c^2}{p_c} [1 + k_\omega(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2)$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{p_c} \quad (3)$$

$$k_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4)$$

式中: a 、 b 为方程常数; R 为气体常数; T_c 为纯工质的临界温度, K; p_c 为临界压力, MPa; $T_r = \frac{T}{T_c}$ 为对比温度; k_ω 为纯工质偏心因子 ω 的函数。

WS 混合法则的基本形式为:

$$a_{\text{mix}} = \frac{RTQD}{1-D}; b_{\text{mix}} = \frac{Q}{1-D} \quad (5)$$

其中:

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (6)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{(a_i a_j)^{1/2}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

有 $k_{ij} = k_{ji}$, $k_{ii} = 0$;

表 1 纯工质的临界点参数
Tab.1 Critical properties, normal boiling point and acentric factors of pure components

组分	摩尔质量 $M/(\text{kg/kmol})$	临界温度 T_c/K	临界压力 p_c/MPa	偏心因子 ω	标准沸点 T_b/K
R32	52.024	351.255	5.7820	0.2769	221.50
R600a	58.122	407.810	3.6290	0.1840	261.40
R1234yf	114.040	367.850	3.3822	0.2760	243.70
R290	44.096	369.890	4.2512	0.1521	231.04
R134a	102.030	374.210	4.0593	0.3268	247.08

$$D = \frac{G_\gamma^E}{C^* T} + \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right) \tag{8}$$

式中： a_m 和 b_m 分别为混合工质的引力参数和斜体积参数； k_{ij} 为二元相互作用系数； G_γ^E 为活度系数法中的超额吉布斯自由能，有 $G_\gamma^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i$ ；活度系数因子 γ_i 由改进的 PSRK 中使用的 UNIFAC 模型计算得到； $C^* = \ln(\sqrt{2}-1)/\sqrt{2}$ 是 PR 方程中的一个常数。活度系数 $\ln \gamma_i$ 的计算形式为：

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{9}$$

式中： $\ln \gamma_i^C$ 为活度系数组合项，体现分子大小和形状的差别； $\ln \gamma_i^R$ 为活度系数剩余项，体现基团之间相互作用的影响。其中，活度系数组合项 $\ln \gamma_i^C$ 的表达式为：

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{10}$$

$$l_j = \frac{Z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) ; r_j = \sum v_k^j R_k ; q_j = \sum v_k^j Q_k \tag{11}$$

$$\phi_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}, \theta_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \tag{12}$$

剩余活度系数表达式为：
$$\ln \gamma_i^R = \sum v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \tag{13}$$
式中： $\ln \Gamma_k$ 为基团数中 k 基团在混合物中的活度系数， $\ln \Gamma_k^i$ 为组分 i 中 k 基团的活度系数。 $\ln \Gamma_k$ 的计算公式为：

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \tau_{mk}}{\sum_n \theta_n \tau_{nk}} \right) \right] \tag{14}$$

式中： m, n, k 为基团，参数 τ_{mk} 与基团相互作用系数 A_{mk} 有如下关系：

$$\tau_{mk} = \exp \left(- \frac{A_{mk}}{RT} \right) \tag{15}$$

PRWS 逸度系数求解方程为：
$$\ln \varphi_i = \frac{f_1 (Z_{\text{mix}} - 1)}{b_{\text{mix}}} - \ln (Z_{\text{mix}} - B) + \frac{f_2 AC}{B} \tag{16}$$
其中：

$$A = \frac{a_{\text{mix}} p}{RT} ; B = \frac{b_{\text{mix}} p}{RT} ; C = \frac{1}{\sqrt{22}} \ln \left(\frac{Z_{\text{mix}} + (1 + \sqrt{2}) B}{Z_{\text{mix}} - (\sqrt{2} - 1) B} \right) \tag{17}$$

$$f_1 = \frac{1}{N(1-D)} \left(\frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left[1 - \left(\frac{\partial ND}{\partial N_i} \right) \right] ;$$
$$f_2 = \frac{f_1}{b_{\text{mix}}} - \frac{1}{a_{\text{mix}}} \left(\frac{1}{N} \frac{\partial N^2 a_{\text{mix}}}{\partial N_i} \right) \tag{18}$$

$$\left(\frac{1}{N} \frac{\partial N^2 a_{\text{mix}}}{\partial N_i} \right) = RT \left[D b_i + b_{\text{mix}} \left(\frac{\partial ND}{\partial N_i} \right) \right] ;$$
$$\left(\frac{\partial ND}{\partial N_i} \right) = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{C^*} \tag{19}$$

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i} \right) = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \tag{20}$$

式中： N_i 为混合物中 i 组分的分子数， N 为混合物总的分子数。用于 WS 混合法则中相关参数计算的各组分二元相互作用系数 k_{ij} 列于表 2，它们由表 3 中的文献数据回归拟合得到。

表 2 各组混合物的二元相互作用系数 k_{ij}
Tab.2 Regressed k_{ij} from binary system

组分 i	组分 j	PRWS-UNIFAC-PSRK 二元相互作用系数 k_{ij}
R1234yf	R290	0.1086
R1234yf	R134a	0.0185
R1234yf	R32	0.0259
R134a	R290	0.1647
R134a	R32	-0.0350
R134a	R125	0.0025
R32	R125	0.0100

由于 R1234yf/R290 还未见有相关实验数据，而 R1234yf 与 R1234ze 为同分异构体，物性相似，因此，其二元相互作用系数暂用文献[23]中 R1234ze/R290 系的 k_{ij} 。而用于活度系数和吉布斯自由能计算的

UNIFAC-PSRK 模型相关基团参数列于表 4 和表 5^[19]。基团交互作用系数 A_{mk} 是基团 k 和基团 m 之间相互作用能与两个 $m(k)$ 基团之间相互作用能差异的度量 ($A_{mk} \neq A_{km}$), 例如基团 m 为 CH_2 , 基团 k 为 CF_2 , $A_{mk} = 42.257$, $A_{km} = -7.474$ 。虽然表 5 中每一个主基团的下的子基团的 R_k 和 Q_k 的值不相等, 但在

同一主基团中所有的子基团的交互作用系数相同, 因而绝大部分 HFCs 和 HFO 制冷剂的相平衡数据都可以通过三个主基团 CH_2 、 CF_2 和 F 的 9 个交互作用系数进行预测。本文参考吴献忠等^[19]拟合的基团交互作用系数, 对多组二元及三元混合工质进行气液相平衡预测。

表 3 二元及三元混合物文献汇总
Tab.3 Literature summary for mixtures

混合物体系	参考文献	年份	温度 T/K	压力 p/MPa
R1234yf/R134a/R600a	Hu Peng ^[20]	2016	283.15 ~ 323.15	0.46 ~ 1.43
R1234yf/R134a/DME	Han Xiaohong ^[21]	2015	253.15 ~ 323.15	0.85 ~ 1.10
R1234yf/R134a	R. Akasaka ^[1]	2015	350.62 ~ 362.78	0.27 ~ 0.85
	Chen Qi ^[22]	2014	318.22 ~ 403.23	0.96 ~ 2.91
	T. Kamiaka ^[30]	2013	273.15 ~ 333.15	0.318 ~ 1.724
R1234yf/R32	T. Kamiaka ^[30]	2013	273.15 ~ 333.15	0.318 ~ 3.93
R1234ze/R290	Dong Xueqiang ^[23]	2011	258.15 ~ 283.15	0.29 ~ 0.64
R134a/R290	J. S. Lim ^[24]	2006	273.15 ~ 323.15	0.294 ~ 2.129
	Dong Xueqiang ^[27]	2011	255 ~ 285	0.14 ~ 0.83
	H. Miyauchi ^[25]	2012	274.15 ~ 283.15	0.056 ~ 0.461
R134a/R32	G. D. Nicola ^[26]	1998	240 ~ 360	0.153 ~ 4.63
	S. Shimawaki ^[29]	2002	263.15 ~ 293.15	0.251 ~ 1.396
R600a/R1234yf	Hu Peng ^[28]	2014	283.15 ~ 323.15	0.22 ~ 1.30

表 4 UNIFAC 模型中的基团相互作用系数 A_{mk} 和 A_{km} 值
Tab.4 UNIFAC group interaction coefficient A_{mk}
and A_{km} based on mathematical fit

基团	CH_2	CF_2	F
CH_2	0	42.257	117.766
CF_2	-7.474	0	218.900
F	1538.301	16.030	0

表 5 基团体积参数 R_k 和表面积参数 Q_k
Tab.5 Volume and surface area used to fit HFC
and HFO refrigerants phase equilibria parameters

主基团	序号	子基团	R_k	Q_k
CH_2	1	CH_3	0.901	0.848
	2	CH_2	0.674	0.540
	3	CH	0.447	0.228
	4	C	0.220	0
CF_2	5	CF_3	1.406	1.380
	6	CF_2	1.011	0.920
	7	CF	0.615	0.460
	8	CH_2F	1.051	0.980
	9	CHF_2	1.201	1.108
	10	CHF_2	0.824	0.668
F	11	F	0.377	0.440

2 模拟结果与分析

2.1 模型验证

此模型可广泛应用于二元及三元混合工质在任意组分配比下的气液相数据模拟计算。为验证模型的计算精度, 本文选取已有文献实验数据的二元混合工质 R1234yf/R32 进行模拟计算^[30], 并将模拟结果与文献实验数据和美国标准技术研究院 (NIST) 制定的 REFPROP9.0 软件数据库进行对比分析。

表 6 所示为二元混合工质 R1234yf/R32 在

273.15 ~ 333.15 K 下的气液相平衡数据,图 1 所示为实验测量值与模型计算值之间的对比关系。压力偏差和气相组分偏差如图 2 所示,可知压力模拟数据与实验值的误差基本在 $\pm 2.5\%$ 内,表明模型有较好的预测效果。可知通过 REFPROP9.0 计算得到的气相组分浓度数据与实验数据的误差,对比发现,模拟数据与实验数据的组分浓度偏差基本在 ± 0.02 以内,比 REFPROP9.0 数据的 ± 0.04 更接近实验值,预测精度较高。

通过 R1234yf/R32 系混合物的 p - x - y 关系图还发现,当温度较高且 R32 组分较低时,模拟结果与实验值的偏差更大,但都在精度要求范围内,分析其原因有:1) 参考文献本身的实验测量误差;2) 状态方程法应用于大分子化合物时比较困难;3) 由于 WS 混合规则直接采用由低压气液平衡数据得到的活度系数模型参数和二元相互作用系数直接推算高压区气液相平衡,虽有良好的温度和压力外推性能,但依然会有一定的误差。此外,从气相组分的偏差图可看出,误差大多为正偏差,即实验值大于计算值,经过分析,采用 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型对混合物进行气液相

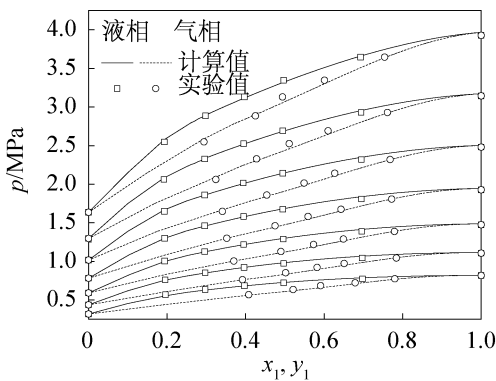


图 1 R32(1)/R1234yf(2) 系统压力与组分关系
Fig.1 The relationship between pressure and composition in R32(1)/R1234yf(2) system

预测时,需要建立在对混合工质基团分析的基础上,而 UNIFAC 基团贡献法主要应用于液相逸度的计算,而气相逸度的计算还是采用状态方程,因而会出现正偏差的情况。因此,采用更高精度的状态方程以及对 UNIFAC 基团贡献法及参数进行更深入全面的分析研究,将会提高模型的预测精度和适用范围。

表 6 R32(1)/R1234yf(2) 系在 273.15 ~ 333.15 K 下相平衡数据
Tab.6 VLE data for the R32(1)/R1234yf(2) a system at 273.15 ~ 333.15 K

实验值			PRWS-UNIFAC-PSRK 计算值		$\delta p/\%$	Δy_1	REFPROP9.0	
$x_{1,\text{exp}}$	$y_{1,\text{exp}}$	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$p_{\text{cal}}/\text{kPa}$	$y_{1,\text{cal}}$			$y_{1,\text{ref}}$	Δy_1
$T = 273.15\text{ K}$								
0	0	318.7	315.1	0	1.13	0	0	0
0.196	0.408	569.2	561.6	0.394	1.34	0.014	0.398	0.010
0.297	0.521	636.1	623.2	0.510	2.03	0.011	0.484	0.037
0.397	0.591	686.4	675.4	0.599	1.60	-0.008	0.558	0.033
0.497	0.679	723.0	718.7	0.671	0.59	0.008	0.628	0.051
0.698	0.780	774.8	779.9	0.785	-0.66	-0.005	0.769	0.011
1.000	1.000	817.8	816.5	1.000	0.16	0	1.000	0
$T = 283.15\text{ K}$								
0	0	438.2	437.0	0	0.27	0	0	0
0.195	0.392	763.0	763.2	0.378	-0.03	0.014	0.382	0.010
0.297	0.502	854.0	843.9	0.494	1.18	0.008	0.471	0.031
0.396	0.582	922.5	913.4	0.585	0.99	-0.003	0.549	0.033
0.497	0.651	973.5	972.0	0.660	0.15	-0.009	0.622	0.029
0.697	0.784	1 044.1	1 056.5	0.780	-1.19	0.004	0.767	0.017
1.000	1.000	1 106.9	1 113.9	1.000	-0.63	0	1.000	0
$T = 293.15\text{ K}$								
0	0	592.2	591.7	0	0.08	0	0	0
0.194	0.370	1 006.0	1 007.8	0.362	-0.18	0.008	0.366	0.004

续表 6

实验值			PRWS-UNIFAC-PSRK 计算值		$\delta p/\%$	Δy_1	REFPROP9.0	
$x_{1,\text{exp}}$	$y_{1,\text{exp}}$	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$p_{\text{cal}}/\text{kPa}$	$y_{1,\text{cal}}$			$y_{1,\text{ref}}$	Δy_1
0.296	0.490	1 128.3	1 117.8	0.478	0.93	0.012	0.458	0.032
0.395	0.573	1 219.7	1 208.3	0.570	0.93	0.003	0.539	0.034
0.496	0.649	1 290.0	1 285.9	0.648	0.32	0.001	0.615	0.034
0.696	0.779	1 388.6	1 401.1	0.774	-0.90	0.005	0.765	0.014
1.000	1.000	1 475.2	1 486.5	1.000	-0.77	0	1.000	0
$T = 303.15 \text{ K}$								
0	0	783.3	784.7	0	-0.18	0	0	0
0.194	0.352	1 300.6	1 314.0	0.345	-1.03	0.007	0.349	0.003
0.296	0.475	1 462.3	1 452.1	0.461	0.70	0.014	0.444	0.031
0.395	0.559	1 582.0	1 567.6	0.555	0.91	0.004	0.527	0.032
0.495	0.643	1 675.4	1 668.4	0.634	0.42	0.009	0.606	0.037
0.695	0.772	1 807.4	1 822.1	0.767	-0.81	0.005	0.762	0.010
1.000	1.000	1 927.6	1 945.9	1.000	-0.95	0	1.000	0
$T = 313.15 \text{ K}$								
0	0	1 017.8	1 023	0	-0.51	0	0	0
0.193	0.341	1 648.0	1 681.9	0.328	-2.06	0.013	0.332	0.009
0.296	0.454	1 860.0	1 853.9	0.443	0.33	0.011	0.428	0.026
0.394	0.549	2 015.7	1 998.6	0.538	0.85	0.011	0.514	0.035
0.495	0.627	2 142.0	2 127.2	0.619	0.69	0.008	0.596	0.031
0.695	0.768	2 319.8	2 329.4	0.758	-0.41	0.010	0.757	0.011
1.000	1.000	2 480.1	2 497.0	1.000	-0.68	0	1.000	0
$T = 323.15 \text{ K}$								
0	0	1 298	1 306.5	0	-0.65	0	0	0
0.192	0.324	2 062.0	2 105.6	0.311	-2.11	0.013	0.314	0.010
0.296	0.428	2 328.8	2 330.1	0.423	-0.06	0.005	0.411	0.017
0.395	0.511	2 526.2	2 508.3	0.519	0.71	-0.008	0.499	0.012
0.495	0.610	2 692.5	2 669.6	0.602	0.85	0.008	0.584	0.026
0.694	0.761	2 929.3	2 930.7	0.748	-0.05	0.013	0.751	0.010
1.000	1.000	3 144.2	3 158.7	1.000	-0.46	0	1.000	0
$T = 333.15 \text{ K}$								
0	0	1 636.4	1 645.3	0	-0.54	0	0	0
0.193	0.294	2 549.0	2 624.8	0.291	-2.97	0.003	0.294	0
0.298	0.425	2 885.8	2 886.9	0.401	-0.04	0.024	0.391	0.034
0.397	0.494	3 130.5	3 102.6	0.496	0.89	-0.002	0.481	0.013
0.497	0.601	3 347.1	3 301.7	0.582	1.36	0.019	0.568	0.033
0.693	0.754	3 646.4	3 644.7	0.734	0.05	0.020	0.742	0.012
1.000	1.000	3 927.5	3 948.8	1.000	-0.54	0	1.000	0

注:1)精度 $u(T) = \pm 0.015 \text{ K}$, $u(p) = \pm 0.7 \text{ kPa}$, $u(x_1) = u(y_1) = \pm 0.001$; 2) $\delta p = 100\% \times (p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}})/p_{\text{exp}}$; 3) $\triangle y_1 = y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{cal}}$

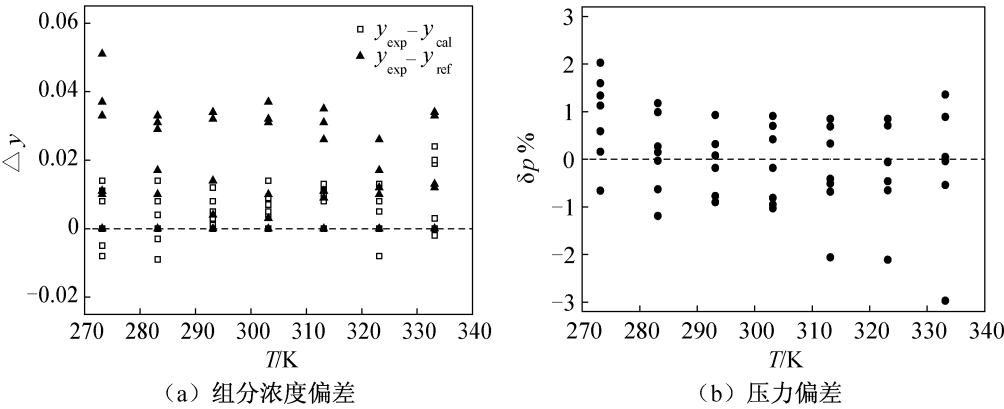


图 2 R32(1)/R1234yf(2) 系气相组分浓度和压力模拟结果与实验值的比较
Fig. 2 Deviations of the vapor phase mass fraction and pressure between experimental data and calculated data for R32(1)/R1234yf(2) system

为充分验证模型的广泛性及准确性,进一步计算了三元混合工质 R134a/R1234yf/R600a,组分的质量分数从 0.205 6/0.472 2/0.322 2 变化到 0.690 7/0.234 4/0.074 9 下的相平衡数据,温度范围为 283.15 ~ 323.15 K,并与文献[20]的实验数据进行比较,其对比结果列于表 7。图 3 所示为计算值与实验值的气相组分三维相平衡对比。图 4 所示为计算值与实验值的误差关系,可知气相组分质量浓度的模拟结果与实验数据的绝对偏差基本上在 ± 0.04 内,压力计算结果与实验值的相对偏差都在 $\pm 3\%$ 内,预测值与实验值具有较高的一致性,满足实际工程应用的精度要求。在温度较低时,压力偏差主要表现出正值,即计算值大于实验值,而在中高温区间正负值相当,气相质量分数的偏差则在整个计算温区内都表现比较均匀。说明 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型在低温区间预测混合物压力时会较大,而二元相互作用系数 k_{ij} 对计算结果也会有较大的影响,此外,参考文献数据

本身也会有一定的测量误差。无论是以无穷压力或零压力为参考态的 G^E -EoS 模型在计算和预测非对称体系的气液相平衡时都会有一定的偏差,因此,对 G^E -EoS 模型进行进一步的扩展研究,如对 UNIFAC 的参数表进行修补和增订,以期 G^E -EoS 模型在计算非对称体系和消除组合项差异时具有更好的预测效果,将会是下一步工作的重点。

通过对比二元及三元混合工质的模拟结果和实验数据发现,RWS-UNIFAC-PSRK 模型在计算二元及三元混合工质的气液相平衡特性时具有极高的精度,虽然在三元混合工质的相平衡计算中直接采用二元体系中的二元相互作用系数,模型依然具有很好的预测精度,表明 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型具有良好的外推特性。

2.2 R1234yf/R290/R134a 系相平衡

对二元混合工质 R1234yf/R32 及三元混合工质 R134a/R1234yf/R600a 进行模拟计算,将其结果与对

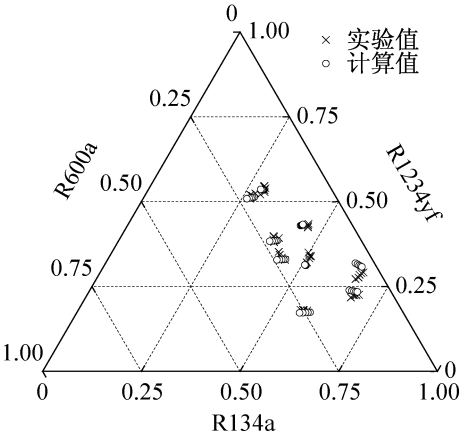


图 3 R134a(1)/R1234yf(2)/R600a(3) 系相平衡
Fig. 3 VLE of R134a(1)/R1234yf(2)/R600a(3) ternary system

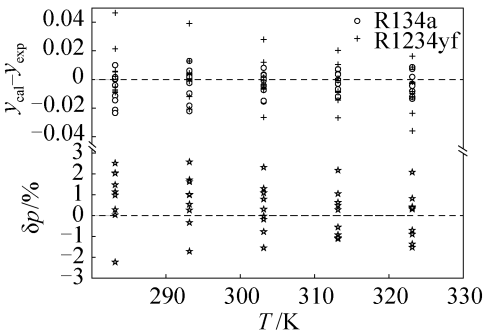


图 4 R134a(1)/R1234yf(2)/R600a(3) 系模拟结果与实验值的比较
Fig. 4 Deviation of the liquid and vapor phase mass fraction between the experimental data and the calculated data for the R134a(1)/R1234yf(2)/R600a(3) system

表 7 R134a(1)/R1234yf(2)/R600a(3) 系相平衡数据
Tab. 7 Experimental VLE data and correlated results for the R134a(1)/R1234yf(2)/R600a(3)

实验值						PRWS-UNIFAC-PSRK 计算值					
T/K	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$x_{1,\text{exp}}$	$x_{2,\text{exp}}$	$y_{1,\text{exp}}$	$y_{2,\text{exp}}$	$y_{1,\text{cal}}$	$y_{2,\text{cal}}$	$p_{\text{cal}}/\text{kPa}$	Δy_1	Δy_2	$\delta p/\%$
283.15	460.2	0.2057	0.4723	0.2908	0.5213	0.2793	0.5131	465.4	-0.0115	-0.0082	1.14
283.15	462.3	0.2428	0.5269	0.2979	0.5285	0.2939	0.5342	469.1	-0.0041	0.0057	1.47
283.15	463.8	0.3076	0.3609	0.4021	0.3928	0.4021	0.3856	473.3	0.0000	-0.0072	2.04
283.15	465.1	0.3428	0.3074	0.4498	0.3285	0.4501	0.3306	469.7	0.0003	0.0021	0.98
283.15	469.7	0.4494	0.1599	0.5806	0.1793	0.5906	0.1740	469.9	0.0100	-0.0053	0.03
283.15	475.8	0.4211	0.4433	0.4599	0.4241	0.4387	0.4293	487.8	-0.0213	0.0052	2.51
283.15	475.3	0.4623	0.3159	0.5090	0.3212	0.5107	0.3121	484.9	0.0017	-0.0091	2.02
283.15	477.1	0.6907	0.2345	0.6719	0.2176	0.6573	0.2390	478.4	-0.0146	0.0214	0.28
283.15	476.4	0.6684	0.3027	0.6565	0.2721	0.6330	0.3187	465.8	-0.0235	0.0466	-2.23
293.15	612.5	0.2057	0.4723	0.2766	0.5242	0.2760	0.5123	618.6	-0.0006	-0.0119	0.99
293.15	622.8	0.2428	0.5269	0.2948	0.5343	0.2923	0.5348	629.1	-0.0025	0.0005	1.01
293.15	621.5	0.3076	0.3609	0.3957	0.3811	0.3984	0.3851	632.1	0.0027	0.0040	1.71
293.15	624.3	0.3428	0.3074	0.4399	0.3301	0.4460	0.3300	627.7	0.0061	-0.0001	0.54
293.15	630.4	0.4494	0.1599	0.5725	0.1748	0.5854	0.1735	628.3	0.0129	-0.0013	-0.34
293.15	641.0	0.4211	0.4433	0.4593	0.4254	0.4409	0.4299	657.5	-0.0184	0.0045	2.57
293.15	641.8	0.4623	0.3159	0.5094	0.3330	0.5111	0.3124	652.2	0.0017	-0.0207	1.62
293.15	647.0	0.6907	0.2345	0.6744	0.2246	0.6647	0.2374	648.7	-0.0098	0.0128	0.26
293.15	644.8	0.6684	0.3027	0.6621	0.2762	0.6398	0.3154	633.7	-0.0222	0.0391	-1.72
303.15	807.5	0.2057	0.4723	0.2731	0.5173	0.2723	0.5112	806.0	-0.0008	-0.0061	-0.18
303.15	820.2	0.2428	0.5269	0.2947	0.5397	0.2904	0.5353	826.6	-0.0044	-0.0044	0.79
303.15	818.6	0.3076	0.3609	0.3908	0.3881	0.3942	0.3847	827.5	0.0034	-0.0034	1.09
303.15	822.2	0.3428	0.3074	0.4382	0.3349	0.4412	0.3296	822.0	0.0030	-0.0052	-0.03
303.15	829.6	0.4494	0.1599	0.5715	0.1801	0.5795	0.1732	823.1	0.0081	-0.0070	-0.78
303.15	848.6	0.4211	0.4433	0.4578	0.4293	0.4423	0.4307	868.2	-0.0155	0.0014	2.31
303.15	848.4	0.4623	0.3159	0.5101	0.3392	0.5107	0.3127	859.4	0.0007	-0.0265	1.29
303.15	858.9	0.6907	0.2345	0.6782	0.2240	0.6708	0.2361	861.5	-0.0074	0.0121	0.30
303.15	857.5	0.6684	0.3027	0.6606	0.2846	0.6457	0.3124	844.2	-0.0149	0.0279	-1.55
313.15	1041.7	0.2057	0.4723	0.2712	0.5092	0.2682	0.5100	1032.0	-0.0030	0.0008	-0.93
313.15	1061.5	0.2428	0.5269	0.2882	0.5449	0.2878	0.5359	1066.8	-0.0004	-0.0090	0.50
313.15	1057.3	0.3076	0.3609	0.3856	0.3987	0.3893	0.3842	1063.9	0.0037	-0.0145	0.63
313.15	1063.2	0.3428	0.3074	0.4286	0.3436	0.4357	0.3290	1057.2	0.0072	-0.0146	-0.56
313.15	1071.0	0.4494	0.1599	0.5688	0.1812	0.5727	0.1728	1059.0	0.0039	-0.0084	-1.12
313.15	1101.9	0.4211	0.4433	0.4555	0.4325	0.4430	0.4316	1125.8	-0.0126	-0.0009	2.17
313.15	1100.4	0.4623	0.3159	0.5061	0.3401	0.5096	0.3131	1111.9	0.0035	-0.0269	1.04
313.15	1120.1	0.6907	0.2345	0.6828	0.2246	0.6759	0.2350	1123.2	-0.0069	0.0104	0.28

续表 7

实验值						PRWS-UNIFAC-PSRK 计算值					
T/K	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$x_{1,\text{exp}}$	$x_{2,\text{exp}}$	$y_{1,\text{exp}}$	$y_{2,\text{exp}}$	$y_{1,\text{cal}}$	$y_{2,\text{cal}}$	$p_{\text{cal}}/\text{kPa}$	Δy_1	Δy_2	$\delta p/\%$
313.15	1115.5	0.6684	0.3027	0.6627	0.2896	0.6506	0.3099	1103.6	-0.0120	0.0203	-1.06
323.15	1320.9	0.2057	0.4723	0.2664	0.5204	0.2634	0.5085	1300.7	-0.0030	-0.0119	-1.53
323.15	1350.5	0.2428	0.5269	0.2888	0.5463	0.2846	0.5363	1354.7	-0.0042	-0.0100	0.31
323.15	1340.5	0.3076	0.3609	0.3880	0.3960	0.3835	0.3835	1346.1	-0.0045	-0.0125	0.42
323.15	1350.1	0.3428	0.3074	0.4220	0.3521	0.4293	0.3284	1338.0	0.0073	-0.0237	-0.90
323.15	1359.2	0.4494	0.1599	0.5630	0.1809	0.5648	0.1724	1340.5	0.0018	-0.0085	-1.37
323.15	1407.2	0.4211	0.4433	0.4563	0.4346	0.4428	0.4328	1436.5	-0.0135	-0.0018	2.08
323.15	1403.9	0.4623	0.3159	0.4988	0.3497	0.5075	0.3137	1415.4	0.0086	-0.0360	0.82
323.15	1435.7	0.6907	0.2345	0.6884	0.2256	0.6802	0.2343	1440.9	-0.0082	0.0086	0.36
323.15	1429.1	0.6684	0.3027	0.6670	0.2917	0.6548	0.3079	1419.0	-0.0122	0.0163	-0.70

注:精度 $u(T) = \pm 0.005\text{ K}$, $u(p) = \pm 0.5\text{ kPa}$, $u(x_1) = u(y_1) = \pm 0.003$ 。

应参考文献的实验值及 NIST REFPROP9.0 数据库进行对比分析,发现在混合物组分、泡露点等参数的计算上,PRWS-UNIFAC-PSRK 模型都有很好的预测精度,满足实际工程应用的需求。因此,本文应用该模型模拟计算了 R1234yf/R290/R134a 三元混合物的相平衡数据。由于目前国内外文献还未见关于 R1234yf/R290/R134a 系混合物气液相平衡数据的实验报告,该模拟结果对进行进一步的相关实验研究及工程应用都有一定的指导和借鉴作用。

图 5 和图 6 分别为 R1234yf/R290/R134a 系混合物在 $p = 0.3\text{ MPa}$ ($T = 256\text{ K}$ 、 $T = 266\text{ K}$) 和 $p = 1.2\text{ MPa}$ ($T = 303\text{ K}$ 、 $T = 313\text{ K}$) 时的相平衡图。由两图

可知,阴影部分形成了一个半圆形状态,半圆形外侧为液相区,半圆形内侧为气相区。由于 R1234yf 和 134a 为近共沸工质,而 R290 与两者的沸点相差不大,在 R1234yf/R290/R134a 系质量分数为 0.25/0.70/0.05 左右,出现了共沸点的情况,且随着温度和压力的升高,R134a 的质量分数逐渐缓慢增大,同时,气液两相区的范围和液相区范围相应减小,而气相区范围逐渐增大。当压力保持不变,温度升高时,气液两相区范围基本保持不变,气相区范围逐渐增大而液相区范围逐渐减小。由图 5(b) 和图 6(b) 可知,由于 R290 沸点最低,所以阴影部分以下为液相区,阴影部分为气液两相区,阴影部分以上为气相区。

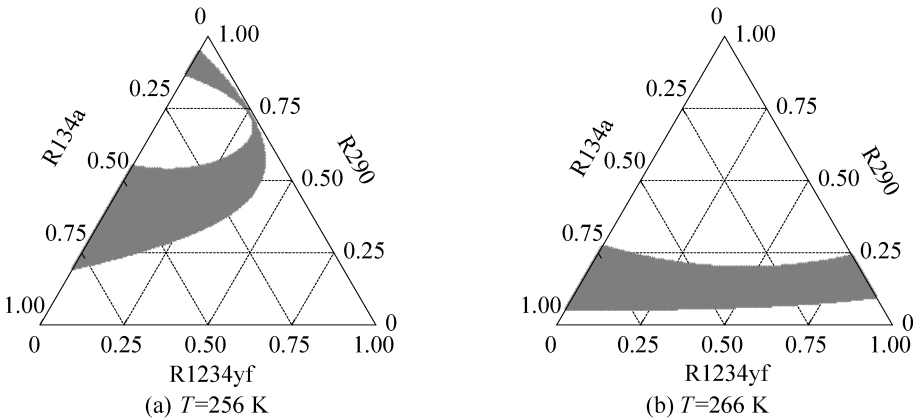


图 5 $p = 0.3\text{ MPa}$ 时 R1234yf(1)/R290(2)/R134a(3) 系在 $T = 256\text{ K}$ 和 $T = 266\text{ K}$ 时的相平衡

Fig. 5 Phase equilibria of R1234yf(1)/R290(2)/R134a(3) system at $p = 0.3\text{ MPa}$ $T = 256\text{ K}$ & $T = 266\text{ K}$

通过分析 R1234yf/R290/R134a 系混合物相的平衡图,可大致判断适用于实际工程应用的工况,对制冷装置的设计和改进、系统中工质组分的配比、混

合物的优化分离、合适的运行温度及压力范围等具有很好的指导及参考价值,能够提高系统的运行效率。但由于还未见有相关实验数据的报告,本文的计算结

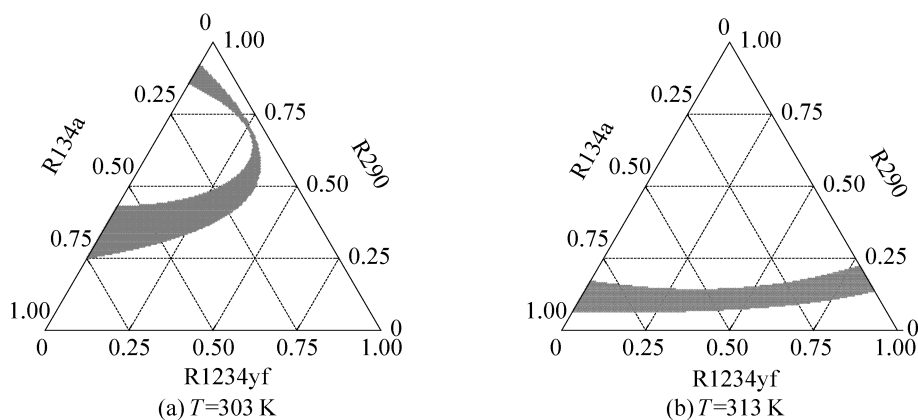


图6 $p = 1.2$ MPa 时 R1234yf(1)/R290(2)/R134a(3) 系在 $T = 303$ K 和 $T = 313$ K 时的相平衡

Fig. 6 Phase equilibria of R1234yf(1)/R290(2)/R134a(3) system at $p = 1.2$ MPa $T = 303$ K & $T = 313$ K

果还无法进行实验对比验证,只能作为一种预测。因此,后续将会对 R1234yf/R290/R134a 系混合物进行相关实验研究,提供更为准确的气液相平衡数据。

3 结论

本文总结混合工质气液相平衡理论,介绍了 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型预测气液相平衡数据的方法,编译了相关计算程序,对多组二元及三元混合工质进行了模拟计算,得出如下结论:

1) 基于 PR 状态方程和 WS 混合规则,结合 PSRK 方程中使用的 UNIFAC 基团贡献法,构建了预测混合工质热物性的计算模型。利用已有文献的实验数据,拟合得到相关混合制冷剂的二元相互作用系数,并在 273.15 ~ 333.15 K 和 283.15 ~ 323.15 K 的温度范围内采用 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型分别计算了二元混合工质 R32/R1234yf 和三元混合工质 R134a/R1234yf/R600a 的气液相平衡数据,并与相关文献实验数据进行对比分析,得到二元混合工质压力模拟结果的误差在 $\pm 2.5\%$ 内,气相质量分数模拟结果误差在 ± 0.02 以内,三元混合工质的气相质量分数模拟结果绝对偏差在 ± 0.04 内,压力计算值与实验值的相对偏差都在 $\pm 3.0\%$,表明模型有很好的预测效果。

2) 利用 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型计算得到了气液相平衡数据,首次构建了三元混合工质 R1234yf/R290/R134a 系在 0.3 MPa (256 K 和 266 K) 和 1.2 MPa (303 K 和 313 K) 下的相平衡,分析得知混合制冷剂的滑移温度很小,在质量分数为 0.25/0.70/0.05 附近存在共沸点。模拟结果对相关制冷系统的设计和优化有一定的参考价值。通过采用多参数状态方程,改进活度系数模型,获取更为准确的二元相互作用系数,可进一步提高模型的预测精度。

参考文献

- [1] AKASAKA R, HIGASHI Y, YAMADA Y, et al. Thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a) + 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234yf) mixtures: Measurements of the critical parameters and a mixture model based on the multi-fluid approximation[J]. International Journal of Refrigeration, 2015, 58:146-153.
- [2] 公茂琼,吴剑锋,罗二仓. 深冷混合工质节流制冷原理及应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社,2014. (GONG Maoqiong, WU Jianfeng, LUO Ercang. The principle and application of throttling refrigeration for cryogenic mixtures [M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2014.)
- [3] 杨行,李璞,张龙明,等. 制冷剂气体水合物相平衡分解条件预测[J]. 制冷学报, 2016, 37(5): 33-38. (YANG Hang, LI Pu, ZHANG Longming, et al. Thermodynamic model for predicting phase equilibrium of refrigerant gas hydrates[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(5):33-38.)
- [4] 陈燕,吴裕远. $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-LiBr}$ 相平衡特性试验研究[J]. 制冷学报, 2005, 26(2): 14-18. (CHEN Yan, WU Yuyuan. Experimental research on characteristics of phase equilibrium of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-LiBr}$ system[J]. Journal of Refrigeration, 2005, 26(2): 14-18.)
- [5] 陈秀萍,祁影霞,赵胜喜,等. 新型二元混合制冷剂 (R290/R227ea) 气液相平衡研究[J]. 制冷学报, 2014, 35(5): 94-100. (CHEN Xiuping, QI Yingxia, ZHAO Shengxi, et al. Vapor-liquid equilibria properties of new binary mixture refrigerant (R290 + R227ea) [J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(5):94-100.)
- [6] BUDINSKY R, VACEK V, LISAL M. Vapor-liquid equilibria of alternative refrigerants and their binaries by molecular simulations employing the reaction Gibbs ensemble Monte Carlo method[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004,

- 222/223;213-220.
- [7] HO Q N, YOO K S, LEE B G, et al. Measurement of vapor-liquid equilibria for the binary mixture of propylene (R1270) + propane (R290) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 245(1): 63-70.
- [8] HO Q N, LEE B G, PARK J Y, et al. Measurement of vapor-liquid equilibria for the binary mixture of propylene (R-1270) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 225:125-132.
- [9] HU Peng, CHEN Longxiang, ZHU Wanbao, et al. Isothermal VLE measurements for the binary mixture of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) + 1,1-difluoroethane (HFC-152a) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 373: 80-83.
- [10] HU Xiaozhen, YANG Tao, MENG Xianyang, et al. Vapor liquid equilibria measurements for difluoromethane (R32) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and fluoroethane (R161) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, 438:10-17.
- [11] MADANI H, VALTZ A, ZHANG F, et al. Isothermal vapor-liquid equilibria data for the trifluoromethane (R23) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) system at temperatures from 254 to 348 K [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 415:158-165.
- [12] YANG Zhiqiang, KOU Liangang, HAN Sheng, et al. Vapor-liquid equilibria of 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) + 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (HFC-245cb) system [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 427:390-393.
- [13] DONG Xueqiang, GONG Maoqiong, LIU Junsheng, et al. Experimental measurement of vapor pressures and (vapor + liquid) equilibria for {1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + propane (R290)} by a recirculation apparatus with view windows [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011, 43(3):505-510.
- [14] JUNTARACHAT N, VALTZ A, COQUELET C, et al. Experimental measurements and correlation of vapor-liquid equilibria and critical data for the CO₂ + R1234yf and CO₂ + R1234ze(E) binary mixtures [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 47: 141-152.
- [15] 张庆庆, 张华, 姜江峰, 等. 强非共沸工质 R134a/R23/R14 气液相平衡和压焓图的构建及应用 [J]. *化工学报*, 2015, 66(7): 2387-2394. (ZHANG Qingqing, ZHANG Hua, LOU Jiangfeng, et al. Construction and application for VLE and pressure-enthalpy diagrams of R134a/R23/R14 zeotropic mixtures [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(7): 2387-2394.)
- [16] ORBEY H, SANDLER S I. Modelling vapour-liquid equilibria; cubic equations of state and their mixing rules [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [17] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two constant equation of state [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59-64.
- [18] SKJOLD-JORGENSEN S, KOLBE B, GMEHLING J, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. revision and extension [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*, 1979, 18(4): 714-722.
- [19] 吴献忠, 崔晓钰, 李美玲. UNIFAC 基团贡献法预测混合制冷剂的气液相平衡 [J]. *化工学报*, 2005, 56(10): 1832-1836. (WU Xianzhong, CUI Xiaoyu, LI Meiling. Estimation of refrigerant mixture phase equilibria with UNIFAC model [J]. *CIESC Journal*, 2005, 56(10): 1832-1836.)
- [20] HU Peng, ZHU Wanbao, CHEN Longxiang, et al. Vapor-liquid equilibria measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) + isobutane (HC-600a) ternary system [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 414:111-116.
- [21] HAN Xiaohong, GAO Zanjun, LEI Jun, et al. Isothermal vapor-liquid equilibria of the ternary mixture of 1,1,1,2-tetrafluoroethane + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene + dimethyl ether at temperatures from 253.15 K to 323.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(8): 2219-2225.
- [22] CHEN Qi, QI Haiming, ZHANG Shiqi, et al. An experimental study of PVTx properties in the gas phase for binary mixtures of HFO-1234yf and HFC-134a [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 385:25-28.
- [23] DONG Xueqiang, GONG Maoqiong, SHEN Jun. Experimental measurement of vapor-liquid equilibria for (trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) + propane (R290)) [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2011, 34(5):1238-1243.
- [24] LIM J S, PARK J Y, KANG J W, et al. Measurement of vapor-liquid equilibria for the binary systems of propane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane + propane at various temperatures [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 243(1/2):57-63.
- [25] MIYAUCHI H, YASUDA K, MATSUMOTO Y, et al. Isothermal phase equilibria for the (HFC-32 + HFC-134a) mixed-gas hydrate system [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 47(2):1-5.
- [26] NICOLA G D, GIULIANI G, PASSERINI G, et al. Vapor-Liquid-Equilibria (VLE) properties of R-32 + R-134a system derived from isochoric measurements [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 153(1):143-165.
- [27] DONG Xueqiang, GONG Maoqiong, LIU Junsheng, et al. Experimental measurement of vapor pressures and (vapor + liquid) equilibrium for {1,1,1,2-tetrafluoroethane

- (R134a) + propane (R290) } by a recirculation apparatus with view windows[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011, 43(3):505-510.
- [28] HU Peng, CHEN Longxiang, CHEN Zeshao. Vapor-liquid equilibria for binary system of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) + isobutane (HC-600a) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 365(3):1-4.
- [29] SHIMAWAKI S, FUJII K, HIGASHI Y. Precise measurements of the vapor-liquid equilibria (VLE) of HFC-32/134a mixtures using a new apparatus[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2002, 23(3):801-808.
- [30] KAMIKA T, DANG C, HIHARA E. Vapor-liquid equilibrium measurements for binary mixtures of R1234yf with R32, R125, and R134a[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2013, 36(3):965-971.
- [31] NAGEL M, BIER K. Vapor-liquid equilibria of ternary mixtures of the refrigerants R32, R125 and R134a[J]. *International Journal of Refrigeration*, 1995, 18(8):534-543.

通信作者简介

秦延斌,男,博士研究生,上海理工大学制冷与低温工程研究所,15216770711, E-mail: qyb110714@163.com. 研究方向:新型制冷剂。

About the corresponding author

Qin Yanbin, male, Ph. D. candidate, Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, +86 15216770711, E-mail: qyb110714@163.com. Research fields: new refrigerants.