

文章编号:0253 – 4339(2018) 02 – 0048 – 13
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2018. 02. 048

强非共沸工质 R1234yf/R170/R14 系气液相平衡的模拟

秦延斌 张 华 孟照峰 周国梁

(上海理工大学制冷与低温工程研究所 上海 200093)

摘 要 超额吉布斯自由能-状态方程法 (G^E -EoS) 是继传统的状态方程法和活度系数法之后预测气液相平衡的一个新思路。本文采用 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型对 R161/R1234yf、R32/R125/R134a 及强非共沸工质 R1234yf/R170/R14 系的气液相平衡数据进行计算。结果表明:R161/R1234yf 系压力和气相组分质量分数的计算值与实验值的偏差在 $\pm 1.5\%$ 和 ± 0.02 以内,优于 REFPROP9.0 软件的计算结果,而 R32/R125/R134a 系的偏差分别在 $\pm 4\%$ 和 ± 0.02 以内。根据计算结果及三维相平衡图发现,R1234yf/R170/R14 在质量分数比为 0.4/0.2/0.4 附近时体系的温度滑移现象最为明显,最大的滑移温度达到 72.5 K;且 R1234yf 组分的质量分数越大,泡点温度与露点温度越高。
关键词 气液平衡; G^E -EoS 模型;混合制冷剂;温度滑移;R1234yf
中图分类号:TB61 + 2;TP391.9 **文献标识码**:A

Vapor Liquid Equilibria Modeling for Strong Zeotropic Ternary System of R1234yf/R170/R14

Qin Yanbin Zhang Hua Meng Zhaofeng Zhou Guoliang

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

Abstract The excess Gibbs free energy-equation of state (G^E -EoS) is a new method for predicting the vapor liquid equilibrium (VLE) with respect to the equation of state (EoS) and activity coefficient method. In this study, the Peng Robinson (PR) equation of state was employed in combination with the Wong-Sandler (WS) mixing rule to predict binary and ternary systems coupled with the activity coefficient model; the modified universal quasichemical functional group activity coefficient (UNIFAC) used in the predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK). So a gas-liquid equilibrium prediction model of the mixture (PRWS-UNIFAC-PSRK) was constructed to calculated VLE data of R161/R1234yf, R32/R125/R134a, and the strong zeotropic ternary system of R1234yf/R170/R14 were calculated. The results indicated that for R161/R1234yf, the relative deviation of the pressures and the absolute deviation of the vapor phase mass fraction between the experimental and calculated data were within $\pm 1.5\%$ and ± 0.02 , respectively, which were better than those found using the REFPROP9.0 software, while the deviations for R32/R125/R134a were within $\pm 4\%$ and ± 0.02 , respectively. The calculated VLE data and three-dimensional phase equilibrium diagrams showed that the temperature glide phenomenon of R1234yf/R170/R14 was the most obvious at the mass fraction ratio of 0.4/0.2/0.4, and the maximum sliding temperature reached 72.5 K. The dew-point and bubble-point temperatures increased with the increase in the mass fraction of R1234yf.
Keywords vapor liquid equilibria; G^E -EoS model; mixed refrigerants; temperature glide; R1234yf

自动复叠制冷系统在小型制冷装置、天然气液化中具有较强的优势,能制取氮气液化温度 77 K 到常规单机压缩制冷温度 230 K,常被用于气体液化、半导体加工、低温医学和低温生物等领域。国内外对自复叠节流制冷系统的研究较多,从两级到五级,从二元混合制冷剂到五元混合制冷剂。一般而言,200 ~ 230 K 采用两级自复叠制冷系统,160 ~ 200 K 采用三

级自复叠制冷系统,120 ~ 160 K 采用四级自复叠系统,70 ~ 120 K 采用采用五级自复叠系统^[1]。M. Rühemann^[2]将氟利昂制冷剂应用于自动复叠制冷系统,采用 R13/R22 混合制冷剂取得了 200 K 的低温。A. P. Kleemenko^[3]采用摩尔比为 65%/20%/15% 的甲烷、乙烷和正丁烷的混合制冷剂通过单级压缩两级分离获得的低温成功液化了天然气,该制冷循环具有

基金项目:国家自然科学基金(51176124)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51176124).)

收稿日期:2017 年 5 月 12 日

很高的热力学效率和运行可靠性,因此成为单流混合工质复叠循环 (mixed refrigerant cascade cycle, MRC)。A. Fuderer^[4]采用质量分数为 20%/80% 的 R50/R12 混合制冷剂成功获取了 117 K 的低温。此后,众多研究者不断改进自复叠系统,不断提高制冷效率,能获取的温度也越来越低^[5-8]。李文林等^[9-10]展开了对自动复叠制冷系统的研究,以 R12/R13 作为混合制冷剂,在 70 L 的低温箱中得到了 218 K 的温度,热力学效率为 11.4%。Luo Ercang 等^[11-14]对混合制冷剂做了大量的研究工作,包括混合制冷剂热物性计算、系统优化和气液相平衡等方面。王国栋等^[15-16]采用以 R22/R23 为混合制冷剂、单级压缩、单级分凝的自动复叠制冷系统,在 4 h 内成功将 150 L 的低温箱内温度降低到 213 K 以下,此后又以 R134a/R23/R14 为混合制冷剂,将冷箱温度降低到 173 K,制冷量为 38 W。此外,还对 R600a/R23^[17]、R600a/R23/R14/R740^[18]、R245fa/R600a/R508B/R14^[19]等混合制冷剂的自复叠系统做了相关实验研究,并对系统进行了改进,分析了系统降温特性、混合物分离汇合特性以及混合物的优化配比等多方面内容。随着人们对全球变暖、温室效应、臭氧层破坏等世界性环境问题的日益关注,制冷行业使用的制冷工质也加快了更新换代的步伐。自复叠系统中使用的制冷剂大多为氯氟烃 (CFCs) 和氢氯氟烃 (HCFCs) 类制冷工质,它们或对大气臭氧层有破坏作用,或具有很强的温室效应,或两者兼有。具有高全球变暖潜能值 (GWP) 和消耗臭氧潜能值 (ODP) 的制冷剂都将被逐步淘汰,新型环保制冷剂将逐步出现。

自复叠制冷系统结构相对简单,但混合制冷剂的工作机理复杂,涉及到很多理论知识,例如工质的分离与混合、混合工质传热、气液相平衡等。其中气液相平衡的研究尤为重要,它是对混合物基本物性的研究,以确定最佳工作状态、最佳配比等,影响整个系统的可靠性及运行效率。已有许多学者对混合制冷剂的气液相平衡进行了实验和模拟研究,但多数集中在近共沸工质,针对适用于多级自复叠系统的强非共沸工质的气液相平衡研究较少。Hu Peng 等^[20-25]对多组混合工质进行了气液相平衡研究并取得了一些相平衡数据,包括 R1234yf/R600a^[20]、R1234yf/R152a^[21]、R1234yf/R161^[22]、R134a/R600a/R1234yf^[23]、R134a/R227ea 和 R143 a/R1234yf^[24],并通过实验数据结合理论模型对相平衡计算中的重要参数——二元相互作用系数 k_{ij} 进行了归纳总结^[25]。J. Lia 等^[26]利用状态方程法对 R125/R134a/R143a 系进行了模拟研究,指出状态方程法能很好的预测混

合物相平衡特性。Gong Maoqiong 等^[27-31]针对含 R290 的混合物进行了相关理论和实验研究。R. Budinsky 等^[32]采用 Gibbs 系综 Monto Carlo (GEMC) 模拟方法对两组混合物 (R134a/R125 和 R134a/R32) 进行了计算,计算结果与文献数据具有较好的一致性,并指出 GEMC 与以热力学为基础的 Wilson 和 UNI-FAC 方法的预测精度相当。Q. N. Ho 等^[33-34]搭建了相关实验台,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实验,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吻合较好。以上学者多以实验的方法对混合物的气液相平衡进行研究。虽然实验方法是获取气液相平衡数据的第一手段,但仅仅通过实验无法取得大量的相平衡数据,因此通过有限的实验数据发展理论模型,提高预测精度,也是获取相平衡数据的重要途径^[35]。

综合考虑各种制冷剂的物性参数,并结合三级自复叠制冷系统的特点和温度范围,本文对适用于三级自复叠制冷系统的 R1234yf/R170/R14 系混合制冷剂的气液相平衡数据进行了模拟计算。其中 R1234yf 是近年来被广泛使用新型制冷剂,且 GWP < 1, ODP = 0, 具有非常短的大气寿命 (0.029 年),被公认为是很有发展前景的环保替代制冷剂。R170 为碳氢制冷剂,是天然工质,同时具备节能与环保的两大优势。R14 的 ODP = 0, 但 GWP 相对较高,虽然不是很理想的选择,但在目前情况下很难找到其对应温度段更好的替代工质。在理论模型的选择方面,超额吉布斯自由能-状态方程 G^E -EoS 是继传统的状态方程法和活度系数法之后预测相平衡的一个新思路,此模型结合了状态方程法和活度系数法在相平衡预测方面的优点,并将极性体系预测能力非常强的活度系数模型直接应用于状态方程法的相平衡预测中。本文基于 PR 状态方程与 WS 混合法则,结合 PSRK (Predictive-Soave-Redlich-Kwong) 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)。利用此模型计算了二元混合制冷剂 R161/R1234yf 及三元混合制冷剂 R32/R125/R134a 的气液相平衡数据,并与相关文献的实验数据进行对比,验证了模型的精确度。在此基础上,对还未见有相平衡实验数据报道的 R1234yf/R170/R14 系混合物进行了模拟计算和分析,并给出了相关的相平衡图。这些相平衡特性对混合物的优化分离及相关自动复叠系统设计及改进都具有指导和借鉴意义。

1 方法及验证

1.1 模型选择

流体介质最基本的平衡物性参数即为压力-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,因而对流体热物性的研究最终可归为对状态方程的获取。其中,两参数的立方型状态方程因其参数少,形式简单,计算精度高而备受研究人员的重视。应用状态方程法预测混合物气液相平衡特性,需要结合合适的混合法则,目前大多数文献中使用的模拟方法为 van der Waals(vdW)法则,但是其在预测非理性体系时的精度并不高。为了克服这一缺陷,采用混合法则结合立方形状态方程及超额吉布斯自由能越来越多的在混合物气液相平衡的预测中使用。目前来看,还没有采用超额吉布斯自由能-状态方程模型(G^E -EoS)对强非共沸的三元混合工质的气液相平衡特性的研究报告。本文利用 PR 状态方程和 WS 混合法则,结合 PSRK 方程中使用的 UNIFAC 活度系数模型,编译了相关模拟程序,对多组二元及三元混

合物的气液相平衡数据进行了计算,并与参考文献数据和美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库进行对比,验证了模型的准确性。在此基础上,对强非共沸工质 R1234yf/R170/R14 系的气液相平衡特性进行了模拟研究。

PR 方程^[36]的形式为:

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

$$a = \frac{0.457\ 235R^2T_c^2}{p_c} [1 + k_\omega (1 - T_r^{0.5})]^2$$
 (2)

$$b = \frac{0.077\ 796\ RT_c}{p_c}$$
 (3)

$$k_\omega = 0.374\ 64 + 1.542\ 26\omega - 0.269\ 92\ \omega^2$$
 (4)

式中:*R* 为气体常数;*a*、*b* 为方程常数;*p* 为压力,MPa;*T* 为温度,K; *T_c* 和 *p_c* 分别为纯工质的临界温度,K 和临界压力,MPa; *T_r* = $\frac{T}{T_c}$ 为对比温度; *k_ω* 是纯工质偏心因子 *ω* 的函数。用于 PR 状态方程中相关系数计算的纯工质基本物性参数列于表 1,数值均取自 NIST 数据库。

表 1 纯工质基本物性参数
Tab.1 Basic physical parameters of pure components

组分	摩尔质量 <i>M</i> /(kg/kmol)	临界温度 <i>T_c</i> /K	临界压力 <i>p_c</i> /MPa	临界比容 <i>v_c</i>	偏心因子 <i>ω</i>	标准沸点 <i>T_b</i> /K
R161	48.06	375.30	5.091	0.003 051	0.217 0	235.6
R32	52.02	351.26	5.782	0.002 647	0.276 9	221.5
R1234yf	114.04	367.85	3.382	0.002 220	0.276 0	243.7
R170	30.07	305.32	4.872	0.004 493	0.099 5	184.6
R134a	102.03	374.21	4.059	0.001 829	0.326 8	247.1
R125	120.02	339.17	3.618	0.001 669	0.305 2	225.1
R14	88.01	227.51	3.750	0.002 125	0.178 5	145.1

WS 混合法则^[37]的基本形式为:

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

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

$$D = \frac{G_y^E}{C^* T} + \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)$$
 (7)

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{(a_i a_j)^{1/2}}{RT} (1 - k_{ij})$$
 (8)

式中:*a_{mix}* 和 *b_{mix}* 是分别为混合工质的引力参数

和斜体积参数; *x_i* 与 *x_j* 为组分 *i* 和 *j* 在液相中的摩尔分数;*a_i*和*b_i*为纯物质状态方程参数; *k_{ij}* 为二元相互作用系数, *k_{ij}* = *k_{ji}*, *k_{ii}* = 0; *G_y^E* 为活度系数法中的超额吉布斯自由能,有 $G_y^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i$; $C^* = \ln (\sqrt{2} - 1) / \sqrt{2}$ 是 PR 方程中的一个常数。

由 PR 方程和 WS 混合规则推导所得逸度系数求解方程为:

$$\ln \varphi_i = \frac{f_1(Z_{\text{mix}} - 1)}{b_{\text{mix}}} - \ln(Z_{\text{mix}} - B) + \frac{f_2 AC}{B}$$
 (9)

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

(10)

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

(11)

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

(12)

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

(13)

活度系数 γ_i 由改进的 PSRK 中使用的 UNIFAC 模型^[38]计算得到:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}$$

(14)

$$\ln \gamma_i^{\text{C}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2}q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j$$

(15)

$$l_j = \frac{Z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1); r_j = \sum_k v_k^j R_k;$$
$$q_j = \sum_k v_k^j Q_k; \phi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j}; \theta_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j}$$

(16)

$$\ln \gamma_i^{\text{R}} = \sum_m v_k^j (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

(17)

式中: $\ln \Gamma_k$ 为 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:

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

(18)

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

(19)

式中: N_i 为混合物 2 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 二元混合物的相互作用系数 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	R161	0.005 0
R1234yf	R170	0.095 3
R1234yf	R14	0.005 1
R134a	R125	0.002 5
R134a	R32	-0.035 0
R170	R14	0.150 4
R32	R125	0.010 0

表 3 混合物文献汇总

Tab. 3 Literature summary for mixtures

混合物体系	参考文献	年份	温度范围 T/K	压力范围 p/MPa
R134a/R32	H. Miyauchi 等 ^[42]	2012	274. 15 ~ 283. 15	0. 056 ~ 0. 461
	G. D. Nicola 等 ^[43]	1998	240 ~ 360	0. 153 ~ 4. 63
	S. Shimawaki 等 ^[44]	2002	263. 15 ~ 293. 15	0. 251 ~ 1. 396
R134a/R125	R. Kato 等 ^[45]	2006	303. 15 ~ 363. 15	0. 92 ~ 4. 83
R32/R125/R134a	M. Nagel 等 ^[46]	1995	205 ~ 354	0. 025 ~ 4. 768
R161/R1234yf	Hu Xiaozhen 等 ^[47]	2017	283. 15 ~ 323. 15	0. 44 ~ 3. 14
	Chen Longxiang 等 ^[22]	2015	283. 15 ~ 323. 15	0. 44 ~ 1. 74

由于 R1234yf/R170/R14 系中各二元体系的气液相平衡数据未见有公开报道, 因而相互作用系数采用 Gong Maoqiong 等^[39-40]拟合的数值。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。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 时, $A_{mk} = 42. 257$, $A_{km} = -7. 474$ 。虽然表 5 中每一个主基团下子基团的 R_k 和 Q_k 的值不等, 但在同一主基团中所有子基团的交互作用系数是相同的, 因而绝大部分的 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^[41]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 4 UNIFAC 模型中的基团相互作用系数 A_{mk} 和 A_{km} ^[41]

Tab. 4 UNIFAC group interaction coefficient A_{mk}
and A_{km} based on mathematical fit^[41]

基团	CH ₂	CF ₂	F
CH ₂	0	42.257	117.766
CF ₂	-7.474	0	218.900
F	1 538.301	16.03	0

表 5 基团体积参数 R_k 和表面积参数 Q_k ^[41]

Tab. 5 Volume and surface area used to fit HFC and HFO
refrigerants phase equilibria parameters^[41]

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	0.000
CF ₂	5	CF ₃	1.406	1.380
	6	CF ₂	1.011	0.920
	7	CF	0.615	0.460
	8	CH ₂ F	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

1.2 模型验证

为验证模型计算精度,本文选取已有文献实验数据的二元混合工质 R161/R1234yf 进行模拟计算,并将模拟结果与文献实验数据和美国国家标准与技术研究院(NIST)制定的 REFPROP9.0 软件数据库进行对比分析,如表 6 所示。

图 1 所示为 R161/R1234yf 系从 283.15 ~ 323.15 K 温度范围内压力与组分关系的对比,其中五角星和圆圈分别为实验测量的露点压力值和泡点压力值,实线和虚线分别为模型计算结果的压力露点线和泡点线。可以看出,实验数据点与计算结果的泡点和露点线吻合较好。图 2 所示为模型计算结果与实验数据的偏差,压力计算结果与实验值的相对误差基本在 ± 1.5% 以内,气相组分质量分数的绝对误差均在 ± 0.02 内,表明模型对二元混合工质气液相平衡特性的预测精度较高,满足实际工程应用的需求。

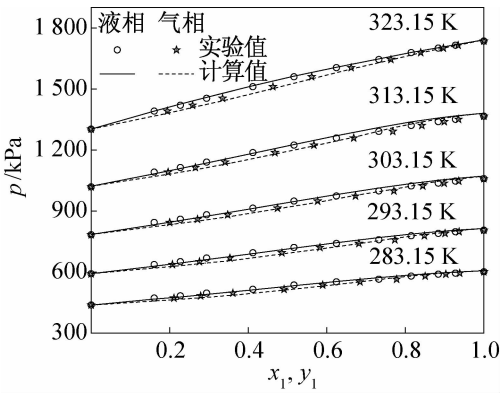


图 1 R161(1)/R1234yf(2) 系计算值与实验值的压力-组分关系

Fig. 1 Pressure-composition relationship between calculated results and experimental data for the R161(1)/R1234yf(2) system

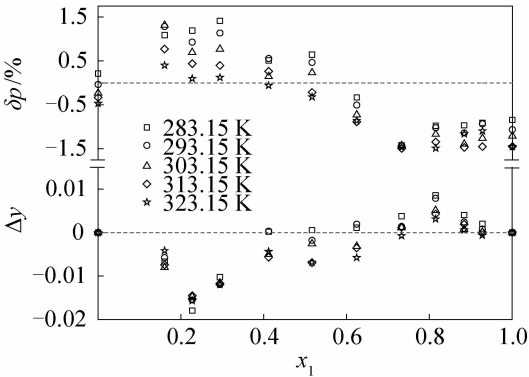


图 2 R161(1)/R1234yf(2) 系计算值与实验值的误差关系

Fig. 2 Deviation between calculated results and experimental data for the R161(1)/R1234yf(2) system

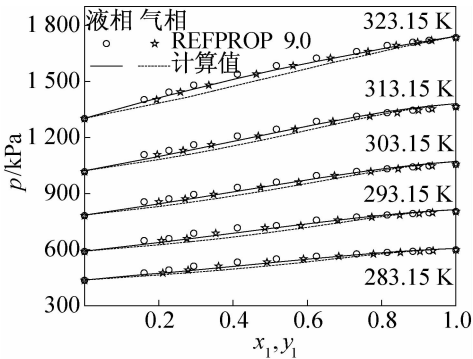


图 3 R161(1)/R1234yf(2) 系计算值与 REFPROP9.0 数据库的压力-组分关系

Fig. 3 Pressure-composition relationship between calculated results and REFPROP9.0 database for the R161(1)/R1234yf(2) system

将模拟结果与 REFPROP9.0 数据库进行对比,如图 3 和图 4 所示。压力计算值与数据库的相对误差都在 ± 5% 以内,气相组分质量分数的绝对误差基

本在 ±0.012 以内,表明模型的计算精度较高。观察图 2 可知,当 R161 的质量分数小于 0.5 时,压力偏差主要表现为正偏差,即实验值大于计算值,而气相组分质量分数主要表现为负偏差,即实验值小于计算值;当 R161 的质量分数大于 0.5 时,变化趋势刚好与上述情况相反。分析其原因如下:1)参考文献本身的测量误差;2)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 k_{ij} 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;3)采用 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型对混合物进行气液相平衡预测时,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,气相逸度的计算还是采用状态方程,而状态方程在预测大分子化合物时比较困难,因而会出现负偏差的情况。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 温度为 283.15 ~ 323.15 K 时 R161(1)/R1234yf(2) 系气液相平衡数据
Tab.6 VLE data for the R161(1)/R1234yf(2) system at 283.15 – 323.15 K

实验数据 ^[22]			PRWS-UNIFAC-PSRK 模型				REFPROP 9.0			
$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$x_{1,\text{exp}}$	$y_{1,\text{exp}}$	$p_{\text{cal}}/\text{kPa}$	$y_{1,\text{cal}}$	$\delta p/\%$	Δy_1	$p_{\text{ref}}/\text{kPa}$	$y_{1,\text{ref}}$	$\delta p/\%_{\text{ref}}$	$\Delta y_{1,\text{ref}}$
T = 283.15 K										
437.9	0.000	0.000	436.98	0.000	0.21	0.000	437.53	0.000	0.13	0.000
472.0	0.161	0.211	466.87	0.218	1.09	-0.007	483.18	0.224	3.38	0.006
482.8	0.227	0.279	477.06	0.297	1.19	-0.018	498.98	0.300	4.39	0.003
496.6	0.294	0.361	489.59	0.371	1.41	-0.010	513.30	0.371	4.62	0.000
514.8	0.412	0.491	512.18	0.491	0.51	0.000	535.28	0.485	4.32	-0.006
536.0	0.517	0.590	532.56	0.589	0.64	0.001	551.94	0.579	3.51	-0.010
551.3	0.625	0.685	553.14	0.684	-0.33	0.001	566.58	0.673	2.37	-0.011
564.4	0.733	0.778	572.44	0.774	-1.42	0.004	578.97	0.765	1.13	-0.009
579.8	0.815	0.851	585.48	0.842	-0.98	0.009	586.95	0.836	0.25	-0.006
589.1	0.884	0.903	594.81	0.899	-0.97	0.004	592.71	0.896	-0.35	-0.003
594.4	0.928	0.939	599.83	0.937	-0.91	0.002	595.95	0.935	-0.65	-0.002
601.2	1.000	1.000	606.27	1.000	-0.84	0.000	600.57	1.000	-0.95	0.000
T = 293.15 K										
591.5	0.000	0.000	591.72	0.000	-0.04	0.000	591.72	0.000	0.00	0.000
636.7	0.161	0.207	628.54	0.213	1.28	-0.006	650.31	0.218	3.35	0.005
650.6	0.227	0.276	644.57	0.291	0.93	-0.016	670.79	0.295	3.91	0.004
668.6	0.294	0.353	661.01	0.365	1.13	-0.012	689.45	0.365	4.13	0.000
694.4	0.412	0.486	690.56	0.485	0.55	0.000	718.26	0.480	3.86	-0.005
720.5	0.517	0.583	717.15	0.584	0.47	-0.002	740.23	0.575	3.12	-0.009
740.2	0.625	0.682	743.94	0.680	-0.51	0.002	759.64	0.670	2.07	-0.010
758.3	0.733	0.773	769.13	0.772	-1.43	0.001	776.16	0.763	0.91	-0.009
778.3	0.815	0.849	786.25	0.841	-1.02	0.008	786.89	0.835	0.08	-0.006
789.6	0.884	0.901	798.62	0.899	-1.14	0.002	794.71	0.895	-0.49	-0.004
797.9	0.928	0.937	805.35	0.936	-0.93	0.001	799.15	0.935	-0.78	-0.001
805.6	1.000	1.000	814.18	1.000	-1.07	0.000	805.55	1.000	-1.07	0.000
T = 303.15 K										
782.9	0.000	0.000	784.7	0.000	-0.23	0.000	783.51	0.000	-0.15	0.000
843.5	0.161	0.200	832.43	0.208	1.31	-0.008	857.34	0.213	2.91	0.005
859.1	0.227	0.271	853.13	0.286	0.70	-0.015	883.41	0.289	3.43	0.003

续表 6

实验数据 ^[22]			PRWS-UNIFAC-PSRK 模型				REFPROP 9.0			
$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$x_{1,\text{exp}}$	$y_{1,\text{exp}}$	$p_{\text{cal}}/\text{kPa}$	$y_{1,\text{cal}}$	$\delta p/\%$	Δy_1	$p_{\text{ref}}/\text{kPa}$	$y_{1,\text{ref}}$	$\delta p/\%_{\text{ref}}$	$\Delta y_{1,\text{ref}}$
881.1	0.294	0.348	874.31	0.359	0.77	-0.012	907.26	0.359	3.63	0.000
913.6	0.412	0.475	912.27	0.480	0.15	-0.005	944.30	0.475	3.39	-0.005
948.5	0.517	0.577	946.32	0.579	0.23	-0.003	972.72	0.571	2.71	-0.008
973.5	0.625	0.673	980.58	0.676	-0.73	-0.003	997.95	0.667	1.74	-0.009
998.6	0.733	0.771	1 012.84	0.770	-1.43	0.001	1 019.50	0.762	0.65	-0.008
1 022.9	0.815	0.845	1 034.89	0.840	-1.17	0.005	1 033.70	0.834	-0.12	-0.006
1 036.5	0.884	0.899	1 050.96	0.898	-1.40	0.001	1 044.00	0.895	-0.67	-0.003
1 046.6	0.928	0.936	1 059.81	0.936	-1.26	0.000	1 049.90	0.934	-0.94	-0.002
1 058.8	1.000	1.000	1 071.62	1.000	-1.21	0.000	1 058.60	1.000	-1.23	0.000
$T=313.15\text{ K}$										
1 018.2	0.000	0.000	1 021.61	0.000	-0.33	0.000	1 018.40	0.000	-0.32	0.000
1 090.9	0.161	0.196	1 082.51	0.203	0.77	-0.007	1 109.90	0.208	2.47	0.005
1 113.7	0.227	0.265	1 108.82	0.280	0.44	-0.015	1 142.60	0.283	2.96	0.003
1 140.2	0.294	0.341	1 135.68	0.353	0.40	-0.012	1 172.60	0.353	3.15	0.000
1 186.8	0.412	0.468	1 183.65	0.474	0.27	-0.006	1 219.40	0.469	2.93	-0.005
1 223.9	0.517	0.567	1 226.56	0.574	-0.22	-0.007	1 255.60	0.567	2.31	-0.007
1 258.5	0.625	0.669	1 269.68	0.672	-0.89	-0.004	1 287.80	0.664	1.41	-0.008
1 291.0	0.733	0.768	1 310.30	0.767	-1.49	0.001	1 315.50	0.760	0.40	-0.007
1 320.4	0.815	0.842	1 338.20	0.838	-1.35	0.004	1 333.70	0.833	-0.34	-0.005
1 339.0	0.884	0.899	1 358.71	0.897	-1.47	0.002	1 347.10	0.895	-0.86	-0.002
1 350.5	0.928	0.936	1 370.12	0.936	-1.45	0.000	1 354.90	0.934	-1.12	-0.002
1 365.8	1.000	1.000	1 385.58	1.000	-1.45	0.000	1 366.20	1.000	-1.42	0.000
$T=323.15\text{ K}$										
1 302.4	0.000	0.000	1 308.52	0.000	-0.47	0.000	1 302.30	0.000	-0.48	0.000
1 390.7	0.161	0.194	1 385.16	0.198	0.40	-0.004	1 414.20	0.202	2.05	0.004
1 419.5	0.227	0.258	1 418.13	0.274	0.10	-0.016	1 454.50	0.277	2.50	0.003
1 453.5	0.294	0.335	1 451.72	0.347	0.12	-0.012	1 491.70	0.347	2.68	0.000
1 510.6	0.412	0.463	1 511.51	0.467	-0.06	-0.004	1 550.20	0.464	2.50	-0.003
1 559.8	0.517	0.562	1 564.81	0.569	-0.32	-0.007	1 595.50	0.562	1.92	-0.007
1 604.5	0.625	0.662	1 618.26	0.668	-0.86	-0.006	1 636.00	0.660	1.08	-0.008
1 644.5	0.733	0.763	1 668.66	0.764	-1.47	-0.001	1 671.00	0.758	0.14	-0.006
1 678.4	0.815	0.839	1 703.41	0.836	-1.49	0.003	1 694.10	0.832	-0.55	-0.004
1 700.4	0.884	0.897	1 720.14	0.896	-1.16	0.001	1 711.20	0.894	-0.52	-0.002
1 714.8	0.928	0.935	1 733.58	0.935	-1.10	-0.001	1 721.10	0.934	-0.73	-0.001
1 735.2	1.000	1.000	1 760.42	1.000	-1.45	0.000	1 735.70	1.000	-1.42	0.000

注:1) $\delta p(\%)=100(p_{\text{exp}}-p_{\text{cal}})/p_{\text{exp}}$;2) $\Delta y_1=y_{1,\text{exp}}-y_{1,\text{cal}}$;3) $\Delta y_{1,\text{ref}}=y_{1,\text{ref}}-y_{1,\text{cal}\circ}$

为了验证模型对三元混合物气液相平衡的预测精度,对三元混合物 R32/R125/R134a 在组分质量配比分别 0.272 1/0.126 8/0.601 1、0.191 0/0.433 2/0.375 8、0.097 6/0.705 7/0.196 7 下的气液相平衡特性进行计算,并与文献[45]的实验数据进行对比,对比结果列于表 7。图 5 所示为压力计算值与实验

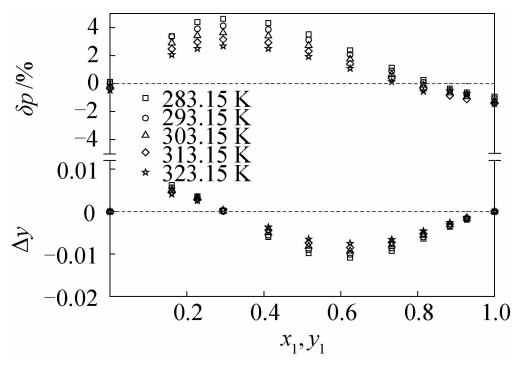


图 4 R161(1)/R1234yf(2) 系计算值与 REFPROP9.0 数据库的误差关系

Fig. 4 Deviation between calculated results and REFPROP9.0 database for the R161(1)/R1234yf(2) system

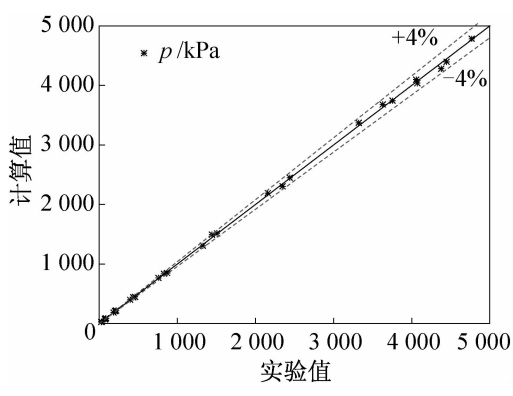


图 5 R32(1)/R125(2)/R134a(3) 系计算值与实验值的压力偏差关系

Fig. 5 Deviation of the pressures between the experimental data and the calculated data for the R32(1)/R125(2)/R134a(3) system

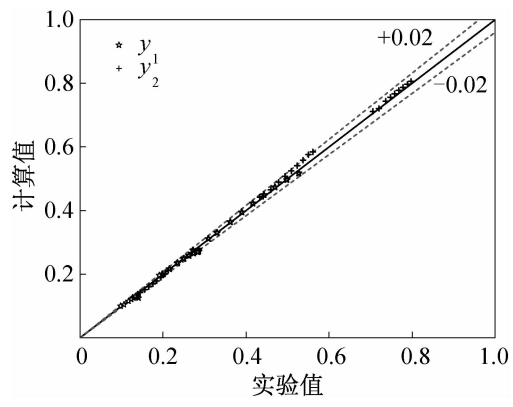


图 6 R32(1)/R125(2)/R134a(3) 系计算值与实验值的组分质量分数偏差关系

Fig. 6 Deviation of the vapor phase mass fraction between the experimental data and the calculated data for the R32(1)/R125(2)/R134a(3) system

与实验值的误差。由图 5 和图 6 可知,气相组分和压力的模拟结果与实验数据的偏差基本在 ± 0.02 和 $\pm 4\%$ 以内,表明模型在预测三元混合物的时候亦具有较高的精度,满足实际工程应用的精度要求。虽然模型具有较好的预测效果,但不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。

2 R1234yf/R170/R14 系等压气液相平衡研究

通过前文对二元混合物 R161/R1234yf 和三元混合物 R32/R125/R134a 的气液相平衡特性的研究,对比计算结果与实验数据,发现计算值与实验值具有很好的一致性。虽然在三元混合物的计算中直接采用二元体系中的相互作用系数,但模拟结果具有很高的可信度,表明模型在预测二元及三元混合制冷剂气液相平衡时具有较好的效果。在此基础上,利用 PRWS-UNIFAC-PSRK 模型对强非共沸工质 R1234yf/R170/R14 系的气液相平衡特性进行模拟研究。

图 7 ~ 图 10 分别为 R1234yf/R170/R14 系在压力为 0.2、0.5、1.5、2.2 MPa 下的三维立体相图,其中靠上一面为露点面。露点面以上部分为气相区;靠下一面为泡点面,泡点面以下部分为液相区;泡点面和露点面之间的区域为气液两相区。从图中可以很直观看到混合物组分、温度、压力及泡露点之间关系,红色越深,表明温度值越高。由于 R1234yf、R170 和

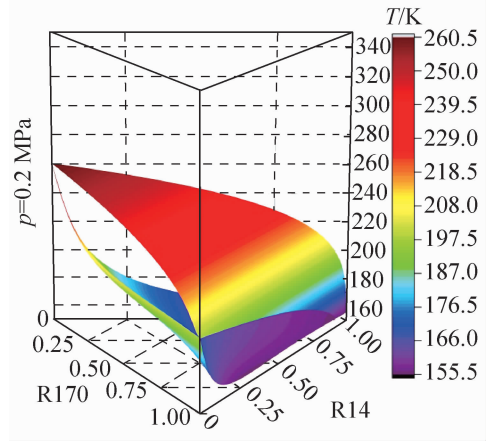


图 7 0.2 MPa 压力下 R1234yf/R170/R14 系的三维立体相图

Fig. 7 Three-dimensional phase equilibria diagrams of R1234yf/R170/R14 ternary system at 0.2 MPa

值的误差关系,图 6 所示为气相组分质量分数计算值

R14 三种制冷剂两两之间互为强非共沸工质,因而可以看到,泡点面与露点面之间的空间很大,即气液两相区范围很大,同时意味着混合物具有很大的滑移温度。通过数据筛选,混合物质量分数比为 0.4/0.2/

0.4 时体系的温度滑移现象最为明显,最大的滑移温度达到 72.5 K。对比图 7 和图 10 可发现,随着系统压力的增大,泡点温度和露点温度也随之上升,且 R1234yf 组分的质量分数越大,泡露点温度也越大。

表 7 R32(1)/R125(2)/R134a(3) 系气液相平衡数据^[45]
Tab. 7 Experimental VLE data and calculated results for the R32(1)/R125(2)/R134a(3)^[45]

T/K	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$y_{1,\text{exp}}$	$y_{2,\text{exp}}$	$y_{1,\text{cal}}$	$y_{2,\text{cal}}$	$p_{\text{cal}}/\text{kPa}$	Δy_1	Δy_2	$\delta p/\%$
$z_1=0.272\ 1; z_2=0.126\ 8; z_3=0.601\ 1$									
205.20	25.96	0.527	0.213	0.513	0.232	26.60	0.014	-0.019	-2.46
223.21	71.93	0.498	0.205	0.494	0.217	69.45	0.004	-0.012	3.44
243.30	183.04	0.470	0.195	0.470	0.202	184.63	-0.000	-0.007	-0.87
263.23	394.67	0.443	0.185	0.448	0.189	398.92	-0.005	-0.004	-1.08
283.23	756.53	0.416	0.175	0.425	0.178	765.88	-0.009	-0.003	-1.24
303.31	1 325.90	0.390	0.166	0.402	0.169	1 307.64	-0.012	-0.003	1.38
323.28	2 157.70	0.362	0.156	0.373	0.158	2 190.14	-0.011	-0.002	-1.50
343.21	3 321.30	0.330	0.145	0.339	0.147	3 370.33	-0.009	-0.002	-1.48
353.19	4 057.20	0.309	0.139	0.316	0.140	4 096.44	-0.007	-0.001	-0.97
361.56	4 768.00	0.272	0.127	0.283	0.134	4 784.12	-0.011	-0.007	-0.34
$z_1=0.191\ 0; z_2=0.433\ 2; z_3=0.375\ 8$									
205.19	29.28	0.307	0.561	0.304	0.572	29.01	0.003	-0.011	0.91
223.17	80.42	0.296	0.550	0.296	0.556	83.25	-0.000	-0.006	-3.52
243.21	202.51	0.284	0.538	0.288	0.540	206.74	-0.004	-0.002	-2.09
263.24	434.86	0.274	0.523	0.279	0.525	440.69	-0.005	-0.002	-1.34
283.24	827.64	0.263	0.509	0.269	0.511	836.96	-0.006	-0.002	-1.13
303.31	1 442.10	0.250	0.494	0.256	0.496	1 492.44	-0.006	-0.002	-3.49
323.49	2 346.70	0.235	0.479	0.242	0.482	2 304.73	-0.007	-0.003	1.79
343.76	3 628.50	0.215	0.459	0.219	0.460	3 679.32	-0.004	-0.001	-1.40
353.12	4 377.10	0.198	0.441	0.202	0.445	4 280.10	-0.004	-0.004	2.22
354.03	4 446.00	0.191	0.433	0.202	0.420	4 396.87	-0.011	0.013	1.11
$z_1=0.097\ 6; z_2=0.705\ 7; z_3=0.196\ 7$									
205.20	31.43	0.141	0.797	0.154	0.786	31.08	-0.013	0.011	1.13
223.17	85.80	0.139	0.789	0.149	0.779	88.47	-0.010	0.010	-3.12
243.23	215.17	0.136	0.778	0.144	0.771	218.14	-0.008	0.007	-1.38
263.19	458.43	0.133	0.768	0.139	0.763	446.49	-0.006	0.005	2.60
283.15	868.42	0.129	0.758	0.134	0.755	848.33	-0.005	0.003	2.31
303.22	1 507.10	0.123	0.748	0.127	0.747	1 513.77	-0.004	0.001	-0.44
323.18	2 438.00	0.117	0.737	0.119	0.737	2 449.18	-0.002	0.000	-0.46
343.18	3 754.10	0.106	0.720	0.106	0.719	3 742.73	0.000	0.001	0.30
347.26	4 072.00	0.098	0.706	0.099	0.708	4 037.43	-0.001	-0.002	0.85

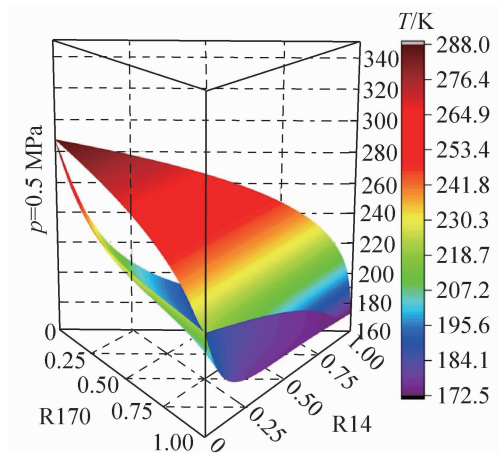


图 8 0.5 MPa 压力下 R1234yf/R170/R14 系的
三维立体相图

Fig. 8 Three-dimensional phase equilibria diagrams of
R1234yf/R170/R14 ternary system at 0.5 MPa

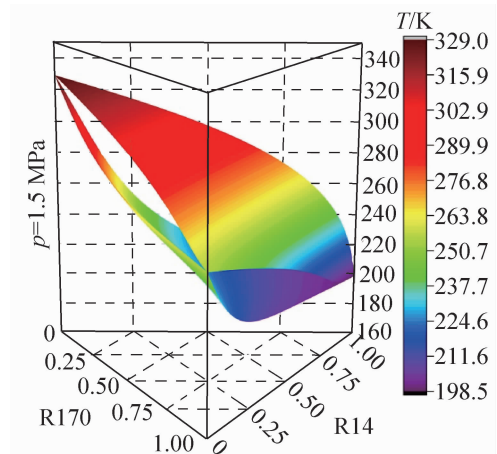


图 9 1.5 MPa 压力下 R1234yf/R170/R14 系的
三维立体相图

Fig. 9 Three-dimensional phase equilibria diagrams of
R1234yf/R170/R14 ternary system at 1.5 MPa

在三级自复叠系统中,每级循环中两组分的标准沸点差值在 40 ~ 80 K 较合适,通过分析 R1234yf/R170/R14 系三维立体相图,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,以提高系统运行效率。但由于还未见有相关实验数据的报道,本文的计算结果还无法进行实验对比验证,只能作为一种预测。未来将会对 R1234yf/R170/R14 系混合物的气液相平衡特性进行实验研究,提供更为准确的气液相平衡数据。

3 结论

本文利用混合工质气液相平衡计算模型 (PRWS-

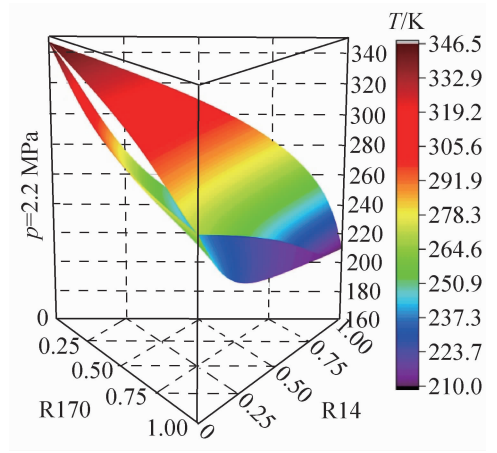


图 10 2.2 MPa 压力下 R1234yf/R170/R14 系的
三维立体相图

Fig. 10 Three-dimensional phase equilibria diagrams of
R1234yf/R170/R14 ternary system at 2.2 MPa

UNIFAC-PSRK)对温度范围 283.15 ~ 323.15 K 和压力范围 0.44 ~ 1.74 MPa 下二元体系 R161/R1234yf, 以及 200 ~ 350 K 温度下三元体系 R32/R125/R134a 的气液相平衡特性进行了研究,并对比了计算结果与参考文献的实验数据。二元混合物 R161/R1234yf 的压力计算值与实验值相对误差基本在 $\pm 1.5\%$ 以内, 气相组分质量分数的绝对误差均在 ± 0.02 内;而三元混合物 R32/R125/R134a 的压力及质量分数偏差则分别在 $\pm 4\%$ 和 ± 0.02 以内,说明模型对二元混合工质气液相平衡特性的预测精度较高,满足实际工程应用的需求。

利用文献已有的相互作用系数,对强非共沸工质 R1234yf/R170/R14 系在 0.2、0.5、1.5、2.2 MPa 下的等压气液相平衡特性进行模拟研究,并构建了相关的三维立体相图。混合物质量分数比为 0.4/0.2/0.4 时体系的温度滑移现象最明显,最大滑移温度达 72.5 K。随着系统压力的增大,泡点温度和露点温度也随之上升,且 R1234yf 组分的质量分数越大,泡点温度和露点温度也越大。模拟结果对相关制冷系统设计及优化有一定的参考价值。采用多参数状态方程及改进活度系数模型,可进一步提高模型的预测精度。

参考文献

[1] 芮胜军. 带两路旁通的三级自动复叠制冷系统实验研究 [D]. 上海:上海理工大学,2014. (RUI Shengjun. Experimental study on three stage cascade refrigeration system with two bypass [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2014.)

[2] RUHEMANN M. The separation of gases [M]. 2nd ed.

- London: Oxford University Press, 1949.
- [3] KLEEMENKO A P. One-flow cascade cycle [C]//Proceedings of 10th International Congress of Refrigeration. Copenhagen, 1959.
- [4] FUDERER A. Compression process for refrigeration; US3203194[P]. 1965-08-31.
- [5] LITTLE W A, SAPOZHNIKOV I. Low cost cryocoolers for cryoelectronics[J]. Cryocooler, 1997, 9: 509-513.
- [6] NAYAK H G, VENKATARATHNAM G. Performance of an auto refrigerant cascade refrigerator operating in gas refrigerant supply (GRS) mode with nitrogen hydrocarbon and argon-hydrocarbon refrigerants[J]. Cryogenics, 2009, 49(7): 350-359.
- [7] NARASIMHAN N L, VENKATARATHNAM G. Effect of mixture composition and hardware on the performance of a single stage JT refrigerator[J]. Cryogenics, 2011, 51(8): 446-451.
- [8] REDDY K R, MURTHY S S, VENKATARATHNAM G. Relationship between the cool down characteristics of J-T refrigerators and mixture composition [J]. Cryogenics, 2010, 50(6/7): 421-425.
- [9] 李文林. 混合制冷剂的研究与发展[J]. 流体工程, 1986, 15(4): 60-64. (LI Wenlin. Research and development of mixed refrigerants[J]. Fluid Machinery, 1986, 15(4): 60-64.)
- [10] 李文林, 华小龙. 混合工质制冷循环的试验研究[J]. 流体工程, 1987, 9(5): 49-54. (LI Wenlin, HUA Xiaolong. Experimental study on refrigeration cycle of mixed refrigerant[J]. Fluid Machinery, 1987, 9(5): 49-54.)
- [11] LUO Ercang, GONG Maoqiong, ZHOU Yuan, et al. Experimental investigation of a mixed refrigerant T-T cryocooler operating from 30 to 60 K[J]. Advanced in Cryogenic Engineering, 2000, 45: 315-322.
- [12] WU J F, GONG M Q, LIU J L, et al. A new type mixture refrigeration auto-cascade cycle with partial condensation and separation reflux exchanger and its preliminary experimental test[J]. Advances in Cryogenic Engineering, 2002, 47: 887-892.
- [13] GONG Maoqiong, WU Jianfeng, LUO Ercang, et al. Further development of the mixture refrigeration cycle with a dephlegmation separator[J]. Cryocoolers, 2003, 12: 603-608.
- [14] GONG Maoqiong, WU Jianfeng, LUO Ercang, et al. Study of the single-stage mixed-gases refrigeration cycle for cooling temperature-distributed heat loads [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2004, 43(1): 31-41.
- [15] 王国栋. 非共沸制冷剂自复叠制冷系统特性及应用研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2004. (WANG Guodong. Study on the characteristics and application of non azeotropic refrigerant auto cascade refrigeration system[D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2002.)
- [16] 陆向阳. 三级自动复叠制冷循环的实验研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2002. (LU Xiangyang. Experimental study on three stage auto cascade refrigeration cycle [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2004.)
- [17] 荆磊. R600a/R23 自动复叠制冷系统及其应用[D]. 上海: 上海理工大学, 2006. (JING Lei. Auto cascade refrigeration system and application of R600a/R23 [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2006.)
- [18] 刘红绍. 单级自动复叠制冷系统的实验研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2008. (LIU Hongshao. Experimental study on single stage auto cascade refrigeration system [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2008.)
- [19] 朱军韬, 张华. 混合工质 Linde-Hampson 制冷系统的实验研究[J]. 制冷学报, 2012, 33(2): 18-23. (ZHU Juntao, ZHANG Hua. The experimental research on refrigerant mixtures of a Linde-Hampson refrigeration system [J]. Journal of Refrigeration, 2012, 33(2): 18-23.)
- [20] 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.
- [21] 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: 1-4.
- [22] CHEN Longxiang, HU Peng, ZHU Wanbao, et al. Vapor-liquid equilibria of fluoroethane (HFC-161) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 392: 19-23.
- [23] 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.
- [24] HU Peng, CHEN Longxiang, CHEN Zeshao. Vapor-liquid equilibria for the 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea) and 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) systems [J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 360: 293-297.
- [25] 胡芑, 高敬轩, 陈龙祥, 等. PR 方程结合 vdW 混合法则推算二元及三元 HFC/HC 混合工质汽液相平衡性质

- [J]. 化工学报, 2012, 63(2):350-355. (HU Peng, GAO Jingxuan, CHEN Longxiang, et al. Prediction of vapor-liquid equilibria for binary and ternary HFC/HC mixtures using PR equation of state and vdW mixing rule[J]. CIESC Journal, 2012, 63(2):350-355.)
- [26] LIA J, TILLNER-ROTHB R, SATOA H, et al. Equation of state for hydrofluorocarbon refrigerant mixtures of HFC-125/143a, HFC-125/134a, HFC-134a/143a and HFC-125/134a/143a[J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 161(2):225-239.
- [27] GONG Maoqiong, ZHAO Yanxing, DONG Xueqiang. Measurements of isothermal (vapor + liquid) equilibria for the (propane + cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene) system at temperatures from (253.150 to 293.150)K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016, 98:319-323.
- [28] GONG Maoqiong, GUO Hao, DONG Xueqiang. (Vapor + liquid) phase equilibria measurements for {trifluoriodomethane (R131I) + propane (R290)} from T = (258.150 to 283.150) K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 79:167-170.
- [29] 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.
- [30] JU M, YUN Y, SHIN M S, et al. (Vapour + liquid) equilibria of the {trifluoromethane (HFC-23) + propane} and {trifluoromethane (HFC-23) + n-butane} systems[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41(12):1339-1342.
- [31] 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 equilibrium properties of new binary mixture refrigerant (R290 + R227ea)[J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(5):94-100.)
- [32] 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.
- [33] HO Q N, YOO K S, LEE B G. Measurement of vapor-liquid equilibria for the binary mixture of propylene (R1270) + propane (R290)[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 245(1):63-70.
- [34] 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.
- [35] 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: China Science and Technology Press, 2014.)
- [36] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15(1):59-64.
- [37] WONG D S H, SANDLER S. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state[J]. Aiche Journal, 1992, 38(5):671-680.
- [38] ORBEY H, SANDLER S I. Modelling vapour-liquid equilibria: cubic equation of state and their mixing rules[J]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [39] ZHANG Haiyang, GONG Maoqiong, LI Huiya, et al. A simple model for temperature-independent kij of the PR-vdW model for mixtures containing HCs, HFCs, PFCs, HFOs, CO₂, RE170 and R131I[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 425:374-384.
- [40] ZHAO Yanxing, GONG Maoqiong, DONG Xueqiang, et al. Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 425:72-83.
- [41] 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.)
- [42] 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, 47:1-5.
- [43] NICOLA G D, GIULIANI G, PASSERINIG, 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.
- [44] 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.
- [45] KATO R, NISHIUMI H. Vapor-liquid equilibria and critical loci of binary and ternary systems composed of CH₂F₂, C₂HF₅ and C₂H₂F₄[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 249:140-146.
- [46] 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.

[47] 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.

通信作者简介

秦延斌,男,博士研究生,上海理工大学制冷剂低温工程研究

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.