

文章编号:0253-4339(2023)01-0035-08

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2023.01.035

# 低 GWP 制冷剂/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]工质对的压缩辅助吸收式 制冷循环性能分析

贾秀璨 路程 王晓坡 何茂刚

(西安交通大学能源与动力工程学院 热流科学与工程教育部重点实验室 西安 710049)

**摘要** 本文对 5 种低 GWP 制冷剂/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]工质对在单效压缩辅助吸收式系统中的性能进行了研究。研究的制冷剂包括碳氢(HC)制冷剂 R290 和 R600a, 氢氟烯烃(HFO)制冷剂 R1234yf, R1234ze(E) 和 R1233zd(E)。使用 NRTL 模型对 5 种工质对的气液相平衡数据进行了关联,并验证了压缩辅助系统相比于传统单效系统的性能提升水平,在此基础上分析了发生温度和吸收温度对 5 种工质对的 COP、焓效率及循环倍率的影响。结果表明:在吸收器入口设置压缩机能显著提升系统 COP。5 种工质对中,R290/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]的性能最优,而 R1233zd(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]最差,COP 和焓效率的最大差值分别可达 0.277 4 和 0.224 5。当发生温度提升时,5 种工质对的 COP 和焓效率均存在峰值,而循环倍率均不断降低。当吸收温度提升时,5 种工质对的 COP 和焓效率均不断降低,而循环倍率均不断升高。

**关键词** 制冷剂;离子液体;吸收式制冷;性能分析

中图分类号:TB61<sup>+</sup>1;TB61<sup>+</sup>6

文献标识码:A

## Performance Analysis of Compression-assisted Absorption Refrigeration Cycles Using Low GWP Refrigerant/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] Working Pairs

Jia Xiucan Lu Cheng Wang Xiaopo He Maogang

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

**Abstract** This study investigates the performances of five low GWP (Global Warming Potential) refrigerant/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] working pairs in the compression-assisted single-effect absorption system. The studied refrigerants include hydrocarbon (HC) R290 and R600a, hydrofluoro-olefin (HFO) R1234yf, R1234ze(E), and R1233zd(E). The NRTL model was utilized to correlate the vapor-liquid equilibrium data of five working pairs, and the performance improvement of the compression-assisted absorption system was verified against the traditional single-effect absorption system. Based on this, the effects of the generation and absorption temperatures on COP, exergy efficiency, and circulation ratio of five working pairs were analyzed. The results show that the implementation of a compressor in front of the absorber may significantly increase the COP of the system. Of the five working pairs, R290/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] exhibited the best performance; while R1233zd(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] had the worst performance, and the maximum differences in the COP and exergic efficiency were 0.277 4 and 0.224 5, respectively. As the generation temperature increased, the COP and exergy efficiency of all working pairs had maximum values, whereas the circulation ratios decreased monotonically. As the absorption temperature increased, the COP and exergy efficiency of all working pairs decreased, whereas the circulation ratios increased.

**Keywords** refrigerant; ionic liquid; absorption refrigeration; performance analysis

离子液体又称室温熔融盐,是一种由有机或无机阴离子和有机阳离子组成的新型化合物,在许多领域均得到广泛研究<sup>[1-2]</sup>。离子液体具有许多优越的物化性能,如良好的热稳定性、低可燃性、低熔点和高沸点等。在制冷领域,吸收式制冷因其可利用工业余热

和废热等低品位热源而得到越来越多的关注<sup>[3]</sup>。近年来,离子液体被提出作为吸收制冷循环中的吸收剂,以克服传统工质对 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>O/LiBr 具有的分离困难、毒性高、易腐蚀和易结晶等缺点<sup>[4]</sup>。此外,离子液体作为吸收剂时可展现出一些特殊优点,

例如,离子液体的低比热容可降低工质对的焓值,进而可降低发生器的热负荷并提高循环效率,而其低沸点和低饱和蒸气压有助于提高制冷剂分离纯度等<sup>[5]</sup>。

在众多离子液体中,磷基离子液体相比于其他种类的离子液体具有更好的热稳定性和化学稳定性。此外,由于生成速度较快,使磷基离子液体具有更高的工业生产效率 and 更低的合成成本<sup>[6]</sup>。上述优点表明磷基离子液体在吸收式制冷中具有应用潜力。在吸收式制冷系统中,制冷剂在吸收剂中的溶解度是十分重要的热物理性质<sup>[7]</sup>。已有学者对不同制冷剂在磷基离子液体中的溶剂特性进行了研究。J. M. M. V. Sousa 等<sup>[8]</sup>测量了 288~308 K 范围内 3 种 HFC 制冷剂(R41、R32、R23)在 4 种磷基离子液体([P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]、[P<sub>4,4,4,1</sub>][ClSO<sub>4</sub>]、[P<sub>4,4,4,2</sub>][(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]和[P<sub>6,6,6,14</sub>][Tf<sub>2</sub>N])中的溶解度。Sun Yanjun 等<sup>[9]</sup>研究了 283.15~343.15 K 范围内 R1234yf 在[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]中的溶解度,并采用非随机双液(NRTL)模型对实验数据进行了关联。Sun Yanjun 等<sup>[10]</sup>测量了 278.15~348.15 K 范围内两种 HC 制冷剂(R600a 和 R290)在[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]中的溶解度,并计算了溶解焓、熵和吉布斯能。Jiang Tao 等<sup>[11]</sup>研究了[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]对两种 HFO 制冷剂(R1234ze(E)和 R1233zd(E))的吸收特性,发现 NRTL 模型比 Krichevsky-Ilinskays 方程对溶解度的预测精度更好。虽然许多学者对磷基离子液体中制冷剂的相平衡性质进行了研究,但对其在吸收式制冷循环中的性能研究甚少。Sun Yanjun 等<sup>[9]</sup>分析了 R1234yf/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]工质对的热力学性能。

随着臭氧消耗和全球变暖问题的加剧<sup>[12]</sup>,《蒙特利尔议定书》基加利修正案<sup>[13]</sup>规定:具有较高全球变暖潜能值(Global Warming Potential, GWP)的 HFC 制冷剂将在未来受到限制和替代。而在 HFC 制冷剂的替代物中,碳氢(HC)制冷剂和氢氟烯烃(HFO)制冷剂具有 ODP(ozone depletion potential)为零、GWP 低和制冷能力强等优点<sup>[14]</sup>,被认为是最具有潜力的两类新型环保制冷剂。本文结合文献中发表的 2 种 HC 制冷剂(R290 和 R600a)和 3 种 HFO 制冷剂(R1234yf、R1234ze(E)和 R1233zd(E))在磷基离子液体[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]中的溶解度实验数据,对 5 种工质对在压缩辅助吸收式制冷循环中的热力学性能进行分析,研究发生温度和压缩机压比变化对 COP、焓效率及循环倍率的影响。

## 1 热力学模型

### 1.1 制冷剂/离子液体物性计算模型

采用非随机双液(NRTL)模型对 Sun Yanjun 等<sup>[9-11]</sup>研究的 R290、R600a、R1234yf、R1234ze(E)和 R1233zd(E)共 5 种制冷剂与[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]的气液相平衡实验数据进行了回归。制冷剂和离子液体的物性参数如表 1 所示。

表 1 制冷剂和离子液体的物性参数

Tab.1 Physical parameters of refrigerants and ionic liquid

工质	CAS No.	摩尔质量/(g/mol)
R290	74-98-6	44.10
R600a	75-28-5	58.12
R1234yf	754-12-1	114.04
R1234ze(E)	1645-83-6	114.04
R1233zd(E)	102687-65-0	130.50
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	258864-54-9	519.32

对于制冷剂/离子液体的混合物,气液平衡的基本关联式为<sup>[15]</sup>:

$$\gamma_1 x_1 p_1^s = \zeta_1 \gamma_1 p \quad (1)$$

式中: $\gamma_1$ 为制冷剂的气相摩尔分数,由于离子液体的蒸气压非常低,因此假设 $\gamma_1$ 为 1; $x_1$ 为制冷剂的液相摩尔分数; $p_1^s$ 为制冷剂的饱和蒸气压,MPa; $p$ 为混合物的平衡压力,MPa; $\gamma_1$ 为制冷剂的活度系数; $\zeta_1$ 为修正系数,可由式(2)计算:

$$\zeta_1 = \exp\left[\frac{(B_1 - v_1)(p - p_1^s)}{RT}\right] \quad (2)$$

式中: $T$ 为混合物温度,K; $B_1$ 为制冷剂的第二维里系数,m<sup>3</sup>/mol; $v_1$ 为制冷剂的饱和液相摩尔体积,m<sup>3</sup>/mol; $R$ 为通用气体常数, $R=8.3145\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。5 种制冷剂的  $B_1$ 、 $p_1^s$  和  $v_1$  数值均由 Refprop 9.1 软件计算得到。

式(1)中制冷剂的活度系数计算方法如下<sup>[16]</sup>:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \left[ \frac{\exp(-\alpha \tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha \tau_{21})} \right]^2 + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha \tau_{12})]^2} \right\} \quad (3)$$

式中: $x_2$ 为离子液体的液相摩尔分数; $\tau_{12}$ 和 $\tau_{21}$ 为二元交互作用参数,通过式(4)和式(5)计算:

$$\tau_{12} = \tau_{12,0} + \tau_{12,1}(T - 273.15) + \tau_{12,2}(T - 273.15)^2 \quad (4)$$

$$\tau_{21} = \tau_{21,0} + \tau_{21,1}(T - 273.15) + \tau_{21,2}(T -$$

273.15)<sup>2</sup> (5)

式中： $\alpha$ 、 $\tau_{21,0}$ 、 $\tau_{21,1}$ 、 $\tau_{21,2}$ 、 $\tau_{12,0}$ 、 $\tau_{12,1}$  和  $\tau_{12,2}$  为通过文献实验数据关联得到的参数，5 种工质对的计算结果如表 2 所示。图 1 对比了通过 NRTL 模型回归得到的 5 种工质对的制冷剂液相摩尔分数与实验数据的偏差分布。R290、R600a、R1234yf、

R1234ze(E) 和 R1233zd(E) 与 [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 组成的工质对的绝对平均偏差分别为 0.688%、1.370%、0.691%、0.492% 和 1.470%，最大相对偏差分别为 5.37%、7.15%、5.35%、2.06% 和 3.46%。结果表明，NRTL 模型的回归结果与实验结果吻合良好。

表 2 五种制冷剂/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]工质对的 NRTL 模型参数  
Tab.2 NRTL model parameters for five refrigerant/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] working pairs

工质对	$\alpha$	$\tau_{21,0}$	$\tau_{21,1}$	$\tau_{21,2}$	$\tau_{12,0}$	$\tau_{12,1}$	$\tau_{12,2}$
R290+[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	0.282	-0.247	-0.010 9	9.69×10 <sup>-5</sup>	14.05	-0.010 7	4.18×10 <sup>-4</sup>
R600a+[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	0.396	-0.133	-0.000 6	-9.24×10 <sup>-6</sup>	6.29	0.090 6	-7.03×10 <sup>-4</sup>
R1234yf+[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	0.311	-0.629	-0.022 9	1.45×10 <sup>-4</sup>	10.31	-0.103 8	1.68×10 <sup>-4</sup>
R1234ze(E)+[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	0.024	-1.782	0.015 7	-9.00×10 <sup>-5</sup>	267.53	0.271 6	-1.62×10 <sup>-3</sup>
R1233zd(E)+[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	0.103	-1.294	0.014 3	-5.46×10 <sup>-5</sup>	22.64	0.377 0	2.84×10 <sup>-4</sup>

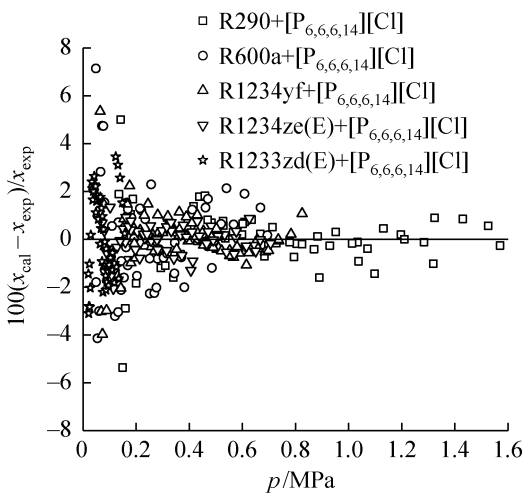


图 1 五种工质对的相平衡计算值与实验值偏差

Fig.1 Deviations between calculated and experimental phase equilibrium values for five working pairs

通过制冷剂的液相摩尔分数，可以计算得到其在溶液中的质量分数  $w$ ：

$$w_1 = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + x_2 M_2} \quad (6)$$

式中： $M_1$  和  $M_2$  分别为制冷剂和离子液体的摩尔质量，g/mol。制冷剂/离子液体混合物的摩尔焓  $H$  通过式(7)计算：

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + H^E \quad (7)$$

式中： $H_1$  为制冷剂的液相摩尔焓，kJ/mol； $H^E$  为混合物的过量摩尔焓<sup>[17]</sup>，kJ/mol； $H_2$  为离子液体的摩尔焓，kJ/mol。 $H_2$  通过式(8)计算：

$$H_2 = \int_{T_0}^T c_{p,2} dT + M_2 h_0 \quad (8)$$

式中： $T_0$  为参考温度， $T_0 = 273.15$  K； $h_0$  为参考温度下的质量比焓，根据国际制冷学会的标准， $h_0 = 200$  kJ/kg； $c_{p,2}$  为离子液体的摩尔比热容，可根据如下关于温度的函数进行计算：

$$c_{p,2} = D + ET + FT^2 \quad (9)$$

式中： $D$ 、 $E$  和  $F$  均为通过实验数据拟合得到的参数。基于 A. F. Ferreira 等<sup>[18]</sup> 报道的实验数据，可拟合得到 [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的摩尔比热容计算参数，如表 3 所示。

表 3 [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的摩尔比热容计算参数  
Tab.3 Parameters for calculation of molar specific heat capacity of [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]

参数	数值
$D/(J/(K \cdot mol))$	623.9
$E/(J/(K^2 \cdot mol))$	0.108 7
$F/(J/(K^3 \cdot mol))$	0.001 499

制冷剂/离子液体二元混合物的过量摩尔焓  $H^E$  通过式(10)计算：

$$H^E = -RT^2 \left[ x_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{p,x} + x_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{p,x} \right] \quad (10)$$

式中： $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  分别为通过 NRTL 模型计算得到的制冷剂和离子液体的活度系数。

## 1.2 吸收式制冷循环模型

图 2 所示为单效式和压缩辅助式吸收式制冷系统的工作原理。图中虚线管线中流动浓溶液，点线管线中流动稀溶液，实线管线中流动制冷剂。相比于单效循环，在压缩辅助循环中，从蒸发器出来的制冷剂

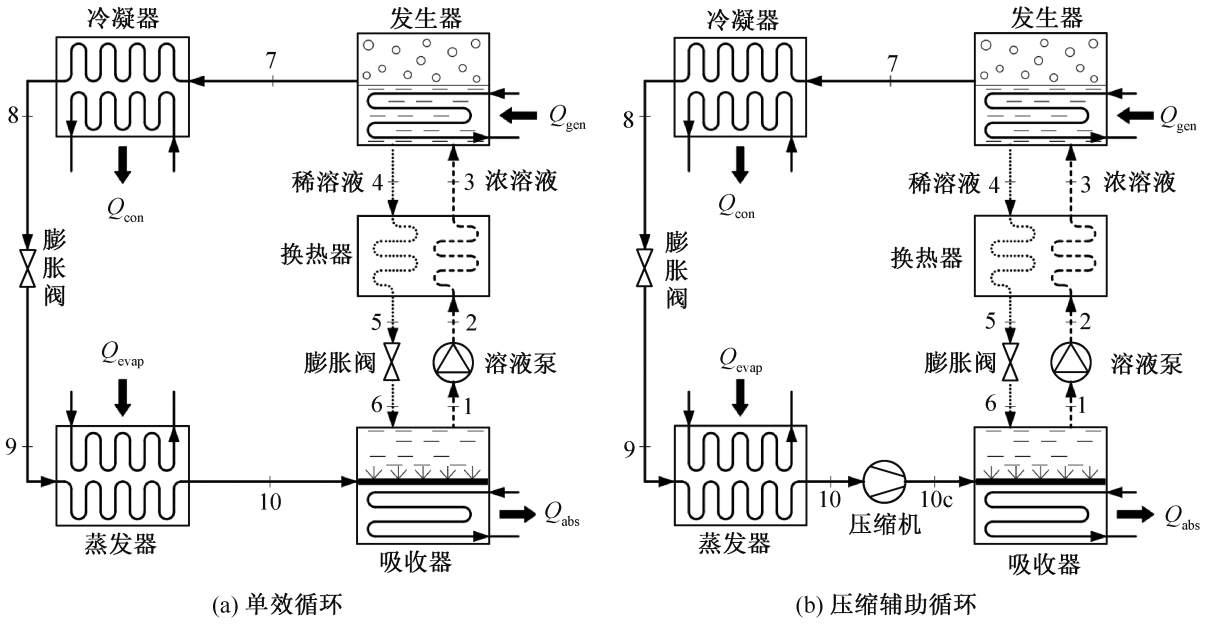


图 2 吸收式制冷循环结构

Fig.2 Structures of absorption refrigeration cycles

蒸气在进入吸收器之前经由压缩机加压,以提升吸收压力和浓溶液浓度,可以提升发生器析出的制冷剂量和系统的制冷量,进而提高系统性能。

系统的性能分析基于质量和能量守恒定律,在分析过程中,提出如下假设:1)发生器出口溶液和吸收器出口溶液均为饱和态;2)系统无压损和热损失;3)节流过程前后焓值均不变;4)蒸发器入口无过冷度,出口无过热度;5)压缩机的压缩过程为等熵过程。图 3 所示为冷凝温度和蒸发温度分别为 303.15 K 和 278.15 K 时以制冷剂 R290 为例的节流-压缩过程压焓图,其中状态点 10-10c 表示压缩过程。如图 3 所示,压缩机入口的制冷剂为饱和气态,其焓值等于蒸发器的出口焓;而压缩机出口的制冷剂处于过热蒸气态,通过出口压力和焓值可以反推得到出口温度,结合出口温度和压力值,可计算得到对应的压缩机出口焓值。

在上述假设的基础上,各部件的质能守恒如下。

对于发生器:

$$Q_{gen} = h_4(a - 1)\dot{m}_r + h_7\dot{m}_r - h_3a\dot{m}_r \quad (11)$$

对于冷凝器:

$$Q_{cond} = h_7\dot{m}_r - h_8\dot{m}_r \quad (12)$$

对于蒸发器:

$$Q_{evap} = h_{10}\dot{m}_r - h_9\dot{m}_r \quad (13)$$

对于吸收器:

$$Q_{abs} = h_{10c}\dot{m}_r + h_6(a - 1)\dot{m}_r - h_1a\dot{m}_r \quad (14)$$

对于溶液泵,泵功耗:

$$W_{sp} = a\dot{m}_r(h_2 - h_1) \quad (15)$$

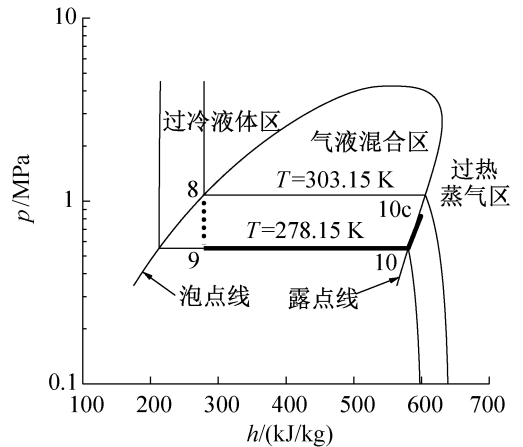


图 3 R290 的节流-压缩过程压焓图

Fig.3 Pressure-enthalpy diagram for the throttling-compression process of R290

压缩机功耗:

$$W_{compr} = \dot{m}_r h_{10c} - \dot{m}_r h_{10} \quad (16)$$

换热器的换热量:

$$Q_{she} = (a - 1)\dot{m}_r(h_4 - h_5) = \dot{m}_r a(h_3 - h_2) \quad (17)$$

式中:  $Q$  为各部件的热负荷, kJ/s;  $W$  为溶液泵和压缩机的功耗, kJ/s;  $h$  为各状态点的质量比焓, kJ/kg;  $\dot{m}_r$  为制冷剂的质量流量, kg/s;  $a$  为循环倍率, 即进入发生器内的浓溶液质量流量与发生器析出的制冷剂蒸气质量流量之比。计算过程中, 换热器的效率设为 0.8<sup>[19]</sup>。循环倍率可通过式 (18) 计算:

$$a = \frac{1 - w_w}{w_s - w_w} \quad (18)$$

式中:  $w_w$  和  $w_s$  分别为稀溶液和浓溶液中制冷剂的质量分数。

压缩辅助循环的 COP 定义为:

$$COP = \frac{Q_{evap}}{Q_{gen} + W_{pump} + \frac{W_{compr}}{\eta_{elec}}} \quad (19)$$

式中:  $\eta_{elec}$  为压缩机的电效率, 本文取 0.38。

压缩辅助循环的焓效率 ECOP 定义为:

$$ECOP = \frac{\left(\frac{T_{ref}}{T_{evap}} - 1\right) Q_{evap}}{\left(1 - \frac{T_{ref}}{T_{gen}}\right) Q_{gen} + W_{pump} + W_{compr}} \quad (20)$$

式中:  $T_{ref}$  为参考环境温度, 取为 298.15 K。

## 2 结果与讨论

为验证压缩辅助循环相比于传统单效循环对系统性能的提升能力, 首先以 R1234ze(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]工质对为样本, 分析在不同发生温度下单效循环和压缩辅助循环的 COP, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 在吸收器入口增设压缩机增压后, 系统 COP 大幅提升。这是因为在设定的吸收温度下, 吸收器出口的浓溶液中制冷剂的摩尔分数随吸收压力的升高而增大。而在循环的离子液体量不变的条件下, 吸收器工作压力的提升可以提高浓溶液中携带的制冷剂量和发生器中解析出的循环制冷剂量, 有效提升蒸发器的制冷量和系统的整体性能。

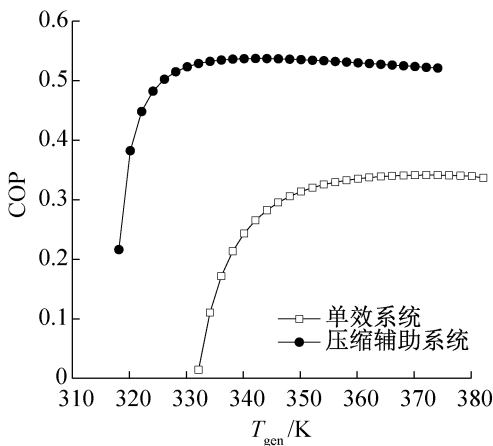


图 4 R1234ze(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl]工质对在两循环中的性能对比

Fig.4 Performance comparison for two cycles using R1234ze(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] working pair

## 2.1 发生温度对系统性能的影响

在对压缩辅助系统的性能水平进行验证基础上, 在冷凝温度为 303.15 K、蒸发温度为 278.15 K、吸收温度为 303.15 K、压缩机压比为 1.5 的工况下, 分析发生温度  $T_{gen}$  的升高对 5 种工质对的 COP、焓效率及循环倍率的影响, 结果如图 5~图 7 所示。

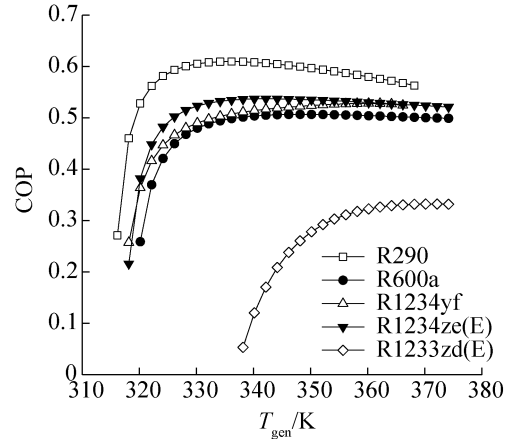


图 5 发生温度对 5 种工质对 COP 的影响

Fig.5 Effect of generation temperature on COP for five working pairs

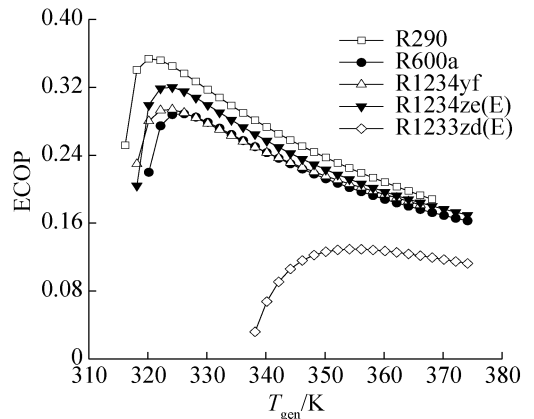


图 6 发生温度对 5 种工质对 ECOP 的影响

Fig.6 Effect of generation temperature on ECOP for five working pairs

由图 5 和图 6 可知, 随着  $T_{gen}$  的增加, COP 和焓效率均先急剧增加, 达到峰值后缓慢下降。这是因为  $T_{gen}$  较低时, 随着温度的升高, 稀溶液浓度显著降低, 从而导致发生器析出的制冷剂蒸气量和系统制冷量的增加; 当  $T_{gen}$  升至一定水平和制冷量增至一定程度时,  $T_{gen}$  升高引起发生器热负荷增加起主导作用, 导致了 COP 和焓效率的下降。5 种工质对中, R290/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的 COP 和焓效率最高 (COP 和焓效率峰值分别为 0.609 8 和 0.353 8), 而 R1233zd(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的最低 (COP 和焓效率峰值分别为

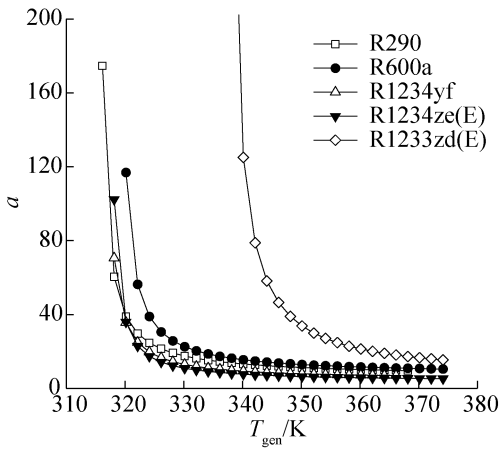


图 7 发生温度对 5 种工质对循环倍率的影响

Fig.7 Effect of generation temperature on circulation ratios for five working pairs

0.332 4 和 0.129 3)。

每种工质对均存在一个最低发生温度,当温度低于该值时,浓溶液中制冷剂浓度将小于稀溶液,系统将无法正常工作。其中,R1233zd(E)的最低发生温度最高( $T_{gen, min} = 338.15 \text{ K}$ ),R290的最低发生温度最低( $T_{gen, min} = 316.15 \text{ K}$ )。在工业过程中,高、中和低温余热分别指温度高于  $673.15 \text{ K}$ 、 $373.15 \sim 673.15 \text{ K}$  和低于  $373.15 \text{ K}$  的热能,其中工业废水常携带温度低于  $313.15 \text{ K}$  的能量<sup>[20]</sup>,因此 5 种工质对均能在较宽的温度范围内利用低温工业余热。

由图 7 可知,随着  $T_{gen}$  升高,5 种工质对的循环倍率均先急剧下降,后缓慢趋于一个稳定值。这是因为当  $T_{gen}$  较低时,升高  $T_{gen}$  会显著降低稀溶液中的制冷剂浓度,从而大幅增加循环制冷剂量。当稀溶液的浓度降至一定程度时,制冷剂的溶解度随  $T_{gen}$  增加的影响逐渐变小,从而导致循环倍率趋于稳定。在 5 种工质对中,R1233zd(E)/[ $P_{6,6,6,14}$ ][Cl]的循环倍率最高,意味着该工质对工作投入单位质量的吸收剂时析出的制冷剂量最小,同时需要更高成本的离子液体。R1234ze(E)/[ $P_{6,6,6,14}$ ][Cl]的循环倍率最低,这与 R1234ze(E)相比于其他 4 种制冷剂在 [ $P_{6,6,6,14}$ ][Cl]中有更大的溶解度有关。

## 2.2 吸收温度对系统性能的影响

结合工业实际,本文将吸收温度  $T_{abs}$  设定为环境冷却水的温度,即  $303.15 \sim 323.15 \text{ K}$ ,并分析了该温度范围内 5 种工质对的 COP、焓效率及循环倍率随  $T_{abs}$  的变化规律,结果如图 8~图 10 所示。

由图 8 和图 9 可知,对于 5 种工质对, $T_{abs}$  的提升均导致 COP 和焓效率不断下降。这是由于当系统中

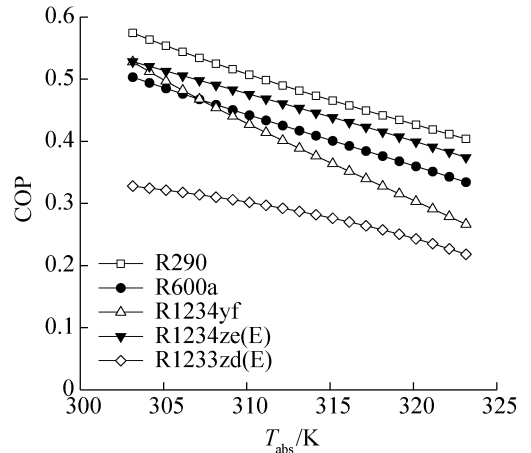


图 8 吸收温度对 5 种工质对 COP 的影响

Fig.8 Effect of absorption temperature on COP for five working pairs

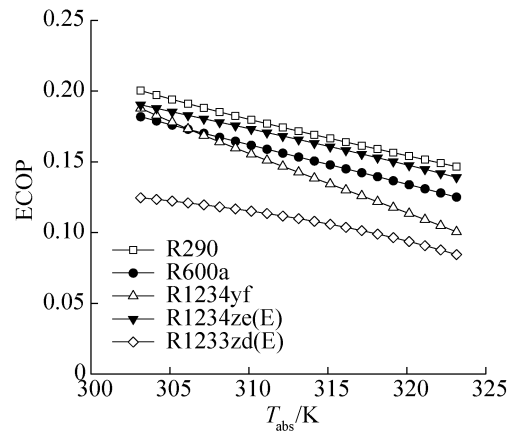


图 9 吸收温度对 5 种工质对 ECOP 的影响

Fig.9 Effect of absorption temperature on ECOP for five working pairs

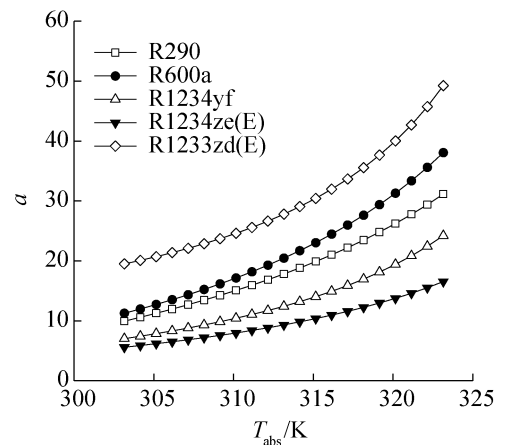


图 10 吸收温度对 5 种工质对循环倍率的影响

Fig.10 Effect of absorption temperature on circulation ratios for five working pairs

流动的离子液体量不变时, $T_{abs}$  升高会使浓溶液中制

冷剂的浓度降低,导致发生器中析出的制冷剂量的减少和系统的制冷量减少,出现整体性能水平降低的现象。因此,为了节约吸收剂用量和提升系统运行的经济性,实际生产中  $T_{\text{abs}}$  不宜设置过高。此外,与 2.1 节中  $T_{\text{gen}}$  的影响规律相似,R290/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的 COP 和焓效率仍最高(最大值分别为 0.574 3 和 0.200 4),而 R1233zd(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的仍最低(最大值分别为 0.327 9 和 0.124 6)。

由图 10 可知,随着  $T_{\text{abs}}$  的升高,5 种工质对的循环倍率均不断升高。前文提及,这是由于浓溶液中携带的制冷剂量随  $T_{\text{abs}}$  的提高而降低所致。此外,R1233zd(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的循环倍率仍保持最高,而 R1234ze(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的循环倍率仍保持最低。

### 3 结论

本文对 R290、R600a、R1234yf、R1234ze(E) 和 R1233zd(E) 等 5 种低 GWP 制冷剂与磷基离子液体 [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 组合的 5 种工质对在吸收式系统中的性能展开了研究。基于传统单效循环提出了压缩辅助式循环,并以 R1234ze(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 为例验证了该系统的性能水平,在此基础上分析了发生温度和吸收温度变化对 5 种工质对的 COP、焓效率和循环倍率的影响。得到如下结论:

1) 压缩辅助系统相比于单效系统的 COP 显著更高。5 种工质对中,R290/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的 COP 和焓效率最高,而 R1233zd(E)/[P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] 的 COP 和焓效率最低,两种工质对的 COP 和焓效率差值最大分别可达 0.277 4 和 0.224 5。

2) 当发生温度提升时,5 种工质对的 COP 和焓效率均存在峰值,而循环倍率不断降低。当吸收温度提升时,5 种工质对的 COP 和焓效率均不断降低,而循环倍率不断升高。

#### 参考文献

[1] BARHDADI R, COURTINARD C, NÉDÉLEC J Y, et al. Room-temperature ionic liquids as new solvents for organic electrosynthesis. The first examples of direct or nickel-catalysed electroreductive coupling involving organic halides [J]. *Chemical Communications*, 2003(12): 1434–1435.

[2] DUPONT J, CONSORTI C S, SPENCER J. Room temperature molten salts; Neoteric “green” solvents for chemical reactions and processes[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2000, 11(4): 337–344.

[3] CHAUHAN P R, KAUSHIK S C, TYAGI S K. Current status and technological advancements in adsorption refrigeration systems: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 154: 111808.

[4] WANG K, ABDELAZIZ O, KISARI P, et al. State-of-the-art review on crystallization control technologies for water/LiBr absorption heat pumps [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2011, 34(6): 1325–1337.

[5] ZHENG Danxing, DONG Li, HUANG Weijia, et al. A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 37: 47–68.

[6] KHAZALPOUR S, YARIE M, KIANPOUR E, et al. Applications of phosphonium-based ionic liquids in chemical processes [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2020, 17(8): 1775–1917.

[7] SUN Jian, FU Lin, ZHANG Shigang. A review of working fluids of absorption cycles [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(4): 1899–1906.

[8] SOUSA J M M V, GRANJO J F O, QUEIMADA A J, et al. Solubility of hydrofluorocarbons in phosphonium-based ionic liquids: Experimental and modelling study [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, 79: 184–191.

[9] SUN Yanjun, DI Gaolei, WANG Jian, et al. Gaseous solubility and thermodynamic performance of absorption system using R1234yf/IL working pairs [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 172: 115161.

[10] SUN Yanjun, WANG Jian, WEI Qiming, et al. Solubility for propane and isobutane in [P<sub>66614</sub>]Cl from 278.15 to 348.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66(3): 1273–1279.

[11] JIANG Tao, MENG Xiangzhao, SUN Yanjun, et al. Absorption behavior for R1234ze(E) and R1233zd(E) in [P<sub>66614</sub>][Cl] as working fluids in absorption refrigeration systems [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2021, 131: 178–185.

[12] ABAS N, KALAIR A R, KHAN N, et al. Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 90: 557–569.

[13] BIRMPILI T. Montreal Protocol at 30: The governance structure, the evolution, and the Kigali Amendment [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2018, 350(7): 425–431.

[14] YADAV S, LIU J, KIM S C. A comprehensive study on 21st-century refrigerants-R290 and R1234yf: A review [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 182: 121947.

[15] NESS H C V. *Classical thermodynamics of non-electrolyte solution* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1964.

[16] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures [J]. *AIChE*

Journal, 1968, 14(1): 135–144.

- [17] PRIVAT R, JAUBERT J N. Discussion around the paradigm of ideal mixtures with emphasis on the definition of the property changes on mixing[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 82: 319–333.
- [18] FERREIRA A F, SIMÕES P N, FERREIRA A G M. Quaternary phosphonium-based ionic liquids: Thermal stability and heat capacity of the liquid phase[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 45(1): 16–27.
- [19] AYOU D S, BRUNO J C, CORONAS A. Integration of a mechanical and thermal compressor booster in combined absorption power and refrigeration cycles [J]. *Energy*, 2017, 135: 327–341.
- [20] JOUHARA H, KHORDEHGAH N, ALMAHMOUD S, et

al. Waste heat recovery technologies and applications[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018, 6: 268–289.

#### 通信作者简介

王晓坡,男,教授,西安交通大学能源与动力工程学院,18092396792,E-mail:wangxp@xjtu.edu.cn。研究方向:制冷剂物性,制冷循环分析。

#### About the corresponding author

Wang Xiaopo, male, professor, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, +86 18092396792, E-mail:wangxp@xjtu.edu.cn. Research fields: properties of refrigerant, refrigeration cycle analysis.

(上接第 23 页)

#### 通信作者简介

代宝民,男,副教授,天津商业大学机械工程学院,13803003983,E-mail:dbm@tjcu.edu.cn。研究方向:环境友好工质制冷热泵系统优化节能,新能源多能互补系统。

#### About the corresponding author

Dai Baomin, male, associate professor, School of Mechanical En-

gineering, Tianjin University of Commerce, +86 13803003983, E-mail:dbm@tjcu.edu.cn. Research fields: environmental friendly working fluid refrigeration and heat pump system optimization and energy saving, multi-energy integration system based on renewable energy.