

HFC 混合物二元交互作用系数的关联与推算*

陈建新, 陈则韶, 胡 芑

(中国科学技术大学热科学和能源工程系, 安徽合肥 230027)

摘要:结合 Peng-Robinson (PR) 方程与已有的实验数据对氢氟烃混合物(HFCs)二元混合工质进行了气液平衡计算, 关联得到相关体系的二元交互作用系数. 在此基础上建立了二元混合物交互作用系数的推算模型, 该模型能近似给出多种 HFC 任意二元混合的交互作用系数, 由此交互作用系数计算的气液平衡压力误差一般在 2% 内, 能满足工程需要.

关键词:混合物; 气液平衡; 交互作用系数; 状态方程

中图分类号:TK123 **文献标识码:**A

The calculation of interaction parameters for the binary HFC mixtures

CHEN Jian-xin, CHEN Ze-shao, HU Peng

(Dept. of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: The calculation of vapor-liquid equilibria for binary mixtures was performed by Peng-Robinson (PR) equation and the HFCs experimental data from the references, and some correlative binary interaction parameters were obtained. Then a theoretical calculated model was set up about the interaction parameters of binary mixtures. Using the model, random binary interaction parameters of manifold HFC refrigerants can be calculated without requirement of the experimental data, and the deviation of pressure that was calculated by these theoretical binary interaction parameters is below 2%. The accuracy can meet the requirements of engineering applications.

Key words: mixture; vapor-liquid equilibria; interaction parameters; equation of state

0 引言

氢氟烃混合物(HFCs)作为 CFCs 和 HCFCs 类制冷剂的理想替代物, 其热力性质的研究日益引起人们的重视. 特别是 1997 年以来, HFC 混合物的研究对象已有了较大的扩展, 如丙烷族氢氟烃作为混合物组分的研究.

气液相平衡性质与 PVT_x 性质一样, 是混合工质最基本的热力性质, 同时气液相平衡性质也是混

合工质研究的难点之一. 近年对氢氟烃混合物的气液相平衡性质的研究已经取得了较大的进展, 拥有了相对数量的实验数据, 并且对部分二元、三元混合物进行了理论关联^[1~3]. 但是对氢氟烃混合物(HFCs)甚至整个混合物领域的理论研究相对匮乏. 这样既无法对混合性质进行合理的解释, 也不利于制冷剂的工程应用.

本文结合 Peng-Robinson (PR) 方程与已有的实验数据对氢氟烃混合物(HFCs)二元混合工质进

* 收稿日期: 2005-11-15; 修回日期: 2006-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(50336020)资助.

作者简介: 陈建新, 男, 1979 年生, 博士生. 研究方向: 混合工质的推算新方法研究及 PVT 测试. E-mail: cjx5010@ustc.edu

通讯作者: 陈则韶, 博士/教授. E-mail: zschen@ustc.edu.cn

行了气液平衡计算研究,关联得到相关体系的二元交互作用系数,并在此基础上建立了二元混合物交互作用系数的推算模型,给出了多种 HFC 任意二元混合物的交互作用系数。

1 气液平衡计算

1.1 状态方程与混合规则

计算混合物的气液相平衡可使用的方程较多,比如立方型方程就有 VDW 方程、R-K 方程、R-K-S 方程、P-R 方程,其他的还有 B-W-R 方程、M-H 方程等,我们采用较高精度和通用性的 PR 方程^[4]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}, \quad (1)$$

$$\text{其中, } a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T),$$

$$\alpha(T) = [1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2,$$

$$T_r = T/T_c, b = 0.07780RT_c/P_c,$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2.$$

临界参数和偏心因子采用文献[5]中提供的数据.混合规则选用常数混合法,对于混合物 PR 状态方程的两参数 a_m, b_m ,我们采用下式计算:

$$a_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij}, \quad (2)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2}; \quad (3)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^2 x_i b_i. \quad (4)$$

其中, k_{ij} 是二元交互作用系数, $k_{11} = k_{22} = 0, k_{ij} = k_{ji}$, k_{ij} 可由已有数据最优化回归得到。

本文对 k_{ij} 的优化过程如下:先由温度 T 和液相组分摩尔分数 x_i 计算二元混合工质的平衡压力 p_{cal} ,此计算使用了各组分在气相的逸度与在液相的逸度相等的计算公式^[6]:

$$f_i^v = f_i^l, \quad (5)$$

$$\sum_i x_i \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} - 1 = 0, \quad (6)$$

$$\sum_i y_i \frac{\phi_i^v}{\phi_i^l} - 1 = 0; \quad (7)$$

再与实验平衡压力 p_{exp} 比较,使得目标函数(式(8))最小,即可求得交互作用系数 k_{ij} 。

$$\text{Obj} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{p_{\text{cal}} - p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}} \right|. \quad (8)$$

1.2 HFC 二元混合物的交互作用系数

通过对已有实验数据的 20 多种二元混合工质的关联,我们得到了它们之间的二元交互作用系数,

见表 1. 这些工质主要是甲烷、乙烷、丙烷的氟代物。

表 1 HFC 二元混合工质的交互作用系数、压力偏差和气相摩尔分数的偏差

Tab. 1 The interaction parameters of binary HFC mixtures, the deviation of pressure and vapor mole fraction

| 混合物 | 实验点 ^[7~9] | k_{ij} | AAD _p | δ_y |
|------------------|----------------------|----------|------------------|------------|
| HFC23-HFC32 | 16 | -0.0027 | 0.68 | 0.0068 |
| HFC23-HFC125 | 19 | 0.0032 | 0.50 | 0.0044 |
| HFC23-HFC134a | 14 | 0.0081 | 1.12 | 0.0064 |
| HFC23-HFC143a | 16 | -0.0022 | 0.86 | 0.0051 |
| HFC23-HFC152a | 16 | -0.019 | 1.25 | 0.0066 |
| HFC23-HFC227ea | 16 | 0.0234 | 2.03 | 0.0060 |
| HFC32-HFC125 | 25 | 0.0022 | 0.28 | 0.0042 |
| HFC32-HFC134a | 22 | 0.0042 | 0.39 | 0.0097 |
| HFC32-HFC143a | 48 | 0.0169 | 0.43 | 0.0057 |
| HFC32-HFC152a | 14 | 0.0166 | 1.61 | 0.0073 |
| HFC32-HFC227ea | 16 | 0.0225 | 1.31 | 0.0059 |
| HFC32-HFC236ea | 25 | -0.0155 | 0.56 | 0.0045 |
| HFC32-HFC236fa | 15 | -0.0032 | 0.64 | 0.0054 |
| HFC125-HFC134a | 25 | 0.0017 | 0.43 | 0.0044 |
| HFC125-HFC143a | 12 | 0.0005 | 0.32 | 0.0046 |
| HFC125-HFC152a | 6 | -0.0193 | 0.54 | 0.0085 |
| HFC125-HFC236ea | 23 | 0.0174 | 1.65 | 0.0083 |
| HFC125-HFC236fa | 14 | 0.0220 | 1.44 | 0.0095 |
| HFC134a-HFC152a | 13 | -0.0044 | 0.82 | 0.0065 |
| HFC134a-HFC227ea | 31 | 0.0091 | 0.64 | 0.0068 |
| HFC134a-HFC236fa | 15 | -0.0021 | 0.30 | 0.0037 |
| HFC134a-HFC245fa | 25 | 0.0063 | 0.52 | 0.0033 |
| HFC143a-HFC134a | 42 | -0.0014 | 0.46 | 0.0070 |
| HFC143a-HFC152a | 25 | 0.0102 | 0.68 | 0.0059 |
| HFC143a-HFC236fa | 21 | -0.0009 | 1.15 | 0.0085 |
| HFC152a-HFC227ea | 16 | -0.0085 | 0.63 | 0.0075 |

$$\text{注: AAD}_p = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{p_{\text{cal}} - p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}} \right|, \delta_y = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N |y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}|$$

2 二元交互作用系数的推算

2.1 推算模型

本文将二元混合工质的交互作用系数看作混合物中两种工质的制约因子之和,此制约因子定义为 k_i ,那么就有任意两种工质间的交互作用系数:

$$k_{ij} = \frac{k_i + k_j}{2}, k_{ii} = k_i. \quad (9)$$

首先将表 1 中的 10 种 HFC 工质(HFC23,

HFC32, HFC125, HFC134a, HFC143a, HFC152a, HFC227ea, HFC236ea, HFC236fa, HFC245fa) 由 1~10 依次编号, 然后利用式(9)建立关于 k_1 到 k_{10} 十个未知变量的 20 多个线性方程. 对于此超定方程组, 我们采用最小二乘法求解, 得到方程组的最小二乘解 k_i , 见表 2.

表 2 10 种 HFC 纯工质 k_i 值

Tab. 2 The k_i value of ten kinds of HFC refrigerants

| 序号 | 纯工质 | k_i | 序号 | 纯工质 | k_i |
|----|----------|----------|----|-----------|----------|
| 1 | HFC-23 | -0.001 9 | 6 | HFC-152a | -0.016 9 |
| 2 | HFC-32 | 0.008 3 | 7 | HFC-227ea | 0.024 9 |
| 3 | HFC-125 | 0.008 2 | 8 | HFC-236ea | -0.007 1 |
| 4 | HFC-134a | 0.000 0 | 9 | HFC-236fa | 0.000 0 |
| 5 | HFC-143a | 0.008 0 | 10 | HFC-245fa | 0.012 0 |

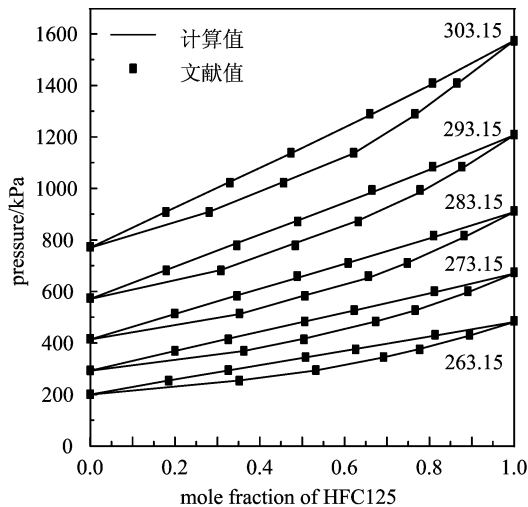
2.2 交互作用系数的推算

利用式(9)和表2我们可以计算得到表2中的

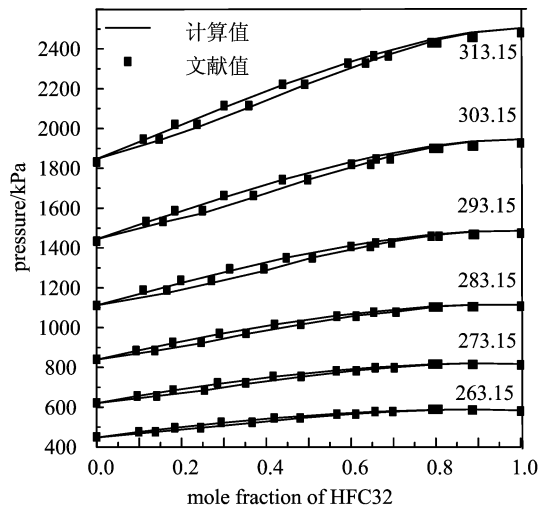
表 3 推算的 45 个二元交互作用系数

Tab. 3 The calculated 45 binary interaction parameters

| | HFC23 | HFC32 | HFC125 | HFC134a | HFC143a | HFC152a | HFC227ea | HFC236ea | HFC236fa |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| HFC32 | 0.003 2 | | | | | | | | |
| HFC125 | 0.003 2 | 0.008 3 | | | | | | | |
| HFC134a | -0.001 0 | 0.004 1 | 0.004 2 | | | | | | |
| HFC143a | 0.003 0 | 0.008 1 | 0.008 1 | 0.004 0 | | | | | |
| HFC152a | -0.009 4 | -0.004 3 | -0.004 3 | -0.008 5 | -0.004 5 | | | | |
| HFC227ea | 0.011 5 | 0.016 6 | 0.016 6 | 0.012 5 | 0.016 5 | 0.004 0 | | | |
| HFC236ea | -0.004 5 | 0.000 6 | 0.000 6 | -0.003 5 | 0.000 5 | -0.012 0 | 0.008 9 | | |
| HFC236fa | -0.001 0 | 0.004 2 | 0.004 2 | 0.000 0 | 0.004 0 | -0.008 4 | 0.012 5 | -0.003 5 | |
| HFC245fa | 0.005 0 | 0.010 1 | 0.010 1 | 0.006 0 | 0.010 0 | -0.002 5 | 0.018 5 | 0.002 5 | 0.006 0 |



(a) HFC125/134a



(b) HFC32/143a

图 1 HFC125/134a 和 HFC32/143a 气液平衡计算结果

Fig. 1 The calculated results of HFC125/134a and HFC32/143a in vapor-liquid equilibria

10 种 HFC 工质之间的 45 种二元交互作用系数, 见表 3. 从表 3 可看出, 推算得到的所有二元交互作用系数基本符合 HFC/HFCs 类二元混合物 k_{ij} 值的特性. 比较其中存在气液平衡实验数据的二元混合物, 大部分混合物的推算 k_{ij} 值与其关联值符合. 个别混合物的推算交互作用系数值与其关联值相对偏离较大, 但是由于 HFC 混合物本身的交互作用系数绝对值很小, 故对气液平衡计算影响也不大.

2.3 气液平衡分析

图 1、2 分别给出了 HFC125/134a 和 HFC32/143a 气液平衡计算结果和误差. 可以看出本文推算方法的计算结果与实验数据吻合很好, 能够充分再现共沸和非共沸等类型的 HFC/HFCs 类二元混合物的气液平衡数据; 使用推算的二元交互作用系数进行气液平衡计算的偏差大部分在 2% 内, 个别点在 3%, 能够满足工程使用需要.

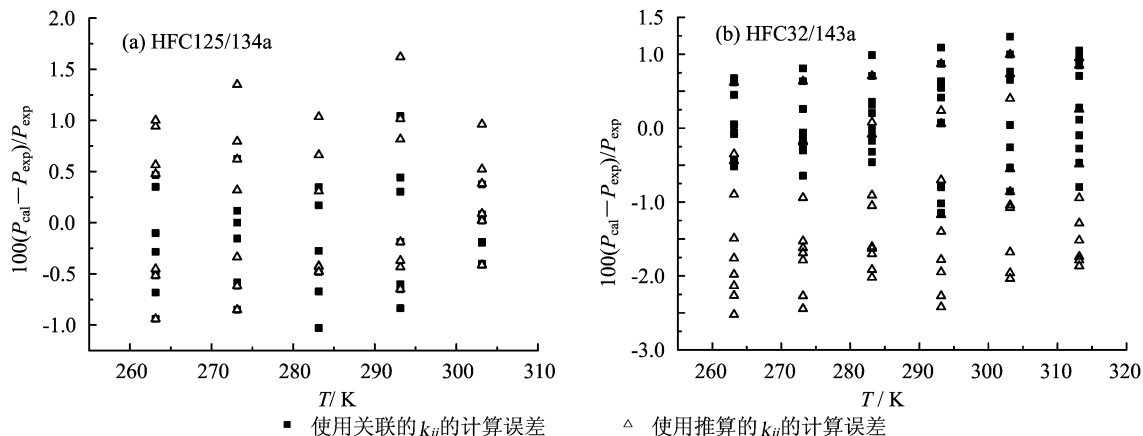


图 2 HFC125/134a 和 HFC32/143a 气液平衡压力计算误差

Fig. 2 The error of calculated pressure of HFC125/134a and HFC32/143a in vapor-liquid equilibria

3 结论

本文利用已有的实验数据,并结合 PR 方程与常数混合规则对氢氟烃混合物(HFCs)二元混合工质进行了气液平衡计算,关联得到 20 多种二元混合物的二元交互作用系数;在此基础上建立了二元混合物交互作用系数的推算模型,该模型能近似给出多种 HFC(主要包括: HFC23, HFC32, HFC125, HFC134a, HFC143a, HFC152a, HFC227ea, HFC236ea, HFC236fa, HFC245fa)任意二元混合的交互作用系数;并利用此交互作用系数计算了气液平衡压力,其误差大部分在 2% 内,个别点在 3%,基本满足工程需要。

本文的方法和模型还能适用于更广泛的制冷工质领域,特别是氢氟烃(HFC)和烷烃(HC)的二元混合物(HFC/HCs)。HFC/HCs 的交互作用系数在它的气液平衡计算中占有更重要的地位,因此将本文的方法和模型推广到 HFC/HCs 二元混合物的气液平衡计算将更具意义。

参考文献(References)

[1] Lim J S, Park JY, Lee B G. Vapor-liquid equilibria of CFC alternative refrigerant mixtures: trifluoromethane (HFC-23) + difluoromethane (HFC-32), trifluoromethane (HFC-23) + pentafluoroethane (HFC-125), and pentafluoroethane (HFC-125) + 1, 1-difluoroethane (HFC-152a) [J]. Int. J. Thermophysics, 2000, 21(6): 1 339-1 349.

[2] Bobbo S, Fedele L, Scattolini M. Vapor-liquid equilibrium measurements and correlation of the binary refrigerant mixtures difluoromethane (HFC-32) + 1, 1, 1, 2,

3, 3-hexafluoro-propane (HFC-236ea) and pentafluoroethane (HFC-125) + 1, 1, 1, 2, 3, 3-hexafluoropropane (HFC-236ea) at 288. 6, 303. 2, and 318. 2 K [J]. Int. J. Thermophysics, 2000, 21(3): 781-791.

[3] Higashi Y. Vapor-liquid equilibrium, coexistence curve, and critical locus for pentafluoroethane + 1, 1, 1-trifluoroethane (R125/R143a) [J]. J. Chem. Eng. Data, 1999, 44: 333-337.

[4] Peng D Y, Robinson D B. A new two-constant equation of state [J]. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976, 15: 59-64.

[5] McLinden M O, Klein S A, Lemmon E W, et al. Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database, REFPROP V. 6. 01 [R]. Gaithersburg, MD: NIST, 1998.

[6] 童景山, 李敬. 流体热物理性质的计算 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1982: 183-184.

[7] DUAN Yuan-yuan, WANG Zhong-wei. Progress on VLE measurements of hydrofluorocarbon mixtures [J]. Fluid Machinery, 2004, 32(2): 28-30.

段远源, 王忠伟. 氢氟烃混合物气液相平衡研究进展 [J]. 流体机械, 2004, 32(2): 28-30.

[8] Park J Y, Lim J S, Lee B G. Phase equilibria of CFC alternative refrigerant mixtures: 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-heptafluoropropane (HFC-227ea) + difluoromethane (HFC-32), +1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a), and +1, 1-difluoroethane (HFC-152a) [J]. International Journal of Thermophysics, 2001, 22(3): 901-917.

[9] Tillner-Roth R. An experimental study of the thermodynamic properties of the refrigerant mixture: [1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (R134a) + 1, 1-difluoroethane (R152a)] [J]. J. Chem. Thermodyn., 1993, 25: 1 419-1 441.