

烯烃制冷剂统计缔合流体理论状态方程参数优化

张钰婧, 田俊辉, 王晓坡

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了精确标注带有极性特征的氢氟烯烃(HFOs)类制冷剂的热力学性质,通过引入显式极性项对原始基于可变范围米氏势的统计缔合流体理论(SAFT-VR-Mie)状态方程进行改进。以10种HFOs制冷剂为研究对象,基于饱和蒸气压、饱和液相密度、饱和气相密度实验数据,通过非线性回归方法确定了改进方程的分子特征参数。利用改进方程计算了制冷剂的饱和蒸气压、饱和液相密度、饱和气相密度、蒸发焓、比定压热容、声速等热力学参数,计算值与实验数据的总体平均绝对偏差分别为0.48%、0.94%、0.06%、2.24%、3.78%和0.26%。以R1234yf和R1234ze(E)两种制冷剂为研究对象,比较了改进的SAFT-VR-Mie方程和原始SAFT-VR-Mie方程的计算精度。实验结果表明,除比定压热容外,改进方程对各热力学性质的预测精度均高于原始方程。应用改进方程对5种HFOs二元混合物的气液相平衡性质进行预测。结果表明,即使在不考虑二元交互参数($k_{ij}=0$)的情况下,改进的SAFT-VR-Mie方程对气液平衡的预测精度均高于Refprop软件计算结果。

关键词: 统计缔合流体理论;氢氟烯烃;极性项;热力学性质

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202509013 **文章编号:** 0253-987X(2025)09-0132-10

Parameter Optimization of the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State for Olefin Refrigerants

ZHANG Yujing, TIAN Junhui, WANG Xiaopo

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To accurately characterize the thermodynamic properties of hydrofluoroolefin (HFO) refrigerants with polar characteristics, this study enhances the original Statistical Associating Fluid Theory equation of state based on variable-range Mie potential (SAFT-VR-Mie) by incorporating an explicit polar term. Using experimental data of saturated vapor pressure, saturated liquid density, and saturated vapor density for ten HFO refrigerants, the molecular characteristic parameters of the modified equation through nonlinear regression are determined. The improved equation is employed to calculate various physical properties, including saturated vapor pressure, saturated liquid density, saturated vapor density, enthalpy of vaporization, isobaric heat capacity, and speed of sound. The overall average absolute deviations between calculated and experimental values are 0.48%, 0.94%, 0.06%, 2.24%, 3.78%, and 0.26%, respectively. A comparative analysis between the modified and original SAFT-VR-Mie equations is conducted for R1234yf and R1234ze(E) refrigerants. Results demonstrate that the modified

收稿日期: 2025-02-15。 作者简介: 张钰婧(2000—),女,硕士生;王晓坡(通信作者),男,教授,博士生导师。

基金

项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFE0210200)。

网络出版时间: 2025-04-01

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20250331.1714.011>

equation achieves superior prediction accuracy for all thermodynamic properties except isobaric heat capacity. Furthermore, when applied to predict vapor-liquid equilibrium properties of five HFO binary mixtures, the modified SAFT-VR-Mie equation outperforms Refprop software calculations even without considering binary interaction parameters ($k_{ij}=0$).

Keywords: statistical associating fluid theory; hydrofluoroolefins; polar term; thermodynamic property

为了保护环境和减少温室气体排放,具有较高全球变暖潜能值(GWP)的氢氟碳化物(HFCs)制冷剂已成为一系列环境法规要求逐步淘汰的目标。氢氟烯烃(HFOs)和氢氯氟烯烃(HCFOs)因具有优良的热力学特性、低 GWP、零臭氧消耗潜能(ODP)、良好的化学稳定性等,受到了越来越多的关注^[1-2]。

制冷剂的热力学性质,例如密度、比定压热容和声速等在工业应用中具有至关重要的价值,其数值通常可以通过实验直接测量或使用状态方程(EoS)计算得到。相比于实验测量昂贵、耗时等问题,对状态方程的研究一直受到国内外学者的青睐。除了经典的立方型状态方程外,基于统计缔合流体理论(SAFT)^[3]的状态方程以其具有一定的理论基础、良好的预测和外推能力等优势,得到了国内外学者的关注^[4-8]。到目前为止,已经发展出多个不同形式的 SAFT 方程。由于流体二阶导数热力学性质与分子间排斥作用有关,而基于可变范围米氏势的统计缔合流体理论(SAFT-VR-Mie)状态方程通过引入具有可变排斥项的 Mie 势能函数,能够对单体间的排斥作用进行准确建模,因此该方程在描述二阶导数热力学性质方面有一定的优势。同时,SAFT-VR-Mie 方程中色散贡献被扩展至三阶,也提高了其对近临界区描述的准确性^[9-11]。

针对极性流体的分子相互作用特性,Gross 和 Vrabec 基于三阶扰动理论提出了一种描述分子间极性相互作用的贡献项(简称 GV 极性项),并结合 PC-SAFT 方程证实了极性项能够提高模型对纯组分和混合物相平衡的预测能力^[12]。Abed 等利用 GV 极性项将 SAFT-VR-Morse 方程扩展到极性物质体系,研究了 HFC 制冷剂在气相、液相及超临界相的二阶导数热力学性质^[13]。结果表明,修正的 SAFT-VR-Morse 方程可以在较宽的压力和温度范围内对其热力学性质进行预测。Cripwell 等将 GV 极性项以及 Jog 和 Chapman^[14]提出的 JC 极性项分别纳入 SAFT-VR-Mie 状态方程,并使用酮、酯和醚分子来评估这两种模型的性能^[15]。结果表明,采用 GV 项能准确地预测极性组分及其混合物的热力学

性质。然而,Cripwell 等的方法依赖于分子模拟,计算较为复杂,并且仅确定了酮、酯和醚 3 类化合物的同源基团特定参数。

实际上,SAFT-VR-Mie 方程原始框架中并没有考虑极性贡献,而 HFOs 和 HCFOs 中存在卤素原子(即氟、氯),导致分子电荷不对称分布从而形成偶极矩,在状态方程研究中需考虑其影响。因此本文通过在 SAFT-VR-Mie 方程内引入显式 GV 极性项,将极性参数和偶极矩作为可调变量,建立了适用于 HFOs 和 HCFOs 制冷剂的改进的 SAFT-VR-Mie 方程。基于实验数据回归得到了方程中的参数,全面表征了所建立的方程对制冷剂的饱和蒸气压、饱和密度、蒸发焓、比定压热容及声速等热力学性质的计算性能。利用得到的纯质参数预测了 5 种 HFOs/HCFOs 二元混合物气液相平衡(VLE)并展开了分析。

1 SAFT-VR-Mie 方程的改进

对于一般的非极性流体,SAFT-VR-Mie 方程包含至少 5 个分子特征参数:组成链的单体数 m_s 、分子间相互作用的能量参数 ϵ 、单体直径 σ 、分子间势的排斥指数 λ_r 和吸引指数 λ_a 。对于极性流体,已有的研究是将极性相互作用隐含在色散项中^[16],或将极性分子视为“伪缔合”分子^[17-19]。然而,更直接有效的方法是在方程中明确地描述极性相互作用。因此,本文在 SAFT-VR-Mie 方程基础上直接增加了一个描述极性相互作用的显式 GV 极性项。

1.1 改进的 SAFT-VR-Mie 方程

SAFT-VR-Mie 方程可表示为 Helmholtz 自由能的形式,改进后的方程增加了极性项 a^{polar} ,方程的表达式为

$$a = a^{\text{id}} + a^{\text{res}} = a^{\text{id}} + a^{\text{mono}} + a^{\text{chain}} + a^{\text{assoc}} + a^{\text{polar}} \quad (1)$$

式中: a^{id} 、 a^{res} 、 a^{mono} 、 a^{chain} 、 a^{assoc} 、 a^{polar} 分别表示理想气体项、剩余项、单体贡献项、链贡献项、缔合项以及极性项。由于 HFOs 和 HCFOs 均为非缔合流体,因此本研究中忽略缔合项。理想气体贡献项 a^{id} 由下

式得到

$$a^{\text{id}} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 \quad (2)$$

式中: ρ 为分子数密度, $\rho = N/V$, N 为分子数, V 为体积; Λ 为德布罗意波长。

单体贡献中 Helmholtz 自由能由 Barker 和 Henderson 扰动理论展开的三阶形式表示

$$a^{\text{mono}} = m_s(a^{\text{hs}} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 + \beta^3 a_3) \quad (3)$$

式中: a^{hs} 为参考流体体系的硬球贡献; $\beta = 1/(k_B T)$, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度; a_1 、 a_2 和 a_3 分别为色散贡献的一阶、二阶及三阶扰动项, 其表达式详见文献[20]。参考流体体系中分子间的相互作用由 Mie 势能表示^[21]。中心间距为 r 的两个单体的 Mie 势能表达式如下

$$u(r) =$$

$$(\lambda_r/(\lambda_r - \lambda_a))(\lambda_r/\lambda_a)^{\lambda_a/(\lambda_r - \lambda_a)} \epsilon [(\sigma/r)^{\lambda_r} - (\sigma/r)^{\lambda_a}] \quad (4)$$

式中: λ_a 为吸引指数, 取值为 6; λ_r 为排斥指数, 是可调参数^[22-23]。

链贡献项 a^{chain} 通常由 Wertheim 一阶扰动理论形式表示

$$a^{\text{chain}} = -(m_s - 1) \ln g(\sigma) \quad (5)$$

式中: $g(\sigma)$ 表示 Mie 势能径向分布函数, 其二阶展开为

$$g(\sigma) = g^{\text{hs}}(\sigma) \exp[\beta \epsilon g_1(\sigma)/g^{\text{hs}}(\sigma) + (\beta \epsilon)^2 g_2(\sigma)/g^{\text{hs}}(\sigma)] \quad (6)$$

式中: $g^{\text{hs}}(\sigma)$ 为径向分布函数的硬球项, $g_1(\sigma)$ 、 $g_2(\sigma)$ 分别为径向分布函数的一阶、二阶扰动项, 其表达式详见文献[20]。

极性项 a^{polar} 以三阶 Padé 近似表示, 表达式为

$$a^{\text{polar}} = \frac{a_2^{\text{polar}}}{1 - a_3^{\text{polar}}/a_2^{\text{polar}}} \quad (7)$$

式中: a_2^{polar} 和 a_3^{polar} 分别为极性贡献项的二阶和三阶扰动项, 表达式如下

$$a_2^{\text{polar}} = -\frac{\pi \rho}{(k_B T)^2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{n_{p,i} n_{p,j}}{m_{s,i} m_{s,j}} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{\sigma_{ij}^3} J_{2,ij}^{\text{dd}} \quad (8)$$

$$a_3^{\text{polar}} = -\frac{4\pi^2}{3} \frac{\rho^2}{(k_B T)^3} \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k \cdot \frac{n_{p,i} n_{p,j} n_{p,k}}{m_{s,i} m_{s,j} m_{s,k}} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2 \mu_k^2}{\sigma_{ij} \sigma_{jk} \sigma_{ik}} J_{3,ijk}^{\text{dd}} \quad (9)$$

式中: x 为摩尔分数; $J_{2,ij}^{\text{dd}}$ 、 $J_{3,ijk}^{\text{dd}}$ 分别为参考流体对关联函数和三体关联函数的积分, 具体细节见参考文献[12, 24]; $m_{s,i}$ 、 $m_{s,j}$ 和 $m_{s,k}$ 分别为 i 、 j 、 k 组分的

链单体数; σ_{ij} 、 σ_{jk} 和 σ_{ik} 分别为 i 、 j 、 k 组分组成的混合物的直径; μ_i 、 μ_j 和 μ_k 分别为 i 、 j 、 k 组分的偶极矩; $n_{p,i}$ 、 $n_{p,j}$ 和 $n_{p,k}$ 分别为对应的极性参数。这些偶极矩和极性参数均为可调变量。

1.2 混合法则

为了计算混合物的相平衡性质, 混合物的直径 σ_{ij} 、能量 ϵ_{ij} 、排斥指数 $\lambda_{r,ij}$ 和吸引指数 $\lambda_{a,ij}$ 由下式计算得到

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (10)$$

$$\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \frac{\sqrt{\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3}}{\sigma_{ij}^3} \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (11)$$

$$\lambda_{r,ij} - 3 = \sqrt{(\lambda_{r,ii} - 3)(\lambda_{r,jj} - 3)} \quad (12)$$

$$\lambda_{a,ij} - 3 = \sqrt{(\lambda_{a,ii} - 3)(\lambda_{a,jj} - 3)} \quad (13)$$

式中: k_{ij} 为二元交互参数, 由相平衡实验数据回归得到。

1.3 热力学性质计算

对于亥姆霍兹自由能形式的方程, 工质的热力学性质可以基于热力学关系式计算得到, 其导出热力学性质表达式如下

$$c_v = c_v^{\text{id}} + c_v^{\text{res}} = c_v^{\text{id}} - 2RT \left(\frac{\partial p^{\text{res}}}{\partial T} \right)_\rho - RT^2 \left(\frac{\partial^2 a^{\text{res}}}{\partial T^2} \right)_\rho \quad (14)$$

$$c_p = c_p^{\text{id}} + c_p^{\text{res}} = c_p^{\text{id}} + c_v^{\text{res}} - R + \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial p / \partial T}{\partial p / \partial \rho} \right)_T^2 \quad (15)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{M} \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} \quad (16)$$

式中: c_v 、 c_p 和 ω 分别表示比定容热容、比定压热容和声速; c_v^{id} 和 c_p^{id} 为理想气体的比定容热容和比定压热容, 其值由 Refprop 软件计算得到; c_v^{res} 和 c_p^{res} 为对应项的剩余热容; p 为压力; R 为通用气体常数; M 为分子量。

2 结果与讨论

对于 HFOs 或 HCFOs 制冷剂, 改进的 SAFT-VR-Mie 方程包含了 6 个分子特征参数: m_s 、 σ 、色散能参数 ϵ/k_B 、 λ_r 、 n_p 和偶极矩 μ 。利用饱和蒸气压、饱和气液相密度数据采用 Nelder-Mead 单纯形法^[25]回归得到这 6 个参数, 其目标函数为

$$F_{\text{obj}} = \frac{1}{n_{\text{data}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{data}}} \left(\frac{p_{\text{sat},i}^{\text{exp}} - p_{\text{sat},i}^{\text{cal}}}{p_{\text{sat},i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \frac{1}{n_{\text{data}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{data}}} \left(\frac{\rho_{\text{vap},i}^{\text{exp}} - \rho_{\text{vap},i}^{\text{cal}}}{\rho_{\text{vap},i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \frac{1}{n_{\text{data}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{data}}} \left(\frac{\rho_{\text{liq},i}^{\text{exp}} - \rho_{\text{liq},i}^{\text{cal}}}{\rho_{\text{liq},i}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (17)$$

式中： n_{data} 为数据点数； $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$ 、 $\rho_{\text{vap}}^{\text{exp}}$ 和 $\rho_{\text{liq}}^{\text{exp}}$ 分别表示饱和蒸气压、饱和气相密度和饱和液相密度的参考数值； $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ 、 $\rho_{\text{vap}}^{\text{cal}}$ 和 $\rho_{\text{liq}}^{\text{cal}}$ 分别表示对应性质的计算值。用于参数回归的饱和性质数据由 Refprop 软件^[26] 提供,对比温度范围为 0.56 ~ 0.98。对于 Refprop 软件中尚未涵盖的 R1336mzz(E) 和 R1225ye(Z) 制冷

剂,采用文献[27-28]中报道的实验数据。回归得到的方程参数见表 1。表 2 给出了本文方程计算得到的各制冷剂饱和蒸气压 p_{sat} 、饱和液相密度 ρ_{liq} 、饱和气相密度 ρ_{vap} 、蒸发焓 ΔH_{vap} 、比定压热容 c_p 、声速 ω 结果与文献数据的平均绝对偏差 δ 。可以看出,本文方程具有较高的计算精度,下文按照各性质展开详细讨论。

表 1 改进的 SAFT-VR-Mie 方程各制冷剂分子特征参数

Table 1 Molecular characteristic parameters of the modified SAFT-VR-Mie equation for olefin refrigerants								
制冷剂	CAS 编号	m_s	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon \cdot k_{\text{B}}^{-1}/\text{K}$	λ_{r}	λ_{a}	n_{p}	$\mu/(10^{-30}\text{C}\cdot\text{m})$
R1234yf	754-12-1	2.428	3.563	169.138	11.741	6.0	1.594	7.635
R1234ze(E)	29118-24-9	1.812	4.047	300.559	22.926	6.0	4.550	3.886
R1243zf	677-21-4	1.976	3.842	229.003	14.916	6.0	1.582	6.871
R1336mzz(Z)	692-49-9	2.360	4.047	301.291	20.186	6.0	2.012	7.755
R1123	359-11-5	1.974	3.415	192.406	13.953	6.0	2.146	4.640
R1234ze(Z)	29118-25-0	1.866	4.037	312.429	21.941	6.0	1.220	9.507
R1336mzz(E)	66711-86-2	2.271	4.091	303.545	23.602	6.0	1.433	7.542
R1225ye(Z)	5528-43-8	2.257	3.739	238.922	16.707	6.0	1.949	5.824
R1233zd(E)	102687-65-0	2.073	4.006	300.641	18.168	6.0	2.041	6.171
R1224yd(Z)	111512-60-8	1.990	4.139	316.698	20.670	6.0	2.492	5.694

表 2 各制冷剂热力学性质计算值与文献实验结果的平均绝对偏差

Table 2 Average absolute deviation between the calculated thermodynamic properties of each refrigerant and the literature results						
制冷剂	$\delta/\%$					
	p_{sat}	ρ_{liq}	ρ_{vap}	ΔH_{vap}	c_p	ω
R1234yf	0.35 ^[29]	2.64 ^[26]	0.02 ^[26]	1.11 ^[26]	6.91 ^[39]	0.12 ^[43]
R1234ze(E)	0.29 ^[30]	0.54 ^[26]	0.03 ^[26]	1.74 ^[26]	1.46 ^[40]	0.15 ^[44]
R1243zf	0.52 ^[31]	0.57 ^[26]	0.03 ^[26]	1.95 ^[26]	6.16 ^[41]	0.16 ^[45]
R1336mzz(Z)	0.79 ^[32]	0.91 ^[26]	0.05 ^[26]	2.28 ^[26]	0.89 ^[26]	0.53 ^[46]
R1123	0.38 ^[33]	1.33 ^[26]	0.09 ^[26]	2.49 ^[26]	6.22 ^[26]	0.12 ^[47]
R1234ze(Z)	0.40 ^[34]	0.38 ^[26]	0.08 ^[26]	3.66 ^[26]	1.41 ^[26]	0.26 ^[48]
R1336mzz(E)	0.28 ^[35]	0.76 ^[26]	0.07 ^[26]			0.29 ^[49]
R1225ye(Z)	0.33 ^[36]	1.20 ^[26]	0.08 ^[26]			0.31 ^[46]
R1233zd(E)	1.13 ^[37]	0.62 ^[26]	0.05 ^[26]	2.35 ^[26]	6.79 ^[42]	0.39 ^[50]
R1224yd(Z)	0.35 ^[38]	0.51 ^[26]	0.08 ^[26]	2.38 ^[26]	0.37 ^[26]	0.31 ^[47]
平均值	0.48	0.94	0.06	2.24	3.78	0.26

注： $\delta\% = \frac{100}{n_{\text{data}}} \sum_i^n \left| \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{cal}}}{X_i^{\text{exp}}} \right|$ ；上标[·]为该文献实验数据与本文改进方程计算值的平均绝对偏差。

改进的 SAFT-VR-Mie 方程计算得到的各制冷剂的饱和蒸气压与文献值^[29-38] 的对比如图 1 所示。从图 1 中可以看出,本文方程计算值与文献数据具有良好的一致性,其总体平均绝对偏差为 0.48%。

图 2 为本文方程计算得到的各制冷剂饱和密度值与文献值^[26] 的对比,可以看出,计算值和文献值吻合较好,饱和液相、气相密度计算的总体平均绝对偏差分别为0.94%和 0.06%。

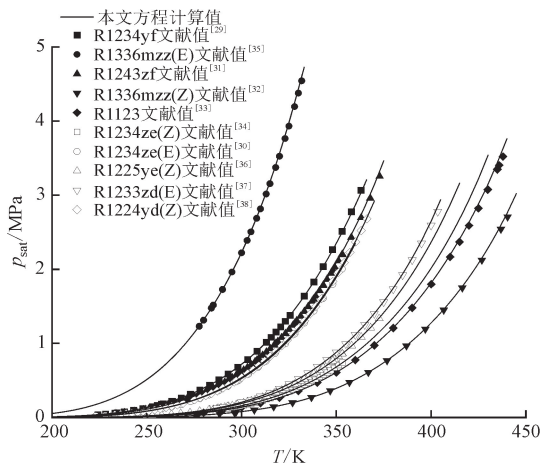
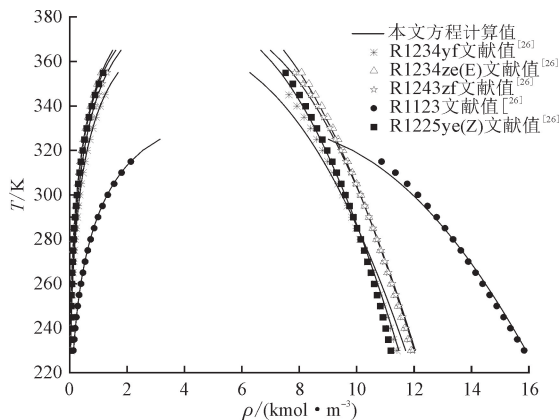
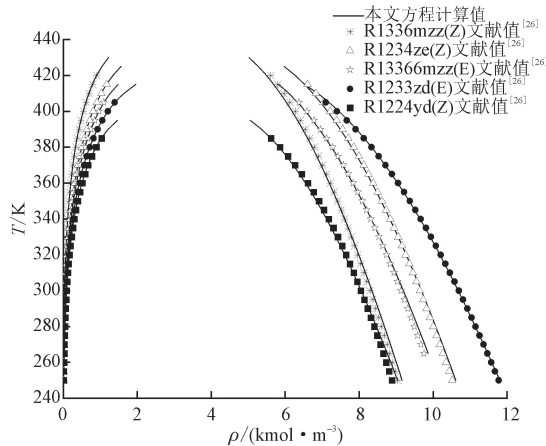


图 1 各制冷剂的饱和蒸气压计算值与文献值对比
Fig.1 Calculated saturated vapor pressure of each refrigerant was compared with the literature data



(a) R1234yf、R1234ze(E)、R1243zf、R1123 和 R1225ye(Z)



(b) R1336mzz(Z)、R1234ze(Z)、R1336mzz(E)、
R1233zd(E) 和 R1224yd(Z)

图 2 各制冷剂的饱和气、液相密度计算值与文献值对比
Fig.2 Calculated saturation density of each refrigerant was compared with the literature data

众所周知,准确预测二阶导数热力学性质,例如声速、比热容等,对任何状态方程来说都是一个严峻

的挑战。原始的 SAFT-VR-Mie 方程通常需要将二阶导数热力学性质数据(如声速)纳入目标函数,从而提高其预测准确度。为了验证本文改进的 SAFT-VR-Mie 方程的性能,利用回归得到的分子特征参数,对其二阶导数热力学性质比定压热容和声速进行了计算,计算结果见表 2。改进方程对声速的计算值与文献值^[43-50]的总体平均绝对偏差为 0.26%,且方程对各物质声速的计算偏差均在 0.53%以内,表明本文方程无需将声速纳入目标函数,对其预测结果也能达到出色的水平。对于比定压热容,改进方程计算结果与文献值^[26,39-42]相比的总体平均绝对偏差为 3.78%。其中,改进方程对 R1234ze(E)、R1336mzz(Z)、R1234ze(Z)和 R1224yd(Z)有着良好的预测精度,平均绝对偏差均在 1.46%以内;对 R1234yf、R1243zf、R1123 和 R1233zd(E)有着可接受的预测精度,其平均绝对偏差在 6%~7%之间。

为了验证所增加的极性项对方程预测精度的影响,使用改进的 SAFT-VR-Mie 方程与原始 SAFT-VR-Mie 方程进行了对比。需要说明的是,由于目前缺乏多数 HFOs 和 HCFOs 的 SAFT-VR-Mie 方程的各参数,因此仅采用研究较多的 R1234yf 与 R1234ze(E)作为对比物质,其原始 SAFT-VR-Mie 方程参数取自 Garrido 等^[51]和 Polishuk 等^[10]的研究结果。Garrido 和 Polishuk 报道的原始 SAFT-VR-Mie 方程参数值及其在相同温度及压力范围内的预测结果见表 3。

从表 3 可以看出,原始 SAFT-VR-Mie 方程对 R1234yf 与 R1234ze(E)两种制冷剂的饱和蒸气压和饱和液相密度无法同时达到较好的预测效果,当某一性质的预测精度提升时,另一性质的偏差往往超过 10%,表现出参数优化的相互制约性。对比表 2、表 3 可以看出,本文改进的方程不仅能够同时完成这两种性质的准确预测,并且其预测精度高于原始方程。对于饱和气相密度和蒸发焓,原始方程的计算精度较好,但仍低于本文方程的计算精度。

图 3 给出了两个方程对 R1234ze(E)比定压热容和声速的预测结果。从图 3 可以看出,本文方程精度均高于原始方程。与文献^[52-53]数据相比,采用原始 SAFT-VR-Mie 方程对比定压热容和声速的平均绝对偏差分别为 4.36%和 2.13%,而本文方程对其相应的平均绝对偏差为 1.46%和 0.15%。对于 R1234yf,本文方程和原始方程对声速均有良好的预测能力,且本文方程略优于原始方程。然而,对比定压热容的预测精度则是原始方程优于本文的方程。总的来说,除了比定压热容外,本文改进的方程对 R1234yf 和 R1234ze(E)的热力学性质预测性能更优。

为了全面评估改进的 SAFT-VR-Mie 方程的性能,本文采用表 1 中各制冷剂分子特征参数,根据混合法则,对已有实验数据的 5 种 HFOs/HCFOs 类制冷剂二元混合物的气液相平衡性质进行了计算。表 4 给出了采用实验数据回归得到的二元交互参数 k_{ij} 、 k_{ij} 取 0 时和用 Refprop 软件分别计算得到的平衡压力与实验数据的绝对平均偏差。图 4 给出了 3

种情况时计算值和实验数据的偏差分布。从表 4 和图 4 中可以看出,二元交互参数 k_{ij} 采用拟合值时计算得到的相平衡结果精度最高,其次为 k_{ij} 取 0 的情况,而用 Refprop 软件计算的结果较差。需要说明的是,当 k_{ij} 取 0 时,其总体平均绝对偏差为 1.07%,说明本文方程具有一定的预测能力,可以准确地预测制冷剂混合物的气液相平衡性质。

表 3 R1234yf 和 R1234ze(E) 的文献值及原始 SAFT-VR-Mie 方程分子特征参数热力学性质计算值的平均绝对偏差

Table 3 Absolute deviations between literature values and thermodynamic properties calculated using the original SAFT-VR-Mie molecular parameters for R1234yf and R1234ze(E)

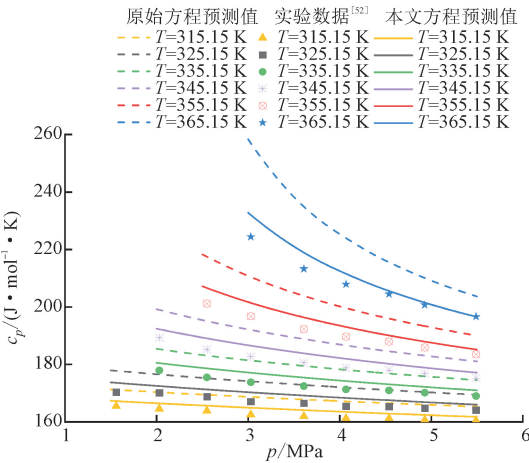
制冷剂	m_s	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon \cdot k_B^{-1}/\text{K}$	λ_r	$\delta/\%$					
					p_{sat}	ρ_{liq}	ρ_{vap}	ΔH_{vap}	c_p	ω
R1234yf	2.0 ^[51]	4.0740 ^[51]	265.53 ^[51]	18.220 ^[51]	1.71 ^[29]	12.91 ^[26]	0.14 ^[26]	1.35 ^[26]	4.21 ^[39]	0.14 ^[43]
R1234ze(E)	2.0 ^[10]	3.8871 ^[10]	296.26 ^[10]	21.342 ^[10]	11.22 ^[30]	0.70 ^[26]	0.32 ^[26]	1.79 ^[26]	4.36 ^[40]	2.13 ^[44]

注:上标[·]为该文献实验数据与原始改进方程计算值的平均绝对偏差

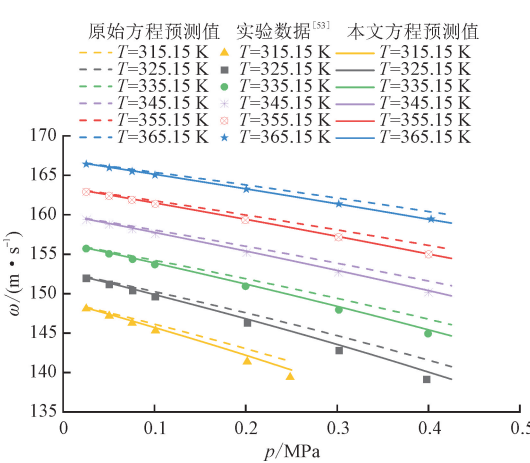
表 4 制冷剂混合物相平衡压力文献值与改进的 SAFT-VR-Mie 方程计算值及 Refprop 软件计算值的平均绝对偏差

Table 4 Average absolute deviations of vapor-liquid equilibrium pressures of refrigerant mixtures between literature values, calculated values from the modified SAFT-VR-Mie equation and Refprop

二元混合物	k_{ij} 拟合值	$\delta/\%$		
		改进方程计算值 (k_{ij} 为拟合值)	改进方程计算值 ($k_{ij}=0$)	Refprop 软件 计算值
R1123(1)+R1234yf(2) ^[54]	-0.006 2	0.81 ^[54]	1.02 ^[54]	5.98 ^[54]
R1243zf(1)+R1234ze(E)(2) ^[55]	-0.004 7	0.20 ^[55]	1.31 ^[55]	2.01 ^[55]
R1234zeE(1)+R1336mzz(E)(2) ^[56-57]	0.004 7	0.67 ^[56-57]	1.78 ^[56-57]	
R1243zf(1)+R1234yf(2) ^[58]	-0.003 1	0.19 ^[58]	0.85 ^[58]	3.33 ^[58]
R1234yf(1)+R1233zd(E)(2) ^[59]	-0.001 8	0.52 ^[59]	0.41 ^[59]	0.69 ^[59]
平均值		0.48	1.07	3.00



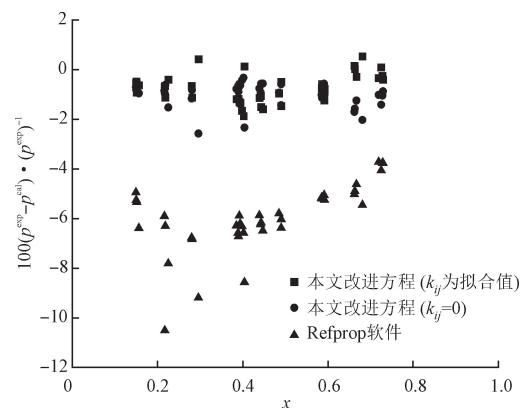
(a) 对 R1234ze(E) 比定压热容的预测结果



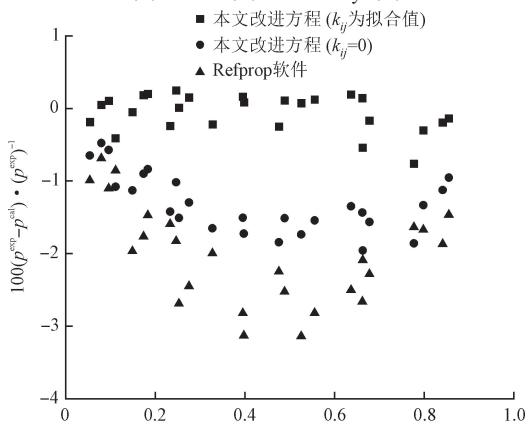
(b) 对 R1234ze(E) 声速的预测结果

图 3 原始 SAFT-VR-Mie 方程和本文方程对 R1234ze(E) 比定压热容和声速的预测结果比较

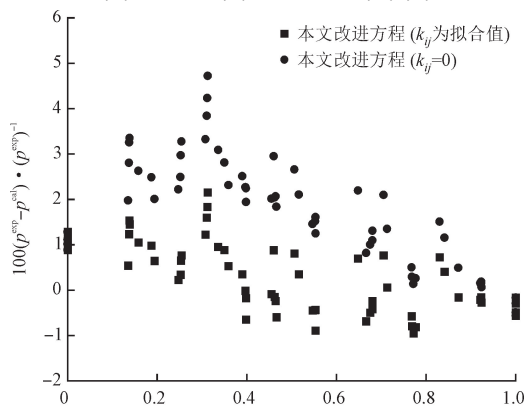
Fig. 3 Comparison of the prediction results of the original SAFT-VR-Mie equation and the modified equation for R1234ze(E) with heat capacity and sound velocity



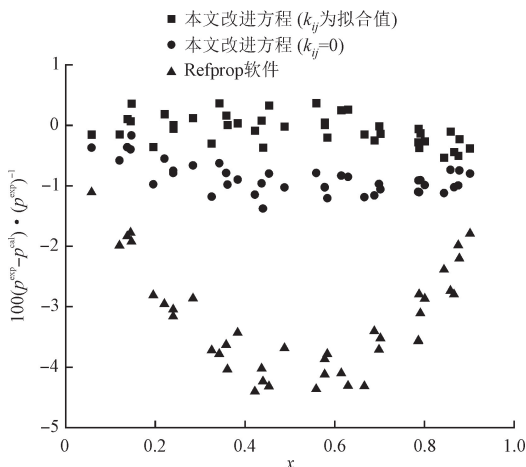
(a) R1123(1) + R1234yf(2)



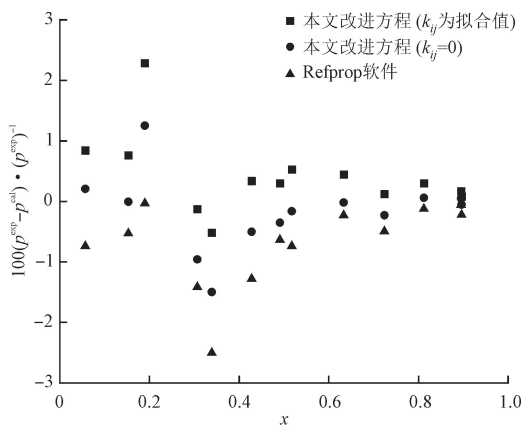
(b) R1243zf(1) + R1234ze(E)(2)



(c) R1234zeE(1) + R1336mzz(E)(2)



(d) R1243zf(1) + R1234yf(2)



(e) R1234yf(1) + R1233zd(E)(2)

图 4 改进的 SAFT-VR-Mie 方程和 Refprop 软件计算制冷剂混合物相平衡压力的偏差对比

Fig. 4 Comparison of deviations in vapor-liquid equilibrium pressure of refrigerant mixtures calculated by the modified SAFT-VR-Mie equation and Refprop

3 结 论

本文将 Gross 和 Vrabec 提出的极性贡献项纳入 SAFT-VR-Mie 方程,提出了适用于 HFOs/HCFOs 制冷剂的改进的 SAFT-VR-Mie 方程,并展开了详细的研究,主要研究结论如下。

(1)获得了 10 种 HFOs 或 HCFOs 制冷剂改进的 SAFT-VR-Mie 方程的分子特征参数,并计算了所研究制冷剂的饱和蒸气压、饱和液相密度、饱和气相密度和蒸发焓等热力学性质。结果表明,计算值与实验数据的总体平均绝对偏差分别为 0.48%、0.94%、0.06%和 2.24%。

(2)利用改进的方程计算了 HFOs 或 HCFOs 制冷剂的比定压热容和声速两种导出热力学性质。结果表明,模型对声速具有十分出色的预测性能,其总体平均绝对偏差为 0.26%。对于比定压热容,其总体平均绝对偏差为 3.78%。

(3)利用改进的 SAFT-VR-Mie 方程对 HFOs/HCFOs 混合物的气液相平衡性质进行了预测并与实验数据进行了对比。结果表明,在采用拟合二元交互参数值时,模型的总体平均绝对偏差为 0.48%,优于 Refprop 软件的计算结果。说明改进的 SAFT-VR-Mie 方程在预测 HFOs/HCFOs 二元混合物的气液相平衡方面具有优势。

参考文献:

- [1] ALBÀ C G, ALKHATIB I I I, LLOVELL F, et al. Hunting sustainable refrigerants fulfilling technical,

- environmental, safety and economic requirements [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 188: 113806.
- [2] CALM J M. The next generation of refrigerants-historical review, considerations, and outlook [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2008, 31 (7): 1123-1133.
- [3] CHAPMAN W G, GUBBINS K E, JACKSON G, et al. SAFT: equation-of-state solution model for associating fluids [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1989, 52: 31-38.
- [4] GROSS J, SADOWSKI G. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(4): 1244-1260.
- [5] BLAS F J, VEGA L F. Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory [J]. *Molecular Physics*, 1997, 92(1): 135-150.
- [6] GIL-VILLEGAS A, GALINDO A, WHITEHEAD P J, et al. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 106 (10): 4168-4186.
- [7] 杨智, 公茂琼, 李会亚, 等. 基于不同的 SAFT 类状态方程研究甲烷的热物性 [J]. *低温工程*, 2015(3): 6-12.
- YANG Zhi, GONG Maoqiong, LI Huiya, et al. Thermophysical properties of methane studied by different SAFT-type equation of state [J]. *Cryogenics*, 2015 (3): 6-12.
- [8] 康凯, 李雪莉, 杨树, 等. 状态方程参数化耦合制冷工质热导率性质预测模型 [J]. *西安交通大学学报*, 2024, 58(4): 148-157.
- KANG Kai, LI Xueli, YANG Shu, et al. A prediction model of refrigerant thermal conductivity coupled with the standardized equation of the state parameterization scheme [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2024, 58(4): 148-157.
- [9] DUFAL S, LAFITTE T, GALINDO A, et al. Developing intermolecular-potential models for use with the SAFT-VR Mie equation of state [J]. *AIChE Journal*, 2015, 61(9): 2891-2912.
- [10] POLISHUK I, CHIKO A, CEA-KLAPP E, et al. Implementation of CP-PC-SAFT and CS-SAFT-VR-Mie for predicting thermodynamic properties of C_1-C_3 halocarbon systems: I pure compounds and mixtures with nonassociating compounds [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(26): 9624-9636.
- [11] 毛元敬, 杨智, 莫松平, 等. $C_6 \sim C_{10}$ 烷醇的 SAFT-VR Mie 状态方程参数回归及其热物性研究 [J]. *化工学报*, 2023, 74(3): 1033-1041.
- MAO Yuanjing, YANG Zhi, MO Songping, et al. Estimation of SAFT-VR Mie equation of state parameters and thermodynamic properties of C_6-C_{10} alcohols [J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(3): 1033-1041.
- [12] GROSS J, VRABEC J. An equation-of-state contribution for polar components: dipolar molecules [J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(3): 1194-1204.
- [13] ABED A M, AMEER S A A, ABDTAWFEEQ T H, et al. Effect of polarity on prediction of second order derivative thermodynamic properties of refrigerants [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2023, 565: 113652.
- [14] JOG P K, CHAPMAN W G. Application of Wertheim's thermodynamic perturbation theory to dipolar hard sphere chains [J]. *Molecular Physics*, 1999, 97 (3): 307-319.
- [15] CRIPWELL J T, SCHWARZ C E, BURGER A J. SAFT-VR-Mie with an incorporated polar term for accurate holistic prediction of the thermodynamic properties of polar components [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 455: 24-42.
- [16] JOG P K, SAUER S G, BLAESING J, et al. Application of dipolar chain theory to the phase behavior of polar fluids and mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(21): 4641-4648.
- [17] PERDOMO F A, MILLÁN B M, ARAGÓN J L. Predicting the physical-chemical properties of biodiesel fuels assessing the molecular structure with the SAFT- γ group contribution approach [J]. *Energy*, 2014, 72: 274-290.
- [18] HURTER R M, CRIPWELL J T, BURGER A J. Expanding SAFT- γ Mie's application to dipolar species: 2-ketones, 3-ketones, and propanoate esters [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59 (16): 7993-8003.
- [19] ASHRAFMANSOURI S S, RAEISSI S. Modeling gas solubility in ionic liquids with the SAFT- γ group contribution method [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 63: 81-91.
- [20] LAFITTE T, APOSTOLAKOU A, AVENDAÑO C, et al. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(15): 154504.
- [21] SHAAHMADI F, SMITH S A, SCHWARZ C E, et al. Group-contribution SAFT equations of state: a review [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2023, 565: 113674.
- [22] LAFITTE T, PIÑEIRO M M, DARIDON J L, et al. A comprehensive description of chemical association

- effects on second derivative properties of alcohols through a SAFT-VR approach [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2007, 111(13): 3447-3461.
- [23] GALLIERO G, LAFITTE T, BESSIERES D, et al. Thermodynamic properties of the Mien-6 fluid: a comparison between statistical associating fluid theory of variable range approach and molecular dynamics results [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(18): 184506.
- [24] AL-SAIFI N M, HAMAD E Z, ENGLEZOS P. Prediction of vapor-liquid equilibrium in water-alcohol-hydrocarbon systems with the dipolar perturbed-chain SAFT equation of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 271(1/2): 82-93.
- [25] LAGARIAS J C, REEDS J A, WRIGHT M H, et al. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions [J]. *SIAM Journal on Optimization*, 1998, 9(1): 112-147.
- [26] LEMMON E W, BELL I H, HUBER M L, et al. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 10.0, National Institute of Standards and Technology [EB/OL]. [2024-08-01]. <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>.
- [27] AKASAKA R, HUBER M L, SIMONI L D, et al. A Helmholtz energy equation of state for trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene [R-1336mzz(E)] and an auxiliary extended corresponding states model for the transport properties [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2023, 44(4): 50.
- [28] BROWN J S, FEDELE L, DI NICOLA G, et al. Compressed liquid density and vapor phase PvT measurements of cis-1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-ene (R1225ye(Z)) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(11): 3333-3340.
- [29] DI NICOLA G, POLONARA F, SANTORI G. Saturated pressure measurements of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(1): 201-204.
- [30] DI NICOLA G, BROWN J S, FEDELE L, et al. Saturated pressure measurements of trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze(E)) for reduced temperatures ranging from 0.58 to 0.92 [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(8): 2197-2202.
- [31] BROWN J S, DI NICOLA G, FEDELE L, et al. Saturated pressure measurements of 3,3,3-trifluoroprop-1-ene (R1243zf) for reduced temperatures ranging from 0.62 to 0.98 [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 351: 48-52.
- [32] TANG Bo, YAO Xiaoyu, DONG Xueqiang, et al. Experimental investigation of saturated vapor pressure and critical parameter for R1234ze(Z) (cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene) and R1336mzz(Z) (cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene) [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2024, 189: 107204.
- [33] HIGASHI Y, SAKODA N, ISLAM M A, et al. Measurements of saturation pressures for trifluoroethene (R1123) and 3,3,3-trifluoropropene (R1243zf) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(2): 417-421.
- [34] FEDELE L, DI NICOLA G, BROWN J S, et al. Measurements and correlations of cis-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze(Z)) saturation pressure [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2014, 35(1): 1-12.
- [35] SAKODA N, HIGASHI Y, AKASAKA R. Measurements of PvT properties, vapor pressures, saturated densities, and critical parameters for trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (R1336mzz(E)) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66(1): 734-739.
- [36] FEDELE L, DI NICOLA G, BROWN J S, et al. Saturated pressure measurements of cis-pentafluoroprop-1-ene (R1225ye(Z)) [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016, 69: 243-250.
- [37] MONDÉJAR M E, MCLINDEN M O, LEMMON E W. Thermodynamic properties of trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (R1233zd(E)): vapor pressure, (p , ρ , T) behavior, and speed of sound measurements, and equation of state [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(8): 2477-2489.
- [38] BOBBO S, BET A, SCATTOLINI M, et al. Saturated pressure measurements of cis-1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (R1224yd(Z)) saturation pressure [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(9): 4263-4267.
- [39] GAO Neng, JIANG Yunyun, WU Jie, et al. Measurements of the isobaric heat capacity of R1234yf in liquid phase at temperatures from 305 K to 355 K and pressures up to 5 MPa [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 376: 64-68.
- [40] GAO Neng, CHEN Guangming, LI Rong, et al. Measurements of the isobaric heat capacity of pressurized liquid trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [R1234ze(E)] by scanning calorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(3): 1469-1476.
- [41] SHENG Bowen, ZHAO Yanxing, DONG Xueqiang, et al. The isobaric specific heat capacity and viscosity for 3,3,3-trifluoroprop-1-ene in liquid phase at temperatures from (230 to 293) K and pressures up to 8 MPa [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2024, 194: 107277.

- [42] LIU Yu, ZHAO Xiaoming. Measurement of the heat capacity of R1233zd(E) [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, 86: 127-132.
- [43] KANO Y, KAYUKAWA Y, FUJII K, et al. Ideal-gas heat capacity for 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) determined from speed-of-sound measurements [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2010, 31(11): 2051-2058.
- [44] KANO Y, KAYUKAWA Y, FUJII K, et al. Ideal gas heat capacity derived from speed of sound measurements in the gaseous phase for trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(11): 2966-2969.
- [45] CHEN Hongyu, ZHANG Kai, YANG Zhen, et al. Experimental speed of sound for 3, 3, 3-trifluoropropene (R-1243zf) in gaseous phase measured with cylindrical resonator [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66(5): 2256-2263.
- [46] PENG Xiayao, XU Liu, YANG Zhen, et al. Gaseous speed of sound, ideal-gas heat capacity, and virial coefficients for cis-1, 1, 1, 4, 4, 4-hexafluoro-2-butene (R1336mzz(Z)) and cis-1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-ene (R1225ye(Z)) [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2023, 184: 107083.
- [47] KANO Y, KAYUKAWA Y, FUJITA Y. Dipole moment and heat capacity in the ideal gas state derived from relative permittivity and speed of sound measurements for HFO-1123 and HCFO-1224yd(Z) [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 118: 354-364.
- [48] LOZANO-MARTÍN D, RIPA D M, GAVIOSO R M. Speed of sound in gaseous cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(Z)) between 307 K and 420 K [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019, 100: 37-47.
- [49] KANO Y. Entropy, heat capacity, and thermal conductivity of trans-1, 1, 1, 4, 4, 4-hexafluoro-2-butene [R1336mzz(E)] derived from the gaseous sound speed measurement [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2023, 68(3): 574-585.
- [50] PENG Xiayao, LIU Hangtao, XU Liu, et al. Experimental speed of sound for trans-1-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene (R1233zd(E)) and trans-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene (R1336mzz(E)) in gaseous phase [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2022, 171: 106808.
- [51] GARRIDO J M, MEJÍA A, PINEIRO M M, et al. Interfacial tensions of industrial fluids from a molecular-based square gradient theory [J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(5): 1781-1794.
- [52] GAO Neng, CHEN Guangming, LI Rong, et al. Measurements of the isobaric heat capacity of pressurized liquid trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [R1234ze(E)] by scanning calorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(3): 1469-1476.
- [53] KANO Y, KAYUKAWA Y, FUJII K, et al. Ideal gas heat capacity derived from speed of sound measurements in the gaseous phase for trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(11): 2966-2969.
- [54] MIYAMOTO H, NISHIDA M, SAITO T. Measurement of the vapour-liquid equilibrium properties of binary mixtures of the low-GWP refrigerants R1123 and R1234yf [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2021, 158: 106456.
- [55] YANG Zhiqiang, VALTZ A, COQUELET C, et al. Experimental measurement and modelling of vapor-liquid equilibrium for 3, 3, 3-trifluoropropene (R1243zf) and trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) binary system [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 120: 137-149.
- [56] YANG Wei, HE Guogeng, ZHANG Zhihao, et al. Vapor-liquid equilibrium for the binary mixed refrigerant {R1234ze(E) + R1336mzz(E)} at temperatures from 283.15 K to 313.15 K [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2023, 185: 107095.
- [57] BOONAERT E, VALTZ A, BROCUS J, et al. Vapor-liquid equilibrium measurements for 5 binary mixtures involving HFO-1336mzz(E) at temperatures from 313 to 353 K and pressures up to 2.735 MPa [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 114: 210-220.
- [58] FEDELE L, LOMBARDO G, MENEGAZZO D, et al. Isothermal (vapour + liquid) equilibrium measurements and correlation of the binary mixture {3,3,3-trifluoropropene (HFO-1243zf) + 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf)} at temperatures from 283.15 K to 323.15 K [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2023, 44(6): 83.
- [59] ABBADI J E, COQUELET C, VALTZ A, et al. Experimental measurements and modelling of vapour-liquid equilibria for four mixtures of 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234yf) with 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (R134a) or 1, 1-difluoroethane (R152a) or trans-1-chloro-3, 3, 3-trifluoropropene (R1233zd(E)) or 2-chloro-3, 3, 3-trifluoropropene (R1233xf) [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2022, 140: 172-185.

(编辑 武红江)