

# 状态方程参数化耦合制冷工质热导率性质预测模型

康凯<sup>1</sup>, 李雪莉<sup>1</sup>, 杨树<sup>1</sup>, 谷雅秀<sup>1</sup>, 王晓坡<sup>2</sup>

(1. 长安大学建筑工程学院, 710061, 西安; 2. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

**摘要:** 针对准确的制冷工质热导率性质有益于制冷热泵系统的设计和优化, 引入标准化参数化方案, 得到扰动链统计缔合流体理论状态方程(PC-SAFT)的输入参数, 结合剩余熵标度理论(RES), 预测了包括氢氟烯烃(HFOs)、氢氟烃(HFCs)、烷烃(HCs)和 CO<sub>2</sub> (R744)在内的 11 种常见制冷工质的热导率性质, 使用自助法, 获得了标准化参数化方案与常规参数化方案输入参数的不确定度, 并展开不确定度分析。通过与文献实验结果及已报道热导率性质模型比对, 所提热导率性质模型与实验数据的总体平均相对偏差为 3.32%。结果表明: 所提热导率性质预测模型的整体表现优于常规参数化热导率模型和 CE 参考项热导率模型, 且标准化参数化方案有潜力为混合工质体系的研发和推广提供可靠的基础物性数据; 两种参数化方案输入参数在不确定度范围内波动时, 对气相迁移性质的预测影响程度相似, 但标准化参数化方案在液相迁移性质的预测上表现更优; 此外, 基于标准化参数化方案预测迁移性质需特别关注偏心因子的精度。

**关键词:** 制冷工质; 热导率; 状态方程参数化; 不确定度分析

**中图分类号:** TK121 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.7652/xjtub202404014 **文章编号:** 0253-987X(2024)04-0148-11

## A Prediction Model of Refrigerant Thermal Conductivity Coupled with the Standardized Equation of the State Parameterization Scheme

KANG Kai<sup>1</sup>, LI Xueli<sup>1</sup>, YANG Shu<sup>1</sup>, GU Yaxiu<sup>1</sup>, WANG Xiaopo<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China;

2. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The accurate and reliable prediction of the refrigerant thermal conductivity is beneficial to the design and optimization of refrigeration and heat pump systems. In this paper, the standardized parameterization scheme was introduced to obtain the input parameters of the perturbed-chain statistical association fluid theory EOS (PC-SAFT). The residual entropy scale theory (RES) was adopted to predict the thermal conductivity of 11 common refrigerants, including hydrofluoroolefin (HFOs), hydrofluorocarbon (HFCs), alkanes (HCs), and CO<sub>2</sub> (R744). The bootstrap method was used to calculate the uncertainty of input parameters for both standardized parameterization schemes and conventional parameterization schemes. Meanwhile, an uncertainty analysis was conducted. Through the comparison of differences among the experimental data, the proposed model, as well as the reported thermal conductivity models, the overall average relative deviation between the thermal conductivity prediction model proposed in

this paper and the experimental data was 3.32%. The results showed that the overall performance of the proposed model was better than that of the conventional parameterization and CE reference term methods. Moreover, this standardized parameterization scheme had the potential to provide reliable basic physical property data for the development and promotion of mixed refrigerant systems. When the input parameters of the two parameterization schemes fluctuated within the uncertainty range, the standardized parameterization scheme achieved better performance in predicting liquid phase transport properties despite a similar degree of influence on the prediction of vapor phase transport properties. Furthermore, special attention should be paid to the accuracy of the acentric factor regarding the prediction of transport properties based on standardized parameterization schemes.

**Keywords:** refrigerant; thermal conductivity; parameterization of equation of state; uncertainty analysis

目前广泛使用的氢氟烃类合成工质会带来强烈的温室效应,为此2016年通过的《蒙特利尔议定书》修正案要求逐步减少高全球变暖潜能值的氢氟碳化物<sup>[1]</sup>。与此同时,党的十九届五中全会把碳达峰、碳中和作为“十四五”规划和2035年远景目标<sup>[2]</sup>。在日益恶化的自然环境与一系列政策法规的共同推动下,加强筛选与推广使用对环境友好的绿色替代工质是当前国内外最为迫切的问题之一<sup>[3]</sup>。尽管如此,仍难以给出集安全、环保、高效于一体的纯质工质,然而混合工质可以通过调整各组分的配比实现优势互补,增强其适应性<sup>[4]</sup>。随着各种新型环保混合制冷工质的不断提出,其热物性数据是必须首先解决的关键基础问题之一<sup>[5]</sup>。

制冷工质的热导率性质是制冷循环相变和对流换热过程的关键参数<sup>[6]</sup>,也是新型环保工质筛选的重要依据。在实际系统设计中通常采用以实验数据关联为主的商用热物理性质数据库<sup>[7]</sup>,但对于一些新的潜在替代工质及其混合物,因为缺乏充分的实验支撑导致数据准确性受限<sup>[8]</sup>,所以更可靠的热物理性质理论开发是实际系统性能优化分析的基础保障。

国内外学者一直致力于发展有严格理论依据且适用范围广的热导率模型,比如分子动力学模拟和复杂经验关联等,但截至目前仍尚未形成能兼顾学术界和产业界需求的完备理论模型。与上述理论相比,剩余熵标度理论通过建立无量纲对比性质与系统剩余熵的单值函数能准确反映内部动力学效应与分子间作用,利用此单值函数和少数高精度迁移性质数据能够仅通过热力学模型给出的系统剩余熵获得准确的流体热导率性质,因此日益成为国内外研究热点和难点<sup>[9-14]</sup>。通过文献调研,现有理论研究

中仍普遍存在高度依赖热力学状态方程和低密度区发散现象的瓶颈,其中状态方程是获得系统剩余熵的理论基础,能够给出关键热力学性质,导致RES理论高度受限于状态方程的预测能力<sup>[10]</sup>,因此首先可以从热力学状态方程参数化方案的角度对状态方程-剩余熵标度理论耦合热导率性质模型进行优化。

状态方程常规参数化方案中基本参数通常基于实验数据拟合得到<sup>[15]</sup>,结果会随研究人员采用的拟合数据工况及数据精度差异而改变,所以寻求更加准确且标准化的参数化方案尤为迫切。Privat等<sup>[16-17]</sup>提出统计缔合流体理论类模型标准化参数化方案理念,并准确预测CO<sub>2</sub>与烷烃类物质的热力学性质。在前期研究中<sup>[18]</sup>,本课题组借鉴此具有工业标准化理念的参数化方案,提出新的剩余熵变量,并准确预测了不同种类制冷工质的黏度性质,该模型改善了低密度区无量纲对比黏度的发散行为,提高了纯质工质黏度曲线的通用性。然而标准化参数化方案对于热导率性质的适用性尚需验证。

本文基于剩余熵标度理论,首先利用标准化参数化方案获得扰动链统计缔合流体理论模型输入参数,准确预测了包括氢氟烯烃、氢氟烃、烷烃和CO<sub>2</sub>在内的11种常见制冷工质的热导率性质。为进一步探明模型输出结果受不同输入变量的影响程度,结合标准化参数化方案设计对包括热导率性质和本课题组前期研究中涉及的黏度性质的影响规律,本文在国际范围内首次开展剩余熵标度理论的不确定度分析,对比热力学模型输入参数在不确定度范围内对所研究迁移性质的影响程度,并进一步定量研究了标准化参数化方案的输入参数临界温度、临界压力和偏心因子对迁移性质的影响规律。

# 1 理论模型

## 1.1 扰动链统计缔合流体理论

扰动链统计缔合流体理论(PC-SAFT)是基于剩余亥姆霍兹自由能  $a_r$  的热力学状态方程,PC-SAFT 的主要状态方程为

$$a_r = a_h + a_d + a_a \quad (1)$$

式中:  $a_h$ 、 $a_d$  和  $a_a$  分别为硬链参考项、色散力以及缔合作用(如氢键)的贡献项。对于非缔合工质,PC-SAFT 状态方程具有链节数  $m$ 、各链节的硬球直径  $\sigma$  和各链节的能量参数  $\epsilon/k_B$  这 3 个基本参数,其通常是由纯质饱和蒸气压与饱和液相密度实验数据同时回归得到。

## 1.2 剩余熵标度理论(RES)

Rosenfeld 提出的剩余熵标度理论基于热力学状态方程计算的剩余熵,得到了无量纲迁移性质与剩余熵的单变量关系,由此发展了多种剩余熵模型预测热导率性质<sup>[9-10]</sup>。尽管这些模型在预测不同工质热导率性质时有一定的预测精度,但在低密度区对比热导率还是存在一定程度的发散行为。本课题组前期研究中引用 Dehlouz 等<sup>[19]</sup> 提出的熵变量模型,并且在对 PC-SAFT 状态方程标准化参数化后预测了制冷工质的黏度性质,该模型对工质低密度区的黏度性质发散行为有一定的改善作用,并具有一定的通用性。本文采用的剩余熵模型是前期研究中所提出的热导率熵变量模型<sup>[20]</sup>,研究证明该模型可以对低密度区的发散行为有一定的改善作用,其主要关系式为

$$\ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_{tw,ref}}\right)_{cal} = \ln \lambda^* =$$

$$\left[\left(\frac{a_1 + a_2 \tilde{s}_{res}}{1 + e^{cX_{ES}}}\right) + \left(\frac{b_1 + b_2 \tilde{s}_{res}}{1 + e^{-cX_{ES}}}\right)\right] X_{ES} + \frac{d}{\tilde{s}_{res,c}} \quad (2)$$

$$X_{ES} = -\left(\frac{s_{res}}{s_{res,c}}\right) - \ln\left(\frac{s_{res}}{s_{res,c}}\right) \quad (3)$$

$$\tilde{s}_{res} = s_{res}/R \quad (4)$$

式中:  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c$  和  $d$  为组分特定参数,由文献[7]纯组分饱和气、液相热导率性质数据回归得到; $\lambda$ 、 $\lambda^*$ 、 $s_{res}$ 、 $X_{ES}$  和  $R$  分别为热导率、无量纲热导率、剩余熵、熵变量和气体常数; $\lambda_{tw,ref}$  为参考热导率; $\tilde{s}_{res}$  为对比剩余熵; $\tilde{s}_{res,c}$  为临界工况下制冷工质剩余熵。

参考热导率项在文献[7]参考项上进行了修改,本文所采用的参考热导率项为

$$\lambda_{tw,ref} = \rho_N^{2/3} (k_B T/m)^{1/2} \quad (5)$$

式中:  $\rho_N$ 、 $k_B$  和  $T$  分别为分子密度、玻尔兹曼常数和

温度。

## 1.3 标准化状态方程参数化方案研究

PC-SAFT 状态方程的常规参数化方案的结果会随研究人员的拟合数据以及数据范围不同而改变,存在一定的任意性以及误差。由于流体处于气液平衡状态和临界状态会各自失去一个自由度,所以结合热力学自由度约束,标准化参数化方案仅通过工质临界性质就可以获得无量纲对比温度、压力和偏心因子与 PC-SAFT 基本参数的关系<sup>[18]</sup>。该参数化方法形式简单且有理论支撑,并且输入参数临界性质的误差相对较小,能够形成一个类似于对应态原理,更易被工业界接受的标准化参数化方案。

## 1.4 利用自助法获得参数不确定度

模型的评估手段之一就是不确定度分析,不确定度分析首先要了解模型的误差来源以及误差参数的不确定度。由于热力学状态方程是典型非线性模型,因此只能采用随机抽样的方法来获取不确定度。Frutiger 利用自助法获得了热力学模型 SRK 和 PC-SAFT 输入参数的不确定度,计算临界压力  $p_c$  和偏心因子  $\omega$  不确定度的简略过程为:首先通过文献查得工质的临界温度  $T_c$  值及其实验报道不确定度,然后使用纯质饱和蒸气压实验数据拟合饱和蒸气压与温度的关系式,得到一组模型参数及饱和蒸气压计算值,计算值与实验值之差为残差,将残差随机添加在实验值上得到 100 组自助实验数据,每组数据拟合得到一组模型参数,通过带入临界温度  $T_c$  得到对应的  $p_c$ 、 $\omega$ 。在不确定度范围内采用拉丁超立方抽样得到 150 个随机  $T_c$  数据,从而得到  $150 \times 100$  的矩阵  $p_c$ 、 $\omega$  值,最后得到参数的不确定度以及参数间的相关矩阵,本文使用两个标准差(95%的置信度)作为不确定度。计算 PC-SAFT 基本参数不确定度也使用类似的方法,并直接采用饱和蒸气压和饱和液相密度拟合所需参数值,最后在得到的  $m$ 、 $\sigma$  和  $\epsilon/k_B$  各 150 个数据中获得不确定度及相关矩阵,详细过程可参考文献[21]。

# 2 结果与讨论

## 2.1 热导率性质计算结果

本文基于标准化参数化方案得到的 PC-SAFT 基本参数,采用 REFPROP 数据库<sup>[7]</sup>中纯质饱和气、液相热导率数据拟合热导率熵变量模型参数,所得纯质模型参数如表 1 所示,表中  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c$  和  $d$  为式(2)中的模型参数,温度范围表示拟合模型参数的热导率性质实验数据范围, $D_i$  表示该模型参数的拟合偏差。采用平均相对偏差计算热导率计算值

与实验值的偏差,即

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{|\lambda_{i,\text{cal}} - \lambda_{i,\text{exp}}|}{\lambda_{i,\text{exp}}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $N$  为实验数据数;  $\lambda_{i,\text{cal}}$ 、 $\lambda_{i,\text{exp}}$  分别为热导率计算值和实验值。

表 1 目标工质热导率模型参数

Table 1 Thermal conductivity model parameters of the compounds in study

| 工质         | $a_1$    | $a_2$    | $b_1$    | $b_2$    | $c$      | $d$     | 温度范围/K  | $D_i$ |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|-------|
| R134a      | −0.062 1 | 0.009 4  | 0.509 2  | 0.137 4  | 0.554 3  | −20.503 | 220~340 | 0.28  |
| R1234yf    | −0.185 7 | −0.005 2 | 0.534 6  | 0.011 4  | 0.493 1  | −21.174 | 240~340 | 0.60  |
| R152a      | −1.082 6 | −0.100 3 | 1.384 3  | 0.140 2  | 0.114 9  | −20.965 | 220~350 | 1.70  |
| R227ea     | −1.067 1 | −0.224 4 | 1.747 4  | 0.371 7  | 0.056 1  | −15.667 | 220~340 | 1.26  |
| R1234ze(E) | 0.566 7  | 0.138 1  | −0.159 8 | 0.003 7  | −9.060 9 | −20.390 | 220~340 | 1.11  |
| R32        | −1.343 0 | −0.061 4 | 0.930 2  | −0.274 4 | 0.240 7  | −20.709 | 220~330 | 2.62  |
| R600a      | −0.211 5 | −0.007 9 | 0.684 1  | 0.082 9  | 0.331 2  | −19.919 | 220~370 | 0.53  |
| R290       | 0.682 9  | −0.936 5 | −1.311 8 | −0.130 3 | −0.481 7 | −18.727 | 220~340 | 0.38  |
| R744       | 1.917 5  | 0.964 6  | −1.647 2 | −0.688 3 | −0.069 2 | −19.633 | 220~290 | 0.94  |
| R125       | −0.379 3 | −0.026 3 | 0.548 0  | −0.121 6 | 0.526 6  | −20.935 | 220~310 | 0.60  |
| R143a      | 0.606 4  | −0.034 3 | −0.437 7 | −0.028 4 | −0.380 3 | −20.904 | 220~330 | 0.89  |

表 2 为目标工质实验数据与所研究热导率模型的平均相对偏差,列出了所采用纯质热导率性质实验数据的温度、压力范围与数据总数。D1 为文献[20]采用的常规参数化 PC-SAFT 结合热导率熵变

量模型,D2 为本文所研究的标准参数化 PC-SAFT 结合热导率熵变量模型,D3 为采用 REFPROP 的扩展对比态(ECS)模型,D4 为文献[9]采用的 CE 参考项热导率模型。

表 2 各热导率模型计算值与文献实验值比对结果

Table 2 The comparison results between the calculations with different thermal conductivity models and the literature experimental data

| 工质         | 实验数据          |                |                     | 不同模型热导率计算值与<br>实验数据的平均相对偏差/% |         |         |         |
|------------|---------------|----------------|---------------------|------------------------------|---------|---------|---------|
|            | $T/\text{K}$  | $p/\text{MPa}$ | 数据点数                | D1                           | D2      | D3      | D4      |
| R134a      | 250.05~373.15 | 0.100~30.00    | 464 <sup>[22]</sup> | 3.692 2                      | 3.726 4 | 2.357 0 | 2.734 6 |
| R1234yf    | 243.17~365.05 | 0.100~30.00    | 337 <sup>[22]</sup> | 3.363 9                      | 1.839 6 | 1.197 6 | 4.096 2 |
| R152a      | 243.15~398.15 | 0.080~17.70    | 600 <sup>[20]</sup> | 4.897 8                      | 4.670 3 | 2.849 9 | 5.455 1 |
| R227ea     | 243.16~371.48 | 0.070~19.23    | 185 <sup>[23]</sup> | 4.436 0                      | 4.415 5 | 3.672 2 | 4.619 3 |
| R1234ze(E) | 243.17~373.17 | 0.060~30.00    | 420 <sup>[11]</sup> | 4.091 3                      | 2.437 4 | 0.603 0 | 3.388 8 |
| R32        | 223.17~423.15 | 0.100~15.45    | 601 <sup>[22]</sup> | 3.058 4                      | 2.060 3 | 0.682 4 | 1.425 7 |
| R600a      | 200.00~626.99 | 0.101~32.08    | 512 <sup>[11]</sup> | 4.966 5                      | 2.504 5 | 0.984 4 | 3.379 3 |
| R290       | 200.00~373.11 | 0.020~54.44    | 263 <sup>[20]</sup> | 2.523 9                      | 2.182 5 | 0.883 2 | 5.750 1 |
| R744       | 220.00~473.16 | 0.100~100.00   | 148 <sup>[22]</sup> | 4.472 7                      | 5.798 5 | 1.757 8 | 5.828 8 |
| R125       | 200.00~420.00 | 0.110~53.07    | 409 <sup>[22]</sup> | 3.654 5                      | 2.318 7 | 1.097 5 | 5.342 0 |
| R143a      | 254.35~423.15 | 0.100~10.07    | 579 <sup>[11]</sup> | 7.256 6                      | 5.333 9 | 2.661 0 | 8.355 9 |
| 总偏差        |               |                | 4 518               | 4.406 6                      | 3.315 9 | 1.207 6 | 4.467 7 |

注:总偏差表示所有工质热导率平均相对偏差的平均值。

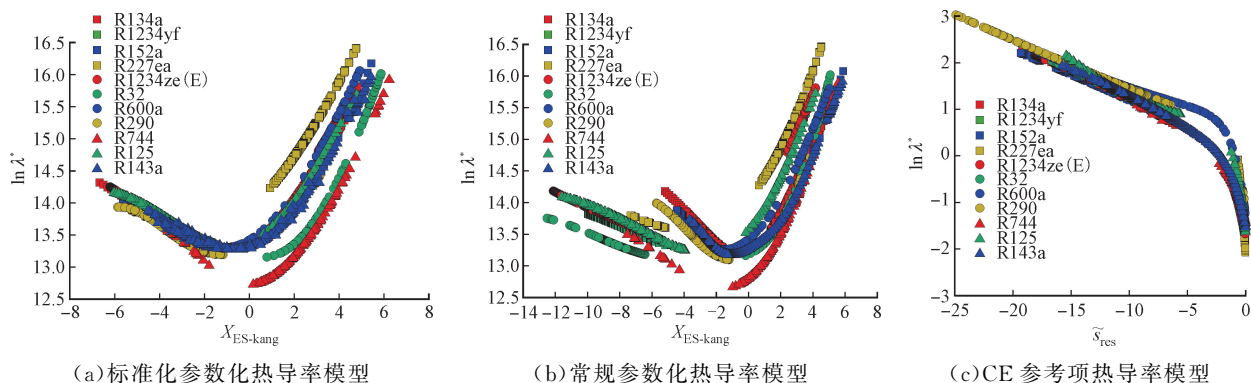
根据表 2 的各模型计算结果与实验数据的总体平均相对偏差可以看到,ECS 模型在 4 种模型中的总体平均相对偏差最小,这可能是由于 ECS 模型是基于大量实验数据关联得到的多参数模型<sup>[20]</sup>。相

比于使用了相同熵变量模型的常规参数化热导率模型以及 CE 参考项热导率模型,采用标准化参数化方案后热导率总体平均相对偏差更低。鉴于热导率性质实验数据本身报道的不确定度通常在 5%(取

包含因子  $k=2$ ), 本文所提热导率预测模型的总体平均相对偏差为 3.32%, 表明所模型与文献数据吻合良好。

所研究热导率模型的无量纲对比热导率随熵变量  $X_{\text{ES-kang}}$  的变化趋势图如图 1 所示, 可知标准化参数化热导率模型相比于常规参数化、CE 参考项热导率模型, 在低密度区其无量纲对比热导率与熵变量间仍具备较好的线性关系, 因此在拟合热导率模型参数时只需要少量可靠的实验数据就能够准确描述宽工况下的热导率性质, 并且与常规参数化模

型相比, 在采用标准化参数化方案后, 各工质曲线在液相区域更加聚集, 具有一定通用性。综上所述, 通过与实验数据对比可以发现 PC-SAFT 标准化参数化方案结合熵变量热导率模型的预测性能较好, 表明该热导率模型具备进一步推广至混合物体系的潜力。尽管如此, 该耦合模型还是存在一些偏差较大以及异常点的区域, 为深入研究和改进现有问题, 需要定量评估误差传递对模型预测结果的影响程度, 因此本文将采用不确定度分析来确定该模型可靠性。



(a) 标准化参数化热导率模型

(b) 常规参数化热导率模型

(c) CE 参考项热导率模型

图 1 目标工质从液相(左侧)到气相(右侧), 不同 RES 模型的无量纲对比热导率与相应熵变量的变化趋势

Fig.1 The variation in dimensionless thermal conductivity and entropy variables by different RES models from liquid to vapor phase

## 2.2 不确定度分析

由于实验数据存在一定不确定度, 会对拟合实验数据所得热力学模型输入参数产生影响, 进一步使耦合热导率性质模型预测结果产生偏差。因此, 在保证模型预测精度的同时, 也需要判断参数误差对模型结果的影响程度。不确定度分析是评估复杂耦合模型可靠性的手段之一, 其中敏感性分析可以通过研究模型预测结果对不确定参数的敏感程度, 找到比较敏感的参数以及变动的最大幅度, 为后续提高模型精度提供方向。本文将基于标准化参数化方案和常规参数化方案得到的热力学模型输入参数, 结合 RES 理论构建耦合迁移性质模型进行不确定度量化分析研究。Frutiger 在对有机朗肯循环系统的敏感性分析中, 应用自助法研究了环戊烷的 SRK 与 PC-SAFT 模型输入参数不确定度, 本文所研究的 HFOs、HFCs、HCs 和 R744 均为小分子物质, 该方法对本文工作有借鉴意义。

首先通过自助法得到  $T_c$ 、 $p_c$  和  $\omega$  与 PC-SAFT 模型基本参数  $m$ 、 $\sigma$  和  $\varepsilon/k_B$  的不确定度, 所研究 11 种制冷工质的  $T_c$  实验不确定度<sup>[7]</sup>如表 3 所示。其中, R290 临界温度不确定度的包含因子为 2, 其余工质

未见相关报道。由于敏感性分析结果与模型的预测精度无关, 所以  $T_c$ 、 $p_c$  和  $\omega$  引自基于实验数据的 REFPROP 数据库<sup>[7]</sup>, PC-SAFT 模型基本参数引用 Ramírez-Vélez<sup>[15]</sup>使用饱和蒸气压以及饱和液相密度回归得到的文献值, 最后本文应用的参数文献值及不确定度如表 4、表 5 所示, 表 4 中温度范围是饱和蒸气压实验数据温度范围, 表 5 中温度范围是本文使用常规参数化方案拟合 PC-SAFT 基本参数的饱和蒸气压以及饱和液相密度的实验数据温度范围, 实验数据来源于 REFPROP 数据库<sup>[7]</sup>。

由于前期研究中采用标准化参数化 PC-SAFT 状态方程结合 RES 模型成功预测了制冷工质黏度性质, 而未为对其展开不确定度分析研究, 所以本文敏感性分析也将考虑参数波动对黏度性质的影响。将参数不确定度作为敏感性分析输入值, 输入参数在不确定度范围内采用拉丁超立方抽样并结合相关矩阵得到 100 组输入参数组, 得到目标性质(黏度和热导率)的目标函数值

$$F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{X_{i,\text{cal}} - X_{i,\text{ref}}}{X_{i,\text{ref}}} \right)^2} \times 100\% \quad (7)$$

式中:  $n$  为实验数据数量;  $X_{i,\text{cal}}$ 、 $X_{i,\text{ref}}$  分别为模型计

算值和在不设置波动情况下的模型参考值。由于常规状态方程都是基于平均场理论建立的,在临界点附近流体性质变化剧烈,致使其不能准确预测流体临界性质<sup>[24]</sup>,因此本次敏感性分析采用的纯质迁移性质实验数据排除了近临界区( $0.95T_c < T < 1.05 T_c$ )  $\wedge (0.8p_c < p < 1.2p_c)$  数据<sup>[18]</sup>。

本文使用文献[25]在敏感性分析中采用的最大值与最小值的比值作为定量分析参数不确定度对目标性质影响程度的评判标准,所以分别提取目标函数的最大值与最小值。最大值、最小值定量反映参数不确定度内引起的目标性质影响程度。

表 4 目标工质的  $T_c$ 、 $p_c$  和  $\omega$  及其对应的不确定度  
Table 4  $T_c$ 、 $p_c$  and  $\omega$  of the compounds in study with the corresponding uncertainties

| 工质         | $T_c$ /K  | $T_c$ 不确定度/K | $p_c$ /MPa | $p_c$ 不确定度/MPa | $\omega$ | $\omega$ 不确定度 | 温度/K    |
|------------|-----------|--------------|------------|----------------|----------|---------------|---------|
| R134a      | 374.210 0 | 0.002 7      | 4.059 28   | 0.126 9        | 0.326 84 | 1.144 3       | 263~370 |
| R1234yf    | 367.850 0 | 0.002 7      | 3.382 20   | 0.103 2        | 0.276 00 | 0.977 1       | 245~366 |
| R152a      | 386.411 0 | 0.002 6      | 4.516 75   | 0.148 9        | 0.275 21 | 2.250 1       | 200~386 |
| R227ea     | 374.900 0 | 0.026 7      | 2.925 00   | 0.257 5        | 0.357 00 | 0.976 2       | 233~373 |
| R1234ze(E) | 382.513 0 | 0.002 6      | 3.634 90   | 0.137 0        | 0.313 00 | 0.687 6       | 223~380 |
| R32        | 351.255 0 | 0.002 8      | 5.784 00   | 0.185 2        | 0.276 90 | 2.568 8       | 191~351 |
| R600a      | 407.810 0 | 0.004 9      | 3.629 00   | 0.127 1        | 0.184 00 | 2.275 2       | 200~407 |
| R290       | 369.890 0 | 0.008 1      | 4.251 20   | 0.119 7        | 0.152 10 | 2.275 9       | 210~365 |
| R744       | 304.128 2 | 0.004 9      | 7.377 30   | 0.105 5        | 0.223 94 | 2.371 0       | 216~304 |
| R125       | 339.173 0 | 0.002 9      | 3.617 70   | 0.164 0        | 0.305 20 | 1.369 9       | 180~335 |
| R143a      | 345.857 0 | 0.004 3      | 3.761 00   | 0.176 1        | 0.261 50 | 2.966 1       | 165~345 |

注:临界温度  $T_c$  的不确定度来自实验报道的 REFPROP 数据库,临界压力  $p_c$  和偏心因子  $\omega$  的不确定度采用自助法获得。

表 5 目标工质的 PC-SAFT 基本参数及其对应的不确定度  
Table 5 PC-SAFT model parameters of the compounds in study with the corresponding uncertainties

| 工质         | $m$     | $m$ 不确定度 | $\sigma/\text{\AA}$ | $\sigma$ 不确定度/ $\text{\AA}$ | $\epsilon \cdot k_B^{-1}$ | $\epsilon \cdot k_B^{-1}$<br>不确定度 | 温度/K    |         |
|------------|---------|----------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------|---------|
|            |         |          |                     |                             |                           |                                   | 饱和蒸汽压   | 饱和液相密度  |
| R134a      | 3.235 7 | 0.288 0  | 3.019 3             | 0.071 5                     | 171.0                     | 0.178 6                           | 263~323 | 199~359 |
| R1234yf    | 2.941 1 | 0.686 3  | 3.327 1             | 0.192 4                     | 174.5                     | 0.429 1                           | 273~300 | 321~365 |
| R152a      | 2.700 7 | 0.756 2  | 3.099 8             | 0.165 1                     | 192.9                     | 0.495 2                           | 243~318 | 159~308 |
| R227ea     | 3.619 9 | 0.385 6  | 3.278 1             | 0.116 1                     | 162.1                     | 0.228 4                           | 253~313 | 273~373 |
| R1234ze(E) | 3.353 4 | 1.118 6  | 3.147 8             | 0.472 3                     | 171.0                     | 0.616 2                           | 223~278 | 378~380 |
| R32        | 2.679 7 | 0.787 3  | 2.722 0             | 0.223 2                     | 177.2                     | 0.490 2                           | 263~323 | 242~318 |
| R600a      | 2.236 6 | 0.232 9  | 3.775 2             | 0.046 2                     | 217.7                     | 0.156 4                           | 253~337 | 120~220 |
| R290       | 2.007 8 | 1.048 9  | 3.612 2             | 0.132 3                     | 207.9                     | 0.726 3                           | 253~345 | 200~293 |
| R744       | 2.533 2 | 0.588 8  | 2.575 0             | 0.173 4                     | 153.3                     | 0.379 3                           | 238~280 | 245~302 |
| R125       | 3.162 4 | 0.321 2  | 3.103 0             | 0.099 7                     | 155.4                     | 0.197 2                           | 180~295 | 275~335 |
| R143a      | 2.619 4 | 0.326 8  | 3.229 1             | 0.101 6                     | 174.6                     | 0.198 3                           | 213~263 | 230~270 |

注:PC-SAFT 状态方程的模型参数  $m$ 、 $\sigma$  和  $\epsilon/k_B$  的不确定度均采用自助法获得。

$T_c$ 、 $p_c$  和  $\omega$  设置波动对目标函数值的影响如表 6 所示, $m$ 、 $\sigma$  和  $\omega/k_B$  设置波动对目标函数值的影响如表 7 所示。对比表 6、表 7 可知,虽然各制冷工质

表 3 目标工质的临界温度实验值及不确定度  
Table 3 Experimental critical temperature and their uncertainties of the compounds in study

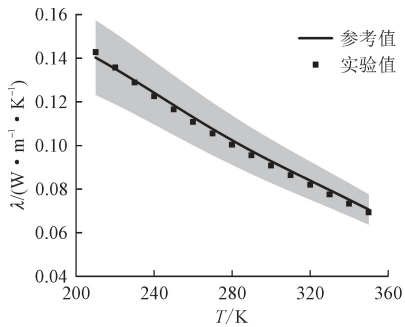
| 工质         | $T_c$ /K | 不确定度/K | 工质    | $T_c$ /K | 不确定度/K |
|------------|----------|--------|-------|----------|--------|
| R134a      | 374.230  | 0.010  | R600a | 407.840  | 0.020  |
| R1234yf    | 367.850  | 0.010  | R290  | 369.890  | 0.030  |
| R152a      | 386.440  | 0.010  | R744  | 304.128  | 0.015  |
| R227ea     | 374.900  | 0.100  | R125  | 339.170  | 0.010  |
| R1234ze(E) | 382.510  | 0.010  | R143a | 345.857  | 0.015  |
| R32        | 351.260  | 0.010  |       |          |        |

之间的目标函数值存在一定差异,但通过全部工质的总平均目标函数可以明显看出  $T_c$ 、 $p_c$  和  $\omega$  对目标性质的影响总体比  $m$ 、 $\sigma$  和  $\epsilon/k_B$  要小,特别在液相迁

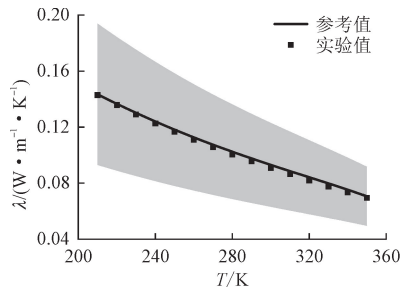
移性质方面,标准化参数化方案和常规参数化方案对液相热导率性质的总体影响程度分别为 199.6、363.3,标准化参数化方案和常规参数化方案对液相黏度性质的总体影响程度分别为 51.70、208.9,而两种参数化方案对气相热导率性质以及气相黏度性质的总体影响程度都分别大于 300、200,结果表明标准化参数化方案输入参数波动对液相迁移性质的影响显著低于常规参数化方案,其中对液相黏度性质的影响最小,而两种参数化方案输入参数波动对气相迁移性质的影响程度几乎一致,其中气相热导率性质相比于气相黏度性质更敏感。

图 2 为 R290 饱和液相热导率性质在两种参数化方案输入参数波动下的误差带图,其中填充区域表示热导率性质误差范围,实线表示模型参考值,符号表示实验数据。从图 2 可以看到,标准化参数化方案输入参数波动产生的饱和液相热导率性质误差范围更小,这与表中目标函数表现一致。从表 6 和表 7 可以看到,目标函数最小值较小,这是由于输入参数不确定度较小,在标准化参数化方案输入参数波动下最大值最大为 19%,在常规参数化方案输入参数波动下最大可达 99%,因此可以看出输入参数在较小不确定度下仍对耦合模型预测结果产生较大影响。其中热导率性质的最大值普遍大于黏度性质的最大值,也表明利用此两种参数化方案所得输入

参数的波动对热导率性质预测结果的影响较为显著。



(a) 标准化参数化热导率模型



(b) 常规参数化热导率模型

图 2 输入参数波动产生的 R290 饱和液相热导率性质预测结果误差带

Fig. 2 Error band in predicting the thermal conductivity of R290 in saturated liquid phase caused by input parameter fluctuations

表 6 临界性质波动对目标函数值的影响

Table 6 The effect of the fluctuations on the objective function values

| 工质         | 液相热<br>导率偏<br>差最大值 | 液相热<br>导率偏<br>差最小值 | 最大值与<br>最小值<br>比值 | 气相热<br>导率偏<br>差最大值 | 气相热<br>导率偏<br>差最小值 | 最大值与<br>最小值<br>比值 | 液相黏<br>度偏差<br>最大值 | 液相黏<br>度偏差<br>最小值 | 最大值与<br>最小值<br>比值 | 气相黏<br>度偏差<br>最大值 | 气相黏<br>度偏差<br>最小值 | 最大值与<br>最小值<br>比值 |
|------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| R134a      | 12.140             | 0.025              | 482.4             | 12.620             | 0.039              | 324.7             | 9.149             | 0.025             | 370.300           | 5.444             | 0.011             | 482.4             |
| R1234yf    | 0.247              | 0.002              | 132.5             | 0.554              | 0.001              | 491.1             | 0.698             | 0.097             | 7.228             | 0.633             | 0.003             | 242.2             |
| R152a      | 0.987              | 0.005              | 215.2             | 1.693              | 0.007              | 256.8             | 2.110             | 0.127             | 16.590            | 1.345             | 0.005             | 274.5             |
| R227ea     | 15.170             | 0.064              | 238.5             | 19.900             | 0.048              | 412.6             | 13.58             | 0.119             | 114.000           | 8.753             | 0.017             | 521.0             |
| R1234ze(E) | 3.798              | 0.035              | 110.0             | 2.416              | 0.009              | 267.4             | 3.213             | 0.080             | 40.320            | 1.515             | 0.008             | 195.4             |
| R32        | 1.250              | 0.020              | 62.36             | 1.834              | 0.014              | 128.7             | 2.205             | 0.155             | 14.200            | 1.335             | 0.008             | 157.4             |
| R600a      | 8.936              | 0.048              | 185.4             | 12.610             | 0.034              | 369.2             | 3.668             | 0.086             | 42.830            | 6.754             | 0.034             | 201.3             |
| R290       | 15.330             | 0.082              | 187.7             | 12.980             | 0.029              | 443.4             | 7.092             | 0.119             | 59.600            | 8.341             | 0.019             | 447.5             |
| R744       | 5.685              | 0.007              | 804.9             | 8.197              | 0.014              | 577.0             | 3.378             | 0.019             | 178.800           | 4.405             | 0.023             | 191.2             |
| R125       | 4.596              | 0.041              | 112.8             | 3.825              | 0.023              | 165.5             | 5.107             | 0.074             | 68.890            | 3.058             | 0.026             | 115.9             |
| R143a      | 3.315              | 0.029              | 116.2             | 4.704              | 0.011              | 411.3             | 1.341             | 0.096             | 13.920            | 2.977             | 0.020             | 146.1             |
| 平均值        | 6.496              | 0.033              | 199.6             | 7.394              | 0.021              | 355.2             | 4.686             | 0.091             | 51.700            | 4.051             | 0.016             | 256.3             |

注:最大值与最小值比值为输入参数波动后目标函数最大值与最小值的比值,表示参数波动对迁移性质的影响程度。

表 7 模型参数波动对目标函数值的影响

Table 7 The effect of the fluctuations on the objective function values

| 工质         | 液相热    | 液相热   | 最大值与  | 气相热    | 气相热   | 最大值与  | 液相黏    | 液相黏   | 最大值与   | 气相黏    | 气相黏   | 最大值与  |
|------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
|            | 导率偏    | 导率偏   | 最小值   | 导率偏    | 导率偏   | 最小值   | 度偏差    | 度偏差   | 最小值    | 度偏差    | 度偏差   | 最小值   |
|            | 差最大值   | 差最小值  | 比值    | 差最大值   | 差最小值  | 比值    | 最大值    | 最小值   | 比值     | 最大值    | 最小值   | 比值    |
| R134a      | 9.098  | 0.034 | 266.0 | 9.996  | 0.016 | 622.7 | 8.398  | 0.036 | 236.30 | 4.472  | 0.014 | 322.5 |
| R1234yf    | 99.990 | 0.168 | 595.8 | 99.960 | 0.420 | 238.0 | 98.910 | 0.142 | 694.90 | 99.190 | 0.412 | 241.0 |
| R152a      | 11.940 | 0.031 | 388.8 | 21.570 | 0.044 | 486.8 | 17.930 | 0.166 | 108.20 | 8.094  | 0.031 | 258.1 |
| R227ea     | 22.920 | 0.079 | 290.1 | 26.110 | 0.102 | 256.2 | 27.630 | 0.128 | 215.70 | 15.490 | 0.059 | 261.4 |
| R1234ze(E) | 55.230 | 0.121 | 457.9 | 53.310 | 0.153 | 347.5 | 35.500 | 0.270 | 131.30 | 27.410 | 0.188 | 146.2 |
| R32        | 50.210 | 0.113 | 443.5 | 47.140 | 0.089 | 528.1 | 22.530 | 0.139 | 161.90 | 21.860 | 0.084 | 260.6 |
| R600a      | 11.370 | 0.013 | 863.9 | 14.640 | 0.019 | 772.4 | 10.940 | 0.114 | 95.66  | 9.639  | 0.030 | 320.4 |
| R290       | 59.380 | 0.286 | 207.3 | 57.610 | 0.200 | 287.8 | 26.080 | 0.123 | 212.10 | 49.950 | 0.211 | 237.0 |
| R744       | 99.970 | 0.215 | 465.9 | 99.890 | 0.175 | 571.8 | 99.540 | 0.449 | 221.90 | 98.730 | 0.127 | 779.5 |
| R125       | 22.430 | 0.156 | 144.0 | 25.720 | 0.084 | 305.6 | 14.950 | 0.091 | 163.60 | 12.290 | 0.064 | 191.2 |
| R143a      | 9.723  | 0.029 | 330.9 | 6.755  | 0.045 | 149.0 | 4.271  | 0.097 | 44.21  | 4.099  | 0.022 | 187.9 |
| 平均值        | 41.110 | 0.113 | 363.3 | 42.060 | 0.123 | 343.5 | 33.330 | 0.160 | 208.90 | 31.930 | 0.113 | 283.0 |

注:最大值与最小值比值为输入参数波动后目标函数最大值与最小值的比值,表示参数波动对迁移性质的影响程度。

常规参数化方案的敏感性分析中,R744 和 R1234yf 在输入参数波动时出现迁移性质偏差较大的情况,在排除输入参数不确定度较大的前提下,这可能是由于常规参数化中 PC-SAFT 状态方程模型参数是回归实验数据(饱和液相密度和饱和蒸汽压)得到的,在外推到迁移性质模型即 RES 理论后,结合复杂的熵变量模型导致由实验误差引起的误差传递进一步扩大,因此在特定工况下的工质(如 R744 和 R1234yf)产生了较大的影响(99%),为此在常规

参数化情况下迁移性质的预测需要更加重点关注其模型输入参数的不确定度。

最后分别针对标准化参数化方案的 3 个输入参数进行单一参数的敏感性分析,采用自助法得到输入参数不确定度,分析每个输入参数对迁移性质的影响程度,同样计算迁移性质的目标函数,通过 11 种工质的平均目标函数表示 3 个参数单独对迁移性质的影响程度,全部工质的平均计算结果如表 8 所示。

表 8 单一参数设置波动对热导率和黏度性质的平均目标函数值

Table 8 The average objective function values of thermal conductivities and viscosities affected by single parameter fluctuations

| 工质         | 临界温度偏差 |       |       |       | 临界压力偏差 |       |       |       | 偏心因子偏差 |       |       |       |
|------------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
|            | 液相     | 气相    | 液相    | 气相    | 液相     | 气相    | 液相    | 气相    | 液相     | 气相    | 液相    | 气相    |
|            | 热导率    | 热导率   | 黏度    | 黏度    | 热导率    | 热导率   | 黏度    | 黏度    | 热导率    | 热导率   | 黏度    | 黏度    |
| R134a      | 0.002  | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.030  | 0.026 | 0.027 | 0.034 | 2.939  | 2.494 | 2.373 | 1.468 |
| R1234yf    | 0.001  | 0.001 | 0.098 | 0.001 | 0.024  | 0.025 | 0.101 | 0.026 | 0.051  | 0.147 | 0.261 | 0.129 |
| R152a      | 0.001  | 0.001 | 0.129 | 0.001 | 0.037  | 0.039 | 0.135 | 0.039 | 0.128  | 0.379 | 0.583 | 0.318 |
| R227ea     | 0.021  | 0.014 | 0.129 | 0.014 | 0.064  | 0.058 | 0.133 | 0.068 | 4.289  | 3.941 | 3.422 | 2.272 |
| R1234ze(E) | 0.001  | 0.008 | 0.080 | 0.001 | 0.033  | 0.034 | 0.086 | 0.035 | 0.942  | 0.695 | 0.846 | 0.422 |
| R32        | 0.018  | 0.001 | 0.155 | 0.003 | 0.044  | 0.044 | 0.163 | 0.046 | 0.161  | 0.310 | 0.526 | 0.270 |
| R600a      | 0.015  | 0.005 | 0.084 | 0.002 | 0.032  | 0.031 | 0.090 | 0.030 | 2.825  | 2.889 | 1.177 | 1.953 |
| R290       | 0.021  | 0.005 | 0.115 | 0.011 | 0.035  | 0.034 | 0.118 | 0.027 | 4.506  | 3.443 | 1.972 | 2.196 |
| R744       | 0.005  | 0.002 | 0.007 | 0.002 | 0.025  | 0.020 | 0.015 | 0.023 | 1.659  | 1.945 | 0.972 | 1.340 |
| R125       | 0.003  | 0.001 | 0.072 | 0.003 | 0.035  | 0.034 | 0.082 | 0.035 | 1.364  | 0.931 | 1.259 | 0.755 |
| R143a      | 0.003  | 0.004 | 0.097 | 0.003 | 0.036  | 0.028 | 0.109 | 0.041 | 0.806  | 1.039 | 0.276 | 0.825 |
| 平均值        | 0.008  | 0.004 | 0.088 | 0.004 | 0.036  | 0.034 | 0.096 | 0.037 | 1.788  | 1.656 | 1.243 | 1.086 |

由表8可知,临界温度 $T_c$ 和临界压力 $p_c$ 除了液相黏度性质以外对迁移性质的影响都在0.01%、0.04%以内,对液相黏度性质的影响程度约为0.09%, $\omega$ 对迁移性质的影响均处于1%~2%之间。3个参数对迁移性质的影响整体比较小,而影响程度的大小顺序都是 $\omega$ 、 $p_c$ 和 $T_c$ ,其中偏心因子对迁移性质的影响最大, $T_c$ 对迁移性质的影响最小, $T_c$ 和 $p_c$ 对液相黏度性质的影响程度一致且比其他性质更大,因此所有迁移性质的预测都需特别关注偏心因子 $\omega$ ,同时预测液相黏度性质也需重视 $T_c$ 、 $p_c$ 的精度。

### 3 结 论

本文采用标准化参数化 PC-SAFT 状态方程结合剩余熵标度理论准确预测了 11 种具有代表性的纯质制冷工质的热导率性质。通过自助法获得了标准化参数化方案、常规参数化方案的模型输入参数不确定度,并展开不确定度分析,对比发现前者输入参数波动产生的影响更小,而后者输入参数波动导致 $\text{CO}_2$ (R744)和 R1234yf 的迁移性质出现较大程度影响,导致此现象的原因可能是由于在常规参数化方案中拟合模型参数的实验数据存在一定误差,进而与敏感性较高的 RES 模型耦合会出现异常情况。

(1)采用标准化的热力学状态方程参数化方案计算 PC-SAFT 状态方程基本参数,并耦合热导率熵变量模型预测得到 11 种纯质制冷工质的热导率性质与实验数据的总体平均相对偏差为 3.32%,低于常规参数化热导率模型和 CE 参考项热导率模型得到的总体平均相对偏差 4.41%、4.47%,表明该模型可以准确预测宽工况下纯质制冷工质的气、液相热导率性质。

(2)利用自助法得到两种参数化方案的输入参数不确定度,研究参数不确定度对迁移性质的影响程度,本文首次定量阐明参数不确定度对 PC-SAFT 状态方程结合剩余熵预测模型的影响程度,结果表明标准化参数化方案的输入参数波动对液相黏度性质的影响最小,并且对液相迁移性质的影响明显低于常规参数化方案,而两种参数化方案的输入参数波动对气相迁移性质影响程度相似。

(3)研究了标准化参数化方案的临界温度、临界压力和偏心因子 3 个输入参数分别对迁移性质的影响程度,3 个参数各自对热导率性质气、液相的影响程度无明显区别。此外,3 个输入参数对热导率性质的影响程度依次为 $\omega$ 、 $p_c$ 和 $T_c$ ,因此该热导率性质模型对偏心因子最敏感。

PC-SAFT 标准化参数化方案耦合剩余熵标度理论能够准确描述宽工况下制冷工质的热导率性质,并且该模型计算结果受输入参数误差的传递影响程度较小。本工作基于状态方程标准化参数化方案,建立了耦合热导率性质模型的不确定度量化分析机制,为后续模型优化工作提供借鉴,在一定程度上促进剩余熵标度理论的推广,有望对未来混合工质体系热导率性质理论模型的开发和推广提供理论支撑。

### 参考文献:

- [1] MCLINDEN M O, SEETON C J, PEARSON A. New refrigerants and system configurations for vapor-compression refrigeration [J]. Science, 2020, 370 (6518): 791-796.
- [2] 徐北瑶,王体健,李树,等. “双碳”目标对我国未来空气污染和气候变化的影响评估 [J]. 科学通报, 2022, 67(8): 784-794.  
XU Beiyao, WANG Tijian, LI Shu, et al. Assessment of the impact of “dual-carbon” goal on future changes in air pollution and climate in China [J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(8): 784-794.
- [3] 贾秀臻,王建,孙艳军,等. 丙烷与 POE 润滑油气液相平衡的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2020, 54 (2): 78-85.  
JIA Xiucan, WANG Jian, SUN Yanjun, et al. Experimental study on vapor-liquid equilibrium of propane and POE lubricant oil [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2020, 54(2): 78-85.
- [4] 孙裕坤,杨焘,吴江涛. R32+R1234yf+R1234ze(E) 混合制冷剂气液相平衡实验研究 [J]. 化工学报, 2022, 73(3): 1063-1071.  
SUN Yukun, YANG Tao, WU Jiangtao. Measurement of vapor-liquid equilibrium for R32+R1234yf+R1234ze(E) [J]. CIESC Journal, 2022, 73(3): 1063-1071.
- [5] 康凯,谷雅秀,王晓坡. 基于剩余熵黏度标度理论预测混合制冷工质黏度 [J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(12): 180-188.  
KANG Kai, GU Yaxiu, WANG Xiaopo. A viscosity model of refrigerant mixtures based on excess entropy scaling method [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2021, 55(12): 180-188.
- [6] 张燕,王洪利,梁精龙,等. R134a/R125 混合物制冷剂性能研究 [J]. 低温与超导, 2022, 50(6): 55-59.  
ZHANG Yan, WANG Hongli, LIANG Jinglong, et al. Research on performances of R134a/R125 mixed refrigerant [J]. Cryogenics & Superconductivity, 2022, 50(6): 55-59.
- [7] 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 [EB/OL]. [2023-06-06]. <http://doi.org/10.18434/T4/1502528>.
- [8] 乔加飞,李卓,廖海燕,等.超临界二氧化碳循环复合工质热力学性质研究进展[J].热力发电,2022,51(9):1-10.
- QIAO Jiafei, LI Zhuo, LIAO Haiyan, et al. Research progress on thermodynamic properties of supercritical carbon dioxide mixture [J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(9): 1-10.
- [9] HOPP M, GROSS J. Thermal conductivity of real substances from excess entropy scaling using PC-SAFT [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(15): 4527-4538.
- [10] BELL I H, MESSERLY R, THOL M, et al. Modified entropy scaling of the transport properties of the Lennard-Jones fluid [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2019, 123(29): 6345-6363.
- [11] YANG Xiaoxian, KIM D, MAY E F, et al. Entropy scaling of thermal conductivity: application to refrigerants and their mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(35): 13052-13070.
- [12] LIU Hangtao, YANG Fufang, YANG Xiaoxian, et al. Modeling the thermal conductivity of hydrofluorocarbons, hydrofluoroolefins and their binary mixtures using residual entropy scaling and cubic-plus-association equation of state [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 330: 115612.
- [13] ZHAO Xiufang, WANG Xian, ZHAO Yanxing, et al. Prediction of the thermal conductivity for liquid hydrocarbons and halogenated hydrocarbons [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(6): 2968-2977.
- [14] LI Nian, WANG Xuehui, CHEN Guangming, et al. Linking thermal conductivity and self-diffusion coefficient with a simple dimensionless calorimetric parameter for saturated liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(41): 15414-15422.
- [15] RAMÍREZ-VÉLEZ N, PIÑA-MARTINEZ A, JAUBERT J N, et al. Parameterization of SAFT models; analysis of different parameter estimation strategies and application to the development of a comprehensive database of PC-SAFT molecular parameters [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(12): 5920-5932.
- [16] PRIVAT R, MOINE E, SIRJEAN B, et al. Application of the corresponding-state law to the parametrization of statistical associating fluid theory (SAFT)-type models; generation and use of “generalized charts” [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(21): 9127-9139.
- [17] MOINE E, PIÑA-MARTINEZ A, JAUBERT J N, et al. I-PC-SAFT: an industrialized version of the volume-translated PC-SAFT equation of state for pure components, resulting from experience acquired all through the years on the parameterization of SAFT-type and cubic models [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(45): 20815-20827.
- [18] LI Xueli, KANG Kai, GU Yaxiu, et al. Viscosity prediction of pure refrigerants applying the residual entropy scaling theory coupled with a “generalized chart” parametrization method for the statistical associating fluid theory [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 367: 120479.
- [19] DEHLOUZ A, PRIVAT R, GALLIERO G, et al. Revisiting the entropy-scaling concept for shear-viscosity estimation from cubic and SAFT equations of state; application to pure fluids in gas, liquid and supercritical states [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(34): 12719-12739.
- [20] KANG Kai, LI Xueli, GU Yaxiu, et al. Thermal conductivity prediction of pure refrigerants and mixtures based on entropy-scaling concept [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 368: 120568.
- [21] FRUTIGER J, BELL I, O’CONNELL J P, et al. Uncertainty assessment of equations of state with application to an organic Rankine cycle [J]. Molecular Physics, 2017, 115(9/10/11/12): 1225-1244.
- [22] KIM D, YANG Xiaoxian, ARAMI-NIYA A, et al. Thermal conductivity measurements of refrigerant mixtures containing hydrofluorocarbons (HFC-32, HFC-125, HFC-134a), hydrofluoroolefins (HFO-1234yf), and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2020, 151: 106248.
- [23] BAGINSKII A V, STANKUS S V. Thermodynamic and transport properties of liquid HFC-227ea [J]. International Journal of Thermophysics, 2003, 24(4): 953-961.
- [24] 吴量,蔡钧. White 流体重整化群理论的标度性质 [J]. 化学学报, 2009, 67(4): 283-288.
- WU Liang, CAI Jun. Scaling properties of White’s renormalization group theory of fluid [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(4): 283-288.
- [25] CRETON B, AGOUDJIL C, DE HEMPTINNE J C. Assessment of two PC-SAFT parameterization strategies for pure compounds; model accuracy and sensitivity analysis [J]. Fluid Phase Equilibria, 2023, 565: 113666.