

HFC-227ea 的 MBWR 状态方程

王跃武, 胡芑, 陈则韶

(中国科学技术大学热科学和能源工程系, 230027, 合肥)

摘要: 以文献提供的大量精确 pVT 实验数据为基础, 拟合了制冷工质七氟丙烷 HFC-227ea 的 modified benedict-webb-rubin(MBWR)状态方程, 给出了 32 个参数值. 该方程适用压力从 0.03 至 53 MPa, 密度从 2.9 至 1 800 kg/m³, 温度从 204 至 473 K. 将该方程计算的 HFC-227ea 的 pVT 数据与实验数据比较后表明: 两者的气相压力平均绝对值偏差为 0.296%, 饱和蒸气压平均绝对值偏差为 0.213%, 液相密度平均绝对值偏差为 0.148%.

关键词: HFC-227ea; 状态方程; 制冷工质; pVT 性质

中图分类号: TK121 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)01-0037-04

MBWR Equation of State of HFC-227ea

Wang Yuewu, Hu Peng, Chen Zeshao

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

Abstract: pVT experimental data of HFC-227ea published in literature were collected, and then modified benedict-webb-rubin (MBWR) equation of state of HFC-227ea was fitted. Moreover, the values of 32 parameters in MBWR equation were obtained. This equation is suitable for conditions of the pressure from 0.03 MPa to 53 MPa, density from 2.9 kg/m³ to 1 800 kg/m³, and temperature from 204 K to 473 K. The average absolute deviations of this equation for gaseous phase pressure, vapor pressure and liquid density are 0.296%, 0.213% and 0.148%, respectively.

Keywords: HFC-227ea; equation of state; refrigerant; pVT property

寻找不破坏臭氧层的制冷替代工质是近年来国际上的研究热点. 七氟丙烷 HFC-227ea(1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane)是国际上最近提出的一种新环保工质,被认为是一种很有希望的制冷剂替代物,尤其是作为混合工质中的组元用于 R502 和 HCFC-22 的替代. 目前,国际上已对 HFC-227ea 的热力性质进行了一系列的相关研究, pVT 性质、饱和蒸气压、表面张力以及声速、维里系数、比定压热容、焦汤系数等热力学导出性质均已有了实验结果发表^[1]. 文献[2]中也给出一个适用于整个区域的 HFC-227ea 的状态方程. 中国科大 pVT 热物性测试科研基地也高精度测量了 HFC-227ea 的饱和蒸气压、气相 pVT 数据以及饱和气液密度,特别是临

界点附近的数据,是以前拟合方程时缺少数据的区域. 本文以中国科大 pVT 热物性测试科研基地测量的数据和文献提供的 HFC-227ea 的 pVT 实验数据为基础,给出适用于 HFC-227ea 的 MBWR 状态方程.

1 MBWR 状态方程

32 参数的 modified benedict-webb-rubin(MBWR)是状态方程 BWR 的改进式,1973 年由 Jacobson 和 Stewart 提出^[3]. 该方程适用于不同种类的流体,包括烃类低温流体、制冷剂,有着很高的精确度,能够在广泛的温度、压力和密度内以实验数据的精度再现工质的热力学性质,并且有较好的外推性能,其方程形式是压力的显函数,具体如下

$$p = \sum_{n=1}^9 a_n \rho^n + \exp(-\delta^2) \sum_{n=10}^{15} a_n \rho^{2n-17} \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} \delta &= \rho/\rho_c, a_1 = RT \\ a_2 &= b_1 T + b_2 T^{1/2} + b_3 + b_4/T + b_5/T^2 \\ a_3 &= b_6 T + b_7 + b_8/T + b_9/T^2 \\ a_4 &= b_{10} T + b_{11} + b_{12}/T \\ a_5 &= b_{13}, a_6 = b_{14}/T + b_{15}/T^2 \\ a_7 &= b_{16}/T, a_8 = b_{17}/T + b_{18}/T^2 \\ a_9 &= b_{19}/T^2, a_{10} = b_{20}/T^2 + b_{21}/T^3 \\ a_{11} &= b_{22}/T^2 + b_{23}/T^4, a_{12} = b_{24}/T^2 + b_{25}/T^3 \\ a_{13} &= b_{26}/T^2 + b_{27}/T^4, a_{14} = b_{28}/T^2 + b_{29}/T^3 \\ a_{15} &= b_{30}/T^2 + b_{31}/T^3 + b_{32}/T^4 \end{aligned}$$

式中: ρ_c 为临界密度; R 为理想气体常数; b_i ($i=1, 2, 3, \dots, 32$) 为所要拟合的参数值。

2 MBWR 方程的拟合

为了拟合该方程,从文献中收集整理了 HFC-227ea 的 pVT 数据^[4-14],其中包含了中国科大 pVT 热物理测试科研基地测得的数据^[4-6],共1 167组。首先,用已知精度稍低的维里方程计算值作比较,剔除一些精度明显低的不良数据点。其次,把初次拟合结果误差明显较大的数据点,再用剩余的1 054组数据进行拟合,详细数据信息见表1。

表1 拟合所用 HFC-227ea 的 pVT 实验数据

文献	数据量 (选用/原始)	温度范围 /K	压力范围 /kPa	性质
[4]	97/97	318.15~380.15	122~2 832.9	气相 pVT
[5]	144/145	233.15~375.15	32.3~2 937.16	蒸气压
[6]	18/18	326.56~375.05	999.2~2 930.25	饱和和液密度
[7]	140/141	283~377	98.03~2 454.86	气相 pVT
[8]	84/84	243.03~375.14	54.05~2 936.38	蒸气压
[9]	72/72	253.31~373.22	86.81~2 825.26	蒸气压
[10]	89/104	294~383	407.02~3 185	气相及液相 pVT
[11]	161/257	278~473	916~30 019	液相及超临界 pVT
[12]	83/83	204.68~315.6	652~52 530	液相 pVT
[13]	81/81	393,423	220.68~50 830	气相及超临界 pVT
[14]	85/85	235.07~365.27	35.5~2 401.5	蒸气压及气相 pVT
综合	1 054/1 167	204.68~473	32.3~52 530	整个区域

目前,已公开发表的 HFC-227ea 的临界参数列于表2,具体参见文献[6, 12, 15-18]。文献[6]测量

了18组饱和气液密度数据,根据所测数据可确定 HFC-227ea 的临界参数(见表2)。本文选择文献[6]的数据作为拟合方程所用的临界点数据。从表2可看出:文献[16-17]的临界温度都偏高;本文和其他文献的临界压力偏差在1%以内;文献[15]的临界密度结果明显偏高^[19]。

表2 现有的 HFC-227ea 临界参数

文献	年份	临界温度 T_c /K	临界压力 p_c /kPa	临界密度 ρ_c /kg·m ⁻³
[17]	1992	375.95	2 943	580
[15]	1992	374.83	2 911.6	620.5
[12]	1994	375.05	2 952	592
[16]	1997	375.95	—	580
[18]	1998	374.885	2 929	584
[6]	2002	375.04	2 930	590

所选用的拟合用实验数据在 $p-T$ 图上的分布见图1。从图1可以看出,所用数据包括了气相区、液相区、饱和区、临界区,以及超临界区,因此这些数据能够覆盖较大的范围,拟合的方程也能够适用于较大的温度和压力范围。

在拟合过程中,针对最小二乘法在宽广范围内的数据拟合时不能对不同区域数据偏差进行分别控制、造成偏差比较大的问题,采用了最小二乘法结合转轴直接搜寻可行方向法(DSFD)对优化过程进行状态方程的拟合。先用最小二乘法对数据拟合,然后用得到的结果作为 DSFD 优化过程的初值^[20]。

3 MBWR 方程拟合结果及偏差

最终得到的 MBWR 方程的拟合参数见表3(计算时压力的单位为 Pa,密度的单位为 kg/m³,温度的单位为 K, R_g 为 48.900 1 J/(kg·K))。

图2~图4给出 HFC-227ea 的 pVT 数据对 MBWR 方程的偏差。

由图2可以看出,气相压力偏差基本在0.6%以内,总体平均偏差为0.296%。由图3可以看出,饱和蒸气压偏差基本在0.4%以内,总体平均偏差为0.213%。由图4可以看出,液相密度偏差基本在0.4%以内,总体平均偏差为0.148%。另外要指出的是,在拟合时并未采用文献[21]的数据。由于该文献的数据量过大,会对拟合结果产生较大影响。在最后得到拟合结果之后,又对文献[21]数据对方程的

表 3 拟合所得 MBWR 方程系数

i	b_i	i	b_i	i	b_i
1	$0.156\ 663\ 924\ 3\times 10^2$	12	$-0.315\ 702\ 659\ 5$	23	$-0.537\ 036\ 580\ 7\times 10^2$
2	$-0.855\ 957\ 599\ 2\times 10^3$	13	$-0.121\ 578\ 434\ 5\times 10^{-5}$	24	$-0.596\ 615\ 831\ 3\times 10^{-6}$
3	$0.135\ 992\ 307\ 3\times 10^5$	14	$0.691\ 318\ 551\ 6\times 10^{-7}$	25	$-0.494\ 711\ 513\ 2\times 10^{-4}$
4	$-0.126\ 726\ 081\ 0\times 10^7$	15	$-0.213\ 234\ 945\ 0\times 10^{-3}$	26	$-0.362\ 571\ 826\ 0\times 10^{-12}$
5	$0.622\ 247\ 443\ 1\times 10^8$	16	$0.452\ 403\ 232\ 8\times 10^{-9}$	27	$-0.334\ 609\ 594\ 5\times 10^{-7}$
6	$-0.553\ 969\ 150\ 6\times 10^{-2}$	17	$-0.172\ 176\ 045\ 6\times 10^{-12}$	28	$-0.252\ 490\ 672\ 7\times 10^{-18}$
7	$0.514\ 927\ 423\ 8\times 10$	18	$0.617\ 961\ 055\ 8\times 10^{-10}$	29	$0.495\ 267\ 272\ 0\times 10^{-16}$
8	$-0.175\ 180\ 483\ 1\times 10^4$	19	$-0.129\ 272\ 020\ 0\times 10^{-13}$	30	$0.539\ 710\ 572\ 3\times 10^{-25}$
9	$0.578\ 784\ 345\ 2\times 10^6$	20	$-0.313\ 609\ 652\ 2\times 10^6$	31	$-0.508\ 009\ 513\ 8\times 10^{-22}$
10	$0.234\ 496\ 672\ 4\times 10^{-5}$	21	$-0.144\ 623\ 112\ 8\times 10^8$	32	$-0.384\ 634\ 982\ 8\times 10^{-20}$
11	$0.201\ 850\ 153\ 7\times 10^{-4}$	22	$-0.815\ 875\ 825\ 0$		

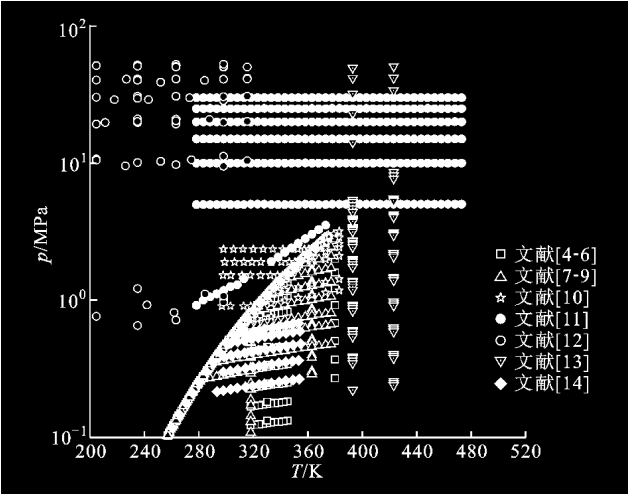


图 1 选用的拟合用实验数据在 p - T 图上的分布

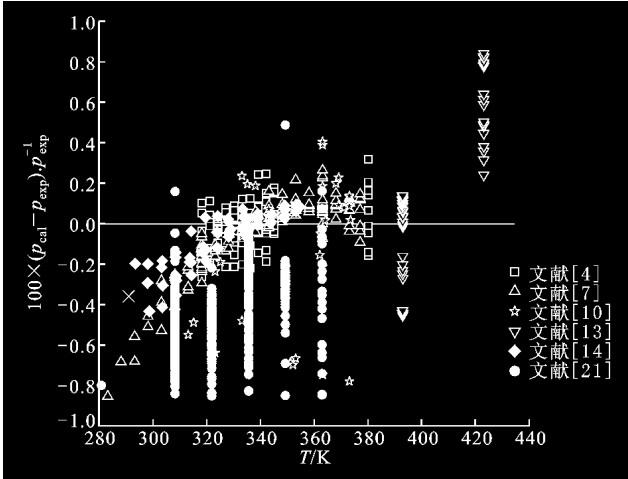


图 2 气相压力的计算结果^[3]与实验数据的偏差

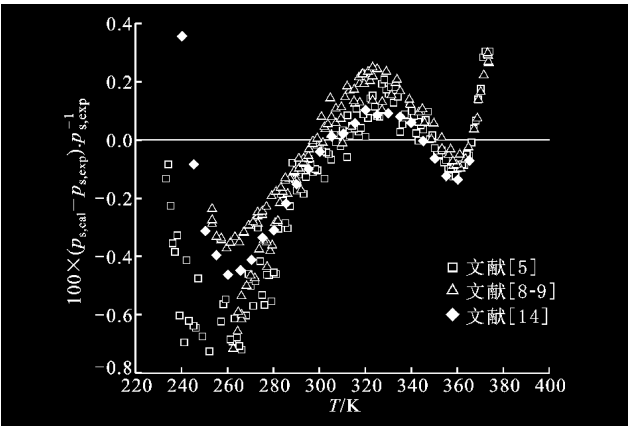


图 3 饱和蒸汽压的计算结果^[3]与实验数据的偏差

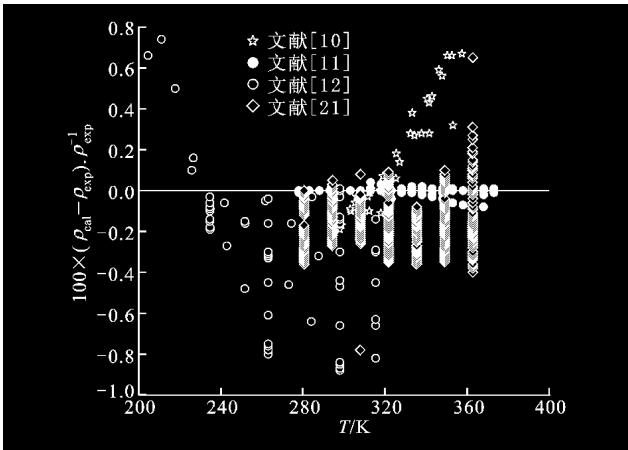


图 4 液相密度的计算结果^[3]与实验数据的偏差

偏差进行了计算(见图 2~图 4),结果还比较理想。从图 2~图 4 的偏差分布可以看出,负偏差居多。本方程在压力为 0.03~53 MPa、密度为 2.9~1 800 kg/m³、温度为 204~473 K 的范围内具有很高精

度,可以满足工程上的计算。

与文献[2]给出的方程比较,本方程在计算精度和计算范围上与其基本相当。文献[2]给出的方程为 Helmholtzs 函数形式,在计算一些导出性质时比较

方便,而本方程在计算 pVT 数据时比较方便. 由于 NIST REFPROP 6.01 数据库采用的就是 MBWR 方程形式,可以利用 NIST REFPROP 6.01 数据库的源程序更方便地计算一些导出性质.

4 结 论

本文以文献[4-14]提供的 HFC-227ea 的 pVT 实验数据为基础,对 HFC-227ea 的 MBWR 状态方程进行拟合,得到了方程 32 个参数的值,该方程适用压力从 0.03 至 53 MPa,密度从 2.9 至 1 800 kg/m³,温度从 204 至 473 K. 用该方程计算 HFC-227ea 的 pVT 数据与实验数据比较可知:气相压力的最大相对偏差在 1% 以内,平均绝对值偏差为 0.296%,饱和蒸气压最大相对偏差在 1% 以内,平均绝对值偏差为 0.213%,密度最大相对偏差在 1% 以内,平均绝对值偏差为 0.148%. 该方程具有足够的计算精度,可以满足工程计算的需要.

参考文献:

- [1] 段远源,张秋芳. HFC-227ea 热力性质研究进展[J]. 制冷学报, 2003, 24(3): 45-48.
Duan Yuanyuan, Zhang Qiufang. Research progress on thermodynamic properties of HFC-227ea[J]. Journal of Refrigeration, 2003, 24(3): 45-48.
- [2] 段远源,徐建锋. 适用于整个区域的 HFC-227ea 状态方程[J]. 工程热物理论, 2003, 24(1): 22-24.
Duan Yuanyuan, Xiu Jianfeng. A new equation of state for HFC-227ea over entire region[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(1): 22-24.
- [3] Jacobsen R T, Stewart R B. Thermodynamic properties of nitrogen including liquid and vapor phases from 63 K to 2 000 K with pressures to 10,000 bar[J]. Phys Chem Ref, 1973, 2(4): 757-922.
- [4] Hu Peng, Chen Zeshao, Cheng Wenlong. Gaseous pVT behavior of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane [J]. J Chem Eng Data, 2003, 48(2): 337-340.
- [5] Hu Peng, Chen Zeshao, Cheng Wenlong. Vapor pressure measurements of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane from 233.15 to 375.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2002, 47(1): 20-22.
- [6] Hu Peng, Chen Zeshao. Saturated densities and critical properties of HFC-227ea[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 221(1/2): 7-13.
- [7] Shi Lin, Duan Yuanyuan, Zhu Mingshan, et al. Gaseous pressure-volume-temperature properties of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane[J]. J Chem Eng Data, 1999, 44(6): 1402-1408.
- [8] Shi Lin, Duan Yuanyuan, Zhu Mingshan, et al. Vapor pressure of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane[J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 163(1): 109-117.
- [9] Wang Weizhong, Duan Yuanyuan. Vapor pressures of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea) [J]. J Chem Eng Data, 2004, 49(6): 1581-1585.
- [10] Gruzdev V A, Khairulin R A, Komarov S G, et al. Thermodynamic properties of HFC-227ea[J]. International Journal of Thermophysics, 2002, 23(3): 809-824.
- [11] Ihmels E C, Horstmann S, Fischer K, et al. Compressed liquid and supercritical densities of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea) [J]. International Journal of Thermophysics, 2002, 23(6): 1571-1585.
- [12] Klomfar J, Hruby J, Sifner O. Measurements of the (T, p, den) behaviour of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (refrigerant R227) in the liquid phase[J]. J Chem Thermodynamics, 1994, 26(9): 965-970.
- [13] Patek J, Klomfar J, Prazak J, et al. The (p, ρ , T) behaviour of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane HFC-227ea measured with a burnett apparatus[J]. J Chem Thermodynamics, 1998, 30(9): 1159-1172.
- [14] Giovanni D N. p - V - T behavior of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea) [J]. J Chem Eng Data, 2003, 48(5): 1332-1336.
- [15] Beyelein A L, Desmarteau D D, Hwang S H, et al. Physical properties of fluorinated propane and butane derivatives as alternative refrigerants [J]. ASHRAE Trans, 1993, 99(1): 368-379.
- [16] Salvi-Narkhede M, Wang Baohuai, Adcock J L, et al. Vapor pressures, liquid molar volumes, vapor non-ideality, and critical properties of some partially fluorinated ethers (CF₃OCF₂CF₂H, CF₃OCF₂H, and CF₃OCH₃), some perfluoroethers (CF₃OCF₂OCF₃, *c*-CF₂OCF₂OCF₂, and *c*-CF₂CF₂CF₂O), and of CHF₂Br and CF₃CFHCF₃ [J]. J Chem Thermodynamics, 1992, 24(10): 1065-1075.
- [17] Defibaugh D R, Moldover M R. Compressed and saturated liquid densities for 18 halogenated organic compounds[J]. J Chem Eng Data, 1997, 42(1): 160-168.
- [18] 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.
- [19] 胡芑. 制冷工质 pVT 性质的实验和理论研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学工程科学学院, 2002.

- [20] 李立,朱明善. 一个 HFC-134a 的专用状态方程[J]. 工程热物理学报, 1993,14(3): 234-240.
Li Li, Zhu Mingshan. A special equation of state for HFC-134a[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 1993,14(3):234-240.
- [21] Scalabrin G, Bobbo S, Chouai A. (p, ρ, T) behavior of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea) at temperatures between 253 K and 403 K and pressures up to 20 MPa[J]. J Chem Eng Data, 2002, 47(2): 258-261.

(编辑 王焕雪)