



HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 热物性参数测试结果综述

中国建筑科学研究院 汪训昌★

摘要 概述了低 GWP 值的 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 的热物性测试的技术与社会背景;介绍了这两种工质的热物性参数测试内容、测试方法和测试结果及 HFO-1234yf 的 Martin-Hou 状态方程;比较了日本学者与 Honeywell 公司的 HFO-1234yf 热物性参数测试结果;阐述了笔者的几点个人感想、认识与希望。

关键词 不饱和氟化烯烃 HFO-1234yf HFO-1234ze(E) 热物性 热力学特性 传递特性

Summarized thermophysical property measurement results of HFO-1234yf and HFO-1234ze(E)

By Wang Xunchang★

Abstract Summarizes the technology and social background of the thermophysical property tests of the two refrigerants with low GWP. Presents the test contents, methods and results of them and the description of Martin-Hou equation of state for HFO-1234yf. Compares the two groups of test data by researchers from Japan and Honeywell for this refrigerant. Expatiates the author's personal reflections, understanding and expectations.

Keywords unsaturated fluorinated olefin, HFO-1234yf, HFO-1234ze(E), thermophysical property, thermodynamics property, transfer property

★ China Academy of Building Research, Beijing, China

①

1 背景

随着 2011 年的渐渐临近,欧盟指令^[1]对于所有新生产与进口的新型汽车空调均不能采用 GWP 值大于 150 的氟烃制冷剂的限定时刻变得越来越近,2011 年之后,在欧洲本土就不能再生产,或不能再从美国、日本及其他国家进口采用 R134a 的新型汽车了。目前看来,实际上只能在 CO₂ 与 HFO-1234yf 两种制冷剂之间选择。为了推广这种新型低 GWP 值制冷剂 HFO-1234yf 在汽车空调和固定制冷空调设备中的应用和扩展 HFO 产品的销路,从争夺市场利益出发,DuPont 与 Honeywell 公司此时必须及时地向潜在用户与公众公布这类制冷剂的热物性参数的可靠实验测定数据。

对于已经打算和正在考虑采用这种低 GWP 值制冷剂的汽车空调企业与固定式制冷空调设备制造企业来说,都迫切希望获得其详细、可靠的热力学特性与传递特性的实测数据与样品,以便能在自己的产品替代改造上进行全面的模拟计算分析和样机试验。

对于发展中国家的制冷空调行业,即将开始 HCFC 的逐步淘汰,其中 90% 的使用 HCFC-22 的制冷空调设备究竟采用什么制冷剂来替代? 是走

①★ 汪训昌,男,1936 年 3 月生,研究生,研究员
100013 北京市北三环东路 30 号
(010) 84274556
E-mail: xunchangwang@263.net.cn
收稿日期:2010-04-16

过去发达国家的所谓“成功替代”的老路呢？还是另创与另走新路？在全球气候变暖加速的背景下，发达国家已渐渐认识到要逐步削减 HFC 的生产与消费的必要性与紧迫性，并力促在其国内和国际制定强制性的管制生产与消费的时间表，美、日和欧洲的一些国际著名空调制冷企业实际上已经开始并加快了采用大气寿命短、GWP 值低的 HFO 来替代大气寿命长、GWP 值高的 HFC 制冷剂的研发工作。如果我国目前仍想采用 GWP 值高的 HFC-134a 和 HFC-410A，或者 GWP 值稍低一点的 HFC-32 去替代 HCFC-22，那么，5 年后我们的产品又将会被发达国家指责为破坏气候的落后产品，不但不能出口，即使在国内市场竞争中恐也将受到外企产品的排挤。想走老路实际上就意味着我们心甘情愿地跟在发达国家后面走他们过去已经走过的、并已走了 10 多年的这段弯路。

今天我们提倡走新路，并不是要让大家去做神秘莫测、高不可攀的创造发明者，实际上只是希望我们要认真总结发达国家在寻找替代制冷剂过程中的历史教训，不要再走他们这段已走了 10 多年的弯路。

3 年前，DuPont 与 Honeywell 公司宣布成功研制了大气寿命短、GWP 值很低的 HFO-1234yf，不只是为汽车空调行业替代、淘汰高 GWP 值的 HFC-134a 解决了一个难题，更重要的是向人们揭示了他们可以人工合成与制造出具有双键碳的不饱和氟化烯烃，这是一类大气寿命短、ODP 为零、GWP 值很低、热力学特性又可能和过去常用的卤代烃制冷剂相类似的物质。目前摆在制冷空调、化工行业与企业面前的任务是如何尽快从这类物质中筛选或混合组成适合于各种制冷空调应用(设备与系统)的制冷剂。办法有两种：1) 用理论方法预测其热力学特性与传递特性；2) 通过试验测定其热力学特性与传递特性。前者一般适用于从大量候选物中进行初步筛选，后者一般适用于获得可靠的热力学特性与传递特性数据。近 2 年来发达国家的大学、研究单位与国际企业在这两方面都做了大量工作，本文主要对试验测定方面的成果进行综述，以供国内同行了解这方面的国际动态。

2 测试内容与测试方法

2.1 测试内容

测试内容取决于测试目的。因为任何蒸气压

缩制冷循环过程既涉及到工质在平衡状态下压力、体积、温度、组成以及其他热力学函数之间的变化规律，又包含有工质和能量传递过程的非平衡特性。所以在实际的蒸气压缩制冷循环中，其循环效率与工质，即制冷剂的热力学特性与传递特性密切相关。热力学特性参数包括压力、摩尔体积、温度及各种热力学函数，如热力学能、焓、熵、热容、吉布斯函数等，传递特性参数包括导热系数、热扩散率和黏度等。在热力学特性参数中有一些是能直接测量的，而有一些是靠推算的，难以直接测量。

目前主要是在立方形状态方程或多常数状态方程基础上，结合一定理论指导，由半经验方法建立蒸气压缩制冷循环模型，再通过实验测定，确定模型中若干系数。因此，为了准确描述制冷剂在蒸气压缩制冷循环过程中的热力学性能，一般需要测量以下两类参数。

1) 制冷剂的物性参数：标准沸点温度(NBP)，临界温度(T_c)，临界压力(p_c)，临界比体积(v_c)（或临界密度(ρ_c)），临界压缩因子(Z_c)，偏心因子(ω)，液态与气态的导热系数(λ_f, λ_g)，液态与气态的黏度(μ_l, μ_g)。

2) 状态方程式(组)中的若干系数，这些系数随所选用的状态方程类型的不同而不同。

但需指出，一般来说，状态方程的准确性与简单性一直是状态方程发展过程中的一对矛盾。在制冷领域中，对于描述制冷剂在蒸气压缩制冷循环过程中的状态方程的选择，一般按照如下原则：在满足较高的准确度要求下，尽量减少试验室的实测物性参数的数量与测试难度。故测试内容与数量又会随所选用的状态方程不同而改变。

2.2 测试方法

2.2.1 临界温度测量与临界压力的确定^[2]

在去除了空气的高压玻璃管中充注一定质量的所要测试的制冷剂，把玻璃管放置在油浴中加热与冷却，用肉眼观察气-液弯月面(vapor-liquid meniscus)的消失与重现。如果此弯月面的消失位置出现在玻璃管中间位置附近，那么就要用改变后的充注量来准备另一支玻璃管，直至气-液弯月面在玻璃管顶部位置消失，此时玻璃管中充注的制冷剂质量就是其临界密度对应的质量，此时所测定的温度就是临界温度。而临界压力是根据所测得的饱和蒸气压力与温度的关系曲线，由临界温度外推

来确定；或根据所测得的临界温度用经验公式计算，如对于 HFO-1234yf 来说，就可用下面的公式^[3]来计算：

$$\ln p = 45.802 - \frac{3750.5}{T} - 4.6988 \ln T + 9.6896 \times 10^{-17} T^6 \quad (1)$$

式中 p 为蒸气压力，kPa； T 为热力学温度，K。

2.2.2 蒸气压力和 PVT 关系的测量^[2]

采用两种独立的方法分别进行了测量。在第一种方法中，把除去了空气的、充注了 HFO-1234ze(E) 的钢瓶放置在恒温油浴中，采用 MKS 压力传感器(628RCTBE1B 型)测量压力，为避免凝结，此压力传感器要加热到 100 °C；采用精度为 ±0.001 °C 的铂电阻温度计测量油浴温度。MKS 压力传感器采用自重测试仪(dead weight tester)来标定校准并确定其精度为 ±0.25%。

第二种方法是采用绝热定容量热计(adiabatic constant volume calorimeter)的定容测压计(piezometer)方法。这种方法可以进行饱和蒸气压力测量及在液态与气态下进行压力、容积和温度(PVT)关系的测量。测压计由壁厚为 1 mm 的不锈钢瓶组成，被两层等温防辐射罩包围，并放进一个真空小室内。在测压计的顶部，有一个用于制冷剂样品充注的阀门和装有零(位指)示器的隔离膜。此隔离膜具有 0.005 kPa 的灵敏度，把充满了所研究制冷剂的空间和充满了氮气的连通毛细管隔开，用于补偿施加在隔膜上的压力，并且把压力推动力传递给一个活塞压力计或一种专门用来测量低于大气压力的、高准确度的水银压力计。

在测压计内部，沿着它的轴线安装了一个装有铂电阻温度计的容器。在测压计、防护罩、隔离膜与毛细管的外面安装精密电加热器，用来调节控制等温防辐射罩与测压计之间的温差。图 1 为测压计的示意图，图 2 为 PVT 关系测量系统装置的示意图。

自动控制系统把测压计内的温度维持在设定值 ±0.0005 °C 的范围内。真空小室抽真空到 1.3×10^{-4} Pa。当测量的温度低于房间温度时，用液氮冷却真空小室。采用蒸馏水标定的方法确定房间温度下测压计的容积为 $V_{20} = 72.9478 \text{ cm}^3$ 。

制冷剂从中间容器通过测压计的阀门与毛细管加载到初次抽真空的测压计中。在加载(卸载)

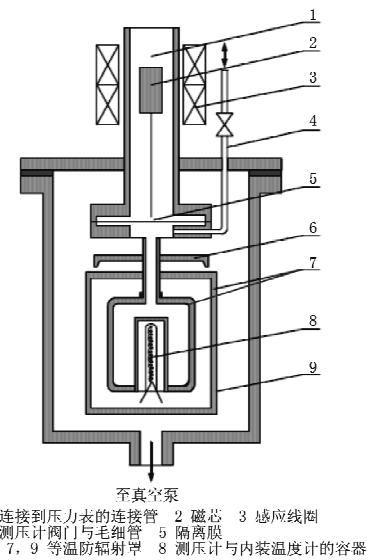
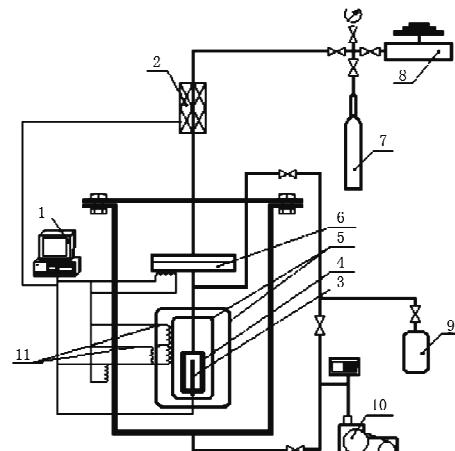


图 1 在真空小室内安装定容测压计的示意图

前后，要对此容器称重。质量测量的不确定度为 0.5 mg。



1 自动控制与仪器 2 隔离膜的活塞传感器 3 装有铂电阻温度计的容器
4 测压计 5 等温防辐射罩 6 隔离膜 7 氮气瓶
8 活塞压力计(或采用测量低压的高准确度水银压力计)
9 用于制冷剂添加的中间容器 10 真空泵 11 精密电加热器

图 2 PVT 与相态平衡测量装置示意图

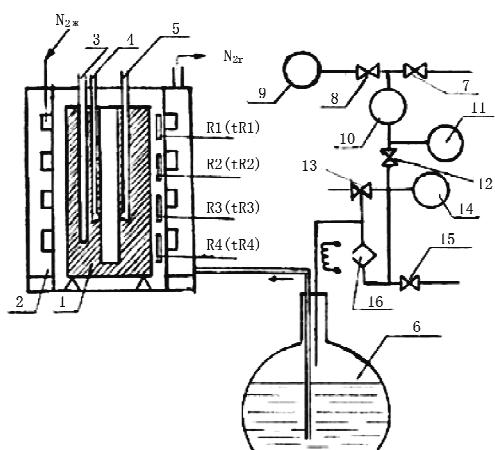
为了测量饱和蒸气压力，测压计开始充注的制冷剂接近于临界密度。从 −36 °C 开始测量，以约 5 °C 的温度增量陆续测试直到接近临界点。

饱和液态密度采用精度为 ±0.2 kg/m³ 的标准密度浮标(floats)来测量。浮标密度测量技术可参见文献[4]。

2.2.3 导热系数测量^[2]

液态与气态制冷剂的导热系数可按照稳态同轴圆柱体方法来测量。图 3 为一些研究^[5]中使用

的试验装置示意图。



1 试验小室的调温装置 2 低温保持器 3 铂电阻温度计
4, 5 温差热电偶 6 Dewar 长颈瓶 7~16 辅助与控制装置
R1(tR1)~R4(tR4) 铂电阻温度计 N_{2*} 加热器 N_{2r} 水槽水的流出口

图 3 导热系数测量的试验装置

试验小室(见图 4)由 2 个间距为 0.17 mm、长约 300 mm 的同轴圆柱体组成,两个圆柱体之间的空腔充注所要研究的制冷剂。在直径大约为 11.7 mm 的较小圆柱体内放置了一个 4 W 的加热器。用 6 对温差热电偶测量 2 个圆柱体之间的温差,用不确定度为 0.4% 的标准压力传感器测量压力。把试验小室放置在装有 4 个横断面加热器的大质量铜质恒温槽中,以提供等温条件,在测量期间温度变化不超过 0.01 °C。小室内的温度用标准误差为 0.02 °C 的 ITS-90 测试仪测量。测得的导热系数在 0.95 的置信度水平上不确定度约为 ±3.5%。

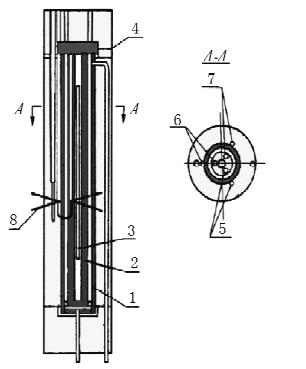


图 4 导热系数测量的试验单元

这种测量方法是一种相对方法,采用氮气、氩气与氙气的标准样品来标定气体,采用液态二氧化碳与甲苯来标定液体,以确定在较宽广温度范围内

的仪器常数。在一系列气体标定中,测试结果与标准参考数据的标准偏差大约为 0.8%;在一系列液体标定中,测试结果与标准参考数据的标准偏差大约为 1.2%。为了检查在导热间隙(gap)中是否存在自然对流的影响,对于每一个测量值,在这两个圆柱体之间用两个不同的温度降进行测量。用温度与压力增量分别超过 10 K 与 2 MPa 的方法沿等压线与等温线进行测量。在相位过渡曲线附近进行类似的测量。

2.2.4 黏度测量^[2]

在测量 HFO-1234ze(E)之前,准备好试验毛细管单元并用 R134a 作了检查,并把 R22 作为标准工质测量了其黏度,测试结果与最准确数据的偏差不超过 1.5%。测量覆盖了 -52~100 °C 的温度范围和 0.1~6 MPa 的压力范围。图 5 为测量装置示意图,图 6 为测量步骤示意图。

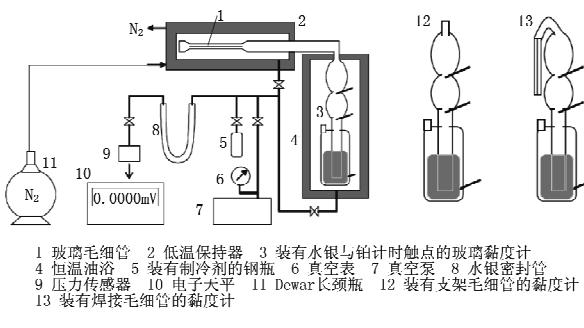


图 5 黏度测量试验装置示意图

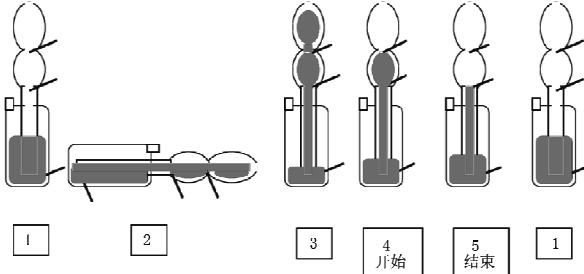


图 6 测量步骤示意图

2.2.5 表面张力测量

液态制冷剂的表面张力根据毛细管上升高度通过公式计算,一般要求在 -20~40 °C 的温度范围内测量表面张力。

3 HFO-1234yf 的测试结果^[3]

3.1 临界参数

所测定的临界温度为 94.8 °C ± 0.2 °C (367.8 K ± 0.2 K)。根据式(1)计算出 HFO-1234yf 的临

界压力为 3 260 kPa。

3.2 蒸气压力

HFO-1234yf 的蒸气压力是利用 2.2.2 节中第一种方法测定的。表 1 给出了不同温度下 HFO-1234yf 的蒸气压力实测值及其与根据式(1)计算出的压力值的误差。

表 1 HFO-1234yf 的蒸气压力

温度/℃	实测压力/kPa	用式(1)计算出的压力/kPa	相对误差/%
-32.40	88.0	87.8	-0.13
-23.28	130.7	130.9	0.13
-14.23	187.4	188.1	0.36
0.01	313.7	314.7	0.30
10.02	435.2	435.9	0.17
19.96	587.7	587.6	-0.03
29.97	777.9	776.4	-0.19
39.91	1 005.3	1 004.2	-0.11
50.00	1 280.9	1 281.9	0.08
59.94	1 597.4	1 606.9	0.60
69.94	1 984.6	1 991.9	0.37
79.88	2 447.6	2 441.0	-0.27

3.3 液态密度

液态密度采用精度为±0.2 g/m³ 的标准密度浮标来测定。表 2 给出了 HFO-1234yf 的液态密度测试值及其与 Rackett 方程(式(2))^[6]计算值的误差。

$$\rho_L = \frac{126.13}{0.26463^{1+(1-\frac{T}{367.05})^{0.26571}}} \quad (2)$$

式中 ρ_L 为饱和液态密度, kg/m³。

表 2 HFO-1234yf 的饱和液态密度

温度/℃	密度/(kg/m ³)		误差/%
	试验测定值	式(2)计算值	
-8.06	1 200.4	1 200.4	0.00
22.69	1 100.0	1 098.0	-0.18
47.94	999.8	996.8	-0.29
67.45	899.6	897.3	-0.26
74.94	849.6	849.0	-0.07
81.27	799.6	799.6	0.01
86.13	749.5	751.7	0.29
89.83	699.6	703.0	0.49
92.34	649.6	655.0	0.89

3.4 理想气体比热容

理想气体的比热容根据 HFO-1234yf 的振荡熵(vibrational exergy)计算得出。HFO-1234yf 的振荡频率是基于密度功能理论, 利用 DMol³ 模型计算得出的。然后根据 Rowley 介绍的方法^[7]计算出理想气体比热容。表 3 给出了-60~300 ℃范围内 HFO-1234yf 的理想气体比热容。

表 3 HFO-1234yf 的理想气体比热容

温度/℃	理想气体比热容/(kJ/kg)
-60	712.1
-30	781.2
0	847.1
30	909.3
60	967.3
90	1 021
120	1 071
150	1 117
180	1 159
210	1 197
240	1 233
270	1 265
300	1 295

3.5 液态黏度

液态黏度采用振荡活塞黏度计来测量。通过施加磁力使活塞在工质中运动, 根据磁场强度与活塞的响应时间计算出黏度。由于这种黏度计在工作时稍稍加热了流体, 所以不能测量饱和液体的黏度。黏度计在空气浴内调定(setup), 在-20~30 ℃的范围内空气浴的温度可维持±0.2 ℃的精度。把充满了 HFO-1234yf 的活塞与黏度计连接, 以便让流体压力能保持高于用式(1)计算出来的饱和压力。此黏度计开始时用 HFC-134a 来标定并确定其精度为±0.2×10⁻⁵ Pa·s(±0.02 cP)。按照 Lucas 给出的饱和液态黏度随压力变化的关系式^[8], HFO-1234yf 的液态黏度在压力小于 1 633 kPa 和温度低于 40 ℃的条件下与其饱和液态黏度的误差在±5%之内。而文献[3]进行的液态黏度测试中, HFO-1234yf 的压力与温度从未超过 1 633 kPa 与 40 ℃。所以, 冷凝阶段的黏度在饱和液态黏度±5%的范围内。图 7 给出了标定流体(HFC-134a)与 HFO-1234yf 的两组试验数据。表 4 给出了 HFO-1234yf 的液态黏度。式(3)给出了所测得的 HFO-1234yf 的液态黏度与温度的关系式。

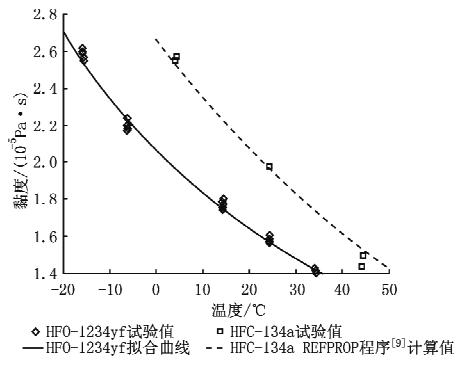


图 7 HFO-1234yf 和 HFC-134a 的液态黏度

$$\ln \mu = -4.9526 + \frac{922.43}{T} \quad (3)$$

式中 μ 为液态黏度, 10^{-4} Pa·s。

表 4 HFO-1234yf 的液态黏度

温度/℃	压力/kPa	液态黏度/(10 ⁻⁴ Pa·s)	温度/℃	压力/kPa	液态黏度/(10 ⁻⁴ Pa·s)
-15.7	1 681	0.261	14.3	2 109	0.178
-15.7	1 395	0.260	14.3	1 751	0.176
-15.7	1 037	0.259	14.4	1 427	0.175
-15.7	685	0.257	14.4	1 066	0.174
-15.6	367	0.255	14.4	748	0.174
-6.0	1 859	0.220	14.4	648	0.177
-6.0	1 690	0.218	14.4	558	0.180
-6.1	1 351	0.217	14.4	510	0.177
-6.1	1 010	0.218	24.5	1 779	0.160
-6.1	673	0.217	24.4	1 387	0.159
-6.1	477	0.224	24.4	1 041	0.158
-6.1	392	0.220	24.4	848	0.157
-6.1	326	0.219	24.4	778	0.158
4.3	1 767	0.211	24.4	690	0.157
4.3	1 398	0.214	34.2	1 999	0.142
4.3	1 044	0.213	34.3	1 757	0.141
4.3	695	0.215	34.3	1 388	0.141
4.3	541	0.211	34.3	1 069	0.140
4.3	480	0.210	34.3	993	0.140
			34.3	911	0.139

3.6 状态方程式

为了评价 HFO-1234yf 的热力学特性, 需要一个准确的状态方程。Hulse 等人的研究中所选用的状态方程是由 Huber 与 Ely 所提出的对应态方程 (corresponding states equation)^[10]。采用 HFC-134a 作为此状态方程的参考工质。HFC-134a 的状态方程取自 REFPROP 7.0 版程序^[9]。表 5 中给出了 HFO-1234yf 状态方程的外形因数 (shape factors) α_1 , α_2 , β_1 和 β_2 。

表 5 HFO-1234yf 状态方程的外形因数

α_1	1.9718×10^{-3}
α_2	-0.59145
β_1	0.26121
β_2	-4.2597×10^{-2}

4 HFO-1234ze(E) 的测试结果^[2]

4.1 临界特性参数与蒸气压力

所测得的临界温度为 109.6 ℃ ± 0.2 ℃ (382.6 K ± 0.2 K)。根据 2.2.2 节中所介绍的测量蒸气压力的两种方法测得 HFO-1234ze(E) 的饱和蒸气压力, 结果见表 6。再利用扩大的 Antoine 公式(见式(4))确定 HFO-1234ze(E) 的临界压力为 3 681 kPa。

$$\ln p = 63.720 - \frac{4683.7}{T} - 7.3584 \ln T +$$

$$1.5620 \times 10^{-16} T^6 \quad (4)$$

表 6 HFO-1234ze(E) 的蒸气压力

第一种方法		第二种方法		
温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃
-19.0	99.4	-36.0	41.9	57.4
-8.6	152.1	-30.2	57.3	59.8
-0.1	215.6	-26.0	71.8	60.7
0.0	210.7	-22.6	83.4	69.7
9.9	297.9	8.4	293.0	76.5
21.0	427.1	16.8	383.6	86.7
25.4	496.0	20.0	420.0	87.2
26.5	521.5	20.0	418.6	90.3
26.6	522.3	20.1	416.8	90.3
29.9	549.8	23.8	474.8	92.9
39.9	734.6	29.9	565.4	99.7
40.8	775.5	30.4	578.8	101.4
50.0	957.4	34.9	650.8	106.6
51.7	1 037.2	39.8	744.1	
60.0	1 226.1	45.8	883.3	
61.1	1 251.7	50.2	1 000.0	
68.1	1 534.2	52.0	1 014.7	
68.1	1 534.2	54.4	1 090.0	

4.2 液态密度

采用 2.2.2 节中所介绍的定容测压计, 在 -23~117 ℃ 的温度范围内, 沿着 11 条等容线进行了 HFO-1234ze(E) 液态与气态密度的测量, 在 27~1 200 kg/m³ 的范围内, 总的试验不确定度大约为 1 kg/m³; 在 -21.7~107.7 ℃ 的温度范围内测量了 HFO-1234ze(E) 的饱和液态密度, 并整理建立了式(5)所示的 HFO-1234ze(E) 的饱和液态密度与温度的关系式。测试数据见表 7~9。

$$\rho_L = \frac{129.73}{0.26475^{1+(1-\frac{T}{382.75})^{0.28571}}} \quad (5)$$

表 7 HFO-1234ze(E) 的饱和液态密度

温度/℃	密度/(kg/m ³)
-21.7	1 300.6
13.2	1 200.1
43.1	1 099.8
67.2	999.6
85.6	899.5
92.2	849.4
98.2	799.4
102.4	749.4
105.5	699.4
107.7	649.5

表 8 HFO-1234ze(E)的液态密度

温度/℃	压力/kPa	密度/(kg/m ³)	温度/℃	压力/kPa	密度/(kg/m ³)
19.1	815.2	1 180.1	89.4	5 303.0	944.0
21.1	2 154.0	1 180.0	95.8	7 201.0	943.7
25.0	4 681.0	1 179.7	97.8	3 459.0	897.0
31.9	9 203.0	1 179.3	9.7	643.5	1 199.1
50.8	1 652.0	1 072.0	10.6	1 240.0	1 198.8
52.5	2 429.0	1 071.9	10.7	1 321.4	1 198.7
56.5	4 143.0	1 071.7	12.1	2 301.5	1 198.3
62.7	6 896.0	1 071.3	13.1	2 978.3	1 197.9
69.0	9 472.0	1 071.0	14.6	4 000.6	1 197.4
83.3	3 499.0	944.3	15.2	4 434.2	1 197.2

表 9 HFO-1234ze(E)的蒸气密度

温度/℃	压力/kPa	密度/(kg/m ³)	温度/℃	压力/kPa	密度/(kg/m ³)
59.4	569.7	27.34	81.8	1 384.4	69.07
66.3	586.4	27.33	87.1	1 419.3	69.05
71.1	597.8	27.33	91.5	1 452.1	69.04
74.4	606.6	27.32	95.8	1 481.0	69.02
85.2	632.9	27.31	100.9	1 515.5	69.00
53.4	712.0	36.60	89.7	1 880.3	100.88
60.3	737.0	36.58	93.6	1 926.0	100.86
67.8	763.1	36.57	100.7	2 002.5	100.82
73.8	784.6	36.56	103.1	2 026.5	100.81
79.7	803.7	36.55	106.6	2 066.3	100.79
84.8	820.9	36.54	93.3	2 329.1	138.74
90.3	839.0	36.53	94.6	2 355.6	138.73
42.4	808.1	45.45	97.3	2 403.1	138.71
50.2	846.0	45.43	101.7	2 478.2	138.67
65.1	917.2	45.39	105.3	2 534.1	138.64
74.5	958.4	45.37	110.1	2 615.9	138.61
83.0	994.1	45.35	110.5	3 460.7	257.00
90.7	1 026.1	45.33	112.3	3 501.9	256.97
97.0	1 051.6	45.32	113.4	3 515.6	256.95
75.1	1 334.4	69.10	117.0	3 649.0	256.89

4.3 导热系数

利用同轴钢瓶的相对稳态法沿等压线进行了HFO-1234ze(E)液态与气态导热系数的测量。表10,11给出了252~407 K的温度范围内、压力高至20 MPa时的测量结果。式(6),(7)给出了饱和导热系数与温度的关系式。

$$\lambda_L = 0.12558 - 2.2305 \times 10^{-4} T \quad (6)$$

$$\lambda_V = \frac{-2481.3T^{-2.1950}}{1 + \frac{-123.54}{T} + \frac{-1.1895 \times 10^5}{T^2}} \quad (7)$$

式(7),(8)中 λ_L 为饱和液态导热系数,W/(m·K); λ_V 为饱和气态导热系数,W/(m·K)。

表 10 HFO-1234ze(E)的液态导热系数

温度/℃	压力/kPa	导热系数/(mW/(m·K))	温度/℃	压力/kPa	导热系数/(mW/(m·K))
-12.5	588	68.0	-7.1	10 000	71.1
-11.8	588	67.9	-6.5	10 000	71.0
23.2	882	59.6	-3.6	10 000	69.9
23.5	882	59.6	-2.8	10 000	69.8
-5.3	1 078	65.8	23.3	10 000	65.2
-4.8	1 078	65.9	23.6	10 000	65.2
-1.9	1 078	64.8	42.3	10 000	59.7
-1.4	1 078	64.7	42.3	10 000	59.9
38.6	1 471	55.3	58.9	10 000	56.3
38.7	1 471	54.9	59.1	10 000	56.1
55.4	1 863	50.8	76.3	10 000	52.3
55.5	1 863	50.7	76.5	10 000	52.5
23.2	2 059	60.4	102.5	10 000	47.6
23.5	2 059	60.4	102.6	10 000	47.0
-13.8	2 059	69.2	118.4	10 000	45.0
-12.9	2 059	69.1	119.8	10 000	44.6
70.3	2 255	46.8	-17.9	15 000	76.3
70.6	2 255	46.5	-17.1	15 000	76.3
39.4	3 039	56.2	-8.3	15 000	73.4
40.8	3 039	55.8	-7.5	15 000	73.3
40.9	3 039	55.6	23.4	15 000	67.8
45.7	3 039	54.1	23.7	15 000	67.9
-15.1	5 000	71.2	60.7	15 000	59.0
-14.4	5 000	71.1	60.8	15 000	58.8
-6.3	5 000	67.9	79.2	15 000	55.4
-5.6	5 000	68.0	79.8	15 000	55.1
-2.6	5 000	67.2	105.2	15 000	51.4
-2.0	5 000	67.1	105.9	15 000	50.7
23.3	5 000	62.2	125.4	15 000	48.4
23.6	5 000	62.3	127.1	15 000	48.1
41.5	5 000	56.9	-19.2	20 000	78.2
133.9	19 324	51.3	-18.4	20 000	78.2
41.5	5 000	57.1	-10.9	20 000	76.3
57.2	5 000	53.0	-9.1	20 000	76.3
57.5	5 000	52.8	-4.3	20 000	74.5
73.0	5 000	49.1	-3.8	20 000	74.6
73.7	5 000	48.7	23.4	20 000	70.0
101.6	5 000	42.5	23.7	20 000	70.2
102.1	5 000	42.2	42.8	20 000	65.2
98.7	6 960	45.2	43.0	20 000	65.0
99.1	6 960	44.9	63.1	20 000	61.4
112.5	7 157	42.7	63.4	20 000	61.6
113.8	7 157	42.3	82.4	20 000	57.7
119.9	8 920	43.3	82.4	20 000	57.7
120.2	8 920	43.3	109.3	20 000	54.0
-16.6	10 000	73.9	110.6	20 000	54.1
-15.9	10 000	73.8	132.8	19 020	51.1

表 11 HFO-1234ze(E)的蒸气导热系数

温度/ ℃	压力/ kPa	导热系数/ (mW/(m·K))	温度/ ℃	压力/ kPa	导热系数/ (mW/(m·K))
-20.9	49	10.0	92.0	196	18.1
-18.5	49	10.0	93.0	196	17.9
7.2	49	12.2	127.8	196	20.8
8.9	49	12.3	128.4	196	20.8
10.2	49	12.5	12.3	294	12.9
11.7	49	12.6	13.8	294	12.9
37.4	49	13.9	34.2	294	14.2
38.0	49	13.9	34.9	294	14.3
-17.7	98	10.4	64.5	294	16.0
-15.5	98	10.5	64.5	294	16.1
-12.0	98	10.6	64.7	294	15.9
-9.8	98	10.8	66.5	294	16.0
-8.4	98	10.7	73.0	294	16.6
-6.6	98	10.9	73.3	294	16.8
-5.4	98	10.9	98.6	294	18.4
-3.6	98	11.0	100.3	294	18.6
9.2	98	12.5	127.8	294	20.8
10.6	98	12.7	128.4	294	21.0
12.4	98	12.5	83.8	300	17.6
13.9	98	12.7	85.1	300	17.6
35.6	98	13.9	90.3	392	18.1
36.3	98	14.0	91.3	392	18.2
39.7	98	14.2	125.8	431	20.6
40.2	98	14.2	126.1	431	20.4
60.7	98	15.6	60.8	686	16.2
61.4	98	15.6	61.2	686	16.2
82.9	98	17.3	97.7	686	18.6
84.4	98	17.3	100.0	882	18.6
85.8	98	17.6	57.5	1 078	16.7
86.8	98	17.6	57.5	1 078	16.6
127.8	98	21.4	90.5	1 078	18.3
128.4	98	21.3	91.6	1 078	18.3
-3.6	196	11.1	125.1	1 078	20.4
-2.0	196	11.3	125.7	1 078	20.6
8.2	196	12.6	79.0	1 863	19.6
9.7	196	12.7	79.9	1 863	19.7
35.5	196	14.0	125.0	2 059	21.9
36.2	196	14.1	125.6	2 059	22.0
67.2	196	16.0	105.6	2 255	21.4
67.7	196	16.0	106.9	2 451	22.0
76.8	196	16.9	124.9	3 627	26.8
77.9	196	17.0	125.4	3 627	26.8

4.4 黏度

在测量 HFO-1234ze(E)之前,先准备了试验毛细管单元并用 HFC-134a 作了检查。在准备好之后,还进行了试运行,并把 R22 作为标准工质测量了其黏度。这些结果与最准确数据的偏差不应超过 1.5%。测量了 -52~100 ℃ 的温度范围和 0.1~6 MPa 的压力范围内 HFO-1234ze(E)的黏度。文献[2]的表 7 中给出了这些测量结果,因为

笔者发现该表所给出的数据有问题,在此不再列出该表,感兴趣的读者可查阅文献[2]。

式(8),(9)给出了饱和黏度与温度的关系式。

$$\mu_L = \exp\left(69.307 - \frac{2152.2}{T} - 11.176 \ln T\right) \quad (8)$$

$$\mu_v = \frac{-9171.4 T^{-2.4105}}{1 + \frac{-164.22}{T} + \frac{-1.2325 \times 10^5}{T^2}} \quad (9)$$

式中 μ_L 为饱和液体黏度, 10^{-4} Pa·s; μ_v 为饱和蒸气黏度, 10^{-4} Pa·s。

4.5 表面张力

用毛细管上升高度测量了 -20~40 ℃ 的温度范围内 HFO-1234ze(E)的表面张力,结果见表 12。

表 12 HFO-1234ze(E)的表面张力

温度/℃	表面张力/(mN/m)
-20	14.66
0	12.45
20	8.95
40	6.16

4.6 状态方程式

在 HFO-1234ze(E)的研究^[2]中所选择的状态方程是由 Huber 与 Ely 所提出的对应态方程^[10]。采用 HFC-134a 作为此状态方程的参考工质。表 13 给出了 HFO-1234ze(E)状态方程的外形因数 a_1 , a_2 , β_1 和 β_2 。利用此状态方程来计算试验工况下的蒸气压力与液态密度。图 8 给出了试验测定的 HFO-1234ze(E)的饱和液态密度(见表 7)、液态密度(见表 8)、蒸气压力与蒸气密度(见表 9)和用状态方程计算出的对应参数之间的百分比偏差。

表 13 HFO-1234ze(E)状态方程的外形因数

a_1	4.0138
a_2	-13.066
β_1	-29.472
β_2	179.88

5 HFO-1234yf 的 Martin-Hou 状态方程^[11]

Martin-Hou(MH)状态方程是 Martin 教授和我国学者侯虞钧在 1955 年提出的,早已证明此状态方程很适合描述卤代烃物质,一直被用来获得 CFC, HCFC 及 HFC 制冷剂的热力学数据和压-焓关系图^[12],现在又利用该状态方程获取不饱和氢氟烯烃(HFO)的热力学数据。

Martin-Hou 状态方程被制冷界公认为是一个适用性高的状态方程,因为它只需要知道有限数量

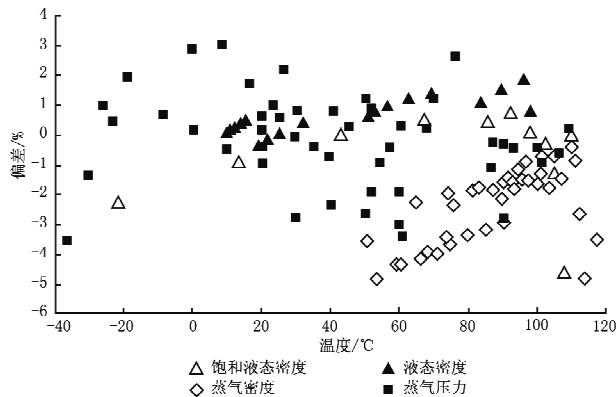


图 8 HFO-1234ze(E) 的试验测定密度与蒸气压力和用状态方程计算出的密度与压力之间的百分比偏差

的、并且可获得的试验数据(蒸气压力、一些临界点的特性参数、饱和液态密度、气态 PVT 关系和热容量),就能产生足够准确的信息供制冷与空调模拟与设计用。

2009 年 DuPont 氟化学公司首席调研员 Leck 在文献[11]中介绍了他根据日本学者的测试结果^[13]所获得的 HFO-1234yf 的 Martin-Hou 状态方程,见式(10),式(11)~(14)给出了式(10)中各参数之间的量化关系。表 14 给出了式(10)中的临界参数与各项系数;表 15~17 给出了式(11)~(14)中的各项常数。

$$p = \frac{RT}{v-b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + C_i e^{\frac{kT}{T_c}}}{(v-b)^i} \quad (10)$$

$$\ln p = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + E \frac{F-T}{T} \ln(F-T) \quad (11)$$

$$\frac{dp}{dT} = p \left\{ -\frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} + D - E \left[\frac{F}{T^2} \ln(F-T) \right] + \frac{1}{T} \right\} \quad (12)$$

$$\frac{\rho_L}{\rho_c} = \sum_{i=0}^4 d_i X^i \quad (13)$$

其中 $X = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{3}} - d_5$

$$c_p^0 = \sum_{i=0}^5 c_i T^i \quad (14)$$

在-10~70 °C 的温度范围和 1 030.8~4 957 kPa 的压力范围内测量 HFO-1234yf 的饱和液态密度,并用最后的数据拟合确定出如表 16 所示的系数。

表 14 特性参数与状态方程中的一些系数和常数

摩尔质量 M_w /(g/mol)	114.04
T_c /K	367.85
p_c /kPa	3 374.87
Z_c	0.263 3
标准沸点温度/K	243.80
偏心因子 ω	0.278 03
气体常数 R /(kJ/(kg·K))	$7.290\ 839 \times 10^{-2}$
单位换算系数 J	1.0
A_2	-0.139 875 5
B_2	$1.677\ 524 \times 10^{-4}$
C_2	-1.518 125
A_3	$4.031\ 561 \times 10^{-4}$
B_3	$-6.739\ 375 \times 10^{-7}$
C_3	$5.521\ 381 \times 10^{-5}$
A_4	$-1.508\ 838 \times 10^{-7}$
B_4	0
C_4	0
A_5	$-2.736\ 082 \times 10^{-9}$
B_5	$6.760\ 000 \times 10^{-12}$
C_5	$4.773\ 515 \times 10^{-8}$
a	0
c	0
κ	5.033
b	$3.973\ 395 \times 10^{-4}$

表 15 式(11)与(12)中的一些常数

A	B	C	D	E	F
48.701 34	-4 054.888	-5.353 373	$5.632\ 772 \times 10^{-3}$	0.242 373 8	368.785 1

表 16 式(13)中的常数

ρ_c	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4
487.0	1.667 131	2.314 933	1.032 959	0.094 131 47	-0.820 068 4

注: $d_5 = 0.331\ 547\ 1$, $T_c = 367.85$ K。

表 17 式(14)中的一些常数

c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
0.233 399	$1.824\ 51 \times 10^{-3}$	$3.515\ 96 \times 10^{-6}$	$-1.124\ 89 \times 10^{-8}$	$1.060\ 71 \times 10^{-11}$	$-3.482\ 83 \times 10^{-15}$

6 日本学者与 Honeywell 公司对于 HFO-1234yf 测试结果的比较

2009 年 6 月 23~26 日,国际制冷学会与美国商业部国家标准与技术研究院在美国科罗拉多州

Boulder 联合召开了第 3 届制冷剂的热物性与传递过程会议。日本福岛 Iwaki Meisei 大学的 Tanaka 与 Haigashi 发表了题为《HFO-1234yf(2,3,3,3-四氟化丙烯)的热力学特性》的论文^[13];美

国 Honeywell 公司的 Hulse, Singh 与 Pham 发表了题为《HFO-1234yf 的物性》的论文^[3]。这两篇论文都是针对 HFO-1234yf 的热物性与传递特性试验测定结果的总结,是对同一种氟化丙烯同分异构体所作的独立测试,可以相互验证与互为补充,其结果很有参考价值,现简介如下。

两位日本学者在试验中采用的样品克分子纯度为 99.99%,在 195.5~848.2 kg/m³ 的密度范围内,用肉眼观察记录浸泡在油浴中玻璃管中气-液共存弯月面消失时的温度与压力,共测量了 22 组数据。通过临界乳光(critical opalescence)观测所确定的 HFO-1234yf 的临界温度与临界密度分别为 $T_c = (367.85 \pm 0.01) K$ 和 $\rho_c = (478 \pm 3) kg/m^3$ 。

采用装有金属膜盒(bellows)的分批(batch)型量热计(calorimeter),在 260~310 K 的温度范围内测量蒸气压力,获得了 11 组温度与蒸气压力数据,按照 Wagner 方程建立了这 11 组数据和由 Leck 与 Yokozeki 所给出的标准沸点数据^①(即标准沸点温度 243.80 K 下的压力(p_s))之间的关系式:

$$T_r \ln \frac{p_s}{p_c} = A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^{2.5} + D\tau^5 \quad (15)$$

其中 $\tau = 1 - T_r$, $T_r = \frac{T}{T_c}$ 。

式(15)中的指数值和按照 JSRAE 热力学表格^[14]对 HFC-134a 所采用的指数值相同,系数 A, B, C 和 D 分别确定为 -7.426 28, 1.986 92, -3.600 52 和 6.453 67。根据式(15)确定临界压力为 (3 382 ± 3) kPa。

当对比温度 T_r 为 0.7 时,根据所确定的 HFO-1234yf 的临界参数(临界压力 p_c 与临界温度下的饱和压力 p_s),利用式(16)计算出偏心因子为 0.280。

$$\omega = -\lg \left(\frac{p_s}{p_c} \right)_{T_r=0.7} \quad (16)$$

采用毛细管上升高度差方法^[15]测量表面张力,在 273~340 K 的温度范围内获得了 29 个表面张力的数据,用 van der Waals 公式建立了表面张力与温度的关系式:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (17)$$

式中 $\sigma_0 = 59.83 \text{ mN/m}$, 指数 $n = 1.367$ 。表面

张力的标准偏差与最大偏差分别为 0.07 mN/m 和 0.13 mN/m, 试验不确定度在 0.2 mN/m 之内。

Honeywell 公司三位研究人员采用了相同方法,所确定的临界温度为 (367.8 ± 0.2) K, 临界压力为 3 260 kPa。

虽然文献[3]没有直接给出临界密度数值,但可以利用该文表 2(即本文的表 2)中 HFO-1234yf 的饱和密度与温度数据关系外推,得出其在临界温度为 367.85 K 时的临界密度为 490 kg/m³ 左右。若利用该文式(2)(即本文的式(2))计算,则可得出在临界温度为 367.85 K 时的临界密度为 550 kg/m³。

文献[3]没有给出偏心因子(ω)和表面张力(σ)的结果,而给出了饱和液态密度(ρ_c)、液态黏度(μ_L)与温度的关系曲线及对应态方程式的 4 个外形因数($\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$)。

单从临界温度(T_c)与临界压力(p_c)的测试结果来看,文献[3]和文献[13]对于 HFO-1234yf 的热力学特性的测试结果较为接近,都是可接受的,但由于他们所采用的状态方程式不同,故在测试参数及所整理出来的结果上尚存在很大差异。

7 几点感想、认识与希望

1) Honeywell, DuPont 公司及日本福岛 Iwaki Meisei 大学的研究人员在 2009 年公开发表了 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E)的热物性试验的测试结果,从热物性方面证明了这两种不饱和氟化丙烯在替代高 GWP 值的 HFC 上具有良好的前景与潜力,为其 2011 年投入实际应用和商品化生产提供了不可缺少的热物性数据支持。

2) HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E)的热物性试验数据的正式公开发表,必将带动其他公司、大学及研究单位对其他各种大气寿命短、GWP 值低的不饱和氟化烯烃进行理论研究与热物性测试,为寻找、筛选和确定能全面保护全球环境的制冷剂开创一条新路径,开辟一个新领域。

3) 发展中国家的制冷空调行业,在制冷剂问题上目前正面临着“后有追兵,前遭封堵”的局面,《蒙特利尔议定书》一方面用第 XIX/6 号决定规定发

^①Leck T J, Yokozeki A. DuPont Fluorochemicals. Private communication, 2008

展中国家要加快对 HCFC 的淘汰,另一方面又要求不要采用对气候有害的高 GWP 值的替代制冷剂,并正在酝酿制订全球逐步削减高 GWP 值的 HFC 生产与消费的时间表。因此,我们必须关注并重视国际上对于大气寿命短、GWP 值低的不饱和氟化烯烃的研发、测试、应用的动态信息与研究成果。

4) 我国在研发与生产卤代烃产品上已经积累了半个多世纪的经验,在上世纪末,在发达国家、国际氟化工垄断企业对 HFC-134a 的生产进行技术封锁的情况下,突破专利权的种种限制,采用独立自主的工艺路线,在本世纪初建立了发展中国家的第一条 HFC-134a 生产线。今天,我们应继续发扬这一光荣传统,追赶国际技术进步,虚心学习,发动与集中行业力量,把我国化工与制冷领域的产、学、研的科研力量组织起来,打一场低 GWP 值的不饱和氟化烯烃研发、生产、应用的攻坚战。

5) 笔者收集这些资料,撰写这篇有关不饱和氟化烯烃 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E)的热物性试验测试成果的综述,从广义上讲,希望能为广大同行及时了解国际上对于低 GWP 值替代制冷剂的研究与发展动向提供一些有用信息;从狭义上讲,更重要的是希望能为关心和正在从事这方面研究、应用工作的同行,提供较为及时、完整、准确的数据,有助于他们工作的开展。

参考文献:

- [1] Directive 2006/40/EC of the European Parliament and of the Council of 17 May 2006 relating to emissions from air-conditioning systems in motor vehicles and amending Council Directive 70/156/EC [J/OL]. Official Journal of the European Union, 2006. <http://tinyurl.com/lxw8nm>
- [2] Grebenkov A J, Hulse R, Pham H, et al. Physical properties and equation of state for trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [C]//Proceedings of the 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transport Processes of Refrigerants. Boulder, CO, USA, 2009
- [3] Hulse R, Singh R, Pham H. Physical properties of HFO-1234yf [C]//Proceedings of the 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transport Processes of Refrigerants. Boulder, CO, USA, 2009
- [4] Basu R S, Wilson D P. Thermophysical properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a) [J]. Int J of Thermophysics, 1989, 10 (3):591
- [5] Grebenkov A J, Zhelezny V P, Klepatsky P M, et al. Thermodynamic and transport properties of some alternative ozone-safe refrigerants for industrial refrigeration equipment: study in Belarus and Ukraine [J]. Int J of Thermophysics, 1996, 17 (3): 535–542
- [6] Rackett H G. Equation of state for saturated liquids [J]. J Chem Eng Data, 1970, 15: 514
- [7] Rowley R L. Statistical mechanics for thermophysical property calculations [M]. Prentice Hall Inc, 1994
- [8] Lucas K. Die Druckabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten-eine einfache Abschätzung [J]. Chem Ing Tech, 1981, 53: 959
- [9] Lemmon E W, McLinden M O, Huber M L. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties - REFPROP [M]. Version 7.0. U S Department of Commerce, 2002
- [10] Huber M L, Ely J F. A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a [J]. Int J Refrigeration, 1994, 17:18–31
- [11] Leck T J. Evaluation of HFO-123yf as a potential replacement for R-134a in refrigeration applications [C]//Proceedings of the 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transport Processes of Refrigerants. Boulder, CO, USA, 2009
- [12] Downing R C. Fluorocarbon refrigerants handbook [M]. Prentice Hall Inc, 1988
- [13] Tanaka K, Higashi Y. Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene) [C]//Proceedings of the 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transport Processes of Refrigerants. Boulder, CO, USA, 2009
- [14] JSRAE Refrigerant Properties Subcommittee. JSRAE thermodynamic tables, Vol 1, HFCs and HCFCs [M]. Ver. 2.0. JSRAE, Japan, 2004
- [15] Tanaka K, Higashi Y. Measurements of the surface tension for R290, R600a and R290/R600a mixture [J]. Int J Refrigeration, 2007, 30: 1368–1373