

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКИХ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ
ГИДРОФТОРХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ОЛЕФИНОВ
НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ© 2024 г. С.В. Рыков^{а,*}, И.В. Кудрявцева^а^аНациональный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023

После доработки 25.07.2023

Принята к публикации 28.07.2023

На основе линейной корреляционной модели $\lambda = \lambda_0 (a + bTrb)$ теплопроводности и *транс*-, *цис*-параметра $\Gamma = X^{(c)} / X^{(n)}$ разработана методика расчета на линии насыщения теплопроводности, $\lambda^{(n)}$, жидких *транс*-изомеров (*цис*-изомеров) по данным о теплопроводности, $\lambda^{(c)}$, *цис*-изомеров (*транс*-изомеров). Здесь $\Gamma = T_c^{(c)} / T_c^{(n)}$ или $\Gamma = T_b^{(c)} / T_b^{(n)}$, где $T_c^{(n)}$ и $T_c^{(c)}$ – критические температуры соответственно *транс*-изомера и *цис*-изомера; $T_b^{(n)}$ и $T_b^{(c)}$ – температура кипения при нормальном давлении соответственно *транс*-изомера и *цис*-изомера. При расчете $\lambda^{(c)}$ корреляционная модель имеет вид: $\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(c)} (a\Gamma^{0.15} + bT^{(c)})$ или $\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(n)} (a\Gamma^{0.1} + bT^{(c)})$. При расчете $\lambda^{(n)}$ корреляционная модель имеет вид: $\lambda^{(n)} = \lambda_0^{(c)} (a_1\Gamma^{0.15} + b_1T_b^{(n)})$. Здесь $T_b^{(n)} = T / T_b^{(n)}$ и $T_b^{(c)} = T / T_b^{(c)}$. Методика апробирована на примере *транс*-изомеров R1234ze(E), R1336mzz(E) и *цис*-изомеров R1234ze(Z), R1336mzz(Z). Показано, что данная методика позволяет описать данные $\lambda^{(c)}$, ($\lambda^{(n)}$), R1234ze(Z), R1336mzz(Z) по данным $\lambda^{(n)}$, ($\lambda^{(c)}$) соответствующих *транс*-изомеров (*цис*-изомеров) в пределах экспериментальной погрешности. Для реализации методики достаточно иметь информацию о температуре кипения при нормальном давлении исследуемого изомера. Показано, что в рамках методики можно корректировать данные $\lambda^{(c)}$ или $\lambda^{(n)}$, если теплопроводность λ одного из изомеров описана корреляционной моделью $\lambda = \lambda_0 (a + bTrb)$ с неопределенностью, соответствующей неопределенности экспериментальной информации о λ этого изомера. В рамках методики впервые рассчитаны значения λ *цис*-изомера R1123(Z), для которого данные о теплопроводности отсутствуют.

Ключевые слова: теплопроводность, *цис*-изомеры, *транс*-изомеры, R1234ze(E), R1234ze(Z), R1336mzz(E), R1336mzz(Z), R1132(Z).

DOI: 10.31857/S0044453724010116, EDN: SFTDLH

Задаче разработки корреляционных моделей теплопроводности жидких холодильных агентов в последнее время посвящены многочисленные работы [1–12]. Обусловлено это тем, что все большее применение в холодильной технике находят новые экологически безопасные холодильные агенты четвертого поколения, теплопроводность большинства из которых недостаточно изучена. При этом только для небольшого числа изомеров одновременно и для *цис*-изомера и *транс*-изомера имеется экспериментальная информация о теплопроводности $\lambda = \lambda_s$ на жидкостной ветви линии насыщения. К этим изомерам относятся R1234ze(E) (*транс*-1,3,3,3-тетрафторпропен, $\text{CHF}=\text{CH}-\text{CF}_3$)

[13, 14], R1234ze(Z) (*цис*-1,3,3,3-тетрафторпропен, $\text{CHF}=\text{CH}-\text{CF}_3$) [15] и R1336mzz(E) (*транс*-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-пропен, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) [16, 17], R1336mzz(Z) (*цис*-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-пропен, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) [18, 19]. В работе также рассмотрено использование предложенных корреляционных моделей для прогнозирования теплопроводности насыщенной жидкости холодильного агента R1132(Z) (*цис*-1,2-дифторэтилен, $\text{CHF}=\text{CHF}$), для которого нет экспериментальной информации о теплопроводности, на основе теплопроводности *транс*-изомера R1132(E) (*транс*-1,2-дифторэтилен, $\text{CHF}=\text{CHF}$). *Цис*- и *транс*-изомеры имеют одинаковые химические, но разные структурные формулы (табл. 1).

Таблица 1. Структурные формулы исследуемых веществ

Вещество	Структурная формула	Вещество	Структурная формула
R1234ze(E)		R1234ze(Z)	
R1336mzz(E)		R1336mzz(Z)	
R1132(E)		R1132(Z)	

Особенно следует отметить *транс*-изомер R1234ze(E) и *цис*-изомер R1234ze(Z), для которых теплопроводность измерена с относительной неопределенностью $\delta\lambda \leq \pm 2\%$ [13–15]. Информация о λ_s R1234ze(Z) [15] в [8, 20] представлена в графическом виде, а также приведена в [21].

В [22] предложена нелинейная модель:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = a + bT_{rb} + A\tau^{-\chi}, \quad (1)$$

где a и b – постоянные коэффициенты; $T_{rb} = T / T_b$; T_b – температура кипения при нормальном давлении; $\tau = 1 - T / T_c$; T – абсолютная температура; λ_0 – критериальная единица, предложенная Л.П. Филипповым, которая в [23] имеет вид:

$$\lambda_0 = \frac{\sqrt[3]{p_c^2}}{\sqrt{M} \sqrt[3]{T_c} \text{Gu}^4} + 0.05\omega^4, \quad (2)$$

где p_c – критическое давление; T_c – критическая температура; M – молярная масса; ω – ацентрический фактор; $\text{Gu} = T_c / T_b$.

В рамках модели (1) учтены особенности поведения теплопроводности в окрестности критической точки.

Для расчета λ_s холодильных агентов широкое распространение получила линейная корреляция [4, 5, 6, 21]:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = a + bT_{rb}. \quad (3)$$

Наряду с моделью (3) в [5] также рассмотрена линейная корреляция:

$$T_{rb} = a_0 + b_0 \frac{\lambda_s}{\lambda_0}. \quad (4)$$

В [5] утверждается, что (3) существенно уступает по точности корреляции (4). В [4] представлена информация, которая позволяет утверждать, что (3) и (4) примерно с одинаковой точностью описывают λ гидрофторхлорпроизводных олефинов. При этом отмечено, что обе корреляции с высокой точностью воспроизводят λ_s *транс*-изомера R1234ze(E) и с существенно большей неопределенностью λ_s *цис*-изомера R1234ze(Z).

В [8] рассмотрены корреляционные модели [7] и [24] для семи гидрофторхлорпроизводных олефинов:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_d} = aT_r + bp_c + c\omega + \frac{e^d}{M^d}, \quad (5)$$

$$\lambda_s = A^* \left[\sqrt{5}(\Phi - T_r)^2 / (\Phi + T_r) \right]^s, \quad (6)$$

где $A^* = \tilde{A} T_b^v M^{-l} T_c^{-g}$; λ_d , a , b , c , d , e , $\tilde{A}$, s , v , l , g – универсальные параметры; $\Phi = (1 + \sqrt{5}) / 2$.

Для модели (6) предложены следующие параметры: $\tilde{A} = 0.066$, $s = 0.6$, $v = 1.877$, $l = 0.811$, $g = 0.989$. Анализ (6) с данным набором параметров показал, что по точности описания теплопроводности гидрофторхлорпроизводных олефинов выражение (6) существенно уступает зависимости (5) с набором параметров [24]. Однако, как показывают наши расчеты, если в (6) изменить значение параметра $\tilde{A}$: $\tilde{A} = 0.0464$, то точность вычисления теплопроводности существенно повышается и по своим расчетным характеристикам (6) уже превосходит (5). Например, в случае *цис*-изомера R1336mzz(E) [17] для моделей (5) и (6) соответственно получим AAD = 21% и AAD = 5.9%.

Относительно корреляции, предложенной в [3], Di Nicola и др. (2022) сделали следующий вывод [1]: «По сравнению с другими литературными моделями представленные в [3] корреляции в целом обеспечивали меньшие отклонения между расчетными и экспериментальными данными». Однако модель [3] с существенно меньшей неопределенностью передает теплопроводность R1234ze(E), чем R1234ze(Z). То есть, как и в случае (1)–(4), в [3] один из изомеров описывается с существенно более высокой точностью, чем другой изомер.

Таким образом, теплопроводность гидрофторхлорпроизводных олефинов, рассчитанная на основе корреляционных моделей в случае изомеров, требует корректировки. Для некоторых хладагентов известна теплопроводность λ только *транс*-изомера, а уверенности, что данная корреляционная зависимость позволит получить достоверные данные о λ *цис*-изомера, как видим, нет.

Цель данного исследования заключается в разработке методики, позволяющей на основе корреляции, описывающей опытные данные о λ *цис*-изомера в пределах экспериментальной неопределенности этих данных, рассчитывать с высокой точностью теплопроводность *транс*-изомера, и наоборот, на основе корреляции для λ *транс*-изомера рассчитывать λ *цис*-изомера.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТРАНС- И ЦИС-ИЗОМЕРОВ

Для решения задачи, поставленной в данном исследовании, оказалось наиболее удобным использовать корреляцию (3) с критериальной единицей (2)):

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = a_1 + b_1 T_{rb}. \quad (7)$$

Коэффициенты a_1 и b_1 найдем на основе данных о λ R1234ze(E) [13, 14] и R1336mzz(E) [16, 17]: $a_1 = 2.08522$, $b_1 = -1.03036$.

Данные о λ R1234ze(E) [13, 14] и R1234ze(Z) [15] описываются (7) соответственно с AAD = 1.0% и AAD = 3.3%. Здесь AAD — абсолютное среднее отклонение [25]:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum |\delta \lambda_i| \%, \quad (8)$$

где $\delta \lambda_i = 100 \Delta \lambda_i / \lambda_i^{exp}$; $\Delta \lambda = \lambda_i^{exp} - \lambda_i^{calc}$; λ_i^{exp} — экспериментальные значения теплопроводности; λ_i^{calc} — значения теплопроводности, рассчитанные по (7).

Предлагается следующая формула для расчета теплопроводности $\lambda = \lambda^{(c)}$ *цис*-изомера по теплопроводности *транс*-изомера:

$$\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(c)} \left(a_1 \Gamma_1^\alpha + b_1 T_{rb}^{(c)} \right), \quad (9)$$

где $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$; $T_c^{(t)}$ и $T_c^{(c)}$ — критические температуры соответственно *транс*-изомера и *цис*-изомера; $T_{rb}^{(c)} = T / T_b^{(c)}$; $\lambda_0^{(c)}$ — критериальная единица *цис*-изомера.

Параметр α мы установили путем поиска минимума функционала

$$F = \sum_{i=1}^N \left(\lambda_i^{calc} - \lambda_i^{exp} \right)^2, \quad (10)$$

где $\lambda_i^{exp} = \lambda_i^{exp}(T_i)$ — опытное значение λ из [15]; λ_i^{calc} — значение $\lambda^{(c)}$ (9), рассчитанное при $T = T_i$.

В результате получили $\alpha = 0.15$.

Таким образом, параметр Γ_1 в (9) устанавливается на основе данных о критической температуре изомеров. Также можно в качестве Γ_1 использовать в (9) $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$, то есть использовать данные о температуре кипения при нормальном давлении, T_b , изомеров.

Информация о свойствах исследуемых в данной работе изомеров R1234ze(E), R1234ze(Z), R1336mzz(E), R1336mzz(E) приведена в табл. 2.

Для того чтобы по корреляционной модели (7) для R1234ze(E) (линия 5, рис. 1) рассчитать, например, λ R1234ze(Z), подставим в (9) $\lambda_0^{(c)} = 0.085306$ Вт/(м К) (табл. 3), $T_b^{(c)} = 282.878$ К и $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)} = 423.27 / 382.513$ (табл. 2). В результате теперь данные о λ R1234ze(Z) [15] воспроизводятся (9) с AAD = 0.57% (рис. 1, линия 4).

Таблица 2. Физические свойства рассматриваемых веществ

Вещество	T_c , К	T_b , К	p_c , бар	M , г/моль	ω
R1234ze(E)	382.513 [26]	254.18 [26]	36.349 [26]	114.0416 [26]	0.31315 [26]
R1234ze(Z)	423.27 [27]	282.878 [27]	35.306 [27]	114.0416 [27]	0.32684 [27]
R1336mzz(E)	403.53 [28]	280.998 [29]	27.792 [28]	164.05 [17]	0.40804 [29]
R1336mzz(Z)	444.5 [30]	306.59 [29]	29.03 [30]	164.056 [30]	0.38664 [29]
R1132(E)	348.82 [31]	220.186 [3]	51.725 [32]	64.030 [33]	0.2434 [3]
R1132(Z)	405.77 [33]	259.49 [33]	52.2143 [33]	64.030 [33]	0.2170 [33]

Таблица 3. Параметры корреляционной модели (7)

Вещество	Gu	λ_0 , Вт/(м К)
R1234ze(E)	1.5049	0.086151
R1234ze(Z)	1.4963	0.085306
R1336mzz(E)	1.4361	0.072863
R1336mzz(Z)	1.4498	0.070975
R1132(E)	1.5842	0.11952
R1132(Z)	1.5637	0.12392

Если в (9) вместо $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)}$ использовать $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)} = 282.878 / 254.18$ (при тех же значениях $\lambda_0^{(c)} = 0.085306$ Вт/(м К) и $T_b^{(c)} = 282.878$ К), то точность воспроизведения λ R1234ze(Z) практически не изменится (рис. 1, маркеры 2) и рис. 2. То есть использование (9) вместо (7) при расчете λ R1234ze(Z) приводит в случае $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)}$ также к существенному увеличению точности: AAD = 0.61% вместо AAD = 3.3% (табл. 4).

Чтобы рассчитать λ R1336mzz(Z), подставим в (9) $\lambda_0^{(c)} = 0.070975$ Вт/(м К), $T_b^{(c)} = 306.59$ К и $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)} = 444.5 / 403.53$ (табл. 2). В результате теперь данные о λ R1336mzz(Z) [19] воспроизводятся (9) с AAD = 2.2% (табл. 5). О том, что опытные данные [19] хорошо согласуются с λ R1336mzz(Z), рассчитанными по (9), где $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)}$ или $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)}$, свидетельствует информация на рис. 3 (маркеры 2 и линия 4).

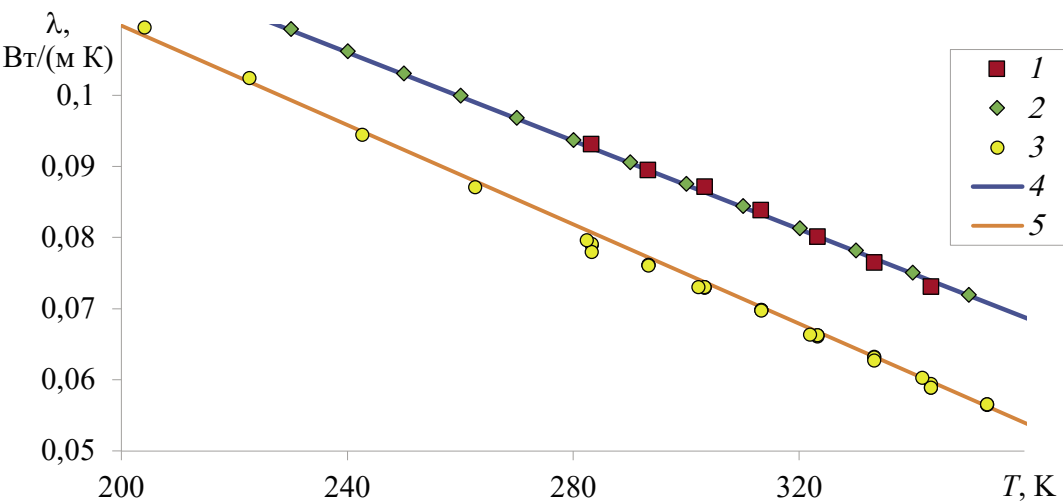


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1234ze(Z) [15], 2 – расчет по (9) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 3 – экспериментальные данные R1234ze(E) [13, 14], 4 – расчет по (9) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 5 – расчет по (7) R1234ze(E) при $T_b^{(o)}$ и $\lambda_0^{(o)}$.

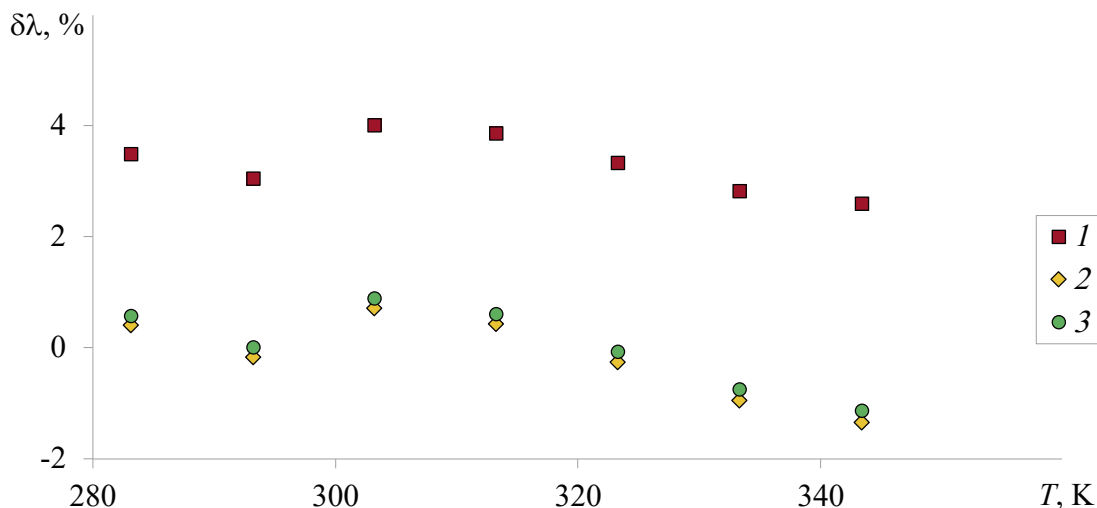


Рис. 2. Относительные отклонения $\delta\lambda = (\lambda^{exp} - \lambda^{calc}) / \lambda^{exp} 100\%$, % —опытных значений λ^{exp} [15] теплопроводности R1234ze(Z) от расчетных λ^{calc} : 1 — расчет по (7), 2 — расчет по (9) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 3 — расчет по (9) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$.

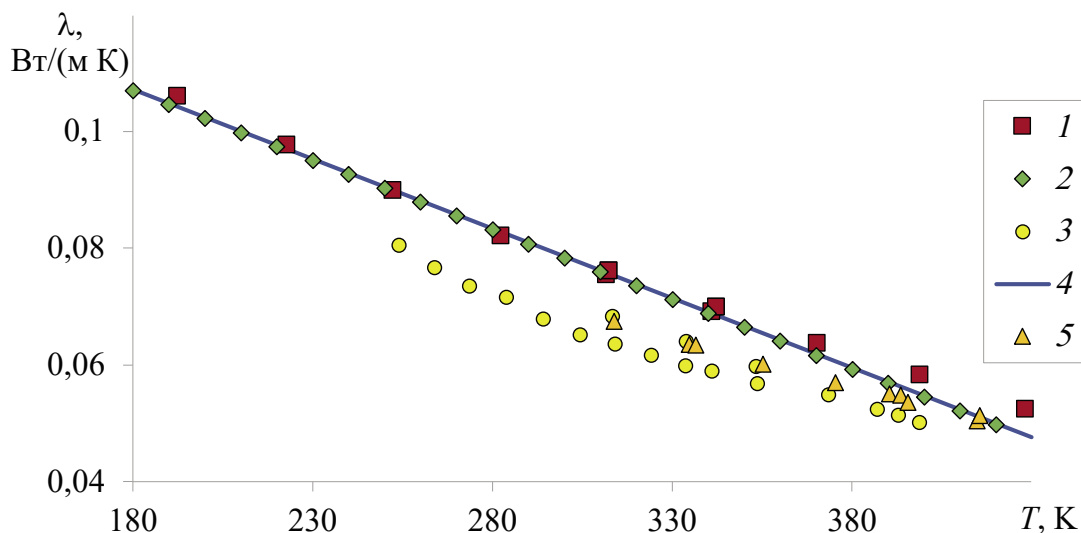


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности: 1 — экспериментальные данные R1336mzz(Z) [19], 2 — расчет по (9) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 3 — экспериментальные данные R1336mzz(E) [16, 17], 4 — расчет по (9) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 5 — экспериментальные данные R1336mzz(Z) [18].

Если сведений о свойствах T_c , p_c , T_b , M , ω недостаточно, чтобы для исследуемого *цис*-изомера найти критериальную единицу, $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, то можно воспользоваться формулой:

$$\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(t)} \left(a_1 \Gamma_1^\beta + b_1 T_{rb}^{(c)} \right), \quad (11)$$

где $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ или $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$.

Параметр $\beta = 0.1$ рассчитан путем поиска минимума функционала (10) с привлечением опытных данных [15].

Если в формуле (11) используется зависимость $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$, то расчет $\lambda^{(c)}$ можно проводить для *цис*-изомеров при одном известном параметре — его температуре T_b .

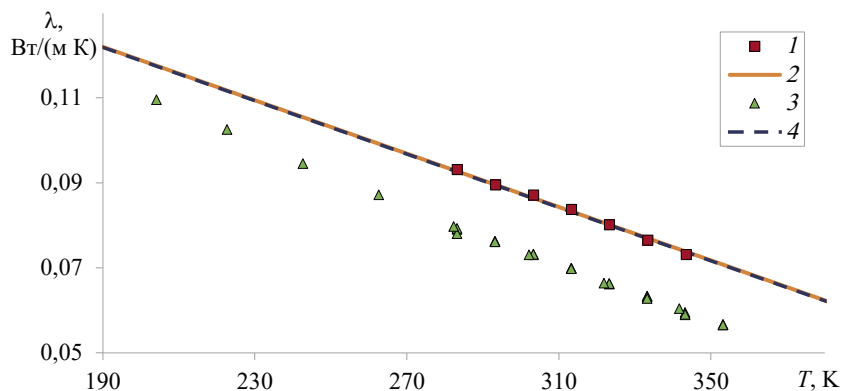


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1234ze(Z) [15], 2 – расчет по (11) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$, 3 – экспериментальные данные R1234ze(E) [13, 14], 4 – расчет по (11) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$.

Расчет λ R1234ze(Z) по (11) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ показал, что данные о λ R1234ze(Z) [15] воспроизводятся (11) с AAD = 0.54% (линия 4, рис. 4).

В случае $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ точность описания данных [15] на основе (11) практически не меняется: AAD = 0.53% (табл. 5). Таким образом, можно констатировать, что приведенные зависимости (9) и (11) позволяют рассчитывать данные о λ R1234ze(Z) с точностью, соответствующей неопределенности экспериментальных данных [15].

Отклонения λ R1336mzz(Z) по (11) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ составляют для данных [18] AAD = 7.4%, для [19] – AAD = 2.2%. При $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ – AAD = 7.1% [18], AAD = 2.2% [19] (рис. 5).

Формулы (7), (9), (11) можно адаптировать для расчета $\lambda^{(t)}$ по известным $\lambda^{(c)}$. Так как (7) переда-

ет экспериментальные данные о λ_s R1234ze(Z) [15] с относительными отклонениями от 2.5% до 4% и $ADR_{1234ze(Z)} = 3.3\%$, то необходимо найти коэффициенты (7), исходя из требования описания данных [15] с $ADR_{1234ze(Z)} < 1\%$. Этим требованиям удовлетворяет уравнение:

$$\lambda = \lambda_0 (a_2 + b_2 T_{rb}), \quad (12)$$

где $a_2 = 2.10215$, $b_2 = -1.02154$.

Для расчета λ транс-изомеров воспользуемся корреляцией, аналогичной (11):

$$\lambda^{(t)} = \lambda_0^{(c)} (a_2 \Gamma_1^\beta + b_2 T_{rb}^{(t)}), \quad (13)$$

где $\Gamma_1 = T_c^{(t)} / T_c^{(c)}$ или $\Gamma_1 = T_b^{(t)} / T_b^{(c)}$.

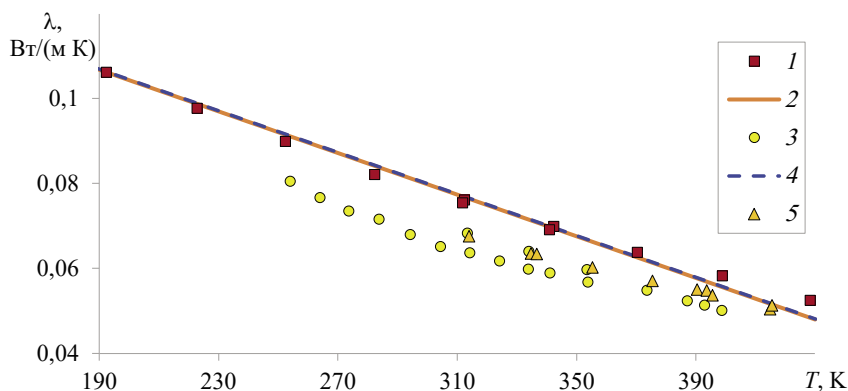


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1336mzz(Z) [19], 2 – расчет по (11) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$, 3 – экспериментальные данные R1336mzz(E) [16, 17], 4 – расчет по (11) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$, 5 – экспериментальные данные R1336mzz(Z) [18].

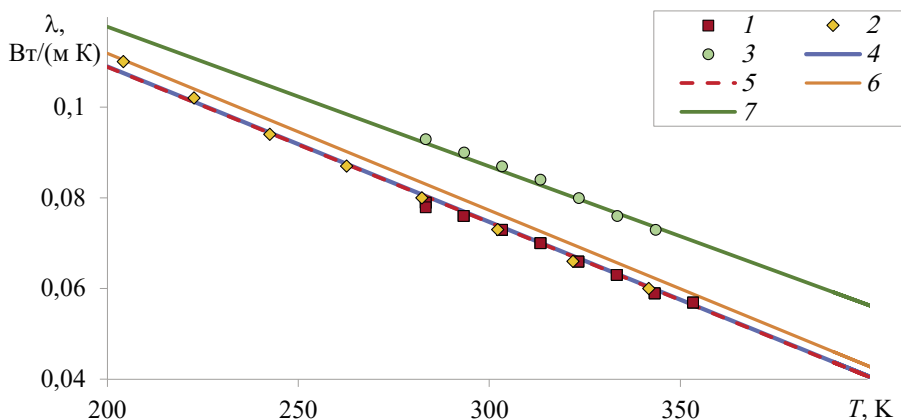


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1234ze(E) [14], 2 – экспериментальные данные R1234ze(E) [13], 3 – экспериментальные данные R1234ze(Z) [15], 4 – расчет λ R1234ze(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_c^{(i)} / T_c^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 5 – расчет λ R1234ze(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_b^{(i)} / T_b^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 6 – расчет λ R1234ze(E) по (12), 7 – расчет λ R1234ze(Z) по (12).

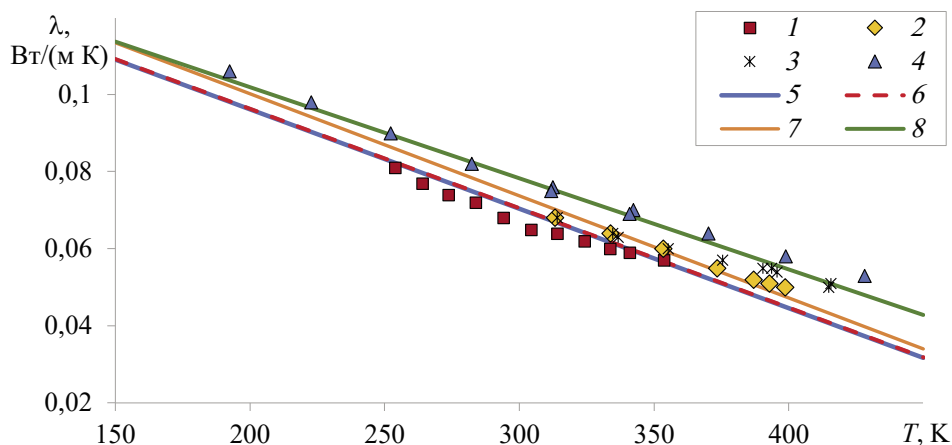


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1336mzz(E) [17], 2 – экспериментальные данные R1336mzz(E) [16], 3 – экспериментальные данные R1336mzz(Z) [18], 4 – экспериментальные данные R1336mzz(Z) [19], 5 – расчет λ R1336mzz(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_c^{(i)} / T_c^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 6 – расчет λ R1336mzz(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_b^{(i)} / T_b^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 7 – расчет λ R1336mzz(E) по (12), 8 – расчет λ R1336mzz(Z) по (12).

Результаты расчета по (13) $\lambda^{(i)}$ R1234ze(E) и R1336mzz(E) представлены на рис. 6 и рис. 7. Эти результаты свидетельствуют о том, что предложенная методика, формула (13), обеспечивает расчет $\lambda^{(i)}$ этих *транс*-изомеров в пределах экспериментальной неопределенности данных [13, 14, 16, 17].

Зависимость (11) описывает данные R1234ze(Z) [15] с AAD = 0.8%, R1234ze(E) с AAD = 4.5% [14], AAD = 3.4% [13]. Функция (13) с $\Gamma_1 = T_c^{(i)} / T_c^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$ описывает данные

R1234ze(E) с AAD = 0.87% [14], AAD = 0.93% [13], с $\Gamma_1 = T_b^{(i)} / T_b^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$ с AAD = 0.79% [14], AAD = 0.91% [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы обобщили сведения об AAD, характеризующие предложенные модели (7), (9), (11), (12) и (13) (табл. 4 и 5).

Параметры α (9) и β (11) отличаются. Чтобы выяснить, насколько это критично при исполь-

зовании формулы (9), мы заменили в (9) $\alpha = 0.15$ на $\alpha = \beta = 0.1$. Это при расчете $\lambda_{R1234ze}(Z)$ по (9) приводит к значительному, хотя и меньшему, чем в случае $\alpha = 0.15$, увеличению точности: AAD = 1.0% вместо AAD = 3.3% (7) (табл. 4). При этом неопределенность описания $\lambda_{R1336mzz}(Z)$ по (9) даже несколько уменьшается: AAD = 3.9% вместо AAD = 4.0% (табл. 4).

Анализ табл. 4 позволяет сделать вывод о том, что только для *цис*-изомера R1336mzz(Z) и только для модели (11) результат оказался несколько хуже, чем в случае исходной модели (7).

С целью разобраться с этим «недостатком» модели (11) рассмотрим информацию о $\lambda_{R1336mzz}(Z)$, представленную на рис. 5 и в табл. 5.

Как отмечают Perkins и Huber (2020) [19], экспериментальные данные $\lambda_{R1336mzz}(Z)$ [18] (Alam и др., 2017) в области жидкости систематически занижены на 8–10%, чем [19]. Заметим, что в [19] $\lambda_{R1336mzz}(Z)$ в жидкой фазе исследовалась на двух разных установках, а полученные на них результаты хорошо согласуются между собой. Alam и др. привели в [18] 92 опытные точки в интервале 314–435 К, а Perkins и Huber [19] для жидкой фазы привели 711 опытных точек в диапазоне температур 311–428 К. При этом в [18] неопределенность измерений теплопроводности, $\delta\lambda$, оценивают в $\pm 2.07\%$ – $\pm 3.40\%$, а в [19]

$\delta\lambda = \pm 1\%$. Заметим, Цветков О.Б. и др. в [5] при обсуждении точности измерения теплопроводности R1233zd(E) (*транс*-1-хлор-3,3,3-трифтор-1-пропен, $CF_3CH=CHCl$) в жидкой фазе разными исследователями также указали, что неопределенность измерений в работе Alam и др. [34] оказалась существенно выше, чем у Perkins и др. [35].

Обратим внимание также на то, что данные [18] (маркеры 3 на рис. 5) в диапазоне температур 314–375 К согласуются не с данными [19] (маркеры 4, рис. 5), а с данными о теплопроводности другого хладагента, *транс*-изомера R1336mzz(E) [16, 17] (маркеры 1 и 2, рис. 5).

Таким образом, представляется обоснованным вывод о том, что корректно построенная корреляционная модель для $\lambda^{(c)}$ должна с существенно меньшей неопределенностью (почти в 2–3 раза) описывать данные о теплопроводности R1336mzz(Z) [19], чем данные [18]. Именно об этом свидетельствуют результаты, приведенные в табл. 5 для модели (11). Действительно, в случае R1336mzz(Z) для (11) имеем AAD_[19] = 2.2%, а AAD_[18] = 7.4% или AAD_[18] = 7.1% (табл. 5).

Использование предложенной методики позволило существенно повысить точность корреляции (7) при расчете $\lambda^{(c)}$ и корреляции (12) при расчете $\lambda^{(i)}$. С помощью данной методики расчи-

Таблица 4. Значения AAD (%) для моделей (5), (6), (7), (9), (11), (12) и (13)

Модель	R1234ze(E)	R1234ze(Z)	R1336mzz(E)	R1336mzz(Z)
(5), [8]	6.7	14.0	32.0	17.0
(6), $\tilde{A} = 0.0464$	4.9	0.5	9.8	4.4
(6), $\tilde{A} = 0.0066$ [8]	35.0	42.0	28.0	39.0
(7)	1.0	3.3	5.5	4.4
(9)* $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(i)}$	-	0.57	-	4.0
(9)* $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(i)}$	-	0.61	-	4.0
(9)** $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(i)}$	-	1.1	-	3.9
(9)** $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(i)}$	-	1.0	-	3.9
(11) $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(i)}$	-	0.55	-	4.7
(11) $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(i)}$	-	0.53	-	4.5
(12)	4.2	0.8	6.2	4.0
(13) $\Gamma_1 = T_c^{(i)} / T_c^{(c)}$	0.89	-	4.8	-
(13) $\Gamma_1 = T_b^{(i)} / T_b^{(c)}$	0.82	-	4.8	-

* $\alpha = 0.15$, ** $\alpha = 0.1$

Таблица 5. Значения AAD (%) для данных [13]–[19]

Модель	R1234ze(E)		R1234ze(Z)	R1336mzz(E)		R1336mzz(Z)	
	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]
(5)	3.6	7.7	14.0	49.0	21.0	19.0	15.0
(6), $\tilde{A} = 0.0464$	5.5	4.7	0.5	16	5.9	3.8	4.9
(7)	0.96	1.0	3.3	5.2	5.6	3.9	4.9
(9)* $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(i)}$	-	-	0.57	-	-	6.0	2.2
(9)* $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(i)}$	-	-	0.61	-	-	5.7	2.4
(9)** $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(i)}$	-	-	1.1	-	-	5	3
(9)** $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(i)}$	-	-	1	-	-	4.8	3.1
(11) $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(i)}$	-	-	0.55	-	-	7.4	2.2
(11) $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(i)}$	-	-	0.53	-	-	7.1	2.2
(12)	3.4	4.5	0.8	2.6	8.5	5.7	2.4
(13) $\Gamma_1 = T_c^{(i)} / T_c^{(c)}$	0.93	0.87	0.8	6.7	3.6	-	-
(13) $\Gamma_1 = T_b^{(i)} / T_b^{(c)}$	0.91	0.79	0.8	6.4	3.8	-	-

* $\alpha = 0.15$, ** $\alpha = 0.1$

таем теплопроводность *цис*-изомера R1132(Z), используя результаты [3].

В [3] на основе нелинейной корреляции:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = C_1 + C_2 T_{rb} + C_3 T_{rb}^2, \quad (14)$$

рассчитана теплопроводность R1132(E).

Для того чтобы выполнить λ расчеты R1132(Z) на основе (14), необходимо иметь достоверную информацию об ацентрическом факторе ω . В [33] приводятся значения $\omega = \omega_{R1132(E)} = 0.2091$ и $\omega = \omega_{R1132(Z)} = 0.2170$. Однако в табл. 2 для R1132(E) приведено $\omega_{R1132(E)} = 0.2434$. Это значение $\omega_{R1132(E)}$ мы получили в [3], обработав на основе уравнения линии упругости $p_s = p_s(T)$ [36] опытные данные [32] о давлении насыщенного пара R1132(E). Относительная неопределенность между $\omega_{R1132(E)}$ [3] и [33] составляет 14%, следо-

вательно, значение $\omega_{R1132(Z)} = 0.2170$ [33] также нуждается в уточнении. Отклонения расчетных значений λ R1132(Z) на основе [5, 6] от $\lambda_{R1132(Z)}$, рассчитанных по (14), достигают значений от 12% до 30%. Учитывая высокую точность расчетов на основе (11) (при $\Gamma_1 = T_b^{(i)} / T_b^{(c)}$) λ *цис*-изомеров R1234ze(Z) и R1336mzz(Z), мы использовали (11) для прогнозирования λ R1132(Z). Результаты расчета λ R1132(Z) на основе (11) представлены в табл. 6. Для выполнения расчетов на основе (11) нам потребовался только один параметр R1132(Z): $T_b = 259.49$ К (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика расчета λ *цис*-изомера на основе данных о λ *транс*-изомера, формулы (9) и (11), и наоборот, вычисления λ *транс*-изомера на основе данных о λ *цис*-изомера, формула (13),

Таблица 6. Теплопроводность R1132(Z) на жидкостной ветви линии насыщения

T , К	λ , Вт/(м К)	T , К	λ , Вт/(м К)	T , К	λ , Вт/(м К)
193.15	0.162	253.15	0.133	313.15	0.105
203.15	0.157	263.15	0.128	323.15	0.100
213.15	0.152	273.15	0.124	333.15	0.095
223.15	0.147	283.15	0.119	343.15	0.090
233.15	0.143	293.15	0.114	353.15	0.086
243.15	0.138	303.15	0.109	363.15	0.081

показала свою эффективность на примере ряда изомеров. При этом один из вариантов методики требует знания об исследуемом изомере только температуры кипения при нормальном давлении. Следовательно, для того чтобы рассчитать, например, λ *цис*-изомера на основании λ *транс*-изомера, достаточно экспериментально определить температуру кипения при нормальном давлении *цис*-изомера. Это существенно упрощает получение необходимой информации для реализации данной методики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierantozzi M., Tomassetti S., Di Nicola G.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 260.
2. *Wang X., Li Y., Yan Y. et al.* // Int. J. Refrig. 2020. V. 119. P. 316.
3. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1421.
4. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А.* // Вестн. междунар. академии холода. 2022. № 2. С. 70.
5. *Цветков О.Б., Митропов В.В., Лантев Ю.А.* // Там же. 2021. № 3. С. 78.
6. *Tsvetkov O.B., Mitropov V.V., Prostorova A.O., Laptev Yu.A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032021.
7. *Di Nicola G., Ciarrocchi E., Coccia G., Pierantozzi M.* // Int. J. Refrig. 2014. V. 45. P. 168.
8. *Tomassetti S., Coccia G., Pierantozzi M., Di Nicola G.* // Ibid. 2020. V. 117. P. 358.
9. *Di Nicola G., Pierantozzi M., Petrucci G., Stryjek R.* // J. Thermophys. Heat Transfer. 2016. V. 30. P. 651.
10. *Yang S., Tian J., Jiang H.* // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 509. P. 112459.
11. *Amooey A.A.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2017. V. 90. P. 392.
12. *Mehmadi-Kartalaie A., Mohammadi Nafchi A., Hashemi-Moghaddam H., Vakili M.H.* // Phys. Chem. Res. 2019. V. 7. P. 167–180.
13. *Perkins R.A., Huber M.L.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 48684874.
14. *Miyara A., Fukuda R., Tsubaki K.* // Trans. of the JSRAE. 2011. V. 28. P. 435.
15. *Ishida H., Mori S., Kariya K., Miyara A.* Thermal conductivity measurements of low GWP refrigerants with hot-wire method. 24th International Congress of Refrigeration (ICR), Yokohama, August 16–22, 2015, Japan, Paper ID683.
16. *Mondal D., Kariya K., Tuhin A.R. et al.* // Int. J. Refrig. 2021. V. 129. P. 109.
17. *Haowen G., Xilei W., Yuan Zh. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 9592.
18. *Alam Md., Islam J.M.A., Kariya K., Miyara A.* // Int. J. Refrig. 2017. V. 84. P. 220.
19. *Perkins R.A., Huber M.L.* // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. P. 103.
20. *Islam M.A., Kariya K., Ishida H. et al.* // Science and Technology for the Built Environment. 2016. V. 22. P. 1167.
21. *Цветков О.Б., Лантев Ю.А., Митропов В.В.* / Матер. восьмой Российской нац. конф. по теплообмену (Москва, 17–22 октября 2022 г.): в 2 тт. Т. 2. М.: Издательство МЭИ, 2022. С. 217.
22. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др.* / Там же. М.: Издательство МЭИ, 2022. С. 192.
23. *Филиппов Л.П.* Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: «Энергоатомиздат», 1988. 168 с.
24. *Latini G., Sotte M.* // Int. J. Air-Conditioning Refrig. 2011. V. 19. P. 37.
25. *Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В. и др.* // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9.
26. *Thol M., Lemmon E.W.* // Int. J. Thermophys. 2016. V. 37. P. 28.
27. *Akasaka R., Lemmon E.W.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. P. 4679.
28. *Sakoda N., Higashi Y., Akasaka R.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. P. 734.
29. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Коняев Д.В.* // Вестн. междунар. академии холода. 2022. № 4. С. 76.
30. *McLinden M.O., Akasaka R.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 4201.
31. *Sakoda N., Perera U.A., Thu K., Higashi Y.* // Int. J. Refrig. 2022. V. 140. P. 166.
32. *Perera U.A., Sakoda N., Miyazaki T. et al.* // Int. J. Refrig. 2022. V. 135. P. 148.
33. *Advances in New Heat Transfer Fluids: From Numerical to Experimental Techniques* // CRC Press. Taylor & Francis Group. 600 Brocken Sound Parkway NW, Suite 300. Boca Raton, FL 33487-2742. Edited by Alina Adriana Minea. 546 p.
34. *Alam M. J., Islam M. A., Kariya K., Miryara M.* // Int. J. Refrig. 2018. V. 90. P. 174.
35. *Perkins R.A., Huber M.L.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 2659.
36. *Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Ustyuzhanin E.E.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2057. P. 012113.