研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20260042

低温混合工质组元作用机理与系统实验研究

王云霄[1]，赵延兴[1,2]，陈海龙[3]，裴斌斌[4]，王昊成[1]，郭浩[1]，公茂琼[1,2]

（[1]中国科学院理化技术研究所，北京 100190；[2]中国科学院大学，北京 100049；[3]青岛海尔空调电子有限公司，山东 青岛 266101；[4]兰州大学氢能与低碳中心，甘肃 兰州 730000）

摘要： 混合工质节流制冷是80~230 K温区的主流制冷方式，在天然气液化、低温储存等领域具有广泛而重要的应用，其中混合工质组成是决定系统效率和性能的关键因素。前期研究提出以偏摩尔焓差表征组元有效制冷效应，并基于此提出了混合工质优化方法，但相关优化结果尚缺少真实系统的实验验证，实际系统效率与理论值之间差异的来源也有待进一步分析。为此，搭建了无油压缩机驱动的小型低温混合工质节流制冷实验系统，并通过连接大容积储罐减弱运行过程中浓度变化的影响。对面向100、120、140、160和180 K温区优化得到的5种氮烃类混合工质进行了制冷性能测试。结果表明，系统在160 K时取得最高㶲效率24.5%，在110~170 K温区内实现了文献中同类小型实验系统的最高㶲效率。此外定量评估了实际制冷量、压缩机功耗与理论值之间的差异，为低温混合工质制冷机理的研究和工程应用提供参考。

关键词： 混合工质节流制冷；组元作用机理；优化；实验研究；㶲效率

中图分类号： TB 61　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（2026）08-4472-10

Study on effective refrigeration mechanism of mixed-refrigerant components and system experiments

WANG Yunxiao[1], ZHAO Yanxing[1,2], CHEN Hailong[3], PEI Binbin[4], WANG Haocheng[1], GUO Hao[1], GONG Maoqiong[1,2]

([1] *Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*; [2] *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*; [3] *Qingdao Haier Air Conditioning Electronics Co., Ltd., Qingdao* 266101, *Shandong, China*; [4] *Center for Hydrogen Energy and Low Carbon, Lanzhou University, Lanzhou* 730000, *Gansu, China*)

Abstract: Mixed-refrigerant Joule-Thomson throttling refrigeration(MJTR) is the predominant cooling method in the 80—230 K temperature range and is widely used in fields such as natural gas liquefaction and cryogenic storage. The composition of the mixed refrigerant is a key factor determining system performance and efficiency. In the authors' previous studies, a method based on partial molar enthalpy difference was proposed to characterize the effective refrigeration effect of each component, and a corresponding optimization method for mixed-refrigerant composition was established. However, the optimized compositions still lack experimental validation in a real system, and the origins of the discrepancy between actual and theoretical system efficiency remain to be further clarified. To address this, this paper constructs a small-scale low-temperature mixed-refrigerant throttling

收稿日期： 2026-01-11　　**修回日期：** 2026-05-11

通信作者： 赵延兴(1988—)，男，博士，研究员，zyx@mail.ipc.ac.cn

第一作者： 王云霄(1997—)，男，博士，助理研究员，wangyunxiao@mail.ipc.ac.cn

基金项目： 国家自然科学基金项目(52506037, 52322602)

引用本文： 王云霄, 赵延兴, 陈海龙, 裴斌斌, 王昊成, 郭浩, 公茂琼. 低温混合工质组元作用机理与系统实验研究[J]. 化工学报, 2026, 77(8): 4472-4481

Citation: WANG Yunxiao, ZHAO Yanxing, CHEN Hailong, PEI Binbin, WANG Haocheng, GUO Hao, GONG Maoqiong. Study on effective refrigeration mechanism of mixed-refrigerant components and system experiments[J]. CIESC Journal, 2026, 77(8): 4472-4481

refrigeration experimental system driven by an oil-free compressor, and mitigates the impact of concentration changes during operation by connecting a large-capacity storage tank. Refrigeration performance tests were carried out for five nitrogen-hydrocarbon mixed refrigerants optimized for the temperature levels of 100 K, 120 K, 140 K, 160 K, and 180 K. The system achieved the highest exergy efficiency of 24.5% at 160 K. Within the 110—170 K range, it also attained the highest exergy efficiency reported in the literature for small-scale experimental systems of this type. Furthermore, this study quantitatively evaluates the deviations between the actual refrigeration capacity, compressor power consumption, and their theoretical values. The results provide useful insights for further research on the mechanism of low-temperature mixed-refrigerant refrigeration and for practical engineering applications.

Keywords: mixed-refrigerant Joule-Thomson throttling refrigeration; effective refrigeration mechanism; optimization; experimental investigation; exergy efficiency

引　言

混合工质节流制冷(MJTR)在80~230 K温区具有核心地位[1-4],在能源化工、生物医疗和航空航天等领域有着重要的应用前景[5-7]。制冷剂通常包含3~8种组元,可根据热负荷特性灵活调节组元浓度以优化冷热负荷的匹配性能,具有效率高、结构紧凑和降温迅速等优点,其中混合工质组成是决定系统制冷性能与效率的关键因素。

然而,MJTR系统的实际效率与模拟值之间存在显著差异。在理论研究方面,Gurudath等[8]设定回热器最小温差为5 K时,优化混合工质组成得到的系统㶲效率为27.9%。Lee等[4]对全不可燃工质系统进行研究,优化后单级系统㶲效率为17.4%,带预冷系统则可达40%。Gong等[9]针对不同应用需求对混合工质系统进行仿真,在120 K时优化的㶲效率为38.6%。Wang等[2]对比了80~180 K温区MJTR与逆布雷顿循环的性能,优化后计算结果表明MJTR在100~180 K区间的㶲效率为32%~37%,而在80 K时仅为13.5%,与逆布雷顿循环相比,MJTR在100 K以上温区更具效率优势。在天然气液化、氢气液化等分布负荷系统中,所优化混合工质制冷系统的㶲效率多在38%以上[10-12],Qadeer等[13]优化的面向天然气液化的MJTR系统㶲效率高达45.7%,但其流程形式与设定条件与本研究并不完全相同。

在实验研究方面,小型MJTR系统的㶲效率大多在15%以下。Lakshmi Narasimhan等[14]对7种混合物进行实验,在压缩机功率约500 W条件下120 K时㶲效率约为5%。Walimbe等[15]测试了可燃与不可燃混合物系统,效率极低,108 K时最大㶲效率约4.9%,80 K时不足2%,所用压缩机功率约为800 W。Pang等[16]提出一种组元充注策略以减轻组分迁移影响,在120 K时实现最大㶲效率12%。Brooks公司推出的120 K制冷机效率低于8%[17]。Kwiatkowski等[18]开发的全不可燃混合工质全身冷疗仪相对卡诺效率为3.8%。公茂琼等[19]通过综合研究MJTR系统的物性、传热与循环特性,在单级制冷系统中于155 K实现了18.2%的㶲效率。Alexeev等[20]采用带预冷的系统,100 K实测㶲效率为18%。

综合分析表明,在计入压降与换热温差造成的不可逆损失后,100~180 K温区MJTR系统优化后的计算㶲效率通常高于35%,而实测效率多数低于15%。这一显著差异表明优化设计结果与真实系统运行之间仍存在明显差距。其中,混合工质中各组元的有效作用机理不清晰,导致工质配比优化和样机调试阶段缺乏定量依据,是限制系统进一步优化和效率提升的重要原因。围绕混合工质组元作用机理,作者在前期研究中提出了以偏摩尔焓差表征各组元有效制冷效应的方法,并在此基础上建立了基于热力学机理的混合工质优化方法,从热力学角度明确了各组元的有效工作温区,获得了适用于不同温区的优化配比与压力工况,理论效率较文献结果有明显提升[21-23]。

然而,这些优化结果尚缺乏真实系统的实验验证,而且现有实验研究通常缺少真实循环浓度、流量和功耗等关键数据,难以进一步定量揭示实际效率与理论值之间差异的来源。基于此,本文在前期研究基础上搭建了基于无油压缩机、无分离器的一次节流制冷实验系统,通过大容积储罐的气体扩散方式减弱组分迁移的影响,针对前期优化得到的5种氮烃类混合工质开展制冷性能实验研究,并将实测制冷量、压缩机功耗及系统㶲效率与理论计算结果进行对比分析,以验证前期优化配比在真实系统中的性能表现,进一步分析实际系统与计算模型之

间差异的主要来源，为低温混合工质节流制冷系统的性能提升和工程应用提供实验依据。

1 组元有效制冷效应与混合工质优化

1.1 组元有效制冷效应与作用温区

等温节流效应为制冷剂节流后恢复到节流前温度吸收热量大小，在数值上等于相同压力下高低压流体的焓差，是描述工质制冷能力和决定系统性能的关键参数。

采用偏摩尔焓差表示混合工质中各个组元的有效制冷效应，进而通过摩尔分数与组元有效制冷效应加权和的形式表示混合工质的等温节流效应[21]，计算公式如下：

$$\Delta\bar{H}_i = \bar{H}_{i\mathrm{L}} - \bar{H}_{i\mathrm{H}} = RT^2\left[\left(\frac{\partial \ln\hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p_\mathrm{H},x} - \left(\frac{\partial \ln\hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p_\mathrm{L},x}\right] \tag{1}$$

$$\Delta h_\mathrm{T} = \sum_i x_i \Delta\bar{H}_i \tag{2}$$

式中，$\Delta\bar{H}_i$为组元i的偏摩尔焓差，用来表示组元的有效制冷效应，kJ·mol^{-1}；$\bar{H}_i$为组元i的偏摩尔焓，kJ·mol^{-1}；R为气体常数，0.008314 kJ·mol^{-1}·K^{-1}；T为热力学温度，K；$\hat{f}_i$为组元i的分逸度，可以认为是有效分压，MPa；p为压力，MPa；x为摩尔分数；Δh_T为等温节流效应，kJ·mol^{-1}；下角标H和L分别表示MR的高压和低压。

图1为典型配比和压力工况下采用所提方法计算的各组元的有效制冷效应和混合工质的等温节流效应，该模型可以定量计算各组元的有效制冷效应大小，基于各组元有效制冷效应的相对大小关系确定混合工质各组元的主要作用温区和某个温度下的主要作用组元。例如，在该组分和压力下，N_2的主要作用温区为90~120 K，CH_4为120~170 K，C_2H_6为170~230 K，C_3H_8为230~255 K，i-C_4H_{10}为255~263 K，i-C_5H_{12}为263~300 K。组元有效制冷效应的大小及其主要作用温区与混合工质组成和压力工况有关，而非与组元一一固定对应。

1.2 基于组元有效制冷效应的混合工质优化方法

混合工质高效制冷的关键在于回热过程中冷热负荷的合理匹配，其本质体现为回热器内温差分布的优化。为避免复杂的流程模拟，直接评估各种负荷冷却系统中的回热温差大小，并在优化过程中指导组分浓度或流量的调整，引入了“温差等效焓”[24]。表达式如下所示：

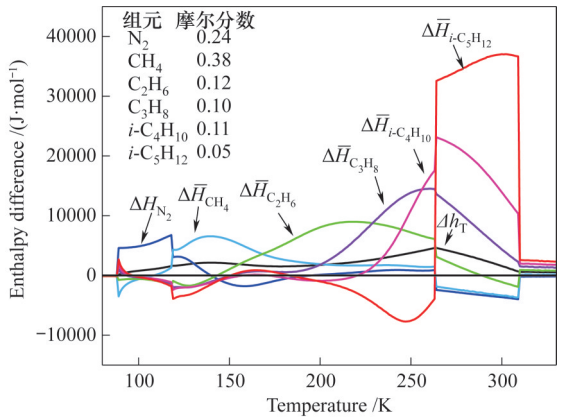


图1 各组元的有效制冷效应和混合工质的等温节流效应（p_H=1.8 MPa, p_L=0.3 MPa）

Fig.1 Effective refrigeration effect of each component and isothermal throttling effect (p_H=1.8 MPa, p_L=0.3 MPa)

$$E\dot{H} = \dot{H}_\mathrm{T} - \dot{H}_\mathrm{L} - \dot{Q} \tag{3}$$

$$\dot{H}_\mathrm{T} = \dot{n}\Delta h_\mathrm{T} = \sum \dot{n}_i \Delta\bar{H}_i \tag{4}$$

$$\dot{H}_\mathrm{L} = \dot{H}_\mathrm{L}(T) - \dot{H}_\mathrm{L}(T - \Delta T_\mathrm{min}) \tag{5}$$

式中，$E\dot{H}$为回热过程的温差等效焓流量，kJ·h^{-1}；$\dot{H}_\mathrm{T}$为等温节流焓流量，代表混合工质的最大制冷能力，kJ·h^{-1}；$\dot{H}_\mathrm{L}$为高低压流体在回热器最小温差下对应的焓差，代表工质的焓损失，kJ·h^{-1}；$\dot{Q}$为累计热负荷，kJ·h^{-1}；$\dot{n}$为混合工质的摩尔流量，kmol·h^{-1}；ΔT_min为回热中的最小温差，设置为3 K。

回热器温差分布中，所有潜在的有可能成为最小温差的温度都为最小温差时，系统效率最高。潜在的位置有可能在两端（环境温度和制冷温度下）以及温差分布曲线的极小值点，对应环境温度下的温差等效焓（$E\dot{H}_{\mathrm{T,ambient}}$）、制冷温度下的温差等效焓（$E\dot{H}_{\mathrm{T,refrigerant}}$）和温差等效焓的极小值（$E\dot{H}_{\mathrm{local,min}}$）。因此，优化目标为上述典型位置的温差等效焓都为0。以天然气液化系统为例，温差等效焓和优化目标如图2所示。优化目标可以表示为以下关系式：

$$\begin{aligned} 0 \leqslant E\dot{H}_{\mathrm{T,ambient}} &\leqslant \varepsilon \\ 0 \leqslant E\dot{H}_{\mathrm{T,refrigerant}} &\leqslant \varepsilon \\ 0 \leqslant E\dot{H}_{\mathrm{local,min}} &\leqslant \varepsilon \end{aligned} \tag{6}$$

其中，由于不可能完全使温差等效焓等于0，设置了一个较小值ε，以表示优化过程允许的收敛偏差。通过多次尝试，本研究设置为0.01$\dot{Q}_\mathrm{max}$（$\dot{Q}_\mathrm{max}$为最大热负荷，kJ·h^{-1}）较为合适。

图3为具体优化流程，优化是在给定目标制冷量（或定温负荷）条件下通过优化混合工质组成和组元流量分布改善回热匹配。初始组分各组元的

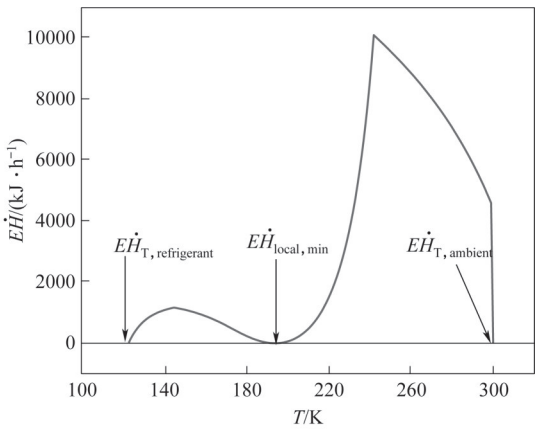


图2 温差等效焓和优化目标示意图

Fig.2 Schematic representation of temperature difference equivalent enthalpy and optimization objective

流量设置为接近0的极小值(如0.01 kmol·h^{-1}),首先确定温差等效焓的最小值及其对应的温度,计算各组元的有效制冷效应,确定主要作用组元,根据式(7)确定该组元流量调整的大小,直到所有温度下的温差等效焓都大于0。

$$\Delta\dot{n}_i = -\frac{E\dot{H}}{\Delta\bar{H}_i} \tag{7}$$

在此基础上进入组元细调阶段,对环境温度、制冷温度以及温差等效焓极小值对应位置的温差等效焓进行进一步修正。在这3类关键位置中,首先判断哪一处偏离目标值最大,并锁定其对应温度,然后依据偏摩尔焓差确定该温度下的主要作用组元,并对相应组元的摩尔流量进行调整。整个优化过程中每迭代一次仅调整一个组元,直至满足优化目标,优化结束。此外,该方法还对单级压缩混合工质节流制冷系统的运行压力进行了研究,其中高压1.2~2.2 MPa、低压0.2~0.5 MPa,高压按0.2 MPa离散、低压按0.05 MPa离散,最后综合所有结果选择排气温度小于380 K的最优压力和混合工质配比。该方法一方面物理机制清晰、目标明确,另一方面优化过程避免了复杂的流程迭代,所以相比遗传算法等随机方法优化时间大大缩短。

基于所述方法获得的100~180 K温区混合工质配比见表1。

2 混合工质制冷实验系统

本研究设计并搭建了一套无油润滑实验系统。该系统构建的主要目的如下:一是验证优化后混合工质的制冷性能;二是从压缩机功耗和制冷量两方面评估实际效率与理论值之间的偏差。在常规系统中,由于混合工质存在组分迁移现象(即循环浓度与充注浓度之间出现差异),往往难以准确获取真实的循环浓度,所以难以定量揭示系统效率衰减的具体原因。为解决这一问题,本实验系统采用大容积储罐(约60 L)与制冷系统直接相连的结构。工质可在系统内充分扩散,并且储罐中工质的质量约为系统内制冷剂质量的10倍,因此可以认为循环浓度与储罐浓度基本一致,亦即循环配比与充注配比保持一致。基于此,对优化方法所得配比的制冷性能进行实际测量,通过稳态实验揭示效率衰减的主要因素。

2.1 实验系统

如图4所示,实验装置主要由制冷系统、测量采

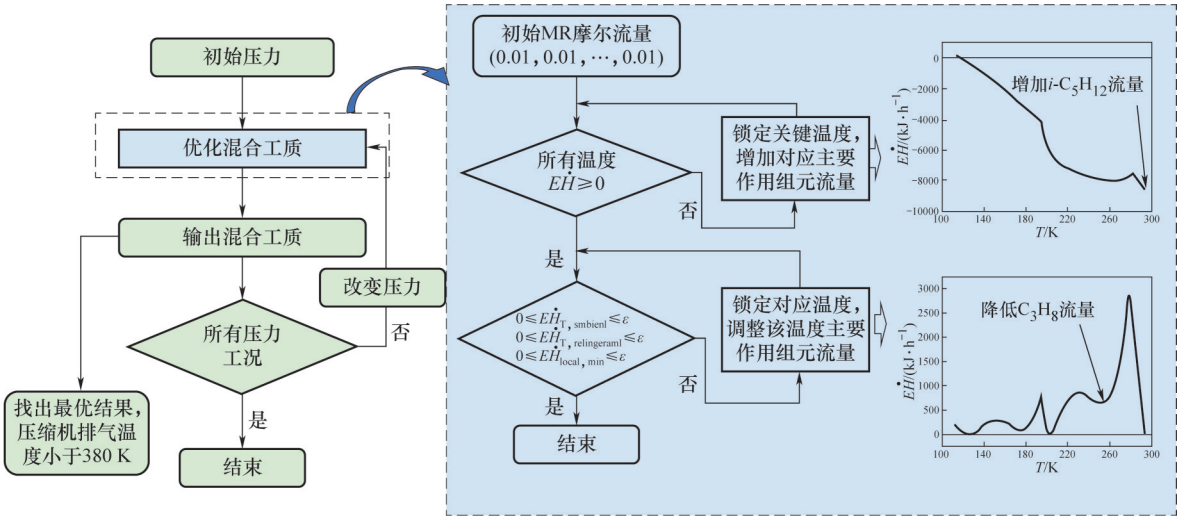


图3 优化流程图

Fig.3 Flowchart of optimization

表1 100~180 K温区混合工质配比

Table 1 Mole fraction of mixed refrigerants charged at 100—180 K

Item	Mix-1 (100 K)	Mix-2 (120 K)	Mix-3 (140 K)	Mix-4 (160 K)	Mix-5 (180 K)
N_2	0.3394	0.2246	0.0504	0.0000	0.0000
CH_4	0.3353	0.4121	0.4064	0.5051	0.4189
C_2H_6	0.1609	0.1202	0.2353	0.2586	0.3507
C_3H_8	0.0371	0.0623	0.0429	0.0888	0.0741
i-C_4H_{10}	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
i-C_5H_{12}	0.1272	0.1808	0.2650	0.1475	0.1564
p_H/MPa	1.60	1.8	1.2	1.8	1.8
p_L/MPa	0.45	0.5	0.25	0.5	0.5

集系统和控温系统3部分组成。其中，制冷系统为基于固定温度负荷的一次节流制冷循环系统。在该系统中，压缩机出口的高压工质经空气冷却器冷却后，进入回热器被回流的低温低压工质预冷，再经节流阀节流降温，于蒸发器内释放部分冷量，随后进入回热器被高压工质加热复温，最终返回压缩机完成循环。

测量采集系统用于实时监测并记录系统中的温度、压力、流量及功率等参数。在稳态实验过程中需对蒸发器出口温度进行精确控制，为此系统配备了智能调节器，该设备能够自动整定PID控制参数，以实现温度的稳定调节。

2.2 主要设备和选型

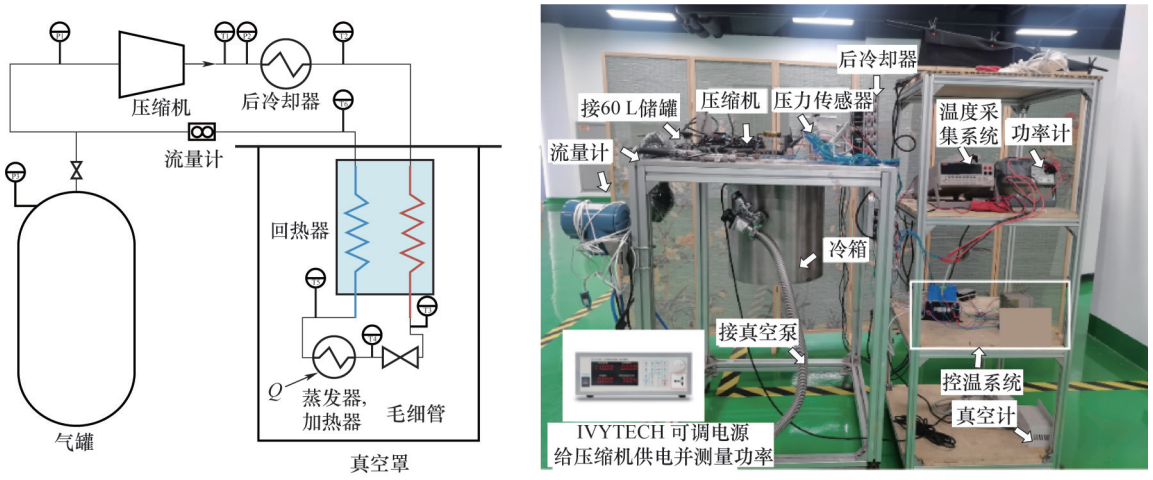
选用恩布拉科WMD7H无油压缩机，排气量为5.1 cm^3；回热器采用管套管换热器，外管为ϕ8 mm×1 mm紫铜管，内穿5根ϕ2 mm×0.4 mm紫铜管，长8 m，换热面积为0.25 m^2，盘成直径180 mm、总高度300 mm的螺旋状；蒸发器为ϕ6.35 mm×0.8 mm的紫铜管，长0.5 m，外缠绕最大功率50 W的加热带，后冷却器为翅片管换热器。回热器、毛细管和蒸发器集成后置于真空罩中，以减少环境漏热。

温度采用PT 100铂电阻温度计测量，经中国科学院低温计量站标定，通过Keithley 2700数字电压表采集；压力通过压力传感器测量，通过阿尔泰模块采集；压缩机由可调电源供电，该装置也可进行压缩机功率的测量；加热功率通过固维电子的功率计直接测量。实验工质的充注质量通过高精度天平测量。实验装置的测量采集系统的主要设备型号规格见表2。

2.3 实验步骤与分析方法

使用无油双侧涡旋真空泵将制冷系统、储罐及真空罩抽至真空度低于10 Pa后，按沸点从高到低的顺序充注工质。正式测试时，启动制冷系统并采集降温过程中的温度、压力与流量数据。待温度降低至目标值附近时，通过智能调节器将蒸发器出口温度的波动控制在0.5 h内小于±0.1 K，随即开启功率计积分模式累计30 min的电功耗以计算平均制冷功率，并记录系统稳定后的压缩机功率。以上步骤在不同工质配比与工况下重复进行，每完成一个配比测试后，均需向真空罩充入约0.2 MPa的氮气使系统复温并排出工质，再开始下一组测试，最终通过㶲效率评价系统性能。

$$\eta_{ex} = \frac{q}{W}\frac{T_0 - T_C}{T_C} \tag{8}$$



(a) 原理图 (b) 实物图

图4 实验系统原理图和实物图

Fig.4 Experimental system schematic and physical diagram

表2 实验系统各设备规格参数

Table 2 Specification parameters of each equipment for experimental system

设备名称	型号规格
压缩机	恩布拉科压缩机WMD7H 51.300.50 10，排气量5.1 cm^3
温度传感器	中国科学院理化技术研究所PT100铂电阻，量程73~473 K，精度0.1 K
压力传感器	天津欧柏仪表有限公司1100-SBJAMM0-38006，量程0~3 MPa，精度0.2% FS
温度采集设备	Keithley 2700数字电压表，精度0.005%
压力采集模块	阿尔泰科技DAM-3158A，精度0.1%
流量计	艾默生电气公司CMFS015M，量程0~330 $kg·h^{-1}$，精度0.25%
加热功率计	固维电子GPM8213，精度0.1%×读数+ 0.15 W
压缩机功率计	IVYTECH APS4000C，功率测量精度0.5% FS + 5 dgt
天平	METTLER TOLEDOXPE15002L，量程为15100 g，分辨率为10 mg

式中，η_{ex}为㶲效率；q为制冷量，W；W为压缩机功耗，W；T_C为制冷温度，等于蒸发器出口温度T_3，K；T_0为实际测试的环境温度，K。

3 结果与讨论

本研究在稳态条件下测量了混合工质的制冷量与功耗，并基于实测环境温度计算系统的㶲效率，同时将实际运行工况（包括压缩机吸排气温度和环境温度）代入所搭建的系统流程模型进行模拟计算。模拟过程中设定压降仅产生于节流过程，回热器最小温差为3 K，压缩机绝热效率为75%。实验结果、模拟结果及其对比见表3。

实验结果表明，系统制冷量并未随制冷温度升

表3 混合工质在不同制冷温度（T_C）下的实验结果

Table 3 Experimental results of mixed refrigerants at different refrigeration temperatures (T_C)

T_C/K	COP_{exp}	η_{exp}	q_{exp}/W	q_{cal}①/W	Δq②/%	W_{exp}/W	W_{cal}/W	ΔW③/%	$\dot{m}$/(kg·h^{-1})	p_H/MPa	p_L/MPa
Mix-1											
105	0.05	0.09	11.20	40.45	-72.3	238	236	0.9	6.1	1.54	0.46
110	0.09	0.17	17.17	28.72	-40.2	181	168	7.4	4.5	1.55	0.48
115	0.10	0.16	14.77	23.44	-37.0	151	134	12.8	3.6	1.58	0.49
Mix-2											
115	0.08	0.14	20.27	31.79	-36.2	239	187	27.5	5.6	1.77	0.51
120	0.12	0.19	24.72	27.38	-9.7	201	160	25.6	4.7	1.80	0.51
125	0.13	0.19	18.79	19.64	-4.3	145	106	36.9	3.2	1.85	0.53
130	0.11	0.15	13.26	18.08	-26.7	120	81	47.5	2.4	1.88	0.53
Mix-3											
140	0.15	0.18	42.82	33.81	-26.7	282	145	94.4	4.3	1.45	0.31
145	0.15	0.16	27.64	33.80	-18.2	185	101	82.7	3.2	1.32	0.32
150	0.15	0.15	24.78	35.21	-29.6	169	92	82.8	2.9	1.33	0.32
Mix-4											
160	0.27	0.25	44.82	59.49	-24.7	166	136	22.4	4.7	1.38	0.53
165	0.27	0.23	37.96	48.07	-21.0	141	108	30.2	3.7	1.41	0.53
170	0.25	0.20	31.99	41.99	-23.8	127	94	34.9	3.2	1.42	0.53
Mix-5											
180	0.17	0.12	41.25	92.83	-55.6	246	170	44.8	4.7	1.95	0.54
185	0.15	0.12	23.52	66.35	-64.6	162	115	40.9	3.5	1.76	0.55
190	0.14	0.11	20.86	60.36	-65.4	150	104	44.1	3.2	1.77	0.56

① 模拟条件：设置回热器最小温差为3 K，认为压降只发生在节流过程，压缩机绝热效率设置为75%。

②$\Delta q = \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{cal}} \times 100\%$。③$\Delta W = \frac{W_{exp} - W_{cal}}{W_{cal}} \times 100\%$。

高单调增加，而是在设计工况附近出现最优值，温度过高或过低均会导致制冷性能下降。图5给出了120 K温区混合工质（Mix-2）的实验㶲效率变化曲线，可见其在120 K与125 K时达到峰值。当温度降低至115 K时，等温节流效应减弱，制冷量降低，导致㶲效率下降。实验过程中尽可能维持系统压力不变。当温度升高至130 K时，混合物中低沸点组元N_2汽化加剧，混合工质流动过程气相含量增多、流动阻力增大，实测制冷剂流量减少50%以上，制冷量显著下降，此时压缩机的电机功率超出系统实际需求，不可逆损失增加，㶲效率降低。

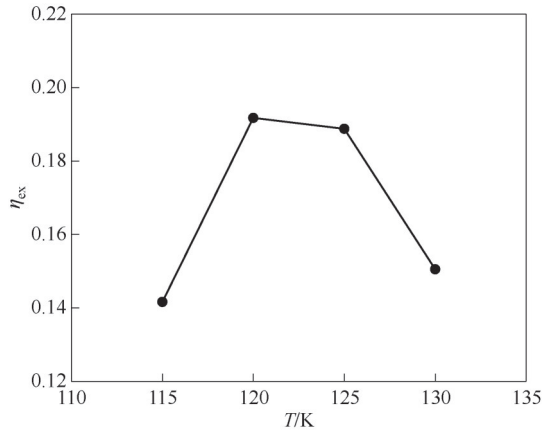


图5 120 K温区混合制冷剂的实验㶲效率

Fig.5 Experimental exergy efficiency of five mixed refrigerants at 120 K refrigerant temperature

实验结果表明，在固定工质配比和相近压力工况下，系统质量流量仍存在明显波动。本研究采用的带弹簧直线压缩机在运行过程中需要通过调节频率实现目标工况，而频率变化会直接导致压缩机排量发生较大变化，进而引起循环质量流量的变化，同时混合工质在不同温度下的吸气状态、密度及流动阻力也会发生改变，并对系统实际流量产生一定影响。

因此，在混合工质节流制冷系统中，运行温度若偏离设计值，将导致系统效率显著下降。在调整目标制冷温度时，应同步调节节流阀开度，以维持较优运行状态。此外，压缩机额定功率与实际流量所需功率之间的不匹配也会引起额外的效率损失。

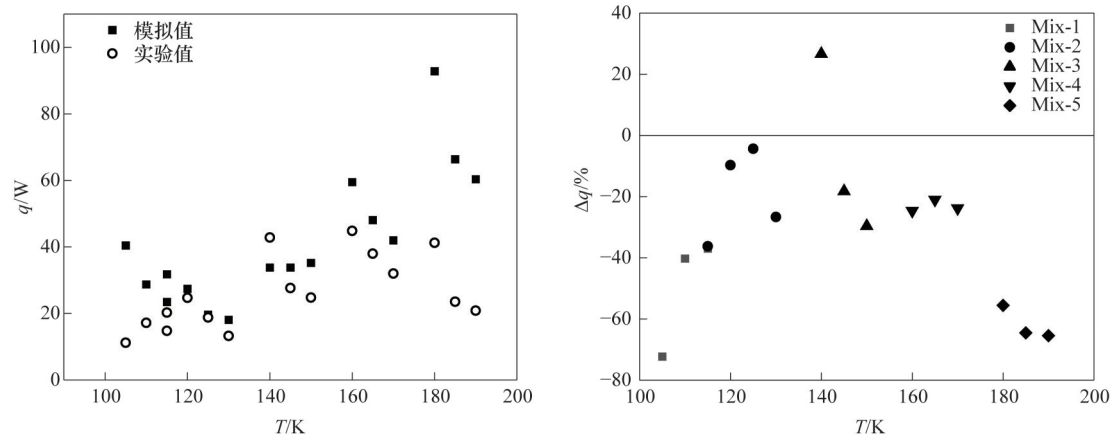
图6为不同制冷温度下制冷量的实验值和模拟值及其相对偏差。以回热器最小温差为3 K和忽略压降的模拟制冷量为参考，多数实验制冷量在其60%~120%范围变化。偏差的原因之一是真实系统中回热器的压降。图7中进行了参数敏感性分析，模拟某混合物在120 K制冷温度下高压和低压施加不同压降时制冷量的变化，压降由0增加到100 kPa，制冷量由22.8 W减小至17.2 W，最大相对变化量达24%。另一个重要的原因是回热器传热系数的影响，如图7所示，当制冷温度为120 K时，最小温差从0.1 K增加到5 K，制冷量由32.6 W降低至14.9 W，衰减54.3%；UA值（总传热系数U与传热面积A的乘积）从169.4 W·K^{-1}降低至83.5 W·K^{-1}，减小50.7%。因此，即使没有组分迁移的影响，回热过程的恶化也会引起制冷量的较大损失。

本研究实验系统中的回热器主要依据120 K温区配比（Mix-2）和压缩机排气量进行设计，因此在接近设计工况的120 K和125 K附近实验值与模拟值的偏差相对较小，说明此时系统匹配性较好。对于Mix-3中出现的个别正偏差，即实验制冷量高于模拟值的情况，其原因可能在于该工况下系统实际的回热状态优于模型设定，例如实际整体传热系数较高或实际最小换热温差小于模拟中设定的3 K，从而使实际制冷量高于采用简化假设得到的模拟值。由此可见，当系统运行工况偏离设计点时，回热器的传热与流动特性会发生变化，进而导致实验结果与模拟结果之间出现不同方向和程度的偏差。

图8为实验测得压缩机功耗、模拟得到的功耗及二者的相对偏差，偏差在1%~94%，说明压缩机的实际效率小于75%，多数混合物的偏差在20%~60%，对应压缩机的绝热效率在46%~62%。运行压力的Mix-1偏差最小，吸气压力最小压比最大的Mix-3的相对偏差最大，说明Mix-3的压缩机效率最低。另一方面，混合物的配比对压缩机的效率也有一定的影响。运行压力、吸气温度、流量等运行工况以及混合物组成对压缩机效率的影响还需进一步研究。

图9为实测系统㶲效率与文献的实验结果。目前文献中的小型系统的最高㶲效率为2002年Alexeev等[20]的实验结果，在100 K时约为18%，采用的是带有R507预冷系统，预冷温度为273 K左右，制冷量为100 W。本研究实验效率高于文献结果，在120 K㶲效率为20%；160 K㶲效率最高，为24.5%。这一结果验证了基于组元作用机理优化方法所得配比的优越性。

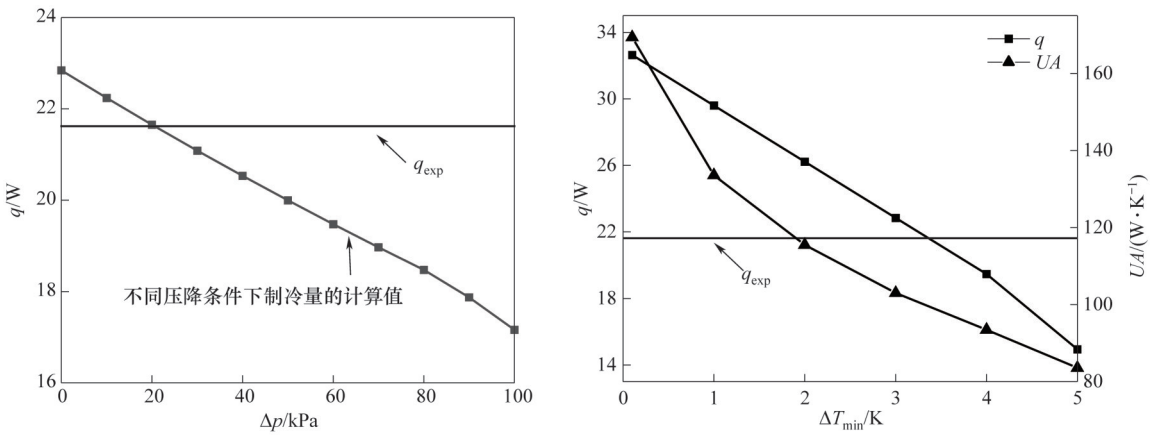
此外，混合工质节流制冷系统的㶲效率并未随制冷温度升高单调增加，这与热力学优化结果一致。其主要原因在于各组元的有效作用温区并不



(a) 制冷量 (b) 相对偏差

图6 不同制冷温度下制冷量的实验值和模拟值及其相对偏差(模拟条件:设置回热器最小温差为3 K,忽略压降)

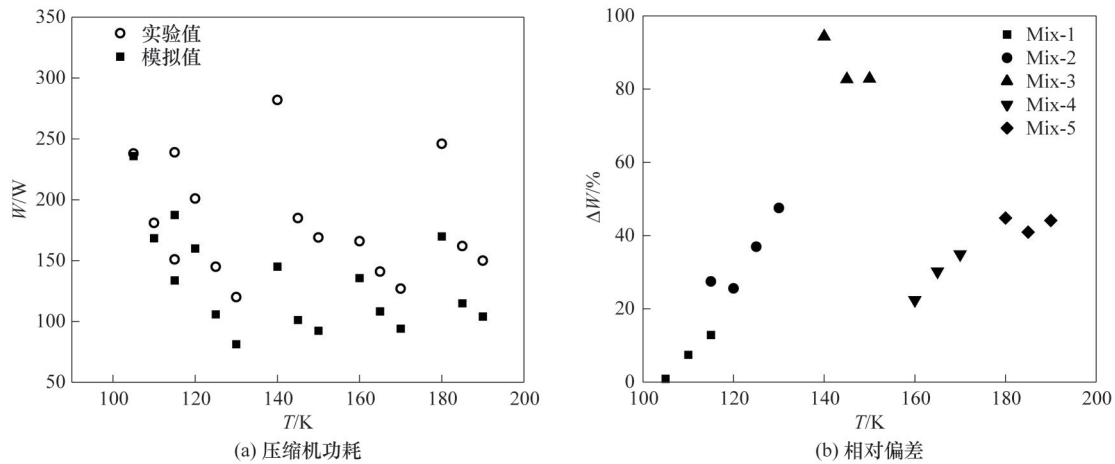
Fig.6 Experimental and simulated values of refrigeration capacity at different refrigeration temperatures and their relative deviations (simulation conditions: set for a minimum temperature difference of 3 K in recuperator and neglecting pressure drop)



(a) 制冷量与压降的关系（高低压压降设置相同） (b) 制冷量与最小温差

图7 120 K制冷温度和运行工况下压降和最小温差对制冷量的影响

Fig.7 Impact of pressure drop and minimum temperature difference on refrigeration capacity at 120 K



(a) 压缩机功耗 (b) 相对偏差

图8 不同制冷温度下压缩机功耗的实验值和模拟值及其相对偏差(模拟压缩机绝热效率75%)

Fig.8 Experimental and simulated values of compressor power consumption at different refrigeration temperatures and their relative deviations (compressor adiabatic efficiency was set to 75%)

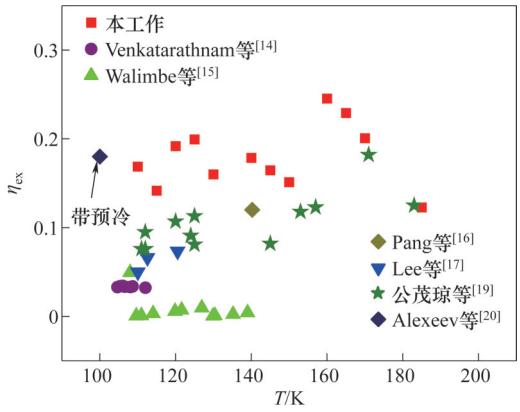


图9 本研究实验㶲效率与文献实验结果的对比

Fig.9 Comparison of experimental exergy efficiency of this work with results of references

连续均匀分布。在某些组元作用温区的交叠区间内，随着制冷温度升高，低沸点组元对制冷效应的提升小于其对功耗增加的作用，因此系统效率反而下降。以160～180 K温区甲烷与乙烷作用温区的交叠区域为例，随着目标制冷温度升高，甲烷虽仍需用于满足目标制冷温度，但其对制冷效应的贡献逐渐减弱，而对功耗的增加较为明显，因此该温区内㶲效率呈下降趋势。

4 结 论

搭建了无油压缩机驱动的固定温度负荷混合工质节流制冷实验系统，压缩机低压连通60 L低压储罐，减弱了组分迁移的影响。实验测试了100~180 K温区的5组氮烃类混合工质，160 K时系统㶲效率最大，为24.5%，高于现有公开文献中的实验结果。

分析了真实系统组分迁移之外的效率衰减因素，与模拟结果的对比表明实际运行工况与设计值的偏离不可忽略；实验无油压缩机绝热效率在46%~62%，小于文献中常用的75%，随运行压力工况和工质配比变化较大；回热器的压降和传热系数对系统效率影响显著。

符 号 说 明

$E\dot{H}$——温差等效焓流量，kJ·h^{-1}

$\hat{f}_i$——组元分逸度，MPa

$\dot{H}$——单位时间焓差，kJ·h^{-1}

$\Delta\bar{H}_i$——偏摩尔焓差，kJ·kmol^{-1}

Δh_T——等温节流效应，kJ·mol^{-1}

$\dot{m}$——质量流量，kg·h^{-1}

$\dot{n}$——摩尔流量，kmol·h^{-1}

p——压力，MPa

$\dot{Q}$——热负荷，kJ·h^{-1}

R——气体常数，0.008314 kJ·mol^{-1}·K^{-1}

T——温度，K

ΔT_{min}——回热器最小温差，K

W——压缩机功耗，W

x——摩尔分数

η_{ex}——㶲效率

下角标

H——高压

L——低压

参考文献

[1] Venkatarathnam G. Cryogenic Mixed Refrigerant Processes[M]. New York: Springer New York, 2008: 51-62.

[2] Wang H C, Chen G F, Dong X Q, et al. Performance comparison of single-stage mixed-refrigerant Joule-Thomson cycle and pure-gas reverse Brayton cycle at fixed-temperatures from 80 to 180 K [J]. International Journal of Refrigeration, 2017, **80**: 77-91.

[3] Rozhentsev A. Refrigerating machine operating characteristics under various mixed refrigerant mass charges[J]. International Journal of Refrigeration, 2008, **31**(7): 1145-1155.

[4] Lee C, Jin L X, Park C, et al. Design of non-flammable mixed refrigerant Joule-Thomson refrigerator for precooling stage of high temperature superconducting power cable[J]. Cryogenics, 2017, **81**: 14-23.

[5] Li Y L, Jing D L, Li Y, et al. Influence of fractional and flash separation on the suitable charge range of mixed refrigerants in an auto-cascade refrigeration system[J]. Applied Thermal Engineering, 2026, **284**: 129195.

[6] Petri G, Andreini N, Milazzo A, et al. Thermodynamic analysis of a dual mixed-refrigerant hydrogen liquefaction process with continuous ortho-para conversion method[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2026, **205**: 153386.

[7] Zhao M, Yan Y S, Hao K L, et al. Analysis of the influence of mixed refrigerant pressure on performance of natural gas liquefaction process from a new view of interactions among process parameters[J]. Energy, 2025, **335**: 138034.

[8] Gurudath Nayak H, Venkatarathnam G. Performance of an auto refrigerant cascade refrigerator operating in gas refrigerant supply (GRS) mode with nitrogen-hydrocarbon and argon-hydrocarbon refrigerants[J]. Cryogenics, 2009, **49**(7): 350-359.

[9] Gong M Q, Wu J F, Luo E G. Performances of the mixed-gases Joule-Thomson refrigeration cycles for cooling fixed-temperature heat loads[J]. Cryogenics, 2004, **44**(12): 847-857.

[10] Sayadmosleh E, Soleimani M, Shirazi L, et al. Mixed refrigerant components selection criteria in LNG processes; thermodynamic analysis and prioritization guidelines[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, **49**: 101788.

[11] Xu X W, Liu J P, Jiang C S, et al. The correlation between mixed refrigerant composition and ambient conditions in the PRICO LNG process[J]. Applied Energy, 2013, **102**: 1127-1136.

[12] Alabdulkarem A, Mortazavi A, Hwang Y, et al. Optimization of

propane pre-cooled mixed refrigerant LNG plant[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, **31**(6/7): 1091-1098.

[13] Qadeer K, Ahmad A, Naquash A, et al. Neural network-inspired performance enhancement of synthetic natural gas liquefaction plant with different minimum approach temperatures[J]. Fuel, 2022, **308**: 121858.

[14] Lakshmi Narasimhan N, Venkatarathnam G. Effect of mixture composition and hardware on the performance of a single stage JT refrigerator[J]. Cryogenics, 2011, **51**(8): 446-451.

[15] Walimbe N S, Narayankhedkar K G, Atrey M D. Experimental investigation on mixed refrigerant Joule-Thomson cryocooler with flammable and non-flammable refrigerant mixtures[J]. Cryogenics, 2010, **50**(10): 653-659.

[16] Pang W Q, Liu J P, Xu X W. A strategy to optimize the charge amount of the mixed refrigerant for the Joule-Thomson cooler[J]. International Journal of Refrigeration, 2016, **69**: 466-479.

[17] Lee J, Oh H, Jeong S. Investigation of neon-nitrogen mixed refrigerant Joule-Thomson cryocooler operating below 70K with precooling at 100K[J]. Cryogenics, 2014, **61**: 55-62.

[18] Kwiatkowski A, Laskowski D, Pawlowicz P, et al. Breaking the limits of electric-powered whole-body cryotherapy[C]// Proceedings of the 26th IIR International Congress of Refrigeration. Paris, France, 2023: 0195.

[19] 公茂琼, 吴剑峰, 罗二仓 . 深冷混合工质节流制冷原理及应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2014.
Gong M Q, Wu J F, Luo E C. Principle and Application of Throttling Refrigeration with Cryogenic Mixture[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2014.

[20] Alexeev A, Haberstroh C, Quack H. Mixed gas J-T cryocooler with precooling stage[M]//Cryocoolers 10. Boston, MA: Springer US, 2002: 475-479.

[21] Wang Y X, Zhao Y X, Wang H C, et al. The effective refrigeration temperature zone expressed by partial molar enthalpy difference of each component in mixed-refrigerant Joule-Thomson refrigerators[J]. Cryogenics, 2022, **128**: 103590.

[22] Wang Y X, Zhao Y X, Sun Y W, et al. Optimization method for mixed refrigerants in Joule-Thomson refrigerators with fixed-temperature heat loads[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, **233**: 121198.

[23] Wang Y X, Zhao Y X, Wang H C, et al. Evaluation and analysis from pressure and component in the single-stage mixed-refrigerant Joule-Thomson cooler from 100 to 200 K[J]. Energy, 2025, **319**: 135018.

[24] Wang Y X, Wang H C, Zhao Y X, et al. Compositions optimization method based on the effective refrigeration effect for mixed-refrigerant Joule-Thomson refrigerators cooling distributed-temperature heat loads[J]. International Journal of Refrigeration, 2023, **155**: 93-104.