

УДК 536.71

А.А. Вассерман*, **С.В. Козловский**

Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, г. Одесса, Украина, 65029

*e-mail: avas@paso.net

ХАРАКТЕРИСТИКИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ЭТАНОМ И ПРОПАНОМ КАК РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

Составлены уравнения состояния смесей диоксида углерода (R744) с этаном (R170) и пропаном (R290) в форме комбинации свободных энергий Гельмгольца компонентов смеси и функции взаимодействия компонентов. Коэффициенты уравнений определены в основном по данным о плотности при температурах 207...478 К и давлениях до 69 МПа для смеси R170/R744 и при 222...511 К до 70 МПа для смеси R290/R744 с учётом условий равновесия фаз. Проанализировано термодинамическое поведение смесей в состоянии насыщения. Установлено, что разность значений температуры насыщенных пара и жидкости на изобарах для смеси R170/R744 достигает 5,8 К. При мольной доле R744, равной 0,6, смесь практически является азеотропной. В смеси R290/R744 эта разность достигает 38 К. Рассчитаны значения холодильного коэффициента и удельной объёмной холодопроизводительности цикла одноступенчатой холодильной машины при использовании этих смесей как рабочих тел.

Ключевые слова: Смесь этан-диоксид углерода. Смесь пропан-диоксид углерода. Уравнение состояния. Термодинамическое поведение. Состояние насыщения. Холодильная машина. Характеристики цикла.

A.A. Vasserman, S.V. Kozlovsky

CHARACTERISTICS OF BINARY MIXTURES OF CARBON DIOXIDE WITH ETHANE AND PROPANE AS WORKING SUBSTANCES OF REFRIGERATING MACHINES

Equations of state for mixtures of carbon dioxide (R744) with ethane (R170) and propane (R290) were composed in the form of combination of free Helmholtz energy of components of mixture and the interaction function of components. Coefficients of equations were determined mainly on the basis of data on density at temperatures 207...478 K and pressures up to 69 MPa for mixture R170/R744 and at 222...511 K up to 70 MPa for mixture R290/R744 taking into account the requirements of phase equilibrium. The thermodynamic behavior of mixtures at saturation state was analysed. It was established that the difference of temperatures of saturated vapor and liquid on isobars for mixture R170/R744 reach 5,8 K. At mole fraction R744 equal 0,6 mixture practically is azeotropic. In the mixture R290/R744 this difference reaches 38 K. The values of performance factor and specific volume refrigerating effect were calculated of cycle of one-step refrigerating machine using these mixtures as working medias.

Keywords: Mixture ethane-carbon dioxide. Mixture propane-carbon dioxide. Equation of state. Thermodynamic behavior. Saturation state. Refrigerating machine. Characteristics of cycle.

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеводороды и их смеси рассматриваются как перспективные рабочие тела низкотемпературных установок [1]. В частности, смесь этана (R170) и пропана (R290) применяется как рабочее тело установок для охлаждения природного газа [2]. Однако указанные углеводороды и их смеси огнеопасны. Для уменьшения этой опасности предполагается использовать в качестве хладагентов смеси этих углеводородов с диоксидом углерода (R744).

Диоксид углерода является одним из старейших

хладагентов, использовавшимся ещё в XIX в. Его недостатки — высокое критическое давление и относительно низкая критическая температура. При смешении CO₂ с этаном или пропаном значения критических давлений оказываются ниже, чем у диоксида углерода. Поэтому многие авторы исследовали экспериментально термодинамические свойства бинарных смесей этана и пропана с диоксидом углерода.

На основании накопленных опытных данных нами составлены уравнения состояния, позволяющие рассчитывать термодинамические свойства смесей R170/R744 и R290/R744 с необходимой для практики

точностью. С помощью уравнений состояний исследовано термодинамическое поведение этих смесей в состоянии насыщения и оценена их эффективность как рабочих тел холодильных машин.

2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СМЕСЕЙ

Для составления уравнений состояния указанных смесей использована методика, предложенная *В.И. Недоступом* и *О.В. Недоступом* [3]. В соответствии с этой методикой уравнение состояния бинарной смеси имеет форму

$$A = A^{id} + A^E, \quad (1)$$

где A и A^{id} — энергии Гельмгольца реальной и идеальной смесей; A^E — добавка к энергии Гельмгольца от смешения (функция взаимодействия).

Величины A^{id} и A^E для бинарной смеси рассчитывают по выражениям:

$$A^{id} = \sum_{k=1}^2 x_k A_k^0(\omega, \tau) + \sum_{k=1}^2 x_k^2 [A_k^r(\omega, \tau) + RT \ln x_k]; \quad (2)$$

$$A^E = 2RTx_1x_2 \left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^r a_{ij} \omega^i \tau^{-j} + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s b_{ij} \omega^i \tau^{-j} \right], \quad (3)$$

где A_k^0 и A_k^r — идеально-газовая и реально-газовая части свободной энергии Гельмгольца компонента k ; x_k — мольные доли компонентов смеси; a_{ij} и b_{ij} — коэффициенты полиномиальной и экспоненциальной частей функции взаимодействия; $\omega = V_c/V$ и $\tau = T/T_c$ — приведённая плотность и температура смеси; V_c и T_c — критические параметры смеси.

Величины V_c и T_c для смесей R170/R744 и R290/R744 были рассчитаны по выражениям, полученным *Абачи* и соавторами [4], *Ван Пуленом* и *Холькомб* [5], соответственно.

При наличии уравнений состояния компонентов смеси задача составления её уравнения состояния сводится к определению коэффициентов аналитического выражения для функции взаимодействия (3). Эти коэффициенты определяются на основании экс-

периментальных данных о термодинамических свойствах смеси, в основном по данным о давлении, плотности, температуре и составе. При определении веса экспериментальных данных ω согласно (4) значения производных в выражении (5) рассчитываются по приближённому уравнению состояния, полученному комбинацией реально-газовых частей свободной энергии Гельмгольца компонентов смеси:

$$\omega = 1/\sigma_z^2; \quad (4)$$

$$\sigma_z^2 = \left(\frac{Z_{\text{экс}}}{\rho} + \frac{\partial Z_{\text{расч}}}{\partial \rho} \right)^2 \left(\frac{\rho \cdot \delta \rho}{2} \right)^2 + \left(\frac{\partial Z_{\text{расч}}}{\partial x} \right)^2 \left(\frac{x \delta x}{2} \right)^2, \quad (5)$$

где $Z = pv/RT$ — коэффициент сжимаемости; $\delta \rho$ и δx — максимальные значения относительных погрешностей плотности и состава. В зависимости от точности данных разных авторов значения погрешностей были приняты равными 0,05...0,2 % и 0,1...0,3 %, соответственно.

В качестве уравнений состояния компонентов смесей при расчёте веса ω и при дальнейших расчётах были приняты уравнения из работ *Френд*а и соавторов [6] для этана, *Миямото* и *Ватанэйба* [7] для пропана и *Шпана* и *Вагнера* [8] для диоксида углерода.

При составлении уравнений состояния для смеси этан-диоксид углерода были использованы данные [9-23], а для смеси пропан-диоксид углерода — [20,24-34]. Данные для смеси R170/R744 включают 2211 опытных значений плотности в однофазной области при температурах 218...478 К и давлениях 0,03...69 МПа для 18 составов смеси и 406 значений плотности на кривой насыщения при температурах 207...300 К для 69 составов. Данные для смеси R290/R744 включают 1008 опытных значений плотности в однофазной области при температурах 278...511 К и давлениях 0,08...70 МПа для 14 составов смеси и 938 значений плотности на кривой насыщения при температурах 222...361 К для 97 составов. Для смеси R170/R744 были дополнительно использованы 243 опытных значения изохорной теплоёмкости из работы [16], охватывающие область температур 218...341 К и давлений 3...34 МПа.

Коэффициенты a_{ij} и b_{ij} функции взаимодействия (3)

i	j	a_{ij}	i	j	a_{ij}	i	j	b_{ij}	i	j	b_{ij}
Для смеси R170/744											
1	0	$1,018565 \cdot 10^0$	3	0	$-3,146390 \cdot 10^{-2}$	1	4	$1,188429 \cdot 10^{-1}$	3	1	$1,263495 \cdot 10^{-1}$
1	1	$-1,565658 \cdot 10^0$	5	0	$1,287319 \cdot 10^{-2}$	2	1	$-3,820693 \cdot 10^{-1}$	5	4	$1,744811 \cdot 10^{-1}$
1	2	$-9,198185 \cdot 10^{-1}$	10	1	$-1,329911 \cdot 10^{-5}$	2	4	$1,756070 \cdot 10^0$	9	1	$1,124651 \cdot 10^{-2}$
2	2	$2,659819 \cdot 10^{-1}$				2	5	$-1,296634 \cdot 10^0$			
Для смеси R290/R744											
1	0	$5,226926 \cdot 10^{-1}$	3	4	$-1,233199 \cdot 10^{-1}$	1	1	$-5,543816 \cdot 10^{-1}$	7	4	$2,836179 \cdot 10^{-2}$
1	3	$-5,613830 \cdot 10^0$	4	0	$3,437502 \cdot 10^{-2}$	1	4	$-2,393751 \cdot 10^{-1}$	9	4	$-2,266460 \cdot 10^{-2}$
1	4	$8,204347 \cdot 10^0$	4	5	$5,608699 \cdot 10^{-2}$	4	1	$-3,507278 \cdot 10^{-1}$	10	5	$4,079448 \cdot 10^{-3}$
1	5	$-4,642653 \cdot 10^0$	4	6	$-2,213891 \cdot 10^{-2}$	7	1	$-5,505072 \cdot 10^{-2}$			
1	6	$1,014134 \cdot 10^0$									

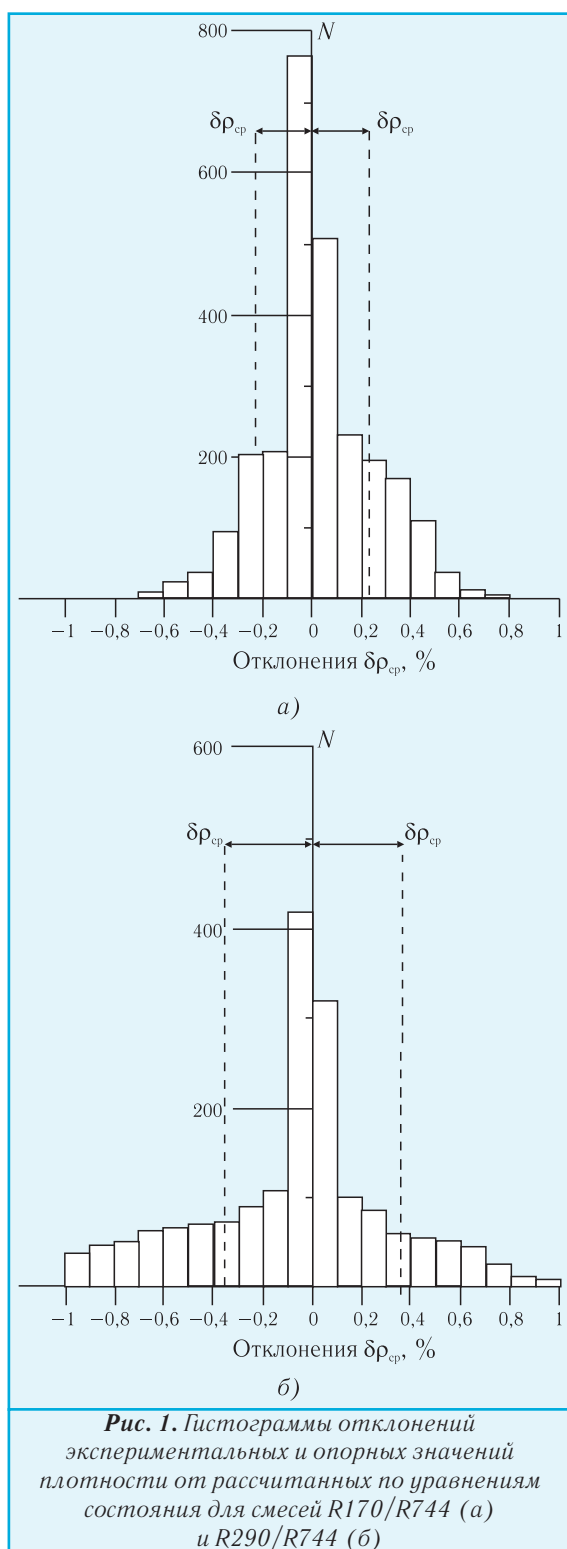


Рис. 1. Гистограммы отклонений экспериментальных и опорных значений плотности от рассчитанных по уравнениям состояния для смесей R170/R744 (а) и R290/R744 (б)

Для работ [19-23,27-30,32-34], в которых приведена информация только о фазовом равновесии, т.е. о давлении, температуре и составе смеси, значения плотности насыщенных пара и жидкости были рассчитаны на основании этих данных с помощью вспомогательных уравнений состояния, составленных по опытным данным остальных авторов. С целью удовлетворения условиям равновесия сосуществующих фаз использованы данные о давлении и плотности насыщенных пара и жидкости (73 точки на 10 изотермах для смеси этан-диоксид углерода и 65 точек на 24 изо-

термах для смеси пропан-диоксид углерода) в интервалах 207...283 и 222...361 К, соответственно.

На основании указанных данных составлены уравнения состояния бинарных смесей этана и пропана с диоксидом углерода, описывающие свойства смесей в однофазной области и на кривой насыщения в интервалах температур 207...478 К и 222...511 К до давлений 69 МПа и 70 МПа, соответственно. Значения коэффициентов функции взаимодействия a_{ij} и b_{ij} (см. таблицу) были определены методом пошагового регрессионного анализа, предложенным *Реук* и *Армстронгом* [35].

Для оценки точности полученных уравнений состояния выполнено подробное сопоставление значений термодинамических свойств, рассчитанных по уравнениям, со всеми данными, использованными при их составлении. На рис. 1 представлены гистограммы отклонений опытных и опорных значений плотности от рассчитанных. На гистограммах показаны средние квадратические отклонения исходных значений плотности от расчётных для соответствующих массивов данных (0,23 % — для смеси R170/R290 и 0,36 % — для смеси R290/R744). Распределение отклонений достаточно близко к нормальному.

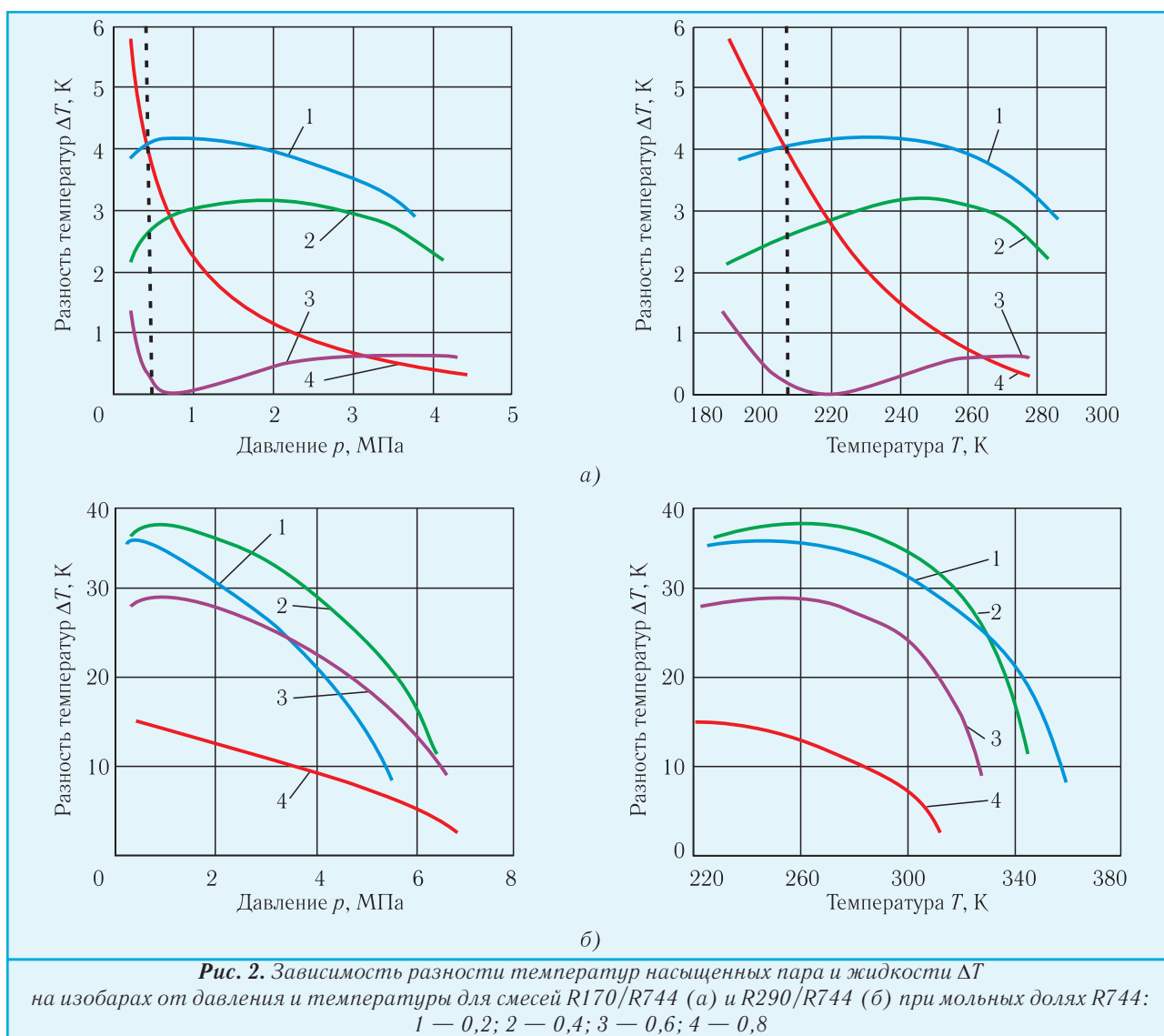
Среднее квадратическое отклонение опытных значений изохорной теплоёмкости [16] от рассчитанных по уравнению состояния для смеси R170/R744 равно 1,25 % и соответствует точности данных [16].

3. СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПРИ ФАЗОВОМ РАВНОВЕСИИ

Для анализа термодинамического поведения рассматриваемых смесей в состоянии фазового равновесия были построены p, T, x -диаграммы зависимости давления этих смесей от температуры и состава. Они построены для составов 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 мольных долей CO_2 и для чистых компонентов. Из диаграмм видно, что смесь этан-диоксид углерода близка к азеотропной, а смесь пропан-диоксид углерода, наоборот, существенно отличается от азеотропной.

Более точно определить разности температур насыщенных пара и жидкости на изобарах для четырёх составов смеси этан-диоксид углерода в интервалах давлений от 0,2 до 4,5 МПа и средних значениях температур насыщенных пара и жидкости на изобарах от 190 до 290 К можно с помощью графиков, представленных на рис. 2. Разности температур насыщенных пара и жидкости ΔT для данной смеси лежат в пределах от 0 до 1,3 К при мольной доле диоксида углерода 0,6 и от 0,3 до 5,8 К при мольной доле CO_2 0,8. При мольной доле CO_2 0,2 и 0,4 значения ΔT — в пределах 3...4 К и 2...3 К, соответственно. Заметим, что штриховой линией на графиках отмечена нижняя граница области, для которой имеются экспериментальные данные. В целом анализ графиков показывает, что при мольной доле CO_2 , равной 0,6, данная смесь практически является азеотропной.

На рис. 2 также представлены аналогичные графики для смеси пропан-диоксид углерода. Для этой



смеси значения ΔT гораздо больше, чем для первой, и лежат в пределах от 2 до 15 К при мольной доле CO_2 0,8 и от 11 до 38 К при мольной доле CO_2 0,4. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании данной смеси в качестве рабочего тела холодильных машин. Следует проектировать теплообменные аппараты таких установок по схеме противотока для обеспечения примерно одинаковой разности температур между охлаждаемой средой и хладагентом во всех сечениях этих аппаратов.

4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИКЛА ХОЛОДИЛЬНОЙ МАШИНЫ ПРИ РАБОТЕ НА СМЕСЯХ ЭТАН-ДИОКСИД УГЛЕРОДА И ПРОПАН-ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Для оценки эффективности двух смесей как хладагентов нами рассчитаны основные характеристики цикла одноступенчатой холодильной машины при работе на них. Были рассчитаны массовая и объёмная холодопроизводительности, работа адиабатного сжатия и холодильный коэффициент. Расчёты проводились на основе программы для расчёта циклов одноступенчатых парокompрессорных холодильных машин,

описанной в работе [36]. Термодинамические свойства чистых компонентов и смесей рассчитывались по уравнениям состояния с помощью автоматизированной информационной системы [37], которая позволяет определять свойства ряда веществ и их смесей при 12 комбинациях независимых переменных.

Как отмечалось ранее, значение критической температуры CO_2 невысоко (31,05 °С). Этан имеет близкое значение критической температуры (32,17 °С). Критическая кривая смеси этан- CO_2 расположена в области более низких температур. Поэтому при расчёте цикла холодильной машины на смеси R170/R744 при значениях температуры конденсации 20 и 30 °С максимальное давление цикла следует принимать сверхкритическим. Критическая кривая смеси пропан-диоксид углерода практически линейна и расположена в области температур, превышающих критическую температуру CO_2 . Поэтому для данной смеси при значениях температуры конденсации 20 и 30 °С максимальное давление цикла ниже критического.

На рис. 3 представлены зависимости максимального давления цикла от температуры конденсации для обеих смесей. Для смеси CO_2 с этаном, в связи с особенностями расположения критической кривой, толь-

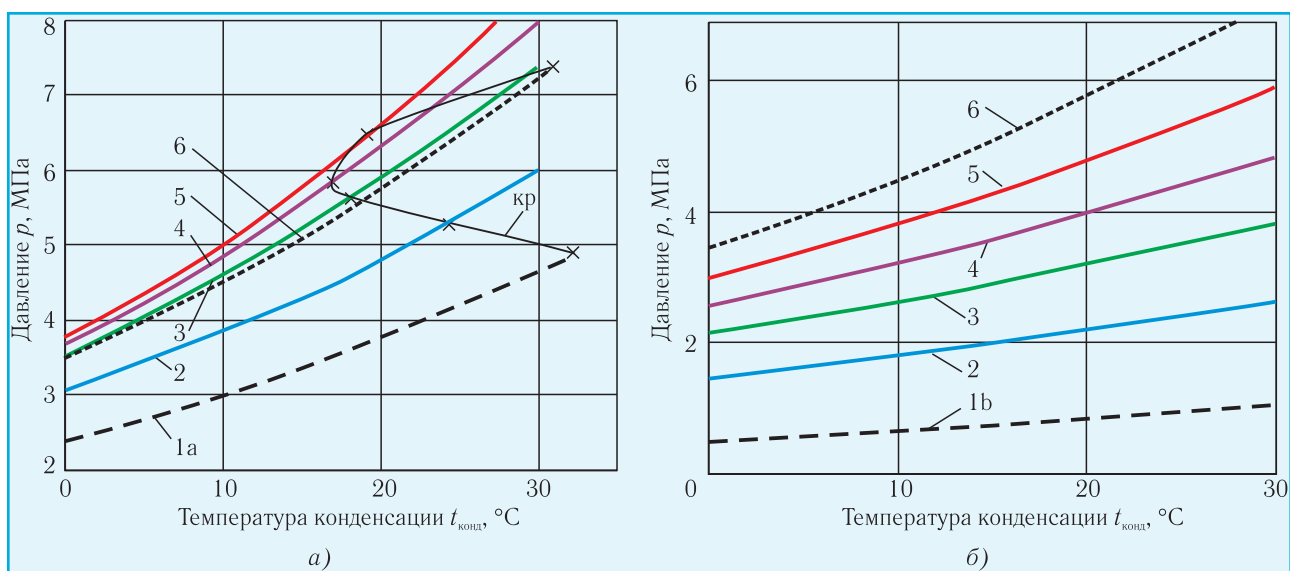


Рис. 3. Зависимость максимального давления от температуры конденсации для смесей R170/R744 (а) и R290/R744 (б) при мольной доле R744: 1а — R170; 1б — R290; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8; 6 — R744; кр — критическая кривая

ко при мольной доле CO₂, меньшей 0,4, максимальное давление цикла будет ниже, чем при работе на чистом диоксиде углерода. Для второй смеси при лю-

бой концентрации CO₂ добавка пропана приводит к снижению максимального давления.

Значения холодильного коэффициента ϵ цикла

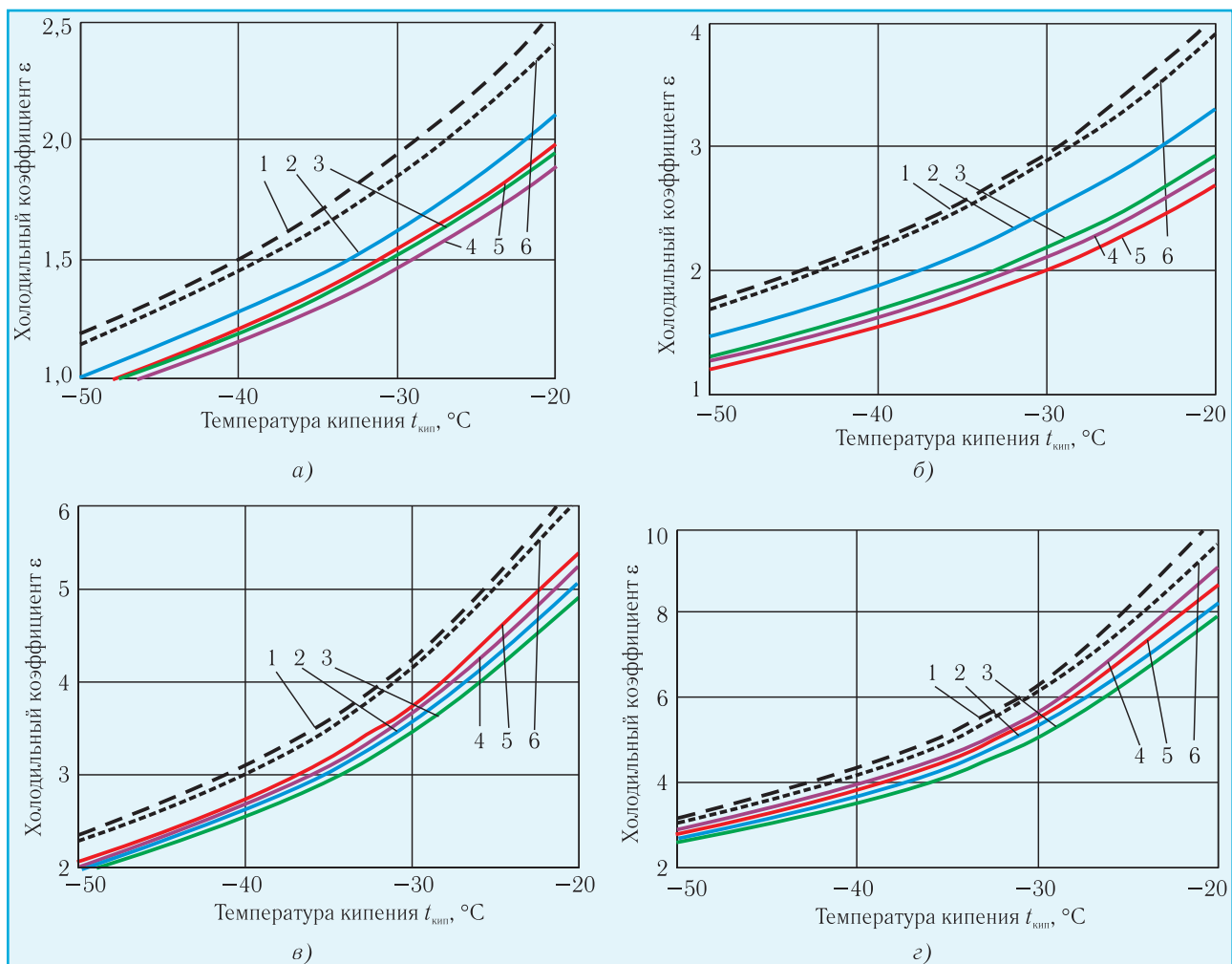


Рис. 4. Зависимость холодильного коэффициента цикла одноступенчатой холодильной машины при работе на смеси R170/R744 от температуры кипения при различном содержании R744 (1 — R170; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8; 6 — R744) и температурах конденсации $t_{\text{конд}}$, °C: а — 30; б — 20; в — 10; г — 0

одноступенчатой холодильной машины с регенеративным теплообменом при температурах кипения от -50 до -20 °С, температурах конденсации от 0 до 30 °С и переохлаждении жидкости на 5 °С при работе на смеси этан-диоксид углерода четырёх составов и на чистых компонентах представлены на рис. 4. В качестве температур кипения и конденсации в соответствии с рекомендациями для циклов на неazeотропных смесях [1] принимались температуры хладагента в конце этих процессов.

Из графиков и использованных при их построении данных видно, что значения ϵ для смеси этан-диоксид углерода существенно меньше, чем при работе холодильной машины на чистых компонентах. Это объясняется, в основном, увеличением работы сжатия при использовании смеси в качестве хладагента.

При температурах конденсации 0 и 10 °С наименьшие значения ϵ наблюдаются у смеси с мольной долей CO_2 $0,4$, а при температурах конденсации 20 и 30 °С — у смесей с мольными долями CO_2 $0,8$ и $0,6$, соответственно. Наибольшее относительное уменьшение по сравнению с работой на чистом этане имеет место для смеси с мольной долей CO_2 $0,8$ при температуре конденсации 20 °С и температуре кипения -20 °С и составляет 33% .

На рис. 5 показаны зависимости удельной объём-

ной холодопроизводительности q_{ov} смеси R170/R744 четырёх составов и чистых компонентов от температуры кипения в цикле одноступенчатой холодильной машины с регенеративным теплообменом при условиях, указанных ранее. Из графиков видно, что значения объёмной холодопроизводительности смеси при всех температурах конденсации и кипения больше, чем у этана. Они возрастают при увеличении содержания CO_2 в смеси, но остаются меньше, чем для чистого диоксида углерода. При уменьшении температуры конденсации от 30 до 0 °С значения q_{ov} , естественно, увеличиваются, например, при мольной доле CO_2 $0,8$ и температурах кипения от -20 до -50 °С в $1,9$ раза.

На рис. 6 представлены значения холодильного коэффициента ϵ цикла одноступенчатой холодильной машины с регенеративным теплообменом при работе на смеси пропан-диоксид углерода четырёх составов и на чистых компонентах при тех же температурах кипения и конденсации, что и для первой смеси. И в данном случае значения ϵ для смеси, как правило, существенно меньше, чем при работе холодильной машины на чистых компонентах (за исключением смеси с мольной долей CO_2 , равной $0,2$, при температуре конденсации 30 °С). При температуре конденсации 0 °С наименьшие значения ϵ наблюдаются у смеси с

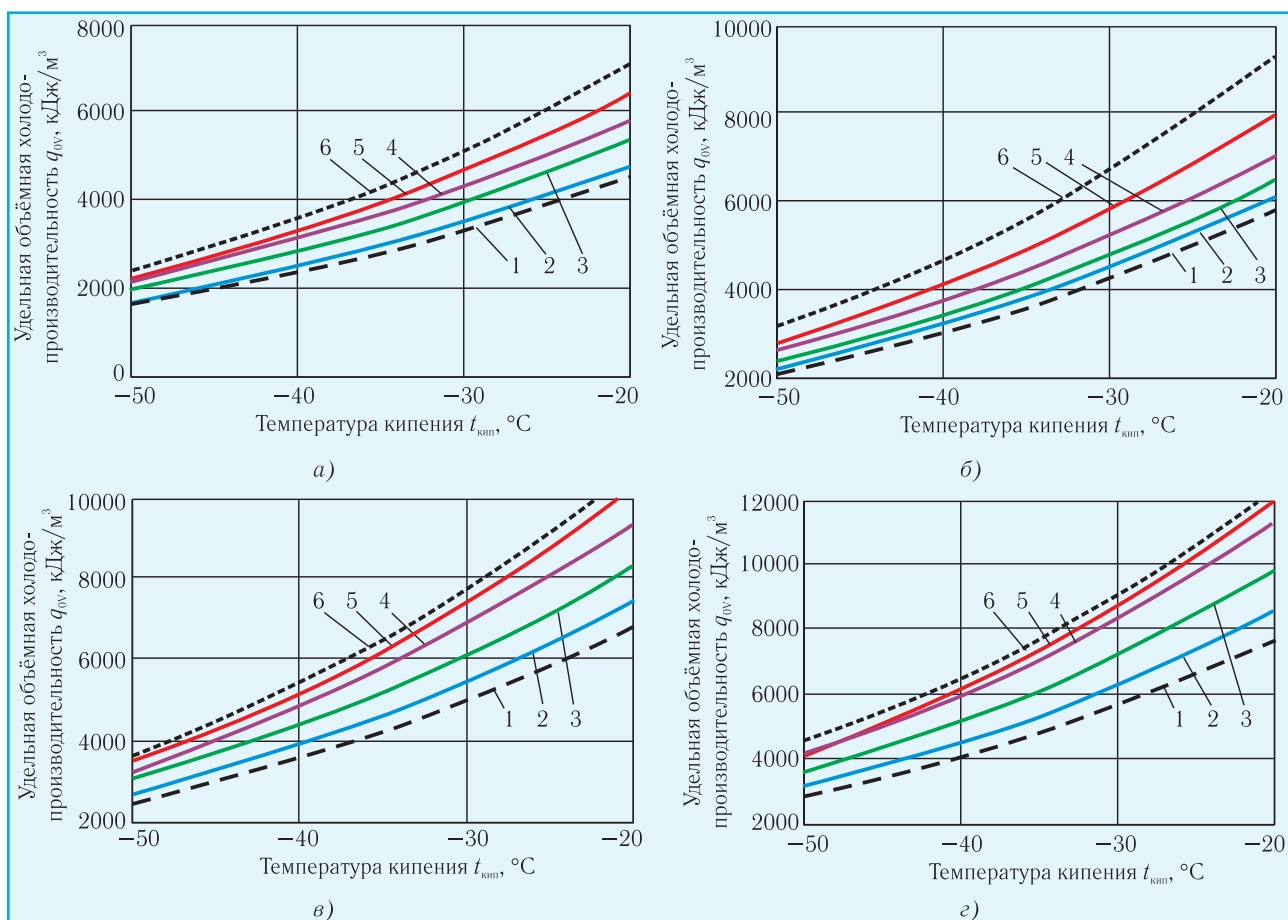
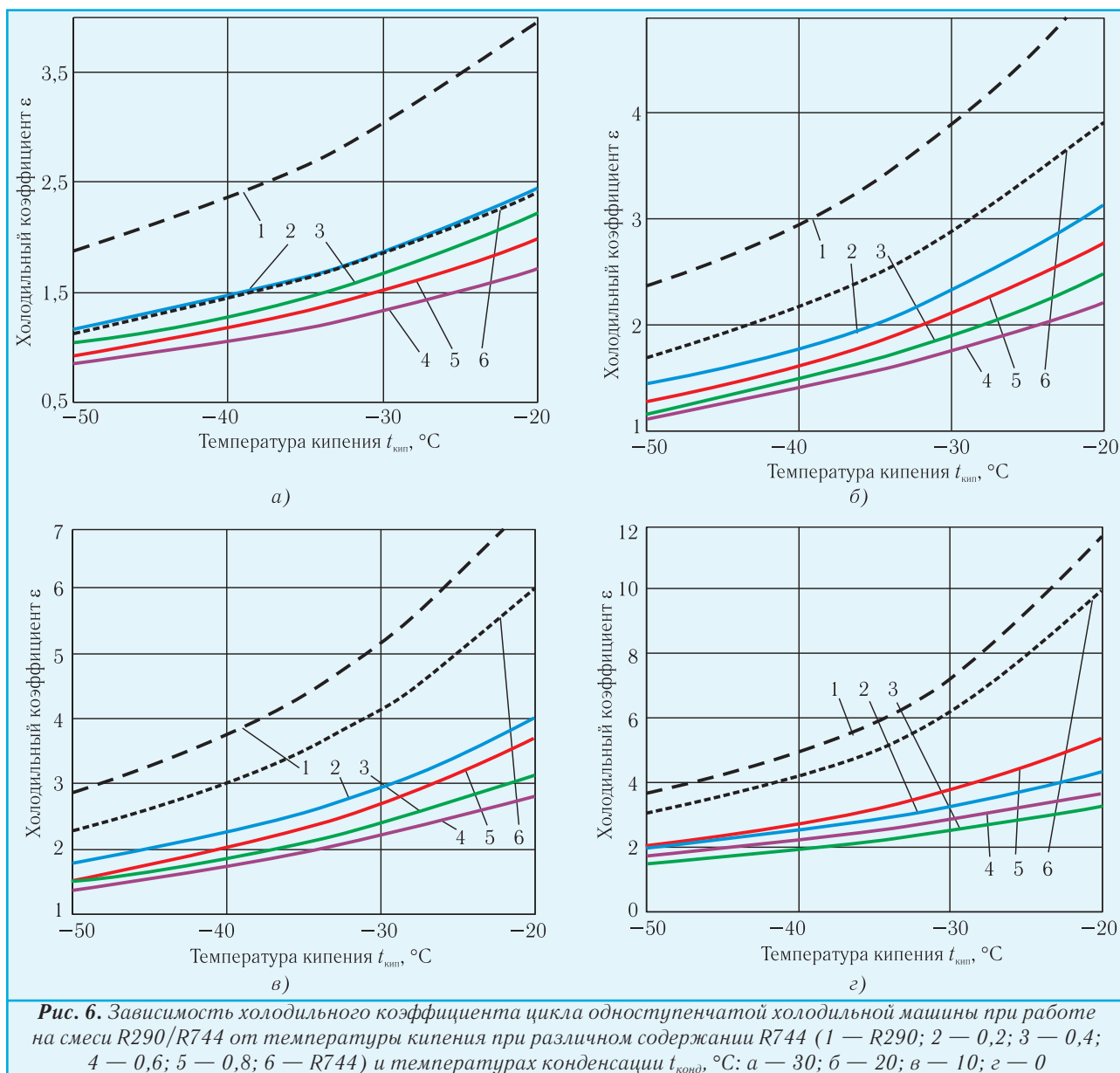


Рис. 5. Зависимость удельной объёмной холодопроизводительности цикла одноступенчатой холодильной машины при работе на смеси R170/R744 от температуры кипения при различном содержании R744 (1 — R170; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8; 6 — R744) и температурах конденсации $t_{конд}$, °С: а — 30; б — 20; в — 10; e — 0



мольной долей CO_2 0,4, а при температурах 10, 20 и 30°C — у смеси с долей CO_2 0,6. Наибольшее относительное уменьшение ϵ по сравнению с работой на чистом пропане наблюдается у смеси с мольной долей CO_2 0,4 при температуре конденсации 0°C и температуре кипения -20°C и составляет 69 %.

Также определена зависимость удельной объёмной холодопроизводительности $q_{\text{ов}}$ смесей пропан-диоксида углерода четырёх составов и чистых компонентов от температуры кипения для рассматриваемого цикла (рис. 7). Значения объёмной холодопроизводительности смеси при всех температурах конденсации и кипения больше, чем у пропана. Они возрастают при увеличении содержания диоксида углерода в смеси, но остаются существенно меньше, чем для чистого диоксида углерода. При уменьшении температуры конденсации от 30 до 0°C значения $q_{\text{ов}}$ увеличиваются, в частности, при мольной доле CO_2 0,8 и всех рассматриваемых температурах кипения примерно в 1,5 раза.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных и опорных p, ρ, T, x -данных для бинарных смесей этана и пропана с диоксидом углерода и данных об изохорной теплоёмкости для смеси R170/R744 составлены единые уравнения состояния для газа и жидкости. Уравнения описывают термодинамические свойства смеси R170/R744 в интервале температур 207...478 К при давлениях до 69 МПа и смеси R290/R744 в интервале 222...511 К до 70 МПа.

С помощью полученных уравнений состояния, имеющих хорошую точность, рассчитаны термодинамические свойства смесей. Установлено, что значения температуры насыщенных пара и жидкости на изобарах для смеси R170/R744 отличаются на 0...5,8 К в зависимости от состава смеси. При мольной доле CO_2 0,6 данная смесь практически является азеотропной. Для смеси R290/R744 эти отличия изменяются в широких пределах — от 2 до 38 К, что следует учитывать при использовании данной смеси в качестве хладагента.

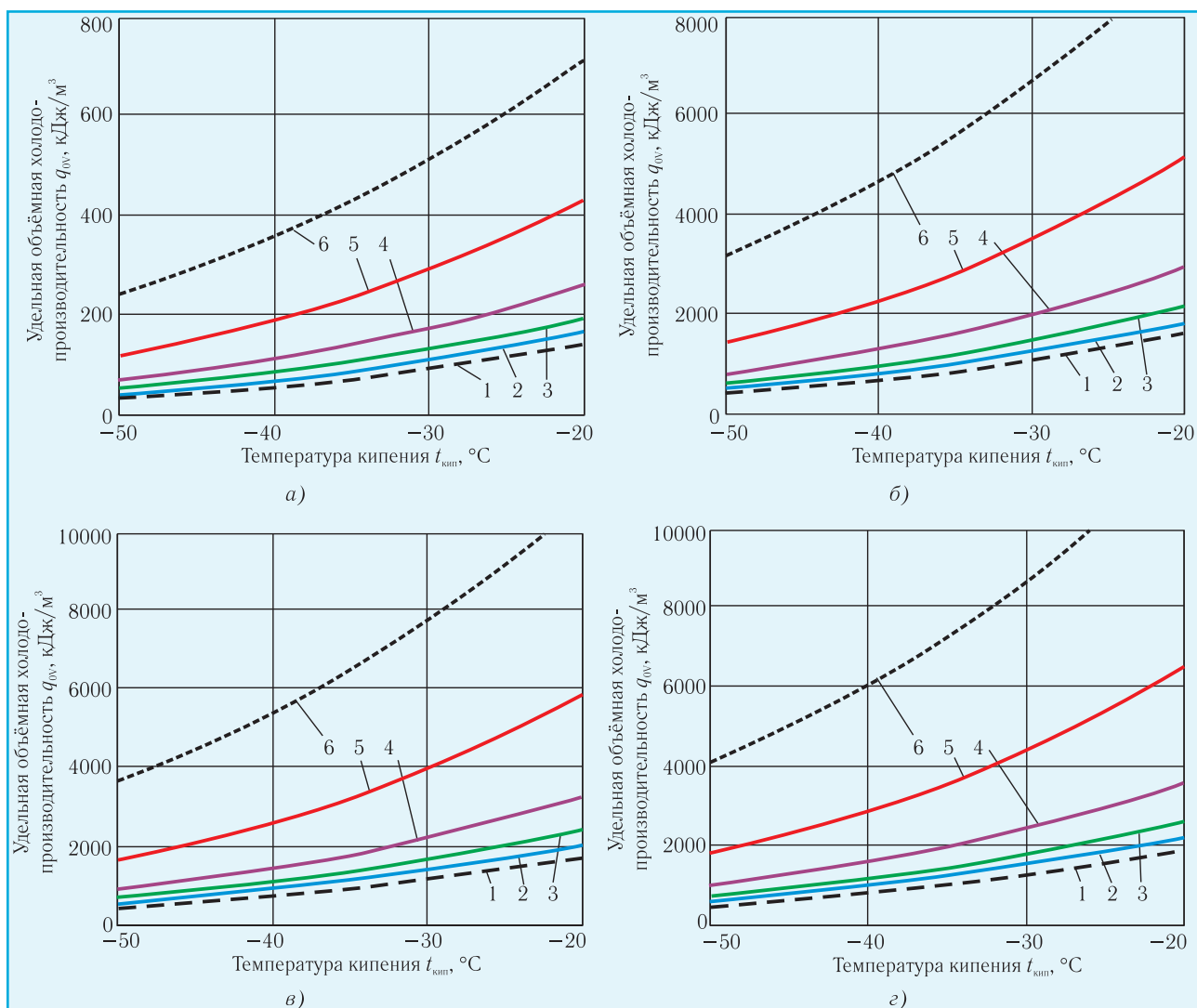


Рис. 7. Зависимость удельной объёмной холодопроизводительности цикла одноступенчатой холодильной машины при работе на смеси R290/R744 от температуры кипения при различном содержании R744 (1 — R290; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8; 6 — R744) и температурах конденсации $t_{конд}$, °C: а — 30; б — 20; в — 10; е — 0

Значения холодильного коэффициента ϵ для обеих смесей существенно меньше, чем для чистых компонентов. Для смеси R170/R744 при температурах конденсации 0 и 10 °C наименьшие значения ϵ наблюдаются при мольной доле CO₂ 0,4, а при 20 и 30 °C — при долях 0,8 и 0,6, соответственно; для смеси R290/R744 при температуре конденсации 0 °C наименьшие значения ϵ — при мольной доле CO₂ 0,4, а при 10, 20 и 30 °C — при доле 0,6. Наибольшее относительное уменьшение ϵ по сравнению с работой на чистом этане составляет 33 %, а по сравнению с работой на пропане — 69 %.

Значения удельной объёмной холодопроизводительности при всех принимаемых температурах конденсации и кипения для смеси R170/R744 больше, чем у этана, а для второй смеси больше, чем у пропана. Они возрастают при увеличении содержания диоксида углерода в смеси, но остаются меньше, чем для чистого диоксида углерода. При уменьшении температуры конденсации от 30 до 0 °C значения q_{0v} , естественно, увеличиваются, например, при мольной доле CO₂ 0,8 и температурах кипения от -20 до -50 °C примерно в

1,9 раза для первой смеси и в 1,5 раза для второй.

Приведённые в работе данные необходимо учитывать при попытках применения смесей этана и пропана с диоксидом углерода в качестве рабочих тел холодильных машин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавренченко Г.К., Хмельнюк М.Г. Углеводороды и смеси на их основе как эффективные рабочие тела холодильных машин// Технические газы. — 2003. — № 3. — С. 15-23.
2. Хмельнюк М.Г., Мартынюк М.О. Повышение эффективности установки низкотемпературной конденсации природного газа// Технические газы. — 2008. — № 4. — С. 30-35.
3. Недоступ В.И., Недоступ О.В. Уравнение состояния газовых смесей в канонической форме// Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80. — № 8. — С. 1392-1395.
4. Critical parameters of mixtures of carbon dioxide and ethane/ A. Abacci, H.R. Van den Berg, E. Sakonidou et al.// Int. J. Thermophys. — 1992. — V. 13. — No 6. — P. 1043-1052.

5. **Van Poolen L.J., Holcomb C.D.** Critical temperatures, pressures, and densities for the mixtures $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_8$, $\text{CO}_2\text{-}n\text{C}_4\text{H}_{10}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$, and $\text{C}_3\text{H}_8\text{-}n\text{C}_4\text{H}_{10}$ // Fluid Phase Equilibria. — 1999. — V. 165. — P. 157-168.
6. **Friend D.G., Ingham H., Ely J.F.** Thermophysical properties of ethane// J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1991. — V. 20. — No 2. — P. 275-347.
7. **Miyamoto H., Watanabe K.** A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Propane// Int. J. Thermophys. — 2000. — V. 21. — No 5. — P. 1045-1072.
8. **Span R., Wagner W.** A new equation of state for carbon dioxide// J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1996. — V. 25. — No 6. — P. 1509-1596.
9. Phase equilibria in hydrocarbon systems - volumetric behavior of ethane-carbon dioxide system// **H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage et al.**// Ind. Eng. Chem. — 1945. — V. 37. — No 7. — P. 688-691.
10. **Lemming W.** Experimentelle Bestimmung akustischer und thermischer virial Koeffizienten von Arbeitsstoffen der energie-technik// Fortschr.-Ber. VDI. — 1989. — № 32. — S. 1-207.
11. **Sherman G.J., Magee J.W., Ely J.F.** PVT relationships in a carbon dioxide-rich mixture with ethane// Int. J. Thermophys. — 1989. — V. 10. — No 1. — P. 47-59.
12. **McElroy P.J., Dowd M.K., Battino R.** Compression-factor measurements on ethane and (ethane + carbon dioxide) using a direct method// J. Chem. Thermodynam. — 1990. — V. 22. — No 5. — P. 505-512.
13. **Jaeschke M., Humphreys A.E.** The GERG databank of high accuracy compressibility factor measurements// GERG technical monograph 4. — Dusseldorf, Germany: Verlag VDI, 1990. — 146 p.
14. **Weber L.A.** Measurements of the Virial Coefficients and Equation of State of the Carbon Dioxide + Ethane System in the Supercritical Region// Int. J. Thermophys. — 1992. — V. 13. — No 6. — P. 1011-1032.
15. Thermodynamic Properties of $\text{CO}_2\text{+C}_2\text{H}_6$ Mixtures// **H. Duarte-Garza, C.-A. Hwang, M.W. Kidd et al.**// GPA Research Report. — 1995. — No 139. — 47 p.
16. **Magee J.W.** Molar Heat Capacity at Constant Volume for $[x\text{CO}_2+(1-x)\text{C}_2\text{H}_6]$ from 220 to 340 K at Pressures to 35 MPa// J. Chem. Eng. Data. — 1995. — V. 40. — No 2. — P. 438-442.
17. Densities of carbon dioxide+ethane mixtures from 240 K to 450 K at pressures up to 35 MPa// **W.W.R. Lau, C.-A. Hwang, J.C. Holste et al.**// J. Chem. Eng. Data. — 1997. — V. 42. — No 5. — P. 900-902.
18. **Duarte-Garza H.A., Magee J.W.** Isochoric p-rho-T measurements on $\{(x)\text{CO}_2+(1-x)\text{C}_2\text{H}_6, x\sim 0.25, 0.49, 0.74\}$ from (220 to 400) K at pressures to 35 MPa// J. Chem. Eng. Data. — 2001. — V. 46. — No 5. — P. 1095-1100.
19. **Fredenslund A., Mollerup J.** Measurement and prediction of equilibrium ratios for the $\text{C}_2\text{H}_6\text{+CO}_2$ system// J. Chem. Society, Faraday Transactions. — 1974. — V. 70. — P. 1653-1660.
20. Binary Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-light hydrocarbons at low temperatures/ **K. Nagahama, H. Konishi, D. Hoshino et al.**// J. Chem. Eng. Japan. — 1974. — V. 7. — No 5. — P. 323-328.
21. Liquid-vapor equilibria at 250.00 K for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide/ **J. Davalos, W.R. Anderson, R.E. Phelps et al.**// J. Chem. Eng. Data. — 1976. — V. 21. — No 1. — P. 81-84.
22. **Kazunari Ohgaki, Takashi Katayama.** Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the ethane-carbon dioxide system at high pressures// Fluid Phase Equilibria. — 1977. — V. 1. — No 1. — P. 27-32.
23. **Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D.** Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system// Fluid Phase Equilibria. — 1988. — V. 40. — No 1-2. — P. 169-184.
24. **Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N.** Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane-carbon dioxide system// Ind. Eng. Chem. — 1951. — V. 43. — P. 2515-2520.
25. **Galicia-Luna L.A., Richon D., Renon H.** New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide-methanol-propane system// J. Chem. Eng. Data. — 1994. — V. 39. — P. 424-431.
26. **De la Cruz de Dios J., Bouchot C., Galicia Luna L.A.** New p-ρ-T measurements up to 70 MPa for the system $\text{CO}_2\text{+propane}$ between 298 and 343 K at near critical compositions// Fluid Phase Equilibria. — 2003. — V. 210. — No 2 — P. 175-197.
27. **Poettmann Fred, Katz D.L.** Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide-Paraffin Systems// Ind. Eng. Chem. — 1945. — V. 37. — No 9. — P. 847-853.
28. **Akers W.W., Kelley R.E., Lipscomb T.G.** Low-temperature phase equilibria. Carbon dioxide-propane system// Ind. Eng. Chem. — 1954. — V. 46. — P. 2535-2536.
29. **Hamam S.E.M., Lu B.C.-Y.** Isothermal vapor-liquid equilibria in binary system propane-carbon dioxide// J. Chem. Eng. Data. — 1976. — V. 21. — P. 200-204.
30. **Acosta J.C., Hevla E., Leipziger S.** Dew and bubble point measurements for carbon dioxide-propane mixtures// J. Chem. Eng. Data. — 1984. — V. 29. — P. 304-309.
31. **Niesen V.G., Rainwater J.C.** Critical locus, (vapor+liquid) equilibria, and coexisting densities of (carbon dioxide+propane) at temperatures from 311 K to 361 K// J. Chem. Thermodynam. — 1990. — V. 22. — P. 777-795.
32. **Webster L.A., Kidnay A.J.** Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 K and 270 K// J. Chem. Eng. Data. — 2001. — V. 46. — P. 759-764.
33. **Ju Hyok Kim, Min Soo Kim.** Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide+propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15K// Fluid Phase Equilibria. — 2005. — V. 238. — P. 13-19.
34. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for the $\text{CO}_2\text{+R290}$ Mixture/ **Y. Higashi, K. Tanaka, R. Akasaka et al.**// Int. Congress of Refrigeration, Beijing. — 2007. — P. 1-9.
35. **Reuck K.M., Armstrong B.** A method of correlation using a search procedure, based on a stepwise least-squares technique, and its application to an equation of state for propylene// Cryogenics. — 1979. — V. 19. — No 9. — P. 505-512.
36. **Вассерман А.А., Мальчевский В.П.** Об эффективности смесей R125/R290 и R134a/R290 как рабочих тел холодильных машин// Технические газы. — 2008. — № 3. — С. 55-59.
37. **Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П.** Автоматизированная система по теплофизическим свойствам рабочих веществ низкотемпературной техники// Технические газы. — 2010. — № 6. — С. 50-58.