二成分系混合冷媒の露点および沸点曲線の相関*

矢田 直之*¹, 渡部 康一*²

A Correlation of Dew- and Bubble-point Curves for Binary Refrigerant Mixtures

Naoyuki YADA, and Koichi WATANABE

This paper reports a correlation of dew- and bubble-point curves for seven binary refrigerant mixtures of engineering importance. The present correlations have been established based upon the reliable measurements of dew- and bubble-points by the present authors and others using a constant volume method. We have made the present correlation by calculating the differences between the experimental values and the calculated values due to Raoult's law. After correlating these differences ΔP_d or ΔP_b with temperatures, we represented these temperature terms in terms of the composition x_1 of the first components which have lower critical temperature in binary components. It was confirmed that the present correlations for seven binary refrigerant mixtures were effective to model the dew- and bubble-point curves for any mixtures with an arbitrary composition, and to reproduce the dew- and bubble-point pressures even in the neighborhood of the critical points where the SRK equation did not reproduce the measured vapor-liquid equilibrium.

Key Word: Refrigerant, Working Fluid, Vapor-liquid Equilibrium, Dew- and Bubble-point Curves, Binary Refrigerant Mixture, Correlation

1. まえがき

単一組成の純粋冷媒の場合は、その状態量の1つである圧力を表現する方法として、一相域ではP-V-T状態方程式があり、また気液共存領域である二相域では飽和蒸気圧相関式がある。しかしながら、大部分の組合せが非共沸混合冷媒となる二成分系混合冷媒の場合は、二相域においては純粋冷媒と異なり、同一温度において飽和蒸気状態における圧力(露点圧力)と飽和液体状態における圧力(沸点圧力)とは異なる値を示す。すなわち圧力-温度(P-T)線図上では、二成分系混合冷媒の飽和蒸気状態を示す露点曲線と飽和液体状態を示す沸点曲線とは、重なり合わずに露点・沸点曲線が膨らみを持つようになる。そして、これらの露点および沸点曲線の挙動は、その混合系、組成(混合比)などの要因によって複雑に変化する。

二成分系混合冷媒は、エネルギーの有効利用のためにヒートポンプや冷凍機などの作動流体として、従来から注目を浴びている¹⁾²⁾。また最近では、地球規模での環境破壊のために生産および使用が規制されている一部のフロン系冷媒(いわゆる特定フロン)の代替物質としても、二成分系混合冷媒は強い関心を持たれている³⁾⁴⁾。二成分系混合冷媒を冷凍機等の作動流体として用いるためには、その露点および沸点曲線に関する挙動を正確に把握する必要があるが、実際には推算式に頼っているのが現状であり、多くの場合信頼性に欠けることが知られている。

二成分系混合冷媒の露点および沸点曲線の挙動は、実測値に基づいて明らかにされることが望ましい。しかし、無数の組合せが存在する二成分系混合冷媒の露点および沸点曲線の挙動を実測値に基づいて系統的に明らかにしていくためには、数多くの信頼できる実測

* 平成2年11月1日 熱工学講演会において講演、原稿受付 平成3年5月1日。

*¹ 正員、神奈川工科大学工学部 (〒243-02 厚木市下荻野1030)。*² 正員、慶應義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

値情報が必要であり、多くの時間と労力を要する。このように、任意の組合せの二成分系混合冷媒の露点および沸点曲線を表現できるような相関式の作成は、今後の二成分系混合冷媒の実用化に不可欠な課題である。本研究ではその第一段階として、露点および沸点に関する実測値がこれまでに蓄積されている7種類の二成分系混合冷媒を対象に、同一の関数形で実測値の存在しない組成領域および臨界点付近の挙動も、妥当に表現できるような露点および沸点曲線の相関式を作成したので報告する。

2. 相関式の作成方針

本研究では、できるだけ簡単な関数形を持ち、従来の推算法ではその挙動を予測することが困難な臨界点近傍の領域においても、露点および沸点圧力を正確に算出できる相関式の作成を目指した。

本研究で相関式の作成対象とした二成分系混合冷媒は、HCFC-22(CHClF_2) + CFC-12(CCl_2F_2)系⁽²⁾、HCFC-22 + CFC-114($\text{CClF}_2 \cdot \text{CClF}_2$)系⁽⁴⁾、Halon-1301(CBrF_3) + CFC-114系⁽⁵⁾、HFC-152a($\text{CH}_3 \cdot \text{CHF}_2$) + CFC-114系⁽⁶⁾、CFC-115($\text{CClF}_2 \cdot \text{CF}_3$) + CFC-114系⁽⁷⁾、HCFC-22 + HCFC-142b($\text{CClF}_2 \cdot \text{CH}_3$)系⁽⁹⁾およびHalon-1301 + CFC-12系⁽⁹⁾の7種類である。これらの二成分系混合冷媒の成分物質には、特定フロンとして規制対象となっている物質も含まれている。しかし本研究では、二成分系混合冷媒の気液平衡性質について系統的に明らかにするため、また信頼性の高い実測値の存在する二成分系混合冷媒に限られているためなどの理由から、これら7種類の二成分系混合冷媒を相関の対象と定めた。

これらの二成分系混合冷媒のうち、Halon-1301 + CFC-12系を除く6種類については、高石ら⁽¹⁰⁾が製作した等容法による測定装置によって得られたPVTx性質に関する実測値、およびOkazakiら⁽¹¹⁾が製作したメニスカスの消滅を観察する測定装置を用いて決定した気液共存曲線に基づいて、露点、沸点および臨界定数が報告されており、それらの実測値の信頼性は純粋冷媒に関する測定結果によっても既に確認されている。またHalon-1301 + CFC-12系については、ガラス窓付きの試料容器を用いて等容法により測定された露点および沸点のOguchiら⁽⁹⁾による実測値が存在する。

本研究では、これらの報告されている露点および沸点圧力の実測値と流体の理想混合を表すRaoultの法則から求めた計算値との圧力差を、換算温度 T_r および組成を表すモル分率 x の簡単な関数形で表現すること

にした。Raoultの法則によって、二成分系混合冷媒の露点圧力および沸点圧力を算出するためには、2つの成分物質のうち低い臨界温度を持つ物質について、その臨界温度以上の温度領域でも仮想的な飽和蒸気圧が算出できるような飽和蒸気圧相関式が必要となる。そこで本研究では露点および沸点曲線の相関に先立ち、7種類の成分物質のうち最も臨界温度が高いCFC-114を除く6種類の純粋冷媒について、冷媒熱物性値表⁽¹²⁻¹⁴⁾に掲載されている飽和蒸気圧の値や信頼性の高い実測値⁽¹⁵⁻¹⁷⁾に基づいて、以下に示すようなAntoine型の飽和蒸気圧相関式の作成を行った。

$$\log P_s = A - B/T \quad (1)$$

$$(T \text{ in K, } P_s \text{ in MPa})$$

式(1)中の係数AおよびBは物質によって異なり、それらの値は基礎データとして用いたデータ数およびそれらの圧力偏差とともに表1に示した。なお、式(1)によって算出される6種類の成分物質の飽和蒸気圧は、各々の基礎データに対して最大圧力偏差 $\pm 1.2\%$ 以内で一致しており、本研究の目的である露点および沸点曲線の相関式の作成に用いるには十分な精度を持つと判断した。なお、CFC-114の飽和蒸気圧相関式には、Hasegawaら⁽⁴⁾が作成した相関式を用いた。

Raoultの法則によって露点圧力 $P_{d,sat}$ および沸点圧力 $P_{b,sat}$ を算出する式を以下に示す。

$$P_{d,sat} = 1 / (x_1 / P_{s1} + x_2 / P_{s2}) \quad (2)$$

$$P_{b,sat} = P_{s2} + (P_{s1} - P_{s2}) x_1 \quad (3)$$

上式中の P_s および x は、式(1)によって得られる成分物質の飽和蒸気圧およびモル分率をそれぞれ示し、添字の1および2は、それぞれ第一成分および第二成分を表している。なお本研究では、二成分系混合冷媒の2つの成分物質のうち臨界温度の低いものを第一成分と定めた。Raoultの法則による計算値と実測値に基づいて得られた露点圧力 $P_{d,exp}$ および沸点圧力 $P_{b,exp}$ との差を、それぞれ ΔP_d および ΔP_b として以下のように

表1 式(1)の係数の値

Component	A	B	Number of Data	Ref.	Max. Dev. in Press., %
CFC-12	3.3589	1057.8	30	(12)	+1.00
HCFC-22	3.5505	1054.1	30	(13)	+1.20
Halon-1301	3.3270	929.5	30	(14)	+0.96
HFC-152a	3.6136	1144.7	58	(15)	+0.79
CFC-115	3.4195	1033.5	78	(16)	-0.96
HCFC-142b	3.4584	1171.8	35	(17)	-0.88

定義した。

$$\Delta P_d = P_{d,exp} - P_{d,cal} \quad (4)$$

$$\Delta P_b = P_{b,exp} - P_{b,cal} \quad (5)$$

3. 相関式の作成

本研究ではこれらの ΔP_d および ΔP_b を、まず露点および沸点の実測値が報告されている各組成ごとに、温度の関数として表現することを試みた。しかしながら、組成によっては露点および沸点の実測値数が少ない二成分系混合冷媒も存在するため、相関に先立ち補充データの作成を行った。すなわち本研究では、7種類の二成分系混合冷媒について報告されている露点および沸点をP-T線図上にプロットして、それらを滑らかな曲線で結ぶことによって作成した露点および沸点曲線から適当な温度間隔で圧力を読み取り、それらの値を P_d および P_b とし、補充データとして採用した。なお、これらの補充データについても実測値と同様に、式(4)および(5)に代入して ΔP_d および ΔP_b を算出し、相関の際の基礎データとした。表2には、7種類の二成分系混合冷媒について、相関の際に基礎データとして用いた露点および沸点に関する実測値と補充データの数を示した。表2中で*印を付した成分物質は、各二成分系混合冷媒の第一成分であることを示している。なお、本研究で基礎データとして用いた実測値の精度は、報告者によって若干の相違があるが、大部分の実測値は圧力の決定精度が ± 0.1 MPa以内と記されている。したがって、これらの実測値に基づいて内挿により求めた補充データに関しては、圧力精度を ± 0.15 MPa以内と推定した。

二成分系混合冷媒のある組成における露点曲線と沸点曲線との境界は、本来その臨界点であるが、本研究では臨界点近傍の露点および沸点曲線の複雑な挙動を簡単な関数形を用いて相関するために、露点曲線と沸

点曲線との境界を便宜上最高凝縮温度点とした。このように最高凝縮温度点を境界とすることによって、臨界点付近の温度領域においても露点曲線および沸点曲線は、それぞれ1点の露点および沸点圧力を表すこととなり、簡単な温度の関数でもそれぞれの曲線の挙動を良好に表現することができた。

ある一定組成 x_1 における ΔP_d および ΔP_b を換算温度 T_r の簡単な関数形で相関した式を以下に示す。

$$\Delta P_d = x_1(1-x_1)P_{d,cal}(a + bT_r + cT_r^2) \quad (6)$$

$$\Delta P_b = x_1(1-x_1)P_{b,cal}\{d + e \ln(T_r) + f(\ln T_r)^2\} \quad (7)$$

式(6)および(7)で $x_1(1-x_1)$ の項は、 ΔP_d および ΔP_b が成分物質となる $x_1=0$ または $x_1=1$ において0となり、成分物質に近い組成領域における露点および沸点曲線が妥当な挙動を示すように配慮して加えた項である。また、式中で $P_{d,cal}$ および $P_{b,cal}$ を乗じているのは、被相関関数を1より小さくして相関によって生じる誤差の影響を少なくするためである。ここで換算温度 T_r は、熱力学温度 T をその組成における臨界温度 T_c で除して得られる無次元数であり、二成分系混合冷媒の臨界温度に関しては以下に示す Higashi ら⁽¹²⁾が作成した臨界軌跡に関する相関式より算出した。

$$T_c = \theta_1 T_{c1} + \theta_2 T_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \Delta T \quad (8)$$

$$P_c = \theta_1 P_{c1} + \theta_2 P_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \Delta P \quad (9)$$

$$\theta_1 = x_1 V_{c1}^{2/3} / (x_1 V_{c1}^{2/3} + x_2 V_{c2}^{2/3}) \quad (10)$$

$$\theta_2 = x_2 V_{c2}^{2/3} / (x_1 V_{c1}^{2/3} + x_2 V_{c2}^{2/3}) \quad (11)$$

ここで、 V_{c1} 、 V_{c2} はそれぞれ第一成分および第二成分の臨界モル体積を示している。式(8)および(9)中の ΔT および ΔP は、各々の二成分系混合冷媒に固有なフィッティングパラメータである。本研究ではHCFC-22+CFC-12系、HCFC-22+CFC-114系およびHalon-1301+CFC-114系に関する ΔT および ΔP に関しては、Higashi ら⁽¹³⁾が決定した数値を用い、HFC-152a+CFC-114系に関しては加幡ら⁽¹⁹⁾が決定した値を、CFC-115+CFC-114系に関しては谷川ら⁽²⁰⁾が決定した値をそれぞれ用いた。HCFC-22+HCFC-142b系およびHalon-1301+CFC-12系に関しては、既に報告されている臨界温度および臨界圧力^(21,9)に基づいて、新たに本研究により式(8)および(9)中の ΔT および ΔP の値を決定した。これらの7種類の二成分系混合冷媒の ΔT および ΔP の値を表3に示した。

表2 相関式の作成に用いた基礎データ

Binary Refrigerant Mixtures	Dew Points		Bubble Points		Ref.
	Exp.	Supple.	Exp.	Supple.	
HCFC-22*+CFC-12	29	27	16	32	(3)
HCFC-22*+CFC-114	21	19	31	20	(4)
Halon-1301*+CFC-114	13	23	29	14	(5)
HFC-152a*+CFC-114	13	29	25	24	(6)
CFC-115*+CFC-114	9	21	16	19	(7)
HCFC-22*+HCFC-142b	18	34	13	34	(8)
Halon-1301*+CFC-12	44	25	21	42	(9)

*: First Component

ΔP_d および ΔP_b を表現する関数形を式(6)および(7)のように、それぞれ換算温度の2次関数および換算温度の対数の2次関数と決定したのは、実測値の存在する組成に関して試行錯誤を重ねて相関を行った約

20通りの関数形の中から、実測値の挙動を比較的妥当に表現することができ、しかも低次の関数形であるという理由によっている。これらの関数形を用いることによって、換算温度の係数を小さな数値に抑えることができ、後にそれらの係数を組成の関数として相関することが容易になった。

本研究では、実測値の存在する組成領域における露点曲線および沸点曲線が式(6)および(7)で示したような簡単な換算温度の関数で相関できたため、その係数を組成の関数にする際にもなるべく簡単な関数形として表現できるよう留意した。

7種類の二成分系混合冷媒に関して、式(6)および(7)の係数 a , b , c および d , e , f を、それぞれ組成を表わす第一成分のモル分率 x_1 の簡単な関数として

表3 各二成分系混合冷媒に関する ΔT および ΔP

Binary Refrig. Mixs.	ΔT , K	ΔP , MPa	Ref.
HCFC-22 + CFC-12	-8.4	0.27	(18)
HCFC-22 + CFC-114	-7.8	0.86	(18)
Halon-1301 + CFC-114	6.9	1.2	(18)
HFC-152a + CFC-114	-16.7	0.56	(19)
CFC-115 + CFC-114	3.01	0.54	(20)
HCFC-22 + HCFC-142b	-0.08	0.18	----
Halon-1301 + CFC-12	2.10	0.31	----

表4 式(12)~(14)および式(15)~(17)の係数

H C F C - 2 2 + C F C - 1 2									
Coefficients of Eqs. (12)~(14)				Coefficients of Eqs. (15)~(17)					
a ₁	1.9376X10	a ₂	5.2758	d ₁	2.113 X10 ⁻¹	d ₂	1.151 X10 ⁻¹	d ₃	7.06 X10 ⁻³
b ₁	-4.1556X10	b ₂	-9.4889	e ₁	4.215 X10 ⁻¹	e ₂	-1.2579	e ₃	6.1669
c ₁	2.2483X10	c ₂	4.418	f ₁	1.4096X10	f ₂	-2.9728X10	f ₃	5.692 X10
H C F C - 2 2 + C F C - 1 1 4									
Coefficients of Eqs. (12)~(14)				Coefficients of Eqs. (15)~(17)					
a ₁	3.4208X10	a ₂	2.8765	d ₁	3.67 X10 ⁻²	d ₂	-2.0667	d ₃	2.2424
b ₁	-7.5186X10	b ₂	-4.0114	e ₁	1.1220X10	e ₂	-6.8569X10	e ₃	6.5743X10
c ₁	4.1163X10	c ₂	2.4174	f ₁	8.5510X10	f ₂	-4.1710X10 ⁻²	f ₃	3.8386X10 ⁻²
H a l o n - 1 3 0 1 + C F C - 1 1 4									
Coefficients of Eqs. (12)~(14)				Coefficients of Eqs. (15)~(17)					
a ₁	-1.4437X10	a ₂	1.9845X10 ²	d ₁	-1.2209	d ₂	9.020 X10 ⁻¹	d ₃	-4.618 X10 ⁻¹
b ₁	2.8267X10	b ₂	-4.0802X10 ²	e ₁	-6.8636	e ₂	1.1343X10	e ₃	-2.1323X10
c ₁	-1.3647X10	c ₂	2.1031X10 ²	f ₁	-1.0536X10 ²	f ₂	4.7305X10 ²	f ₃	-5.8246X10 ²
H F C - 1 5 2 a + C F C - 1 1 4									
Coefficients of Eqs. (12)~(14)				Coefficients of Eqs. (15)~(17)					
a ₁	5.5574X10	a ₂	-4.1103X10	d ₁	1.870 X10 ⁻¹	d ₂	3.244 X10 ⁻¹	d ₃	-7.59 X10 ⁻²
b ₁	-1.1685X10 ²	b ₂	9.0087X10	e ₁	-5.1685	e ₂	-1.0244X10	e ₃	1.9756X10
c ₁	6.1796X10	c ₂	-4.8276X10	f ₁	2.6231X10	f ₂	-1.7238X10 ⁻²	f ₃	1.7955X10 ⁻²
C F C - 1 1 5 + C F C - 1 1 4									
Coefficients of Eqs. (12)~(14)				Coefficients of Eqs. (15)~(17)					
a ₁	4.0476X10	a ₂	1.4251X10	d ₁	-4.5015X10 ⁻¹	d ₂	1.578 X10 ⁻¹	d ₃	-9.09 X10 ⁻²
b ₁	-9.1238X10	b ₂	-1.6439X10	e ₁	-3.4411	e ₂	1.3712X10	e ₃	-2.0840X10
c ₁	5.1228X10	c ₂	2.3717	f ₁	-2.3698X10	f ₂	1.5746X10 ⁻²	f ₃	-2.1036X10 ⁻²
H C F C - 2 2 + H C F C - 1 4 2 b									
Coefficients of Eqs. (12)~(14)				Coefficients of Eqs. (15)~(17)					
a ₁	8.9450	a ₂	1.8940X10	d ₁	-5.3486X10 ⁻¹	d ₂	7.6433X10 ⁻¹	d ₃	-5.035 X10 ⁻¹
b ₁	-2.0323X10	b ₂	-4.0893X10	e ₁	-1.2678	e ₂	6.497	e ₃	-3.3308
c ₁	1.1501X10	c ₂	2.2204X10	f ₁	-3.8272X10 ⁻¹	f ₂	1.6097X10 ¹	f ₃	4.5762
H a l o n - 1 3 0 1 + C F C - 1 2									
Coefficients of Eqs. (12)~(14)				Coefficients of Eqs. (15)~(17)					
a ₁	1.7753X10	a ₂	2.896 X10 ⁻¹	d ₁	-1.0709X10 ⁻¹	d ₂	-2.496 X10 ⁻¹	d ₃	2.743 X10 ⁻¹
b ₁	-3.9104X10	b ₂	-5.631 X10 ⁻¹	e ₁	3.9766	e ₂	-1.7152X10	e ₃	1.4787X10
c ₁	2.1553X10	c ₂	4.344 X10 ⁻¹	f ₁	3.2584X10	f ₂	-1.2763X10 ⁻²	f ₃	9.3957X10

相関を行った。相関の際には、基礎データに対する圧力偏差がなるべく小さくなるように考慮し、各実測値が存在する組成の係数ごとに適当な重率を加えて、試行錯誤的に係数 $a \sim f$ を組成の関数とした。また、任意の二成分系混合冷媒への応用を目指して、将来一般化が行いやすいように、 $a \sim c$ および $d \sim f$ の係数はそれぞれ同じ関数形で与えることとした。

まず、露点曲線を示す式(6)の係数 a , b , c について相関を試みた。各々の二成分系混合冷媒に関して、モル分率 x_1 の2次までの関数として何通りか試行した結果、もっともよい挙動を示す露点曲線が得られたのは、以下のようなモル分率 x_1 の1次の関数とした場合であった。

$$a = a_1 + a_2 x_1 \quad (12)$$

$$b = b_1 + b_2 x_1 \quad (13)$$

$$c = c_1 + c_2 x_1 \quad (14)$$

また、沸点曲線を示す式(7)の係数 d , e , f についても露点曲線の係数と同様にモル分率 x_1 の2次までの簡単な関数として相関を行ったが、以下に示すような関数とした場合が、各々の二成分系混合冷媒の沸点曲線の挙動を良好に表現することができた。

$$d = d_1 + d_2 x_1 + d_3 x_1^2 \quad (15)$$

$$e = e_1 + e_2 x_1 + e_3 x_1^2 \quad (16)$$

$$f = f_1 + f_2 x_1 + f_3 x_1^2 \quad (17)$$

なお、これらの式(12)~(17)における二成分系混合冷媒の第一成分のモル分率 x_1 は、前述のように低い臨界温度を持つ成分物質のモル分率である。このようにして作成した7種類の二成分系混合冷媒の露点および沸点曲線に関する係数値を表4に示した。

以上の手法によって、本研究で作成した二成分系混合冷媒の露点圧力 P_d および沸点圧力 P_b の相関式を以下に示す。

$$P_d = P_{d,0.01} [1 + x_1(1 - x_1) \{ (a_1 + a_2 x_1) + (b_1 + b_2 x_1) Tr + (c_1 + c_2 x_1) Tr^2 \}] \quad (18)$$

$$P_b = P_{b,0.01} [1 + x_1(1 - x_1) \{ (d_1 + d_2 x_1 + d_3 x_1^2) + (e_1 + e_2 x_1 + e_3 x_1^2) \ln(Tr) + (f_1 + f_2 x_1 + f_3 x_1^2) (\ln Tr)^2 \}] \quad (19)$$

4. 作成した相関式の検討

本研究で作成した式(18)および(19)を基準とした、既に報告されている7種類の二成分系混合冷媒の実測

表5 作成した相関式に対する圧力偏差

Binary Refrig. Mixs.	Ave. Press. Dev., %	Max. Press. Dev., %
HCFC-22 + CFC-12	0.31	1.71
HCFC-22 + CFC-114	1.30	-5.00
Halon-1301 + CFC-114	1.94	-5.00
HFC-152a + CFC-114	0.91	3.41
CFC-115 + CFC-114	1.01	-2.80
HCFC-22 + HCFC-142b	0.62	2.41
Halon-1301 + CFC-12	0.36	-1.79

図1 基礎データの本相関式からの圧力偏差(HCFC-22+HCFC-142b)

値⁽¹²⁻¹⁴⁾および補充データの平均および最大圧力偏差を表5に示した。本研究で作成した相関式は、それぞれの露点および沸点に関する基礎データの大部分を、圧力偏差 $\pm 3\%$ 以内で再現することができた。図1にその一例として、Kuwagai ら⁽¹⁸⁾が報告しているHCFC-22+HCFC-142b系に関する基礎データの式(18)および(19)からの圧力偏差を、換算温度 Tr を横軸に選び示した。図中のプロットの形は、組成によって変えており、塗りつぶしたプロットは沸点に関する基礎データであることを示している。なお、大きなプロットは実測値を示し、小さなプロットは実測値から補間して求めた

補充データを示している。この図から明らかなように、本研究で作成した相関式は、臨界温度付近においてやや大きな圧力偏差を示すものの、実測値に関しては組成による顕著な差異もなく、実測値および補充データ

を圧力決定精度以内で再現することができた。この混合系については、4種類の組成に関して圧力偏差 $\pm 3\%$ 以内で全ての実測値および補充データを再現できている。

また図2には、式(18)および(19)によりそれぞれ算出した露点および沸点曲線を、HCFC-22+CFC-114系を例としてP-T線図上に示した。図2において四角形のプロットはHasegawaら⁽⁴⁾によって報告されている実測値を、三角形のプロットは本研究で求めた補充データをそれぞれ示しており、塗りつぶしたプロットは沸点を示している。図2からわかるように本相関式は、実測値および補充データの挙動を実測値の存在する4種類の組成にわたって良好に表現できている。

式(18)および(19)は、実測値が報告されていない組成領域においても妥当な圧力値を算出できることも確認できた。図3にはその一例として、HFC-152a+CFC-114系に関する本相関式から算出した10mol%ごとの露点および沸点曲線を示した。図中の実線は式(18)から求めた露点曲線を、破線は式(19)による沸点曲線をそれぞれ示している。同図から明らかなように、本相関式は実測値が存在しない任意の組成領域における露点および沸点曲線も自然な挙動で表すことができた。

また本研究では、作成した相関式と従来から気液平衡性質の推算に用いられているSRK式⁽²²⁾との比較も行った。図4は、本相関式とSRK式による露点および沸点曲線を、HCFC-22+HCFC-142b系について圧力-組成(P-x)線図上で3つの温度に関して比較したものである。図中の実線は式(18)および(19)による露点および沸点曲線を、破線はSRK式によるものをそれぞれ示しており、点線はHigashiら⁽¹⁸⁾の相関式から求めた臨界軌跡を示している。また図中のプロットで Δ , $\square$ はKumagaiら⁽⁸⁾の実測値に基づいて本研究で求めた補充データを、 $\blacktriangle$, $\blacksquare$ はValtzら⁽²²⁾の報告値を、 ∇ , $\diamond$ はKubotaら⁽²⁴⁾の実測値をそれぞれ示している。なお、SRK式の異種分子間相互作用パラメータ k_{12} は、348.4 Kにおける気液平衡データより $k_{12}=0.009$ と決定した。

図4に示したように式(18)および(19)は、 k_{12} を最適化したSRK式と同程度に、本研究で基礎データとしなかった実測値^(23,24)を含む従来の報告値、および補充データをよく表すことができる。特に、図中の372.5 Kの露点および沸点曲線の挙動から明らかなように、SRK式では数値を算出することができない臨界点付近においても、本相関式は露点および沸点圧力を算出することができ、その値も報告値とよく一致し

図2 本相関式による露点および沸点曲線の挙動(HCFC-22+CFC-114)

図3 10mol% ごとの露点および沸点曲線の挙動(HFC-152a+CFC-114)

図4 本相関式とSRK式との比較(HCFC-22+HCFC-142b)

ていることがわかる。

以上のような実測値の存在する組成および実測値の存在しない組成における、本研究で作成した露点および沸点曲線相関式の検討は、相関の対象とした7種類の二成分系混合冷媒すべてについて行っており、それぞれ図1～4の例に示したように良好な相関結果を確認することができた。

5. 結論

本研究では、熱力学性質に関する実測値情報が存在する7種類の二成分系混合冷媒について、露点および沸点曲線の相関式を作成し検討を行った。二成分系混合冷媒の熱力学性質を実験的に明らかにすることは、非常に労力と時間を費やす作業である。また、二成分系混合冷媒の組合せについても無数の組合せが考えられ、それらの全ての系について熱力学性質を実験的に解明することは不可能である。

したがって、二成分系混合冷媒の気液平衡性質を算出する相関式は、その推算のために従来から用いられてきたSRK式のように、任意の二成分系混合冷媒に対して気液平衡性質が推算できることが望ましい。本研究で作成した露点および沸点曲線に関する相関式は、SRK式以上の精度で臨界点近傍において、気液平衡性質である露点および沸点を算出することができ、それぞれの基礎データに対する再現性も圧力偏差で±3%以内とSRK式に優るとも劣らないことがわかった。本相関式は7種類の二成分系混合冷媒に限って作成されたものであるが、本研究のように実測値に基づいて露点曲線および沸点曲線に関する相関式を作成する試みは従来行われておらず、今後の二成分系混合冷媒の熱力学性質に関する研究について、新たな方向性を模索した試みであるといえよう。

文献

- (1) 例えば、Kruse, H., *Int. J. Refrig.*, 4-3 (1981), 119.
- (2) 例えば、Kuipers, L., and Miner, S. M., *Int. J. Refrig.*, 12-3 (1989), 118.
- (3) 高石吉登ほか3名、機論、49-448, B (1983), 2811.

- (4) Hasegawa, N. et al., *J. Chem. Eng. Data*, 30-1 (1985), 32.
- (5) Hosotani, S. et al., *J. Chem. Eng. Data*, 33-1 (1988), 20.
- (6) 矢田直之ほか2名、冷論、5-1 (1988), 107.
- (7) Yada, N. et al., *Int. J. Thermophys.*, 10-3 (1989), 639.
- (8) Kumagai, K. et al., *J. Chem. Eng. Data*, 36-2 (1991), 236.
- (9) Oguchi, K., and Takaishi, Y., *Int. J. Thermophys.*, 10-3 (1989), 721.
- (10) 高石吉登ほか2名、機論、47-422, B (1981), 2050.
- (11) Okazaki, S. et al., *Rev. Sci. Instr.*, 54-1 (1983), 21.
- (12) 日本冷凍協会、“冷媒熱物性値表(R12蒸気表)”, (1981), 10.
- (13) 日本冷凍協会、“冷媒熱物性値表(R22蒸気表)”, (1975), 8.
- (14) 日本冷凍協会、“冷媒熱物性値表(R13B1蒸気表)”, (1989), 2.
- (15) 東之弘ほか5名、機論、59-488, B (1987), 1379.
- (16) 矢田直之ほか2名、機論、55-516, B (1989), 2426.
- (17) Yada, N. et al., *J. Chem. Eng. Data*, 36-1 (1991), 12.
- (18) Higashi, Y. et al., *Int. J. Thermophys.*, 7-1 (1986), 29.
- (19) 加幡安雄ほか3名、冷論、5-1 (1988), 97.
- (20) 谷川清正ほか3名、第9回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(1988-9), 223.
- (21) 矢田直之、学位論文、慶應義塾大学 (1991).
- (22) Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972), 1197.
- (23) Valtz, A., et al., *Int. J. Refrig.*, 9-5 (1986), 282.
- (24) Kubota, H., et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 23-5 (1990), 638.