

Patel-Teja 式による新規冷媒物質の気液平衡

赤 坂 亮

Abstract

The vapor-liquid equilibrium (VLE) of alternative refrigerants was computed using the Patel-Teja (PT) equation of state, and its validity was examined. The equation of state has three parameters, and the third parameter is introduced to lessen a failure of two-parameter equations of state in a prediction of liquid density. Expressions of fugacity, residual enthalpy, and residual entropy were derived first. It was confirmed that the PT equation of state yielded reasonably accurate predictions of saturation properties for the pure substance of alternative refrigerants. Relative errors of the predictions from the formula or the correlation developed exclusively for the pure substances were less than 4 percent. In a prediction of the VLE for the mixtures, values obtained from the PT equation of state showed a good agreement with actual measurements. The maximum relative error of equilibrium composition or bubble-point pressure was about 2 percent. It was concluded that the PT equation of state can represent the VLE of alternative refrigerants and their mixtures with sufficient accuracy.

1. 緒言

1.1 新規冷媒物質

1987年に採択されたモントリオール議定書に従って、オゾン層破壊の危険性が最も高いCFC類 (chlorofluorocarbons, クロロフルオロカーボン, 特定フロン) が1995年に全廃となった。その後継物質であり、現在広く使われているHCFC類 (hydrochlorofluorocarbons, ハイドロクロロフルオロカーボン, 代替フロン) は、CFC類よりもオゾン層への影響が小さいものの、将来への影響を懸念して2004年から総量規制が始まり、2020年には全廃される。したがって、HCFC類の後継物質の開発が急務であり、さまざまな物質の冷媒としての可能性が検証されている。

現在、次世代の冷媒物質として有力視されているのは、アンモニア、プロパン、イソブタンなどの自然起源冷媒もしくは塩素を全く含まないHFC類 (hydrofluorocarbons, ハイドロフルオロカーボン) と呼ばれる新規フロン類である。後者については既存のフロン類と熱力学的性質および輸送的性質が似ており、可燃性が低く、化学的にも安定していることから、一般家庭用冷蔵庫や小規模ヒートポンプ向けの冷媒として実用化が始まっている。

ただし、HFC類はオゾン破壊の危険性が皆無であるものの、地球温暖化係数が比較的大きいという欠点を持っている。最近では、ソゾン層破壊の危険性が無く、地球温暖化への影響も極め

て小さい HFE 類 (hydrofluoroether, ハイドロフルオロエーテル) が注目されており, 熱物性値の測定結果やそれに基づく相関式等が報告されている。

1.2 本研究の内容

本研究では, HFC 類および HFE 類の気液平衡を Patel-Teja 式²により計算し, 測定結果および既存状態式による計算結果との比較を行う。本研究で対象とする R32, R125, R134a, HFE143m および HFE245mc の基本定数を表 1 に示す。

Table 1 : Fundamental constants of HFCs and HFEs

Substance	R32	R125	R134a	HFE143m	HFE245mc	
Chemical Formula	CH ₂ F ₂	C ₂ HF ₅	C ₂ H ₂ F ₄	CF ₃ OCH ₃	CF ₃ CF ₂ OCH ₃	
Molecular Weight	[−]	52.024	120.022	102.032	100.04	150.054
Critical Temperature	[K]	351.255	339.165	374.18	377.901	406.83
Critical Pressure	[MPa]	5.7826	3.6173	4.0592	3.640	2.887
Critical Density	[kg/m ³]	424	568	508	464	509
Acentric Factor	[−]	0.2769*	0.3047*	0.3268*	0.2879**	0.3584**
Reference	[3]	[3]	[3]	[4]	[4]	

*calculated using the formulation by Tillner-Roth et al.³

**calculated using the correlation by Sato. et al.⁴

ここに示した HFC 類については, 既に Tillner-Roth らによって, いわゆる Helmholtz 型の状態式³が提案されている。Helmholtz 型状態式は広範囲において高い精度を持つが, 小口らは初期値選定の難しさや収斂における数値的不安定の問題を指摘している⁵。一方, Patel-Teja 式や Peng-Robinson 式⁶のような汎用状態式による計算は, Helmholtz 型状態式に比べてはるかに手数が少なく, 数値的取り扱いも容易である。高圧下における精密な状態変化を論じるのでもない限り, 汎用状態式でも実用上十分な精度は得られると予測される。本研究では, Patel-Teja 式の結果と Tillner-Roth らの状態式による結果との比較を行う。

一方, HFE 類については, 佐藤らが自らの測定値に基づいた相関式を提案しており⁴, その計算結果と Patel-Teja 式による結果を比較する。

さらに, R32-R134a, R125-R134a および R134a-HFE143m の 3 種類の混合物における気液平衡を Patel-Teja 式から計算し, 実測値と比較すると共に, これらの混合物に対する最適な異分子間相互作用係数を決定する。

2. 状態式

2.1 Patel-Teja 式

Patel-Teja (PT) 式は次式で表される。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (1)$$

ここで、 P 、 T および v はそれぞれ圧力 [Pa]、温度 [K] およびモル体積 [m^3/mol] であり、 R は一般気体定数 $8.31451\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ である。物質依存の定数 a 、 b および c は以下のように決定される。

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_r), \quad T_r = T/T_c \quad (2)$$

$$a(T_r) = \left[1 + F(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (3)$$

$$F = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (4)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (5)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

ここで、 T_c 、 P_c および ω はそれぞれ臨界温度、臨界圧力および Pitzer の偏心因子であり、 Ω_a および Ω_c は次式により決定される。

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (7)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad (8)$$

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (9)$$

また、 Ω_b は以下の 3 次式の最小実根である。

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (10)$$

一方、式(1)を圧縮因子 $Z = Pv/RT$ の 3 次式として表現することもできる。

$$Z^3 + (C - 1)Z^2 + (A - 2BC - B^2 - B - C)Z + (B^2C + BC - AB) = 0 \quad (11)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad C = \frac{cP}{RT} \quad (12)$$

PT式は 3 定数状態式であり、Soave-Redlich-Kwong (SRK) 式⁷や Peng-Robinson (PR) 式などの 2 定数状態式に比べて物質依存の定数が一つ多い。一般に、2 定数状態式は液体の比体積に対する予測精度が劣るが、3 定数状態式では、3 番目のパラメータを調整項として付加することにより、液体の比体積に対しても実用的な精度が得られるようにしている。

式(4)および(9)は炭化水素系物質に対して定義された式であり、本研究で対象とする新規冷媒物質にもこのままの形で適用した。

混合物へのPT式の適用において、Patel らは次式で表される混合則 (いわゆる simple mixing rule) を推奨している²。本研究でもこの混合則を用いて混合物に対する係数を決定した。

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (13)$$

$$a_{ii} = a_i, a_{jj} = a_j, a_{ij} = a_{ji} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (14)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (15)$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (16)$$

ここで、 x はモル組成 [mol/mol] であり、添え字 i は i 番目の成分に対する値であることを示す。式(14)における k_{ij} が異分子間相互作用係数であり、通常気液平衡の実測値との誤差が最小になるように決定する。一般に、 k_{ij} は温度依存性を持つ。

2.2 熱力学的状態量の導出

PT式からフガシティ、残留エンタルピおよび残留エントロピを導出する。

2.2.1 フガシティ

純物質のフガシティ f およびフガシティ係数 ϕ は次式で定義される。

$$\ln \frac{f(T, P)}{P} = \ln \phi(T, P) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP, \quad (T = \text{const.}) \quad (17)$$

$T = \text{const.}$ は最右辺の積分において T が一定に保たれることを示している。PT式のような $P = P(T, v)$ 形式の状態式から計算できるように、上式を v を積分変数とする形に書き換えれば次式となる⁸。

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv \quad (18)$$

上式にPT式を適用すれば次式が得られる。

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{a}{RTm} \ln \frac{2v+b+c-m}{2v+b+c+m} \quad (19)$$

ここで、

$$m = \sqrt{b^2 + c^2 + 6bc} \quad (20)$$

である。

一方、 n 種の成分から構成される混合物が N [mol] 存在するとき、この混合物中の成分 i のフガシティ \bar{f}_i およびフガシティ係数 ϕ_i は次式で定義される。

$$\begin{aligned} \ln \frac{\bar{f}_i(T, P, \mathbf{x})}{x_i P} &= \ln \phi_i(T, P, \mathbf{x}) \\ &= \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{i+j}} \right] dv - \ln Z, \quad (T, N = \text{const.}) \end{aligned} \quad (21)$$

ここで、 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ および $N = (N_1, N_2, \dots, N_n)$ であり、 $T, N = \text{const.}$ は最右辺の積分において T および N が一定に保たれることを示している。上式にPT式を適用すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln \phi_i &= -\ln(Z-B) + \frac{b_i}{v-b} - a \left\{ \frac{(bb_i + 3b_i c + 3bc_i + cc_i)v + b^2 c_i + b_i c^2 - bb_i c - bcc_i}{RTm^2[v^2 + (b+c)v - bc]} \right\} \\ &\quad + \left[\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{RTm} - \frac{a(bb_i + 3b_i c + 3bc_i + cc_i)}{RTm^3} \right] \ln \frac{2v+b+c-m}{2v+b+c+m} \end{aligned} \quad (22)$$

2.2.2 残留エンタルピ

純物質の残留エンタルピ h^R は次式で定義される。

$$\begin{aligned} h^R(T, P) &= h(T, P) - [h^{IG}(T) - h^{IG}(T_0)] \\ &= RT(Z-1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv, \quad (T = \text{const.}) \end{aligned} \quad (23)$$

ここで、 T_0 は基準温度であり、上添え字 IG は理想気体に対する値であることを示す。上式にPT式を適用すれば次式が得られる。

$$h^R = RT(Z-1) + \frac{a - Ta'}{m} \ln \frac{2v+b+c-m}{2v+b+c+m} \quad (24)$$

ここで、

$$a' = \frac{da}{dT} = -\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} F \sqrt{\frac{a}{TT_c}} \quad (25)$$

である。

一方、混合物の残留エンタルピ h^R は

$$\begin{aligned}
h^R(T, P, \boldsymbol{x}) &= h(T, P, \boldsymbol{x}) - h^{IGM}(T, \boldsymbol{x}) \\
&= h(T, P, \boldsymbol{x}) - \sum_i x_i [h_i^{IG}(T) - h_i^{IG}(T_0)] \\
&= RT(Z-1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv, \quad (T, N = \text{const.}) \tag{26}
\end{aligned}$$

と定義される。上添え字 IGM は理想気体混合物に対する値であることを示す。

式(26)の最右辺は式(23)の最右辺と形の上では同じであり、PT式を適用した結果も式(24)と同一になるが、 a' は混合物に対する a の温度微分でなければならない。例えば、2成分混合物に対しては式(13)および(14)より

$$a = a_1 x^2 + 2x(1-x)(1-k_{12})\sqrt{a_1 a_2} + (1-x)^2 a_2 \tag{27}$$

となるから、

$$a' = a_1' x^2 + x(1-x)(1-k_{12})\frac{a_1' a_2 + a_1 a_2'}{\sqrt{a_1 a_2}} + (1-x)^2 a_2' \tag{28}$$

である。ただし $x_1 = x$, $x_2 = 1-x$ である。

2.2.3 残留エントロピ

純物質に対する残留エントロピ s^R は次式で定義される。

$$\begin{aligned}
s^R(T, P) &= s(T, P) - [s^{IG}(T, P) - s^{IG}(T_0, P_0)] \\
&= R \ln Z + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv, \quad (T = \text{const.}) \tag{29}
\end{aligned}$$

ここで、 P_0 は基準圧力である。上式にPT式を適用した結果は

$$s^R = R \ln(Z - B) - \frac{a'}{m} \ln \frac{2v + b + c - m}{2v + b + c + m} \tag{30}$$

一方、混合物に対する残留エントロピ s^R は

$$\begin{aligned}
s^R(T, P, \boldsymbol{x}) &= s(T, P, \boldsymbol{x}) - s^{IGM}(T, P, \boldsymbol{x}) \\
&= s(T, P, \boldsymbol{x}) - \sum_i x_i [s_i^{IG}(T, P) - s_i^{IG}(T_0, P_0) - R \ln x_i] \\
&= RT(Z-1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv, \quad (T, N = \text{const.}) \tag{31}
\end{aligned}$$

上式にPT式を適用すれば式(30)の最右辺と同一の結果が得られる。ただし、 a' は式(28)で計算されるものでなければならない(2成分混合物の場合)。

3. 計算結果

3.1 純物質

3.1.1 HFC類

R32, R125 および R134a に対し、PT式を用いて飽和蒸気圧 P_s , 飽和液の比体積 v^L , 飽和蒸気の比体積 v^V および蒸発潜熱 Δh を計算し、Tillner-Roth らの状態式による値と比較した。結果を図1, 2 および 3 に示す。参考のため、PR式から計算した値も併せて示した。横軸は還元温度 $T_r = T/T_c$ であり、縦軸の δ_{PT} および δ_{PR} は、それぞれPT式およびPR式の Tillner-Roth らの状態式に対する相対誤差である。すなわち、

$$\delta_{PT} = \frac{X_{PT} - X_{TR}}{X_{TR}}, \quad \delta_{PR} = \frac{X_{PR} - X_{TR}}{X_{TR}} \quad (32)$$

ここで X は P_s , v^L , v^V および Δh のいずれかを表し, 下添え字PT, PRおよびTRはそれぞれPT式, PR式およびTillner-Rothらの状態式による計算値であることを示している. 各物質に対する傾向として次のことが言える.

- R32: P_s および v^V がほぼ±4%以内, Δh がほぼ±5%以内の誤差となった. v^L は計算した全域にわたって+10%以上の誤差を生じた. P_s および v^V に関して, PT式の計算値はPR式に比べて改善されている.
- R125: P_s , v^V および Δh がほぼ±4%以内, v^L は±5%以内となった.
- R134a: すべて±4%以内の誤差となった. v^L に関して, PT式の計算値はPR式に比べて改善されている.

以上のように, Tillner-Rothらの状態式に対するPT式の相対誤差は, R32の v^L を除いて±4%程度であり, 実用上は十分な精度である. ただし, PR式からの改善度はさほど大きくなく, 逆に精度が悪くなる領域もある. HFC類に対してPT式の調整項の効果は小さいといえる.

3.1.2 HFE類

佐藤らはHFE類の飽和蒸気圧 P_s および飽和液密度 ρ^L に対する相関式として次式を提案している⁴.

$$T_r \ln P_r = A_1(1 - T_r) + A_2(1 - T_r)^{1.5} + A_3(1 - T_r)^3 + A_4(1 - T_r)^6 \quad (33)$$

$$\rho^L = \rho_c \left[1 + B(1 - T_r)^\beta + \sum_{i=1}^3 B_i(1 - T_r)^{bi/3} \right] \quad (34)$$

HFE245mcおよびHFE143mに対する両式の係数を表2に示す.

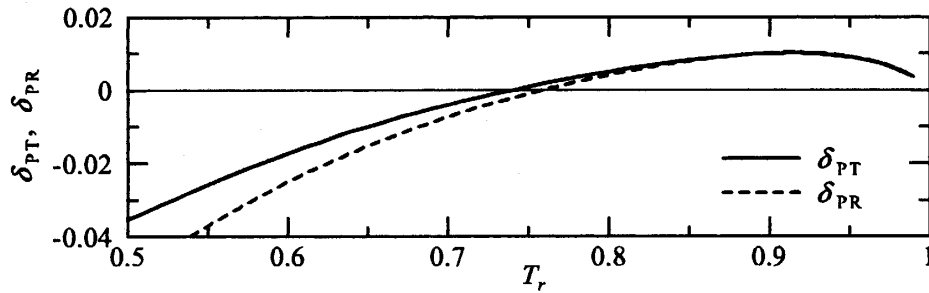
Table 2 : Constants of Eq. (33) and (34) for HFE245mc and HFE143m

	HFE245mc	HFE143m
A_1	-7.73986	-7.476524
A_2	1.52151	1.641128
A_3	-4.05631	-3.963606
A_4	-11.0921	6.191351
β	0.324	0.325
b_1	2	2
b_2	4	4
b_3	6	6
B	1.43926	1.99909
B_1	1.69075	-0.355504
B_2	-1.54018	3.30864
B_3	1.57395	-3.10010

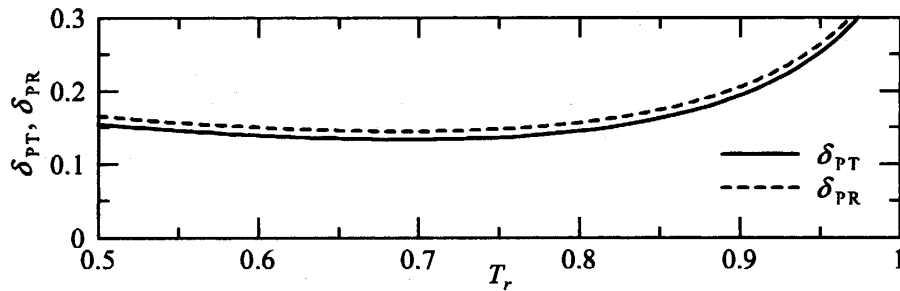
PT式およびPR式から P_s および ρ^L を計算し, 式(33)および(34)から得られる値と比較した. 結

果を図4および5に示す。

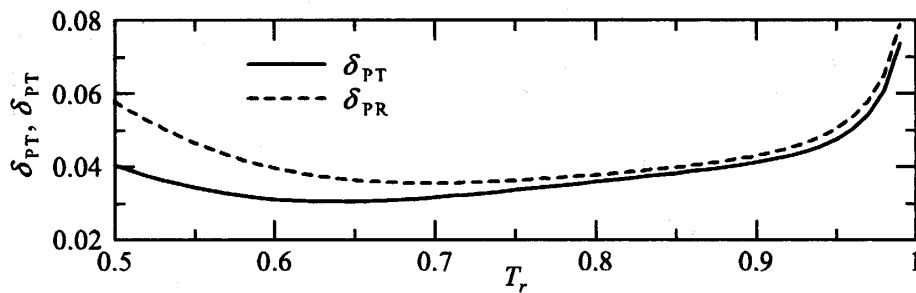
HFE245mc および HFE143m のいずれに対しても、 P_s は計算した領域において $\pm 2\%$ 以内の誤差である。一方、HFE245mc の ρ^l については $0.6 < T_r < 0.85$ において $\pm 5\%$ 以内の誤差であるが、 $T_r > 0.85$ においては誤差が大きくなった。また、HFE143m の ρ^l については計算した全域において誤差は 5% 以上となった。



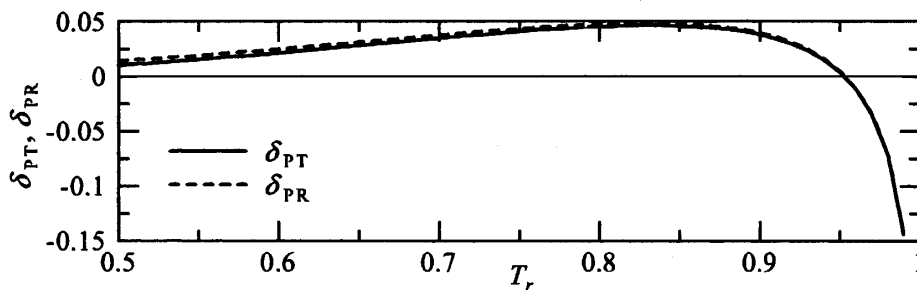
(a) saturation pressure



(b) molar volume of saturated liquid

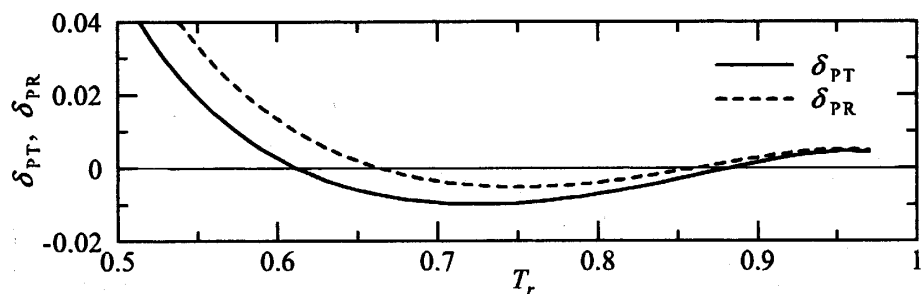


(c) molar volume of saturated vapor

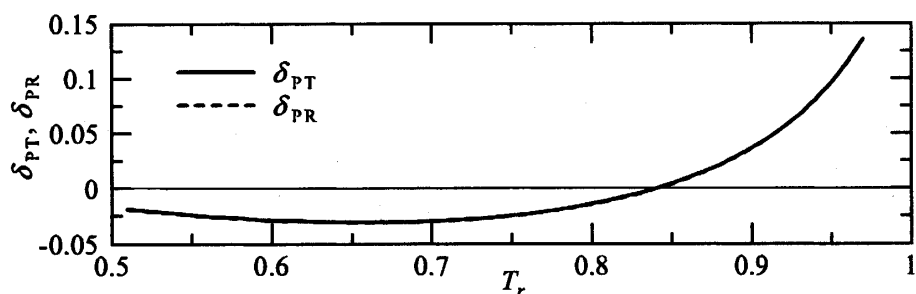


(d) latent heat

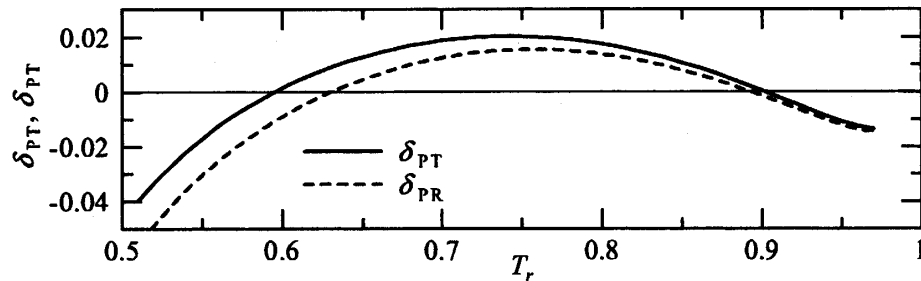
Figure 1: Relative errors of PT equation of state and PR equation of state from the formulation by Tillner-Roth et al. for R32



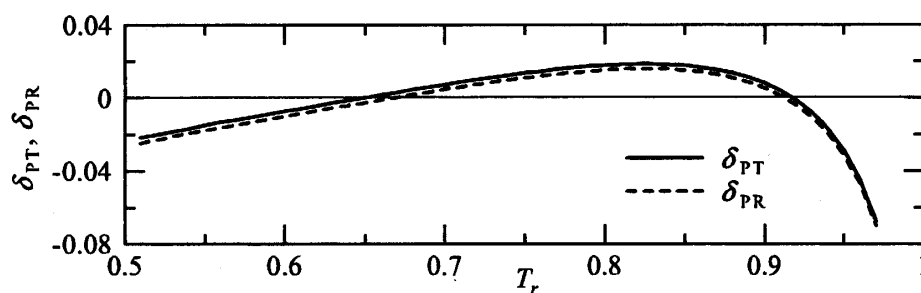
(a) saturation pressure



(b) molar volume of saturated liquid

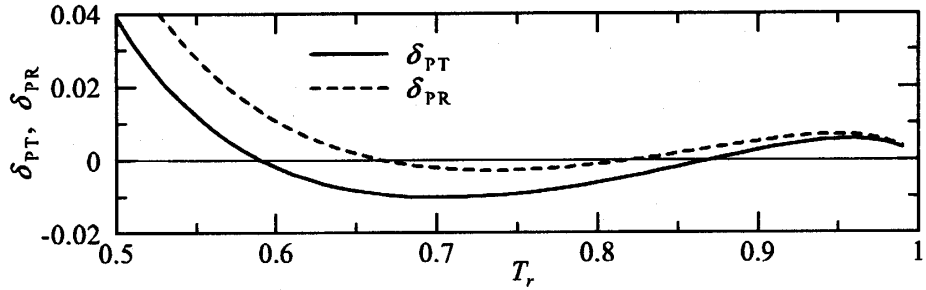


(c) molar volume of saturated vapor

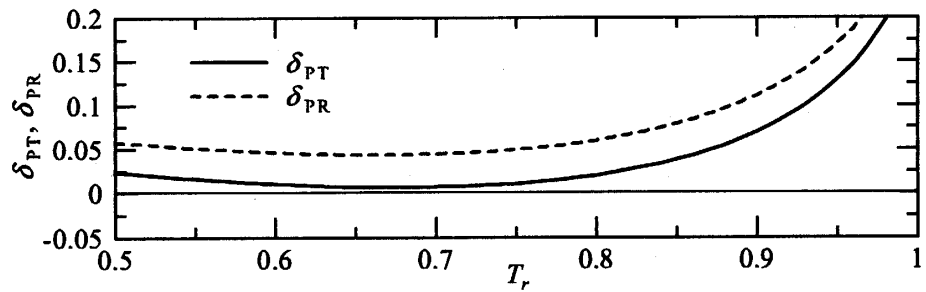


(d) latent heat

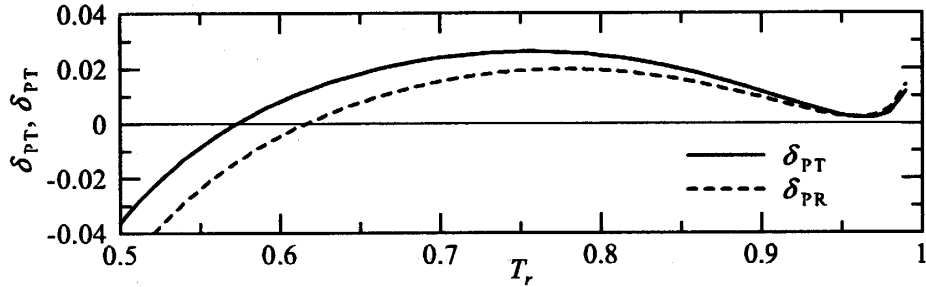
Figure 2: Relative errors of PT equation of state and PR equation of state from the formulation by Tillner-Roth et al. for R125



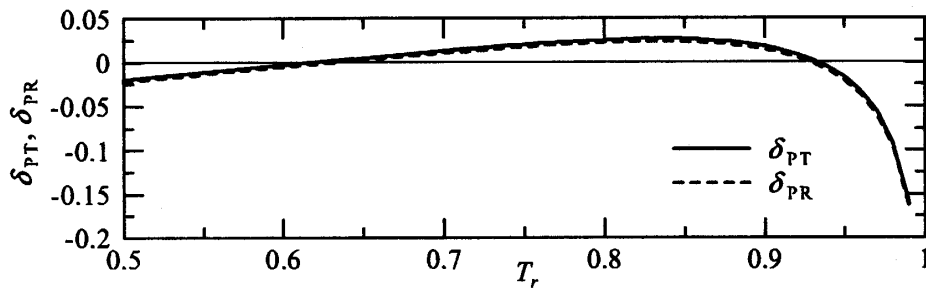
(a) saturation pressure



(b) molar volume of saturated liquid



(c) molar volume of saturated vapor



(d) latent heat

Figure 3: Relative errors of PT equation of state and PR equation of state from the formulation by Tillner-Roth et al. for R134a

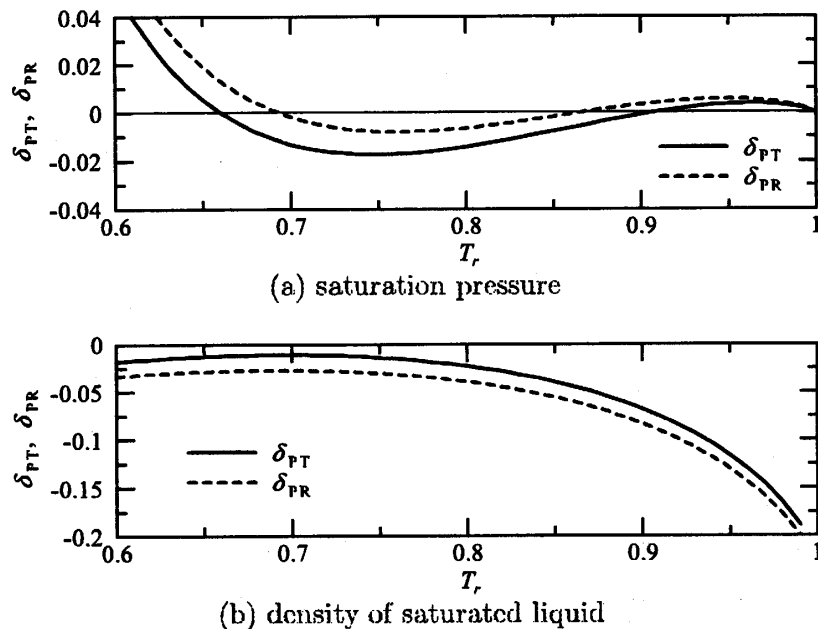


Figure 4: Relative errors of PT equation of state and PR equation of state from the correlation by Sato et al. for HFE245mc

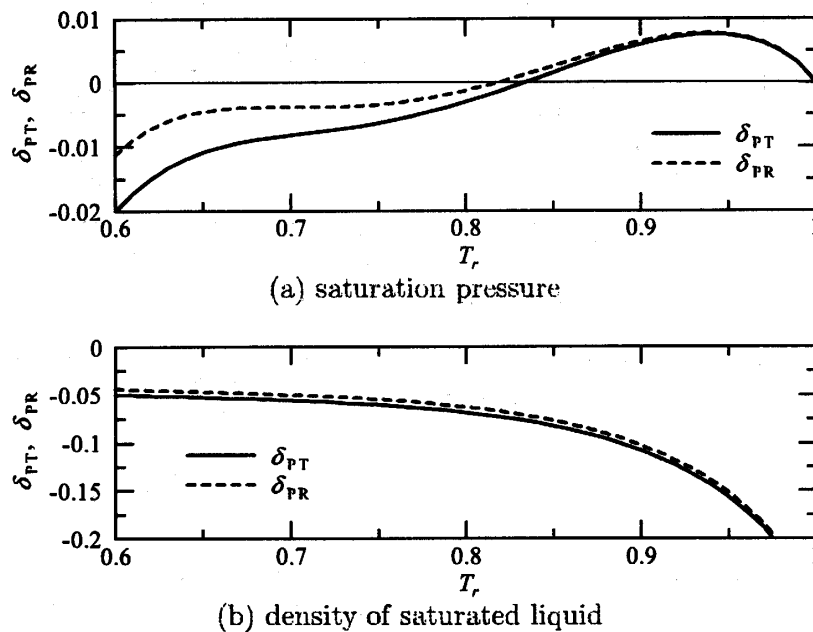


Figure 5: Relative errors of PT equation of state and PR equation of state from the correlation by Sato et al. for HFE143m

3.2 混合物

3.2.1 R32-R134a

Nagel らは R32-R134a 混合物の気液平衡組成を 200K から 350K の温度範囲で測定している。図 6 は、Nagel らの測定結果 (x_{exp} , y_{exp}) および PT 式からの計算結果 (x_{cal} , y_{cal}) をそれぞれ横軸および縦軸として図示したものである。 k_{ij} は表 3 に示す通りであり、温度範囲に応じて 3 種類の値を用いた。これらは Nagel らの測定結果との誤差が最小となるように決めた値である。表 4 には、 T , P , (x_{exp} , y_{exp}), (x_{cal} , y_{cal}) および計算結果の相対誤差 δ_x および δ_y をまとめて示した。

PT 式による計算結果の相対誤差はほぼ 1% 以内であり、予測程度は非常に高い。

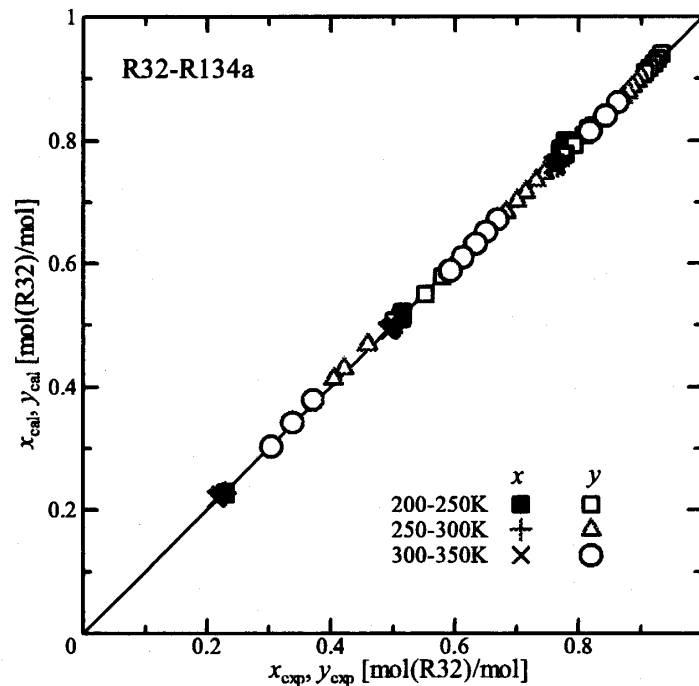


Figure 6. Comparison of liquid compositions and vapor compositions computed by PT equation of state with those measured by Nagel et al. for R32-R134a mixture

Table 3 : k_{ij} values used for VLE calculation of R32-R134a mixture.

temperature range[K]	k_{ij} value
200–250	0.002581
250–300	0.001731
300–350	-0.0005906

Table 4 : Liquid compositions and vapor compositions at VLE measured by Nagel et al. and computed using PT equation of state for R32-R134a mixture

T	P	x_{exp}	x_{cal}	δ_x	y_{exp}	y_{cal}	δ_y
202.874	29.47	0.7780	0.79886	2.681	0.9324	0.93954	0.766
203.016	14.82	0.2302	0.22849	-0.745	0.5796	0.57877	-0.143
203.078	22.84	0.5143	0.52030	1.167	0.8233	0.82393	0.077
206.058	27.48	0.5139	0.51786	0.770	0.8151	0.81837	0.401
212.881	41.23	0.5155	0.51709	0.308	0.8085	0.80837	-0.017
213.188	54.36	0.7780	0.79223	1.829	0.9268	0.93212	0.574
213.248	27.96	0.2302	0.22600	-1.826	0.5521	0.55004	-0.373
222.775	70.38	0.5129	0.51290	-0.001	0.7912	0.79221	0.127
223.136	71.80	0.5139	0.51413	0.044	0.7927	0.79248	-0.028
223.150	92.38	0.7705	0.78674	2.108	0.9203	0.92497	0.507
232.901	115.74	0.5150	0.51210	-0.562	0.7775	0.77798	0.061
233.133	149.25	0.7700	0.78168	1.517	0.9134	0.91767	0.468
233.293	81.62	0.2292	0.22632	-1.256	0.5010	0.50618	1.035
233.844	120.67	0.5120	0.51000	-0.391	0.7740	0.77532	0.171
242.676	178.67	0.5136	0.50980	-0.741	0.7625	0.76335	0.111
243.180	231.18	0.7698	0.77656	0.878	0.9068	0.90998	0.350
253.095	342.78	0.7686	0.77367	0.659	0.8998	0.90344	0.404
253.200	195.95	0.2285	0.22797	-0.232	0.4591	0.46869	2.089
253.402	274.91	0.5102	0.50753	-0.524	0.7445	0.74733	0.380
262.845	390.43	0.5099	0.50711	-0.548	0.7312	0.73441	0.438
263.140	494.07	0.7679	0.76941	0.197	0.8934	0.89536	0.220
273.077	689.16	0.7669	0.76551	-0.182	0.8862	0.88703	0.094
273.427	558.04	0.5077	0.50199	-1.125	0.7144	0.71613	0.241
273.791	417.55	0.2260	0.22610	0.046	0.4212	0.43023	2.144
283.146	941.18	0.7670	0.76190	-0.665	0.8788	0.87819	-0.069
283.265	567.72	0.2246	0.22461	0.003	0.4041	0.41249	2.075
283.398	763.41	0.5062	0.50079	-1.069	0.6998	0.70129	0.213
293.107	1253.10	0.7655	0.75888	-0.865	0.8707	0.86907	-0.188
293.632	1025.50	0.5025	0.49639	-1.216	0.6823	0.68289	0.086
303.009	1321.80	0.5021	0.50039	-0.342	0.6686	0.67189	0.492
303.174	1013.10	0.2217	0.22553	1.726	0.3711	0.37952	2.270
303.389	1649.70	0.7642	0.76007	-0.540	0.8619	0.86239	0.056
313.051	1700.90	0.4980	0.49574	-0.454	0.6497	0.65183	0.327
323.129	1680.00	0.2187	0.22110	1.099	0.3380	0.34160	1.065
323.151	2159.40	0.4945	0.49271	-0.362	0.6316	0.63160	0.000
323.151	2664.10	0.7619	0.75644	-0.717	0.8427	0.84070	-0.238
323.191	2163.80	0.4966	0.49402	-0.520	0.6331	0.63270	-0.063
333.192	2699.70	0.4930	0.49063	-0.482	0.6122	0.61027	-0.316
342.868	4083.60	0.7581	0.75999	0.249	0.8174	0.81563	-0.216
343.000	3319.40	0.4896	0.49063	0.209	0.5911	0.58821	-0.489
343.159	2633.80	0.2143	0.21810	1.772	0.3041	0.30287	-0.406
343.300	3342.70	0.4903	0.49170	0.286	0.5919	0.58846	-0.581

T : [K], P : [kPa], x , y : [mol (R32)/mol]

$$\delta_x = (x_{\text{cal}} - x_{\text{exp}}) / x_{\text{exp}} \times 100, \quad \delta_y = (y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}) / y_{\text{exp}} \times 100$$

3.2.2 R125-R134a

Nagel らは R125-R134a 混合物に対しても 200K から 350K の温度範囲で気液平衡組成の測定を行っている⁹。図 7 は、Nagel らの測定値(x_{exp} , y_{exp})および PT 式による計算値(x_{cal} , y_{cal})をそれぞれ縦軸および横軸として図示したものである。 k_{ij} は表 5 に示す通りであり、この系に対

しても温度範囲に応じて3種類の値を用いた。表6には、 T , P , $(x_{\text{exp}}, y_{\text{exp}})$, $(x_{\text{cal}}, y_{\text{cal}})$ および計算結果の相対誤差 δ_x および δ_y をまとめて示した。

計算結果の相対誤差はほぼ2%以内であり、この系に対してもPT式の予測精度は非常に良好である。

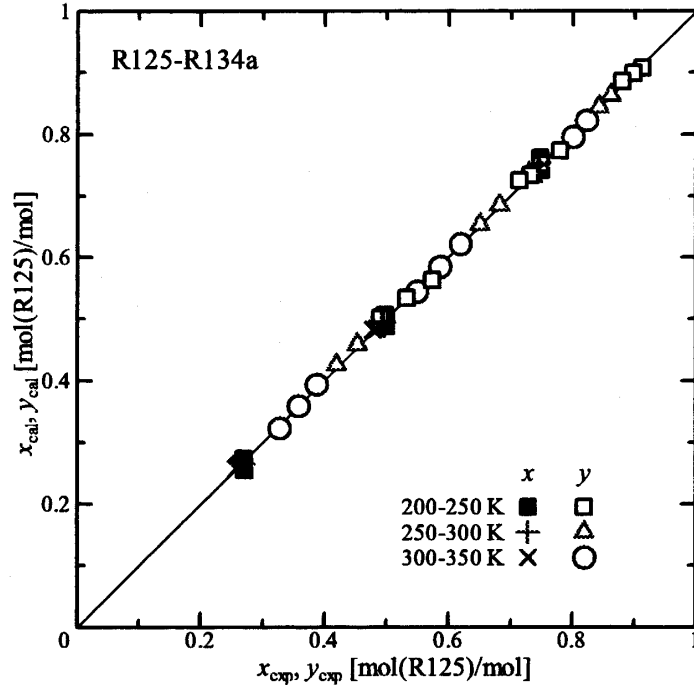


Figure 7. Comparison of liquid compositions and vapor compositions computed by PT equation of state with those measured by Nagel et al. for R125-R134a mixture

Table 5 : k_{ij} values used for VLE calculation of R125-R134a mixture.

temperature range [K]	k_{ij} value
200-250	0.0009723
250-300	0.005148
300-350	0.004290

Table 6 : Liquid compositions and vapor compositions at VLE measured by Nagel et al. and computed using PT equation of state for R125-R134a mixture

T	P	x_{exp}	x_{cal}	δ_x	y_{exp}	y_{cal}	δ_y
206.109	17.20	0.2707	0.25499	-5.803	0.5728	0.56288	-1.732
206.264	30.03	0.7491	0.74188	-0.964	0.9121	0.90734	-0.522
206.296	23.59	0.4988	0.48785	-2.195	0.7799	0.77340	-0.834
223.156	76.94	0.7489	0.75367	0.637	0.8979	0.89857	0.075
223.188	61.66	0.4984	0.49842	0.004	0.7490	0.75100	0.266
223.246	47.30	0.2705	0.26557	-1.823	0.5326	0.53396	0.255
233.557	102.30	0.4992	0.49858	-0.124	0.7320	0.73395	0.266
243.161	157.71	0.4970	0.50662	1.936	0.7142	0.72476	1.478
243.214	193.29	0.7472	0.76064	1.798	0.8795	0.88625	0.767
243.254	125.22	0.2698	0.27373	1.457	0.4907	0.50152	2.205
263.135	278.77	0.2687	0.26510	-1.340	0.4535	0.45883	1.175
263.157	343.18	0.4955	0.49486	-0.129	0.6819	0.68478	0.423
263.197	412.98	0.7460	0.75266	0.893	0.8612	0.86356	0.273
283.053	659.33	0.4928	0.49279	-0.001	0.6500	0.65349	0.537
283.060	548.33	0.2670	0.26576	-0.466	0.4195	0.42588	1.520
283.062	781.17	0.7433	0.74786	0.613	0.8426	0.84425	0.196
303.137	983.80	0.2642	0.26548	0.484	0.3879	0.39355	1.457
303.152	1162.10	0.4887	0.49024	0.315	0.6188	0.62143	0.426
303.163	1360.50	0.7409	0.74163	0.098	0.8227	0.82233	-0.045
322.987	1628.80	0.2614	0.26100	-0.153	0.3585	0.35849	-0.004
323.155	1902.40	0.4840	0.48388	-0.024	0.5862	0.58410	-0.359
323.315	2214.70	0.7378	0.73417	-0.492	0.8010	0.79503	-0.746
343.204	2569.30	0.2575	0.25777	0.106	0.3279	0.32270	-1.586
343.293	2960.60	0.4789	0.48273	0.800	0.5491	0.54424	-0.885

T : [K], P : [kPa], x , y : [mol (R125)/mol]

$$\delta_x = (x_{\text{cal}} - x_{\text{exp}}) / x_{\text{exp}} \times 100, \quad \delta_y = (y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}) / y_{\text{exp}} \times 100$$

3.2.3 R134a-HFE143m

佐藤らは R134a—HFE143m 混合物の沸点圧力を 280K から 350K の温度範囲で測定している⁴。表 7 に、 x , T , 佐藤らの測定結果 $(P_b)_{\text{exp}}$, 同じ条件における PT 式での計算結果 $(P_b)_{\text{cal}}$ および計算結果の相対誤差 δ を示す。すべての条件において $k_{ij} = 0.0069445$ とした。

計算結果の相対誤差は 1% 以内であり、極めて精度良くこの系の沸点圧力を予測できているといえる。

3.3 まとめ

PT 状態式を使って新規冷媒物質である R32, R125, R134a, HFE245mc および HFE143m の気液平衡を計算し、既存状態式および実測値との比較からその妥当性を検証した。

R32, R125 および R134a については、飽和蒸気圧、飽和液の比体積、飽和蒸気の比体積および蒸発潜熱を計算し、物質固有の状態式から計算した値と比較した。一方、HFE245mc および HFE143mc については、飽和蒸気圧および飽和液の密度を計算し、実測値に基づく相関式から求めた値と比較した。これらの比較から、R32 の飽和液比体積を除いて、PT 式の相対誤差は実用上問題無い程度に小さいことを確認した。

R32-R134a 混合物および R125-R134a 混合物について、気液平衡組成の計算値と実測値を比較した。また、134a-HFE143m 混合物について、沸点圧力の計算値と実測値を比較した。これら

の比較から、混合物の気液平衡に対する PT 式の予測精度が非常に良好であることを確認した。

Table 7 : Bubble-point pressures measured by Sato. et al. and computed using PT equation of state for R134a-HFE143m mixture

x	T	$(P_b)_{\text{exp}}$	$(P_b)_{\text{cal}}$	δ
0.2496	279.989	340.4	340.3943	-0.002
0.2496	289.988	473.4	470.9534	-0.517
0.2496	299.987	639.2	636.6080	-0.406
0.2496	309.986	843.7	843.0525	-0.077
0.2496	319.986	1094.3	1096.3813	0.190
0.2496	329.985	1396.5	1402.9965	0.465
0.2496	339.985	1760.5	1769.8234	0.530
0.2496	349.984	2188.4	2204.0937	0.717
0.4988	279.989	354.2	353.4671	-0.207
0.4988	289.988	491.9	489.7279	-0.442
0.4988	299.987	665.3	662.8363	-0.370
0.4988	309.986	879.5	878.8254	-0.077
0.4988	319.986	1141.9	1144.1621	0.198
0.4988	329.985	1458.9	1465.6535	0.463
0.4988	339.985	1839.8	1850.6745	0.591
0.4988	349.984	2290.2	2306.9412	0.731
0.7454	279.989	362.5	363.0005	0.138
0.7454	289.988	505.7	503.9206	-0.352
0.7454	299.987	685.0	683.2692	-0.253
0.7454	309.986	908.2	907.4204	-0.086
0.7454	319.986	1181.1	1183.2253	0.180
0.7454	329.985	1512.3	1517.9211	0.372
0.7454	339.985	1908.8	1919.3773	0.554
0.7454	349.984	2379.6	2395.8762	0.684

x : [mol(R134a)/mol], T : [K], P_b : [kPa]

$\delta = [(P_b)_{\text{cal}} - (P_b)_{\text{exp}}] / (P_b)_{\text{exp}} \times 100$

注

1. 日本冷凍協会他, 1991, 代替フロン類の熱物性—HFC-134a および HCFC123—.
2. N. C. Patel and A. S. Teja, 1982, A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, 37, 3, 463.
3. R. Tillner-Roth, J. Li, A. Yokozeki, H. Sato and K. Watanabe, 1998, Thermodynamic Properties of Pure and Blended Hydrofluorocarbon (HFC) Refrigerants, Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineering.
4. 佐藤春樹, 2001, 冷媒等新規候補化合物に関する物性測定・評価, 私信.
5. 小口幸成, 指宿順充, 2003, アンモニア水溶液に見る Tillner-Roth 型状態式の問題点, 平成15年度日本冷凍空調学会学術講演会論文集.

- 6 . D. Peng and D. B. Robinson, 1976, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 1, 59.
- 7 . G. Soave, 1972, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Knowng Equation of State, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197.
- 8 . 赤坂亮, 2000, 低温地熱を利用する動力サイクルの提案, 博士学位請求論文, 九州大学.
- 9 . M. Nagel et al., 1997, Vapor-Liquid Equilibrium of Ternary Mixture of the Refrigerants R32, R125, and R134a, *Int. J. Refrig.*, 18, 8.