

R22, R114およびその混合冷媒の熱力学的性質に対する状態方程式の評価

高松, 洋
九州大学機能物質科学研究所

池上, 康之
九州大学大学院総合理工学研究科

<https://doi.org/10.15017/6558>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 4 (1), pp.1-14, 1990-08-30. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

R22, R114およびその混合冷媒の熱力学的性質に 対する状態方程式の評価

高 松 洋・池 上 康 之*

COMPARISON OF EQUATIONS OF STATE FOR ESTIMATING THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PURE R22, PURE R114 AND THEIR MIXTURES

Hiroshi TAKAMATSU, Yasuyuki IKEGAMI

Thermodynamic properties of pure R22, pure R114 and their mixtures are estimated by three kinds of equations of state, viz. the BWR equation, SRK equation and CSD equation. Calculated values are compared with measured or recommended ones found in the literature. Results indicate that the SRK equation is less accurate especially in calculating liquid density. Therefore, it is recommended that the BWR and CSD equations be used to estimate thermo-physical properties of R22/R114 mixture.

1. 緒 言

混合冷媒を用いたヒートポンプシステムの開発を目指して、混合冷媒の凝縮・蒸発熱伝達の研究およびサイクルシミュレーションの研究が盛んになってきている。しかしながら、基礎となるべき混合冷媒の熱物性値に関する情報は十分とは言えず、大部分が推算に頼らざるを得ない状況にある。しかも研究者によって用いる式が異なり、実験あるいは解析結果を相互に比較する場合、物性値の推算誤差の違いが現われる可能性がある。

本報では、R22/R114系の混合冷媒およびそれぞれの成分冷媒の熱力学的性質を Nishiumi-Saito¹⁾の修正 BWR 式、Soave²⁾³⁾による SRK 式、Morrison⁴⁾による CSD 式の3種類の状態方程式に基づいて求め、その特性を把握するとともに各状態方程式による物性値の違いを明らかにすることを目的としている。

R22/R114系混合冷媒は(1)各成分冷媒の物性値が比較的よくわかっている、(2)混合冷媒の気液平衡に関する実験データがあり、しかも沸点と露点温度の差が比較的大きい、(3)蒸発熱伝達および凝縮熱伝達の実験によく用いられている、という理由で対象として選定した。

記 号

c_p	: 定圧比熱	[kJ/(kg·K)]
c_p°	: 理想気体の定圧比熱	[kJ/(kg·K)]
h	: 比エンタルピー	[kJ/kg]
h_{fg}	: 蒸発潜熱	[kJ/kg]
k_{ij}	: 異種分子間相互作用パラメータ	[-]
P	: 圧力	[atm または Pa]
R	: 一般ガス定数	[atm·l/(mol·K) または J/(mol·K)]
T	: 温度	[K]
T_{sat}	: 飽和温度	[K]
v	: 比容積	

受理日 平成元年10月5日

*九州大学大学院総合理工学研究科

	[m ³ /kg または m ³ /kmol または l/mol]	
y	: R22 のモル分率	[—]
\hat{y}	: R22 の質量分率	[—]
ρ	: 密度	[kg/m ³ または mol/l]
ω	: 偏心係数	[—]

添字	
C	: 臨界値
L	: 飽和液
V	: 飽和蒸気

2. 状態方程式と係数

Nishiumi-Saito¹⁾ の修正 BWR 式は以下に示すようなビリアル展開型の状態方程式である。

$$\begin{aligned}
 P = RT\rho & \\
 & + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}) \rho^2 \\
 & + (bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}}) \rho^3 \\
 & + \alpha (a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}}) \rho^6 \\
 & + (\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}}) \rho^3 (1 + r\rho^2) \\
 & \times \exp(-r\rho^2) \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここに、 P は圧力 (atm)、 T は温度 (K)、 ρ は密度 (mol/l)、 R は一般ガス定数 (atm·l/(mol·K)) である。式 (1) 中の15個の定数 $A_0 \sim h$ は、

$$A_0 \sim h = f(T_c, \rho_c, \omega) \quad (2)$$

のように臨界温度 T_c 、臨界密度 ρ_c および偏心係数 ω で一般化されている。

Soave²⁾³⁾ による SRK 式は van der Waals 型の状態方程式であり次式で表される。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3)$$

ここに、

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (4)$$

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

P は圧力 (atm)、 T は温度 (K)、 v は比容積 (l/mol) である。また、 Ω_a および Ω_b は定数である。Soave²⁾ は式 (4) 中の $\alpha(T)$ を次式で表した。

$$\alpha(T) = [1 + l \{1 - (\frac{T}{T_c})^{1/2}\}]^2 \quad (6)$$

$$l = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (7)$$

また、後に Soave³⁾ は次式を提案している。

$$\alpha(T) = 1 + (1 - \frac{T}{T_c})(m + n \frac{T_c}{T}) \quad (8)$$

本報では式 (6)、(7) を用いる場合を便宜上 SRK1、式 (8) を用いる場合を SRK2 と呼ぶことにする。

Morrison ら⁴⁾ の CSD 式は次式で表される van der Waals 型の状態式である。

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1+x+x^2+x^3}{(1-x)^3} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (9)$$

ここに、

$$x = b/4v \quad (10)$$

$$a = a_0 \exp(a_1 T + a_2 T^2) \quad (11)$$

$$b = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (12)$$

式 (9) において単位は P (kPa)、 v (m³/kmol)、 T (K) である。

以上の状態方程式を用いて熱物性値を算出する場合には、臨界定数のほかに冷媒の種類によっていくつかの最適な係数を与える必要がある。すなわち、BWR 式と SRK1 式の場合には偏心係数 ω 、SRK2 式の場合には定数 m および n 、CSD 式の場合には係数 a_0 、 a_1 、 a_2 、 b_0 、 b_1 、 b_2 である。ここでは、 ω および m 、 n については各成分冷媒の飽和温度と飽和圧力のデータに基づいて最適な値を決定した。 $a_0 \sim b_2$ については Morrison ら⁴⁾ が決定した値を用いた。また、混合物に対して以上の状態方程式を適用する際に必要な異種分子間相互作用パラメータ k_{ij} は、BWR 式の場合には気液平衡データに基づいて著者らが決定した最適値、SRK 式の場合には文献⁵⁾ の値、CSD 式の場合には Morrison ら⁴⁾ の値を用いた。表 1 に本報で用いた上述の各係数の値を示す。

エンタルピーの算出には理想気体の定圧比熱 c_p° が必要である。ここでは c_p° (kJ/(kg·K)) を次式で与え、係数 $c_1 \sim c_6$ は BWR 式および SRK 式については文献⁶⁾ の値を、CSD 式については Morrison ら⁴⁾ の値を用いた。

$$c_p^\circ = \frac{c_1}{T^2} + \frac{c_2}{T} + c_3 + c_4 T + c_5 T^2 + c_6 T^3 \quad (13)$$

表 1 に $c_1 \sim c_6$ の値をあわせて示す。

なお、BWR 式および SRK 式については著者ら⁷⁾ のサブルーチンプログラムパッケージ、CSD 式については東⁹⁾ のプログラムパッケージを用いて計算を行った。

Table 1 Constants in the equations of state and isobaric specific heat of ideal gases.

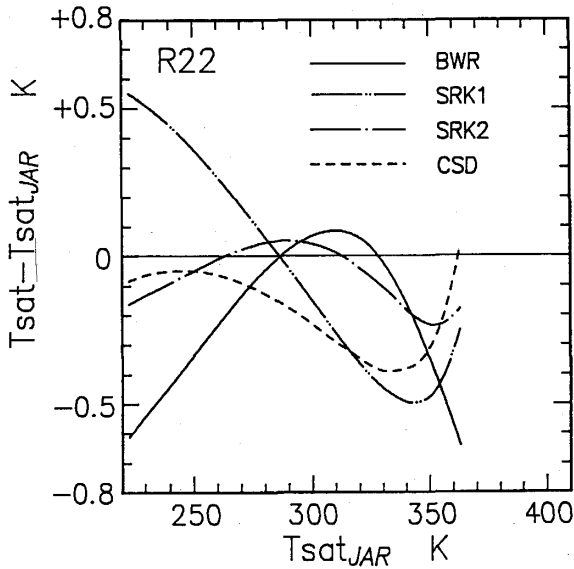
	BWR式		SRK1式		SRK2式		CSD式	
	偏心係数		偏心係数		式(8)の係数		式(11)および(12)の係数	
	R22	R114	R22	R114	R22	R114	R22	R114
	$\omega=0.205$	$\omega=0.234$	$\omega=0.225$	$\omega=0.257$	$m=0.6678$ $n=0.1977$	$m=0.6911$ $n=0.2252$	$a_0=2.51459 \times 10^3$ $a_1=-2.38706 \times 10^{-3}$ $a_2=-1.83653 \times 10^{-6}$ $b_0=0.113681$ $b_1=-1.16201 \times 10^{-4}$ $b_2=-9.24562 \times 10^{-8}$	$a_0=9.77135 \times 10^3$ $a_1=-5.85557 \times 10^{-3}$ $a_2=3.99413 \times 10^{-6}$ $b_0=0.306318$ $b_1=-7.96444 \times 10^{-4}$ $b_2=7.81059 \times 10^{-7}$
相互作用 パラメータ k_{ij}	0.024		0.045		0.045		0.03	
理想気体 の定圧比 熱式(13) の係数	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6		
	-0.09173×10^4	0	-0.02030	2.5351×10^{-3}	-2.185×10^{-6}	0.71×10^{-9}	0	0
	0.28755×10^2	0	-0.12916	4.7009×10^{-3}	-8.612×10^{-6}	6.05×10^{-9}	0	0
			同左	同左			0.197235	0.121111
							1.86926×10^{-3}	2.71489×10^{-3}
							-1.05536×10^{-6}	-2.44316×10^{-6}
							0	0

3. 単成分冷媒 R22 および R114 の熱力学的性質

本章では単成分冷媒 R22 および R114 に関して、前述の4種類の状態式から算出した各熱物性値と文献による推奨値との比較について示す。文献値は特に明記している場合を除いて日本冷凍協会 (JAR) の冷媒の熱物性値表 (R22 については文献⁰⁾, R114 については文献¹¹⁾) に基づいている。また、本報で示す図で

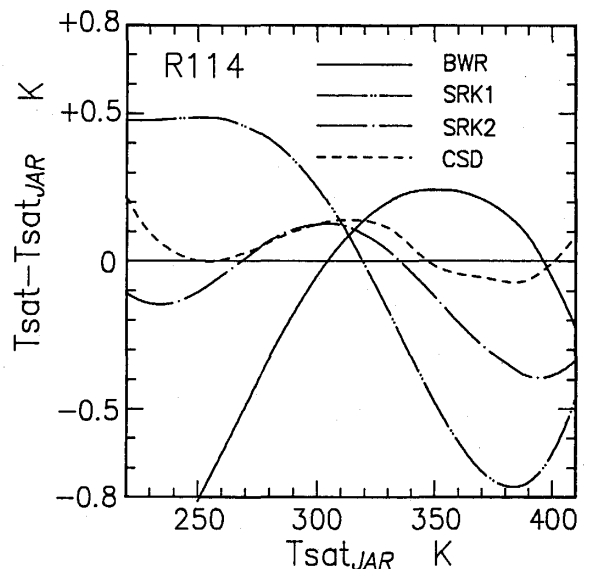
は一貫して BWR 式を実線、SRK1 式を二点鎖線、SRK2 式を一点鎖線、CSD 式を破線で示している。

図1 (a) および (b) は圧力を与えて算出した飽和温度と文献値との差を文献値による飽和温度に対して示したものであり、それぞれ R22 および R114 の場合である。低温域から臨界温度近く (R22 は $T_c=369.3$ K, R114 は $T_c=418.85$ K) まで広範囲にわたって比較的精度良く表しているのは SRK2 式と CSD 式であるが、冷媒の実用範囲として特に重要と思われる範



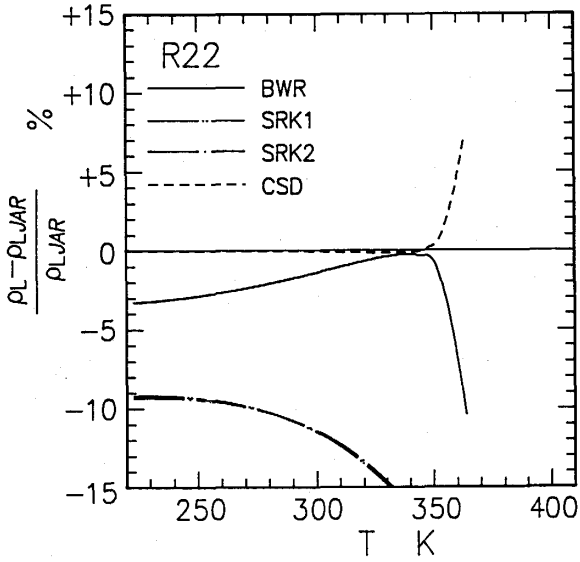
(a) R22

Fig. 1 Comparison of saturation temperature



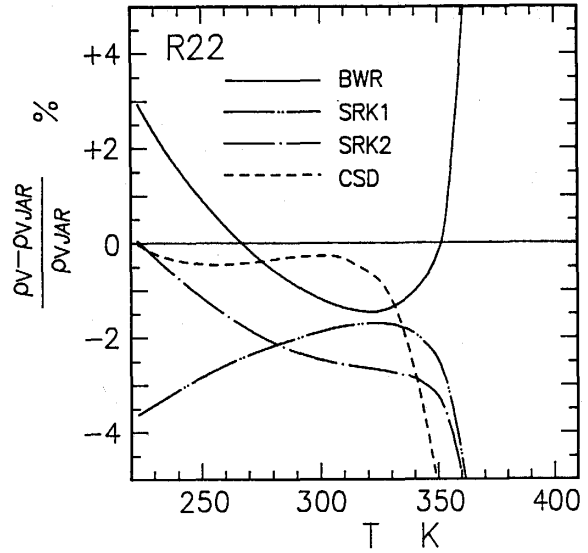
(b) R114

Fig. 1 Comparison of saturation temperature



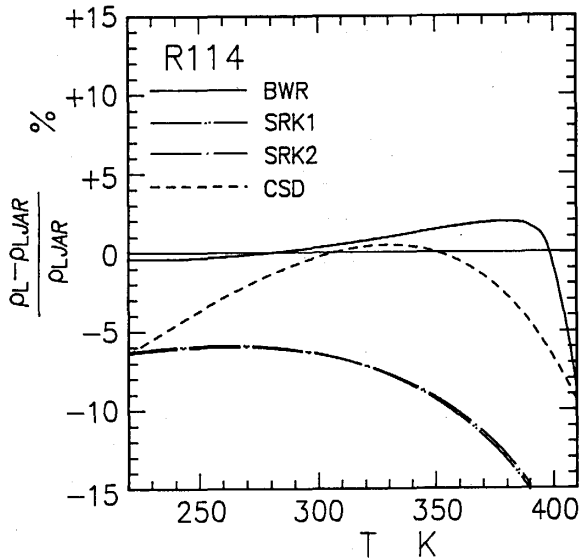
(a) R22

Fig. 2 Comparison of saturated liquid density



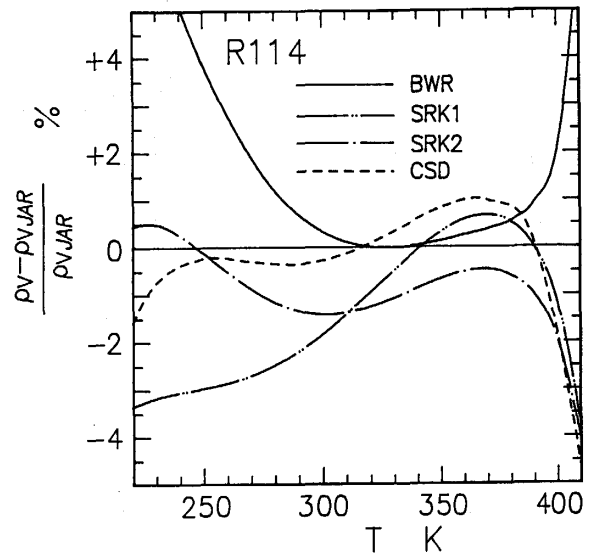
(a) R22

Fig. 3 Comparison of saturated vapor density



(b) R114

Fig. 2 Comparison of saturated liquid density



(b) R114

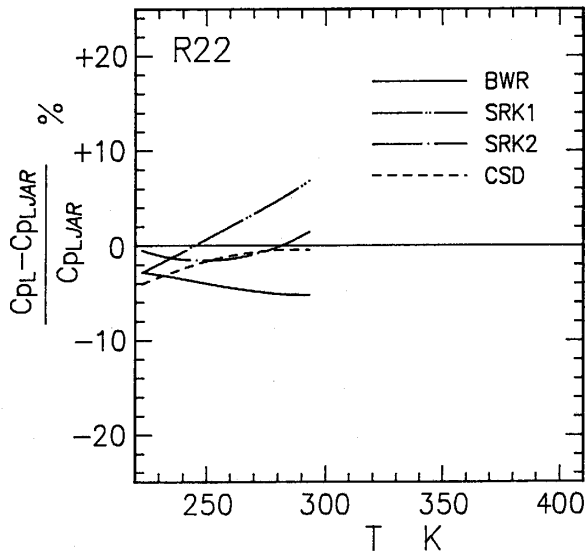
Fig. 3 Comparison of saturated vapor density

用 (R22 では 250~350K, R114 では 270~390K) 内では SRK1 式を除いていずれも $\pm 0.5\text{K}$ 以内の誤差で文献値と一致している。

図 2 (a), (b) は飽和液の密度の計算値を文献値と比較したものである。R22 の場合には CSD 式, R114 の場合には BWR 式の精度が特に良く, 両式はいずれの冷媒でも $\pm 3\%$ 以内の誤差で表している。SRK1 式および SRK2 式は飽和液密度を R22 では約 10% 以上, R114 では約 6% 以上小さく見積る。図 3 (a),

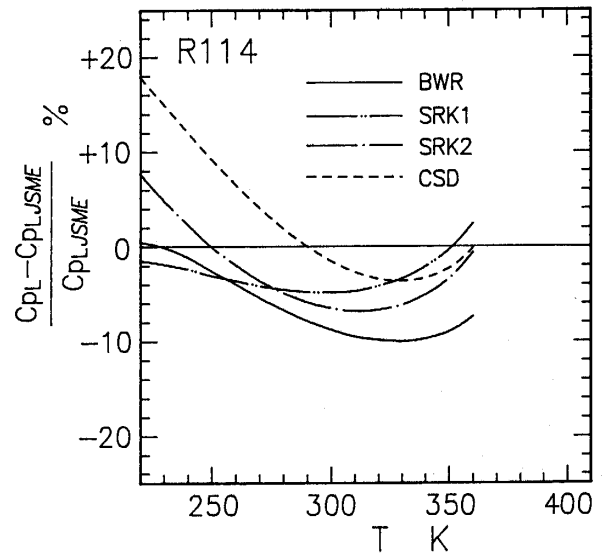
(b) は飽和蒸気の密度の比較を示しているが, いずれも CSD 式が優れている。BWR 式の場合, 上述の実用範囲内での誤差は $\pm 2\%$ 以内であるがその範囲をはずれると誤差が急激に大きくなる。

図 4 (a), (b) は飽和液の定圧比熱について比較したものである。また, 図 4 (c) に R114 について文献¹²⁾ のデータと比較した結果も示す。R22 の場合データが 300K までしかないが, その傾向から判断して 300K 以上になると SRK2 式の誤差が増大すると推



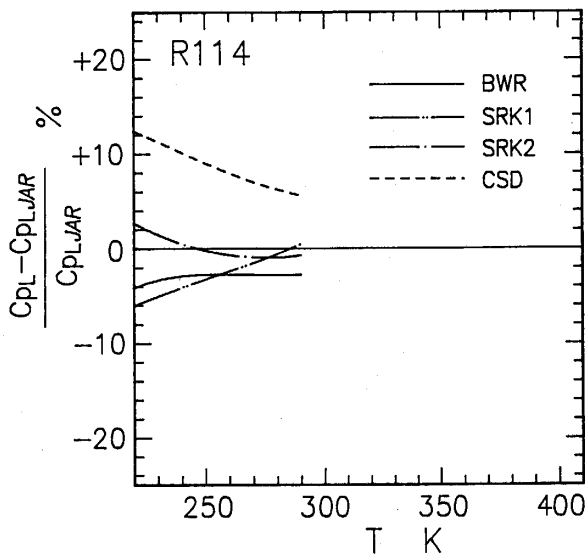
(a) R22

Fig. 4 Comparison of isobaric specific heat of saturated liquid



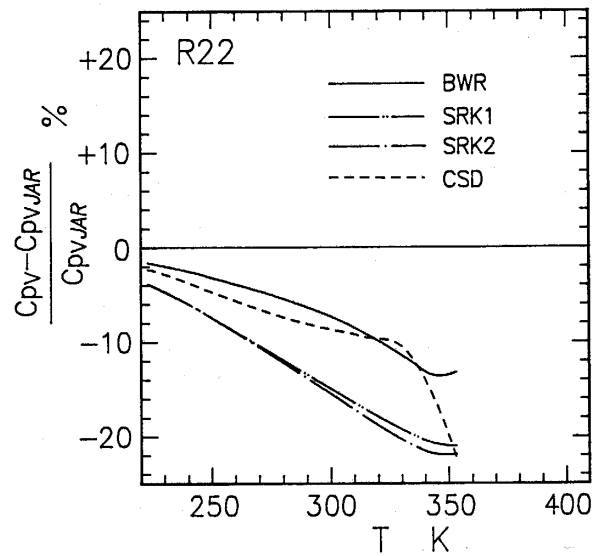
(c) R114 with JSME data

Fig. 4 Comparison of isobaric specific heat of saturated liquid



(b) R114

Fig. 4 Comparison of isobaric specific heat of saturated liquid



(a) R22

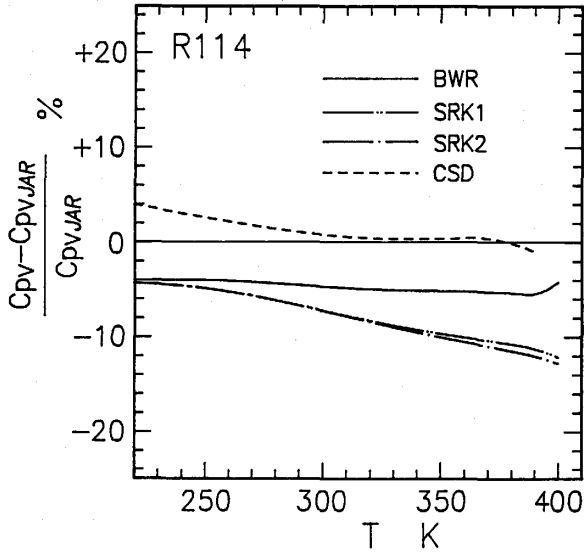
Fig. 5 Comparison of isobaric specific heat of saturated vapor

定される。R114 の場合には低温域で CSD 式の精度が悪いと思われるが、図 (b) と (c) の比較より文献による推奨値の信頼性に疑問がある。図 5 (a), (b) および (c) に飽和蒸気の定圧比熱について示す。図 4 (c) と同様、図 5 (c) は文献¹²⁾との比較を示す。R22 の場合、他の物性値に比べて全体的に誤差が大きく、特に SRK1 式と SRK2 式は文献値より約 20% 小さい値を見積る可能性がある。R114 の場合には文献¹¹⁾と

文献¹²⁾でデータに約 8% の差があるため、式の優劣に関する判断は困難である。

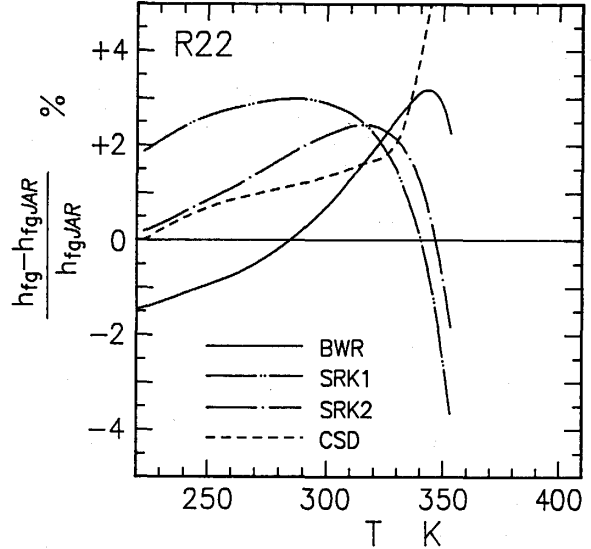
図 6 (a), (b) は蒸発潜熱の比較を示している。蒸発潜熱に関しては CSD 式が最も優れているが、他の式と文献値との偏差も高々約 2% である。

以上より、SRK1 式および SRK2 式は特に飽和液の密度および R22 飽和蒸気の定圧比熱に対する誤差がかなり大きいいため、単成分冷媒 R22 および R114 の



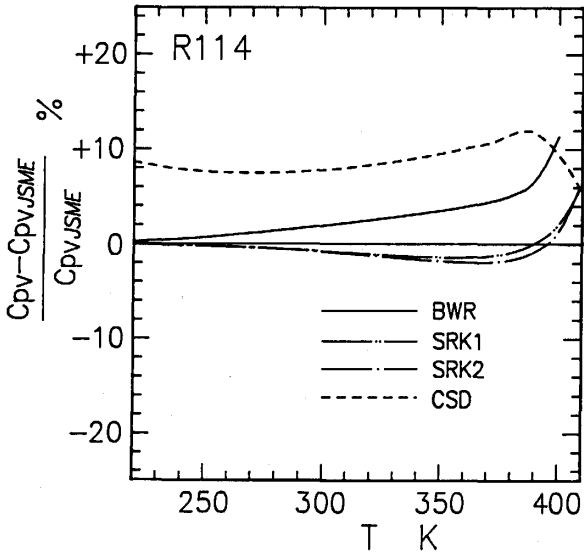
(b) R114

Fig. 5 Comparison of isobaric specific heat of saturated vapor



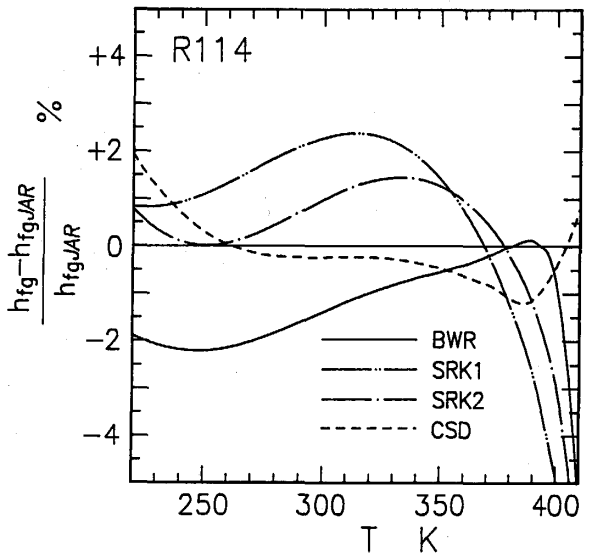
(a) R22

Fig. 6 Comparison of latent heat of vaporization



(c) R114 with JSME data

Fig. 5 Comparison of isobaric specific heat of saturated vapor

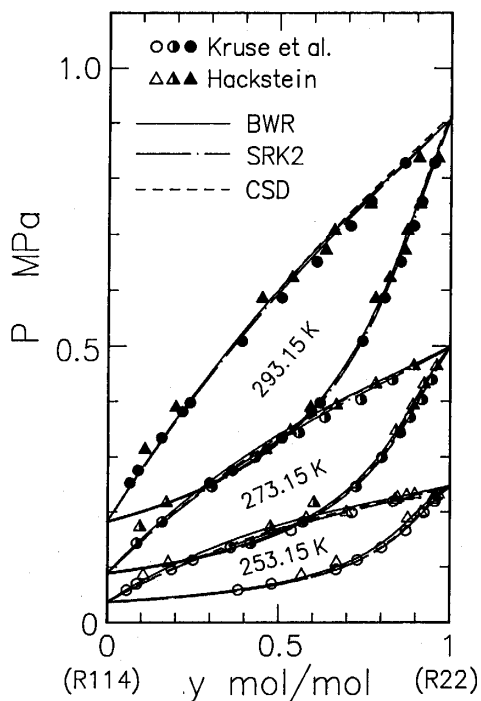


(b) R114

Fig. 6 Comparison of latent heat of vaporization

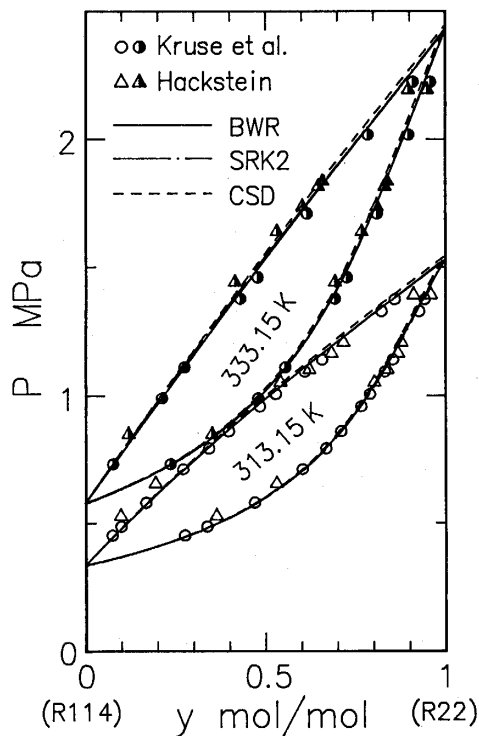
熱物性値の推算には CSD 式と BWR 式の方がやや優れていると考えられる。SRK 式は式 (3) ~ (5) に示すとおり定数の少ない簡単な式で van der Waals 式の引力項を修正した式である。これに対して CSD 式は式 (9) に示すように van der Waals 式の斥力項 (右辺第 1 項) を剛体球の状態式で置き換え、引力項も式 (11), (12) に示すように温度と物質に依存する関数としている。そして、各物質に対して六つもの

係数の最適値を求めているために比較的精度がよいと考えられる。一方、BWR 式は式 (1) に示すように 15 個の定数を有する複雑な式のため精度がよいと考えられる。ただし、BWR 式の場合、飽和温度および飽和蒸気密度の誤差が低温域および臨界温度近くで急に増大する可能性があるため注意を要する。これは状態方程式中の定数が臨界定数で一般化されており、各物質について任意に決めることができるのは偏心係数 ω



(a) Comparison with measured data of Kruse et al. and Hackstein

Fig. 7 Pressure versus composition equilibrium diagram



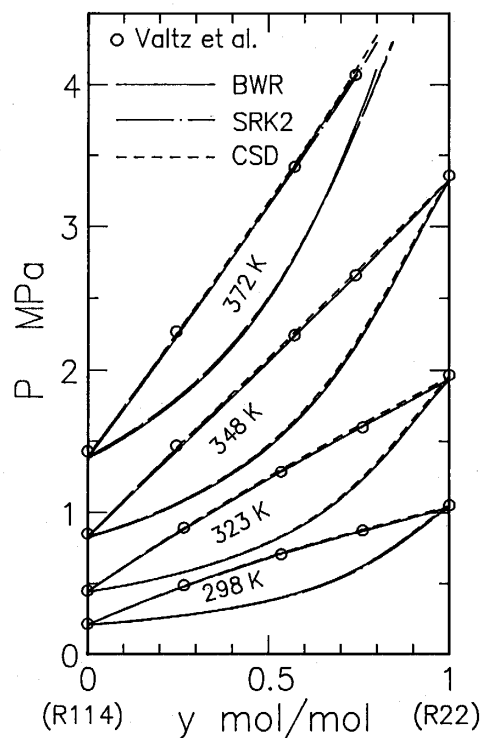
(b) Comparison with measured data of Kruse et al. and Hackstein

Fig. 7 Pressure versus composition equilibrium diagram

だけであることが原因と推測される。

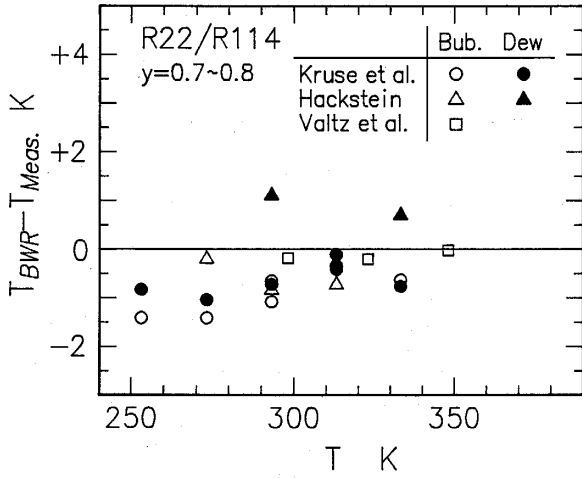
4. 混合冷媒の熱力学的性質

図7 (a) ~ (c) は一定温度条件下での気液平衡関係について各状態方程式と測定値とを比較したものである。図7 (a) および (b) は Kruse ら¹³⁾ と Hackstein¹⁴⁾ の測定値との比較を示すが、Hackstein のデータの方が Kruse らのデータよりやや高い圧力を示す。どちらの測定精度がよいかは不明であるが、状態方程式による算出値は両方のデータのほぼ中間の値を示している。BWR 式では低温 (253.15K) で他の式よりやや高い値を示し、CSD 式では高温 (333.15K) で R22 成分が多い場合の液相線 (沸点曲線) がやや高いが、この図からは状態式の優劣は判断できない。図7 (c) は Valtz ら¹⁵⁾ のデータとの比較を示すが、いずれの式もデータとの一致は良好である。気液平衡関係に関する測定は一般に一定温度条件下で行われるため通常は図7のような比較がなされているが、圧力を与えた場合の露点温度および沸点温度の推定精度は不明である。図8 (a) ~ (c) は図7に示した測定データに基づいて、組成と圧力の測定値を与えて BWR 式より



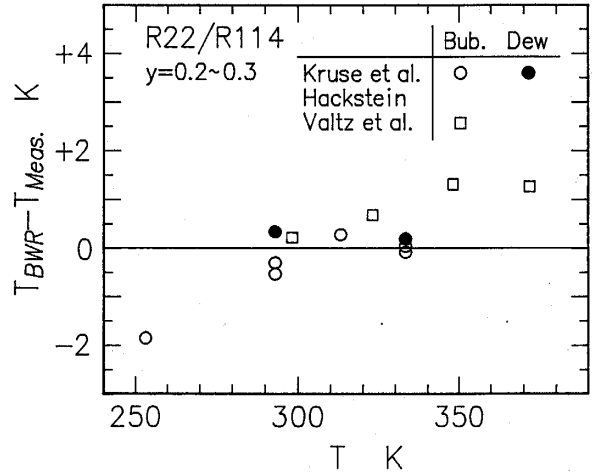
(c) Comparison with measured data of Valtz et al.

Fig. 7 Pressure versus composition equilibrium diagram



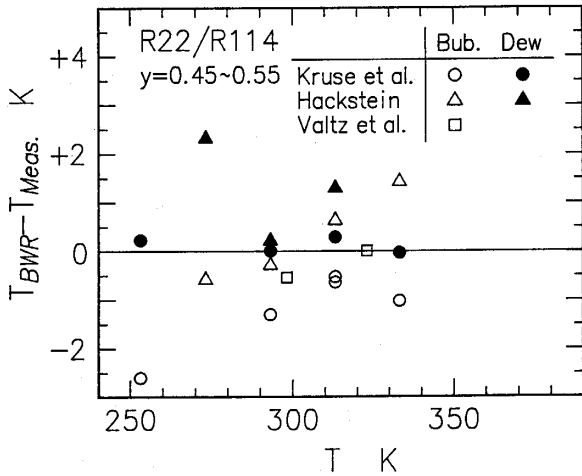
(a) $y \approx 0.75$

Fig. 8 Comparison between the BWR equation and measured data for bubble and dew point temperature



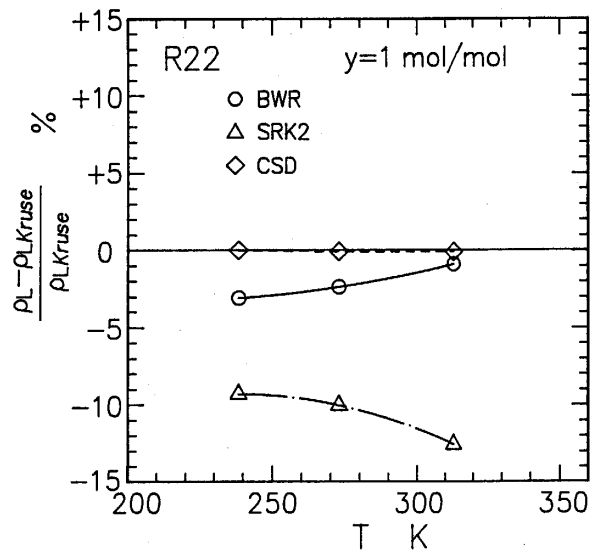
(c) $y \approx 0.25$

Fig. 8 Comparison between the BWR equation and measured data for bubble and dew point temperature



(b) $y \approx 0.5$

Fig. 8 Comparison between the BWR equation and measured data for bubble and dew point temperature



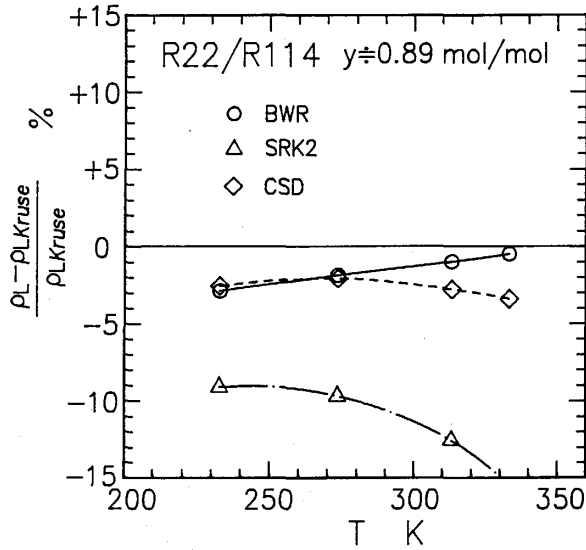
(a) $y=1.0$

Fig. 9 Comparison with saturated liquid density data of Kruse et al.

算出した露点温度および沸点温度と測定温度との差を測定温度に対して示したもので、図8 (a)は R22 のモル分率が0.7~0.8の場合、(b)は0.45~0.55の場合、(c)は0.2~0.3の場合である。図より各研究者の測定データにも最大 2K 程度の差がみられるが、BWR 式はほとんどのデータと約 1.5K 以内の誤差で一致している。図7および図8よりいずれの状態式を用いても気液平衡関係は比較的精度よく見積ることができると判断される。しかしながら、 $\pm 1.5K$ 程度の誤差を生

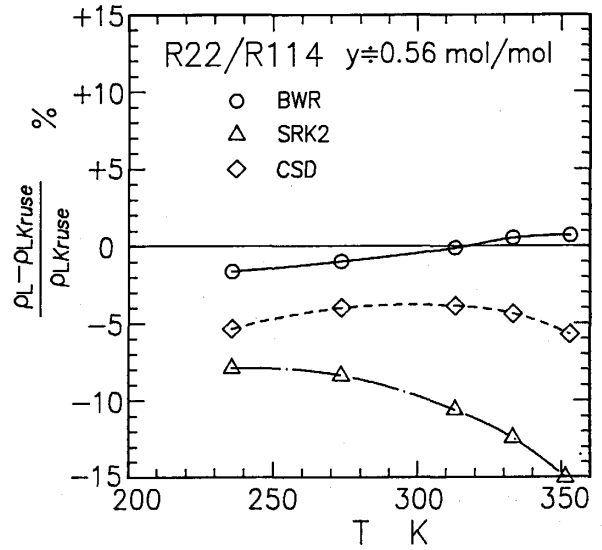
ずる可能性があり、温度差の小さい熱伝達の研究等に適用する場合には注意を要する。

図9 (a) ~ (f) は Kruse ら¹³⁾ の気液平衡線上の液(飽和液)の密度の測定値と各状態式との比較を示している。図中の線はデータを単に結んだものである。図9 (a)および (f) の単成分冷媒の結果は図2 (a)および (b)の結果とよく一致しており Kruse らの密度の測定値は上述の文献値とほとんど等しい。図9 (b) ~ (e) の混合冷媒ではいずれも BWR 式が優れており、



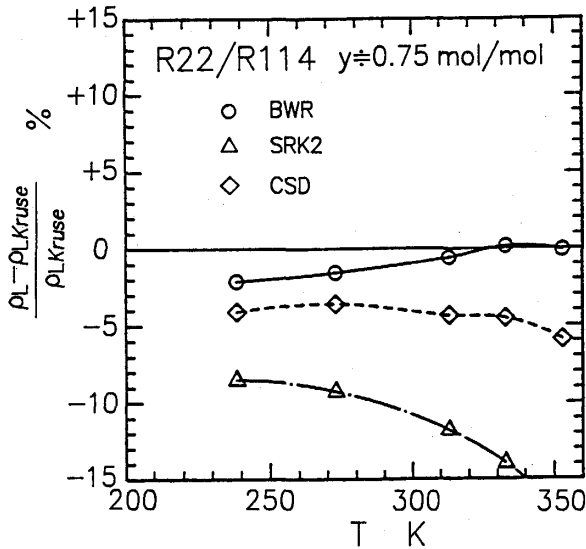
(b) $y \cong 0.89$

Fig. 9 Comparison with saturated liquid density data of Kruse et al.



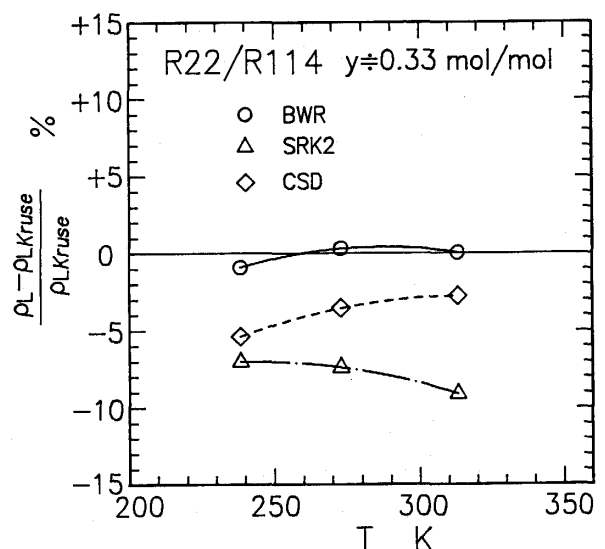
(d) $y \cong 0.56$

Fig. 9 Comparison with saturated liquid density data of Kruse et al.



(c) $y \cong 0.75$

Fig. 9 Comparison with saturated liquid density data of Kruse et al.

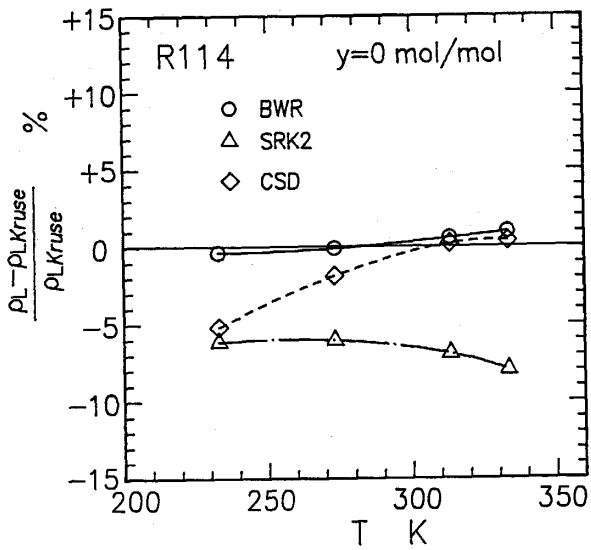


(e) $y \cong 0.33$

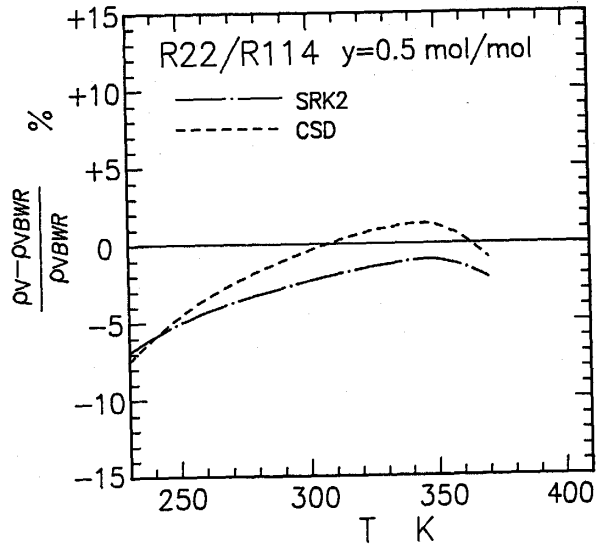
Fig. 9 Comparison with saturated liquid density data of Kruse et al.

BWR 式はすべての組成において3%以内の誤差で測定値と一致する。SRK2 式を用いると単成分冷媒の場合と同様、混合冷媒の飽和液の密度をかなり小さく見積ることになる。飽和蒸気の密度に関しては比較できる測定値がないため、SRK2 式および CSD 式から求めた値と BWR 式との比較を図10 (a)~(c) に示す。いずれの式による密度も $y=0.75$ の低温域を除いて約5%以内の差で一致する。

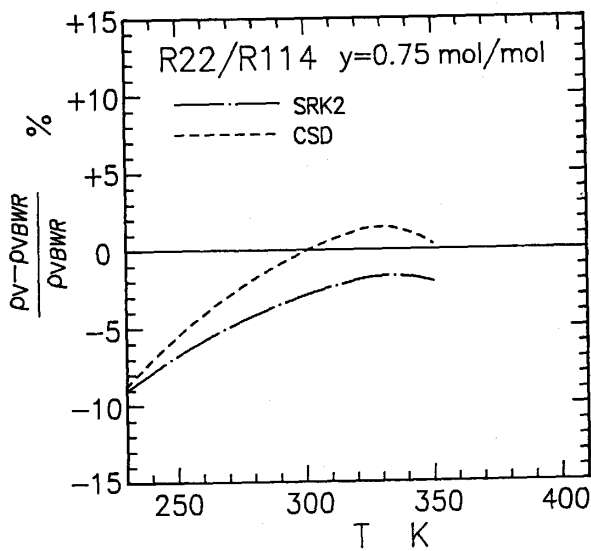
図11 (a)~(c) は図10と同様、飽和液の定圧比熱に関して BWR 式と他の2式を比較したものである。SRK2 式および CSD 式は実用的な条件下では5~15% BWR 式より高い値となる。図12 (a)~(c) は飽和蒸気の定圧比熱を示す。CSD 式は BWR 式より一般的に高くその差は R114 成分が多くなるほど大きくなる。しかし、その差は高々6%程度である。SRK2 式は逆に BWR 式より小さくなりその差は温度が高



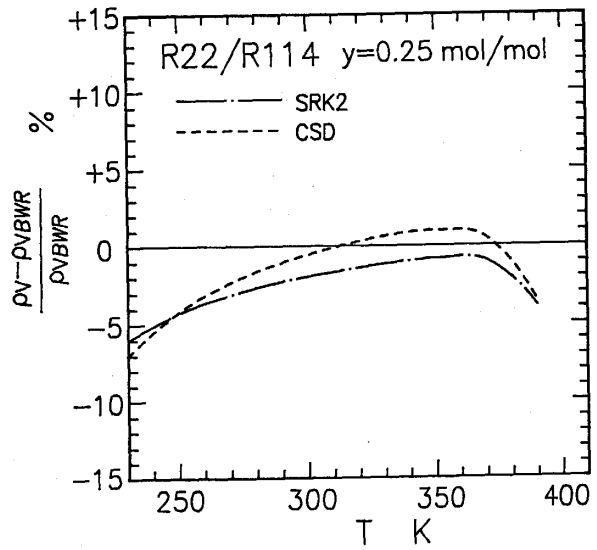
(f) $y=0.0$
Fig. 9 Comparison with saturated liquid density data of Kruse et al.



(b) $y=0.5$
Fig. 10 Comparison with saturated vapor density calculated by the BWR equation



(a) $y=0.75$
Fig. 10 Comparison with saturated vapor density calculated by the BWR equation

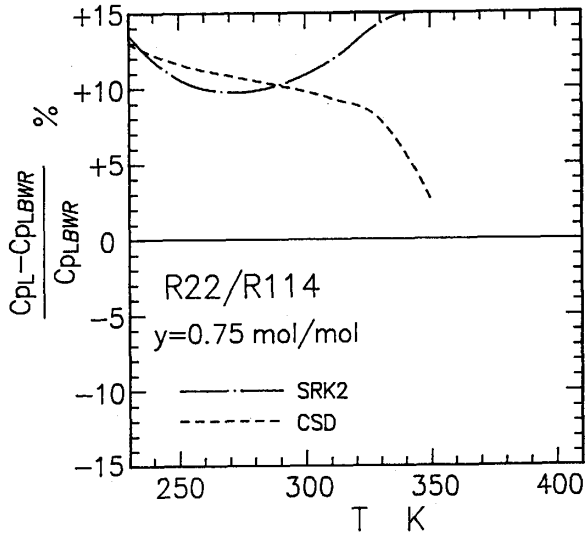


(c) $y=0.25$
Fig. 10 Comparison with saturated vapor density calculated by the BWR equation

くなるほど大きくなる。

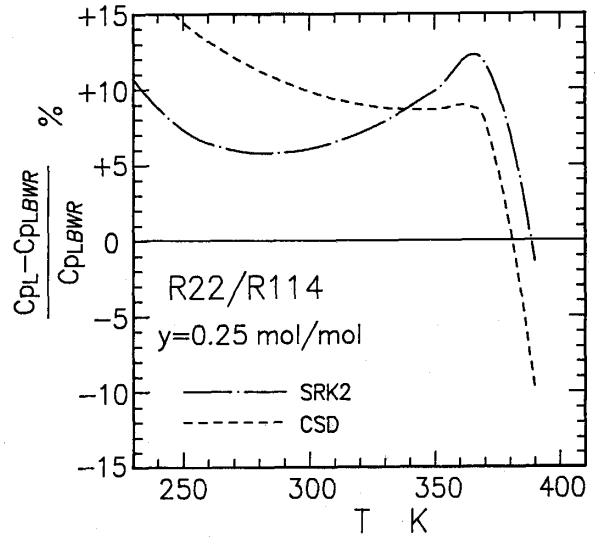
図13は温度が 300K の場合の定圧比熱を R22 の質量分率に対して示している。定圧比熱の値は図11および図12に示したように状態式によって異なるが、飽和液の定圧比熱 c_{pL} と組成の関係も式によってやや異なる傾向を示す。すなわち、SRK2式とCSD式が質

量分率に対してはほぼ直線的であるのに対して、BWR式は下に凸の曲線となる。図13の c_{pL} に関する点線は BWR 式による両単成分冷媒の値を直線で結んだものである。混合物の液の比熱は質量分率平均で推算される¹⁰⁾が、飽和混合液の場合、圧力および温度が混合液と等しい各成分物質の状態は R114 では圧縮液、



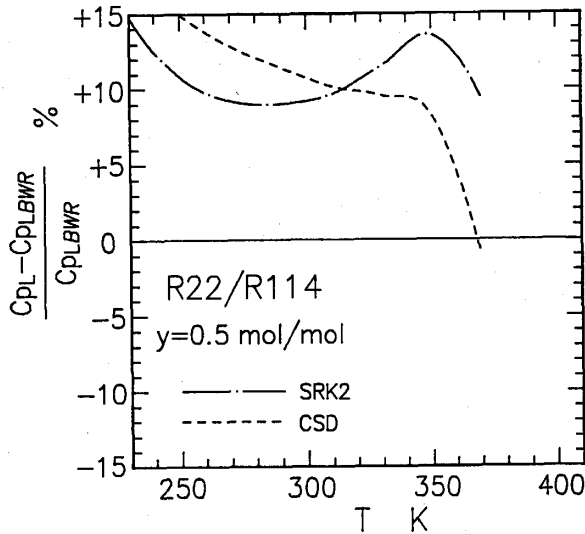
(a) $y=0.75$

Fig. 11 Comparison with isobaric specific heat of saturated liquid calculated by the BWR equation



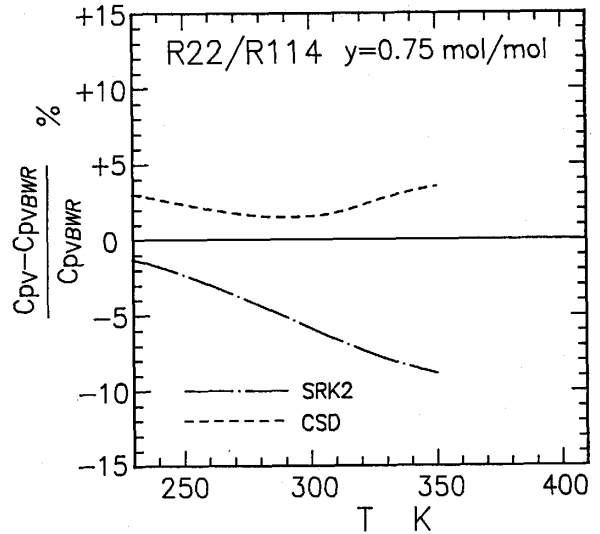
(c) $y=0.25$

Fig. 11 Comparison with isobaric specific heat of saturated liquid calculated by the BWR equation



(b) $y=0.5$

Fig. 11 Comparison with isobaric specific heat of saturated liquid calculated by the BWR equation



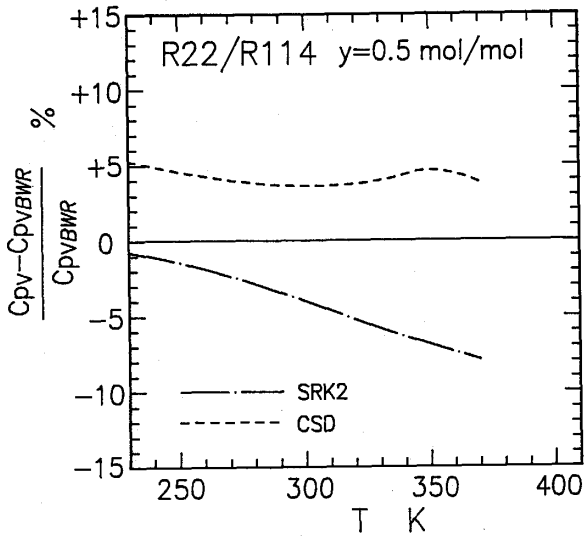
(a) $y=0.75$

Fig. 12 Comparison with isobaric specific heat of saturated vapor calculated by the BWR equation

R22 では過熱蒸気となる。したがって、便宜上 R22 には混合物と等しい温度の飽和液の比熱を用いることになる。また、圧縮液の比熱は温度の等しい飽和液とほとんど等しいため結局質量分率平均の値は図中の点線となる。BWR 式の場合、質量分率平均値との差は最大 5% 程度である。一方、飽和蒸気の定圧比熱 c_{pv} もやや下に凸の曲線となる。 c_{pv} に関する点線は、各

組成の混合蒸気と圧力が等しく温度が 300K の R22 過熱蒸気、および 300K の R114 飽和蒸気の定圧比熱に基づいた質量分率平均値である。その際、比熱は BWR 式より算出した。飽和液の場合と異なり点線の方が実線よりやや小さくなるがその差は最大で約 3% である。

図14は一定圧力下で平衡状態にある蒸気と液とのエ



(b) $y=0.5$

Fig. 12 Comparison with isobaric specific heat of saturated vapor calculated by the BWR equation

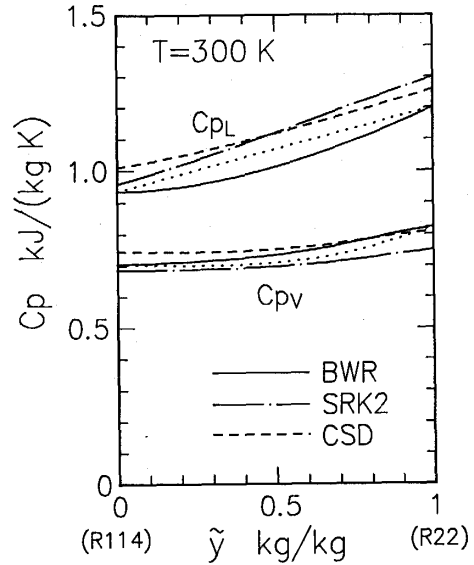
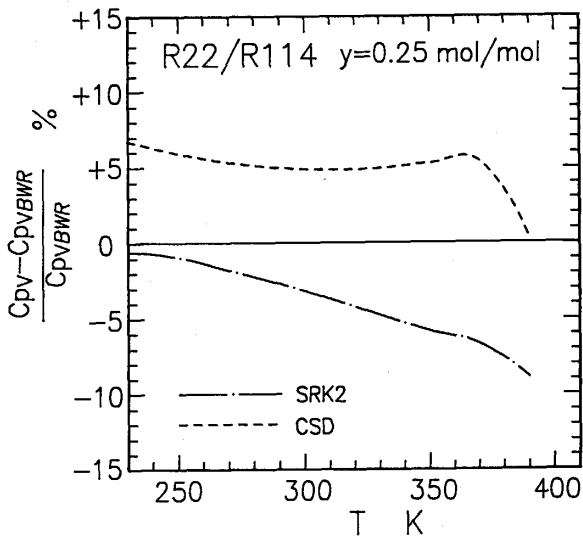


Fig. 13 Isobaric specific heat versus composition for constant temperature



(c) $y=0.25$

Fig. 12 Comparison with isobaric specific heat of saturated vapor calculated by the BWR equation

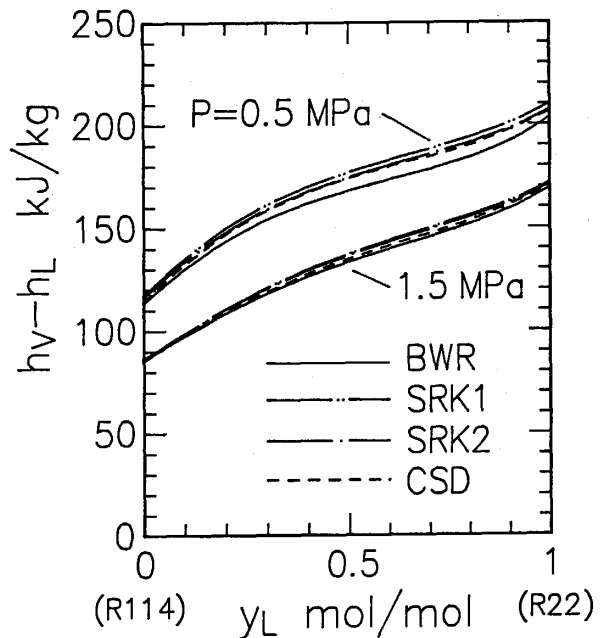


Fig. 14 Enthalpy difference between saturated vapor and liquid in the equilibrium state at constant pressure

ントルピ差を液の組成に対して示している。また、図15は同一圧力で組成が等しい蒸気と液のエンタルピ差を組成に対して示している。このエンタルピ差はヒートポンプ等の凝縮器の出入口のエンタルピ差に相当するものである。図14と図15は同じような特性を示している。図16は図15の0.5 MPaの結果をBWR式との

偏差で表している。BWR式に比べて他の式は大きい値を示すが、その差は最も大きいSRK1式の場合で約5%である。

R22/R114系混合冷媒の熱物性の測定データは気液平衡関係および飽和液の密度に関するものだけでありこれだけに基づいて状態方程式の優劣を判断するの

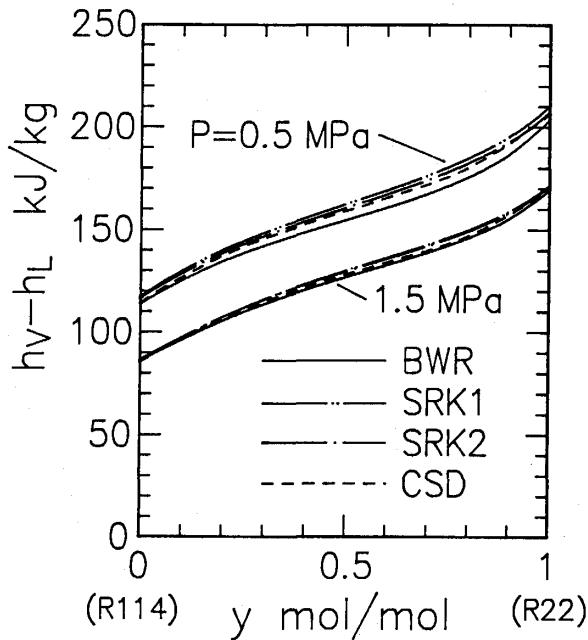


Fig. 15 Enthalpy difference between saturated vapor and liquid at constant pressure and the same composition

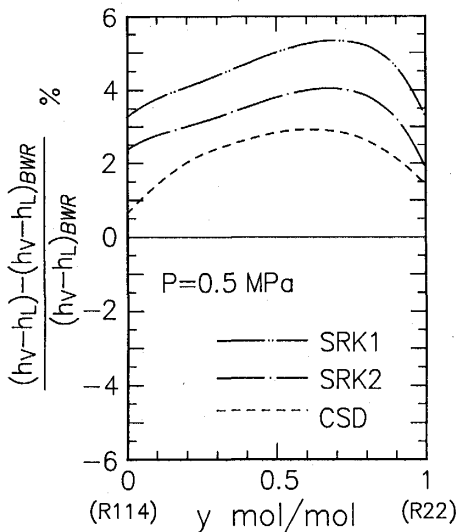


Fig. 16 Comparison with vapor-liquid enthalpy difference calculated by the BWR equation

は危険である。しかしながら、各成分冷媒の文献値との比較も考慮すると BWR 式と CSD 式が同程度に優れていると考えられる。また、図7~図16の結果より各状態式による物性値の相対関係が明らかになったため、今後、混合冷媒の他の熱物性の測定値が得られれば状態式の精度の比較が可能になる。

5. 結 論

BWR 式, SRK 式および CSD 式の3種類の状態方程式を用いて R22, R114 およびその混合冷媒の熱力学的性質を算出し, 測定値あるいは相互に比較を行った結果以下の結論を得た。

1. 単成分冷媒の文献値と比較すると, SRK 式は他の式に比べて飽和液の密度および R22 飽和蒸気の定圧比熱の誤差が大きい。
2. 単成分の場合, CSD 式は R114 低温域の飽和液の定圧比熱を除いて比較的精度がよい。
3. 単成分の場合, BWR 式も実用条件範囲内では文献値との一致が比較的よい。しかし, 飽和温度および飽和蒸気密度の誤差が低温域および臨界温度近くで急に増大する可能性があるので注意を要する。
4. 混合冷媒の気液平衡関係の推算にはいずれの式を用いてもよい。ただし, 測定値との偏差は $\pm 1.5\text{K}$ 程度と考えられるため, 温度差の小さい熱伝達の研究に適用する場合には注意を要する。
5. 混合冷媒の飽和液密度の測定値との一致は BWR 式が最もよい。
6. 以上より, R22/R114 系混合冷媒の熱力学的性質の推算には BWR 式および CSD 式が SRK 式よりやや優れていると推測される。

本研究にあたり, 機能物質科学研究所藤井哲教授および小山繁助教授に有益な助言をいただいた。また, いわき明星大学東之弘講師には CSD 式によるプログラムパッケージや気液平衡に関する資料をいただいた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) Nishiumi, H. and Saito, S., J. Chem. Eng. Japan, 8-5 (1975), 356.
- 2) Soave, G., Chem. Eng. Sci., 27 (1972), 1197.
- 3) Soave, G., Chem. Eng. Sci., 35 (1980), 1725.
- 4) Morrison, G. and McLinden, M. O., NBS Technical Note 1226 (1986).
- 5) RC-72 研究協力部会研究成果報告書 II, 日本機械学会 (1987).
- 6) 蒔田 董, 冷凍, 52-600 (1977), 890.
- 7) 高松 洋, 池上康之, 九州大学機能物質科学研究所報告, 4-1 (1990), 23.
- 8) 高松 洋, 池上康之, 九州大学機能物質科学研究所報告, 4-1 (1990), 39.

- 9) 東 之弘, 私信.
- 10) 冷媒熱物性値表 (R22 蒸気表), 日本冷凍協会, (1975).
- 11) 冷媒熱物性値表 (R114 蒸気表), 日本冷凍協会, (1986).
- 12) 流体の熱物性値集, 日本機械学会, (1983).
- 13) Kruse, H., Gerdsmeyer, K.-D., Küver, M. and Arnemann, M., Int. J. Refrig., 12-2 (1989), 62.
- 14) Hackstein, G., Dissertation, University of Dresden (1976).
- 15) Valtz, A, Laugier, S. and Richon, D., Int. J. Refrig., 9-5 (1986), 282.
- 16) 伝熱工学資料 (改訂第4版), 日本機械学会, (1986).