

BWR状態方程式による二成分混合流体の熱物性推算プログラムの開発

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/10.15017/6560>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告．4 (1), pp.23-37, 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：

BWR 状態方程式による二成分混合流体の 熱物性推算プログラムの開発

高 松 洋・池 上 康 之*

PROGRAM PACKAGE FOR THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF BINARY MIXTURES BY THE BWR EQUATION OF STATE

Hiroshi TAKAMATSU, Yasuyuki Ikegami

The present report describes a development of a program package for estimating thermophysical properties of binary mixtures by the BWR equation of state. For the convenient use for the study of heat transfer of mixtures, ten subroutine programs are developed in the present package. Also presented are the method for the determination of mixture enthalpy and entropy based on a reference state of each component fluid.

1. 緒 言

ヒートポンプおよび冷凍・空調機の性能向上およびオゾン層を破壊するといわれる CFC (フロン的一种) を使用しない冷凍・空調機を開発を目的として混合冷媒を作動媒体として用いるシステムの開発が行われている。そのため、システムの主要素機器である蒸発器、凝縮器内の熱伝達特性の研究、圧縮機や膨張弁の特性の研究、サイクル特性のシミュレーションの研究等が盛んに行われているが、特に伝熱研究やサイクル計算においては混合冷媒の熱物性値の正確な値が必要である。また、分離プロセスを伴う化学工業でも気液平衡関係の情報は不可欠であり、気液平衡の推算法についてのレビューもいくつかある (例えば文献¹⁾)。

推算法の基になる状態方程式について現在まで数多くの式が提案されているが、それらのうち一般的なものは van der Waals 型とベリアル展開型に区別される。van der Waals 型は式中の定数が少なく工業上よく利用されるが、液相の圧力-温度-体積の関係の

計算には誤差が多いといわれる²⁾。また、ベリアル展開型は物質定数が多いので定数決定には多くのデータが必要であるが、液相域まで適用できるといわれる²⁾。

本報では、ベリアル展開型に属する修正 BWR 状態方程式を用いたサブルーチンプログラムパッケージ“BWR-TAK”の開発について報告する。開発の目的は上述の混合冷媒の伝熱研究への利用であるので、気液平衡関係のみならず気相と液相の熱力学的性質をできるだけ正確に求めるため修正 BWR 式を用いる¹⁾²⁾ こととし、また、気液平衡状態を独立変数 (圧力、温度、組成) のどの組合せでも求められるようなサブルーチンパッケージとした。

記 号

c_p	: 定圧モル比熱	[atm·l/(mol·K)]
\bar{c}_p°	: 理想気体の定圧比熱	[kJ/(kg·K)]
f	: フガシティ	[atm]
h	: モルエンタルピー	[atm·l/mol]
k_{ij}	: 異種分子間相互作用パラメータ	[—]
M	: 分子量	[—]
n	: モル数	[mol]

受理日 平成元年 9月29日

* 九州大学大学院総合理工学研究科

BWR 状態方程式による熱物性推算プログラム

P	: 圧力	[atm]
R	: 一般ガス定数	[atm·l/(mol·K)]
s	: モルエントロピ	[atm·l/(mol·K)]
T	: 温度	[K]
u	: モル内部エネルギー	[atm·l/mol]
V	: 体積	[l]
v	: モル容積	[l/mol]
y	: モル分率	[—]
ρ	: モル密度	[mol/l]
ω	: 偏心係数	[—]

上付添字

○ : 理想気体状態

下付添字

1	: 成分 1
2	: 成分 2
C	: 臨界値
i	: 成分 i
j	: 成分 j
L	: 液
m	: 混合物
ref	: 基準状態
V	: 蒸気

$$\begin{aligned}
 B_0 &= (0.443690 + 0.115449\omega) / \rho_c \\
 A_0 &= (1.28438 - 0.920731\omega) RT_c / \rho_c \\
 C_0 &= (0.356306 + 1.70871\omega) RT_c^3 / \rho_c \\
 D_0 &= (0.0307452 + 0.179433\omega) RT_c^4 / \rho_c \\
 E_0 &= [0.006450 - 0.022143\omega \exp(-3.8\omega)] \\
 &\quad \times RT_c^5 / \rho_c \\
 b &= (0.528629 + 0.349261\omega) / \rho_c^2 \\
 a &= (0.484011 + 0.754130\omega) RT_c / \rho_c^2 \\
 d &= (0.0732828 + 0.463492\omega) RT_c^2 / \rho_c^2 \\
 \alpha &= (0.0705233 - 0.044448\omega) / \rho_c^3 \\
 c &= (0.504087 + 1.32245\omega) RT_c^3 / \rho_c^2 \\
 r &= (0.544979 - 0.270896\omega) / \rho_c^2 \\
 e &= [4.65593 \times 10^{-3} - 3.07393 \times 10^{-2}\omega \\
 &\quad + 5.58125 \times 10^{-2}\omega^2 - 3.40721 \times 10^{-3} \\
 &\quad \times \exp(-7.72753\omega - 45.3152\omega^2)] RT_c^5 / \rho_c^2 \\
 f &= [0.697 \times 10^{-13} + 8.08 \times 10^{-13}\omega \\
 &\quad - 16.0 \times 10^{-13}\omega^2 - 0.363078 \times 10^{-13} \\
 &\quad \times \exp(30.9009\omega - 283.680\omega^2)] RT_c^{24} / \rho_c^2 \\
 g &= [2.20 \times 10^{-5} - 1.065 \times 10^{-4}\omega \\
 &\quad + 1.09 \times 10^{-5} \exp(-26.024\omega)] RT_c^9 / \rho_c^2 \\
 h &= [-2.40 \times 10^{-11} + 11.8 \times 10^{-11}\omega \\
 &\quad - 2.05 \times 10^{-11} \exp(-21.52\omega)] RT_c^{18} / \rho_c^2
 \end{aligned} \tag{2}$$

2. BWR 状態方程式による熱力学的性質の推算

2.1 BWR 状態方程式

本プログラムでは、気液両相に状態式を適用する方法を採用し、Nishiumi-Saito³⁾ によって提案された以下の一般化修正 BWR 状態方程式を適用した。

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

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 個の定数は以下のように臨界温度 T_c (K), 臨界密度 ρ_c (mol/l) および偏心係数 ω で一般化されている。

式 (1) を混合流体に適用するためには式 (2) に対する混合則が必要である。BWR 式の混合則はベリアル状態式に対応させて経験的に導出されたものであり次のようになる²⁾。第 2 ベリアル係数に対応する項は

$$\begin{aligned}
 A_{0m} &= \sum_i \sum_j y_i y_j A_{0ij} \\
 B_{0m} &= \sum_i \sum_j y_i y_j B_{0ij} \\
 C_{0m} &= \sum_i \sum_j y_i y_j C_{0ij} \\
 D_{0m} &= \sum_i \sum_j y_i y_j D_{0ij} \\
 E_{0m} &= \sum_i \sum_j y_i y_j E_{0ij}
 \end{aligned} \tag{3}$$

第 3 ベリアル係数に対応する項は

$$\begin{aligned}
 a_m &= (\sum_i y_i a_i^{1/3})^3 \\
 b_m &= (\sum_i y_i b_i^{1/3})^3 \\
 c_m &= (\sum_i y_i c_i^{1/3})^3 \\
 d_m &= (\sum_i y_i d_i^{1/3})^3 \\
 e_m &= (\sum_i y_i e_i^{1/3})^3 \\
 f_m &= (\sum_i y_i f_i^{1/3})^3
 \end{aligned} \tag{4}$$

このほかの係数は

$$\begin{aligned} \alpha_m &= (\sum_i y_i \alpha_i^{1/3})^3 \\ r_m &= (\sum_i y_i r_i^{1/2})^2 \\ g_m &= \sum_i y_i g_i \\ h_m &= \sum_i y_i h_i \end{aligned} \quad (5)$$

ここに、添字 m は混合物、添字 i は成分 i を表し、式 (4) および (5) の $\alpha_i \sim h_i$ は式 (2) に成分 i の臨界温度 T_{ci} 、臨界密度 ρ_{ci} および偏心係数 ω_i を代入して求める。式 (3) の $A_{0ij} \sim E_{0ij}$ は次式に示す平均則を式 (2) の T_c 、 ρ_c および ω の代わりに代入して得られる。

$$\begin{aligned} v_{cij} &= \frac{1}{\rho_{cij}} = \left(\frac{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \\ T_{cij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \\ \omega_{ij} &= \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \end{aligned} \quad (6)$$

ここに、 k_{ij} は異種分子間相互作用パラメータである。以上のようにして求めた 15 個の定数 $A_{0m} \sim h_m$ を式 (1) の $A_0 \sim h$ に用いると混合流体の状態方程式となる。したがって、状態方程式 (1) は各成分の臨界定数 T_c 、 ρ_c 、偏心係数 ω および異種分子間相互作用パラメータ k_{ij} を与えると決定される。偏心係数は分子の球形分子からの偏倚を表すもので、種々の物質について値が求められている²⁾⁴⁾。 k_{ij} は混合流体の実測値から決定されるパラメータで、Saito-Nishiumi⁵⁾ は炭化水素系の混合物に対して臨界比容積を用いた相関式を提案している。しかし、十分な気液平衡データが入手できる場合には直接実測データから k_{ij} を求めたほうがよい。

2.2 フガシテ

式 (1) を用いると気液平衡状態を決定するのに必要なフガシテ f_i は次式で与えられる²⁾。

$$\begin{aligned} &RT \ln \left(\frac{f_i}{y_i} \right) \\ &= RT \ln (RT\rho) \\ &+ 2\rho \sum_j y_j (B_{0ij} RT - A_{0ij} \\ &- \frac{C_{0ij}}{T^2} + \frac{D_{0ij}}{T^3} - \frac{E_{0ij}}{T^4}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{3}{2} \rho^2 [RT(b_m^2 b_i)^{1/3} - (a_m^2 a_i)^{1/3} \\ &- \frac{(d_m^2 d_i)^{1/3}}{T} - \frac{(e_m^2 e_i)^{1/3}}{T^4} - \frac{(f_m^2 f_i)^{1/3}}{T^{23}}] \\ &+ \frac{3}{5} \rho^5 \left[\alpha_m \left\{ (a_m^2 a_i)^{1/3} + \frac{(d_m^2 d_i)^{1/3}}{T} \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{(e_m^2 e_i)^{1/3}}{T^4} + \frac{(f_m^2 f_i)^{1/3}}{T^{23}} \right\} \right. \\ &\left. + (\alpha_m^2 \alpha_i)^{1/3} \left(a_m + \frac{d_m}{T} + \frac{e_m}{T^4} + \frac{f_m}{T^{23}} \right) \right] \\ &+ \rho^2 \left[\frac{3(c_m^2 c_i)^{1/3}}{T^2} + \frac{g_i + 2g_m}{T^8} + \frac{h_i + 2h_m}{T^{17}} \right] \\ &\times \left[\frac{1}{r_m \rho^2} - \left(\frac{1}{r_m \rho^2} + \frac{1}{2} \right) \exp(-r_m \rho^2) \right] \\ &- 2 \left(\frac{c_m}{T^2} + \frac{g_m}{T^8} + \frac{h_m}{T^{17}} \right) \frac{r_i^{1/2}}{r_m^{3/2}} \\ &\times [1 - (1 + r_m \rho^2 + \frac{1}{2} r_m^2 \rho^4) \exp(-r_m \rho^2)] \end{aligned} \quad (7)$$

ここに、添字 m は混合物を表す。

2.3 エンタルピ偏倚

実在流体のエンタルピと理想気体のエンタルピ差すなわちエンタルピ偏倚は式 (1) を用いると次式で求められる (付録参照)。

$$\begin{aligned} &h - h^0 \\ &= (B_0 RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4}) \rho \\ &+ (bRT - \frac{3}{2} a - \frac{2d}{T} - \frac{7e}{2T^4} - \frac{13f}{T^{23}}) \rho^2 \\ &+ \alpha \left(\frac{6}{5} a + \frac{7d}{5T} + \frac{2e}{T^4} + \frac{29f}{5T^{23}} \right) \rho^5 \\ &+ \frac{c}{r T^2} \left[3 - \left(3 + \frac{r \rho^2}{2} - r^2 \rho^4 \right) \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-r \rho^2) \right] \\ &+ \frac{g}{r T^8} \left[9 - \left(9 + \frac{7r \rho^2}{2} - r^2 \rho^4 \right) \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-r \rho^2) \right] \\ &+ \frac{h}{r T^{17}} \left[18 - \left(18 + 8r \rho^2 - r^2 \rho^4 \right) \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-r \rho^2) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

ここに、 h は圧力 P 、温度 T 、密度 ρ 、成分 1 のモル分率 y の混合流体のエンタルピ、 h^0 は温度 T の理想

気体状態のエンタルピである。

2.4 エントロピ偏倚

実在流体のエントロピと理想気体のエントロピ差すなわちエントロピ偏倚は式(1)を用いると次式で求められる(付録参照)。

$$\begin{aligned}
 s-s^{\circ} &= -(B_0 R + \frac{2C_0}{T^3} - \frac{3D_0}{T^4} + \frac{4E_0}{T^5}) \rho \\
 &\quad - (bR + \frac{d}{T^2} + \frac{4e}{T^5} - \frac{23f}{T^{24}}) \frac{\rho^2}{2} \\
 &\quad + \alpha (\frac{d}{T^2} + \frac{4e}{T^5} + \frac{23f}{T^{24}}) \frac{\rho^5}{5} \\
 &\quad + (\frac{2c}{T^2} + \frac{8g}{T^9} + \frac{17h}{T^{18}}) \frac{1}{r} \\
 &\quad \times [1 - (1 + \frac{r\rho^2}{2}) \exp(-r\rho^2)] \\
 &\quad + R \ln \frac{P_0}{\rho RT} \quad (9)
 \end{aligned}$$

ここに, s は圧力 P , 温度 T , 密度 ρ , 成分 1 のモル分率 y の混合流体のエントロピ, s° は圧力 P_0 , 温度 T の理想気体状態のエントロピである。 P_0 は基準の圧力であり, 任意に決定してよい。

2.5 定圧比熱

実在流体と理想気体の比熱の差は次式で算出できる³⁾。

$$\begin{aligned}
 c_p - c_p^{\circ} &= (\frac{\partial(h-h^{\circ})}{\partial T})_{\rho} \\
 &\quad - (\frac{\partial(h-h^{\circ})}{\partial \rho})_{T} r (\frac{\partial P}{\partial T})_{\rho} / (\frac{\partial P}{\partial \rho})_{T} \quad (10)
 \end{aligned}$$

ここに,

$$\begin{aligned}
 (\frac{\partial(h-h^{\circ})}{\partial T})_{\rho} &= (B_0 R + \frac{8C_0}{T^3} - \frac{15D_0}{T^4} + \frac{24E_0}{T^5}) \rho \\
 &\quad + (bR + \frac{2d}{T^2} + \frac{14e}{T^5} + \frac{299f}{T^{24}}) \rho^2 \\
 &\quad + \alpha (-\frac{7d}{5T^2} - \frac{8e}{T^5} - \frac{667f}{5T^{24}}) \rho^5
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{2c}{r T^3} [3 - (3 + \frac{r\rho^2}{2} - r^2 \rho^4) \\
 & \quad \times \exp(-r\rho^2)] \\
 & - \frac{8g}{r T^9} [9 - (9 + \frac{7r\rho^2}{2} - r^2 \rho^4) \\
 & \quad \times \exp(-r\rho^2)] \\
 & - \frac{17h}{r T^{18}} [18 - (18 + 8r\rho^2 - r^2 \rho^4) \\
 & \quad \times \exp(-r\rho^2)] \quad (11) \\
 & (\frac{\partial(h-h^{\circ})}{\partial \rho})_{T} \\
 & = (B_0 R T - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4}) \\
 & \quad + 2(bRT - \frac{3}{2}a - \frac{2d}{T} - \frac{7e}{2T^4} - \frac{13f}{T^{23}}) \rho \\
 & \quad + 5\alpha (\frac{6}{5}a + \frac{7d}{5T} + \frac{2e}{T^4} + \frac{29f}{5T^{23}}) \rho^4 \\
 & \quad + \frac{2c}{T^2} (\frac{5}{2} + \frac{5r\rho^2}{2} - r^2 \rho^4) \rho \exp(-r\rho^2) \\
 & \quad + \frac{2g}{T^8} (\frac{11}{2} + \frac{11r\rho^2}{2} - r^2 \rho^4) \rho \exp(-r\rho^2) \\
 & \quad + \frac{2h}{T^{17}} (10 + 10r\rho^2 - r^2 \rho^4) \rho \exp(-r\rho^2) \quad (12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\frac{\partial P}{\partial T})_{\rho} &= R\rho + (B_0 R + \frac{2C_0}{T^3} - \frac{3D_0}{T^4} + \frac{4E_0}{T^5}) \rho^2 \\
 &\quad + (bR + \frac{d}{T^2} + \frac{4e}{T^5} + \frac{23f}{T^{24}}) \rho^3 \\
 &\quad + \alpha (-\frac{d}{T^2} - \frac{4e}{T^5} - \frac{23f}{T^{24}}) \rho^6 \\
 &\quad + (-\frac{2c}{T^3} - \frac{8g}{T^9} - \frac{17h}{T^{18}}) \rho^3 (1 + r\rho^2) \\
 &\quad \times \exp(-r\rho^2) \quad (13)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\frac{\partial P}{\partial \rho})_{T} &= RT \\
 &\quad + 2(B_0 R T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}) \rho \\
 &\quad + 3(bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}}) \rho^2
 \end{aligned}$$

$$+6\alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^5$$

$$+ \left(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) (3+3r\rho^2 - 2r^2\rho^4)$$

$$\times \rho^2 \exp(-r\rho^2) \quad (14)$$

また、理想気体の定圧比熱 \bar{c}_p° (kJ/(kg·K)) は次式より算出する⁶⁾。

$$\bar{c}_p^\circ = \frac{c_1}{T^2} + \frac{c_2}{T} + c_3 + c_4 T + c_5 T^2 + c_6 T^3 \quad (15)$$

種々の物質の \bar{c}_p° は文献⁶⁾ のほか文献⁴⁾ 等にも表として掲載されている。

3. 気液平衡状態の決定

気液平衡の条件は次式が成立することである。

$$T_L = T_V = T$$

$$P_L = P_V = P$$

$$f_{1L} = f_{1V}$$

$$f_{2L} = f_{2V} \quad (16)$$

また、気液両相の組成は定義より

$$y_{1L} + y_{2L} = 1$$

$$y_{1V} + y_{2V} = 1 \quad (17)$$

ここに、添字 L および V はそれぞれ液相および気相を表す。式 (16) の関係関数の形に書き直すと次のようになる。

$$P = P(T, \rho_L, y_{1L}, y_{2L})$$

$$= P(T, \rho_V, y_{1V}, y_{2V})$$

$$f_1(T, \rho_L, y_{1L}, y_{2L})$$

$$= f_1(T, \rho_V, y_{1V}, y_{2V})$$

$$f_2(T, \rho_L, y_{1L}, y_{2L})$$

$$= f_2(T, \rho_V, y_{1V}, y_{2V}) \quad (18)$$

P および f_1, f_2 は関数を意味しそれぞれ式 (1) および式 (7) で与えられる。以上より平衡状態は式 (17) および式 (18) の六つの方程式により規定され、変数は $T, P, \rho_L, \rho_V, y_{1L}, y_{2L}, y_{1V}, y_{2V}$ の八つである。したがって、二つの独立変数を与えて式 (17) と式 (18) を連立して解けばよい。本プログラムでは二つの独立変数の組合せ (P, T), (P, y_L), (P, y_V), (T, y_L) および (T, y_V) の5通りに対して平衡状態を求めるサブルーチンを用意した。

4. エンタルピの基準

4.1 成分物質を基準とする方法

式 (8) は実在流体と理想気体のエンタルピ差のみを与え、実際にエンタルピを算出するためには理想気体のエンタルピとエンタルピの基準を規定する必要がある。温度 T , 圧力 P , 密度 ρ , 成分1のモル分率 y の混合物のエンタルピ h_m は次のように書き直せる。ただし、記号 $\langle \rangle$ はそれぞれの状態を表す。

$$h_m \langle T, P, \rho, y \rangle$$

$$= h_m \langle T, P, \rho, y \rangle - h_m^\circ \langle T, y \rangle$$

$$+ \underbrace{h_m^\circ \langle T, y \rangle - y h_1^\circ \langle T \rangle - (1-y) h_2^\circ \langle T \rangle}_{\text{①}}$$

$$+ \underbrace{y [h_1^\circ \langle T \rangle - h_1^\circ \langle T_{1ref} \rangle]}_{\text{②}}$$

$$- \underbrace{(h_1 \langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle - h_1^\circ \langle T_{1ref} \rangle)}_{\text{③}}$$

$$+ \underbrace{(1-y) [h_2^\circ \langle T \rangle - h_2^\circ \langle T_{2ref} \rangle]}_{\text{④}}$$

$$- \underbrace{(h_2 \langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle - h_2^\circ \langle T_{2ref} \rangle)}_{\text{⑤}}$$

$$+ \underbrace{y h_1 \langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle}_{\text{⑥}}$$

$$+ \underbrace{(1-y) h_2 \langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle}_{\text{⑦}} \quad (19)$$

上式の下線①、④および⑥の部分は式 (8) より算出される。下線②の部分は理想気体であるので0、下線③および⑤の部分は理想気体の比熱を温度で積分することにより求められる。下線⑦および⑧の $h_1 \langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle$ および $h_2 \langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle$ は任意に定めることができるエンタルピの基準である。したがって、式 (19) は次式となる。

$$h_m \langle T, P, \rho, y \rangle$$

$$= h_m(T, \rho)$$

$$+ y \left[\int_{T_{1ref}}^T c_{p1}^\circ dT - h_1(T_{1ref}, \rho_{1ref}) \right]$$

$$+ (1-y) \left[\int_{T_{2ref}}^T c_{p2}^\circ dT - h_2(T_{2ref}, \rho_{2ref}) \right]$$

$$+ y h_{1ref} + (1-y) h_{2ref} \quad (20)$$

ここに、 h_m, h_1 および h_2 は式 (8) で表される関数である。 c_{p1}° および c_{p2}° はそれぞれ成分1と2の理想気体のモル比熱、 h_{1ref} および h_{2ref} は各成分物質の基準状態におけるエンタルピ $h_1 \langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle$ および $h_2 \langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle$ をそれぞれ表している。図1に式 (20) を図解して示す。本プログラムでは各成分物質の 0°C の飽和液を基準としそのエンタルピを 200 kJ/kg とした。式 (20) は Morrison-McLinden⁷⁾ のエンタルピの算出方法と同

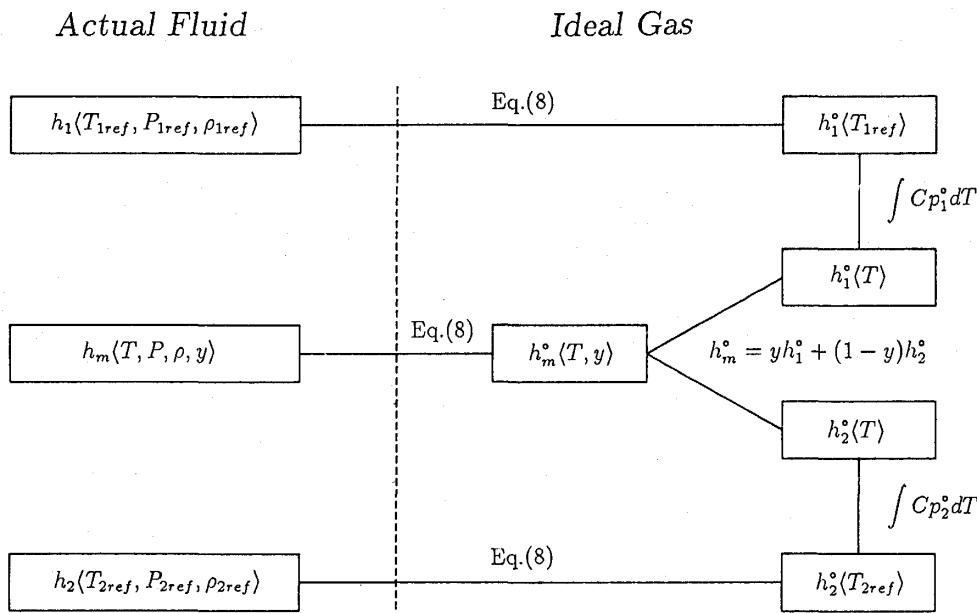


Fig. 1 Enthalpy evaluation based on the reference state of component fluids

じである。また、吉田一向井⁸⁾によるエンタルピの計算も算出方法を式で表し変形すると式(20)と同じになることがわかった。

4.2 混合物を基準とする方法

前節の方法は各成分物質のある状態を基準とする方法である。次に、ある組成の混合物を基準にとる方法を考えてみる。温度 T 、圧力 P 、密度 ρ 、成分1のモル分率 y の混合物のエンタルピ h_m は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} h_m < T, P, \rho, y > \\ &= h_m < T, P, \rho, y > - h_m^\circ < T, y > \\ &\quad + h_m^\circ < T, y > \\ &= [h_m < T, P, \rho, y > - h_m^\circ < T, y >] \\ &\quad + \int_{T_0}^T c_{pm}^\circ < y > dT + h_m^\circ < T_0, y > \end{aligned} \quad (21)$$

ここに、 T_0 は理想気体のエンタルピの基準の温度である。モル分率 y_{ref} の混合物の T_{ref} 、 P_{ref} 、 ρ_{ref} でのエンタルピを h_{ref} とすると式(21)より

$$\begin{aligned} h_{ref} &= h_m < T_{ref}, P_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref} > \\ &= [h_m < T_{ref}, P_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref} > \\ &\quad - h_m^\circ < T_{ref}, y_{ref} >] \\ &\quad + \int_{T_0}^{T_{ref}} c_{pm}^\circ < y_{ref} > dT + h_m^\circ < T_0, y_{ref} > \end{aligned} \quad (22)$$

また、

$$h_m^\circ < T_0, y > = y h_1^\circ < T_0 > + (1-y) h_2^\circ < T_0 > \quad (23)$$

$$\begin{aligned} h_m^\circ < T_0, y_{ref} > \\ &= y_{ref} h_1^\circ < T_0 > + (1-y_{ref}) h_2^\circ < T_0 > \end{aligned} \quad (24)$$

式(23)と式(24)より

$$\begin{aligned} h_m^\circ < T_0, y > &= h_m^\circ < T_0, y_{ref} > \\ &\quad + (y - y_{ref})(h_1^\circ < T_0 > - h_2^\circ < T_0 >) \end{aligned} \quad (25)$$

式(21)に式(25)と式(22)を変形して代入すると

$$\begin{aligned} h_m < T, P, \rho, y > \\ &= [h_m < T, P, \rho, y > - h_m^\circ < T, y >] \textcircled{1} \\ &\quad + \int_{T_0}^T c_{pm}^\circ < y > dT \textcircled{2} \\ &\quad - [h_m < T_{ref}, P_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref} > \\ &\quad - h_m^\circ < T_{ref}, y_{ref} >] \textcircled{3} \\ &\quad - \int_{T_0}^{T_{ref}} c_{pm}^\circ < y_{ref} > dT \textcircled{4} \\ &\quad + (y - y_{ref})(h_1^\circ < T_0 > - h_2^\circ < T_0 >) \\ &\quad + h_{ref} \end{aligned} \quad (26)$$

ここで、下線①および③の部分は式(8)より算出さ

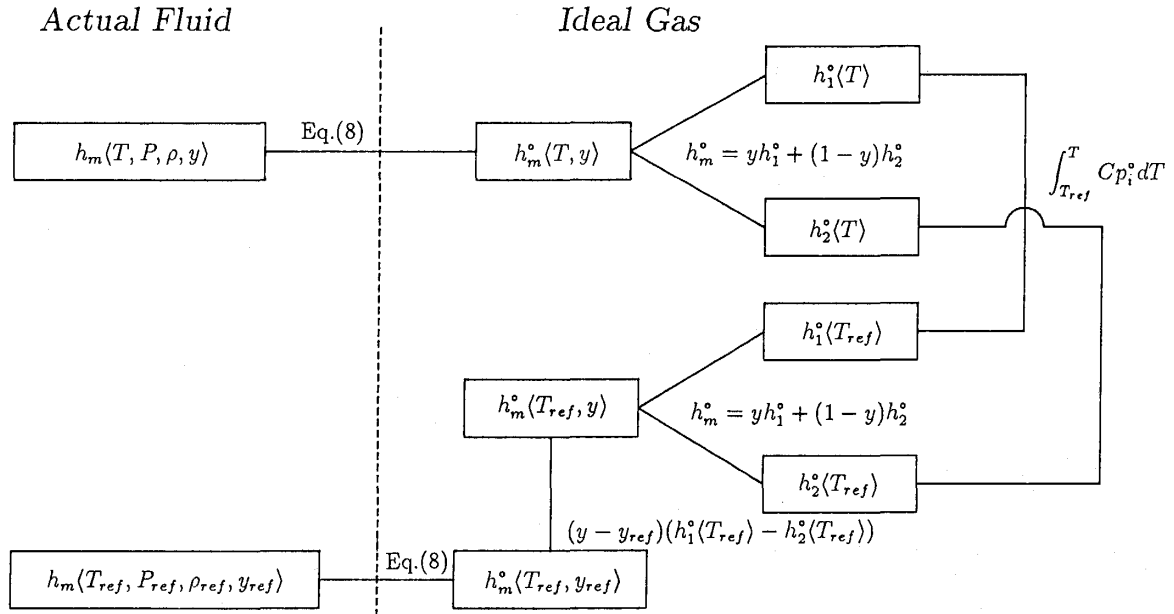


Fig. 2 Enthalpy evaluation based on the reference state of mixture

れる。また、下線部②および④は、それぞれ式 (27) および式 (28) のように変形できる。

$$\begin{aligned} & \int_{T_0}^T c_{pm}^{\circ} \langle y \rangle dT \\ &= y \left[\int_{T_{ref}}^T c_{p1}^{\circ} dT + h_1^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_1^{\circ} \langle T_0 \rangle \right] \\ &+ (1-y) \left[\int_{T_{ref}}^T c_{p2}^{\circ} dT \right. \\ &\quad \left. + h_2^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_2^{\circ} \langle T_0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} & \int_{T_0}^{T_{ref}} c_{pm}^{\circ} \langle y_{ref} \rangle dT \\ &= y_{ref} [h_1^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_1^{\circ} \langle T_0 \rangle] \\ &+ (1-y_{ref}) [h_2^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_2^{\circ} \langle T_0 \rangle] \end{aligned} \quad (28)$$

したがって、式 (26) は

$$\begin{aligned} h_m \langle T, P, \rho, y \rangle &= h_m(T, \rho) \\ &+ y \int_{T_{ref}}^T c_{p1}^{\circ} dT + (1-y) \int_{T_{ref}}^T c_{p2}^{\circ} dT \\ &+ (y - y_{ref})(h_1^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_2^{\circ} \langle T_{ref} \rangle) \\ &- h_m(T_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref}) \\ &+ h_{ref} \end{aligned} \quad (29)$$

ここに、 h_m は式 (8) で表される関数である。上式より基準状態 $\langle y_{ref}, T_{ref}, P_{ref}, \rho_{ref} \rangle$ とその状

態のエンタルピー h_{ref} のほかに成分1と成分2の T_{ref} での理想気体のエンタルピー差 ($h_1^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_2^{\circ} \langle T_{ref} \rangle$) を与えなければエンタルピーは定まらない。なお、式 (29) を図解すると図2になる。

次に、式 (20) と式 (29) との関係を示すため式 (20) において $T_{1ref} = T_{2ref} = T_{ref}$ とし式 (29) との差を Δh とすると

$$\begin{aligned} \Delta h &= -y h_1(T_{ref}, \rho_{1ref}) \\ &- (1-y) h_2(T_{ref}, \rho_{2ref}) \\ &+ y h_{1ref} + (1-y) h_{2ref} \\ &- (y - y_{ref})(h_1^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_2^{\circ} \langle T_{ref} \rangle) \\ &+ h_m(T_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref}) \\ &- h_{ref} \\ &= y [-h_1(T_{ref}, \rho_{1ref}) \\ &+ h_2(T_{ref}, \rho_{2ref}) + h_{1ref} - h_{2ref} \\ &- (h_1^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_2^{\circ} \langle T_{ref} \rangle)] \\ &+ [-h_2(T_{ref}, \rho_{2ref}) + h_{2ref} \\ &+ y_{ref}(h_1^{\circ} \langle T_{ref} \rangle - h_2^{\circ} \langle T_{ref} \rangle) \\ &+ h_m(T_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref}) - h_{ref}] \end{aligned} \quad (30)$$

式 (30) の値が0、すなわち式 (20) より求まるエンタルピーと式 (29) より求まるエンタルピーが組成によらず同じ値になるためには次の二つの条件を満たす必要がある。

$$\begin{aligned}
 & -h_1(T_{1ref}, \rho_{1ref}) \\
 & +h_2(T_{2ref}, \rho_{2ref})+h_{1ref}-h_{2ref} \\
 & -\{h_1^\circ\langle T_{ref} \rangle - h_2^\circ\langle T_{ref} \rangle\} = 0 \\
 & -h_2(T_{2ref}, \rho_{2ref})+h_{2ref} \\
 & +y_{ref}\{h_1^\circ\langle T_{ref} \rangle - h_2^\circ\langle T_{ref} \rangle\} \\
 & +h_m(T_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref})-h_{ref} = 0
 \end{aligned} \tag{31}$$

式 (31) より

$$\begin{aligned}
 & h_1^\circ\langle T_{ref} \rangle - h_2^\circ\langle T_{ref} \rangle \\
 & = h_{1ref}-h_{2ref} \\
 & -[h_1(T_{ref}, \rho_{1ref})-h_2(T_{ref}, \rho_{2ref})] \\
 & h_{ref} \\
 & = h_m(T_{ref}, \rho_{ref}, y_{ref}) \\
 & -[y_{ref}h_1(T_{ref}, \rho_{1ref}) \\
 & +(1-y_{ref})h_2(T_{ref}, \rho_{2ref})] \\
 & +y_{ref}h_{1ref}+(1-y_{ref})h_{2ref}
 \end{aligned} \tag{32}$$

したがって、式 (29) を用いてエンタルピを算出する場合に h_{ref} の値と $(h_1^\circ\langle T_{ref} \rangle - h_2^\circ\langle T_{ref} \rangle)$ の値を式 (32) のように定めると式 (20) と等しい値になる。

5. エントロピの基準

エントロピを算出するためにはエンタルピと同様理想気体のエントロピとエントロピの基準を規定する必要がある。温度 T 、圧力 P 、密度 ρ 、成分 1 のモル分

率 y の混合物のエントロピ s_m は次のように書き直せる。ただし、記号 $\langle \rangle$ はそれぞれの状態を表す。

$$\begin{aligned}
 & s_m\langle T, P, \rho, y \rangle \\
 & = \underbrace{s_m\langle T, P, \rho, y \rangle - s_m^\circ\langle T, P_0, \rho_0, y \rangle}_{\text{①}} \\
 & + \underbrace{s_m^\circ\langle T, P_0, \rho_0, y \rangle - y s_{11}^\circ\langle T, P_0, \rho_0 \rangle}_{\text{②}} \\
 & \quad - \underbrace{(1-y)s_{22}^\circ\langle T, P_0, \rho_0 \rangle}_{\text{③}} \\
 & + y \underbrace{[s_{11}^\circ\langle T, P_0, \rho_0 \rangle - s_{11}^\circ\langle T_{1ref}, P_0, \rho_0' \rangle]}_{\text{④}} \\
 & - \underbrace{\{s_1\langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle}_{\text{⑤}} \\
 & \quad - s_{11}^\circ\langle T_{1ref}, P_0, \rho_0' \rangle\}}_{\text{⑥}} \\
 & + (1-y) \underbrace{[s_{22}^\circ\langle T, P_0, \rho_0 \rangle}_{\text{⑦}} \\
 & \quad - s_{22}^\circ\langle T_{2ref}, P_0, \rho_0'' \rangle]}_{\text{⑧}} \\
 & - \underbrace{\{s_2\langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle}_{\text{⑨}} \\
 & \quad - s_{22}^\circ\langle T_{2ref}, P_0, \rho_0'' \rangle\}}_{\text{⑩}} \\
 & + y s_{11}^\circ\langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle \\
 & + (1-y) s_{22}^\circ\langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle
 \end{aligned} \tag{33}$$

上式の下線①、④および⑩の部分は式 (9) より算出される。下線部②は理想気体の混合エントロピ、下線部③および⑤は理想気体の比熱と温度の比の積分より求められる。下線部⑦と⑧の $s_{11}^\circ\langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle$ および $s_{22}^\circ\langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle$ は任意に定めることができるエントロピの基準である。したがって、式 (33) は次式となる。

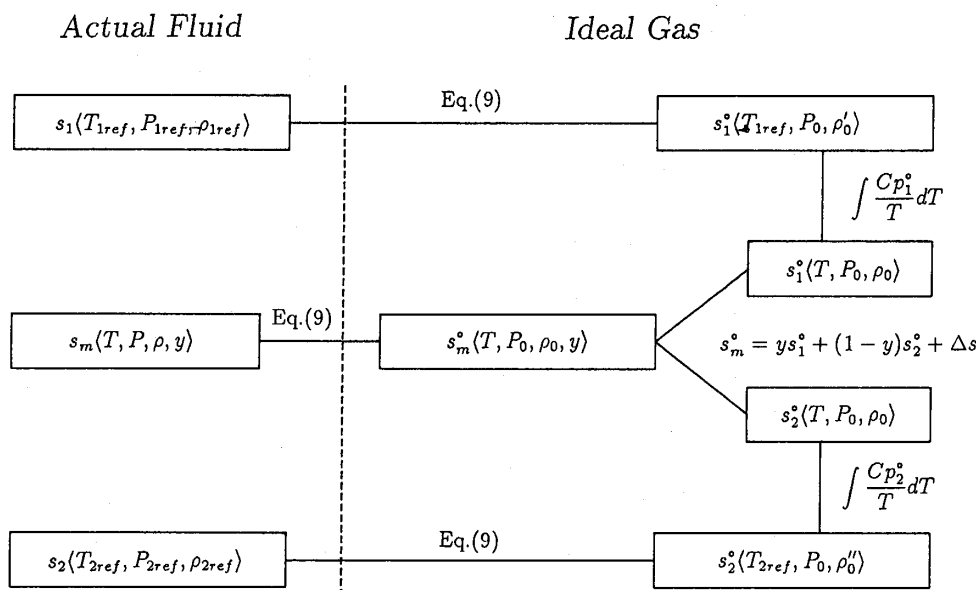


Fig. 3 Entropy evaluation based on the reference state of component fluids

$$\begin{aligned}
 s_m < T, P, \rho, y > & \\
 = s_m(T, \rho) & \\
 -R[y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] & \\
 +y \left[\int_{T_{1ref}}^T \frac{c_{p1}^\circ}{T} dT - s_1(T_{1ref}, \rho_{1ref}) \right] & \\
 + (1-y) \left[\int_{T_{2ref}}^T \frac{c_{p2}^\circ}{T} dT \right. & \\
 \left. - s_2(T_{2ref}, \rho_{2ref}) \right] & \\
 + y s_{1ref} + (1-y) s_{2ref} & \quad (34)
 \end{aligned}$$

ここに、 s_m , s_1 および s_2 は式(9)で表される関数である。 s_{1ref} および s_{2ref} は各成分物質の基準状態 $\langle T_{1ref}, P_{1ref}, \rho_{1ref} \rangle$ および $\langle T_{2ref}, P_{2ref}, \rho_{2ref} \rangle$ におけるエントロピである。図3に式(34)を図解して示す。本プログラムでは各成分物質の0°Cの飽和液を基準としそのエントロピを 1 kJ/(kg·K) とした。

Table 1 Subroutine subprograms for users.

サブルーチン名(引数)	機能
CNSTNT	分子量, 臨界定数, 標準沸点, 偏心係数, 理想気体状態の定圧比熱の式の係数, 異種分子間相互作用パラメータ, 一般ガス定数, エンタルピとエントロピの基準値を与える。
BEQPT (<u>P</u> , <u>T</u> , <u>YYL</u> , <u>YYV</u> , <u>RHOL</u> , <u>RHOV</u> , <u>HL</u> , <u>HV</u> , <u>SL</u> , <u>SV</u> , <u>CPL</u> , <u>CPV</u> , <u>IFUG</u>)	(二成分) P, T を与えて気液平衡状態の他の物性値を求める
BEQTX (<u>T</u> , <u>YYL</u> , <u>P</u> , <u>YYV</u> , <u>RHOL</u> , <u>RHOV</u> , <u>HL</u> , <u>HV</u> , <u>SL</u> , <u>SV</u> , <u>CPL</u> , <u>CPV</u> , <u>IFUG</u>)	(二成分) T, yL を与えて気液平衡状態の他の物性値を求める
BEQTY (<u>T</u> , <u>YYV</u> , <u>P</u> , <u>YYL</u> , <u>RHOL</u> , <u>RHOV</u> , <u>HL</u> , <u>HV</u> , <u>SL</u> , <u>SV</u> , <u>CPL</u> , <u>CPV</u> , <u>IFUG</u>)	(二成分) T, yv を与えて気液平衡状態の他の物性値を求める
BEQPX (<u>P</u> , <u>YYL</u> , <u>T</u> , <u>YYV</u> , <u>RHOL</u> , <u>RHOV</u> , <u>HL</u> , <u>HV</u> , <u>SL</u> , <u>SV</u> , <u>CPL</u> , <u>CPV</u> , <u>IFUG</u>)	(二成分) P, yL を与えて気液平衡状態の他の物性値を求める
BEQPY (<u>P</u> , <u>YYV</u> , <u>T</u> , <u>YYL</u> , <u>RHOL</u> , <u>RHOV</u> , <u>HL</u> , <u>HV</u> , <u>SL</u> , <u>SV</u> , <u>CPL</u> , <u>CPV</u> , <u>IFUG</u>)	(二成分) P, yv を与えて気液平衡状態の他の物性値を求める
SEQT (<u>T</u> , <u>YY</u> , <u>P</u> , <u>RHOL</u> , <u>RHOV</u> , <u>HL</u> , <u>HV</u> , <u>SL</u> , <u>SV</u> , <u>CPL</u> , <u>CPV</u> , <u>IFUG</u>)	(単成分) T, y (0 or 1) を与えて飽和状態の他の物性値を求める
SEQP (<u>P</u> , <u>YY</u> , <u>P</u> , <u>PHOL</u> , <u>RHOV</u> , <u>HL</u> , <u>HV</u> , <u>SL</u> , <u>SV</u> , <u>CPL</u> , <u>CPV</u> , <u>IFUG</u>)	(単成分) P, y (0 or 1) を与えて飽和状態の他の物性値を求める
BLQPTX (<u>P</u> , <u>T</u> , <u>YYL</u> , <u>RHOL</u> , <u>HL</u> , <u>SL</u> , <u>CPL</u>)	P, T, y を与えて圧縮液の物性値を求める
BVPPTY (<u>P</u> , <u>T</u> , <u>YYV</u> , <u>RHOV</u> , <u>HV</u> , <u>SV</u> , <u>CPV</u>)	P, T, y を与えて過熱蒸気の物性値を求める

Table 2 Subroutine subprograms used in those listed in table 1.

サブルーチン名(引数)	機能
STAND	基準温度における各成分の h-h°, s-s° を求める
COEFF (<u>YY</u>)	状態方程式の係数を求める
DENS (<u>PHASE</u> , <u>PP</u> , <u>T</u> , <u>RRHO</u> , <u>IRHO</u>)	密度を求める
FUGA (<u>T</u> , <u>RRHO</u> , <u>YY</u> FUG)	フガシティを求める
ENTHAL (<u>T</u> , <u>RRHO</u> , <u>YY</u> , <u>DELH</u>)	エンタルピ h-h° を求める
ENTROP (<u>T</u> , <u>RRHO</u> , <u>YY</u> , <u>DELS</u>)	エントロピ s-s° を求める
SPECH (<u>T</u> , <u>RRHO</u> , <u>YY</u> , <u>CP</u> , <u>CP0H</u> , <u>CP0S</u>)	定圧比熱 c_p , $\int c_p^\circ dT$, $\int (c_p^\circ/T) dT$ を求める
MIX (<u>YY</u> , <u>DELH</u> , <u>DELS</u> , <u>CP0H</u> , <u>CP0S</u> , <u>H</u> , <u>S</u>)	基準値を用いてエンタルピおよびエントロピを求める
PSAT (<u>T</u> , <u>NR</u> , <u>PS</u>)	近似式より成分物質の飽和圧力を求める
TSAT (<u>P</u> , <u>NR</u> , <u>TS</u>)	近似式より成分物質の飽和温度を求める

Table 3 Arguments in subroutine subprograms

変数	意味	単位	型
P	圧力	kPa	実数
PS	飽和圧力	kPa	"
PP	圧力	atm	"
T	温度	K	"
TS	飽和温度	K	"
YY (2)	モル分率	—	"
YYL (2)	液相のモル分率	—	"
YYV (2)	気相のモル分率	—	"
RRHO	密度	mol/l	"
RHOL	液の密度	kg/m ³	"
RHOV	蒸気の密度	kg/m ³	"
FUG (2)	フガシティ	atm	"
DELH	エンタルピ h-h°	kJ/kg	"
H	エンタルピ	kJ/kg	"
HL	液のエンタルピ	kJ/kg	"
HV	蒸気のエンタルピ	kJ/kg	"
DELS	エントロピ s-s°	kJ/kgK	"
S	エントロピ	kJ/kgK	"
SL	液のエントロピ	kJ/kgK	"
SV	蒸気のエントロピ	kJ/kgK	"
CP	定圧比熱	kJ/kgK	"
CPL	液の定圧比熱	kJ/kgK	"
CPV	蒸気の定圧比熱	kJ/kgK	"
CP0H	$\int c_p dT$	kJ/kgK	"
CP0S	$\int (c_p/T) dT$	kJ/kgK	"
PHASE	相の状態 ('L'=液, 'V'=蒸気)		文字
IFUG	相平衡計算の繰り返し回数		整数
IRHO	密度計算の繰り返し回数		"
NR	成分番号 (1 or 2)		"

6. プログラムパッケージについて

本プログラムでは二成分混合流体および各成分流体の過熱蒸気、圧縮液および気液平衡状態（飽和状態）での気液の熱力学的性質を計算するためにユーザ用として10個のサブルーチンを用意した。表1にそのサブルーチン名と引数およびその機能を示す。表中の引数で下線のあるものが入力、それ以外は出力である。表2は表1に示すサブルーチンで使用されるサブルーチンを示しているが、ユーザが直接 CALL する必要はない。表3にすべてのサブルーチンの引数の意味、単位および型を示す。ただし、組成を表す引数 YY, YYL, YYV はすべて次元2を有する配列名である。また、図4に本プログラムのサブルーチンの構成を示す。

本プログラムは最初 R22/R114 系混合冷媒の熱物性推算用に開発された。したがって、これを他の物質に適用するためには物質に依存する定数を与えるサブルーチン CNSTNT を以下のように修正する必要がある。

- (1) プログラム中では二つの成分を配列で区別しており低沸点成分を1、高沸点成分を2とする。
- (2) 各成分物質の臨界定数、分子量、標準沸点、偏心係数、理想気体の比熱を表す多項式の係数を書きかえる。
- (3) 混合物の異種分子間相互作用パラメータを何らかの方法で決定し書きかえる。

なお、表5にサブルーチン CNSTNT のリストを示す。サブルーチン CNSTNT はユーザが開発するメインプログラムにおいて表1に示す他のいかなるサブルーチンよりも先に必ず CALL しておかねばならない。また、メインプログラムは表4に示すコモン文を有していなければならない。本プログラムでは臨界点近傍

Table 4 Common blocks in subroutine subprograms

COMMON/CONST1/RMW (2), PC (2), TC (2), VVC (2), W (2)
COMMON/CONST2/R
COMMON/CONST3/ZH (2)
COMMON/INT/RKIJ (2, 2)
COMMON/CCPID/C1 (2), C2 (2), C3 (2), C4 (2), C5 (2), C6 (2)
COMMON/COEF1/AM, BM, CM, DM, EM, FM, GM, OM, ALPM, GAMM, A0M, B0M, C0M, D0M, E0M
COMMON/COEF2/A (2), B (2), C (2), D (2), E (2), F (2), G (2), O (2), ALP (2), GAM (2), A0 (2), B0 (2), C0 (2), C0 (2), E0 (2)
COMMON/REFE/TREF
COMMON/STND/HMSTND, SMSTND, H1STND, H2STND, S1STND, S2STND

Table 5 Program list of subroutine CNSTNT

```

SUBROUTINE CNSTNT
C
C *****
C CRITICAL CONSTANTS, MOLECULAR WEIGHT, ACENTRIC FACTOR,
C COEFFICIENTS FOR CPID , GAS CONSTANT AND INTERACTION
C PARAMETERS FOR BINARY SYSTEM
C
C OUTPUT
C RMW(2) : MOLECULAR WEIGHT [KG/KMOL]
C PC(2) : CRITICAL PRESSURE [KPA]
C TC(2) : CRITICAL TEMPERATURE [K]
C TB(2) : NORMAL BOILING TEMPERATURE [K]
C VVC(2) : CRITICAL SPECIFIC VOLUME [LIT/MOL]
C W(2) : ACENTRIC FACTOR [-]
C C1(2) - C6(2) : COEFFICIENTS FOR CPID
C RKIJ(2,2) : BINARY INTERACTION PARAMETER [-]
C R : GAS CONSTANT [ATM LIT/(MOL K)]
C TREF : REFERENCE TEMPERATURE FOR STANDARDIZED CONSTANT [K]
C HMSTND : STANDARDIZED CONSTANT OF ENTHALPY [KJ/KG]
C SMSTND : STANDARDIZED CONSTANT OF ENTROPY [KJ/(KG K)]
C ZH(2) : CLAPEYRON EQUATION CONSTANT
C
C PROGRAMED BY H.TAKAMATSU '87.8.30
C REVISED BY H.TAKAMATSU '89.9.12
C *****
C
C COMMON/CONST1/RMW(2),PC(2),TC(2),VVC(2),W(2)
C COMMON/CONST2/R
C COMMON/CONST3/ZH(2)
C COMMON/INT/RKIJ(2,2)
C COMMON/CCPID/C1(2),C2(2),C3(2),C4(2),C5(2),C6(2)
C COMMON/REFE/TREF
C COMMON/STND/HMSTND,SMSTND,H1STND,H2STND,S1STND,S2STND
C DIMENSION TB(2)
C
C *****
C CRITICAL CONSTANTS ETC. FOR EACH COMPONENT *
C MOLECULAR WEIGHT RMW [-] *
C CRITICAL PRESSURE PC [KPA] *
C CRITICAL TEMPERATURE TC [K] *
C CRITICAL SPECIFIC VOLUME VVC [LIT/MOL] *
C NORMAL BOILING POINT TEMPERATURE TB [K] *
C ACENTRIC FACTOR W [-] *
C *****
C
C ==== R22 ====
C RMW(1)=86.469
C PC(1)=49.88*100
C TC(1)=369.3
C VVC(1)=1/513.0*RMW(1)
C TB(1)=232.4
C W(1)=0.205
C

```

Table 5 続き 1

```

C      ==== R114 ====
C      RMW(2)=170.922
C      PC(2)=32.63*100
C      TC(2)=418.85
C      VVC(2)=1/581.8*RMW(2)
C      TB(2)=276.9
C      W(2)=0.234
C
C
C      *****
C      COEFFICIENTS FOR SPECIFIC HEAT CAPACITY OF IDEAL GAS      *
C      CP0=C1/T**2+C2/T+C3+C4*T+C5*T**2+C6*T**3                *
C      WHERE,                                                     *
C      CP0 : SPECIFIC HEAT CAPACITY OF IDEAL GAS [KJ/(KG K)]    *
C      C1,C2,C3,C4,C5,C6 : COEFFICIENTS                          *
C      *****
C
C      ==== R22 ====
C      C1(1)=-0.09173E4
C      C2(1)=0.28755E2
C      C3(1)=-0.0203
C      C4(1)=2.5351E-3
C      C5(1)=-2.185E-6
C      C6(1)=0.71E-9
C
C      ==== R114 ====
C      C1(2)=0
C      C2(2)=0
C      C3(2)=-0.12916
C      C4(2)=4.7009E-3
C      C5(2)=-8.612E-6
C      C6(2)=6.05E-9
C
C
C      *****
C      BINARY INTERACTION PARAMETERS      RKIJ                    *
C      *****
C      RKIJ(1,1)=0
C      RKIJ(2,2)=0
C      RKIJ(1,2)=0.024
C      RKIJ(2,1)=0.024
C
C
C      *****
C      UNIVERSAL GAS CONSTANT      R [ATM LIT/(MOL K)]          *
C      *****
C
C      R=0.0820561
    
```

Table 5 続き 2

```

C
C
C *****
C REFERENCE STATE --- SATURATED LIQUID AT TEMPERATURE 'TREF' *
C REFERENCE TEMPERATURE TREF [K] *
C REFERENCE ENTHALPY HMSTND [KJ/KG] *
C REFERENCE ENTROPY SMSTND [KJ/(KG K)] *
C *****
C
C TREF=273.15
C HMSTND=200.0
C SMSTND=1.0
C
C !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
C ! USER NEEDS TO REVISE THE PRESENT PROGRAM ABOVE THIS LINE !
C ! FOR THE OTHER COMPONENTS !
C ! !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
C *****
C *** CLAPEYRON EQUATION CONSTANT
C FOR SATURATION TEMPERATURE AND PRESSURE ***
C (USED ONLY FOR THE APPROXIMATE EQUATION)
C
C DO 10 I=1,2
C TBR=TB(I)/TC(I)
C PPC=PC(I)/101.325
C ZH(I)=TBR*ALOG(PPC)/(1.0-TBR)
C 10 CONTINUE
C
C *** STANDARDIZE ENTHALPY AND ENTROPY ***
C
C CALL STAND
C
C RETURN
C END

```

での計算が発散し解が求まらない。その場合には各サブルーチンの最後の引数 IFUG が101になっているので注意を要する。

なお、本プログラムパッケージは5インチフロッピーディスク (MS-DOS) にて提供できるので、市販のフォートランソフトを用いて簡単に使用できる。

7. 結 言

BWR 状態方程式を用いた二成分混合流体の熱力学的性質推算サブルーチンプログラムパッケージを開発した。本プログラムでは温度、圧力、蒸気組成および

液組成のうちの任意の二つの組合せに対して気液平衡状態が決定できるサブルーチンを用意したので、気液平衡関係や熱力学的特性の実験データや他の推算式との比較、相変化を伴う熱交換器内の伝熱特性の計算、ヒートポンプやランキンサイクル等のサイクル特性の計算等に便利である。また、混合流体のエンタルピ、エントロピの基準の決定およびそれに基づくエンタルピ、エントロピの算出方法を明確にし詳述した。

本プログラムの開発にあたり、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

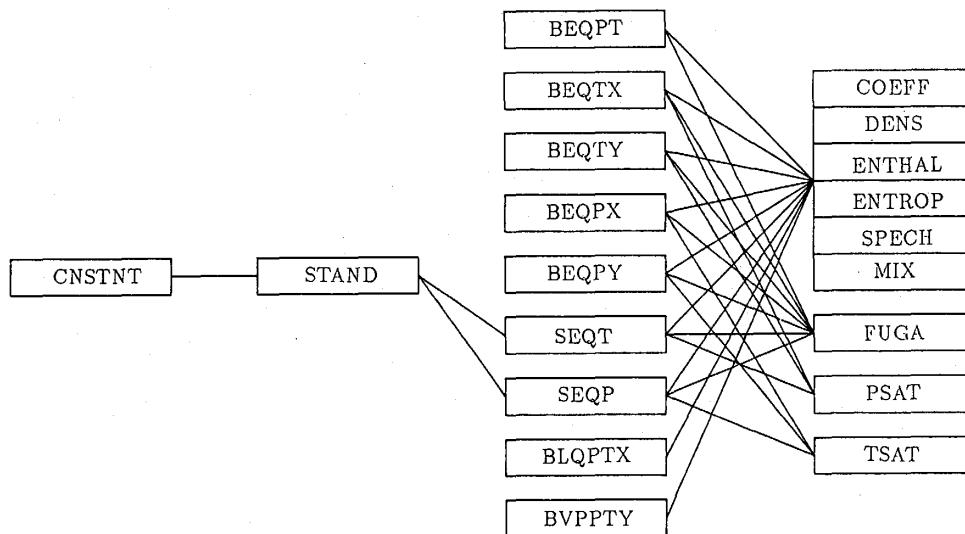


Fig. 4 Structure of subroutine subprograms

いた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) 長浜邦雄, 化学工学, 42-11 (1978), 607.
- 2) 斎藤正三郎, 統計熱力学による平衡物性推算の基礎 (補訂版), 培風館, (1983).
- 3) Nishiumi, H. and Saito, S., J. Chem. Eng. Japan, 8-5 (1975), 356.
- 4) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., The Properties of Gases and Liquids (Third Edition), McGraw-Hill, (1977).
- 5) Saito, S. and Nishiumi, H., J. Chem. Eng. Japan, 10-3 (1977), 176.
- 6) 蒔田 董, 冷凍, 52-600 (1977), 890.
- 7) Morrison, G. and McLinden, M. O., NBS Technical Note 1226 (1986).
- 8) 吉田雄二, 向井裕二, National Technical Report, 29-1 (1983), 111.

付 録

付1. エンタルピ偏倚

組成変化がない場合を考える。熱力学第1法則より

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} \quad (A1)$$

一方

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (A2)$$

式(A2)を式(A1)に代入すると

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv \quad (A3)$$

また,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \quad (A4)$$

式(A3)と式(A4)を比較すると

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] \quad (A5)$$

Maxwell の関係を用いると

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] \quad (A6)$$

したがって,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (A7)$$

式(A7)を $v = \infty$ (理想気体状態) から v まで温度一定の元で積分すると

$$u - u^\circ = \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \quad (A8)$$

ここに, u° は温度 T における理想気体の内部エネルギーである。よって, エンタルピの定義より

$$\begin{aligned} h - h^\circ &= (u - u^\circ) + (Pv - RT) \\ &= \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv + (Pv - RT) \end{aligned} \quad (A9)$$

ここに, h° は温度 T における理想気体のエンタルピである。式(A9)に式(1)を代入して計算すると式(8)が得られる。

付2. エントロピ偏倚

付1と同様，組成変化がない場合を考える。

Maxwellの関係によると

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (\text{A10})$$

式(A10)を $v=\infty$ (理想気体状態)から v まで温度一定の元で積分すると

$$s < v > - s < v = \infty > = \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (\text{A11})$$

一方，熱力学第1法則より

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} \quad (\text{A12})$$

理想気体の場合には

$$ds^{\circ} = \frac{c_v dT}{T} + \frac{Rdv}{v} \quad (\text{A13})$$

式(A13)を温度一定の元で $v=\infty$ から v_0 まで積分すると

$$s^{\circ} < v_0 > - s^{\circ} < v = \infty > = \int_{\infty}^{v_0} \frac{R}{v} dv \quad (\text{A14})$$

式(A11)から式(A14)を差し引くと

$$\begin{aligned} s < v > - s^{\circ} < v_0 > &= \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + \int_{v_0}^v \frac{R}{v} dv \\ &= \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v_0} \end{aligned} \quad (\text{A15})$$

ここに， $s < v >$ は圧力 P ，温度 T ，モル容積 v の実在流体のエントロピである。 v_0 は任意の基準状態のモル容積であるが，ここでは圧力 P_0 ，温度 T の理想気体のモル容積とし $s^{\circ} < v_0 >$ はその状態の理想気体のエントロピである。したがって，

$$v_0 = RT/P_0 \quad (\text{A16})$$

より式(A15)は次のようになる。

$$\begin{aligned} s < v > - s^{\circ} < v_0 > &= \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{P_0 v}{RT} \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

式(A17)に式(1)を代入して計算すると式(9)が得られる。