

# 冷媒混合物の気液平衡関係の推算

高石吉登・小口幸成

Calculation of Vapor-Liquid Equilibria  
for the Mixtures of Refrigerants

Yoshinori TAKAISHI and Kosei OGUCHI

## Abstract

The paper describes the calculations of vapor-liquid equilibria for the binary mixtures of refrigerants with an aid of Redlich-Kwong equation of state modified by Soave. Saturated vapor pressures are predicted from normal boiling points and critical parameters for the following pure refrigerants: R 12, R 13, R 13B1 and R 14. Vapor-liquid equilibria of the binary systems, R 12/R 13 and R 13/R 14, are correlated by using interaction parameter. The same estimation method is also applied to the calculation of vapor-liquid equilibria of the binary system, R 12/R 13B1, for which no experimental data are available.

## 1. まえがき

冷凍装置の作動流体として今までにフロン系冷媒を中心に種々の冷媒が開発され実用に供されてきた。フロン系冷媒とはメタンおよびエタン分子中の水素を塩素、沸素および臭素等で置換したハロゲン化炭化水素化合物の総称であり、数十種におよぶフロン系冷媒が目的に応じて使い分けられている<sup>1)</sup>。ところが、冷凍装置についての使用条件の多様化あるいは成績係数を改善する必要性にせまられ、従来の冷媒以外の新しい冷媒が要望されるようになった。そこで、二種以上のフロン系冷媒を混合することによって单一成分冷媒では得ることのできない新たな性質を見い出し、单一成分冷媒では満足されないところを補足できるような混合冷媒の開発研究が行われるようになつた<sup>2)</sup>。この新混合冷媒開発の意図は性質の相異なる既存の冷媒を混合することにより化学種に限界のある单一成分冷媒以外にも選択の範囲を拡げることと同時に省エネルギーの立場からその性質を利用して冷凍サイクルの成績係数の改善を目指すところにある。

さて、冷凍サイクルにおける作動流体である冷媒は、通常、凝縮と蒸発の相変化を伴い、気相、液相あるいは

は気液の共存状態を経験する。したがって、新たに混合冷媒を冷凍サイクルの作動流体として実用化する際には、冷凍機器やシステムの設計・開発が要求され、冷媒混合物の熱力学的性質、とくにその気液平衡関係を正確に把握することがまず第一に重要となる。ところが、ハロゲン化炭化水素を成分とする冷媒混合物は一般に理想溶液および理想混合物とはならない。また、成分の組合せによっては相変化の際に気液両相の組成が一定であるような共沸混合物の様相を呈することもあり、冷媒混合物の気液平衡関係は複雑多様である。著者ら<sup>3)</sup>の最近の調査によれば、冷媒混合物の気液平衡についての実験的研究は充分といえないのが現状である。すべての冷媒混合物の気液平衡関係を実測するのが最善ではあるが、それは容易なことではない。したがって、冷媒混合物の気液平衡関係の推算法を確立することが望まれる。

以上の観点から、本研究では二成分系冷媒混合物の気液平衡関係に関する実用的推算法を開発することを最終目標にした。その第一段階として、高圧気液平衡を推算するのに簡便とされている経験的な一般化状態式を用いる方法を採用了。この種の状態式には従来より、R-K<sup>4)</sup>、BWR式<sup>5)</sup>、Martin-Hou式<sup>6)</sup>およびそれらの改良式があるが、式の単純さ、必要とされる基本物性値の少なさ等を考慮して、Soaveにより改良され

た Redlich-Kwong の状態式<sup>7)</sup>（以下に SRK 式と略す）を選定した。本報では、ハロゲン化炭化水素 R12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )、R13 ( $\text{CClF}_3$ )、R13B1 ( $\text{CBrF}_3$ ) および R14 ( $\text{CF}_4$ ) からなる二成分系冷媒混合物を対象とし、まず単一成分冷媒の飽和蒸気圧について SRK 式による推算精度を検討した。ついで、気液平衡関係が実測されている R12/R13 系および R13/R14 系について SRK 式による相関を行った。さらに、前述の二種の混合系に対する相関をもとに実測値が皆無である R12/R13B1 系の気液平衡関係を推算した。

### 主な記号と単位

$D$ : 液相組成に対する評価関数	[−]
$K$ : 蒸発平衡定数	[−]
$M$ : 分子量	[−]
$P$ : 圧力	[Pa]
$P_s$ : 鮑和蒸気圧	[Pa]
$R$ : 一般ガス定数	8.31433 J/(mol · K)
$T$ : 温度	[K]
$V$ : モル容積	[ $\text{m}^3/\text{mol}$ ]
$a$ : SRK 式の定数	[J/mol]
$b$ : SRK 式の定数	[ $\text{m}^3/\text{mol}$ ]
$f$ : フガシチ	[Pa]
$k_{ij}$ : 二成分相互作用パラメータ	[−]
$n$ : モル数	[mol]
$x$ : 組成あるいは液相のモル分率	[−]
$y$ : 気相のモル分率	[−]
$\varphi$ : フガシチ係数	[−]
$\omega$ : 偏心係数	[−]

### 添字

c : 臨界点
cal : 計算値
exp : 実測値
i, j : 成分
m : 混合物
r : 換算値

### 肩記号

L : 液相
V : 気相
° : 初期値または基準値

## 2. SRK 式

本研究で採用した SRK 式は以下に示すように二定

数の一般化状態式である。状態式の関数形が単純であること、また必要とされる基本物性値が少なくてよいことなどの理由で従来種々の单一成分流体の気液両相における PVT 関係および混合流体の気液平衡関係を推算するのに応用されている。

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

ここで、 $a$  および  $b$  は物質に固有の定数であり、臨界点における条件からそれぞれ次式のように解かれる。

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

$$b = Q_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

ただし、 $Q_a$  および  $Q_b$  は次式で示す値である。

$$Q_a = \frac{1}{9(2^{\frac{1}{4}}-1)}, \quad Q_b = \frac{2^{\frac{1}{4}}-1}{3} \quad (4)$$

また、式 (2) における  $\alpha$  は換算温度  $T_r = T/T_c$  の関数として次のように表わされる。

$$\alpha = \{1 + m(1 - T_r^{\frac{1}{4}})\}^2 \quad (5)$$

$\alpha$  は臨界温度  $T_c$  において  $\alpha=1$  となる無次元数であり、定数  $a$  の温度依存を表現する。上式における  $m$  は種々の炭化水素化合物の飽和蒸気圧の実測値にもとづいて決定され、偏心係数  $\omega$  で関係づけて次のような相関式により整理された。

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (6)$$

この相関式は炭化水素化合物に対して提案されたものであるが、Asselineau ら<sup>8)</sup>によりハロゲン化炭化水素にも適用できると報告されている。なお、偏心係数  $\omega$  は  $T_r=0.7$  における換算蒸気圧  $P_{sr}=P_s/P_c$  の値より次式で定義される。

$$\omega \equiv -\log(P_{sr})_{T_r=0.7} - 1 \quad (7)$$

式 (2)～(7) で示したように、SRK 式では物質に固有の定数  $a$  および  $b$  を臨界温度  $T_c$ 、臨界圧力  $P_c$  および偏心係数  $\omega$  から求めることによって着目する流体の PVT 関係が与えられる。

## 3. 単一成分冷媒

冷媒混合物の気液平衡の推算に先立って、本研究では単一成分冷媒の気液平衡関係すなわち飽和蒸気圧の推算が、臨界温度、臨界圧力および偏心係数のみを用いる SRK 式によってどの程度の精度で実現できるかを検討した。

本研究で対象とする単一成分冷媒 R12, R13, R13B1

Table 1. Parameters of pure components.

refrigerant	R12	R13	R13B1	R14
chemical formula	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	$\text{CClF}_3$	$\text{CBrF}_3$	$\text{CF}_4$
molecular weight	120.914	104.459	148.910	88.005
boiling point at 1 atm [K]	243.358	191.704	215.422	145.195
critical temperature [K]	385.0	302.00	340.2	227.489
critical pressure [MPa]	4.1250	3.8701	8.9846	3.7449

Table 2. Predicted value of acentric factor.

refrigerant	acentric factor
R12	0.176
R13	0.170
R13B1	0.172
R14	0.177
R22	0.217

および R14 について、臨界温度および臨界圧力の各値を分子式、分子量および標準沸点の各値とともに Table 1 に示した。これらの値は著者<sup>9)</sup>が熱物性値表作成のため収集・評価したものを利用した。また、偏心係数については式(7)より算出できるが、標準沸点のデータが  $T_r=0.7$  における飽和蒸気圧のそれより入手しやすいことを考慮し、Lee-Kesler の方法<sup>10)</sup>により Table 1 に示した標準沸点から計算した。Table 2 に各单一成分冷媒の偏心係数の値を示す。

单一成分流体の気液平衡の条件は、気液両相の温度および圧力が等しく、かつ気液両相のフガシチが等しいことで与えられるので次式のようになる。

$$T^L = T^V, \quad P^L = P^V, \quad f^L = f^V \quad (8)$$

ここで、肩記号  $V, L$  はそれぞれ気相および液相であることを示す。式(1)で示した SRK 式に熱力学の一般関係式を適用すると、单一成分冷媒の気液両相のフガシチ係数  $\varphi = f/P$  は次式のように誘導される。

$$\ln \varphi = -\ln \left[ \frac{P(V-b)}{RT} \right] + \frac{PV}{RT} - 1 - \frac{1}{RT} \frac{a}{b} \left( 1 + \frac{b}{V} \right) \quad (9)$$

したがって、SRK 式による单一成分冷媒の気液平衡関係、すなわち飽和蒸気圧を求めるためには、任意の飽和温度を与えて式(9)より計算される気液両相のフガシチが式(8)の条件を満足する圧力を決定すればよい。この解法にあたっては、圧力の初期値、きざみ幅および収束条件を適当に与えて試行計算を行った。

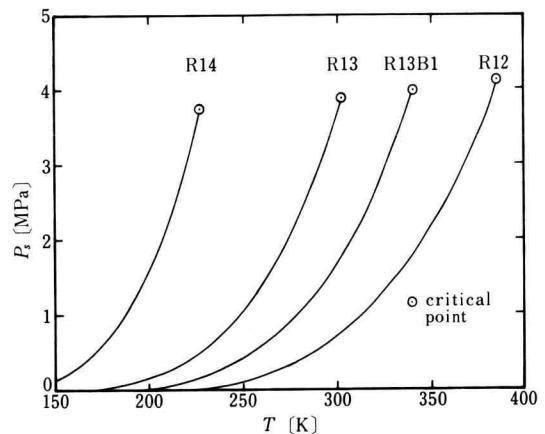


Fig. 1. Saturated vapor pressures of pure components.

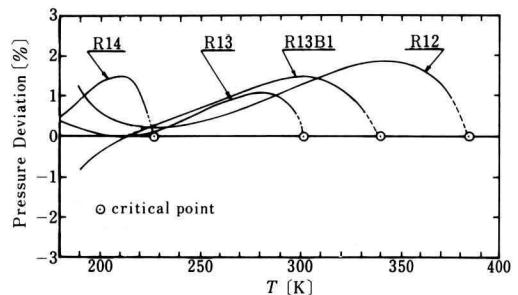


Fig. 2. Comparisons of predicted values with correlations for saturated vapor pressures of pure components.

R12, R13, R13B1 および R14 の各单一成分冷媒の飽和蒸気圧の推算結果を Fig. 1 に示した。これらの推算結果はその推算精度を検討するために、多数の実測値にもとづいて作成された飽和蒸気圧の相関式による計算値と比較し、Fig. 2 に推算値  $P_{SRK}$  および相関式  $P_{cat}$  の圧力偏差  $100(P_{SRK} - P_{cat})/P_{cat} [\%]$  を図示した。ここで、比較の基準とした各冷媒に対する相関式は、従

来著者<sup>9)</sup>が熱物性値表作成のために信頼度の高い相関式であるとして選定したものを引用した。各冷媒に対する推算値は、200K～臨界温度までの範囲において実測値にもとづく相関式と2%以内の圧力偏差で一致した。R13B1以外の冷媒に対する圧力偏差は同様の温度範囲において正となり、SRK式による推算は相関式による計算値より大きめの値を与えた。また、いずれの冷媒に対しても圧力偏差の挙動はS字形となり、最大圧力偏差が各臨界温度以下20～40Kの温度で生じている。

以上に述べたように、標準沸点、臨界温度および臨界圧力という少数の基本物性値を入力データとして用いることを考慮すると、各单一成分冷媒の飽和蒸気圧に関するSRK式の与える推算精度は良好である。

#### 4. 気液平衡関係の推算法

##### 4.1 混合則

状態式による混合物の熱力学的性質あるいは気液平衡の推算には、各成分ごとに決定される状態式の定数を組成と関係づける混合則が適用される。本研究では、SRK式の混合物に対する定数 $a_m$ および $b_m$ を各成分の定数 $a_i$ ,  $a_j$ および $b_i$ から次式で示す混合則によって求めた。

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{1/2} \quad (10)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (11)$$

ただし、 $k_{ij}$ は二成分相互作用パラメータであり、 $i=j$ のとき $k_{ij}=0$ 、 $i \neq j$ のとき $k_{ij}=k_{ji}$ である。二成分系混合物の場合、式(10)および(11)で示した混合則は次式のように記述される。

$$a_m = (x_1 a_1^2 + x_2 a_2^2)^{1/2} - 2k_{12} x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad (12)$$

$$b_m = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (13)$$

定数 $a_m$ については各成分の定数 $a_1$ および $a_2$ が組成 $x_1$ および $x_2$ の2次形式で結合されている。式(12)の第2項は第1項に対する補正項の意味をもつ。したがって、第2項中の二成分相互作用パラメータ $k_{12}$ は着目する二成分系混合物の気液平衡関係の実測値にもとづく相関パラメータとしての役割を演ずる。実測値の相関においては、 $k_{12}$ の最適値を決定する必要がある。

##### 4.2 気液平衡の基礎式

一般的に多成分系混合物の気液平衡の条件は、気液両相の温度および圧力が等しく、かつ気液両相における混合物中の各成分のフガシチが等しいことで与えられる。すなわち、

$$P^L = P^V, \quad T^L = T^V, \quad f_i^L = f_i^V \quad (14)$$

また、混合物中の各成分のフガシチ係数 $\varphi_i = f_i / P x_i$ を導入すると、気液平衡の基礎式は液相組成 $x_i$ および気相組成 $y_i$ を用いて次式のように表わされる。

$$P x_i \varphi_i^L = P y_i \varphi_i^V \quad (15)$$

一方、混合物中の成分 $i$ のフガシチ係数 $\varphi_i$ は熱力学の一般関係式より次式から誘導できる。

$$\ln \varphi_i = \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{dP}{dn_i} \right)_{T, P, n_i} \right] dV - \ln \frac{RT}{PV} \quad (16)$$

上式にSRK式を適用すると次式を得る。

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & - \ln \frac{P(V - b_m)}{RT} + \frac{b_i}{b_m} \left( \frac{RV}{RT} - 1 \right) \\ & - \frac{1}{RT} \frac{a_m}{b_m} \left[ \frac{2 \cdot \sum_j x_j (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{1/2}}{a_m} \right. \\ & \left. - \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \left( 1 + \frac{b_m}{V} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

##### 4.3 気液平衡の推算手順

前節に示したように、任意の温度および圧力における気液平衡関係を与える気液両相の組成 $x_i$ および $y_i$ は、式(17)より得られる気液両相のフガシチ係数が式(15)の条件を満足するように試行計算することによって求められる。本報では、2成分系冷媒混合物に対する上述の試行計算を以下に示す手順で行った。

- (1) 任意の $T$ ,  $P$ を与える。
- (2) SRK式の各成分に対する定数 $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ を式(2)～(6)により求める。
- (3) 気液両相の組成に初期値 $x_i^0$ ,  $y_i^0$ を与える。ただし、 $x_2^0 = 1 - x_1^0$ および $y_2^0 = 1 - y_1^0$ 。
- (4) 混合則、式(12)および(13)より気液両相における定数 $a_m^V$ ,  $b_m^V$ ,  $a_m^L$ , および $b_m^L$ を求める。

(5) SRK 式、式(1)より液相モル容積  $V^L$  および気相モル容積  $V^V$  を求める。

(6) 式(18)より  $f_1^L/x_1$ ,  $f_2^L/x_2$ ,  $f_1^V/y_1$  および  $f_2^V/y_2$  を求め、蒸発平衡定数  $K_1 = (f_1^L x_1)/(f_1^V y_1)$  および  $K_2 = (f_2^L x_2)/(f_2^V y_2)$  を算出し、 $K_1^0 = y_1^0/x_1^0$  および  $K_2^0 = y_2^0/x_2^0$  の値と比較する。

(7)  $K_1 = K_1^0$ かつ  $K_2 = K_2^0$ ならば、 $x_1^0$  および  $y_2^0$  が求める液相および気相の組成である。

(8)  $K_1 \neq K_1^0$ あるいは  $K_2 \neq K_2^0$ ならば、 $x_1^0 = (K_2 - 1)/(K_2 - K_1)$ ,  $y_1^0 = x_1^0 K_1$  の新しい初期値を与えて(4)～(7)を繰返す。

### 5. R12/R13 系および R13/R14 系の相関

冷媒混合物 R12/R13 系については Mollerup ら<sup>11)</sup>により 255K および 290K の温度における等温気液平衡関係の実測値が報告されている。また、R13/R14 系については 199.80K における等温気液平衡関係の実測値を Proust ら<sup>12)</sup>が報告している。本報では、これらの二種の冷媒混合物に対して、SRK 式による相関を行った。

気液平衡の実測値が温度、圧力および液相組成であることを考慮し、実測された温度および圧力を与え、前述の推算手順にしたがい、次式に示すような液相組成の実測値に対する評価関数  $D$  の値が最小となる二成分相互作用パラメータ  $k_{12}$  の最適値を試行計算した。

$$D = \sum_{i=1}^N (x_{\text{cal},i} - x_{\text{exp},i})^2 \quad (18)$$

ここで、 $N$  は実測値数、添字 cal は SRK 式による計算値、exp は実測値を表わす。

Table 3 には R12/R13 系および R13/R14 系の各等温下の実測値をもとに得られた  $k_{12}$  の最適値およ

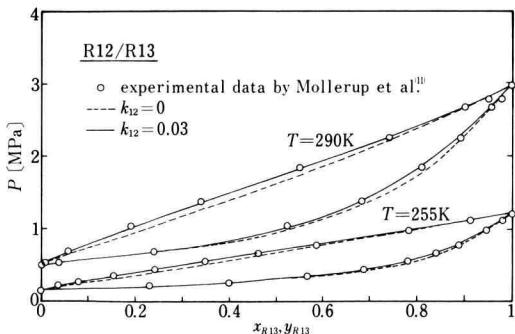


Fig. 3. Vapor-liquid equilibria of R12/R13 system.

び気液両相の組成に対する計算値と実測値の平均偏差  $\Delta x$  および  $\Delta y$  を示した。R13/R14 系については、199.80K, 0.15～1.53MPa の 10 点の実測値に対して  $k_{12}=0.02$  であった。このとき、液相組成の平均偏差は 4.5% であった。一方、R12/R13 系については、255K, 0.16～1.21MPa の 9 点および 290K, 0.52～3.00MPa の 8 点の実測値に対して液相組成の平均偏差はそれぞれ 2.9% および 5.7% であった。このとき、 $k_{12}$  の最適値は二つの等温データに対して同様の値、0.03を得た。 $k_{12}$  は温度によっても変化することが予測されたが、R12/R13 系の相関では 255K および 290K の温度で同じになつた。

Fig. 3 および Fig. 4 に R12/R13 系および R13/R14 系について得られた相関結果を  $k_{12}=0$  とした場合の計算結果とともに図示した。 $k_{12}=0$  の場合には液相組

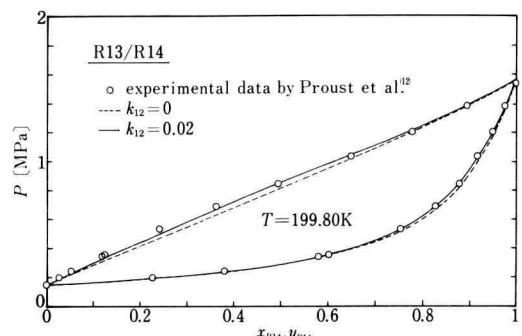


Fig. 4. Vapor-liquid equilibria of R13/R14 system.

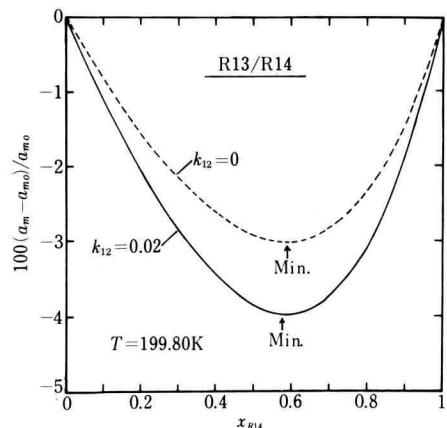


Fig. 5. Composition dependence of  $a_m$  for R13/R14 system.

Table 3. Correlation of vapor-liquid equilibria.

system	references	number of data points	temperature [K]	pressure range [MPa]	$k_{12}$	$\Delta x$ [%]	$\Delta y$ [%]
R12/R13	11	9	255	0.16–1.21	0.03	2.9	3.1
		8	290	0.52–3.00	0.03	5.7	3.4
R13/R14	12	10	199.80	0.15–1.53	0.02	4.5	1.2

$$\Delta x = \frac{1}{N} \sum_i 100 \left| \frac{x_{cal,i} - x_{exp,i}}{x_{exp,i}} \right|$$

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_i 100 \left| \frac{y_{cal,i} - y_{exp,i}}{y_{exp,i}} \right|$$

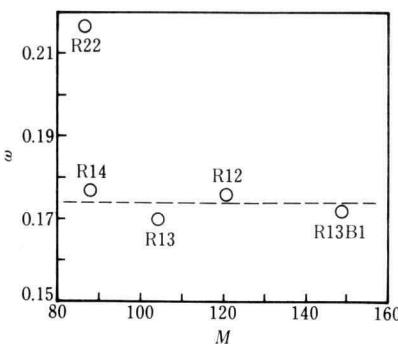


Fig. 6. Acentric factor of pure components.

成に対する平均偏差が 10% 以上にも達していたのにかかわらず、最適な  $k_{12}$  を用いることによって沸点曲線の相関が改善されたことを示している。このことから、 $k_{12}=0$  では推算値はラウールの法則にしたがう理想溶液に近い挙動の沸点曲線しか与えないこと、また  $k_{12}$  の導入が溶液の非理想性を表現するのに必要であることがわかった。しかし、R12/R13 系において、各等温データに対して最適な  $k_{12}$  を用いたのにもかかわらず、255K より 290K の場合の方が相関性が低下した。これは、高温・高圧下になるにしたがい溶液の非理想性が強くなり、そのため気液平衡の相関が困難になるという一般的な事実を反映している。一方、気相組成の推算すなわち露点曲線の相関には、低沸点成分の組成の大きい範囲でわずかに相関性が改善されるものの、 $k_{12}$  の値の変化に強く依存しなかった。

Fig. 5 は R13/R14 系における SRK 式の定数  $a_m$  に関する組成依存性を図示したものである。その組成依存性が明確になるように、Fig. 5 の縦軸には  $a_m$  と線形の組成依存をすると仮定した定数  $a_m^0 = x_1 a_1 + x_2 a_2$  との偏差を % で示した。二成分相互作用パラメータ  $k_{12}=0$  の場合とその最適値  $k_{12}=0.02$  の場合とでは、

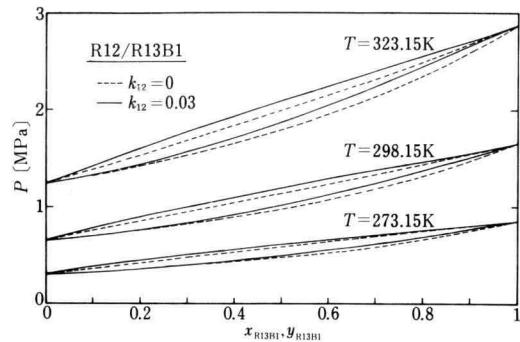


Fig. 7. Vapor-liquid equilibria of R12/R13 B1 system.

$a_m$  の組成依存性はわずかに変化するだけであるが、このわずかの相違が気液平衡関係の実測値とくに沸点曲線の相関性の改善に寄与することになった。

## 6. R12/R13B1 系の推算

冷媒混合物 R12/R13B1 系については著者らが調査した範囲で気液平衡関係の実測値は存在しない。そこで、R12/R13 系および R13/R14 系に対して行った相関結果をもとにし、R12/R13B1 系の気液平衡関係を推算した。

R13B1 はその分子式が示すとおり R12, R13 および R14 にはない臭素を含んでいる。しかし、これらはすべてメタン系のハロゲン化炭化水素であり、Table 1 に示したように SRK 式の基本物性値となる標準沸点、臨界温度および臨界圧力が分子量に対して同系列となっている。また、偏心係数  $\omega$  は分子の球状性の指標であるとされ、同時に分子の極性に関係する。この  $\omega$  について各单一成分冷媒の分子量に対して図示すると Fig. 6 になる。分子量の違いにもよらず、R12, R13, R13B1 および R14 の  $\omega$  の値はほぼ一定の値と

Table 4. Calculation of vapor-liquid equilibria for R12/R13B1 system ( $k_{12}=0.03$ ).

$P$ [MPa]	$x_{R13B1}$	$y_{R13B1}$	$P$ [MPa]	$x_{R13B1}$	$y_{R13B1}$	$P$ [MPa]	$x_{R13B1}$	$y_{R13B1}$
T = 323.15K			T = 298.15K			T = 273.15K		
1.236	0.000	0.000	0.659	0.000	0.000	0.311	0.000	0.000
1.300	0.033	0.068	0.700	0.032	0.080	0.400	0.124	0.299
1.500	0.142	0.249	0.800	0.115	0.244	0.450	0.201	0.420
1.700	0.257	0.396	0.900	0.204	0.377	0.500	0.284	0.520
1.900	0.378	0.520	1.000	0.298	0.487	0.550	0.372	0.606
2.100	0.504	0.629	1.100	0.397	0.583	0.600	0.466	0.681
2.300	0.634	0.730	1.200	0.502	0.669	0.650	0.565	0.750
2.500	0.766	0.827	1.300	0.611	0.748	0.700	0.668	0.813
2.700	0.897	0.923	1.400	0.722	0.823	0.750	0.774	0.874
2.857	1.000	1.000	1.500	0.836	0.895	0.800	0.881	0.934
			1.600	0.950	0.968	0.850	0.989	0.994
			1.644	1.000	1.000	0.855	1.000	1.000

なっている。したがって、偏心係数  $\omega$  の値を同じくする成分からなる R12/R13B1 系の気液平衡の挙動は R12/R13 系および R13/R14 系のそれに近いものと想定される。R12/R13 系および R13/R14 系の相関によって得られたそれぞれの最適な二成分相互作用パラメータ  $k_{12}$  の値がいずれの混合系に対しても 0.02~0.03 であった。このことから、同様の  $k_{12}$  の値を用いても R12/R13B1 系の気液平衡関係が他の系と同程度の精度で予測できると考えられる。

以上の類推から、R12/R13B1 系について  $k_{12}=0.03$  として推算した 273.15K, 298.15K, 323.15K における等温気液平衡関係を Table 4 に示した。また、これを Fig. 7 に  $k_{12}=0$  とした場合の推算結果と対比させて図示した。R12/R13B1 系においては、298.15K, 1MPa 以上の範囲で理想溶液からの偏りが顕著になる。

## 7. あとがき

本報では、メタン系ハロゲン化炭化水素、R12, R13, R13B1 および R14 をそれぞれ成分物質とする二成分系混合物の気液平衡関係を SRK 式を用いて推算し、以上のことを見たかった。

(1) 標準沸点、臨界温度および臨界圧力という少数の基本物性値だけが必要とされる SRK 式により、R12, R13, R13B1 および R14 の单一成分冷媒の飽和蒸気圧は 200K~臨界温度までの範囲において 2% 以内の精度で推算できる。

(2) 高温・高圧下では理想溶液からの逸脱が大きく

なる R12/R13 系および R13/R14 系の気液平衡関係の相関は SRK 式の定数  $a_m$  に対する混合則に二成分相互作用パラメータ  $k_{ij}$  を導入することで向上する。

(3)  $k_{ij}=0$  では R12/R13 系および R13/R14 系の気液平衡関係を充分な精度で推算できない。両混合系について、 $k_{ij}$  の最適値は 0.02~0.03 の範囲にあり、温度にはほとんど依存しない。偏心係数を同じくする成分からなる混合系同士では同様の  $k_{ij}$  の値をもつ。

(4) R12/R13 系および R13/R14 系の相関結果をもとに、実測値の存在しない R12/R13B1 系の気液平衡関係を推算し予測した。

## 文 献

- 日本冷凍協会編、冷凍空調便覧、新版・第4版、日本冷凍協会、(1980).
- Refrigeration Science and Technology, Mixtures of refrigerant fluids: properties and application, IIR Commissions B1, B2, E1 and E2, Mons, (1980).
- 高石、冷凍、Vol. 57, No. 662 (1983), 39.
- Redlich, O., et al., Chem. Rev., Vol. 44 (1949), 233.
- Benedict, M., et al., J. Chem. Phys., Vol. 8 (1940), 334.
- Martin, J.J., et al., AIChE J., Vol. 1, No. 2 (1955), 142.
- Soave, G., Chem. Eng. Sci., Vol. 27, No. 6

- (1972), 1197.
- 8) Asselineau, L., Chem. Eng. Sci., Vol. 33, No. 9  
(1978), 1269.
- 9) 小口, 冷凍, Vol. 52, No. 600 (1977), 869.
- 10) Reid, R.C., et al., The Properties of Gases and  
Liquids, 3rd ed., McGraw-Hill, New York,
- (1977).
- 11) Mollerup, J., et al., J. Chem. Eng. Data, Vol. 21,  
No. 3 (1976), 291.
- 12) Proust, P.C., et al., J. Chem. Eng. Data, Vol. 21,  
No. 4 (1979), 341.