

# フロン系冷媒 R 13B1 (CBrF<sub>3</sub>) の飽和蒸気圧力 および飽和液体密度の相関式の作成

小 口 幸 成・高 石 吉 登

Correlation Equations of Vapor Pressure and Saturated Liquid Density  
for Fluorocarbon Refrigerant R 13B1 (CBrF<sub>3</sub>)

Kosei OGUCHI and Yoshinori TAKAISHI

## Abstract

The equation of vapor pressure of the fluorocarbon refrigerant R 13B1 (CBrF<sub>3</sub>) was correlated based on the experimental data observed by Elchardus *et al.*<sup>15)</sup>, Perel'shtein *et al.*<sup>16)</sup>, du Pont<sup>8)</sup>, Okano<sup>9)</sup> and Oguchi *et al.*<sup>18)</sup>, as shown in Eq. (1). The mean deviation of Eq. (1) from all data shown in Table 1 is 0.15% with respect to vapor pressure, and the deviation plots were shown in Fig. 1.

And also, the equation of saturated liquid density of this substance was correlated based on the observed data by du Pont<sup>8)</sup>, Higashi *et al.*<sup>5)</sup> and Oguchi *et al.*<sup>19)</sup>, as shown in Eq. (2). The deviation plots of the experimental data shown in Table 4 from Eq. (2) were described in Fig. 2.

These two equations are valid in the range of temperatures from 170 K to 340.08 K.

## 1. ま え が き

フロン系冷媒 R 13B1 (CBrF<sub>3</sub>) の PVT 関係に関する研究は、文献<sup>1)</sup>に述べられているように、実験的にも解析的にもあまり行われていないのが現状であり、信頼性の高い高精度の実測値はほとんど報告されていない。最近、高橋<sup>2)</sup>、岡野<sup>3)</sup>、筆者らによって PVT 関係に関する実験研究が行われ、R 13B1 の熱力学性質が解明されようとしている。

本研究では、冷凍機、ヒートポンプ用動作流体として使用する際、最も重要な飽和状態における熱力学性質について、比較的簡便な相関式の作成を行った。相関式の作成には理論だけでなく信頼性の高い実測値が必要である。R 13B1 の飽和状態量として実測値が公表されている性質は、飽和蒸気圧力、飽和液体密度および飽和蒸気密度である。このうち、飽和蒸気密度の公表された実測値はばらつきが大きく、飽和蒸気圧力の相関式と状態式との交点として求めた方が信頼性が高いため、本研究ではその相関式の作成を行わず、飽和

蒸気圧力および飽和液体密度に対して相関式の作成を行った。これらの相関式は冷凍機、ヒートポンプの設計、制御計算に、また状態式中に陰関数として入っている状態量を計算する際や状態式から誘導状態量を計算する際の逐次近似法の初期値決定等に、有用である。

## 記号および単位

- $P$ : 圧力 MPa  
 $P_c$ : 臨界圧力 MPa  
 $P_r$ : 換算圧力 =  $P/P_c$   
 $P_s$ : 飽和蒸気圧力 MPa  
 $P_{s, cat}$ : 式(1)による飽和蒸気圧力の計算値 MPa  
 $T$ : 絶対温度 K  
 $T_c$ : 臨界温度 K  
 $T_r$ : 換算温度 =  $T/T_c$   
 $t$ : セルシウス温度 °C =  $T - 273.15$   
 $V$ : モル容積 m<sup>3</sup>/mol  
 $\rho$ : 密度 kg/m<sup>3</sup>  
 $\rho_c$ : 臨界密度 kg/m<sup>3</sup>

$\rho_r$ : 換算密度  $= \rho / \rho_c$

$\rho'$ : 飽和液体密度  $\text{kg/m}^3$

$\rho_r'$ : 飽和液体の換算密度  $= \rho' / \rho_c$

$\rho_{\text{cal}}$ : 式(2)による飽和液体密度の計算値  
 $\text{kg/m}^3$

## 2. 臨界定数の選定

飽和状態量のなかで最も基準になる量は、臨界点、沸点、三重点における各状態量である。このうち、沸点は  $215.35 \text{ K}^4$  と報告されているが実測例は極めて少なく、三重点の研究は皆無である。よって、本研究では相関式作成上の基準状態量として臨界定数を使用する。

臨界定数に関する研究報告は、Table 1 に示したように比較的多いが、各値に大きな相違が見られる。

東ら<sup>5)</sup>は臨界温度を気液界面の消滅を肉眼で観察して決定している。容器内の平均密度が臨界密度近傍になるように試料を充填し、密度  $376.5 \sim 1108 \text{ kg/m}^3$  の飽和蒸気から飽和液体にかけて 22 の密度値に対して気液界面の消滅温度を実測した。このうち臨界点のごく近傍と思われる状態変化より、臨界温度と臨界密度を推測によって決定している。臨界圧力は鈴木<sup>13)</sup>により作成された飽和蒸気圧の相関式に臨界温度を代入して計算によって求めている。

その他の研究者による決定方法は不明な部分が多い。実験研究の場合には、臨界温度を気液界面の消滅より、臨界圧力を飽和蒸気圧の相関式の外挿値より、臨界密度を直径線の法則により、それぞれ求めるのが従来行われてきた一般的な方法である。

以上のように東ら<sup>5)</sup>による臨界温度を除くといずれも信頼性が低いが、本研究では、臨界温度および臨界

密度の各値として東ら<sup>5)</sup>の値を採用し、臨界圧力は後述するように臨界点近傍における飽和蒸気圧力の実測値を検討して決定し、それぞれ次の各値とした。

臨界温度  $T_c = 340.08 \text{ K}$

臨界圧力  $P_c = 3.9628 \text{ MPa}$

臨界密度  $\rho_c = 764 \text{ kg/m}^3$

## 3. 飽和蒸気圧力の相関式

飽和蒸気圧力に関する実験研究は、Table 2 に示したように、温度  $160 \sim 340 \text{ K}$  にわたって行われている。温度  $260 \text{ K}$  以上では、du Pont<sup>8)</sup>の圧力が最も高く、次いで岡野<sup>3)</sup>と筆者ら<sup>18)</sup>、そして Perel'shtein<sup>16)</sup>と鈴木<sup>13)</sup>が最も低く、3 グループに分かれている。筆者らが実験を行った際、試料を試料ポンプの液相側から採取した場合と気相側から採取した場合とで飽和蒸気圧力に相違が見られ、気相側から採取した場合には試料容器内に凝縮させる速さによって飽和蒸気圧力に相違が見られた。これは試料の組成に影響があるものと考えられるが、ガスクロマトグラフによる組成分析では顕著には現われなかった。液相側から採取した場合には採取の相違による飽和蒸気圧力への影響はほとんど見られなかった。以上の実験による経験と気相、液相の  $PVT$  関係の実測値を併せて判断すると、岡野<sup>3)</sup>および筆者ら<sup>18)</sup>による実測値が比較的信頼性の高いデータであると結論できた。よって相関式作成の基礎データとして、温度  $260 \text{ K}$  以上では岡野<sup>3)</sup>および著者ら<sup>18)</sup>の実測値を使用した。著者ら<sup>18)</sup>の実測値を Table 3 に示した。温度の測定精度は  $\pm 5 \text{ mK}$ 、圧力の測定精度は  $\pm 0.5 \text{ kPa}$  である。

温度  $250 \text{ K}$  以下では、du Pont<sup>8)</sup>と筆者ら<sup>18)</sup>の圧力

Table 1. Critical constants for R 13 B 1.

First author	Year	Critical temperature (K)	Critical pressure (MPa)	Critical volume ( $\text{kg/m}^3$ )	Ref.
Eiseman, Jr.	1952	340.05	4.34	750	6
Reed	1952	340.65	4.04	—	7
du Pont	1957	340.15	3.964	744.8	8
Eston Chemicals	—	340.59	4.05	—	9
Rombusch	1964	340.15	3.9846	744.8	10
Perel'shtein	1972	340.05	3.9577	717.3	11
Rathjen	1977	$340.185 \pm 0.015$	4.063	745	12
Higashi	1985	$340.08 \pm 0.01$	$3.956 \pm 0.002$	$764 \pm 3$	5

Table 2. Experimental works of vapor pressure.

First author	Year	Temperature		Vapor pressure		No. of data	Purity of sample (mol%)	Ref.
		Range (K)	Accuracy (K)	Range (MPa)	Accuracy (kPa)			
du Pont	1957	203-339	—	0.05 -3.90	—	18	—	8
McDonald	1959	214-216	—	0.09 -0.10	—	3	—	14
Elchardus	1964	193-293	—	0.03 -1.45	—	6	—	15
Perel'shtein	1971	160-340	0.01	0.002-3.95	0.1 %	25	—	16
Jaeger	1973	245-323	—	0.35 -2.79	—	7	—	17
Suzuki	1980	278-338	0.01	1.54 -3.81	0.02%	23	99.97	13
Okano	1985	245-339	0.01	1.43 -3.89	0.7	30	99.98	3
Oguchi	1985	239-333	0.005	0.27 -3.45	0.5	13	99.96	18

Table 3. Experimental results of vapor pressure.<sup>18)</sup>

T (K)	P <sub>s</sub> (MPa)
238.978	0.2749
243.395	0.3238
248.345	0.3863
253.310	0.4574
263.232	0.6282
268.198	0.7294
273.150	0.8419
283.154	1.1074
293.157	1.4295
303.151	1.8158
313.153	2.2746
323.115	2.8129
333.164	3.4522

が低く, Perel'shtein ら<sup>16)</sup> の圧力が高く, 2 グループに分かれている。この範囲においては PVT 関係の実測値が皆無であり, 評価を下すための情報が不足している。よって, 信頼性は低いが, 相関式作成の基礎データとして, 温度 250 K 以下では Perel'shtein ら<sup>16)</sup>, du Pont<sup>8)</sup>, 著者ら<sup>18)</sup> の実測値を使用した。Perel'shtein ら<sup>16)</sup> による実測値は温度範囲が最も広いので, 重率が置かれた形となる。また低温域のデータを平均化する意味で, ばらつきが多いが Elchardus ら<sup>15)</sup> の実測値を追加した。

以上のように Table 2 の全実測値を検討した結果, 飽和蒸気圧力の相関式作成のための基礎データとして, Elchardus ら<sup>15)</sup> による温度 193~216 K の 5 点, Perel'shtein ら<sup>16)</sup> による温度 160~219 K の 7 点, du Pont<sup>8)</sup> による温度 203~223 K の 3 点, 岡野<sup>3)</sup> による温

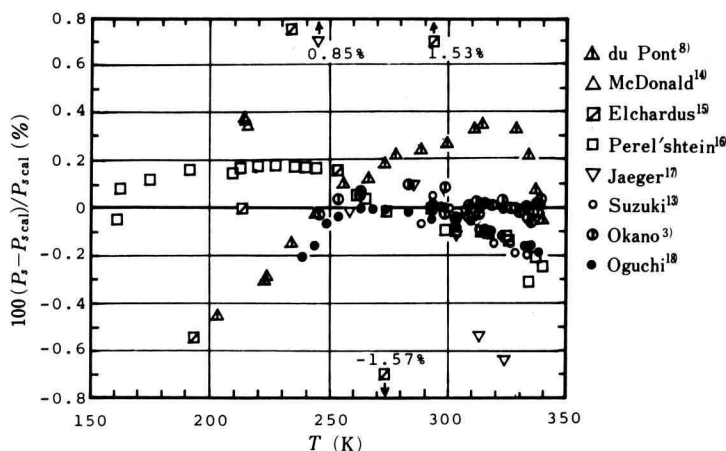


Fig. 1. Comparison of experimental vapor pressures with Eq. (1).

Table 4. Experimental works of saturated liquid density of R 13 B 1

First author	Year	Temperature		Sat. liq. density		No. of data	Purity of sample (mol%)	Ref.
		Range (K)	Accuracy (K)	Range (kg/m <sup>3</sup> )	Accuracy (%)			
du Pont	1957	173-340	—	740-2200	—	13	—	8
Elchardus	1964	193-293	—	1600-2100	—	6	—	15
Jaeger	1973	253-329	—	1200-1800	—	8	—	17
Higashi	1985	335-340	0.01	770-1100	0.1-0.2	7	99.97	5
Oguchi	1985	271-336	0.01	1078-1712	0.1-0.3	9	99.96	19

度 245~339 K の 29 点, および筆者ら<sup>18)</sup> による温度 239~333 K の 13 点, 合計 57 点を使用した。これらの実測値群に基づいて作成した相関式は次式である。

$$\ln(P_r) = -6.893539 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) + 1.75182(1 - T_r)^{1.5} - 3.82176(1 - T_r)^3 + 15.4196(1 - T_r)^4 - 23.2111(1 - T_r)^5 \dots \dots \dots (1)$$

ただし,  $P_r = \frac{P_s}{P_c} = \frac{P_s(\text{MPa})}{3.9628}$ ,  $T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{T(\text{K})}{340.08}$

であり,  $P_s$  が飽和蒸気圧力,  $T$  が飽和温度である。相関式, 式 (1) は上述の基礎データを圧力の平均偏差で 0.088% 以内で相関し, Table 2 の全実測値を圧力の平均偏差で 0.15% 以内で相関している。Table 2 の全実測値の式 (1) からの圧力偏差図を Fig. 1 に示した。式 (1) の有効範囲は温度 160 K 以上臨界温度までである。

4. 飽和液体密度の相関式

飽和液体密度に関する実験研究は, Table 4 に示したように, 温度 173~340 K にわたって行われている。Elchardus ら<sup>15)</sup> および Jaeger<sup>17)</sup> のデータはばらつきが大きく信頼性が低い, du Pont<sup>8)</sup>, 東ら<sup>5)</sup>, 筆者ら<sup>19)</sup> の実測値は比較的良く一致している。東ら<sup>5)</sup> の実測値は臨界点近傍に多く存在するが, 臨界温度より高い温度の実測値などもありばらつきがある。これらの実測値群のうち, 信頼性の高い実測値として, du Pont<sup>8)</sup> の実測値 13 点のうち 12 点, 東ら<sup>5)</sup> の実測値 7 点のうち 5 点, 筆者ら<sup>19)</sup> の実測値 9 点, 合計 26 点の実測値を選定し, これらの実測値を基礎データとして飽和液体密度の相関式を作成した。特に臨界点近傍の東ら<sup>5)</sup> の実測値の大部分を実験精度以内で相関するように考慮して次式を作成した。従来公表された相関式とこの点で

Table 5. Experimental results of saturated liquid density.<sup>19)</sup>

T (K)	t (°C)	ρ' (kg/m <sup>3</sup> )
271.33	-1.82	1712
285.63	12.48	1626
301.18	28.03	1515
312.80	39.65	1415
314.54	41.39	1398
319.73	46.58	1344
328.76	55.61	1225
330.12	56.97	1202
336.02	62.87	1078

大きく相違している。

$$\rho_r' = 1 + 0.388392(1 - T_r)^{1.7} - 2.257146(1 - T_r)^{2.7} + 9.494703(1 - T_r)^{3.7} - 9.898893(1 - T_r)^{4.7} + 4.850170(1 - T_r)^{5.7} \dots \dots \dots (2)$$

ただし,  $\rho_r' = \frac{\rho'}{\rho_c} = \frac{\rho'(\text{kg/m}^3)}{764}$ ,  $T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{T(\text{K})}{340.08}$

であり,  $\rho'$  は飽和液体密度,  $T$  は飽和温度である。式 (2) の有効範囲は温度 170 K 以上臨界温度までである。また式 (2) は上述の基礎データ 26 点を密度の平均偏差で 0.056% 以内で相関している。

筆者ら<sup>19)</sup> による実測値 9 点を参考までに Table 5 に示した。

Table 4 の全実測値, および従来報告されている相関式<sup>8),10),11),20)</sup> の式 (2) からの密度偏差図を Fig. 2 に示した。従来の相関式とは臨界点近傍で相違している。

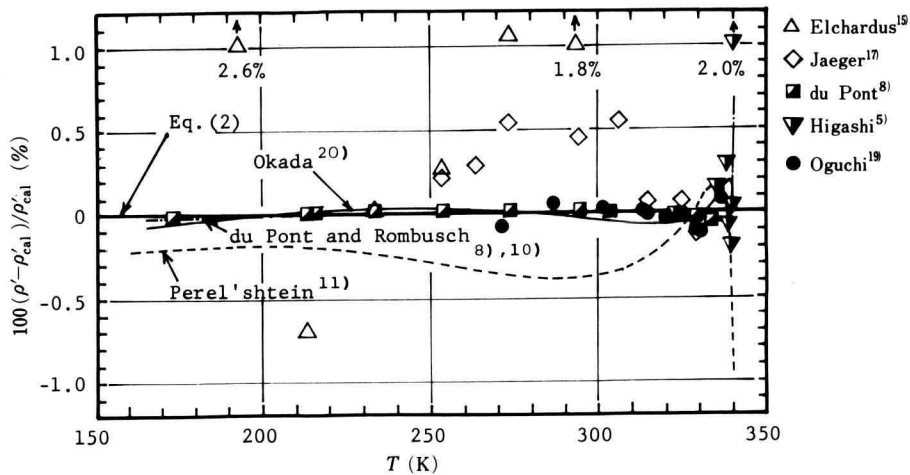


Fig. 2. Comparison of experimental saturated liquid densities with Eq. (2).

### 5. あとがき

冷媒の熱物性値として最も重要な飽和状態量の中で、最も基礎になる飽和蒸気圧力および飽和液体密度の相関式を R 13B1 (CBrF<sub>3</sub>) について作成した。

飽和蒸気圧力の相関式の特徴は、信頼性の高い最新の実測値に基づいて作成したことであり、従来の実測値の評価、検討を充分に行って得たものである。また、飽和液体密度の相関式の特徴は、従来公表されていなかった臨界点近傍の実測値が東ら<sup>5)</sup>によって報告されたため、東ら<sup>5)</sup>の実験精度以内でこれらを相関するように配慮し、2点を除いてほぼ満足する結果が得られていることである。

### 文 献

- 1) 小口幸成, 高石吉登, 貴島準一, 谷下市松: 幾徳工大研究報告, B理工学編, 8号 (1983), 13.
- 2) 高橋信次, 高橋満男, 横山千昭: 私信による (1985).
- 3) 岡野 徹: 工学修士論文(慶應義塾大学), (1985).
- 4) Technical Bulletin, B-2, E.I. du Pond de Nemours and Co., "Freon" Prod. Div.
- 5) 東 之弘, 上松公彦, 渡部康一: 機論(B編), Vol. 51, No. 463 (1985), pp. 892-898.
- 6) Eiseman, Jr., B.J.: Refrig. Engng., Vol. 60,

- (1952), p. 496.
- 7) Reed, P.: Air. Cond. and Refrig. News, Febr. (1952).
- 8) E.I. du Pont de Nemours and Co., "Properties of Freon-13B1", Report B-30, (1957).
- 9) Eston Chemicals, Inc., "Kulene 131, a new low temperature refrigerant", Technical Report.
- 10) Rombusch, U.K.: Kältetechnik, Vol. 16, No. 3 (1964), pp. 69-76.
- 11) Perel'shtein, I.I., and Aleshin, Yu. P.: Kholod. Tekhn., No. 11 (1972), pp. 23-27.
- 12) Rathjen, R., and Straub, J.: Proc. 7th Symp. Thermophys. Prop., ASME, (1977), p. 839.
- 13) 鈴木正美: 工学修士論文(慶應義塾大学), (1980).
- 14) McDonald, R.A., Shrader, S.A., and Stull, D.R.: J. Chem. Eng. Data, Vol. 4, No. 4 (1959), p. 311.
- 15) Elchardus, E., and Maestre, M.L.: La Revue Generate du Froid, Vol. 55, No. 8 (1964), p. 949.
- 16) Perel'shtein, I.I., and Aleshin, Yu. P.: Thermo-physical Properties of Matters and Substances, Vol. 4, ed. by Rabinovich, V. A., GSSSD, Moscow, (1971), pp. 50-64.
- 17) Jaeger, H.P.: die Kälte, Vol. 7, (1973), p. 276.
- 18) 小口幸成, 高石吉登: 第26回高圧討論会講演要旨集, (1985), p. 248.
- 19) 小口幸成, 高石吉登: 昭和60年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集, (1985), p. 93.
- 20) 岡田昌章: 工学博士論文(慶應義塾大学), (1983).