

アンモニア水溶液の状態式の評価

齊藤 央¹・小口 幸成²・並木 孝行²

¹ 博士前期課程 機械工学専攻

² 機械工学科

Comparison of the Equation of State for Aqueous Solution of Ammonia

Hisashi SAITO¹⁾, Kosei OGUCHI²⁾, Takayuki NAMIKI²⁾

Abstract

The aqueous solution of ammonia is expected to be performed as an important working substance not only for the absorption refrigerators, but also for the bottoming cycle system of steam power plants, OTEC plants, and other heat recovering systems.

This paper represents the comparisons of the equation of state for the aqueous solution of ammonia developed by Tillner-Roth and Friend¹⁾ with available experimental data on the vapor-liquid-equilibrium data and *PVT* properties for the aqueous solution of ammonia.

It was revealed by the comparison with the available experimental data that the equation of state developed by Tillner-Roth et al.¹⁾ was correlated with the reliable vapor-liquid-equilibrium data within ± 0.04 of molar fraction, and was not so well correlated with the *PVT* property data near the molar fraction of 0.1 % ammonia.

It is clear that this equation of state does not express the behavior of the *PVT* properties for the dilute aqueous solution of ammonia, of which the density is influenced by the characteristics of the maximum density of water.

Key Words: Ammonia, Thermodynamic Properties, VLE, Water

記号

P : 圧力

T : 温度

\bar{V} : 比容積

x : 液相のモル分率 y : 気相のモル分率

δ : 換算密度

τ : 換算温度

ρ : 密度

添字 cal: 状態式からの計算値

Keys for Fig.1 to Fig.13

◆ Postma⁴⁾(1920)

▲ Guillevic⁸⁾(1985)

✕ Muller¹²⁾(1988)

† Smolen¹⁵⁾(1991)

∞ Harms-Watzenberg¹⁶⁾(1995)

■ Clifford⁵⁾(1933)

■ Perman¹⁷⁾(1901)

✕ Rizvi¹⁰⁾(1987)

○ Gillespie¹¹⁾(1987)

● Sassen¹⁴⁾(1990)

◇ Polak⁶⁾(1975)

□ Pawlikowski¹⁴⁾(1982)

✕ Macriss²¹⁾(1964)

1. 緒言

アンモニア水溶液は、吸収式冷凍サイクルの冷媒としてばかりでなく、蒸気原動所用ボトムングサイクル、海洋温度差発電サイクルなど未利用エネルギーシステムの動作流体として期待されている。そのため、広い温度および圧力範囲にわたって、アンモニア濃度の全範囲について信頼しうる熱力学性質が必要となっている。

本研究では1998年にTillner-Rothら¹⁾によって提案されたアンモニア水溶液の状態式について、気液平衡関係および*PVT*性質の実測値との比較を行うことによって同状態式の信頼性の評価を行った。

2. Tillner-Roth らによるアンモニア水溶液の状態式の概要

Tillner-Roth ら¹⁾によるアンモニア水溶液の状態式は、式(1)のようにヘルムホルツの自由エネルギーを理想気体

項と残差項の和の形で表されている.

$$\Phi = \Phi^0(\tau^0, \delta^0, x) + \Phi^r(\tau, \delta, x) \quad (1)$$

ただし, Φ^0 : 理想気体項, Φ^r : 残差項である.

理想気体項は式(2)で表される.

$$\begin{aligned} \Phi^0(T, \bar{V}, x) = & (1-x)\Phi_{01}^0(T, \bar{V}) + x\Phi_{02}^0(T, \bar{V}) \\ & + (1+x)\ln(1-x) + x\ln x \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)において Φ_{01}^0 は 1995 年に国際水・蒸気性質協会が制定した水の研究用国際状態式²⁾の値, Φ_{02}^0 はアンモニアの Tillner-Roth ら³⁾による状態式の値である.

同様に, 残差項は式(3)で表される.

$$\Phi^r(\tau, \delta, x) = (1-x)\Phi_{01}^r(\tau, \delta) + x\Phi_{02}^r(\tau, \delta) + \Delta\Phi^r(\tau, \delta, x) \quad (3)$$

ただし, Φ_{01}^r , Φ_{02}^r はそれぞれ水およびアンモニアの状態式の残差項であり, $\Delta\Phi^r$ は理想混合状態からの補正を表す項である.

3. 実測値の調査

Tillner-Roth ら¹⁾のアンモニア水溶液の状態式は, 温度, 圧力および濃度の広い範囲にわたって成立するもので, 従来にない状態式であると考えられる. よって同状態式の評価のため, 気液平衡関係および PVT 性質の実測値情報を調査し収集した. Table 1 に本研究で入手した気液平衡関係に関する実験研究例を示した. これらの実測値のうち, 沸点曲線に関する実測値を Fig. 1 に, 露点曲線に関する実測値を Fig. 2 に示した.

沸点曲線に沿った実測値は温度 196 ~ 618 K, 圧力 22.7 MPa までの各範囲に分布している. ただし, 温度 273.16 K 以下の範囲では, Postma⁴⁾, Perman¹⁷⁾の 2 研究報告によるもので 20 世紀初期の実測値のみが存在する. また, アンモニアの臨界温度 (405.40 K) から, 水の臨界温度 (647.096 K) までの温度範囲では実測値報告がそれ以下の温度に比べて少なく, 500 K を超える温度範囲では Rizvi ら¹⁰⁾, Gillespie ら¹¹⁾, Sassen ら¹⁴⁾の 3 研究報告が存在するのみである. また, アンモニアの希薄な水溶液に対する実測値が多くなっている. さらに, 10 MPa 以下の比較的低圧域では実測点が多いが, 15 MPa 以上の高圧域では, Postma⁴⁾, Rizvi ら¹⁰⁾, Gillespie ら¹¹⁾, Harms-Watzenberg¹⁶⁾の 4 研究報告が存在するのみである.

一方, 露点曲線に沿った実測値は温度 293 ~ 618 K, 圧力 22.7 MPa までの各範囲に分布している. 温度範囲 350 ~ 450 K に比較的多く存在し, 特に 510 K から水の臨界温度までの温度範囲では Rizvi ら¹⁰⁾, Gillespie ら¹¹⁾の 2 研究報告が存在するのみである. 組成を見ると, 露点曲線に沿って, アンモニア濃度が濃い領域で多くの実測値が報告されている. 一方でアンモニアが希薄な範囲には, 圧力 5 MPa 以上の実測点は Rizvi ら¹⁰⁾, Gillespie ら¹¹⁾による報告があるのみである.

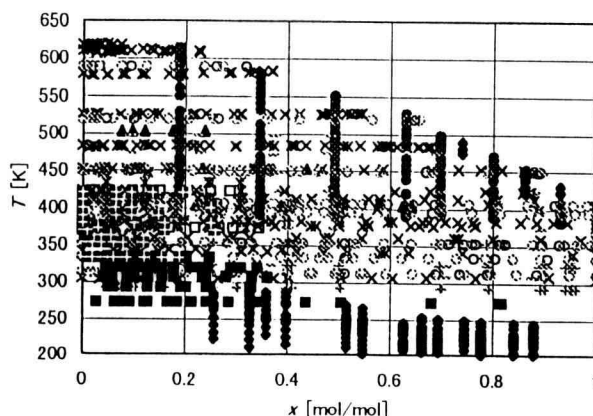


Fig.1 Experimental Data along Bubble Point Curve

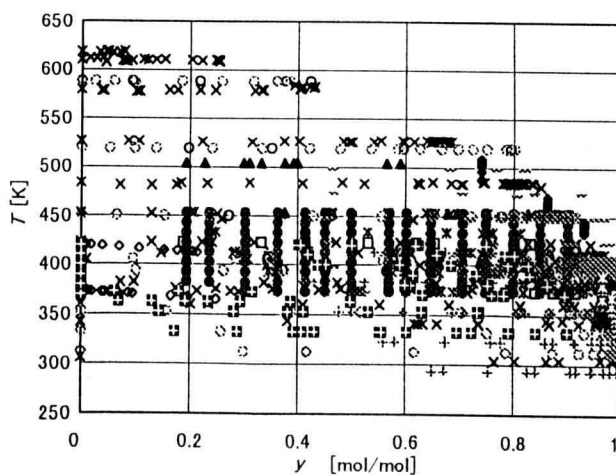
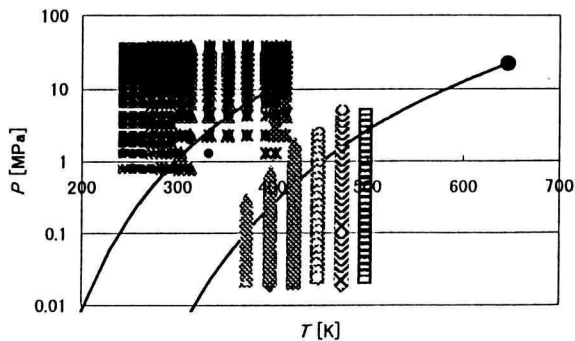


Fig.2 Experimental Data along Dew Point Curve

Table 1 Experimental Data for $\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_3$

First Author	Year	T [K]	P [MPa]	x (NH_3) [mol/mol]	Data Ref. pls. No.
(Uncertainty)					
Vapor-Liquid Equilibrium					
Postma	1920	196-480	0.001-17.8	0.127-1	219 4
Cliford	1933	333-420 (0.1)	0.024-1.65	0-0.259	59 5
Polak	1975	363-420 (0.01)	0.1-0.45 (5.3×10^{-4})	0.001-0.04 (0.003)	23 6
Pawlikowski	1982	373-423 (0.075)	0.42-2.44 (0.003)	0.023-0.344 (0.03)	14 7
Guillevic	1985	403-503 (0.02)	0.78-7.2 (0.01)	0.076-0.70 (0.005)	39 8
Iseli	1985	354-493	3.6-16.1	0.5-0.9	52 9
Rizvi	1987	306-618 (0.1)	0.05-22.5 (0.18 %)	0-1 (0.005)	270 10
Gillespie	1987	313-589 (0.01)	0.007-21 (0.3 %)	0-1 (0.002)	190 11
		313-589 (0.03)	0.15-22.7 (0.3 %)	0-1 (0.002)	46
Müller	1988	373-473 (0.1)	0.19-3.12 (0.02~0.1)	0.04-0.32 (0.035)	40 12
Inomata	1988	332 (0.1)	0.16-2.1 (0.01)	0.20-0.84 (0.005)	7 13
Sassen	1990	289-613 (0.1)	1.3-21.5 (0.01)	0.19-0.8 (0.004)	242 14
Smolen	1991	293-413 (0.1)	0.006-3.1 (0.014)	0.05-0.96	200 15
Harms-Watzenberg	1995	308-498 (0.005)	0.3-17.0 (0.05%)	0.1-0.9 (0.003)	39 16
Bubble Point Data					
Perman	1901	273-335	0.002-0.240	0.003-0.360	77 17
Pierre	1959	273-513	0.004-4.8	0.05-0.41	173 18
Tsiklis	1965	370-623	0-22	0-1	19 19
Jennings	1965	297-490	0.05-3.7	0.10-0.79	72 20
Dew Point Data					
Macriss	1964	334-390 (0.03)	1.53-3.59 (0.014)	0.966-0.996	16 21

Fig.3 Experimental Data of PVT Properties by Harms-Watzenberg¹⁶⁾

PVT 性質については, Harms-Watzenberg¹⁶⁾の実測値が液相域について温度 243~413 K, 圧力 0.8~37.6 MPa, 組成 9.8~90.1 mol%の各範囲にわたって 1208 点, 気相域につ

いては温度 373~498 K, 圧力 0.02~4.8 MPa, 組成 25.1~73.9 mol%の各範囲にわたって 276 点が報告されている。これらを Fig.3 に示した。

4. 気液平衡関係の実測値と状態式との比較

気液平衡関係のうち, 沸点曲線に沿った PVT 性質の実測値の状態式からの偏差を Fig.4, Fig.5 および Fig.6 に, 露点曲線に沿った PVT 性質の実測値の状態式からの偏差を Fig.7, Fig.8 および Fig.9 に示した。

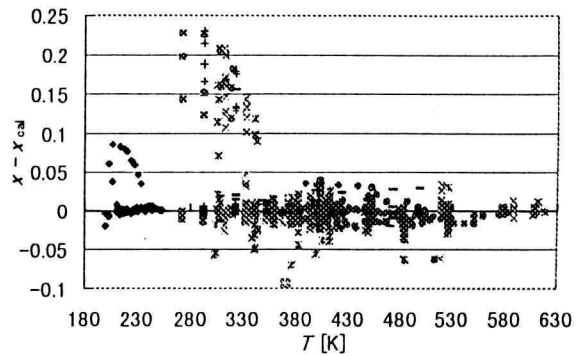


Fig.4 Deviations Mole Fraction along Bubble Point Curve

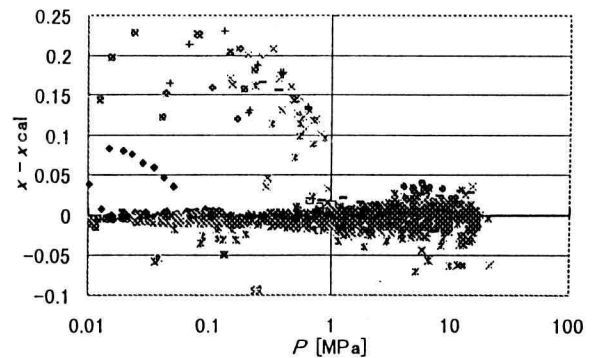


Fig.5 Deviations of Mole Fraction along Bubble Point Curve

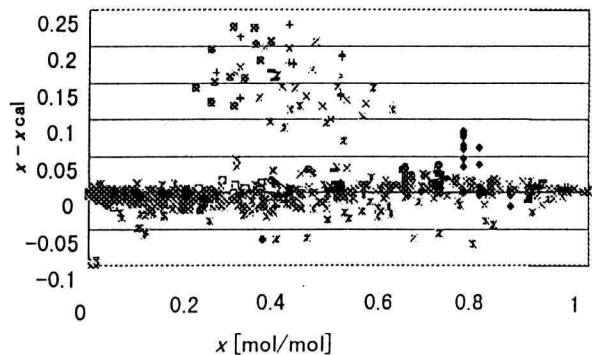


Fig.6 Deviations Mole Fraction along Bubble Point Curve

Fig.4~6 に示すように沸点曲線に沿っては実測値の状態式からの偏差から判るように式(1)は多くの値が組成のモル分率 ± 0.04 以内で相関している。しかし、Tillner-Rothらは状態式の作成に際して Perman¹⁷⁾, Postma⁴⁾, Polakら⁹⁾, Gillespieら¹¹⁾, Mullerら¹²⁾, Sassenら¹⁴⁾, および Smolenら¹⁵⁾の実測値に基づいているためそれ以外の実測値、特に Rizviら¹⁰⁾の実測値はモル分率について偏差0.2程度と大きな値を示している。また、Rizviら¹⁰⁾の実測値はFig.11のP-x線図からも明らかなように他の実測値と異なる傾向を示している。また、Perman¹⁷⁾の実測値も偏差の大きいところがあるが、これは20世紀初期の実測値であるので実験精度は示されてはいないが高精度ではないと考えられる。

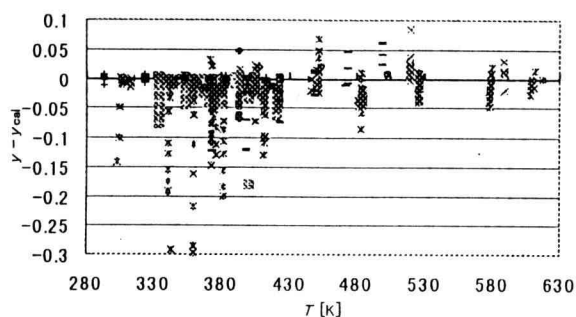


Fig. 7 Deviation Mole Fraction along Dew Point Curve

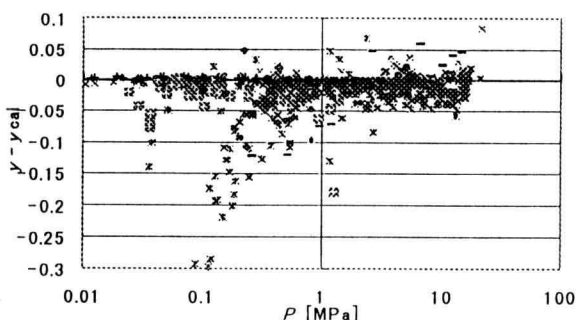


Fig.8 Deviation Mole Fraction along Dew Point Curve

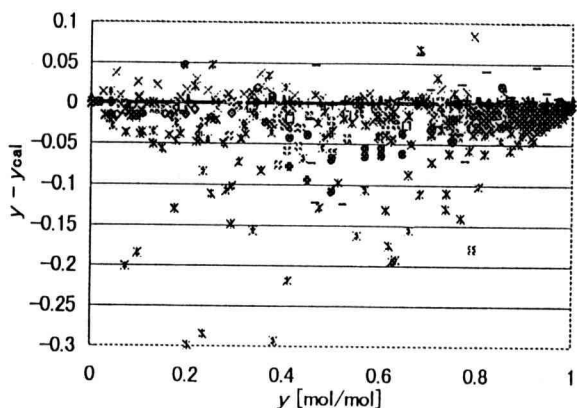


Fig.9 Deviation Mole Fraction along Dew Point Curve

露点曲線に沿った実測値に関しても、Tillner-Rothら¹⁾の状態式の作成に際して Perman¹⁷⁾, Postma⁴⁾, Polakら⁹⁾, Gillespieら¹¹⁾, Smolenら¹⁵⁾の実測値に基づいているため、これら以外の実測値は偏差は大きくなっている。特に、Mullerら¹²⁾は沸点曲線では使用しているが露点曲線では使用していないため、そのためモル分率の差も大きくなっている。これは、Mullerら¹²⁾の実測値の組成の精度は沸点では0.035であるのに対して、露点では、0.15~1.0と非常に大きくなっているためだと考えられる。それら以外の実測値は ± 0.03 以内に相関している。

気液平衡関係の実測値のうち、温度350 K近傍(348.15~353.15 K)の実測値および、温度353.15 KにおけるTillner-Rothらの状態式¹⁾をP-x線図上にプロットし、Fig.10に示した。

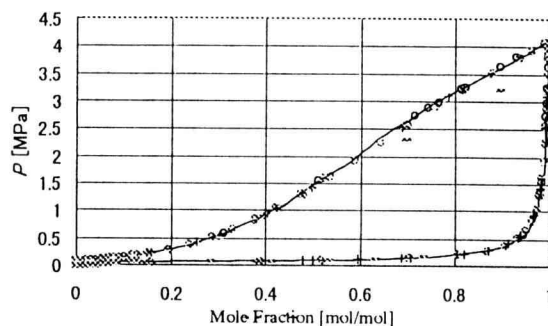


Fig.10 Vapor-Liquid Equilibrium Data around 350 K

この温度範囲では Cliffordら⁵⁾, Gillespieら¹¹⁾, Smolenら¹⁵⁾, Harms-Watzenberg¹⁶⁾ 4 研究報告が存在する。Harms-Watzenberg¹⁶⁾の実測値以外は状態式と良く一致していることがわかる。Harms-Watzenberg¹⁶⁾の実測値は他の実測値に比べてやや低い圧力だが、これは、同実測値が他に比べてやや低い温度(348.15 K)であるため他の実測値や状態式よりも低い圧力になったと考えられ、温度について補正を行えば、良く一致する。同様に温度400 K近傍(397.9~405.3 K)における挙動をFig. 11に示した。

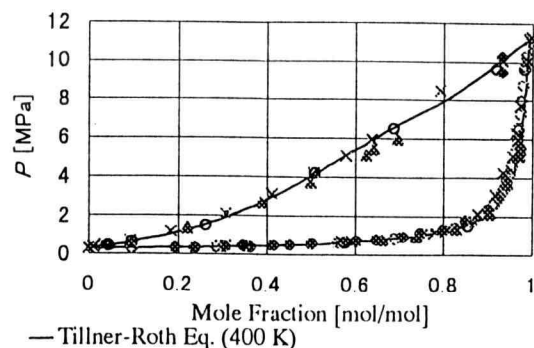


Fig.11 Vapor-Liquid Equilibrium Data around 400 K

この温度範囲では Postma⁴⁾, Clifford ら⁵⁾, Gullevic ら⁸⁾, Gillespie ら¹¹⁾, Rizvi ら¹⁰⁾, Sassen ら¹⁴⁾による6研究報告が存在する。また、各実測値の温度の違いによる圧力への影響を考慮した上で比較するため、これらの実測値を水およびアンモニアの飽和蒸気圧力に基づいて理想混合を仮定して得られる圧力と比較し、沸点曲線については Fig.12, 露点曲線については Fig.13 に示した。Fig.12 よりアンモニアのモル分率が 0.5 以下では比較的各実測値とも同様の傾向を示しているが、アンモニアのモル分率が 0.5 以上では Rizvi ら¹⁰⁾の実測値の傾向が大きく異なっていることが判る。また、Fig.13 の露点曲線においても Rizvi ら¹⁰⁾の実測値は圧力が他の実測値よりも高くなる傾向を示した。よって、Rizvi ら¹⁰⁾の実測値の信頼性は低いと考えられる。Tillner-Roth ら¹⁾の状態式の作成においては Rizvi ら¹⁰⁾の実測値は考慮されていない。

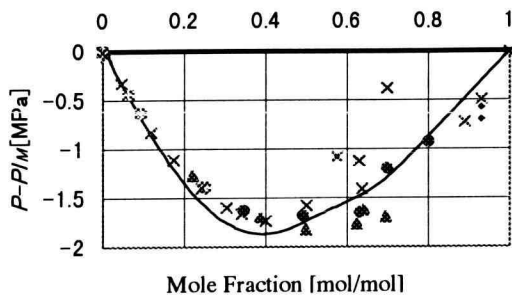


Fig.12 Deviation of VLE Pressure from Ideal Mixture along Bubble Point Curve at 400 K

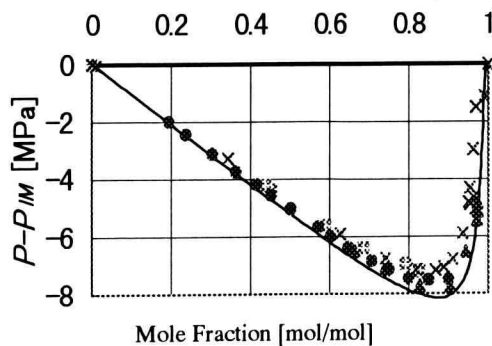


Fig.13 Deviation of VLE Pressure from Ideal Mixture along Dew Point Curve at 400 K

5. PVT 関係の実測値との比較

Harms-Watzenberg¹⁶⁾の PVT 性質の実測値と状態式の比較を液相域について圧力差と密度の関係を示したものを Fig. 14 に示した。図面において密度が 900 kg/m³ 以上の範囲で 16 MPa もの圧力差になる原因は計算圧力が負圧力

値になる領域があるためである。

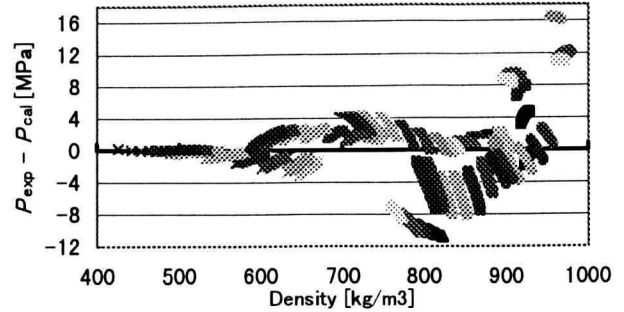


Fig.14 Deviations of Experimental Pressure Data by Harms-Watzenberg¹⁶⁾ from EOS.

アンモニアのモル分率 0.098 の組成では 303.16 K 以下の領域において計算圧力が実測値より低く計算されている。しかし、アンモニアのモル分率が 0.7 以上の領域においては計算圧力が実測値より高く計算されている。この原因として水が密度について極大値をもつことがアンモニア水溶液にも影響を及ぼしていることが考えられる。よって、Fig.15 に圧力 10.102 MPa におけるアンモニア水溶液の液相の PVT 性質を密度-モル分率の関係に示した。

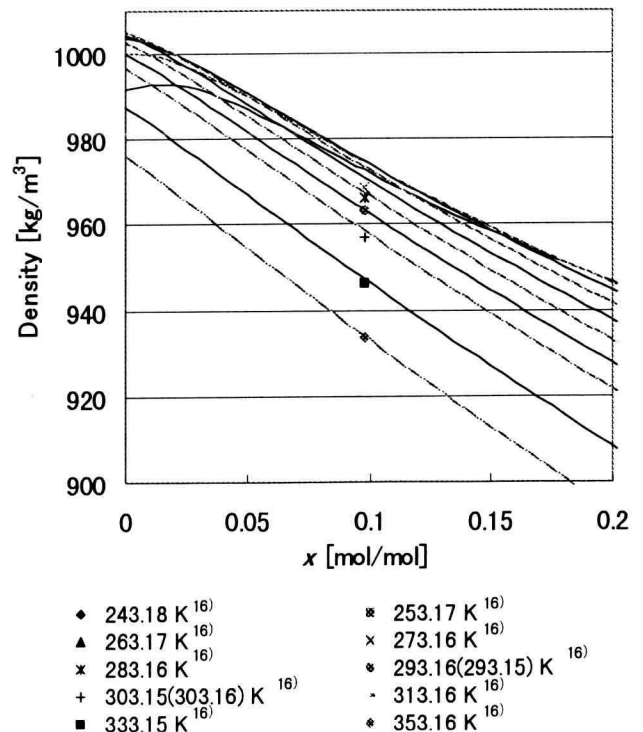


Fig.15 Calculated Values along each isotherm 10.102 MPa from Eq.(1) and their Comparison with Eq.(1)

アンモニアのモル分率が 0.1 より水に近いところでは状態式からの密度の計算値が極大値を持つようになり、等

温線も交差している。アンモニアのモル分率 0.098 の実測値は状態式からの計算値よりも小さな密度を示しており、状態式の示す水の密度の影響よりも実測値の方がその影響を大きく受けていることが考えられる。また、このモル分率でも密度が極大値をもつ可能性があるが、実測値は 273.16 K までで限定されているため、その性質を知ることが出来ない。よって、Tillner-Roth らのアンモニア水溶液の状態式は水が多く含まれたアンモニアのモル分率 0.1 以下の領域では、アンモニア水溶液における密度極大値の性質を正確に表していない可能性がある。

6. 結言

気液平衡関係および PVT 性質の実測値と比較して、Tillner-Roth らのアンモニア水溶液の状態式の評価を行った。

その結果、Tillner-Roth らの状態式は気液平衡関係に関しては信頼しうる沸点曲線に沿った実測値とモル分率 ± 0.04 以内で相関していることが判明した。しかし、温度 273 K 以下や 500 K 以上の範囲および温度 400 K 以上において、アンモニアのモル分率 0.5~1 の範囲では信頼しうる実測値が極めて少なく、よって同領域における状態式の信頼性には問題がある。露点曲線に関しては、信頼しうる実測値とモル分率 ± 0.04 以内で相関していることが判明した。しかし、アンモニアのモル分率 0.6~1 の範囲では実測値よりも状態式からの計算値が大きく計算される傾向を示した。

また、PVT 性質については、水を多く含む状態においては水が密度の極大値を持つという性質の影響をアンモニア水溶液においても示しているが、完全には説明されておらず、実測値も少ないため、特に温度 330 K 以下の範囲では信頼性のある実測値が必要がある。また、残差項において水およびアンモニアの状態式に対応状態を適応しているが、それぞれの式の成立範囲を超えて使用しており、精度低下を招いていることも判明した。

文献

- 1) Tillner-Roth, R. and Friend D. G., "A Helmholtz Free Energy Formulation of the Thermodynamic Properties of the Mixture {Water+Ammonia}", *J Phys. Chem. Ref. Data*, **27**(1), 63 (1998).
- 2) Pruss, A. and Wagner, W., "Eine neue Fundamentalgleichung für das fluide Zustandsgebiet von Wasser für Temperaturen von der Schmelzlinie bis zu 1273 K bei Drücken bis zu 1000 MPa", *Forsch. Ber. VDI* 6, No. 320 (VDI Düsseldorf, 1995).
- 3) Tillner-Roth, R., Harms-Watzenberg, F. and Baehr, H. D., "Eine neue Fundamentalgleichung für Ammoniak", *Proceedings of the 20th DKV-Tragung Heidelberg*, Germany, Vol. II, 167 (1993).
- 4) Postma, S., "Le Systeme Ammoniaque-Eau", *Rec. Trav. Chem.*, **39**, 515-536 (1920).
- 5) Clifford, I. L. and Hunter, E., "The System Ammonia-Water at Temperature up to 150°C and at Pressure up to Twenty", *J. Phys. Chem.* **37**, 101-118 (1933).
- 6) Polak, J. and Benjamin, C.-Y. Lu., "Vapor-liquid equilibria in system ammonia-water at 14.69 and 65 Psia.", *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 182-183 (1975).
- 7) Pawlikowski, E. M., Newman, J. and Prausnitz, J. M., "Phase Equilibria for Aqueous Solutions of Ammonia and Carbon Dioxide.", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 764-770 (1982).
- 8) GuilleVIC, J. L., Richon, D. and Renon, H., "Vapor-liquid Equilibrium Data for the Binary System Water-Ammonia at 403.1, 453.1, and 503.1 K up to 7.0 MPa.", *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 332-335 (1985).
- 9) Iseli, M. and Buck, A., "Siedegleichgewicht des Systems Ammoniak-Wasser.", *Swiss Chem.*, **7**, 45-50 (1985).
- 10) Rizvi, S. S. H. and Heidemann, R. A., "Vapor-Liquid Equilibria in the Ammonia-Water System.", *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 183-191 (1987).
- 11) Gillespie, P. C., Wilding, W. V. and Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on the Ammonia-Water System from 313 to 589 K.", *AIChE Symposium Series* **83**, 97-127 (1987).
- 12) Müller, G., Bender, E. and Maurer, G., "Das Dampf-Flüssigkeitsgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich Zwischen 373 und 473 Kelvin.", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 148-160 (1988).
- 13) Inomata, H., Ikawa, N., Arai, K. and Saito, Shozaburo, "Vapor-Liquid Equilibria for the Ammonia-Methanol-Water System", *J. Chem. Eng. Data* **33**, 26-29 (1988).
- 14) Sassen, C. L., van Kwartel, A. C., van der Kooij, H. J. and de Swaan Arons, J., "Vapor-Liquid Equilibria for the System Ammonia+Water up to the Critical Region.", *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 140-144 (1990).
- 15) Smolen, T. M., Manley, D. B. and Polling, B. E., "Vapor-Liquid Equilibrium Data for the $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ System and Its Description with a Modified Cubic Equation of State.", *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 202-208 (1991).
- 16) Harms-Watzenberg, F., "Messung und Korrelation der Thermodynamischen Eigenschaften von Wasser-Ammoniak-Gemischen.", *VDI Fort Ber.*, Reihe 3, 380, Düsseldorf, VDI-Verlag (1995).
- 17) Perman, E. P., "Vapour Pressure of Aqueous Ammonia Solution. Part 1", *J. chem. Soc.*, **79**, 718-725 (1901).
- 18) Pierre, B., "Total Vapour Pressure in Bar over Ammonia-Water Solutions", *Kyltek. Tidsskr.*, **18**, 89 (1959).
- 19) Tsiklis, D. S., Linshitt, L. R. and Gooryonova, N. P., *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**(12), 1590 (1965).
- 20) Jennings, B. H., "Ammonia-Water Properties (Experimentally - determined PVTX Liquid-Phase Data)", *ASHRAE Trans.* **71**, 21-28 (1965).
- 21) Macriss, R. A., Eakin, B. E., Ellington, R. T. and Huebler, J., "Physical and Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures", Institute of Gas Tech. (Chicago) Research Bulletin **34** (1964).