

K2-6

R245fa の pvT 性質測定及び状態方程式の係数決定Measurement of pvT property for R245fa and determination of the equation parameters○丸子晃平¹, 田中勝之², 田中誠²*Kohei Maruko¹, *Katsuyuki Tanaka², Makoto Tanaka²

Abstract: R245fa has high boiling point compared with traditional refrigerants. Therefore, it has been expected to use for the high-temperature heat pump. However, there are not many measured data which is used as the basis of a equation of state. So, pvT property of R245fa was measured with temperature range from 310K to 410K. Then, the parameter of equation was determined by using the measured data.

1. 緒言

冷媒であるR245faは120℃程度の水蒸気を生成する高温出力型ヒートポンプで使用される。この装置の冷媒は高温での使用となるため、エアコン用冷媒R134a等よりも高沸点を持つR245faが適している。しかし、R245faの状態方程式の基となっている pvT （圧力-比体積-温度）性質のデータは少ないことから、簡易的な式となっているのが現状である^[1]。そこで、データの充足を行うべく、R245faの液相での pvT 性質測定を昨年行った^[2]。しかし、R245faを使用する上で重要となる高温域の測定において問題があり、目的としていたデータの充足が行えなかったため、本研究ではその改善と再測定を行った。さらに、自身の測定データを用いて状態方程式の係数を決定したため、これを報告する。

2. 昨年の測定における問題点とその改善

図1に昨年の測定結果を示す。図中の点線は等温線、実線は各温度の飽和液の体積を結んだものであり、液相と気液平衡状態の境界を示している。図1より、400K以降の温度において体積変化が他の温度と異なっており、明らかに測定に問題があったことが分かる。この原因は3つほど挙げられる。一つ目はベローズ内容積の校正が不十分であったことである。昨年ではエアコン用冷媒の密度を用いて内容積を求めたため、臨界温度に達するなどの理由から360Kまでの校正しか行っていなかった。そこで、測定温度範囲をカバーした内容積の補正を行うべく、水を用いて420Kまで校正を行った。二つ目は測定後の試料回収の不備である。本測定では比容積を算出するために、測定後に試料を回収し、充填質量を求める必要がある。通常、回収は試料回収容器を液体窒素で冷却し、ベローズ容器から回収容器内に気体として流入した試料を凍らせることで、装置内から残らず回収する。しかしR245faは沸点が高

いため、回収の際に配管内で液体となり、残留した可能性がある。そこで、回収の際にドライヤーを用いてあらかじめ配管を加熱し、蒸発を促した。三つ目は恒温槽内の温度制御が不十分であったことである。高温下では放熱量が多くなるため、温度制御が外れることが多い。そこで恒温槽の周囲を断熱材で覆い保温することで、高温下での温度制御の安定化を図った。これらの改善を行った後、再度測定を行った。

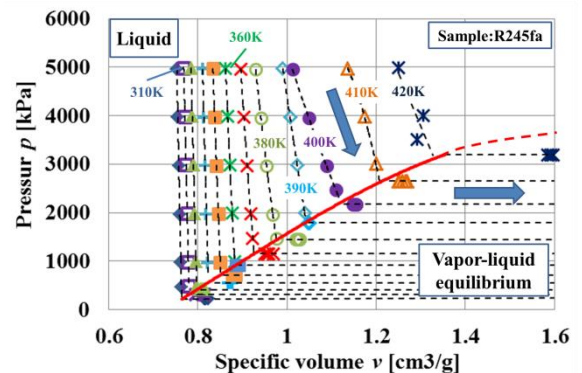


Figure1. Pressure-Specific volume diagram in last year

3. 測定方法

本研究では金属ベローズを用いて、R245faの液相における pvT 性質の測定を行った。試料温度を310Kから410Kまで、20Kおきに変化させ、各温度におけるベローズ容器の比体積を、試料を等温膨張させて測定した。試料の膨張は5000kPaから行い1000kPaおきに測定を行った。この時、等温膨張とするために、試料温度と恒温槽内温度を十分時間を置くことで平衡させ、その後測定を行った。試料を膨張させていくと、容器内で気体が生じ、気液平衡状態となる。この時、試料を膨張させても変化しない飽和蒸気圧を得る。測定により得られた各等温線をこの飽和蒸気圧まで補外することで飽和液の比体積を決定できるため、一つの温度に対する測定は試料が気液平衡に達するまで行った。

1: 日大理工・院(前)・精機 2: 日大理工・教員・精機

4. 測定結果及び考察

4-1. pvT 性質及び飽和蒸気圧の測定結果

図 2 は、昨年の失敗を踏まえ、装置及び測定手順の改善後に測定した結果である。図中の点線は等温線、実線は各温度の飽和液の体積を結んだものであり、液相と気液平衡状態の境界を示している。どの温度においても線形性のある結果が得られており、昨年が生じた問題を改善できたことが分かる。

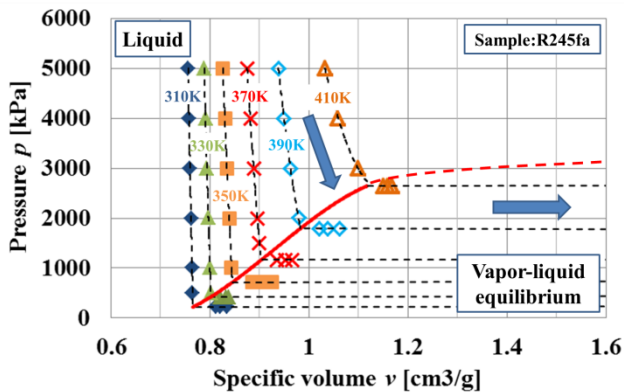


Figure2. Pressure-Specific volume diagram

4-2. 測定結果を用いた状態方程式の係数決定

状態方程式とは、図 2 における等温線を一つの式で再現するものである。 pvT (圧力 - 比体積 - 温度)のうち、2つの状態量を代入すれば、残り1つの状態量を算出できるため、冷媒の熱力学性質を求めるために必要不可欠である。この式は、測定された pvT 性質データに沿うように、各係数を決定していく。現在一般的に使用されている式として、自由エネルギー関数を用いたヘルムホルツ型状態方程式が挙げられる。関数に対して微分演算を行うことで、 pvT のみでなく、エントロピやエンタルピといった熱量の算出を行うことができるのが大きな特徴である。しかし大変複雑で、経験的に係数を決定することが必要な場合もある。そこで本研究ではより簡易的な HBT 式を用いて係数を決定し、 pvT 性質の再現を行った。この式は液体の熱力学性質の再現に特化している。そのため気体の再現は別の式を用いて行う等の欠点はあるが、比較的簡単に再現できる。(1)式にその HBT 式を示す。

$$v = v_s \frac{A+C(D-T_r)^B (p_r - p_{s,r})}{A+C(p_r - p_{s,r})} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、A, B, C, D は係数である。この係数は臨界温度と臨界圧力を用いることで推算が可能で、文

献によると、実測値とおおよそ 99.40% で一致する^[3]。そこで、本研究では推算により決定した係数を用いた場合と、測定結果に沿うように最小二乗法を用いて求めた係数を用いた場合の再現性の比較を行った。その結果を図 3 に示す。図中の点は図 2 にも示した液体の比体積測定結果である。点線は推算による結果を示しており、実線は最小二乗法を用いた場合の結果を示している。推算による結果は、実測値とおおよそ 98.60% 一致した。しかし高圧になるほど実測値と大きく異なっていくことが分かる。一方で最小二乗法による結果は、実測値とよく一致しており、おおよそ 99.98% の再現性が得られた。このことから、実測値を用いることの重要性が分かる。

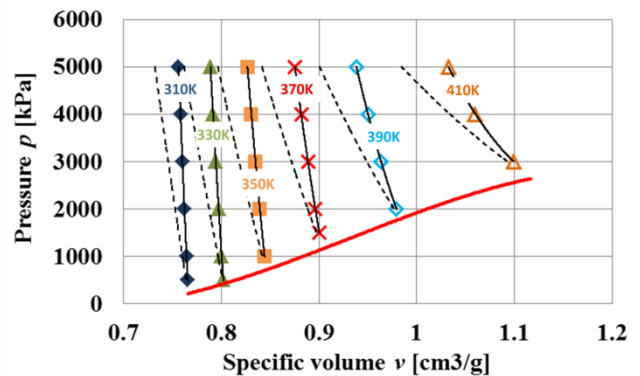


Figure3. Reproducibility of the HBT equation

5. 結言

昨年の測定における問題を改善し、液相における pvT 性質の再測定を行った。これにより測定データの充足がなされ、状態方程式の精度向上に有意なデータを提供した。本研究の測定データを含めた液相における状態方程式の係数を、HBT 式を用いて決定し、実測値と 99.98% 一致する結果を得た。今後は本研究のデータのみでなく、他者の測定データを含めて現状態方程式との比較を行っていく。

6. 参考文献

[1] Eric W. Lemmon : “Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids”, J. Chem. Eng., Vol.51, pp785-850, 2006
 [2] 丸子晃平 : 「HFC-245fa の高温域における pvT 性質測定」, 平成 24 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文集, K2-14, 2012 年.
 [3] M Aalto : “An improved correlation for compressed liquid densities of hydrocarbons. Part 1. Pure compounds”, Fluid Phase Equilibria, Vol.114, pp1-19, 1996.