

УДК 536.7

Второй вириальный коэффициент дифторметана

Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ¹, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ²

¹alexander.kletsky@gmail.com, ²v_mit@mail.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Для низкотемпературного холодильного агента R32 проанализированы результаты тех экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств, из которых были выделены значения второго вириального коэффициента. Аппроксимацией этих данных в настоящей работе было получено простое уравнение для температурной зависимости этого коэффициента. Относительные отклонения значений второго вириального коэффициента дифторметана по литературным данным от значений, рассчитанных по этому уравнению, в диапазоне температур от 200 до 463 К (что соответствует интервалу приведенных температур от 0,57 до 1,32), как правило оказываются меньшими, чем 2%. Полученное уравнение лучше воспроизводит опытные данные, чем другие уравнения температурной зависимости второго вириального коэффициента дифторметана. Оно может быть использовано для уточнения уравнения состояния хладагента R32 и при обобщении информации по температурным зависимостям вторых вириальных коэффициентов метана и его фторпроизводных.

Ключевые слова: второй вириальный коэффициент, дифторметан, хладагент R32.

The second virial coefficient of difluoromethane

D. Sc. A. V. KLETSKY¹, Ph. D. V. V. MITROPOV²

¹alexander.kletsky@gmail.com, ²v_mit@mail.ru

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

For low-temperature R32 refrigerant the results of the analyses of the properties on the base of which the second virial coefficient have been calculated are discussed. The linear equation for thermal dependency of the coefficient is made by approximation of the data. The relative divergence between theoretical and empirical values of the coefficient are less than 2% as a rule, temperature range being from 200 to 463 K (equal to the reduced temperature range from 0,57 to 1,32). The obtained equation fits the experimental data better than the other equations for the second virial coefficient. It may be used in correction of the R 32 refrigerant equation of state and in generalizing the data on temperature dependencies for the second virial coefficients of methane and its fluoro products.

Keywords: second virial coefficient, difluoromethane, refrigerant R32.

Дифторметан или хладагент R32 имеет наиболее высокую температуру нормального кипения среди других фторпроизводных метана. Однако она является весьма низкой и составляет $-51,65$ °С. В связи с этим дифторметан занимает промежуточное положение между хладагентами среднего и высокого давления. Так, при температуре конденсации 40 °С его давление составляет $2,52$ МПа. До принятия Монреальского протокола, дифторметан широко использовался в качестве хладагента в составе азеотропных смесей с хладагентами R115 и R12. В настоящее время он является компо-

нентом многих смесевых хладагентов (R407A, R407B, R407C, R407D). Включение хладагента R32 в состав смесей обеспечивает увеличение объемной холодопроизводительности компрессоров. В отличие от R32 смеси являются негорючими рабочими веществами. Потенциал глобального потепления у дифторметана равен 580 , что ниже, чем у большинства фторпроизводных метана и этана. Другие важные характеристики хладагента R32 приводятся в табл. 1.

Важную роль при разработке уравнения состояния рабочего тела и последующем расчете термодинамических свойств играет второй вириальный коэффициент [1]. Эта термодинамическая характеристика для хладагента R32 определялась в ряде экспериментальных работ.

Вебер и Гудвин [2] представили экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента при низких температурах от 200 до 250 К. Авторы оценили погрешность данных в $2-5\%$.

Бигнелл и Данлоп [3] в 1993 г. опубликовали результаты измерений второго вириального коэффициента метана и его фторпроизводных при температурах 290 , 300 и 310 К. Использованный в опытах образец хладагента R32 имел чистоту $99,1\%$.

В опубликованной в том же году работе [4] приводятся 9 значений второго вириального коэффициента в диапазоне температур от 290 до 370 К. Они были получены обработкой экспериментальных данных, выполненных по методу Барнетта.

Таблица 1

Характеристики хладагента R32

Критическая температура, °С	78,1
Критическое давление, МПа	5,78
Температура замерзания, °С	-138,6
Молекулярная масса, кг/кмоль	52,024
Удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К)	159,82
Дипольный момент, Кл·м	$6,598 \cdot 10^{-30}$

Саго с соавторами [5] из результатов собственных p , v , T -измерений выделили 9 значений второго вириального коэффициента для хладагента R32 в интервале температур 340–420 К.

Дефибоф, Моррисон и Вебер [6] в 1994 г. опубликовали результаты подробных экспериментальных исследований термодинамических свойств R32. Обработкой данных на изотерме 373,124 К авторы нашли величину второго вириального коэффициента для этой температуры равную $-164,36 \pm 0,50 \text{ см}^3/\text{моль}$. По результатам измерений на газовых квазиизохорах они составили вириальное уравнение, по которому в настоящей работе рассчитаны 9 значений второго вириального коэффициента в диапазоне опытных температур от -5 до 100 °С.

Цанг, Саго и Ватанабе [7] представили на 19 Международном конгрессе по холоду результаты измерений плотности хладагента R32 и полученные их обработкой 9 значений второго вириального коэффициента при температурах от 290 до 370 К.

Сан с коллегами [8] по результатам собственных измерений скорости звука на 10 изотермах от 0 до 60 °С рассчитали акустический второй вириальный коэффициент для R32, затем вычислили обычный второй вириальный коэффициент и получили уравнение, описывающие эти данные. По нему в настоящей работе были рассчитаны значения второго вириального коэффициента для опытных температур.

Хоцуми с соавторами [9] по результатам своих весьма точных измерений скорости звука в газообразном хладагенте R32 (относительная погрешность по данным авторов составила 0,0072%) определили значения второго вириального коэффициента в интервале температур от 0 до 70 °С и аппроксимировали их следующей формулой

$$B = 75,183 - 40,088 \cdot \exp(667,86/T), \quad (1)$$

здесь T , К; B , $\text{см}^3/\text{моль}$.

Ламп с соавторами [10] определили значения вторых вириальных коэффициентов при температурах 23, 80 и 190 °С для метана и его фторпроизводных, в том числе и для хладагента R32.

Авсек с коллегами [11] обработкой опытных данных, полученных по методу Барнетта, выделили 9 значений второго вириального коэффициента для дифторметана в диапазоне температур от 30 до 70 °С.

В докладе Екозеки с соавторами [12], представленном на 13 международном симпозиуме по теплофизическим свойствам (1997 г.), для ряда хладагентов, молекулы которых обладают значительным дипольным моментом, приводятся результаты теоретических расчетов термодинамических свойств с помощью потенциала Штокмайера. В этой работе температурная зависимость второго вириального коэффициента R32 была описана формулой:

$$\frac{Bp_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = b_0 + \frac{b_1}{\tau} + \frac{b_2}{\tau^2} + \frac{b_3}{\tau^3} + \frac{b_4}{\tau^8}, \quad (2)$$

где $T_{\text{кр}} = 351,4$ К; $p_{\text{кр}} = 5,793$ МПа;

$R = 8,314471$ Дж/(моль·К);

$b_0 = 0,1677893$; $b_1 = -0,5097407$; $b_2 = 0,3209336$;

$b_3 = -0,3619543$; $b_4 = -0,004702268$.

Тиллнер-Рот и Екозеки [13] выполнили детальный анализ опытных данных по термодинамическим свойствам дифторметана, разработали широкодиапазонное уравнение состояния и рассчитали по нему подробные таблицы свойств этого хладагента, которые приводятся в версиях REFPROP. Из этого уравнения следует формула температурной зависимости второго вириального коэффициента:

$$B = 122,6981(1,046634\tau^{0,25} - 0,04877002\tau^{-1} + 0,03520158\tau^2 + 0,4209034\tau^4 - 0,4616537\tau^5 - 2,59155\tau^{1,5}), \quad (3)$$

здесь $\tau = \frac{T_{\text{кр}}}{T}$, $T_{\text{кр}} = 351,255$ К.

Аппроксимацией представленных выше опытных данных в настоящей работе получено простое уравнение для температурной зависимости хладагента R32:

$$B = 228,028 + 8,498754\sqrt{T} - \frac{4193,46}{(T/100)^3} - \frac{14437,13}{(T/100)^5}, \quad (4)$$

здесь T , К; B , $\text{см}^3/\text{моль}$.

Относительные расхождения между значениями второго вириального коэффициента дифторметана по литературным данным и значениями, рассчитанным по уравнению (4), показаны на рисунке. Среднеквадратичное отклонение расчетных данных от опытных составляет 1,48%. Его не удалось уменьшить в процессе аппроксимации массива данных, включающего 79 значений второго вириального коэффициента, из-за разброса опытных точек. На том же рисунке приводятся относительные отклонения значений вторых вириальных коэффициентов хладагента R32, вычисленных по уравнениям (1)–(3) от рассчитанных по уравнению (4). Расчетные значения второго вириального коэффициента дифторметана по уравнениям (1)–(4) в диапазоне опытных температур приводятся в табл. 2.

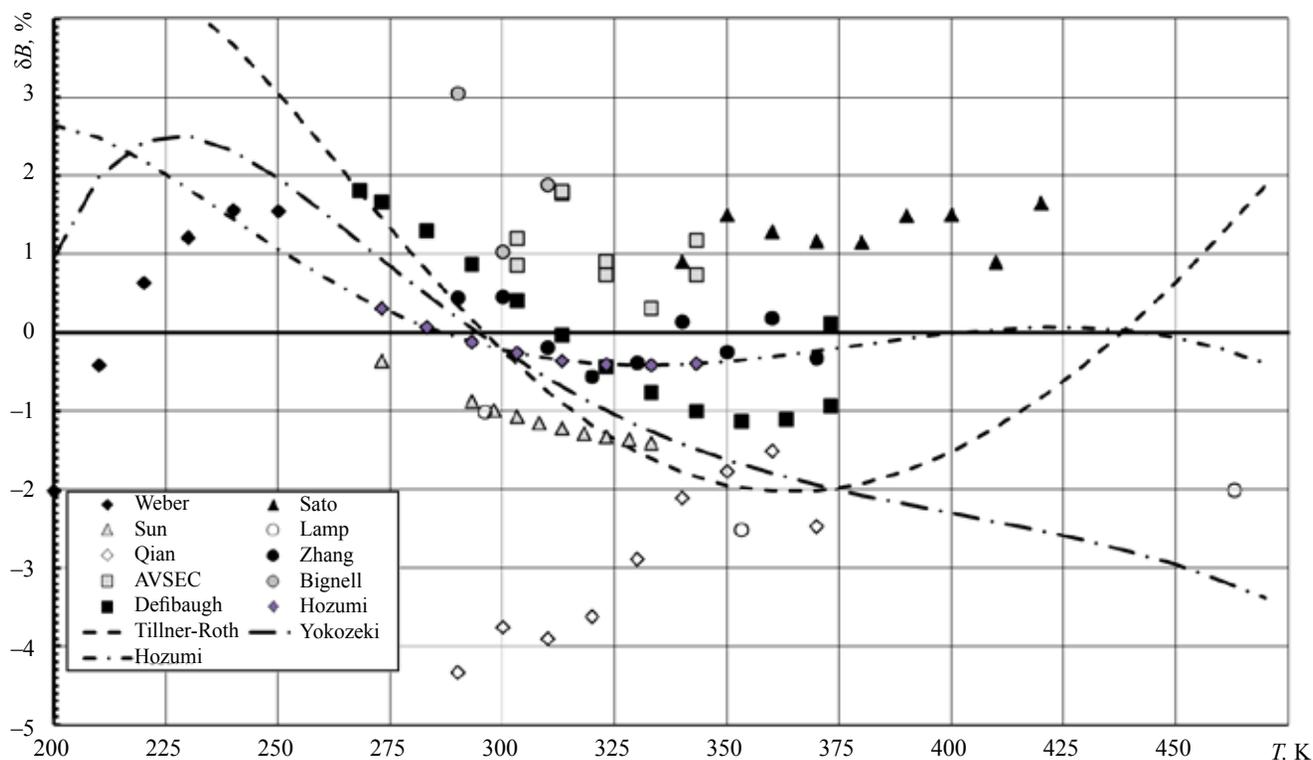
Анализ данных рисунка и табл. 2 позволяют сделать следующие выводы. Уравнение (4) с меньшими отклонениями, чем уравнения (1)–(3) воспроизводит экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента дифторметана. Уравнение (1) при положительных температурах по шкале Цельсия хорошо усредняет опытные данные и дает значения второго вириального коэффициента близкие к значениям, рассчитанным по уравнению (4). При отрицательных температурах расхождения возрастают. Расчет по уравнению (2) приводит к результатам, заметно отклоняющимся от большинства экспериментальных данных при температурах 340–420 К. Уравнение (3) в этом же интервале температур не усредняет опытные данные и приводит к повышенным расхождениям с ними при крайних температурах рассматриваемого диапазона.

Уравнение (4) может быть использовано для уточнения уравнения состояния хладагента R32 и при обобщении информации по температурным зависимостям вторых вириальных коэффициентов метана и его фторпроизводных.

Таблица 2

Второй вириальный коэффициент хладагента R32

T, К	B, см ³ /моль			
	по уравнению (1)	по уравнению (2)	по уравнению (3)	по уравнению (4)
200	-1055,3	-1072,9	-1037,5	-1083,2
210	-889,1	-893,5	-870,7	-911,2
220	-759,3	-757,5	-742,0	-775,9
230	-656,1	-651,8	-640,8	-668,1
240	-572,8	-567,9	-560,0	-581,0
250	-504,5	-500,0	-494,4	-509,9
260	-447,9	-444,3	-440,3	-451,1
270	-400,4	-397,8	-395,1	-402,0
280	-360,2	-358,5	-356,9	-360,7
290	-325,8	-325,0	-324,3	-325,6
300	-296,2	-296,2	-296,0	-295,6
310	-270,5	-271,2	-271,4	-269,6
320	-248,0	-249,3	-249,8	-247,0
330	-228,2	-229,9	-230,6	-227,2
340	-210,6	-212,8	-213,4	-209,8
350	-195,0	-197,5	-198,0	-194,3
360	-181,1	-183,8	-184,1	-180,5
370	-168,6	-171,5	-171,5	-168,2
380	-157,2	-160,3	-160,0	-157,0
390	-147,0	-150,2	-149,4	-146,9
400	-137,7	-140,9	-139,7	-137,7
410	-129,2	-132,4	-130,7	-129,2
420	-121,4	-124,7	-122,4	-121,5
430	-114,3	-117,5	-114,7	-114,4
440	-107,7	-110,8	-107,6	-107,7
450	-101,7	-104,7	-100,9	-101,6
460	-96,04	-98,97	-94,59	-95,84
470	-90,83	-93,64	-88,73	-90,46



Относительное отклонение $(B_{лит} - B_{расч}) / |B_{лит}|$ значений второго вириального коэффициента дифторметана по литературным данным от вычисленных по уравнению (4)

Список литературы (References)

1. Клецкий А. В. Второй вириальный коэффициент хладагентов // Вестник Международной академии холода. 2003. №2. [Kletskey A. V. Second virial coefficient of refrigerants. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2003. №2. (in Russian)]
2. Weber L. A., Goodwin A. R. H. Ebulliometric measurement of vapor pressure of difluoromethane. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, v. 38, p. 254.
3. Bignell C. M., Dunlop P. J. Second virial coefficient for fluoromethanes and their binary mixtures with helium and argon. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, v. 38, p. 139.
4. Qian Z. V., Nishimura A., Sato H., Watanabe K. Compressibility factors and virial coefficients of difluoromethane (HFC-32) Determined by Burnett method. *JSME Int. J.*, 1993, v. 36, p. 665.
5. Sato T., Sato H., Watanabe K. PVT property measurements for difluoromethane. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, v. 39, p. 851.
6. Defibaugh D. R., Morrison G., Weber L. A. Thermodynamic properties of difluoromethane. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, v. 39, p. 333.
7. Zhang H.-L., Sato H., Watanabe K. Second virial coefficients for R-32, R-125, R-134a, R-143a, R-a52a and their binary mixtures Proc. 19th Congr. IIR/IIF, 1995, v. IVa, p. 622.
8. Speed of sound and ideal-gas heat capacity at constant pressure of gaseous difluoromethane. Sun L. Q., Duan Y.-Y., Shi L., Zhu M.-S., Han L.-Z. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, v. 42, p. 795.
9. Hozumi T., Ichikawa T., Sato H., Watanabe K. Determination of second virial-coefficients and virial equations of alternative refrigerants based on the speed-of-sound measurements. Reprint 13th Symp. Thermoph. Prop., Boulder, USA, 1997.
10. Lamp J. A., Schramm B. F., Saad S. M., El-Geubeily Second virial coefficients of fluorinated methanes and their binary mixtures. *Phys. Chem. Phys.*, 2002, v. 4, p. 4444.
11. Avsec J., Nicola G. D., Marcic M., Polonara F. Second virial coefficient for pure HFC refrigerants and their mixtures+R744 — theoretical calculations in comparison with experimental data. Reprint 15th Symp. Thermoph. Prop., 2003, Boulder, USA.
12. Yokozeki A., Sato H., Watanabe K. Ideal gas heat capacities and virial coefficients of HFC refrigerants and their applications Reprint 13th Symp. Thermoph. Prop. Boulder, USA, 1997.
13. Tillner-Roth R., Yokozeki A. An international standard equation of state for difluoromethane (R-32) for temperatures from triple point at 136,34 K to 435 K and pressures up to 70 MPa. *J. Chem. Ref. Data*, 1997, v. 26 (6), p. 1273.



ICR2015 The 24th IIR International Congress of Refrigeration
Improving Quality of Life, Preserving the Earth
 August 16 – 22, 2015 • Yokohama, Japan

The 24th IIR International Congress of Refrigeration will bring together a large number of refrigeration stakeholders from all parts of the world. It will cover cryology, gas processing, thermodynamics, equipment & systems, biology & food technology, storage & transport, air conditioning, heat pumps, and energy recovery. The overarching theme is New Refrigeration Saves the Earth.

Main commissions: A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, D2, E1, E2
Organizer(s): Japan Society of Refrigerating & Air Conditioning Engineers (JSRAE).
 Secretariat ICR2015, ICS Convention Design Inc.

Contact Details:
 Chiyoda Building, 1-5-18 Sarugakuchō, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8499, Japan
 e-mail: icr2015@ics-inc.co.jp

<http://www.icr2015.org/index.html>