

令和元年6月10日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05837

研究課題名(和文) ペンタンと冷媒ガスとの2成分系混合物のP-Tx性質の精密測定と熱力学モデリング

研究課題名(英文) Precise measurement of PVTx properties and thermodynamic modeling for binary mixtures of pentanes and refrigerant gases

研究代表者

宮本 泰行 (MIYAMOTO, Hiroyuki)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：80348820

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：混合系の成分の式の精度向上を図るため、ペンタンおよびイソペンタンの熱力学諸性質を広い温度・圧力範囲で実測し、高精度なHelmholtz関数型状態方程式を開発した。現時点で式はほぼ完成し、アメリカNISTで開発されている熱物性計算ソフト REFPROPの次期標準モデルとしての採用が内定している。一方で混合系についても、イソペンタンとCO₂との2成分系混合物について高精度な気液平衡性質を取得し、Helmholtz関数型状態方程式の開発に成功した。本研究を通じて、表題の混合系の熱力学諸性質についての実測とモデル化が可能となった。研究を継続し、次世代作動流体の選択肢の拡大に貢献する計画である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表題の自然系と既存の冷媒ガスとの新たな混合系について、冷媒ガスのもと同等の精度の状態方程式が整備できた。この目標達成のために新たな実測値を自前で整備し、世界最高精度のHelmholtz関数型状態方程式を国際協力体制で開発した。全ての成分物質の高精度な式が出揃い、混合による異種分子間の相互作用が高精度に解明できるようになり、混合系に関する式の整備が容易になった点が、学術的意義である。

研究成果の社会的意義は、本研究で開発したHelmholtz関数型状態方程式が、世界で最も著名な熱物性計算ソフトREFPROPに採用されたことで、表題の混合系に関する今後の研究・開発が大いに促進され得る点である。

研究成果の概要(英文)： To improve the accuracy of the equation of state for components of the mixtures of the present purpose, the present study measured the various thermodynamic properties for pentanes in a wide ranges of temperatures and pressures, and also started development of the Helmholtz-type equation of state. Recently these equations of state has been almost completed, and adoption of the thermophysical property calculation software REFPROP, which is developed by NIST, USA, as the next standard model has been determined.

On the other hand, for mixtures, the present study obtained reliable vapor-liquid equilibrium properties for isopentane/CO₂ binary mixtures, and succeeded in developing the Helmholtz-type equation of state. Through this study, it became possible to measure and model the thermodynamic properties of the various mixtures of the present target. The present study plans to continue the present research and contribute to the expansion of options for the next-generation working fluid.

研究分野：熱工学

キーワード：状態方程式 次世代冷媒 P-T性質 気液平衡性質 高精度測定 混合物

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの開発上、熱と仕事の等価性を考えると、地中熱および太陽熱などの熱利用のほうが断然有利である。地中熱を活用する有力な方法である地中熱ヒートポンプ (GeoHP) や地熱バイナリー発電システム (ORCS) の中長期的かつ幅広い用途を考えたとき、ペンタンと冷媒ガスとの 2 成分系混合物は、低環境負荷と多様な状態曲面から、潜熱回収のための作動流体 (冷媒) の有力候補として期待できるが、各種サイクルへの活用の際には、実用化のための熱物性データ (実測値, 状態方程式) は極めて不足しており、開発を阻害していた。

2. 研究の目的

新作動流体の有力候補として、ペンタン・イソペンタンを主成分に、可燃性や高い沸点温度などの短所を解決した各種の混合系として、CO₂、イソブタン、HFC-32、および HFC-134a との混合物に着目した。このような新たな混合系の実用化の際には、各候補物質について、広い温度・圧力範囲での高精度な $P\rho T_x$ 性質データとそれを忠実に再現する Helmholtz 関数型状態方程式が必要である。現状では、冷媒ガスについては極めて高精度な状態方程式が開発されているが、炭化水素および当該する混合物については、実測値の著しい不足が開発を阻害している。そこで、現有する熱物性測定装置 (計 4 台) を用いて、迅速な実測値の取得を行うとともに、このデータを入力値として、信頼性の高い Helmholtz 関数型状態方程式の創出を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、精密熱物性測定および Helmholtz 関数型状態方程式の開発を並行して行う。測定では、本研究室現有の装置 (計 4 台) を活用して、純物質および 2 成分系混合物について、体系的な精密測定を順次精力的に実施し、熱物性実測値を新たに拡充する。さらに式開発では、既存の文献値情報の評価や、飽和状態についての補助的な相関式の作成等を並行して行い、各成分に共通の関数形の開発を進める。さらに、最新の実測値が得られ次第、順次入力を行い、高精度な Helmholtz 関数型状態方程式を完成させる。得られた式は、国際誌にて論文発表する。またサイクル計算により理論熱効率の組成傾向などを解明し、冷媒性能の評価も併せて実施する。

4. 研究成果

(1) はじめに、既存の冷媒に比べて信頼性が著しく低いペンタンおよびイソペンタンの状態方程式の高精度化に着手した。具体的には、イソペンタンについては 440 K および 200 MPa までの $P\rho T$ 性質実測値ほか熱力学諸性質 (雑誌論文)、および両物質について 600 K までの高温域における高精度な $P\rho T$ 性質実測値 (未公表, 論文準備中) を新たに自前で取得することで、世界最高精度の状態方程式が開発できる入力値セットの整備に成功した。

(2) 一方で状態方程式の開発の際には、NIST の研究者で熱物性計算ソフト REFPROP の開発者でもある Lemmon 博士との共同研究を新たにスタートさせ、全熱力学状態量への同時相関 (マルチプロパティーフिटティング) が可能なツールを用いて、高精度な Helmholtz 関数型状態方程式の開発を開始した。現時点で式は図 1 に示すような関数形を有している。式はほぼ完成しており、REFPROP の次期標準モデルとしての採用が内定している。また、図 2 に示すとおり、本研究で開発した状態方程式は、気相、液相、飽和状態、および超臨界域も含めた全流体域において、全ての熱力学諸性質を高精度に再現することが可能である。

(3) 一方で混合系についても、表題の混合系のような沸点が大きく異なる混合系の高精度な実測値取得を目指した装置改良を実施し、対象系とよく似た性質をもつアルコールと CO₂ との 2 成分系混合物について、既報の文献値を精度良く再現することに成功した。さらにその上で、イソペンタンと CO₂ との 2 成分系混合物について、図 3 に示すように、新たに高精度な気液平衡性質実測値を取得した。

$$\alpha(T, \rho) / RT = \alpha(\tau, \delta) = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^\gamma(\tau, \delta)$$

Ideal gas term $\alpha^0 = \ln \delta + n_4^0 + n_5^0 \tau + (n_0^0 - 1) \ln \tau + \sum_{i=1}^3 n_i^0 \ln [1 - \exp(-m_i^0 / T)]$

Real fluid term $\alpha^\gamma(\delta, \tau) = \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\eta_k (\delta - \epsilon_k)^2 - \beta_k (\tau - \gamma_k)^2)$

図 1 イソペンタンの Helmholtz 関数型状態方程式

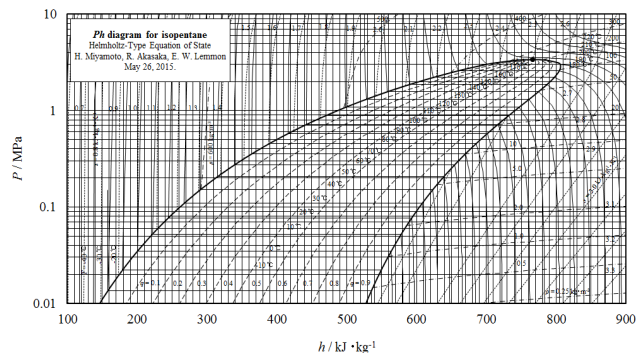


図 2 イソペンタンの Ph 線図

(4) 得られた実測値を用いて NIST・Lemmon 博士および Bell 博士の協力のもと、Helmholtz 関数型状態方程式の Kunz-Wagner 型混合則のパラメータを決定し、本実測値と併せて論文発表した(雑誌論文)。

(5) 本研究で得られた混合系についての熱力学性質情報に基づき、関連した Peng-Robinson 状態方程式を活用して理論熱効率の組成依存性を図4に示すように解明することができた。こうした評価を今後の実験計画にも反映した上で、混合系に関する状態方程式のさらなる信頼性向上を図る予定である。

(6) 本研究を通じて、NIST・Lemmon 博士との協力関係は強固なものとなり、平成 28 年度より毎年、富山県立大学または NIST(コロラド州ボルダー)において、数週間にわたる共同研究を実施してきている。今後もより広い分野を対象とした共同研究を継続していく予定である。実測値を積み重ね、国際標準となり得る熱力学モデルの開発整備を通じて、次世代作動流体の選択肢を増やすことに貢献していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

H. Miyamoto, Y. Shoji, R. Akasaka, E. W. Lemmon, The precise measurement of vapor-liquid equilibrium properties of the CO₂/isopentane binary mixture, and fitted parameters for a Helmholtz energy mixture model, Int J Thermophys., 査読有, Vol.38, No.10, 2017, pp. 157-166.

T. Kimura, Y. Kayukawa, H. Miyamoto, K. Saito, Critical Parameters and Critical-Region (p, ρ, T) Data of trans-1,1,1,3-Tetrafluorobut-2-ene [HFO-1354mzy(E)], Int J Thermophys., 査読有, Vol.38, No.8, 2017, pp. 122-131.

Y. Yoneda, S. Sato, T. Matsumoto, H. Miyamoto, Density of Methylcyclohexane at Temperatures up to 600 K and Pressures up to 200 MPa, Int J Thermophys., 査読有, Vol.38, No.7, 2017, pp. 106-112.

T. Matsumoto, H. Miyamoto, $P\rho T$ and saturation properties of isopentane at 280 to 440 K and up to 200 MPa, J. Chem. Thermodyn., 査読有, Vol.101, 2016, pp. 150-156.

[学会発表](計19件)

坂下聖也, 宮本泰行, 頼嘉欣, 陳蓮詩, 辻智也, 大場茂夫, Thermodynamic modeling of Hydrogen+Toluene+Methyl-cyclohexane(MCH) system for MCH synthesis process design and optimization, 化学工学会 第84年会, 2019.3.13-16, 東京

Y. Yoneda, S. Sato, H. Miyamoto, R. Akasaka, E. W. Lemmon, Study on the thermodynamic properties from precision measurements and modeling for toluene and methylcyclohexane in a hydrogen reforming process, 第39回日本熱物性シンポジウム, 2018年, 名古屋.

宮本泰行, 芳香族炭化水素の $P\rho T$ 性質精密測定, 化学工学会 第50回秋季大会, 2018.9.17-21 鹿児島

S. Sato, Y. Yoneda, H. Miyamoto, R. Akasaka, E. W. Lemmon, Thermodynamic property measurements and modeling for chemical hydrogen storage mediums, 8th International

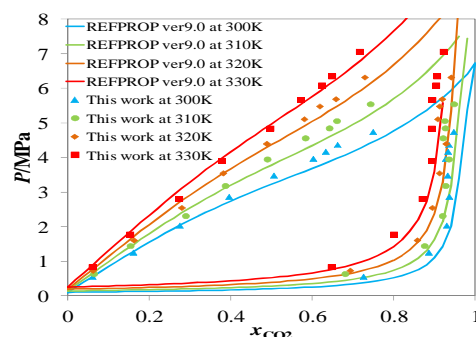


図3 CO₂/イソペンタン混合系の気液平衡性質実測値

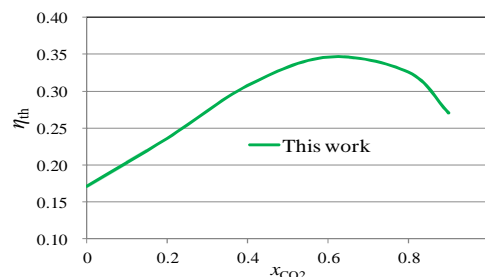


図4 CO₂/イソペンタン混合系の理論熱効率の組成依存性

Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'18), September, 4-7, 2018, Narashino, Japan

H. Miyamoto, Y. Yoneda, S. Sato, R. Akasaka, E. W. Lemmon, Measurement and Modeling of Thermodynamic Properties for Chemical Hydrogen Storage Mediums, 20th Symposium on Thermophysical Properties, June 26, 2018, Boulder, CO, USA.

H. Miyamoto, R. Akasaka, E. W. Lemmon, Measurements of the ppT_x Properties for the Hydrocarbons and Their Mixtures in the Temperature Range to 600 K at Pressures up to 200 MPa, 20th Symposium on Thermophysical Properties, June 26, 2018, Boulder, CO, USA.

Y. Yoneda, H. Miyamoto, R. Akasaka, E. W. Lemmon, Thermodynamic property from precise measurement and modeling of methylcyclohexane and toluene for hydrogen reforming processes, 第 38 回日本熱物性シンポジウム, 2017 年, つくば.

S. Sato, H. Miyamoto, R. Akasaka, E.W. Lemmon, Precise measurement and modeling of thermodynamic properties for decalins attracted as hydrogen reforming materials, 第 38 回日本熱物性シンポジウム, 2017 年, つくば.

H. Miyamoto, R. Akasaka, E.W. Lemmon, Measurement and modeling of the thermodynamic properties for new fluids and their mixtures used in various energy conversion systems, International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2017), February 22-24, 2017, Baltimore, USA.

佐藤聖真, 米田悠哉, 宮本泰行, 高沸点物質の熱力学諸性質の精密測定とそのモデル化, 第 37 回日本熱物性シンポジウム, 2016 年, 岡山.

松本翼, 米田悠哉, 赤坂亮, 宮本泰行, メチルシクロヘキサンの熱力学諸性質の精密測定およびモデリングに関する研究, 第 37 回日本熱物性シンポジウム, 2016 年, 岡山.

H. Miyamoto, R. Akasaka, E. W. Lemmon, Modeling thermodynamic properties of natural substances used as working fluids for heat pumps and organic rankine cycles, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference, 2016, Yokohama, Japan.

T. Matsumoto, H. Miyamoto, R. Akasaka, E. W. Lemmon, Measurement and modeling of thermodynamic properties for chemical hydrogen storage mediums, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference, 2016, Yokohama, Japan.

宮本泰行, 流体熱物性の高温・高圧・高精度測定とそのモデル化, 日本冷凍空調学会調査研究プロジェクト: 環境変化に対応するための先進熱交換技術に関する調査研究, 招待講演, 2016 年 6 月 3 日, 東京.

宮本泰行, 冷媒熱物性の高温・高圧・高精度測定とそのモデル化, 日本材料学会通常総会・学術講演会 極限環境フォーラム, 招待講演, 2016 年 5 月 28 日, 富山.

豊本文謙, 水野隆博, 宮本泰行, Isopentane の臨界定数の精密測定に関する研究, 第 36 回日本熱物性シンポジウム, 2015 年, 仙台.

松本翼, 宮本泰行, Isopentane の高温・高圧における P_pT 性質および飽和性質における精密測定の研究, 第 36 回日本熱物性シンポジウム, 2015 年, 仙台.

庄司佑樹, 宮本泰行, CO_2 /isopentane 二成分系混合物の気液平衡性質の精密測定に関する研究, 化学工学会 第 47 回秋季大会, 2015 年, 札幌.

H. Miyamoto, R. Akasaka, E. Lemmon, Modeling thermodynamic properties of mixtures of natural substances used as working fluids for heat pumps and organic Rankine cycle, International Association for the Properties of the Water and Steam (IAPWS) Annual Meeting, 2015,

Stockholm, Sweden.

〔図書〕(計1件)

岩井芳夫, 滝島繁樹, 辻智也, 栃木勝己編著 化学工学物性測定マニュアル, 分離技術会, 分担執筆, 2015.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

特に無し

6. 研究組織

(1)研究分担者

特に無し

(2)研究協力者

特に無し

科研費による研究は, 研究者の自覚と責任において実施するものです. そのため, 研究の実施や研究成果の公表等については, 国の要請等に基づくものではなく, その研究成果に関する見解や責任は, 研究者個人に帰属されます.