

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：37102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05849

研究課題名(和文) 多種流体同時相関法による次世代冷媒向け実用状態方程式の効率的開発手法の提案

研究課題名(英文) Development of Equations of State for Next-generation Refrigerants Using a Multi-fluid Optimization

研究代表者

赤坂 亮 (Akasaka, Ryo)

九州産業大学・理工学部・教授

研究者番号：60369121

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題の目的は、多種流体同時相関法によって次世代冷媒の状態方程式開発を効率的に行うことである。多種流体同時相関法は多くの流体に適用可能なヘルムホルツ状態方程式の一般形を見出すことが可能である。本研究課題では一般化された関数形をR-1123, R1224yd(Z), R-1234ze(Z), R-1243zfおよびR-1336mzz(Z)に適用して状態方程式を開発した。これらの状態方程式は飽和蒸気圧、密度、音速等を不確かさの範囲内で再現するばかりでなく、広い温度および圧力の範囲で物理的に不自然な挙動を示さないように設計されている。本研究で開発した状態方程式はREFPROP第10版に収録される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we established a generalized functional form of the Helmholtz energy equations of state using a multi-fluid optimization. This functional form was applied to several HFO refrigerants, R-1123, R1224yd(Z), R-1234ze(Z), R-1243zf, and R-1336mzz(Z), and accurate equations of state for these refrigerants were obtained. The equations represent experimental data including vapor pressures, densities, and sound speeds within their uncertainties. In addition, the equations exhibit physically correct behavior over wide ranges of temperature and pressure. All equations will be available in the REFPROP version 10.

研究分野：熱工学

キーワード：状態方程式 冷媒 飽和蒸気圧 密度 音速

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、地球環境保全に資する次世代冷媒(低 GWP 冷媒)の研究が全世界的に展開されている。代表的な低 GWP 冷媒である R-1234yf は、R-134a の代替冷媒としてすでに実用化されている。この他にも用途に応じて様々な冷媒候補が発表されており、それらの熱力学的特性や伝熱特性の把握、機器設計のためのデータ蓄積といった実用化研究が始まりつつある。

(2) 冷媒の実用化研究においては、その基盤情報となる状態方程式の整備が必要不可欠である。しかしながら、新しい冷媒候補の実測値情報は少ないため十分な精度を有する状態方程式の開発が難しく、実用化研究推進の妨げとなっている。

(3) 次々に発表される冷媒候補を短期間に評価し、実用化研究を前進させるためには、機器設計に必要な精度を有する状態方程式を、少ない実測値情報で、かつ、従来よりも短い期間で効率的に開発できる新たな手法が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の2点である。

(1) 多種流体同時相関法を用いて低 GWP 冷媒に対するヘルムホルツ型状態方程式の一般形を完成させる。

(2) 一般化されたヘルムホルツ型状態方程式を基盤とし、個々の低 GWP 冷媒に特化した状態方程式を開発する。

3. 研究の方法

研究代表者は、多種流体同時相関法の最適化コードを独自に開発しており、すでにこのコードを用いて R-1234yf と R-1234ze(E) の両方に共通する関数形を見出している。本研究では、以下に示す項目の導入によってこのコードをさらに高度化し、より多くの冷媒に適用できるように拡張する。

(1) Gaussian 項の導入

Gaussian 項は本来、臨界点近傍の急激な密度変化を表現するための項であるが、その影響が及び範囲を拡大させることによって、全体の項数を削減できる効果があることがわかっている。本研究では Gaussian 項の導入によって 15 項程度の項数から成る一般形の確立を目指す。

(2) 分子間ポテンシャルモデルの導入

飽和蒸気近傍の蒸気密度の測定は一般に難しく、信頼性が高い実測値の報告は少ない。しかしながら、この領域における状態方程式の精度は圧縮機的设计に影響を与える。本研究では分子間ポテンシャルモデルを用いてビリアル係数を計算し、状態方程式の最適化に用いる。

(3) 熱力学的拘束条件の導入

熱力学的拘束条件を関数形の最適化において多数考慮することによって、少ない実測値情報からでも熱力学的に正しい挙動を示

す状態方程式を開発することができる。

(4) 並列処理の導入

非線形最小自乗におけるヤコビ行列や残差平方和の計算に並列処理を導入することにより、計算時間の短縮を図る

4. 研究成果

本研究では多種流体同時相関法によって確立した一般化ヘルムホルツ型状態方程式を適用することにより、以下の低 GWP 冷媒に対する状態方程式を開発した。

- (1) R-1123
- (2) R-1224yd(Z)
- (3) R-1234ze(Z)
- (4) R-1243zf
- (5) R-1336mzz(Z)

本研究で開発した状態方程式は飽和蒸気圧や密度だけでなく、音速や比熱といった熱的状态量も精度良く計算できる。

図 1 は R-1224yd(Z) の状態方程式から計算した飽和蒸気圧と実測値との相対偏差を示しており、すべての実測値が相対偏差 0.05% 以内で再現されていることがわかる。

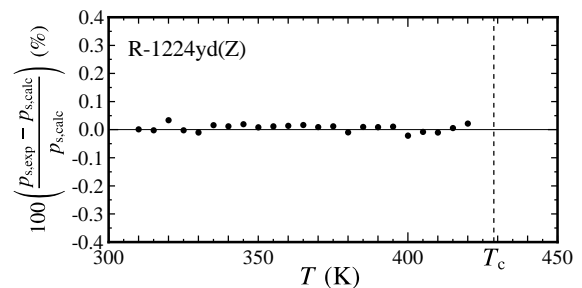


図 1: R-1224yd(Z) の状態方程式から計算した飽和蒸気圧と実測値との偏差

図 2 は R-1336mzz(Z) 状態方程式から計算した密度と実測値との相対偏差である。実測値は平均偏差 0.02% で再現されている。

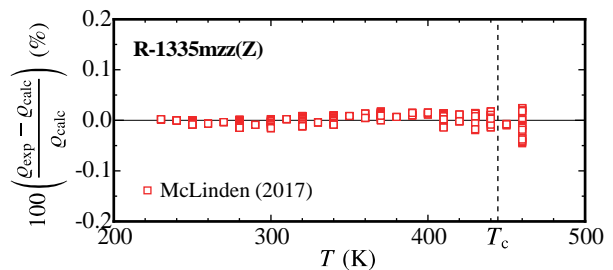


図 2: R-1336mzz(Z) 状態方程式の密度偏差

図 3 は R-1234ze(Z) の状態方程式から計算した液相音速および気相音速の計算値と実測値との偏差を示している。ほぼすべての実測値が 0.1% 以内の相対偏差で再現されている。

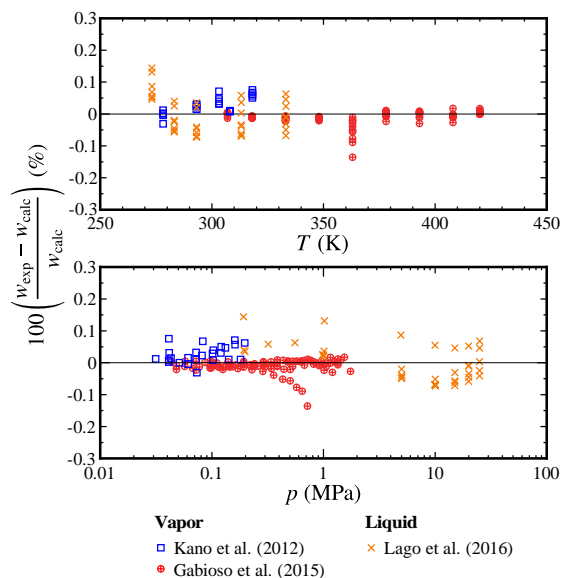


図3: R-1234ze(Z)の状態方程式から計算した液相および気相の音速と実測値との偏差

また、本研究で開発された状態方程式は、広い温度および圧力の範囲で熱力学的な健全性を保つように最適化されている。例えば、図4はR-1234ze(Z)の音速を広範囲にわたって計算した結果であるが、極めて高い温度や圧力においても不自然な形状が出現していない。

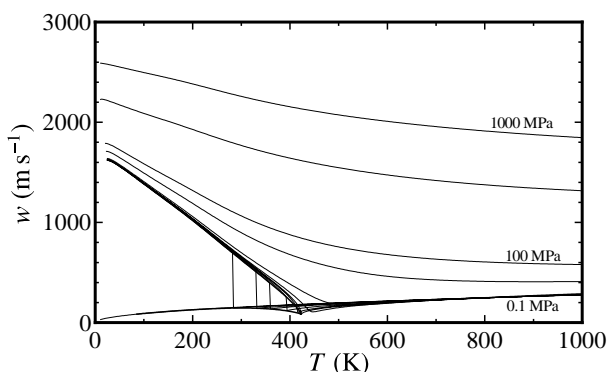


図4: R-1234ze(Z)の音速

本研究で開発した状態方程式はすべて、2018年5月にリリース予定のREFPROP第10版に収録されている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

Y. Higashi, N. Sakoda, Md. Amirul Islam, Y. Takata, S. Koyama, R. Akasaka, Measurements of Saturation Pressures for Trifluoroethene (R1123) and 3,3,3-trifluoropropene (R1243zf),

Journal of Chemical and Engineering Data (査読有), 63(2), 417-421, (2018).

DOI:10.1021/acs.jced.7b00818

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, International Journal of Thermophysics (査読有), 38(10), 157, (2017). DOI:10.1007/s10765-017-2283-x

K. Tanaka, R. Akasaka, E. Sakae, J. Ishikawa, K. Kontomaris, Measurements of the Critical Parameters for Cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-butene (HF0-1336mzz(Z)), Journal of Chemical and Engineering Data (査読有), 62(3), 1135-1138, (2017).

DOI:10.1021/acs.jced.6b00990

R. Akasaka, Recent trends in the Development of Helmholtz Energy Equations of State and Their Application to 3,3,3-Trifluoroprop-1-ene (R-1243zf), Science and Technology for the Built Environment (査読有), 22(8), 1136-1144, (2016). DOI:10.1080/23744731.2016.1208000

K. Tanaka, R. Akasaka, E. Sakae, J. Ishikawa, K. Kontomaris, Thermodynamic Properties of Cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-butene (HF0-1336mzz(Z)): Measurements of the p-T Property and Determinations of Vapor Pressures, Saturated Liquid and Vapor Densities, and Critical Parameters, Journal of Chemical and Engineering Data (査読有), 61(7), 2467-2473, (2016).

DOI:10.1021/acs.jced.6b00169

東之弘, 赤坂亮, 2成分系混合作動流体 R245fa+R134a系の熱力学的性質の測定 -第2報: P-Tx性質および臨界圧力の測定-, 日本冷凍空調学会論文集(査読有), 33(1), 81-91, (2016).

<https://ci.nii.ac.jp/naid/130005519721>

R. Akasaka, Y. Higashi, Y. Yamada, T. Shibamura, Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R-134a) + 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (R-1234yf) Mixtures: Measurements of the Critical Parameters and a Mixture Model Based on the Multi-fluid Approximation, International Journal of Refrigeration (査読有), 58, 146-153, (2015).

DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2015.06.011

[学会発表](計12件)

R. Akasaka, Current Status and Future Development of a New Fundamental Equation of State for cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene (R-1336mzz(Z)), HYDROGENIUS and I2CNER

Joint Research Symposium, Fukuoka, Japan, February 2, (2018).

R. Akasaka, M. Fukushima, E. W. Lemmon, A Helmholtz Energy Equation of State for Cis-1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1224yd(Z)), 21th European Conference on Thermophysical Properties, Graz, Austria, September 3-8. (2017).

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, Baltimore, MD, USA, February 22-24, (2017).

Y. Kayukawa, Y. Kano, Y. Fujita, R. Akasaka, Experimental Evaluation for Thermophysical Properties for Low-GWP Refrigerant HF01123, The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2016, Kobe, Japan, December 1-2, (2016).

R. Akasaka, A Thermodynamic Property Model for Difluoromethane (R-32) and Trifluoroethylene (R-1123) Mixtures, 11th Asian Thermophysical Properties Conference, Yokohama, Japan, October 2-6, (2016).

Y. Higashi, R. Akasaka, Measurements of Vapor Pressures, Saturated Densities, and Critical Parameters for R1224yd(Z), 11th Asian Thermophysical Properties Conference, Yokohama, Japan, October 2-6, (2016).

R. Akasaka, M. Fukushima, E. W. Lemmon, A Helmholtz Energy Equation of State for Trifluoroethylene (R-1123), 16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, West Lafayette, IN, USA, July 11-14, (2016).

R. Akasaka, E. W. Lemmon, A Helmholtz Energy Equation of State for Cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (R-1336mzz(Z)), 8th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning, Taipei, Taiwan, May 15-17, (2016).

K. Tanaka, R. Akasaka, E. Sakaue, PvT Properties and Vapor Pressures of HFO-1336mzz(E), 3rd International Seminar on ORC Power Systems, Brussels, Belgium, October 12-14, (2015).

R. Akasaka, Y. Zhou, E. W. Lemmon, A New Equation of State for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa), 24th IIR International Congress of Refrigeration, Yokohama, Japan August 16-22, (2015).

R. Akasaka, Y. Higashi, A. Miyara, J. S. Brown, S. Koyama, A Preliminary

Equation of State for 3,3,3-Trifluoroprop-1-ene (R-1243zf), 19th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA, June 21-26, (2015).

Y. Higashi, C. Shirai, R. Akasaka, Measurements of P T Properties, Vapor Pressures, Saturated Densities, and Critical Parameters for R1243zf, 19th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA, June 21-26, (2015).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤坂 亮 (AKASAKA RYO)

九州産業大学・理工学部・教授

研究者番号：60369121

(2) 研究分担者

東 之弘 (HIGASHI YUKIHIRO)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：90183095

(4) 研究協力者

Mark O. McLinden

Eric W. Lemmon

米国標準技術研究所 (NIST)