

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03903

研究課題名(和文)次世代冷媒の状態方程式最適化に資する高精度液相音速測定および密度との同時計測

研究課題名(英文)High-precision liquid-phase speed of sound and density measurement for optimizing the equation of state of next-generation refrigerants

研究代表者

西山 貴史(Nishiyama, Takashi)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：80363381

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らがこれまでに確立した低GWP冷媒 R-1336mzz(Z)の状態方程式を基準とした高精度液相音速測定に加え、同じサンプルにおいて複数の熱物性値情報を得られるのが望ましいことから、より広範な温度域での測定と、さらに液相密度も測定することを目的として研究を行った。その結果、当初は困難であった100℃を超える領域において、音波吸収の影響を補正することにより、音速センサーの測定上限である125℃まで高精度化を実現した。また、液相密度測定システムについても、従来の校正に用いていた基準物質に加え、密度計の振動管内を真空状態としたときの値を校正基準として追加することによる精度向上を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化対策は急務であり、エアコン等に用いられる冷媒についても、温暖化に寄与しないものが求められている。次々に提案される次世代冷媒の候補物質を評価・使用するにあたり、それぞれの熱物性を測定して高精度な状態方程式(EOS)を作成せねばならないが、それらの熱物性測定を行える拠点は世界的にも限られている。

本研究によって実現した液相音速・液相密度測定では、すべて市販のセンサー類を用いているため比較的容易に取り組むことができる内容でありながら、EOS作成に求められる精度も達成できるため、今後の新規EOS作成において十分に役立つと考えらる。

研究成果の概要(英文)：In addition to the high-precision liquid-phase speed of sound measurement based on the equation of state of the low-GWP refrigerant R-1336mzz(Z) that the applicants have established, the research aimed to measure the liquid-phase density as well as a wider temperature range speed of sound measurement, because it is desirable to obtain multiple thermophysical property information for the same sample. As a result, we were able to achieve high accuracy up to 125℃, which is the upper limit of speed of sound sensor measurement, by correcting the effect of sound wave absorption in the range above 100℃, which was initially difficult to achieve. Furthermore, the accuracy of the liquid-phase density measurement was also improved by adding the value obtained when the vibrating tube of the densimeter was evacuated as a calibration standard, in addition to the reference material used for the conventional calibration.

研究分野：熱工学

キーワード：次世代冷媒 低GWP冷媒 液音速測定 液密度測定 状態方程式

1. 研究開始当初の背景

状態方程式 (EOS) といえば、その基本となるのは $PV = nRT$ で表される理想気体の状態方程式であるが、実在気体となると高精度で表現するのは容易なことではなく、van der Waals 式 (1873) をはじめとして、様々な形式の状態方程式が提案されてきた。一般化式では、Virial 型状態方程式 (Onnes, 1901)、ECS モデル (Leland and Chappellear, 1968)、物質固有の式として精度を向上させた修正 BWR 式 (Jacobsen and Stewart, 1973)、そして Helmholtz 型状態方程式 (1991-) など、枚挙に暇がない。なかでも Helmholtz 型状態方程式は、一般的に用いられていた PVT 関係ではなく Helmholtz エネルギーを無次元化した形で表したもので、多くの高精度実測値が必要となる反面、微分のみで他の熱物性値を導けることから関数形の自由度が高く、高精度の状態方程式として近年急速に普及している。ここで Fig.1 に Helmholtz 型状態方程式による熱物性値導出の模式図を示す。基本的には PVT 関係 (圧力・密度・温度の関係) から EOS は作成されるが、高精度の PVT 関係データだけでは得られる EOS の精度に限界がある。この EOS のさらなる高精度化において重要な役割を果たすのが音速である。ここで比熱や音速といった PVT 関係の微分量にあたる熱物性の実測値を用いて、その値まで再現できるように状態方程式を合わせ込むことにより、状態方程式をさらに改善することができる。

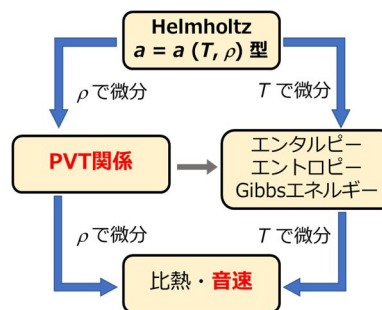


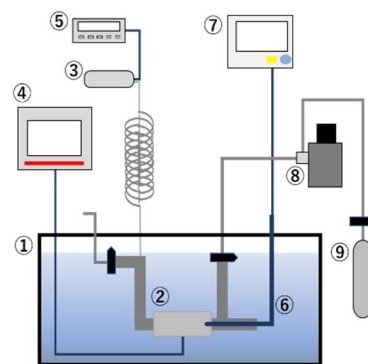
Fig.1 Helmholtz 型状態方程式における PVT と音速との関係

2. 研究の目的

本研究は、状態方程式が存在しない新規冷媒において、未だ測定されていない液相音速および密度といった熱物性値を高精度で測定すること、ひいては状態方程式の最適化に貢献することを目的とする。

3. 研究の方法

当然ながら、液相音速の実測値には、PVT 関係の実測値に匹敵するだけの精度が必要となるため、その計測には相応の知識と技術が求められる。ここで液相音速測定システムの概略を Fig.2 に示し、実験方法を説明する。音速測定はパルス法にて行い、その発振器・受振器はの円筒部分内に設置されている。なお、冷媒を充填する配管内は、予め真空引きした上で、使用する冷媒を用いて共洗いをを行っている。配管内に測定対象の冷媒を充填し、オイルバスに浸漬して温度一定に保つ。圧力については、プランジャーポンプを用いて調整する。温度の安定 (5 分間での温度変化が ± 0.1 以内) を確認し、さらに圧力・音速にも変動がないことを確認した上で、温度・圧力・音速を記録する。装置構成はシンプルであるが、冷媒充填部のほとんどをオイルに浸漬できる点、圧力センサーをあえてオイルバス外に設置している点、測温抵抗体を折り曲げて音速センサー近くまで挿入している点などは特に工夫されている。



恒温槽 (Lauda CD-20, オイルバス)
音速センサー (Anton Paar L-SONIC 6100)
絶対圧センサー (Paroscientific 42K-101)
音速モニター
圧力モニター
Pt100 測温抵抗 (CHINO NRHS1)
データロガー
プランジャーポンプ
冷媒容器

Fig.2 液相音速測定システムの概略

この音速センサーは、ビール工場等において品質管理のために液音速をモニタリングする用途で使用されるような市販のセンサーである。しかしながら、その測定精度は高く、物性値としての音速を計測可能な性能を有している。そこで本研究では、広範な温度・圧力領域において、まずは液音速が既知である流体 (冷媒) について、本装置を用いて液音速測定を行い、適切な補正を行うことにより、高精度な液音速測定の実現を目指す。

本研究で用いた音速センサーでは、温度によるセンサー壁間距離およびセンサー壁内の伝播時間の变化を考慮して、液相音速の実測値 W_{EXP} は以下の式により求められる。

$$W_{EXP} = \frac{A(1 + \alpha \cdot T)}{t - B(1 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot T^2)} \quad (1)$$

しかしながら、式(1)では温度以外の影響は考慮されておらず、大気圧近傍における音速を求める式となっている。多くの工業的用途の音速測定であればこれで十分であるが、基準となるEOS作成用の物性値としては不十分な精度である。したがって、さらなる校正が必要となる。温度以外の影響とは、具体的には圧力および被測定流体による音波吸収の影響である。

次に、液密度測定装置の概略を Fig.3 に、液密度測定方法を以下に示す。まず冷媒容器 E の冷媒をプランジャーポンプ D を用いて振動式密度計 B に充填し、温度および圧力を目標値に合わせて密度を測定する。温度は恒温チャンバー A の温度設定によって行う。圧力はプランジャーポンプによる冷媒の送り込みによる加圧と排気バルブによる減圧で調節し測定する。温度の測定は Pt100 測温抵抗体 C により行われ、圧力の測定は水晶振動式圧力計 J により行われる。測定値はそれぞれデータロガー F および圧力モニター G に表示される。また、水晶振動式圧力計はヘッド差が生じないように振動式密度計と同じ高さに設置されている。

この密度測定に採用している振動管法は間接測定であるため、温度・圧力・振動周期といった入力量から密度を求める校正式を作成する必要がある。本研究で使用した振動式密度計 DMA-HPM では一般的に二つの基準物質が必要とされる。二つの基準物質の密度値は予測される測定対象物質の密度値を上下で囲む必要があり、本研究では純水および R1336mzz(Z) を基準物質に選定した。これらはともに既存の状態方程式の信頼性が高い物質である。

また、密度は温度に大きな依存性があり、真空信号 (密度 0 kg/cm^3) を用いることにより振動周期と温度の関係が分かる。そこで、二つの基準物質 (純水, HFO-1336mzz(Z)) の振動周期に真空の振動周期を加えた校正式も作成し、これら 2 つの校正式のどちらが高精度に測定可能か比較した。

4. 研究成果

(1) 液相音速補正式の作成および HFO 系冷媒の液相音速測定結果

本項では、圧力と音波吸収の影響を考慮した液相音速補正式の作成と、得られた補正式を用いて導出した HFO 系冷媒の液相音速の精度について述べる。まず、基準物質の一つである純水においては、測定範囲内において温度の影響はほとんど見られないが、圧力上昇に伴い偏差が一次関数的に増加する傾向が確認された。また、もう一つの基準物質である R1336mzz(Z) では $30\text{--}70^\circ\text{C}$ においては純水と同様、圧力上昇に比例して偏差はマイナス方向に増加する。ここで、純水と R1336mzz(Z) の偏差の傾きが概ね一致することから、これは充填する物質に依存しない装置の構造上の特性であると考えられる。しかしながら、より高温域では偏差の傾向に変化が見られ、R1336mzz(Z) は全体的に偏差が大きくなる。本研究で使用している音速センサーの測定原理は単純パルス法であり、圧力に比例する偏差の変化は、加圧による音速センサー壁間距離の変化によるものと考えるのが妥当である。また、物質の種類および高温時の R1336mzz(Z) における偏差傾向の変化は、被測定流体による音波吸収の影響でパルス幅が狭まるため、伝播時間の測定誤差が生じていると考えられる。音波の古典吸収理論によると、音波吸収係数 a は以下の式により表される。

$$a = \frac{2\pi^2}{\rho W^3} \cdot \frac{4}{3} \eta f^2 \quad (2)$$

式(2)により得られた純水および R1336mzz(Z) の音波吸収係数と温度・圧力との関係を Fig.4(a) および Fig.4(b) に示す。純水ではどの温度域においても音波吸収係数は 0.1 m^{-1} 以下の値となり、圧力の影響もほとんどないが、R1336mzz(Z) の音波吸収係数は常温付近で純水の約 5 倍以上の値となり、高温になるとさらに増加する傾向が見られる。そこで、偏差要因と考えられる圧力および音波吸収係数を説明変数として重回帰分析を行い、以下の液相音速校正式が得られた。

$$W_{\text{COMP}} = W_{\text{EXP}} + W_{\text{EXP}} (7.9 \times 10^{-4} P + 5.2 \times 10^{-3} a - 1.0 \times 10^{-3}) \quad (3)$$

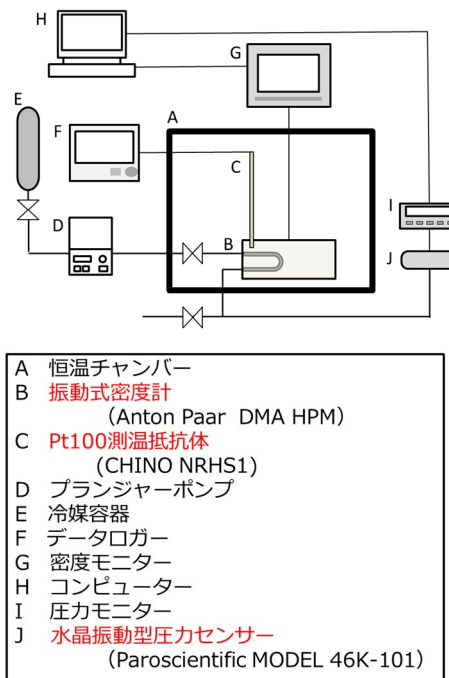


Fig.3 液密度測定装置の概略

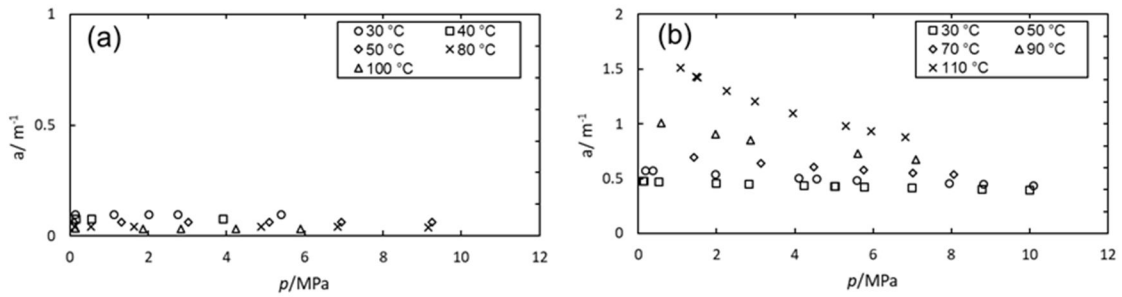


Fig.4 (a)純水および(b)R1336mzz(Z)の音波吸収係数と温度・圧力との関係

式(3)によって得られた純水および R1336mzz(Z)の校正後の液相音速値と、それぞれの既存 EOS による計算値との偏差を Fig.5 に示す。測定したすべての温度・圧力範囲において、純水および R1336mzz(Z)ともに偏差は概ね $\pm 0.1\%$ 以内に収まり、校正式の精度は良い。

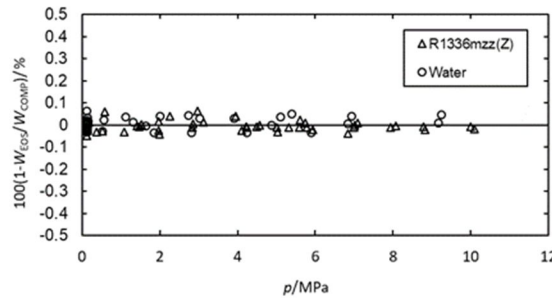


Fig.5 純水および R1336mzz(Z)の校正後の液相音速値と EOS 計算値との偏差

式(3)を用いて校正した R1233zd(E)の液相音速測定結果を Fig.6 に示す。Fig.6(a)は温度のみで校正された実測値と既存 EOS による計算値との偏差、Fig.6(b)は圧力および音波吸収係数を含めた校正値と既存 EOS による計算値との偏差をプロットしたものである。20-50 °C において、温度のみの校正では圧力の影響による偏差の増加が見られるが、圧力および音波吸収係数を含めた校正後の偏差は既存 EOS の不確かさ 0.15 % の範囲内に収まった。

また、同様の測定および校正を行った R1224yd(Z)の液相音速測定結果を Fig.7 に示す。R1224yd(Z)の既存 EOS の液相音速不確かさは 0.03 % とされているが、30 °C および 40 °C においてはその不確かさ範囲内に収まった。また、60 °C においては偏差の最大値は約 0.06 % となり、既存 EOS の不確かさ範囲内には収まらないが、概ね良好な値が得られた。

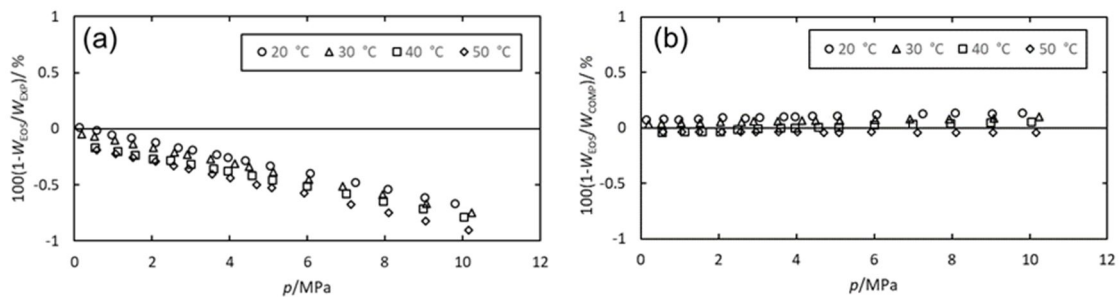


Fig.6 R1233zd(E)の液相音速測定結 (a) 温度のみ校正, (b) 新規校正式(3)を使用

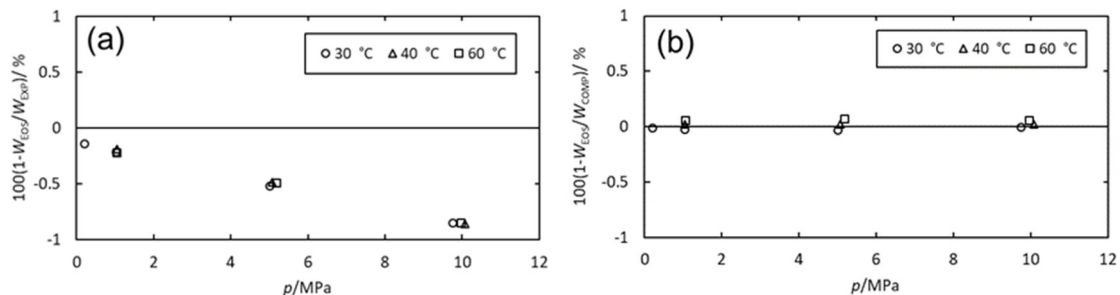


Fig.7 R1224yd(Z)の液相音速測定結 (a) 温度のみ校正, (b) 新規校正式(3)を使用

(2) HFO 系冷媒の液相密度測定結果

音速と同様、密度も間接測定となるため、基準物質を用いた校正式の作成が必須であり、その校正式の出来によって測定結果の精度が大きく変わってくる。今回用いる校正式を式(4)に示す。

$$\rho = C_1 + C_2 \cdot t + C_3 \cdot p + C_4 \cdot t^2 + C_5 \cdot p^2 + (C_6 + C_7 \cdot t + C_8 \cdot p + C_9 \cdot t^2 + C_{10} \cdot p^2) \cdot \tau^2 + C_{11} \cdot \tau^2 \quad (4)$$

ここに、 ρ :密度、 t :温度、 P :圧力、 τ :振動周期、 C_1 - C_{11} :係数 である。この式は装置メーカーが推奨する線形回帰モデルを用いており、式の係数は専用ソフトウェアを使用し決定する。係数はある温度・圧力・振動周期での密度実測値と状態方程式による密度計算値との平均偏差が最小になるように決定される。純水および HFO-1336mzz(Z)の 2 基準から決定した係数を Table 1、純水および HFO-1336mzz(Z)に真空のデータを加えた 3 基準で決定した係数を Table 2 に示す。

Table 1 校正式の係数 (純水, HFO-1336mzz(Z)の 2 基準)

C_1	-3.46E+01	C_6	7.51E-06
C_2	-6.10E-03	C_7	2.00E-10
C_3	8.61E-05	C_8	-1.38E-11
C_4	-2.94E-06	C_9	2.18E-13
C_5	-2.69E-06	C_{10}	3.78E-13
		C_{11}	-3.49E-13

Table 2 校正式の係数 (純水, HFO-1336mzz(Z), 真空の 3 基準)

C_1	-1.66E+01	C_6	2.45E-06
C_2	7.48E-04	C_7	-7.53E-10
C_3	4.80E-04	C_8	-6.88E-11
C_4	-1.88E-06	C_9	1.52E-13
C_5	-2.94E-06	C_{10}	4.14E-13
		C_{11}	4.45E-15

Fig.8 に R1233zd(E)の液相密度測定結果を示す。2 基準 (真空なし) と 3 基準 (真空あり) の偏差を比較すると、3 基準のほうがより高精度な密度値が得られていることがわかる。なお R1224yd(Z)および R1234yf についても同様の計測を行い、校正式に真空のデータを加えることの有効性を確認できた。

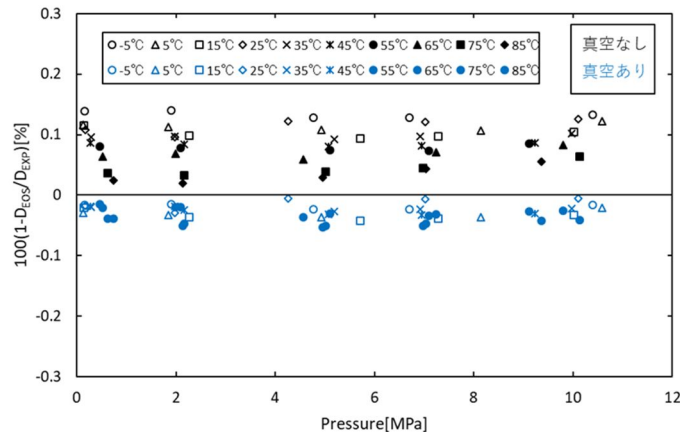


Fig.8 R1233zd(E)の液相密度測定結果 (EOS による計算値との偏差)

以上のように、状態方程式作成において重要な役割を担う物性値である液相音速および液相密度について、市販のセンサーを用いながらも、校正方法を工夫することにより、高精度測定を実現できた。

なお、研究申請時には音速と密度の同時計測を検討していたが、同時計測を実現できる装置構成とすると、配管長が長くなり使用する冷媒量が増加してしまうため、僅かしか得られない新規冷媒サンプルの計測には不向きであることが明らかとなった。そのため、本研究では同時計測ではなく個別に高精度の計測を目指し、それぞれについて状態方程式作成に利用可能な精度の値を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 西山 貴史、打越 流河、倉成 太郎、本田 知宏、高 雷	4. 巻 40
2. 論文標題 HFO 系冷媒R1233zd(E)およびR1224yd(Z)の液相音速測定	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本冷凍空調学会論文集	6. 最初と最後の頁 27-34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11322/tjsrae.22-29_EM_OA	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Nishiyama, Taro Kuranari, Lei Gao, Yukihiro Higashi, Ryo Akasaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Speed of sound measurement for R-1336mzz(Z) and R-1233zd(E) in the liquid phase	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proc. of 2nd IIR International Conference on HFO Refrigerants and Blends (HF02021)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18462/iir.HF0.2021.1028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西山 貴史、打越 流河、高 雷
2. 発表標題 HFO系冷媒の液密度および液音速の測定
3. 学会等名 第43回 日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西山 貴史
2. 発表標題 HFO系低GWP冷媒の液密度および液音速の測定
3. 学会等名 日本冷凍空調学会調査研究プロジェクト「カーボンニュートラルに向けた先進熱交換技術に関する調査研究」第8期 第2回委員会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi NISHIYAMA, Taro KURANARI, Lei GAO, Yukihiro HIGASHI, Ryo AKASAKA
2. 発表標題 Speed of Sound Measurement for HFO Refrigerants in the Liquid Phase
3. 学会等名 21st Symposium on Thermophysical Properties (THERMO) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 打越 流河, 倉成 太郎, 西山 貴史, 高 雷
2. 発表標題 HFO系冷媒R1233zd(E)およびR1224yd(Z)の液相音速測定
3. 学会等名 2021年度 日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 倉成 太郎, 打越 流河, 西山 貴史, 高 雷
2. 発表標題 冷媒の状態方程式最適化に資する液相音速測定 -R-1233zd(E)およびR-1224yd(Z)の測定-
3. 学会等名 第42回 日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	高尾 幸来 (Takao Korai) (50234688)	福岡大学・工学部・教授 (37111)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------