

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 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：2020～2023
課題番号：20K04338
研究課題名（和文）一般化水素結合モデルに基づく強会合性流体の状態方程式：ISO国際標準式への展開

研究課題名（英文）Fundamental Equations of State for Strongly Associated Fluids Based on a Generalized Hydrogen-bonding Model: Application to ISO International Standard Formulations

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：強会合性流体の実用状態方程式の開発効率を飛躍的に向上させる「一般化水素結合モデル」を開発した。冷媒、アンモニア、アルコール等は水素結合による強い会合性のため、画一的な手法で短期間に状態方程式を開発することが困難であった。本研究課題では、分子間力における水素結合の寄与をヘルムホルツ自由エネルギーで表現し、そのパラメータ群を臨界点、飽和蒸気圧、液密度、ガス音速等の精密な実測値によって最適化した。このモデルは巨視的観点から開発されており、さまざまな流体への適用が可能である。実際に、5種類の低GWP冷媒の実用状態方程式を開発し、そのうち2種類はISO 17584の国際標準式に指定された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般化水素結合モデルは分子構造による違いを意識すること無く、精密測定が可能な熱物性値と巨視的な熱力学的状態曲面の妥当性に基づいた最適化手法によって状態方程式の開発を可能にする。このような手法は過去の状態方程式開発には無かった新たな視点であり、その独創性や学術的意義は大きい。また、実際に一般化水素結合モデルを用いて開発された低GWP冷媒の実用状態方程式は、次世代の冷凍空調機器開発の基盤情報としてすでに多方面で利用されており、一部は国際標準式に認定されている。したがって、地球温暖化抑制に対して本研究課題の研究成果が果たした社会的意義も大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：This work developed a "generalized hydrogen-bonding model" to express the contribution of the hydrogen-bonding effect to overall intermolecular forces in strongly associated fluids. The model is represented with the Helmholtz free energy and makes it possible to formulate reference equations of state in a short term. The model parameters are determined from accurate experimental data for the critical point, vapor pressure, liquid density, and vapor-phase sound speed. The model is readily applied to various associated fluids because it stands from the macroscopic view. Reference equations of state have been developed employing the generalized hydrogen-bonding model for five low-GWP refrigerants, in which two equations have been selected as international standard formulations of ISO 17584 (Refrigerant properties).

研究分野：冷凍空調工学

キーワード：状態方程式 水素結合 飽和蒸気圧 密度 冷媒

1. 研究開始当初の背景

実用状態方程式とは、流体熱物性に関する ISO や ANSI 等の規格に定められている高精度な状態方程式であり、個々の流体の精密な実測値に基づいて開発される。国際的な商取引が頻繁に行われる今日では、国際標準として定められた実用状態方程式を用いて流体熱物性を計算することが当たり前となっている。これまでに炭化水素、希ガス、一般的な冷媒など多くの工業流体に対する実用状態方程式が開発され、その方法論もさまざまな改良を経てほぼ確立されてきた。実用状態方程式から各種の流体熱物性を導く計算は一般に複雑であるが、近年ではそのためのソフトウェアも整備されており、誰でも簡単に状態方程式を利用できるようになっている。

しかしながら、水素結合による強い会合性を示す流体(強会合性流体)の熱物性は非理想性が極めて高く、その振る舞いは一般的な対応状態原理から大きく逸脱しているため、高い精度を有する実用状態方程式の開発は長年困難とされてきた。例えば、強会合性冷媒、アンモニア、メタノール等の実用状態方程式の多くは 20 年以上更新されておらず、最新の測定技術で測定した密度や比熱の値に対する誤差が大きい。そのため、新たな状態方程式の開発が求められている。例として強会合性冷媒の一つである R32 (ジフルオロメタン) の実測値と現在の国際状態方程式との比較を図 1 に示す。

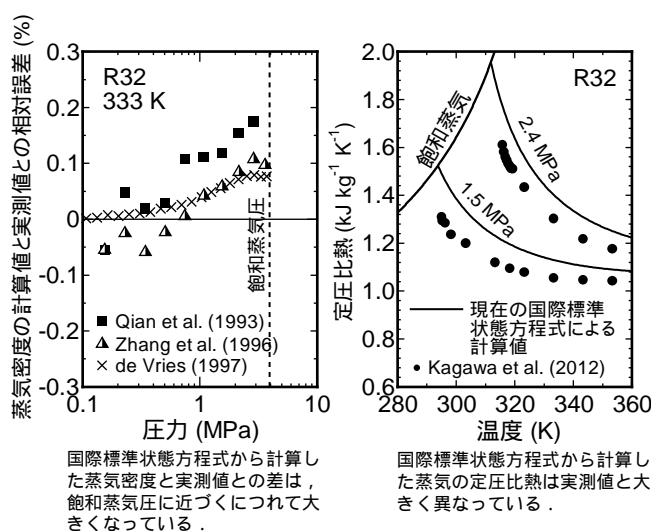


図 1: R32 の実測値と国際状態方程式との比較

2. 研究の目的

強会合性流体の状態方程式開発が長年滞っている最大の要因は、水素結合の影響を高精度に表現できる汎用的な数学モデルが存在しないことにある。過去に提案された水素結合モデルは個々の流体ごとに独自の関数形やパラメータの値が決められており、他の流体に対するモデルとの互換性が考慮されていなかった。したがって、一部を変更して他の流体に適用することや、より高精度のデータが得られた場合に状態方程式を更新することが困難であった。

本研究課題の目的は、個々の流体の水素結合の種類や分子構造に依存しない巨視的なアプローチによる「一般化水素結合モデル」を開発し、強会合性流体の状態方程式開発を一元的な手法で可能にすることである。実際にこの手法を用いて温室効果が極めて小さい次世代低 GWP 冷媒の実用状態方程式を開発し、手法の有効性を示す。

3. 研究の方法

本研究課題の実施体制と役割分担を図 2 に示す。本研究課題では温度と密度を独立変数とし、ヘルムホルツ自由エネルギーを従属変数とした一般化水素結合モデルを構築する。モデルのパラメータを、研究分担者および研究協力者により測定された臨界点、飽和蒸気圧、低温液密度、高圧蒸気密度、高圧蒸気中の音速等の精密な熱物性値により決定する。この決定においては研究代表者が過去の研究課題(15K05849「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」)において、米国標準技術研究所(NIST)と共同開発した非線形最適化アルゴリズムをさらに発展させて適用する。研究代表者らはこのアルゴリズムをいくつかの流体に適用し、これまでは最適化が困難であった臨界点近傍の密度再現性を劇的に向上させることに成功している。このアルゴリズムでは、実測値とモデルの計算値との偏差を最小化するだけでなく、熱力学的状態曲面全域における誘導状態量の勾配、曲率、3 階導関数および 4 階導関数を適切に調整し、広い温度および圧力の範囲において物理的に妥当な挙動を示す状態方程式を開発する。

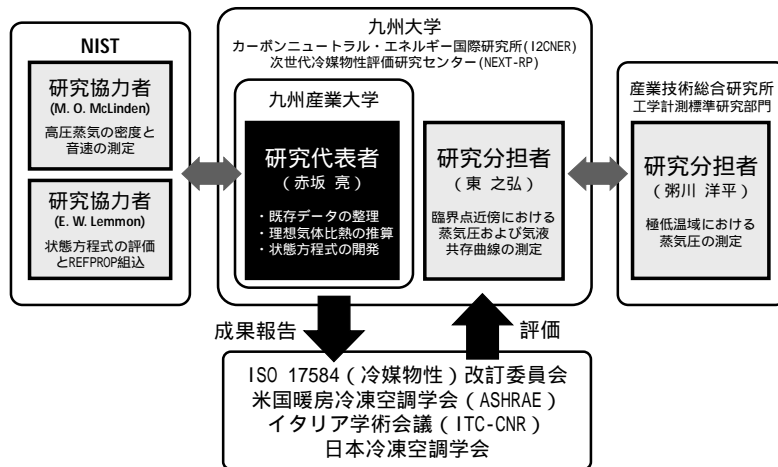


図 2: 本研究課題の実施体制と役割分担

4. 研究成果

研究分担者および研究協力者による流体熱物性の実測と研究代表者による非線形最適化アルゴリズムの高度化を並行して行い、結果として、2023 年度末までに 5 種類の低 GWP 冷媒の状態方程式を完成させた。このうち 2 種類の状態方程式は 2022 年に改定された ISO 17584 (冷媒物性) において国際標準状態方程式に指定されている (図 3 参照)。それ以外の式も学術論文にて公開されており、次世代冷媒を用いた冷凍空調機器開発における基盤情報として各所で用いられている。

2023 年度以降は、本研究課題で開発した一般化水素結合モデルを -80 レベルの超低温域まで拡張したモデルの開発にも着手している (23K03722「一般化水素結合モデルの拡張: 超低温用冷媒に対する高精度状態方程式への応用」)。



図 3: ISO 国際標準状態方程式に指定された状態方程式に関する論文

左: E. W. Lemmon, R. Akasaka, An International Standard Formulation for 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) Covering Temperatures from the Triple-point Temperature to 410 K and Pressures up to 100 MPa, Int. J. Thermophys. 43(8):119, (2022). 右: R. Akasaka, E. W. Lemmon, An International Standard Formulation for trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene [R1233zd(E)] Covering Temperatures from the Triple-point Temperature to 450 K and Pressures up to 100 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data 51(2), 023101, (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 7件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morshed Monjur, Tuhin Atiqur R., Akasaka Ryo, Miyara Akio	4. 巻 44
2. 論文標題 Application of Extended Corresponding States (ECS) and Residual Entropy Scaling (RES) Techniques for Modeling Viscosity of cis-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R1234ze(Z)) with Revised Experimental Data	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	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) 10.1007/s10765-023-03231-0	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 該当する
1. 著者名 Lago S., Albo P.A. Giuliano, Akasaka R., Romeo R.	4. 巻 155
2. 論文標題 Thermodynamic properties of cis-1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoro-1-propene [R-1224yd(Z)]: Experimental measurements of the density and speed of sound and modeling with the Patel-Teja equation of state	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 154 ~ 162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrefrig.2023.09.008	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 該当する
1. 著者名 Akasaka Ryo, Lemmon Eric W.	4. 巻 44
2. 論文標題 A Helmholtz Energy Equation of State for cis-1-Chloro-2,3,3,3-tetrafluoro-1-propene [R-1224yd(Z)]	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	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) 10.1007/s10765-023-03266-3	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 該当する
1. 著者名 Tanaka Katsuyuki, Kondou Chieko, Fukuda Sho, Akasaka Ryo	4. 巻 43(3)
2. 論文標題 Vapor Pressure, (p, T) Behavior, Saturated Densities, and Surface Tension of trans-1,2-Dichloroethene [R1130(E)]	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10765-022-02986-2	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 -

1. 著者名 Lemmon Eric W., Akasaka Ryo	4. 巻 43(8)
2. 論文標題 An International Standard Formulation for 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) Covering Temperatures from the Triple Point Temperature to 410?K and Pressures Up to 100?MPa	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10765-022-03015-y	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 該当する

1. 著者名 Akasaka Ryo, Lemmon Eric W.	4. 巻 51(2)
2. 論文標題 An International Standard Formulation for <i>trans</i>-1-Chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene [R1233zd(E)] Covering Temperatures from the Triple-Point Temperature to 450?K and Pressures up to 100 MPa	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physical and Chemical Reference Data	6. 最初と最後の頁 23101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0083026	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 該当する

1. 著者名 Akasaka Ryo, Kayukawa Yohei, Higashi Yukihiro	4. 巻 43(10)
2. 論文標題 Vapor-Phase (p, , T) Behavior of Difluoromethane (R32) + Trifluoroiodomethane (R1311), Pentafluoroethane (R125) + R1311, and R32 + R125 + R1311 Mixtures: Experimental Measurements Based on the Isochoric Method and Verification with a Generalized Virial Equation of State	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10765-022-03080-3	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 -

1. 著者名 Akasaka Ryo, Huber Marcia L., Simoni Luke D., Lemmon Eric W.	4. 巻 44(4)
2. 論文標題 A Helmholtz Energy Equation of State for trans-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene [R-1336mzz(E)] and an Auxiliary Extended Corresponding States Model for the Transport Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10765-022-03143-5	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 該当する

1. 著者名 Katsuyuki Tanaka, Ryo Akasaka	4. 巻 131
2. 論文標題 Experimental determination of the critical parameters for trans-1-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene [R1233zd(E)] and cis-1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene [R1224yd(Z)]	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 61 ~ 67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrefrig.2021.07.010	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 -

1. 著者名 Ryoma Teraishi, Yohei Kayukawa, Ryo Akasaka, Kiyoshi Saito	4. 巻 131
2. 論文標題 Universal parameters of the extended corresponding states (ECS) model for hydrofluoroolefin refrigerants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 33 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrefrig.2021.08.013	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 -

1. 著者名 Ryo Akasaka, Sho Fukuda, Kozue Miyane, Yukihiro Higashi	4. 巻 67
2. 論文標題 Thermodynamic Properties of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and Propane (R290) Mixtures: (p, , T) Behavior, Saturated Liquid and Vapor Densities, Critical Parameters, and a Mixture Model	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Chemical and Engineering Data	6. 最初と最後の頁 346 ~ 357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.1c00890	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 -

1. 著者名 Ryo Akasaka, Yukihiro Higashi, Naoya Sakoda, Sho. Fukuda, Eric W. Lemmon	4. 巻 119
2. 論文標題 Thermodynamic Properties of Trifluoroethene (R1123): (p, , T) Behavior and Fundamental Equation of State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 457-467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrefrig.2020.07.011	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 該当する

1. 著者名 Naoya Sakoda, Yukihiro Higashi, Ryo Akasaka	4. 巻 66
2. 論文標題 Measurements of PvT Properties, Vapor Pressures, Saturated Densities and Critical Parameters for trans-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene (R1336mzz(E))	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical and Engineering Data	6. 最初と最後の頁 734-739
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.0c00848	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10件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Ryo Akasaka
2. 発表標題 A Thermodynamic Property Model for R1234yf and Propane Mixtures
3. 学会等名 The 26th IIR International Congress of Refrigeration (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryo Akasaka
2. 発表標題 Current Status on the Development of Fundamental Equations of State for Low GWP Refrigerants
3. 学会等名 Asian Conference on Refrigeration and Air-conditioning 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Akasaka, Luke D. Simoni, Eric. W. Lemmon
2. 発表標題 A Fundamental Equation of State for trans-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene [R1336mzz(E)]
3. 学会等名 19th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sho Fukuda, Chieko Kondou, Ryo Akasaka, Katsuyuki Tanaka
2. 発表標題 Application of the Universal ECS model to Property Calculations for trans-1,2-Dichloroethene [R1130(E)]
3. 学会等名 The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Akasaka, Eric W. Lemmon
2. 発表標題 A New ISO 17584 Standard Equation of State for 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and its Modification for trans-1,2-Difluoroethene [R1132(E)]
3. 学会等名 2nd IIR Conference on HFOs and Low GWP blends (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo Akasaka, Eric W. Lemmon
2. 発表標題 A New Fundamental Equation of State for cis-1-Chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene [R1224yd(Z)]
3. 学会等名 21st Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo Akasaka, Eric W. Lemmon
2. 発表標題 A New Fundamental Equation of State for R1123 and its Applications to Mixture Models for Mixtures with R32 and R1234yf
3. 学会等名 The 6th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤坂亮
2. 発表標題 冷媒熱物性に関するISO改定について
3. 学会等名 第54回空気調和・冷凍連合講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo Akasaka, Eric W. Lemmon
2. 発表標題 New ISO 17584 Standard Formulations for cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluorobutene [R1336mzz(Z)] and trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene [R1233zd(E)]
3. 学会等名 IIR Rankine 2020 Conference - Advances in Cooling, Heating and Power Generation (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤坂亮
2. 発表標題 REFPROPIはこうして作られる
3. 学会等名 2020年度日本冷凍空調学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020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	粥川 洋平 (Kayukawa Yohei) (50371034)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	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	東 之弘 (Higashi Yukihiro) (90183095)	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 (17102)	

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