エネルギーの輸送に関連する流体熱物性

宮本 泰行*

Fluid Thermophysical Properties Related to the Transportation of Energy

by

Hiroyuki MIYAMOTO*

In order to utilize thermal energy safely and efficiently, it is indispensable to elucidate the thermophysical properties of the medium with high accuracy. Regarding some media, such as water and HFC refrigerants, there are international standard values, contributing to the development of various heat engine institutions and process industries, and further improvement in accuracy has been attempted. On the other hand, however, thermophysical property information is remarkably insufficient for various types of media used for transporting energy and gases. In this paper, we introduce today's situation on fluid thermophysical properties and representative examples of thermophysical properties research.

Key words:

Thermodynamic property, Equation of state, Refrigerant mixture, Vapor liquid equilibrium, Density, Critical point, Hydrogen reforming material, Semiclathrate hydrate

1 はじめに

「エネルギー」とは何か？

誰もが知っているほど重要な言葉であり、頻繁に使われる言葉であるが、それが何であるかどうということかを説明できる人は案外少ないであろう。そして、「エネルギーの変換」「エネルギーの運搬・輸送」といった言葉に至っては、言葉自体にピンとこない人の方が一般的には多いのではなかろうか。

エネルギーとは仕事を生み出すことのできる能力の総称であり、その 9 割は熱由来である。エネルギーが私たちの手元に届くためにはエネルギーの運搬やエネルギーの変換が必要である。そして運搬や変換の過程では必ず流体が関わっている。エネルギー変換システムの代表例はガスサイクルや蒸気サイクルであるが、電気を効率よく熱に変えるために活躍するエアコンやエコキュートなどのヒートポンプサイクルもこれに含んでよいであろう。また定義を「運ぶこと」に広げれば、天然ガスなどの燃料の精練や輸送、メタンや水素などの抽出や供給のプロセスなどもこれに含まれる。

こうしたエネルギーの輸送は、省エネルギーや環境問題の解決といった、持続可能な社会の基盤を築く上で最も重要な技術の一つであり、流体の熱物性はその要となる数値情報である。

水や代替フロンなど、サイクルにおける代表的な熱媒体の熱物性には国際標準値が定められ、世界中で機器の開発や各種の規制に使用されている。しかしその一方で、新しい代替冷媒、燃料、各種の溶媒、およびガスの輸送媒体として期待されている水素改質材料（有機ハイドラ

※ 写真出展： Wikipedia、産業技術総合研究所・室町実大博士

図1 流体熱物性の必要となる温度・圧力範囲イメージ

イド) やセミクラスレート生成系など、エネルギーを輸送する多種多様な媒体(図1)については熱物性情報が著しく不足している。そのため上記の国際標準値と同様の精度での熱物性を、広い温度・圧力範囲について早急に整備する必要がある。

そこで本稿では、こうした流体熱物性に関する今日の状況と、熱物性研究の代表例を紹介する。

2 流体熱物性研究の意義

2・1 国際標準値

熱物性と言ってもその種類は豊富であり、大きく熱力学性質と輸送性質とに分類できる。それぞれについて国際標準値を定めるためには、はじめに実測値を蓄積し、つづいてこれを忠実に再現する相関式や熱力学状態方程式を開発しなければならない。しかしながら、これらの実施や選定には、精度に対しての特別な注文・配

† 原稿受理 平成29年10月10日 Received Oct. 10, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 富山県立大学 工学部機械システム工学科 〒939-0398 射水市黒河
Mech. Sys. Engng., Fac. Tech., Toyama Pref. Univ., Kurokawa, Inizu 939-0398.

慮が必要であり、故に整備が難しい。例えば実測値の精度（拡張不確かさ）を決める国際基準である不確かさの表現のガイド（GUM; Guide to the expression of uncertainty in measurement）¹⁾が、国際標準化機構（ISO）より出されている。また式についても、計算値の信頼性が数値的に明らかでなくてはならない上に、熱物性値相互が熱力学関係式などを介したときに物理的に矛盾していないことが必要である。さらに、熱物性の温度・圧力特性についての物理的な制約条件の整備や、混合物モデルの混合則の改善なども、当該分野の研究課題として残されている。

こうした熱物性整備の難しさを乗り越え、産学連携の国際協力体制で整備された標準値の例として水と代替フロンがある。

水は、日本の発電の約 8 割を占める火力および原子力発電などの蒸気発電サイクルに欠かせない物質である。水の熱物性（熱力学諸性質、輸送性質、その他）は、国際水・蒸気性質協会（IAPWS）によって標準値が整備されており、実用国際状態方程式（IAPWS-IF97）²⁾ および一般並びに科学計算用国際状態方程式（IAPWS-95）³⁾ が、ボイラーや蒸気タービンなどの発電システムの開発、運用、および規格等で活用されている。我が国においても、IAPWS-IF97 に基づく蒸気表⁴⁾ が日本機械学会より刊行されている。

また、今日の主たる冷媒である代替フロンについても、国際エネルギー機関（IEA）における改良型ヒートポンプ技術開発実施協定の国際研究協力：Annex-18 において、主要な HFC 系冷媒について国際推奨状態方程式が採用されるなど、熱物性の整備が行われている⁵⁾。冷媒は、現在世界中で 8 億台が稼動していると言われるヒートポンプで使用されている、重要な熱媒体の一つである。1974 年にモリーナらによって、それまで 50 年近く使用されてきたフロン系冷媒のオゾン層破壊効果が明らかとなつてから、1986 年のモントリオール議定書を経てたった 21 年後の 1995 年末には、先進国において生産・輸入が全廃された（開発途上国でも 2010 年末に全廃済み）。この迅速な国際連携には、上記の Annex-18 による代替フロン開発への後押しが大きく貢献した。表 1 には最終的な成果物の一つである国際推奨状態方程式のリストを示す。また現在は、代替フロンよりも大幅に温室効果の低い、中・長期的に実用が可能な次世代冷媒の応用開発研究が進められており、こうした新物質の熱物性整備も進んでいる⁶⁾。

表 1 熱力学諸性質の国際推奨状態方程式（IEA・ANNEX 18）

物質名	関数形	第一著者
R134a	Helmholtz type	Tillner-Roth ⁷⁾
R123	MBWR type	Younglove ⁸⁾
R32	Helmholtz type	Tillner-Roth ⁹⁾
R125	MBWR type	Piao ¹⁰⁾
R143a	Helmholtz type	Lemmon ¹¹⁾

新しい冷凍・空調機器や、地中熱ヒートポンプ（GeoHP）、および有機ランキンサイクルシステム（ORCS）などの開発では、こうした熱物性標準値を正確に参照する必要がある。ただし、混合系冷媒については標準値が特に採択されていないため、最も信頼性の高い熱物性値情報を参照すべく注意が必要である。また、実測値情報が不十分もしくは全く無いために正確な混合物モデルが開発されていない混合系などもあり、早急な対応が望まれている。

2・2 精度の重要性

ワットの蒸気機関から今日の熱機関に至るまでの熱工学・熱力学の発展に際し、流体の熱物性値の精度の向上は、機器の構造・材料工学や、サイクルを実現するための流体力学、および駆動部の制御などの機構学やエレクトロニクスの分野などとともに、システムの安全性と熱効率の向上に大きく貢献してきた。今後、熱物性の国際標準値は当該技術の枠を超えて、幅広い産業分野や学術分野などの用途に末永く用いられていく応用分野の広い研究成果物である。水や代替フロンの国際状態方程式は、こうした重要性に鑑みて極めて精度の高いものが採用されている。

一方、熱物性値の精度が悪い場合、その値の不正確さによって起こるリスクが正確にわからない。例えばサイクル内で流体の圧力が想定よりも高くなってしまう、あるいはエネルギーの効率が低下してしまうなど、機器の性能が期待よりも低下する恐れがある。もし熱物性値の解明が不十分な新たな物質が代替物として活用された場合、低い精度の熱物性値が混じることで、全体の信頼性が低下する弊害がある。なお媒体の代表的な液相域での密度 0.1% の違いは圧力にして 0.5 MPa、密度 1% の違いは 5 MPa の誤差をもたらす。

式の精度が低い場合の原因としては、実測値情報が存在していない、あるいは古いということが考えられる。古い実測値にあり得る問題としては、デバイスおよび計測ノウハウの古さ、サンプルの純度の状況、および古い度量衡への準拠、などが挙げられる。特に、1990 年代には①温度目盛の改訂、②拡張不確かさの国際標準（GUM）の採択、③測定機器の校正用物質の一つである水の国際標準が IAPWS-95 に改訂、などが行われた。さらにこの時期に代替フロン研究に関する Annex-18 が実施されていたこともあって、熱物性の研究分野の測定技術全般のレベルが向上した。その後に報告されている熱物性測定値の信頼性は、古いものよりも格段に高い場合が多い¹²⁾。

今日、環境面への配慮から全く新しい人工物質や、古くから用いられていた自然系物質、さらにそれらの混合物などが、代替技術用の物質として注目されるケースがある。こうした場合、市販されている熱物性計算ソフトに実装されている状態方程式や相関式の信頼性が上記の理由から低い場合があり、最新の研究成果があれば反映されて適宜リニューアルがなされるが、ソフトのユーザーが適切なアップデートを行えていない場合もある。熱物性研究による古いデータのリニューアルやデータの拡

充、およびユーザー側も常にアンテナを張って、最新の熱物性値を採用する必要がある。

例として、既存の冷媒の環境負荷を低減する第 2 成分として注目され、地熱発電の熱媒体としても活用されているイソペンタンの場合、代表的な温度・圧力範囲における密度の計算精度は既存の冷媒の式（通常領域の密度の測定不確かさ 0.1%）の 1/5（0.5%）以下である。理由は報告されている熱物性実測値の古さにある。図 2 に文献値情報の報告年度に関する棒グラフを示す。

図 2 イソペンタンの実測値の報告年度状況

論文値と比較しても、数十年前のデータとはばらつき、系統偏差共に大きな差異がある。一例として図 3 に、イソペンタンの実測値のばらつき状況を紹介する。図中の縦軸は著者らが現在開発中の状態方程式¹³⁾からの相対密度偏差、横軸は温度を示している。臨界温度（図中破線）以上の範囲において、著者らの実測値（図中破線で囲んだ菱形プロット）は Issac ら¹⁴⁾の実測値よりもばらつき、測定不確かさ共に小さいことから、この温度範囲で式の計算精度が結果的に大幅に向上したことがわかる。

図 3 イソペンタンの密度実測値に対する相対密度偏差の温度依存性（破線で囲った点が著者らによる実測値、ベースライン：著者らが開発中の状態方程式¹³⁾）

なお混合物に関する今日の状態方程式は、成分物質（純物質）の式の組成平均を基準とし、混合物に関する実測値との差を摂動項（補正項）で補正する形式で開発されているため、純物質の式の精度は大変重要である。そのため、冷媒として活用できるすべての物質に関する状態方程式のリニューアルが、米国商務省・NIST が中心となり進められている。

ところで、熱物性の測定精度は、平衡性質である熱力学性質のほうが、非平衡性質である輸送性質よりも高い。また、熱力学性質には圧力、エンタルピーのほか、等温圧縮率、等圧比熱、内部エネルギーなど様々なものがあり、いずれも熱力学関係式を用いて状態方程式からすべて算出できる（図 4）が、その中でも密度実測値の測定精度が最も高い。そのため、 $P\rho T$ 性質は状態方程式を開発する際の基本的な入力値として重視される。

状態方程式例：Helmholtz-type

$$\phi(\tau, \delta) = \frac{f}{RT} = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta)$$

一階の微分

圧縮係数（密度）

$$\frac{P(\tau, \delta)}{RT} = 1 + \delta\phi_\delta^r$$

エンタルピー 最も高精度

$$\frac{h(\tau, \delta)}{RT} = 1 + \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) + \delta\phi_\delta^r$$

内部エネルギー

$$\frac{u(\tau, \delta)}{RT} = \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r)$$

エントロピー

$$\frac{s(\tau, \delta)}{R} = \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) - (\phi^0 + \phi^r)$$

二階の微分

定圧比熱

$$\frac{C_p(\tau, \delta)}{R} = \frac{C_v}{R} + \frac{(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r}$$

定容比熱

$$\frac{C_v(\tau, \delta)}{R} = -\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)$$

$$\text{ただし、} \quad \phi_\delta = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \delta} \right)_\tau, \quad \phi_\tau = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_\delta$$

$$\phi_{\delta\delta} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \delta^2} \right)_\tau, \quad \phi_{\delta\tau} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \delta \partial \tau} \right), \quad \phi_{\tau\tau} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tau^2} \right)_\delta$$

図 4 熱力学諸性質の関係式一覧

表 2 には参考として、IAPWS-95 式³⁾の密度算出値の精度の分布状況を示す。例えば 400 K 付近において、100 MPa 未満では精度 0.01%，それ以上では 0.1-0.25% となっている。水は参照物質（Reference Fluids）の一つとして昔から基礎科学や産業分野で広く使われている重要物質であることもあり、非常に綿密に計算精度が決定されていることがわかる。なお、水についてはこれまでに約 20,000 点の熱物性実測値が報告されている。

表 2 IAPWS-95 式³⁾から算出した流体域の密度の精度(%)

温度	3 重点	400	570	770
圧力	-400 K	-570 K	-770 K	-1273 K
Liquid and/or super-critical phase				
100 - 1000 MPa	0.02	0.1 - 0.25	0.25 - 0.5	
10 - 100 MPa	0.003	0.01	0.1	0.25
0 - 10 MPa	0.001	0.01	—	0.1-0.25
Gas phase				
0.2 - 10 MPa	—	0.03	0.05	
0 - 0.2 MPa	0.03	0.03	0.05	

この IAPWS-95 式は、無次元化された Helmholtz 自由エネルギーを従属関数とし、理想気体の状態方程式を摂動（補正）項で補正した形で、式（1）のように表される。

$$\phi(\tau, \delta) = \frac{f(\rho, T)}{RT} = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (1)$$

式(1)において、 τ は換算温度の逆数（ $= T_c/T$ ）、 δ は換算密度（ $= \rho/\rho_c$ ）、 ϕ は無次元化した Helmholtz 自由エネルギー、 ϕ^0 は理想気体状態を表すための項、および ϕ^r は実在気体状態を表す項である。Helmholtz 自由エネルギーを従属関数としたことによって、全ての流体熱物性（ $P\rho T$ 性質や h （比エンタルピー）など）が微分操作のみで算出できることが最大の特長である。一例として、 P および h の算出に係わる偏導関数を、式(2)および(3)に示す。両式において、右辺の添え字 τ および δ の項は、Helmholtz 自由エネルギーの偏微分関数である

$$\frac{P(\tau, \delta)}{\rho RT} = 1 + \delta \phi_\delta^r \quad (2)$$

$$\frac{h(\tau, \delta)}{RT} = 1 + \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) + \delta \phi_\delta^r \quad (3)$$

なお、式(1)の右辺第2項は、IAPWS-95 式では項の数が計 56 項の大変長い関数形となっている。その結果、液相域、飽和状態、超臨界流体域も含んだ全流体域を再現できる。

2・3 流体熱物性の研究が今後も必要な産業分野

ヒートポンプおよび ORCS に用いられる冷媒について、オゾン層破壊効果や地球温暖化の効果を低減するためにここ数十年新物質開発および関連する応用開発研究が進められてきているが、一昨年のパリ協定やその後のモントリオール議定書の改正（キガリ改正）の採択により、温室効果のさらに低い新物質の開発が急ピッチで進められている状況にある。ただ、今だに熱物性が整備されていないために代替物質の候補にさえなっていない純物質や混合系も多く、熱物性研究の進捗が待たれている。

次に熱物性研究の実施が必要な分野として、ガスを吸収させた液体（混合系）を用いる産業分野が挙げられる。先の冷媒についても、既存の冷媒ガスの温室効果を低減するために有機物質や自然系の液体と混合した 2 成分混合系は、自然系物質の可燃性や毒性も低減でき一石二鳥であることから、中・長期的な代替物質の候補として期待できる。一方、二酸化炭素や水素などガス成分の分離・抽出プロセスや、水溶液、天然ガス、および未来の技術である水素改質プロセス（有機ハイドライド法）などでは、ほぼプロセス全域を通じて 2 成分系、3 成分系物質となって循環することになる。こうした混合系の熱物性実測値はほとんど解明されていない上、状態方程式の混合

則もまだまだ研究の余地が多く、今後の進展が待たれている。

さらに、環境にやさしいガスの分離・貯蔵媒体として近年注目されているハイドレート生成系およびイオン液体で生成されるセミクラスレートハイドレート生成系については、通常の気液平衡状態からハイドレート状態までの連続性を持った熱力学モデルの開発は未解決の課題として残されている。

加えて化学工学分野へのさらなる貢献を見据えて、状態方程式の関数形や混合則の一般化も、重要な仕事の一つである。これは、上記の多方面における高精度な熱物性実測値の蓄積が大いに役に立つと期待できる。

3 流体熱物性の研究方法

3・1 測定とモデリング

本研究で測定している熱物性は主に密度（ $P\rho T$ 性質）である。図 5 に、本研究室で測定が可能な温度・圧力領域の PT 線図上における分布を示す。図には計 4 台の装置の写真が添付されており、それぞれ①液相域、②超臨界域、③臨界域、および④気液平衡性質の測定を目的としている。密度の計測にはベローズ変容法を用いている。この測定方法では、ばね状容器である S 型溶接ベローズ（日本バルカー工業（株）製、図 6 参照）にサンプルを

図 5 高精度熱物性測定装置の測定可能な温度・圧力範囲（富山県立大学）

図 6 金属ベローズ（日本バルカー工業製）

密封し、ベローズ外側から中の温度・圧力を高精度に制御しながら容積を変化させて密度値を得る。ベローズ法ではサンプルを完全に密閉できる上、広い密度範囲での測定が実施できることから、一度サンプルを充填すれば測定可能な全温度・圧力範囲における測定が完了できる。そのため、組成の再現がほぼ不可能な混合系や、希少な高純度サンプルなどの測定に適している¹⁵⁾。温度 600 K まで、圧力 200 MPa までの範囲において等温線、等圧線、および等密度線上における測定が実施でき、液相域および超臨界域での世界最高レベルの $P\rho T$ 性質、飽和性質（沸点圧力および飽和液体密度）、過剰モル体積（混合系）、臨界点での熱物性値を、高精度に解明できる。密度の測定精度は GUM に基づき拡張不確かさ 0.1%（拡張不確かさ： $k=2$ ）である。なお、不確かさ成分のバジェット表を表 3 に示す。

表 3 本研究における $P\rho T$ 性質測定の拡張不確かさバジェット表

For the temperature measurements		
$u_{T,1}$	Temperature fluctuation	1 mK
$u_{T,2}$	Uncertainty of the bridge circuit	1 m K
$u_{T,3}$	Uncertainty of the PRT sensor	1 mK
U_T	Expanded uncertainty	3 mK
For the pressure measurements		
$u_{P,1}$	Uncertainty of the dead weight pressure gauge	0.01-0.1%
$u_{P,2}$	Uncertainty of the differential pressure of the bellows	0.27 kPa
$u_{P,3}$	Uncertainty of the atmospheric pressure measurement	negligible
$u_{P,4}$	Uncertainty of the Hydrostatic pressure correction	negligible
U_P	Expanded uncertainty	1.43 kPa -0.2%
For the density measurements		
$u_{\rho,1}$	Standard deviation of the volume equation	0.039%
$u_{\rho,2}$	Uncertainty of the measurement of the present data	0.001%
$u_{\rho,3}$	Uncertainty regarding the present calibration factor	0.024%
U_ρ	Expanded uncertainty	0.1 %

図 7 には、本実測値の信頼性の確認を目的として、文献値と同一の温度・圧力での密度実測値と、文献値との比較結果を載せた。ベースラインは本実測値を示し、プロットは Bridgman¹⁶⁾（ノーベル物理学賞受賞者）および Mopsik¹⁷⁾ による同じくベローズ変容法実測値を示している。図から 320 K までの低温域では本実測値と文献値とは 0.1% 以内の相対密度偏差で一致しているものの、368 K

図 7 イソペンタンについての本実測値からの Bridgman¹⁶⁾ および Mopsik¹⁷⁾ の実測値についての相対密度偏差

という高温下では密度偏差が-0.3%程度まで拡大していることがわかる。これは当時と今での計測デバイスの違いや、内容積の校正（通常は水が用いられる）に使う熱物性標準値の差などによると考えている。特に水の密度値は信頼性の高い IAPWS-95 式を使っていることから、こうした標準値の信頼性が向上した結果が反映されているものと思われる。こうした比較結果からも、古い実測値のリニューアルの必要性が改めて確認できる。

一方、著者らはこうして得られた自前の実測値を入力値として、Helmholtz 関数型状態方程式の開発も並行して行っている。状態方程式の開発では、①実測値への再現性と②各状態量の等温・等圧線の挙動の整形、が必要となる。状態方程式の作成手順を図 8 に示す。

図 8 本研究における状態方程式の作成手順

Helmholtz 関数型状態方程式の場合、この式に含まれている係数や指数など計 50 個のパラメータを、以下の目的関数を用いて実測値や模範計算値などに相関して決定する。

$$S = \sum W_\rho F_\rho^2 + \sum W_P F_P^2 + \sum W_{Cv} F_{Cv}^2 + \dots \quad (4)$$

ここで、添え字付きの W および F はそれぞれ密度、圧力、および定容比熱の重率および相対偏差を示している。

18). (4)式にはこれ以外のすべての熱力学諸性質も含めることができるため、パラメータを全状態量実測値に同時相関 (マルチプロパティフィッティング) して決めることができる点が、Helmholtz 関数型状態方程式の最大の長所の一つである。

さらに、実測値の存在しない領域の計算値の異常な挙動をなんらかの方法で矯正できると、実測値があまり豊富に存在していない物質についても正確な状態方程式が開発できるようになる。こうした課題について、等温線や等圧線などの各領域における挙動の制約条件 (Constraints)^{18)~20)} がいくつか報告されており、また状態量計算値の異常をよりはっきりと観察し修正できるような人工的な状態量も提案されている。これらを活用しながら、熱力学的に妥当な状態方程式の開発を目指している。一例として、新しい人工的な状態量である相識別係数 (Phase Identification Parameter, PIP) の等圧線の挙動、およびイソペンタンについての現時点で著者らが開発中の Helmholtz 関数型状態方程式から計算した Ph 線図を、図 9 および 10 に示す。なお参考のため、PIP の定義式を (5) 式に示す。PIP > 1 の場合に液相、PIP < 1 の場合に気相であると識別することができる。

$$PIP = 2 - \rho \left[\frac{\partial^2 p / \partial \rho \partial T}{\partial p / \partial T} - \frac{\partial^2 p / \partial \rho^2}{\partial p / \partial \rho} \right] \quad (5)$$

図 9 著者らの状態方程式¹³⁾によるイソペンタンの PIP の等圧線の挙動 (全流体域)

図 10 著者らの状態方程式¹³⁾を用いて作成した Ph 線図 (イソペンタン)

3・2 熱物性計算ソフト

国内外で数多くの熱物性計算ソフトが販売されているが、アメリカ商務省 NIST が開発し販売している REFPROP (Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties)²¹⁾ は販売台数、知名度 (Google での検索ヒット件数や論文参照件数)、および信頼性において群を抜いている。4 年ごとに版を更新して常に最も信頼性の高い状態方程式を使うことができ、一般人には難しい飽和状態や臨界点近傍などの計算や、混合物の熱物性計算も容易に行うことができる。REFPROP に状態方程式が実装されることは、国際標準の状態方程式として活用されることと同義である。状態方程式は主にアメリカやドイツで開発されたものが採用されているが、日本人でも過去に Kamei ら²²⁾ (R22), Sunaga ら²³⁾ (R125), Tillner-Roth と Yokozeki⁹⁾ (R32), Miyamoto と Watanabe^{24)~26)} (R290, R600a ほか), および Akasaka ら^{27), 28)} (R245fa および R1234ze(Z)) などが採用されている。

また選択可能な純物質を成分とするすべての混合物について、熱力学諸性質の推算が可能なことも有意義な機能の一つである。混合物の式を以下に示す。

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{mix}} &= a / RT \\ &= \Phi_{\text{mix}}^0(\tau_i^{\text{pure}}, \delta_i^{\text{pure}}, x_i) + \Phi_{\text{mix}}^r(\tau, \delta, x_i) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Phi_{\text{mix}}^0 = \sum_{i=1}^m x_i [\Phi_i^0(T, \rho) + RT \ln x_i] \quad (7)$$

$$\Phi_{\text{mix}}^r(\tau, \delta, x_i) = \sum_{i=1}^n x_i \Phi_i^r(\tau, \delta) + \Delta \Phi^r(\tau, \delta, x_i) \quad (8)$$

式(8)の $\Delta \Phi^r$ にはいくつかの種類がオプションとして用意されている、一例として Lemmon and Jacobsen²⁹⁾ モデルを以下に紹介する。

$$\begin{aligned} \Delta \Phi^r(\tau, \delta, x_i) &= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j F_{ij} \sum_{k=1}^{10} N_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} \end{aligned} \quad (9)$$

なお係数 N_k , t_k , および d_k は共通であり、 F_{ij} のみをすべての 2 成分系混合物について決定する形となっている (初期値はゼロ)。なお、独立変数は換算温度の逆数 $\tau = T_{c,\text{mix}} / T$ と換算密度 $\delta = \rho / \rho_{c,\text{mix}}$ であり、換算係数 (擬似臨界軌跡) は以下の関数で与えられる。

$$T_{c,\text{mix}} = \sum_{i=1}^n x_i T_{c,i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i^{\beta_{ij}} x_j^{\phi_{ij}} \zeta_{ij} \quad (10)$$

$$\rho_{c,\text{mix}} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \zeta_{ij} \right]^{-1} \quad (11)$$

REFPROP には常に熱物性研究の最新の成果が反映され、状態方程式も随時リニューアルされている。一方で、混合物の熱物性については、混合物モデルの国際標準がないことから様々な混合則が選択でき、さらには実測値が全く存在しない系についても、推算することが可能となっている。こうした点を踏まえて、適宜ソフトのアップデートや、推算値の取捨選択が、ユーザーには求められる。

3・3 著者らによる熱物性研究の例

(A)既存の冷媒ガス＋自然系の混合物

高温ヒートポンプおよび有機ランキンサイクルシステム用の代替冷媒を想定し、既存の冷媒ガスの高い温室効果と、炭化水素（ペンタンおよびイソペンタン）の可燃性双方の低減を目指した 2 成分系混合物の熱物性の実測と熱力学モデルの整備を実施中である。測定には再循環型の気液平衡性質測定装置を用いている。これまでに、CO₂＋イソペンタン 2 成分系混合物を対象とし、温度 300 K ～ 330 K、圧力 7 MPa まで、組成範囲 0 ～ 100% の範囲で計 36 点の気液平衡性質実測値³⁰⁾を取得した。測定精度のパジャット表を表 4 に示す。

表 4 気液平衡性質測定の不確かさ($k=2$)

For the temperature measurements		
$u_{T,1}$	Temperature fluctuation	0.01 K
$u_{T,2}$	Uncertainty of the sensor	0.01 K
U_T	Expanded uncertainty	0.03 K
For the pressure measurements		
$u_{P,1}$	Uncertainty of the sensor	0.28%
$u_{P,2}$	Uncertainty of the dynamic strain measuring instrument	0.11%
U_P	Expanded uncertainty	0.60%
For the composition measurements		
$u_{x,1}$	Repeatability of the GC data	0.214 mol%
$u_{x,2}$	Uncertainty regarding the present calibration factor	0.136 mol%
$U_{x,\text{isopentane}}$	Expanded uncertainty	0.51 mol%

なお測定結果などから、ORCS の理論熱効率が CO₂ 濃度の上昇により向上することなどを解明した。また得られた実測値を高精度に再現する Helmholtz 関数型状態方程式³⁰⁾を開発した。代替冷媒の選択肢が少ないことは大きな問題であり、今後も上記の混合系の測定とモデル化を継続していく計画である。

(B)水素改質材料およびその混合系

水素発電の発展には水素の輸送技術の発展が欠かせない。水素改質材料は難燃・不活性であり、大気圧で液体であることから、将来の水素輸送媒体として期待されている³¹⁾。水素化および脱水素化は高温における触媒反応であることから、広い範囲で成立する純物質および混合

物質の状態方程式整備が火急の課題である。本研究では、NIST の研究者で REFPROP の開発者である E. W. Lemmon 博士らと共に、関連物質の熱物性の高精度測定³²⁾および状態方程式の開発³³⁾を進めている。

(C)ハイドレートおよびセミクラスレート生成系

テトラブチルアンモニウムブロミド水溶液は、カチオンが水分子のかご状構造を効果的に支えることで水よりも格段に高温・低圧でハイドレート構造となることから、ガスの分離・運搬用の媒体として注目されている。本研究では、セミクラスレート生成系のガス溶解度の高精度測定^{34),35)}とそのモデル化を進めている。

一方、ガスの運搬・施用効果の検証の一環として、液体肥料で作成した CO₂ ハイドレートの肥料や殺菌剤としての有効性も検証した。その結果、淡水中の CO₂ 濃度や pH 値の制御、および水中の植物プランクトンの増殖効果などを解明した³⁶⁾。このように、食品や農業などの分野において、ガスの水溶液の用途提案を目指した研究なども意義深いと考えている。

(D)その他

熱物性研究は、世界市場における熱媒体の選択や規制採択などにも関係することから国際競争の様相を呈している。著者らは高精度な熱物性の解明技術を活用して、環境負荷の低い代替物質、各種の混合系、さらにはこれまでこうした技術が未適応であった分野における媒体について熱物性を整備し、産業的ニーズに応えと共に、状態方程式の一般化や混合則の改良など、学術分野での成果も併せて目指していきたいと考えている。

4 結 言

地球環境問題が取り沙汰されてからもう何十年となる。その間に多くの技術者や研究者が、より環境負荷の低い代替技術を生み出してきた。

熱エネルギーを安全かつ効率的に活用するために、媒体の熱物性値の高精度な解明は不可欠である。水や代替フロンなど一部の媒体については国際標準値が存在し、様々な熱機関の開発やプロセス産業の発展に貢献し、さらなる高精度化が図られている。

一方で熱物性研究者の人口は少なくなり、日本においてはこういった基礎研究にける予算は年々減少の一途を辿っているように思われる。しかしわが子ひいては「人類の未来」を鑑みるに、高精度な解明は必ず成し遂げねばならない使命と感じる。著者は前項のとおり学術分野での成果や産業的ニーズにこたえながら、一研究者として地球環境負荷軽減のための技術に貢献する使命を果たしていきたい。

科研費 (Project No. 15K05837) の成果の一部を紹介した。ここで感謝を述べたい。

参 考 文 献

- 1) M. Koike and H. Imai, *Journal of the Society of Instrument and Control Engineers*, Vol.34, No.8, pp. 646-653 (1995).
- 2) W. Wagner, J. R. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.-J. Kretschmar, A. Kruse, R. Mareš, K. Oguchi, H. Sato, I. Stöcker, O. Šifner, Y. Takaishi, I. Tanishita, J. Trübenbach and Th. Willkommen, "The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol.122, No.1, pp.150-184 (2000).
- 3) W. Wagner and A. Pruss, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.31, No.2, pp.387-535 (2002).
- 4) The Japan Society of Mechanical Engineers, "JSME Steam Tables", (1999) Maruzen.
- 5) K. Watanabe, SHASE (The society of Heating, Air-Conditioning and Sanitary Engineers of Japan) *Monthly Journal*, Vol.78, No.8, pp.3-15 (2004).
- 6) M. Fukushima, *Reito*, Vol.82, No.959, pp.27-31 (2007).
- 7) R. Tillner-Roth and H. D. Baehr, "A International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures from 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.23, pp.657-729 (1994).
- 8) B. A. Younglove and M. O. McLinden, "An International Standard Equation of State for the Thermodynamic Properties of Refrigerant 123 (2,2 - Dichloro - 1,1,1 - Trifluoroethane)", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.23, pp.731-779 (1994).
- 9) R. Tillner-Roth and A. Yokozeki, "An International Standard Equation of State for Difluoromethane (R-32) for Temperatures from the Triple Point at 136.34 K to 435 K and Pressures up to 70 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.26, pp.1273-1328 (1997).
- 10) C.-C. Piao and M. Noguchi, "An International Standard Equation of State for the Thermodynamic Properties of HFC-125 (Pentafluoroethane)", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.27, pp.775-806 (1998).
- 11) E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, "An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a) for Temperatures From 161 to 450 K and Pressures to 50 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.29, pp.521 (2000).
- 12) H. Miyamoto, *Journal of the Society of Instrument and Control Engineers*, Vol.54, No.5, pp.333-339 (2015).
- 13) H. Miyamoto, R. Akasaka and E. W. Lemmon, "Modeling thermodynamic properties of natural substances used as working fluids for heat pumps and organic rankine cycles", *Proceedings of the 11th Asian Thermophysical Properties Conference*, (2016).
- 14) R. Isaac, K. Li and L. N. Canjar, "Volumetric Behavior of Isopentane", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol.46, pp.199-201 (1954).
- 15) H. Miyamoto, *The Review of High Pressure Science & Technology*, Vol.15, No.3, pp.191-200 (2005).
- 16) P. W. Bridgman, "The volume of eighteen liquids as a function of pressure and temperature", *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, Vol.66, pp.185-233 (1931).
- 17) F. I. Mopsik, "Dielectric properties of slightly polar liquids as a function of pressure, volume, and temperature", *The Journal of Chemical Physics*, Vol.50, pp.2559-2569 (1969).
- 18) E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, "A New Functional Form and New Fitting Techniques for Equations of State with Application to Pentafluoroethane (HFC-125)", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.34, pp.69-108 (2005).
- 19) R. Span and W. Wagner, "Equations of State for Technical Applications. I. Simultaneously Optimized Functional Forms for Nonpolar and Polar Fluids", *International Journal of Thermophysics*, Vol.24, pp.1-39 (2003).
- 20) E. W. Lemmon, M. O. McLinden and W. Wagner, "Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol.54, pp.3141-3180 (2009).
- 21) E. W. Lemmon, M. L. Huber and M. O. McLinden, "NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties - REFPROP", Ver. 9.1, (2013) National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg.
- 22) A. Kamei, S. W. Beyerlein and R. T. Jacobsen, "Application of nonlinear regression in the development of a wide range formulation for HCFC-22", *International Journal of Thermophysics*, Vol.16, pp.1155-1164 (1995).
- 23) H. Sunaga, R. Tillner-Roth, H. Sato and K. Watanabe, "A thermodynamic equation of state for pentafluoroethane (R-125)", *International Journal of Thermophysics*, Vol.19, No.6, pp.1623-1635 (1998).
- 24) H. Miyamoto and K. Watanabe, "A Thermodynamic Property Model for Fluid-phase Propane", *International Journal of Thermophysics*, Vol.21, No.5, pp.1045-1072 (2000).
- 25) H. Miyamoto and K. Watanabe, "A Thermodynamic Property Model for Fluid-phase n-Butane", *International Journal of Thermophysics*, Vol.22, No.2, pp.459-475 (2001).
- 26) H. Miyamoto and K. Watanabe, "A Thermodynamic Property Model for Fluid-phase Isobutane", *International Journal of Thermophysics*, Vol.23, No.2, pp.477-499 (2002).
- 27) R. Akasaka, Y. Zhou and E. W. Lemmon, "A Fundamental Equation of State for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa)", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.44, No. 013104, pp.1-11 (2015).
- 28) R. Akasaka, Y. Higashi, A. Miyara and S. Koyama, "A fundamental equation of state for

- cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234ze(Z))", International Journal of Refrigeration, Vol.44, No.1, pp.168-176 (2014).
- 29) E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, "Equations of State for Mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a", Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol.33, pp.593-620 (2004).
- 30) H. Miyamoto, Y. Shoji, R. Akasaka and 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, Vol.38, No.10, pp.157-166 (2017).
- 31) Y. Uchiyama, "Enerugii no Chozou Yusou", pp.387-409 (2008) NTS.
- 32) Y. Yoneda, S. Sato, T. Matsumoto and H. Miyamoto, "Density of Methylcyclohexane at Temperatures up to 600 K and Pressures up to 200 MPa", International Journal of Thermophysics, Vol.38, pp.106-112 (2017).
- 33) T. Matsumoto, H. Miyamoto, R. Akasaka and E. W. Lemmon, "Measurement and modeling of thermodynamic properties for chemical hydrogen storage mediums", Proceedings of the 11th Asian Thermophysical Properties Conference, (2016).
- 34) S. Muromachi, A. Shijima, H. Miyamoto and R. Ohmura, "Experimental measurements of carbon dioxide solubility in aqueous tetra-*n*-butylammonium bromide solutions", The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol.85, pp.94-100 (2015).
- 35) S. Muromachi, H. Miyamoto and R. Ohmura, "Solubility of Nitrogen Gas in Aqueous Solution of Tetra-*n*-Butylammonium Bromide", International Journal of Thermophysics, Vol.38, 173 (2017).
- 36) S. Nakano, K.-H. Chang, A. Shijima, H. Miyamoto, Y. Sato, Y., Noto, J.-Y. Ha and M. Sakamoto, "A usage of CO₂ hydrate: Convenient method to increase CO₂ concentration in culturing algae", Bioresource Technology, Vol.172, pp.444-448 (2014).