

HFO-1234yf を含む低 GWP 混合冷媒の熱物性に関する研究

96705 上赤 匠
指導教員 飛原 英治 教授

In the background of recent environmental problems, more environmentally friendly refrigerants are required. Low-GWP refrigerant mixtures including HFO-1234yf are expected for stationary air-conditioning use in next generation. In this study, vapor-liquid-equilibrium properties were measured for binary R125 and R134a / HFO. And liquid-viscosity and -density were measured for binary R32 and R125 / HFO. And calculation model representing measured data were developed. Therefore, the applicability of the refrigerant mixtures to room air-conditioner were evaluated.

Key words: HFO-1234yf, Refrigerant Mixture, Vapor-Liquid-Equilibrium, Liquid-Viscosity

1 緒言

近年の環境問題を背景として、空調機や冷凍機の作動流体として用いられる冷媒には、より環境負荷の小さい物質は使用することが求められている。冷蔵庫や給湯器にはイソブタンや二酸化炭素といった自然冷媒を用いたものが製品化されているが、空調用途としてはフロン系冷媒が主流である。フロンは熱力学特性に優れ、熱的・化学的安定性も高いが、その反面大気に放出された際のオゾン層破壊能力、地球温暖化効果が高いことが問題視され規制の対象とされてきた。現行、空調用途に広く用いられているのは HFC (Hydrofluorocarbon) 類と呼ばれ、分子中に塩素を含まないためオゾン破壊能力はないものの、二酸化炭素を基準とした単位質量当たりの温暖化効果を示す GWP (Global Warming Potential) が数百～数千であることが懸念されている。その点、HFO-1234yf (以下、HFO) は GWP が 4 と従来のフロン系冷媒と比較して大幅に小さいため、カーエアコン用の次世代冷媒として R134a (GWP=1,430) を代替することが期待されているが、ルームエアコンなどの定置用として使用するには能力不足や微燃性を持っていることが問題となる。

本研究は HFO と、その欠点を補うような他の物質との混合冷媒の熱物性情報を取得することおよびルームエアコンへの適用性の検討することを目的とした。

2 気液平衡性質

2.1 装置・方法

装置の概略図を Fig. 1 に示す¹⁾。本装置は静置法を採用している。混合物を充填する平衡セルの材質はステンレススチール、容積は 150 mL であり、恒温槽内にセル全体が入るように設置されている。恒温槽内の液温は高精度白金測温抵抗体で測定した。温度計測全体の不確かさは $\pm 0.015^\circ\text{C}$ と見積もった。平衡セル内の圧力は水晶振動式圧力伝送器 (Paroscientific, 1000-1K) を用いて測定した。圧力センサの不確かさは $\pm 0.7\text{ kPa}$ である。気相組成はガスクロマトグラフ (GC, SHIMADZU, GC-14B) を用いて測定した。ガスクロマトグラフの検出器には水素炎イオン化型検出器 (FID: Flame Ionization Detector)、分離カラムにはマイクロパックドカラム (信和化工, MICROPACKED ST, サイズ: 2.0 mm \times 1.0 mm I.D.) を用いた。測定した気相組成の不確かさは $\pm 0.01\text{ [g/g]}$ と見積もった。

恒温液槽の温度を電気ヒーターと冷却用恒温水循環装置を使って一定に維持した。恒温液槽の温度と平衡セル内

の圧力が安定した時点で気液平衡状態に達したと判断し温度、圧力を測定した。次にスイッチングバルブに取り付けられているサンプルループ (内容積: 5 μL) を真空引きしてから試料をサンプルループに充填し、スイッチングバルブの流路を切り替え試料をガスクロマトグラフへ導入し気相組成の測定を行った。気相組成の測定は 2-3 回程度行い測定結果の再現性を確認した。この操作を温度を変えて繰り返した。

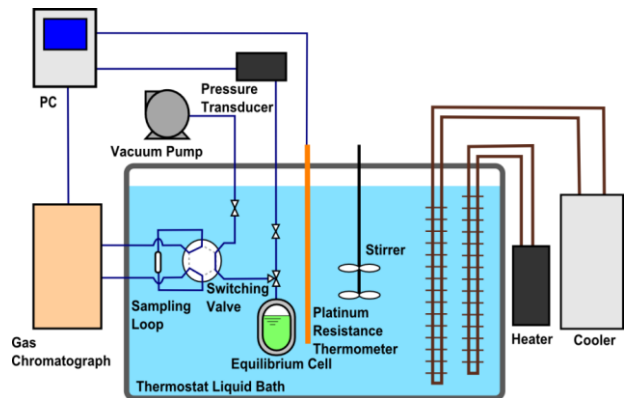


Fig. 1 Diagram of VLE Measurement Apparatus

2.2 結果・考察

先行研究¹⁾では R32 (GWP=675) / HFO 系の測定が実施された。本研究では R125 および R134a / HFO 系の測定を行った。

測定結果を Fig. 2 に示す。R125 / HFO 系は R32 / HFO 系と同様に非共沸性、R134a / HFO 系は共沸性を示した。

また、冷凍サイクルにおける性能解析を実施するためには、サイクル内の任意の状態における冷媒の熱力学的性質を一貫して計算できる状態方程式を必要とする。本研究では、汎用型として Peng-Robinson 式²⁾ (以下、PR 式) および高精度型として Helmholtz 型状態式を用いて、気液平衡の実測値との相関を行った。

PR 式は次式で表される。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left\{ 1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right\}^2 \quad (2)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (3)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

ここで、 ω は偏心係数、下添え字 c は臨界値を意味する。次式で表される混合則³⁾を用い、混合物の計算に適用した。

$$a_m = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_2, \quad b_m = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (5)$$

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 \cdot a_2}, \quad (k_{12} = k_{21}) \quad (6)$$

k_{12} は相互作用係数と呼ばれ、実測値への相関で最適値を決定した。計算に用いた HFC 類および HFO の基本定数を Table 1 に示す。

Table 1 Fundamental Constants for HFCs⁴⁾ and HFO⁵⁾

Property	R32	R125	R134a	HFO1234yf
M [g/mol]	52.02	120.02	102.03	114.042
T_c [°C]	78.1	66.0	101.2	94.7
P_c [kPa]	5782	3618	4059	3382
ω [-]	0.277	0.305	0.327	0.280

Helmholtz 式は次式で表現される。

$$\alpha = \alpha^o + \alpha^r \quad (7)$$

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^{N_1} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{e_i}) \quad (8)$$

ここで、項数 N_1 , N_2 , パラメータ a , t , d , e は物質によって異なる定数である。 α , τ および δ はそれぞれモル Helmholtz 自由エネルギー、温度および比体積の無次元値である。添え字 o , r はそれぞれ理想気体部分、残留部分を意味する。

REFPROP Ver. 8.0⁴⁾でも採用されている Lemmon らの混合モデル⁶⁾は混合系の温度、比体積の無次元化関数 T_{red} および v_{red} をそれぞれ次式で表現する。

$$\tau(T, \mathbf{x}) = \frac{T_{red}(\mathbf{x})}{T}, \quad \delta(v, \mathbf{x}) = \frac{v_{red}(\mathbf{x})}{v} \quad (9)$$

$$T_{red}(\mathbf{x}) = x_1 T_{c,1} + x_2 T_{c,2} + x_1 x_2 \zeta_{12} \quad (10)$$

$$v_{red}(\mathbf{x}) = x_1 v_{c,1} + x_2 v_{c,2} + x_1 x_2 \xi_{12} \quad (11)$$

なお、パラメータ ζ_{12} , ξ_{12} は実測値への相関で決定される。本研究では ξ_{12} は 0 とし、 ζ_{12} のみを実測値に対して最適化した。また、REFPROP Ver. 8.0 には実測値の不足などで ζ_{12} が未知の混合系に対し、 ζ_{12} を推算する機能がある。

PR 式および Helmholtz 式から、それぞれの混合モデルのパラメータを最適化した値と、0 もしくは推算値を用いた場合から飽和圧力を計算し、実測値と比較した。結果を Table 2 に示すように、いずれの状態式を用いても最適化したパラメータを用いれば平均 1%未満で実測値を良好に再現することが可能であった。Table 2 には混合パラメータの値を括弧内に示した。なお、Fig. 2 には PR 式による計算値を併記した。

Table 2 AAD [%] and Mixing Parameters for Saturated Pressure Calculation

EoS	PR		Helmholtz	
	Optimal (k_{12})	Not Used (k_{12})	Optimal (ζ_{12})	Estimated (ζ_{12})
R32 / HFO	0.6 (0.037)	5.4 (0)	0.9 (-35.8)	2.9 (-43.0)
R125 / HFO	0.6 (0.004)	0.7 (0)	0.4 (-1.5)	10.0 (-18.2)
R134a / HFO	0.5 (0.020)	2.5 (0)	0.2 (-10.3)	3.7 (-25.0)

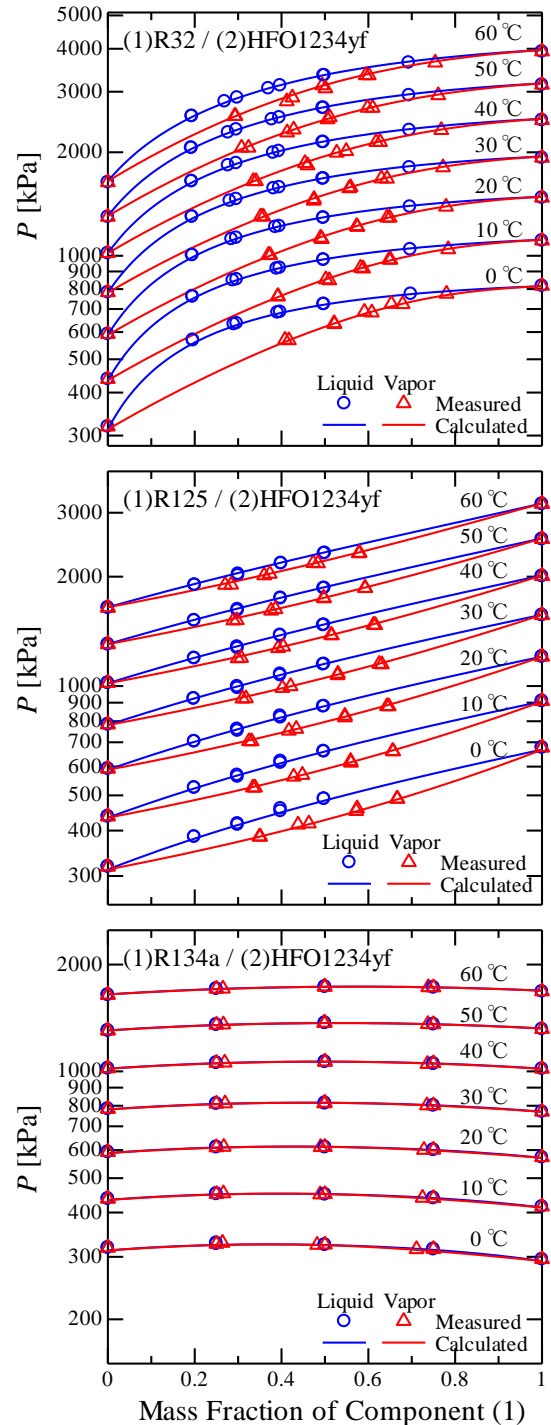


Fig. 2 Results of VLE Measurements

3 液体粘性

3.1 装置・方法

装置の概略図を Fig. 3 に示す⁷⁾。上側の恒温液槽 A には 150mL の気液平衡セルが設置されており、下側の恒温液槽 B より高い温度に設定することでその温度における飽和圧力のもと、二つの恒温液槽の温度差の分だけ過冷却がついた液単相の粘度および密度が測定できる。恒温液槽 A は 50°C、恒温液槽 B は 0–47°C と変化させ、R32 および R125 / HFO 混合冷媒について測定を行った。

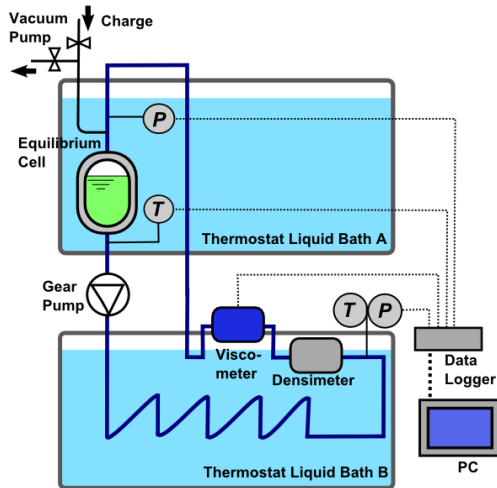


Fig. 3 Diagram of Viscosity Measurement Apparatus

3.2 結果・考察

液粘度、液密度の測定結果をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す。試料に関わらず温度の上昇にしたがって液粘度および液密度は小さくなるのがわかる。

REFPROP Ver. 8.0 において粘度は対応状態の原理に基づいて計算されるため、前章で述べたパラメータ ζ_{12} が混合系の計算に影響する。パラメータ ζ_{12} を気液平衡データに対して決めた最適値および推算値を用いた場合、液密度に関しては PR 式も含めて計算し、実測値と比較した。結果を Table 3 に示すように、パラメータ ζ_{12} の最適値を用いた場合、液密度の計算のみならず液粘度の計算精度も向上することがわかる。また、特に R32/HFO 系に関して、気液平衡性質とは異なり PR 式は液密度の推算精度が Helmholtz 式に比べて大きく劣ることがわかる。

Table 3 AAD [%] for Liquid-Viscosity and Liquid-Density Calculation

	EoS	Helmholtz		PR
		Mixing Parameter	Optimal	Estimated
Liquid-Viscosity	R32 / HFO	7.1	8.3	/
	R125 / HFO	2.4	5.4	
Liquid-Density	R32 / HFO	0.7	0.9	9.7
	R125 / HFO	0.5	1.4	2.2

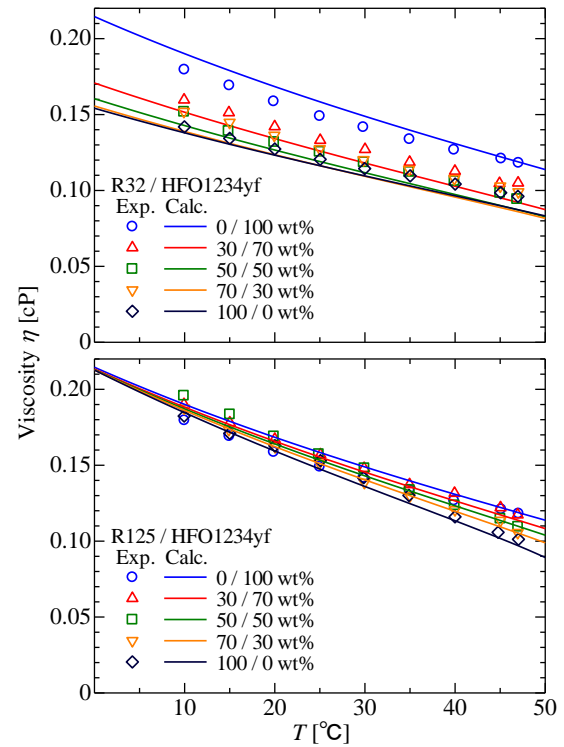


Fig. 4 Results of Liquid-Viscosity Measurements

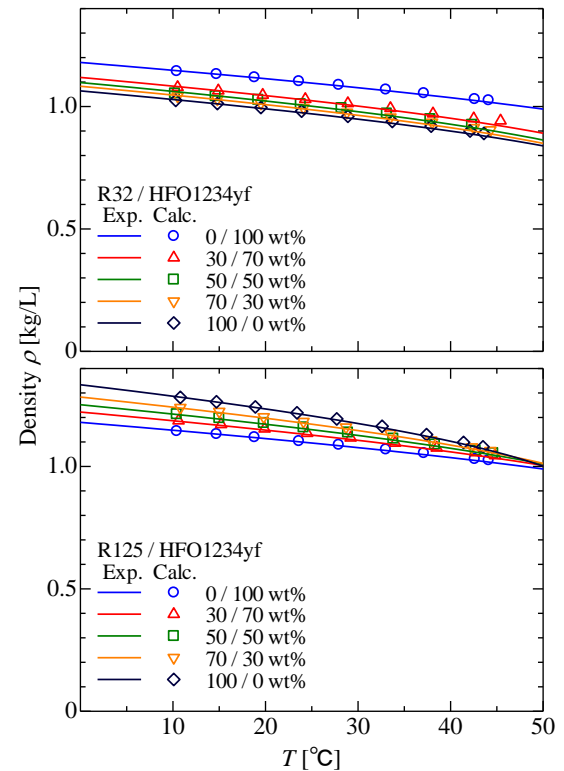


Fig. 5 Results of Liquid-Density Measurements

4 性能評価

4.1 方法

修正した混合パラメータを含めた Helmholtz 式を用いて、HFO を含む混合冷媒の冷凍サイクル性能を計算した。冷凍サイクルとして、理論サイクルおよび蒸発器と吸入ガス配管に圧力損失を仮定したサイクルを用いて計算を行った。

蒸発器ではいずれの冷媒も 100kPa 圧力低下すると仮定し、吸入ガス配管は管長 7.5 m、内径 7.52 mm の直円管として、管摩擦による圧力損失を計算した。凝縮器での圧力損失は一般的に小さいため無視した。また、蒸発温度、凝縮温度、過熱度および過冷却度をそれぞれ 45, 9, 0 および 5°C とし、定格能力 4.0 kW の一般的な家庭用空調機の冷房運転を想定して計算を行った。

4.2 結果・考察

計算結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。結果より、HFO 純冷媒 (Fig. 7 の左端) は理論的には R410A の COP を超えるものの、圧力損失を考慮した場合その性能低下への寄与が大きく R410A の 80% まで低下することがわかる。

一方、HFO に R32 を 20wt%, 50wt% 混合すれば COP はそれぞれ R410A 比の 96%, 100% まで改善されるが、互いに微燃性物質である点に注意を要する。一方、R125 もしくは R134a をそれぞれ 22wt%, 36wt% 以上の割合で混合すれば HFO を不燃化できる⁸⁾が、この場合 COP の改善効果は低いうえに、GWP も大きくなる。

5 結論

① 気液平衡性質

実測により R125 / HFO 系は R32 / HFO 系と同様に非共沸性、R134a / HFO 系は共沸性であることを示すとともに、それらの定量的な気液平衡関係を明らかにした。また、PR 式および Helmholtz 式により、いずれも最適化した混合パラメータを用いることでこれら混合系の気液平衡性質を精度良く推算することが可能であることを示した。

② 液体粘性

R32 および R125 / HFO 系の液粘度および液密度を測定し、気液平衡性質に対して決定した混合パラメータが、液粘度、液密度の推算精度の向上に寄与することを明らかにした。また、気液平衡性質とは異なり、PR 式は液密度の計算精度が Helmholtz 式より低いことを示した。

③ 性能評価

HFO を含む混合冷媒の冷凍サイクル性能を計算し、特に HFO 純冷媒は圧力損失が性能低下に大きく寄与することを示した。また、R32 / HFO (50 / 50 wt%) 混合冷媒は COP が R410A と同等でありながら GWP を 16 % まで低下させることができ、充填量の抑制などにより燃焼対策を行えば十分に家庭用空調機に適用可能であることを示した。

文献

- 1) 荒川 宜彬：東京大院，修士論文 (2010)
- 2) Peng and Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15-15 (1976) 59-65.

- 3) Zudkevitch and Joffe, AIChE. J., 16-1 (1970) 112-119
- 4) Lemmon *et al.* NIST, REFPROP ver. 8.0, (2007).
- 5) Tanaka and Higashi, Int. J. Refrig., 33-3 (2010) 474-479.
- 6) Lemmon and Jacobsen, J. Phys. Chem. Eng. Data, 33(2), pp.593-620, (2004)
- 7) 金 洪碩：東京大院，修士論文 (2010)
- 8) Y. Yamada *et al.*, 2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, Tokyo, GS-07 (2010)

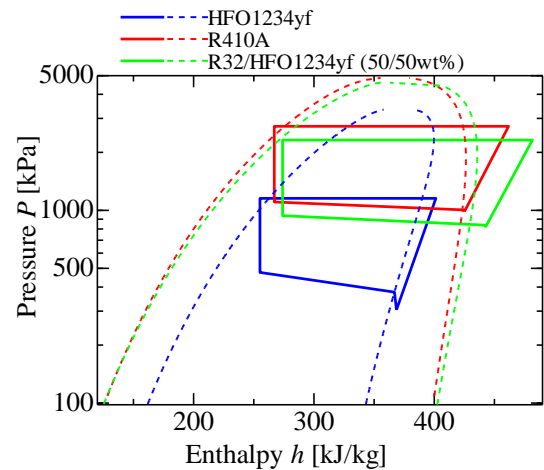


Fig. 6 Results of Cycle Simulation on $P-h$ Diagram

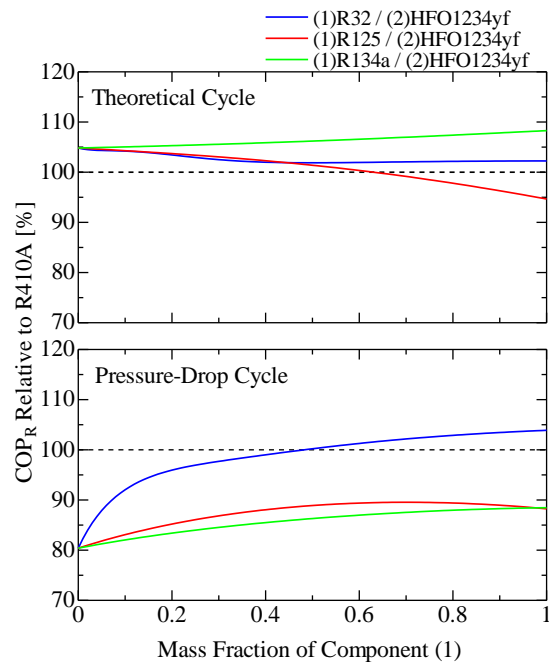


Fig. 7 COP Variation of Refrigerant Mixtures Including HFO Relative to R410A