



次世代低GWP冷媒の実用化に向けた高効率冷凍空調技術の開発

## 第2分冊

# 冷媒グループ：低GWP混合冷媒の特性評価

＜2023～2025 年度進捗報告＞

2026 年 7 月

（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）

## 目次

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 1. 研究開発概要とアウトカム                                       | 1  |
| 1.1 概要                                                | 1  |
| 1.2 事業内容とアウトカム                                        | 3  |
| 2. 低 GWP 混合冷媒の熱物性データ取得及び候補冷媒の絞り込み（九州大学）               | 5  |
| 2.1 候補冷媒の初期段階の絞り込み                                    | 5  |
| 2.2 熱力学性質測定装置                                         | 8  |
| 2.3 測定結果                                              | 10 |
| 3. 低 GWP 混合冷媒の音速データ取得（産業技術総合研究所工学計測標準研究部門）            | 23 |
| 3.1 気相域における音速・密度測定方法                                  | 23 |
| 3.2 液相域における音速・密度測定方法                                  | 27 |
| 3.3 低 GWP 混合冷媒の音速・密度測定結果                              | 29 |
| 4. 低 GWP 混合冷媒の状態方程式及び混合モデルの開発（九州産業大学）                 | 40 |
| 4.1 低 GWP 純冷媒に対するヘルムホルツ型状態方程式                         | 40 |
| 4.2 低 GWP 混合冷媒に対する混合モデル                               | 47 |
| 5. 低 GWP 混合冷媒の絞り込みに資する安全性特性評価<br>（産業技術総合研究所機能化学研究部門）  | 52 |
| 5.1 緒言                                                | 52 |
| 5.2 燃焼諸特性の評価方法                                        | 53 |
| 5.3 混合冷媒候補の燃焼特性評価                                     | 55 |
| 5.4 まとめ                                               | 61 |
| 6. 低 GWP 混合冷媒のサイクル特性及び冷凍サイクルモデル試験機による性能評価<br>（九州産業大学） | 63 |
| 6.1 実験装置および評価方法                                       | 63 |
| 6.2 既存冷媒を基準としたサイクル性能                                  | 64 |
| 6.3 新規冷媒と既存冷媒の性能比較                                    | 67 |
| 6.4 新規冷媒の適用可能性                                        | 74 |
| 6.5 まとめ                                               | 74 |
| 6.6 比較結果の詳細考察                                         | 75 |

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 7. 低 GWP 混合冷媒のサイクル要素内損失分析（長崎大学） .....              | 77 |
| 7.1 実験 .....                                       | 77 |
| 7.2 シミュレーション .....                                 | 81 |
| 7.3 まとめ .....                                      | 87 |
| 8. 低 GWP 混合冷媒対応空調機器の LCCP 評価方法の開発及び AI 解析（エイゾス） .. | 89 |
| 8.1 研究開発概要 .....                                   | 89 |
| 8.2 LCA 評価 .....                                   | 89 |
| 8.3 社会影響評価 .....                                   | 95 |
| 8.4 AI 解析 .....                                    | 95 |

# 1. 研究開発概要とアウトカム

## 1.1 概要

オゾン層保護の観点から、モントリオール議定書で生産の段階的な廃止が義務付けられた特定フロン（CFC, HCFC）に代わり、塩素原子を含まない代替フロンとして HFC 類が現在の冷凍空調機器用冷媒として世界中で利用されている。しかし、近年になって地球温暖化による異常気象が深刻な問題となり、HFC 類も極めて高い温室効果を有する化合物であることから、京都議定書及びパリ協定において排出削減対象ガスに指定されている。また、機器使用中・廃棄時の冷媒の漏れを完全にゼロにすることが極めて困難であるために、使用する冷媒の地球温暖化への影響を極めて小さくする、次世代冷媒への将来的な転換が最も有効であると考えられている。

2016 年 10 月に採択された HFC の生産及び消費量の段階的な削減義務を定める旨のモントリオール議定書の改正版であるキガリ改正において、先進国の日本は HFC 生産及び消費量を 2011～2013 年の平均数量から最終的には 2036 年までに 85%を段階的に削減する目標が定められているが、既存冷媒物質の継続使用では目標を達成できない。さらに、2020 年 10 月には、総理大臣が 2050 年カーボンニュートラルを宣言し、地球温暖化係数（GWP）が極めて小さい次世代冷媒、及びその次世代冷媒を適用する冷凍空調機器の喫緊の開発が必須の状況となっている。

こうした状況の中、NEDO の冷凍空調分野に関係するこれまでのプロジェクトでは、「高効率ノンフロン型空調機器技術の開発」事業（2011～2015 年度）において業務用空調機器分野等を対象として冷媒転換の技術開発を行い、「高効率低 GWP 冷媒を使用した中小型空調機器技術の開発」事業（2016～2017 年度）では、家庭用空調機器を対象として高効率を実現しつつ低温室効果冷媒及び適用空調機器の基盤要素技術開発を実施した。さらに、「省エネ化・低温室効果を達成できる次世代冷媒・冷凍空調技術及び評価手法の開発」事業（2018～2022 年度）では、業務用冷凍冷蔵機器及び家庭用空調機器を主とする中小型規模の冷凍空調機器に使用する次世代冷媒の開発・評価、安全性・リスク評価手法を確立する研究開発、並びに次世代冷媒及び次世代冷媒適用技術の開発を実施した。それぞれのプロジェクトにおいて掲げられた目標に対する成果は得られたものの、冷媒変遷が成果目標を追い越す速度で進んでいる。さらに新たな冷媒（グリーン冷媒）を探し、それに対応する要素機器の開発、システム性能評価を早急に行なわざるを得ない現実がある。この現状において、従来通りの単一冷媒としての新たな冷媒候補を見つけることは不可能に近いことが徐々に判明してきており、必然的に混合冷媒の活用を考慮せざるを得なくなっている。

混合冷媒を単一冷媒と比較すると、熱交換器では混合冷媒特有の凝縮過程及び蒸発過程における温度グライドによって冷凍サイクルとしての性能が劣化することに加え物質伝達抵抗に起因した伝熱性能自体の劣化の課題が指摘されており、圧縮機においても、低 GWP 混合冷媒に適した冷凍機油の開発・評価、及び圧縮機内の潤滑特性や非共沸混合冷媒の圧縮特性の把握が重要となってくる。また、要素機器を組み合わせたシステムとしての性能評価や、今まで使われていなかった混合冷媒を扱う上での安全性や経済性などの課題に関しても、早急に解明、改善する必要がある。これらの課題を克服し、間近に迫ったキガリ改正実現の目標年度に合わせて、製品化にまで持ち込むためには、一連の研究開発を相互連携させた一貫開発を行い、時間軸を最大限考慮した研究開発プロジェクトを進めていく必要がある。

このような背景を踏まえ、研究開発小項目「低 GWP 混合冷媒の熱物性・安全性・環境影響評価、対応機器の要素技術開発及びシステムの性能評価」では、Figure 1.1-1 に示すように「混合冷媒候補の絞り込み」（冷 A-1, 冷 A-2）から、「混合冷媒性能評価」（冷 B-1, 冷 C-1）、「要素機器評価」（機 A-1, 機 A-2, 機 A-3, 機 B-1, 機 C-1, 機 C-2, 機 C-3）、「システム性能評価」（冷 D-1, 冷 D-2）、そして「環境影響評価」（冷 E-1）まで、低 GWP 冷媒に対応するヒートポンプ空調機の実現を一気通貫で目指すものである。

本研究開発「低 GWP 混合冷媒の特性評価」では、Figure 1.1-1 の「混合冷媒候補の絞り込み」（冷 A-1, 冷 A-2）、「混合冷媒性能評価」（冷 B-1, 冷 C-1）、「システム性能評価」（冷 D-1, 冷 D-2）及び「環境影響評

価」(冷 E-1) に該当する部分を担当する。

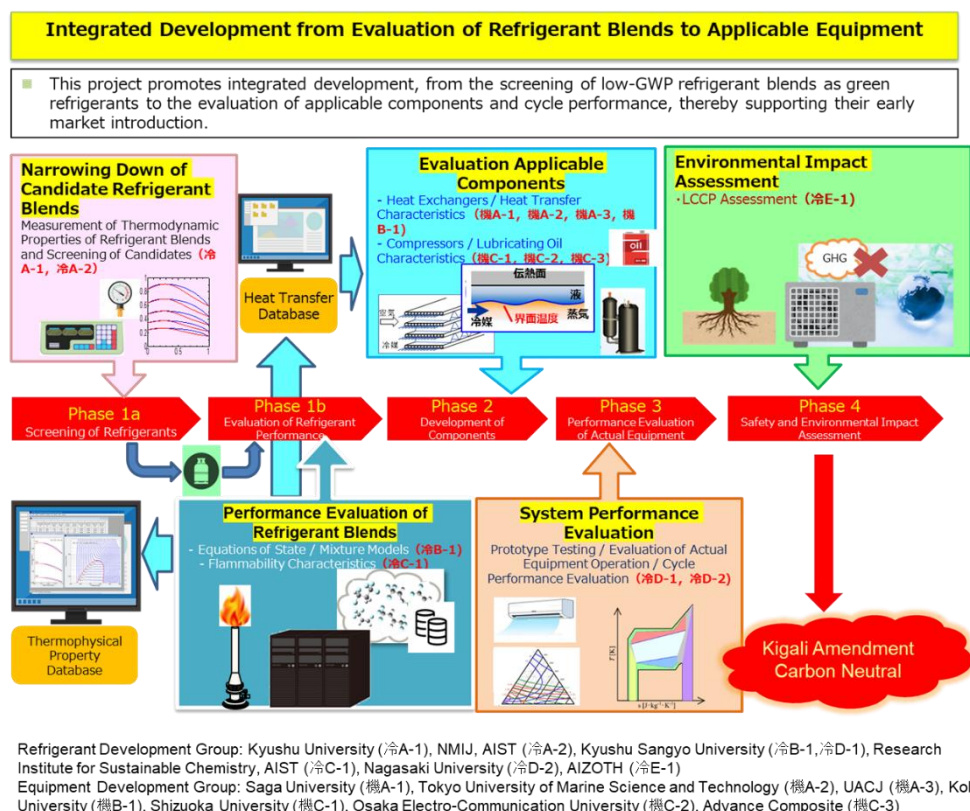


Figure 1.1-1 Workflow of the development of the next-generation refrigeration systems

まず「混合冷媒候補の絞り込み」(冷 A-1, 冷 A-2), 「混合冷媒性能評価」(冷 B-1, 冷 C-1) では, 低 GWP 混合冷媒候補のスクリーニングを行った後, 2 成分系あるいは 3 成分系混合冷媒の中から, 候補冷媒に関する熱物性値を高精度で測定し, 状態方程式及び混合モデルを開発して, 米国商務省標準技術研究所 (NIST) が公開している熱物性計算ソフトウェア REFPROP への組み込みを行う。このことにより, 次世代グリーン冷媒の対象を早急に絞り込むことができるようにする。そしてこれまでの NEDO プロジェクトで実施してきた冷媒物性評価では, GWP 値や熱物性, 伝熱特性, そしてサイクル性能評価を中心に次世代冷媒の絞り込みを行ってきたが, 今回新たに燃焼性などの安全性評価, 新規混合冷媒の商品化のタイミング, 冷媒の入手性, そして ASHRAE Standard 34 冷媒認証評価の結果も重要な要素として考慮した絞り込みを行い, 「要素機器評価」(機 A-1, 機 A-2, 機 A-3, 機 B-1, 機 C-1, 機 C-2, 機 C-3) 以降につながる研究開発のための信頼できる基盤となる情報を, いち早く提供する。

一方「システム性能評価」(冷 D-1, 冷 D-2) では, 「混合冷媒候補の絞り込み」(冷 A-1, 冷 A-2), 「混合冷媒性能評価」(冷 B-1, 冷 C-1) で絞り込まれた混合冷媒を対象とし, 機 A-1, 機 A-2, 機 A-3, 機 B-1, 機 C-1, 機 C-2, 機 C-3 で開発した先進的な熱交換器や圧縮機, 冷凍機油を用いて, 冷凍サイクルとして組み上げた形でのシステム評価を行う。そのためには, 開発が進む熱交換器や圧縮機などの各要素部分を取り替えながら, 柔軟にシステム性能評価が行える冷凍サイクルモデル試験機を新たに製作する必要がある。冷 A-1, 冷 A-2, 冷 B-1, 冷 C-1 と結果を逐次フィードバックさせながら, サイクル性能評価を行い成果を検証するほか, より発展的なシステム性能評価, シミュレーション試験及び実機製作へ情報を提供する。この時, 「混合冷媒性能評価」(冷 B-1, 冷 C-1) において開発された状態方程式及び混合モデルが組み込まれた REFPROP が共通の熱物性計算ソフトウェアとして役に立つはずである。もし他の委託事業及び助成事業で実施される実機試験と, シミュレーション試験との間の差異が見られたとしても, 相互連携が構築されることで, 原因究明を迅速に行うことができる環境が整えられていれば, フィードバック作業で開発

時間の短縮が見込まれる。

「環境影響評価」(冷 E-1) では、製品化を考えた時の LCCP 評価を実施し、事業化や生産性を考えた新冷媒を用いる製品の市場性を調査する。具体的には、低 GWP 混合冷媒対応空調機器について、LCCP 評価方法を開発し、LCA 評価を実施し、低 GWP 混合冷媒対応空調機器 1 台あたりの環境影響を評価する。また、低 GWP 混合冷媒対応空調機器の将来需要推計を行う。LCA 評価と将来需要推計を融合し、低 GWP 混合冷媒対応空調機器の普及に伴う将来の日本全体における環境影響を評価する。得られた成果は、各研究機関及び企業にフィードバックし、研究戦略の策定に向けた支援を行う。また、研究開発項目冷 A-1、冷 A-2、冷 B-1、冷 C-1、冷 D-1、冷 D-2、機 A-1、機 A-2、機 A-3、機 B-1、機 C-1、機 C-2、機 C-3 に対して、AI を用いた解析ツールを開発・活用し、研究開発の効率化を支援する。

## 1.2 事業内容とアウトカム

### 1.2.1 事業内容

「低 GWP 混合冷媒の特性評価」での研究開発項目は下記 7 項目で構成される。

- 冷 A-1： 低 GWP 混合冷媒の熱物性データ取得及び候補冷媒の絞り込み
- 冷 A-2： 低 GWP 混合冷媒の音速データ取得
- 冷 B-1： 低 GWP 混合冷媒の状態方程式及び混合モデルの開発
- 冷 C-1： 低 GWP 混合冷媒の絞り込みに資する安全性特性評価
- 冷 D-1： 低 GWP 混合冷媒のサイクル特性及び冷凍サイクルモデル試験機による性能評価
- 冷 D-2： 低 GWP 混合冷媒のサイクル要素内損失分析
- 冷 E-1： 低 GWP 混合冷媒対応空調機器の LCCP 評価方法の開発及び AI 解析

研究開発の推進のため、年に数回外部有識者との委員会を開催し、議論を重ねるものとする。また、得られた成果は逐次、国内の学会・国際会議・NEDO 特別講座に係る企画等で積極的に発表を行い、世界に広く成果を公表する予定である。

冷 A-1、冷 A-2、冷 B-1、冷 C-1、冷 D-1、冷 D-2、冷 E-1 までの本研究開発項目の実施にあたり、研究開発小項目「低 GWP 混合冷媒の熱物性・安全性・環境影響評価、対応機器の要素技術開発及びシステムの性能評価」にかかわる研究機関のみならず、他の委託事業者及び助成事業者や日本冷凍空調工業会等、内外のステークホルダーと連携し、成果の最大化に向けた必要な対応を行う。

### 1.2.2 他事業計画との連携

本研究開発項目「低 GWP 混合冷媒の特性評価」は、図 1 の冷 A-1、冷 A-2、冷 B-1、冷 C-1、冷 D-1、冷 D-2、冷 E-1 に該当する。「混合冷媒候補の絞り込み」(冷 A-1、冷 A-2) 及び「混合冷媒性能評価」(冷 B-1、冷 C-1) で絞り込まれた混合冷媒の熱物性データ、状態方程式及び混合モデル、燃焼性データ等を活用し、「要素機器評価」(機 A-1、機 A-2、機 A-3、機 B-1、機 C-1、機 C-2、機 C-3) において先進的な熱交換器、圧縮機、冷凍機油の開発を行う。なお、「システム性能評価」(冷 D-1、冷 D-2) の冷凍サイクル総合性能評価では、冷 A-1、冷 A-2、冷 B-1、冷 C-1 で得られたデータと、機 A-1、機 A-2、機 A-3、機 B-1、機 C-1、機 C-2、機 C-3 で開発された適用機器を組み合わせたサイクル評価が行われる。さらに、冷 A-1、冷 A-2、冷 B-1、冷 C-1、冷 D-1、冷 D-2 により得られた環境影響評価等に資する一連のデータ群を「環境影響評価」(冷 E-1) に提供する。

### 1.2.3 国際規格・標準化への貢献

以上のような取り組みのアウトカムとして、2025 年度完了までに 1 種類以上の混合モデルを REFPROP を通して公開するとともに、ISO 17584 改定委員会に公開した混合モデル登録を提言する。また、混合冷媒候補の燃焼性について、ASHRAE Standard 34 及び ISO 817 への登録申請に耐えうるデータを 1 組以上取得する。さらに、2027 年度完了までに 3 種類以上の混合モデルを REFPROP を通して公開する。

## 2. 低 GWP 混合冷媒の熱物性データ取得及び候補冷媒の絞り込み（九州大学）

### 2.1 候補冷媒の初期段階の絞り込み

次世代冷媒探索の取り組みは、まず広い物質群から複数の候補冷媒を絞り込むことから始まる。本事業の目的は、「モントリオール議定書キガリ改正により我が国では 2036 年までに代替フロン(HFC)の生産・消費量を基準年比 85%まで削減する義務があり、さらに 2050 年カーボンニュートラルでは排出を全体としてゼロにすることが求められている」と定義している。この条件を最優先にして次世代グリーン冷媒を提案することが重要であり、この絞り込み作業（スクリーニングと呼ぶ）の条件の選定を適切に行うことが、事業全体の進行に、特に時間的な制約において必要となる。そのため、地球温暖化係数(GWP)をできる限り低い値にすることが次世代冷媒探索の最優先の条件とした。

家庭用ルームエアコンや冷蔵庫などで用いられる冷凍サイクルの冷媒は、蒸発・凝縮の相変化を利用して熱を動かす媒体なので、流体（液体と気体）であることだけでなく、利用する機器それぞれに対して、適切な温度帯で相変化できることが必要条件となる。そのために、冷媒といってもその種類は多く、マイナス 100℃くらいの極低温を作り出す医療用・冷凍装置用冷媒もあれば、冷蔵庫やエアコンのように室温付近前後で扱う冷媒もあり、省エネルギーの視点から注目されてきた中・高温排熱を利用するヒートポンプの作動媒体として利用する冷媒まで、それぞれの温度域に適した冷媒が必要となる。さらに現在使用されている冷媒のほとんどは高 GWP 冷媒に属するので、大半の冷媒を低 GWP 冷媒に置き換えることも重要である。このような条件下で初期スクリーニングに使われるのが、標準沸点や臨界定数といった基本的な熱物性値情報である。

加えて最近では探索する冷媒では安全性が重要な鍵になっている。ここで安全性と言っても、燃焼性、毒性、自己分解反応などその判断基準も幅広く、機器的かつ人的にも安全でなければならない。本事業全体で見れば、連携して進めている他のグループの中で安全性評価に特化して取り組んでいることを断っておく。

このようなすべての事情を加味した上で、冷媒の第 1 次スクリーニングの推奨する結果として、本研究では McLinden ら(2017,2020)が報告した結果を有益な情報として採用する。McLinden らは、NIST（米国国立標準技術研究所）内の熱物性を扱うメンバーであり、冷媒熱物性の分野においても専門家と評価される科学者たちである。彼らの仕事は世界的にも評価が高く、ピアレビューされたジャーナルに報告され、国際冷凍学会での論文賞も受賞している研究成果であるのでその信頼性は高い。さらに、冷媒熱物性データベースの国際標準と考えられている REFPROP(Lemmon ら,2018) を管理運営しているし、本研究に関わる日本の研究者とも冷媒物性情報交換を長年行っており、刊行論文の基盤データベースと直接連携した、高精度で信頼できる熱物性情報データを世界中から集める体制も構築している。今回の我々の研究内容とも 30 年以上前から密接に関わって、情報交換を進めている。その彼らがまずは 29 種類の物質をスクリーニングで選び出し、その結果を参考にして、本グループを中心とした日本国内の冷媒物性研究者の蓄積した熱物性実測情報と経験を加味し、下記に示す 13 種類の冷媒を第 2 次スクリーニングしたルームエアコン用低 GWP 冷媒として絞り込んだ。

- |                    |                                                                 |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| (1)HFO 系冷媒 (HFOs): | R-1132a, HFO-1123, R-1132(E), R-1234yf, R-1234ze(E), HFO-1243zf |
| (2)HFC 系冷媒 (HFCs): | R-32, R-152a                                                    |
| (3)炭化水素 (HCs):     | R-290, R-1270, RE-170                                           |
| (4)その他:            | R-13I1(CF <sub>3</sub> I), R-744(CO <sub>2</sub> )              |

なお、熱力学性質だけでなく、安全性、経済性、性能面を含む多方面で最適冷媒を考慮すると、単一物質の次世代冷媒候補は見つけられないと現状で断言できる。したがって、前述した 13 冷媒はすべて混合冷媒の成分冷媒としての利用対象となる。

Table 2.1-1 Thermophysical properties of HFO-1123 and R-1132(E)

|                                | R-32   | R-410A | HFO-1123 | R-1132(E) |
|--------------------------------|--------|--------|----------|-----------|
| $M$ (kg·kmol <sup>-1</sup> )   | 52.024 | 72.585 | 82.025   | 64.035    |
| $T_b$ (K)                      | 221.50 | 221.75 | 211.90   | 220.5     |
| $T_c$ (K)                      | 351.26 | 344.49 | 331.73   | 348.82    |
| $P_c$ (kPa)                    | 5782   | 4901   | 4549     | 5174      |
| $\rho_c$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | 424    | 459    | 504      | 435       |
| $P_s$ at 298.15 K              | 1690   | 1657   | 2123     | 1657      |
| GWP (AR4)                      | 675    | 2088   | 0.0054   | 0.0056    |
| ASHRAE safety code             | A2L    | A1     | B2       | B2 (A2) * |

(\*) As of January 2026, it is classified as B2 under ASHRAE standards, but as A2 under ISO 817.

前述の 13 冷媒の中でも HFO-1123 および R-1132(E)の 2 つの冷媒は前回までの NEDO 事業で開発を進めてきた国産冷媒である。Table 2.1-1 に HFO-1123 及び R-1132(E) の代表的な熱物性値情報をまとめた。この表には比較対象のために、現在のルームエアコン用冷媒として主流となっている R-410A 及び R-32 の熱物性値情報も記載している。HFO-1123 (CF<sub>2</sub>=CHF, Trifluoroethene (CAS# 359-11-5)) は、標準沸点が 221.90 K (= -61.25 C) と空調用冷媒に適した温度域に属する HFO 系冷媒であり、熱物性値も比較的 R-410A に類似している。また R-1132(E) (CHF=CHF(E), trans-1,2-Difluoroethene (CAS# 1630-78-0)) は、標準沸点が 220.5 K (= -52.65 C)であり、R-32 と標準沸点も臨界点情報もほとんど類似している。さらに R-1132(E) に関しては、298.15 K における飽和蒸気圧もほとんど同じ HFO 系冷媒になる。この 2 つのエチレン系冷媒は、HFO 系冷媒なので、両冷媒ともに GWP が 1 以下の低 GWP 冷媒に属し、今回目的とする最優先条件を満足する。そして熱力学性質も現在使用されているルームエアコンの温度、圧力条件で考えれば、そのまま入れ替えができるドロップイン冷媒としての使用も可能な存在である。しかしながら、この 2 冷媒には自己分解反応という特殊な化学反応が懸念されており、単一成分冷媒としての使用は難しいと開発メーカーは考えていて、現段階ではこれらの HFO 系冷媒に低 GWP 冷媒を混合した 2 成分系及び 3 成分系以上の混合冷媒の使用を考えざるを得ない。

以上の理由から、本事業ではルームエアコン用の次世代グリーン冷媒候補を複数種類絞り込むことを初期目的と考えて、HFO-1123 あるいは R-1132(E) を成分冷媒の 1 つに設定した 2 成分系あるいは 3 成分系の混合冷媒を検討することにした。この場合の低 GWP の「低い」と考えられる数値条件は、現状の F-gas 規制で用いられている GWP 150 以下という基準が最低限の条件であり、可能な限り 1 に近い GWP となる混合冷媒を絞り込むことを必須条件とした。さらにルームエアコンによる室内使用が基本となるので、人的にも安全な冷媒であることを必須条件に追加した。

第 1 成分冷媒が固定したならば、次は混合冷媒のペアを構成する第 2 成分、第 3 成分の低 GWP 冷媒を探索する必要がある。候補冷媒の条件としては、もちろん GWP ができる限り低いことが必須条件となるので、HFO 系冷媒が有力な候補として考えられる。そして数多くある HFO 冷媒の中でも入手性を考慮すると、現時点で市場に流通している R-1234yf と R-1234ze(E)の優先順位が高くなるだろう。また HFC 系冷媒についても比較的 GWP 値の低い R-32 (GWP=675)と R-152a(GWP=138)は候補冷媒として優先順位が高くなる。さらなる追加検討として、安全面での心配は残るが、ヨーロッパやアジアで次世代冷媒候補として考えられている自然冷媒のプロパン(R-290)や二酸化炭素(R-744)なども候補成分冷媒と位置付け、これらの中で組み合わせを考えながら、実際の熱力学性質の測定を実施していくことにした。

結果として、現時点 2026 年 3 月の時点で、我々のグループで測定した混合冷媒とその成分組成を、2 成分系混合冷媒は Table 2.1-2 に、3 成分系混合冷媒は Table 2.1-3 にまとめた。なお、この表以外の組み合わせの混合冷媒の新規測定及び追加測定は現在も継続中である。

Table 2.1-2 Binary refrigerant mixtures measured at Kyushu University (as of March, 2026).

| binary mixture   | Composition [mass%] | PvT | Saturated density | critical point | critical locus | VLE |
|------------------|---------------------|-----|-------------------|----------------|----------------|-----|
| R-1132(E)/1234yf | 23/77 (R-474A)      | ✓   | N/A               | N/A            | ✓              | ✓   |
|                  | 30/70               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
|                  | 50/50               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
|                  | 70/30               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
| R-1132(E)/32     | 20/80               | ✓   | ✓                 | ✓              | ✓              | ✓   |
|                  | 50/50               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
|                  | 80/20               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
| R-32/1234yf      | 7/93                | ✓   | N/A               | N/A            | ✓              | ✓   |
|                  | 10/90               | N/A | ✓                 | ✓              |                |     |
|                  | 20/80               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
|                  | 21.5/78.5 (R454C)   | ✓   | N/A               | N/A            |                |     |
|                  | 43/57               | ✓   | N/A               | N/A            |                |     |
|                  | 50/50               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
| HFO-1123/1234yf  | 30/70               | ✓   | ✓                 | ✓              | ✓              | ✓   |
|                  | 50/50               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
| HFO-1123/32      | 40/60               | ✓   | ✓                 | ✓              | ✓              | ✓   |
|                  | 60/40               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
| R-1132(E)/290    | 60/40               | ✓   | ✓                 | ✓              | ✓              | ✓   |
|                  | 80/20               | ✓   | N/A               | N/A            |                |     |
| HFO-1123/290     | 65/35               | ✓   | ✓                 | ✓              | ✓              | ✓   |
|                  | 80/20               | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
| R-1132(E)/744    | 90/10               | ✓   | N/A               | N/A            | N/A            | N/A |
|                  | 60/40               | ✓   | N/A               | N/A            |                |     |

(\*) Check mark indicates that the measurement has completed, while “N/A” indicates that it has not yet been measured.

Table 2.1-3 Ternary refrigerant mixtures measured at Kyushu University (as of March, 2026)

| Ternary mixture     | Composition [mass%]     | PvT | Saturated density | Critical point | Critical locus | VLE |
|---------------------|-------------------------|-----|-------------------|----------------|----------------|-----|
| R-32/1132(E)/1234yf | 10/30/60                | ✓   | ✓                 | ✓              | N/A            | ✓   |
|                     | 21.5/28.0/50.5 (R-479A) | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
|                     | 22.0/19.5/58.5          | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |
|                     | 44/23/33 (R-479B)       | ✓   | N/A               | N/A            |                |     |
| R-32/1123/1234yf    | 10/40/50                | ✓   | ✓                 | ✓              | N/A            | ✓   |
|                     | 21.5/40.0/38.5          | ✓   | ✓                 | ✓              |                |     |

## 2.2 熱力学性質測定装置

### 2.2.1 PVT性質測定装置

Figure 2.2-1 には、本研究で使用した *PVT* 性質測定装置の概略図を示した。装置及び測定手順の詳細に関しては、すでに報告した論文(小林ら, 2011; Higashi ら, 2015)にもまとめている。装置の主要部であるステンレス製圧力容器 A 内に、測定を行う組成、密度になるように事前に調整した混合冷媒試料を充填する。この圧力容器を高精度圧力センサ B に直接接続し、シリコンオイルを媒体とする液体恒温槽に浸す。恒温槽内の温度は、温度のバラツキを $\pm 3$  mK 以内に保つように目標設定温度で制御する。温度安定後も、圧力が安定するまでさらに時間を要し、最終的に圧力のバラツキを $\pm 1$  kPa 以内に安定させたのちの圧力が測定圧力となる。この時の温度の値により、試料の充填質量と温度による熱補正を行った圧力容器の内容積から、圧力と密度(比容積の逆数)と温度の関係を表す *PVT* 性質が測定できることになる。温度測定は、 $25\Omega$  標準白金抵抗測温体 D と交流測温ブリッジ E で行い、ITS90 に準拠して算出する。圧力測定は、高精度圧力センサ B の読み値を、真空時の原点補正で校正して求められる。測定の不確かさは、冷媒の種類や温度域によって若干の幅はあるが、温度の測定不確かさは 5 mK 以内、圧力の測定不確かさは 1 kPa 以内、密度の測定不確かさは 0.15% 以内と推定した。また、混合冷媒の組成に関しては、充填質量の比で算出し、1 mg までの分解能を持つ電子天秤を使用して、不確かさは質量分率で 0.0005 以内と推定した。

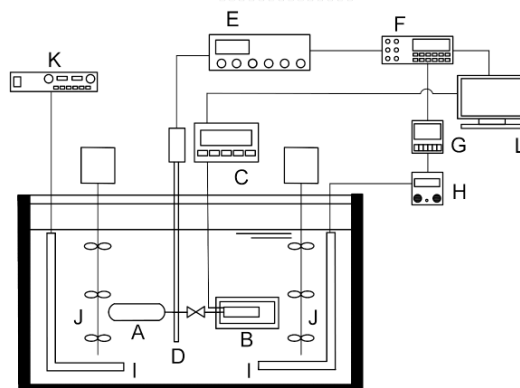


Figure 2.2-1 *PVT* measurement apparatus

A: Pressure vessel, B: Pressure transducer, C: Pressure indicator,  
D:  $25\Omega$  Platinum resistance thermometer, E: AC Thermometer bridge,  
F: Digital multi-meter, G: PID controller, H: Voltage converter,  
I: Heater, J: Stirrer, K: DC Power supply, L: Computer

### 2.2.2 飽和密度及び臨界点の測定装置

Figure 2.2-2 には、本研究で使用した飽和密度及び臨界点の測定装置概略図を示した。メニスカスの消滅を肉眼で直接観察して飽和密度と臨界定数を決定する装置(Okazaki ら, 1983; Higashi, 1994)である。装置本体は、試料を初期充填するとき使用する試料供給容器 A、容器内の密度を変化させるときに用いる膨張容器 B、メニスカスの観察を行うためにパイレックス製の覗き窓を設けた試料容器 C の 3 つの円筒形圧力容器を組み合わせ、混合冷媒での測定を考へて、容器内の攪拌を可能とするために揺動台の上に設置している。3 つの容器を組み合わせで、一度の試料充填で、密度の不確かさを考慮した上で、最高 8 点までの測定が行うことができるよう工夫されている。試料の調整が容易ではない混合冷媒の測定や、次世代冷媒のように試料供給量に限りがある新規冷媒の測定には極めて有効な方法である。温度測定は  $25\Omega$  標準白金抵抗測温体 D で行い、密度は試料の充填質量と 3 つの圧力容器の内容積から算出する。この装置には圧力測定系が設置されていないので、前述の Figure 2.2-1 に示した *PVT* 性質測定装置を用いて臨界圧力は測定している。測定精度は、温度の測定精度が 10 mK 以内、密度の測定精度は 0.15%~0.2% 以内に収めている。

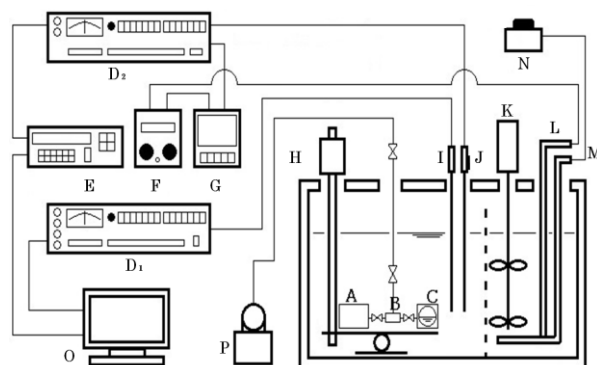


Figure 2.2-2 Saturated densities and critical point measurement apparatus

A: Supplying vessel, B: Expansion vessel, C: Optical cell,  
D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>: Thermometer bridge, E: Digital multi-meter, F: Voltage converter,  
G: PID Controller, H: Rocking stage, I, J: 25Ω Platinum resistance thermometer,  
K: Stirrer, L: 300W Heater, M: 1.5 kW Heater, N: Voltage transformer,  
O: Computer, P: Vacuum pump

### 2.2.3 気液平衡性質測定装置

本研究では気液平衡測定を行う手法として循環法を採用している(Yamada ら, 2020). 試料セル A の内容積は約 163 cm<sup>3</sup> で, 試料セル内の気液界面の視認のために観察窓を設けてある. 試料セルには水晶発振式精密圧力センサ B を直接接続してあり, 内部圧力が直接測定できる. 温度はヒーター H, I および恒温槽 W と PID 制御装置 F, J により目標温度に安定させた後, 100Ω 標準白金抵抗測温体 E を用いて測定した. 試料セル内は, 循環ポンプ V により気相試料と液相試料を循環させて攪拌し, 気相と液相から別々に採取して, TCD タイプのガスクロマトグラフ Q により組成測定を行った. 本測定における温度, 圧力, 組成の測定不確かさはそれぞれ 10 mK, 2 kPa, 質量分率で 0.0005 と見積もっている.

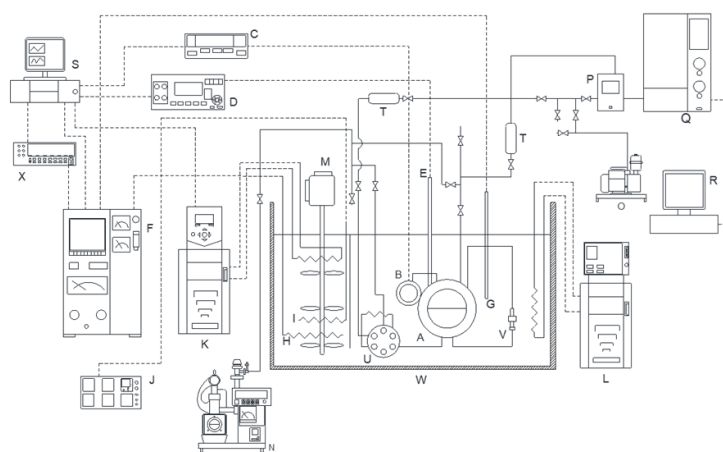


Figure 2.2-3 Vapor-liquid equilibrium measurement apparatus

A: Equilibrium cell; B: Pressure transducer; C: Digital pressure indicator;  
D: Thermometer bridge; E: 100Ω standard platinum resistance thermometer;  
F: Temperature controller; G: 100Ω platinum resistance thermometer; H: Main heater;  
I: Sub heater; J: Temperature controller; K, L: Circulation bath; M: Stirrer;  
N, O: molecular pump; P: Auto gas sampler; Q: Gas chromatograph; R, S: Computers;  
T: Sample cylinder; U: Hexagon valve; V: Magnetic circulation pump  
W: Thermostatic bath; X: AC/DC converter

## 2.3 測定結果

### 2.3.1 R-32/1234yf の $PVT_x$ 測定

現在 ASHRAE の R 番号を取得している 3 成分系混合冷媒の中で、最も多く使用されている 2 成分系混合冷媒は R-32/1234yf 系である。この 2 成分系混合冷媒自体が R-454 系でも登録されており、R-454B (68.9mass% R-32), R-454C (21.5mass% R-32) を使用した機器が流通し始めている。しかし R-32/1234yf 系混合冷媒に関する熱物性値情報は非常に少なく、追加の情報が必要である。本研究では、測定者がすでに報告済みの  $PVT_x$  情報 (Kobayashi ら, 2011) に加えて、追加の  $PVT_x$  データを取得し、REFPROP 10.0 で用いられていた R-32/1234yf 系の混合パラメータ (Akasaka model; Akasaka, 2013) と、新しい実験データも考慮した混合パラメータ (Bell model; Bell, 2023) 2 つの混合パラメータを評価した。以下に  $PVT_x$  測定結果と、2 種類の混合パラメータによる計算結果の比較を示す。なお、数値データに関しては、本報告書では割愛した。数値データの公開は時期を考える必要があり、適切なタイミングを検討した上で、欧文雑誌に逐次公開していく計画である。

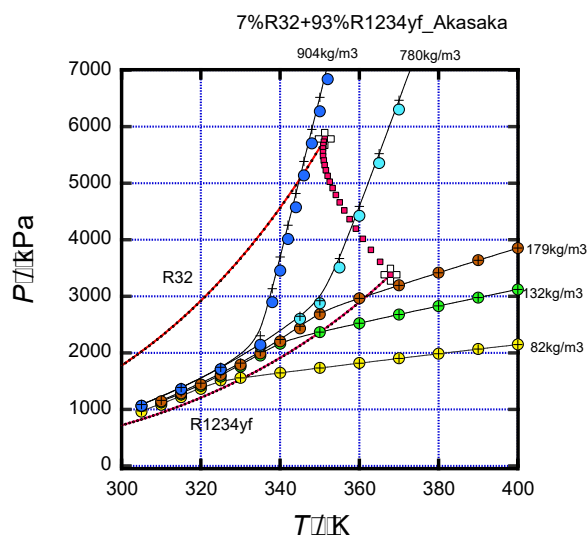


Figure 2.3-1  $PVT_x$  data plots for R-32/1234yf (7/93).  
The line is drawn by Akasaka mixing model.

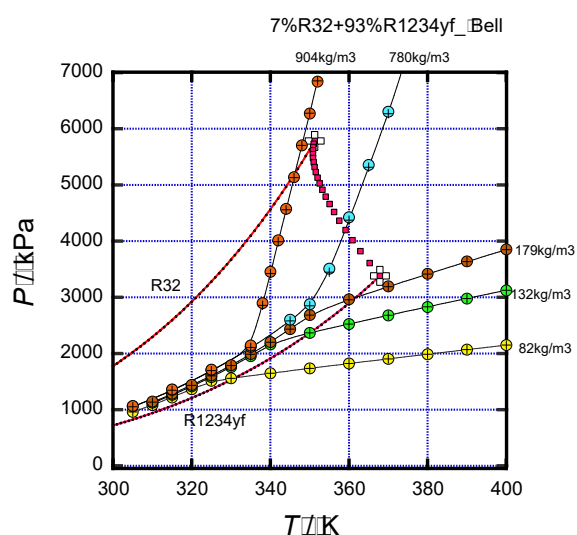


Figure 2.3-2  $PVT_x$  data plots for R-32/1234yf (7/93).  
The line is drawn by Bell mixing model.

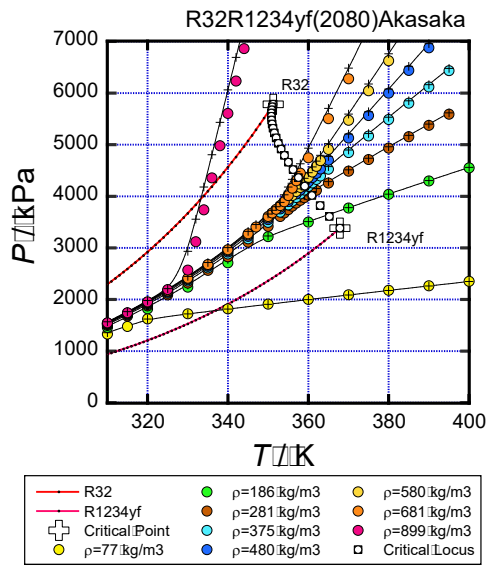


Figure 2.3-3  $PVTx$  data plots for R-32/1234yf (20/80). The line is drawn by Akasaka mixing model.

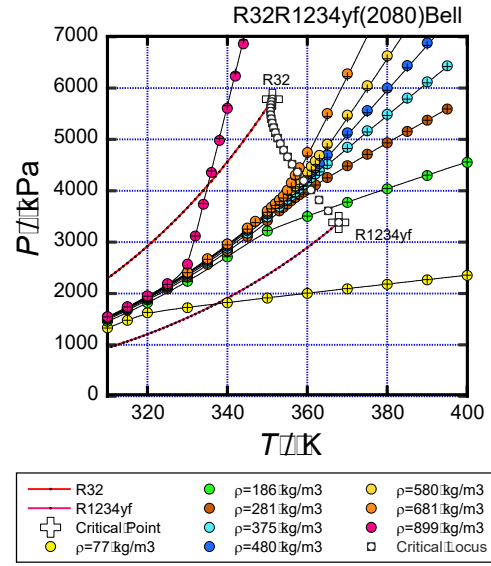


Figure 2.3-4  $PVTx$  data plots for R-32/1234yf (20/80). The line is drawn by Bell mixing model.

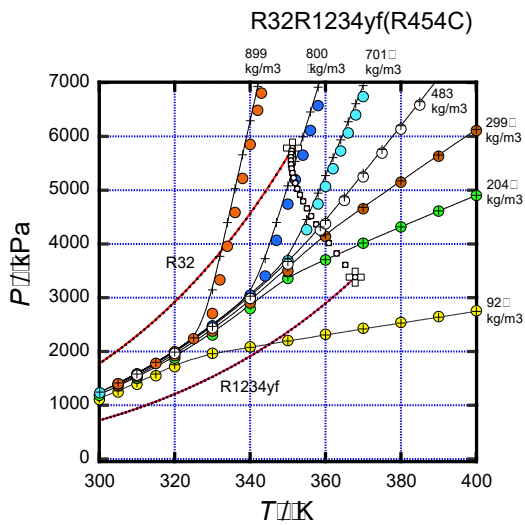


Figure 2.3-5  $PVTx$  data plots for R-32/1234yf (21.5/78.5). The line is drawn by Akasaka mixing model.

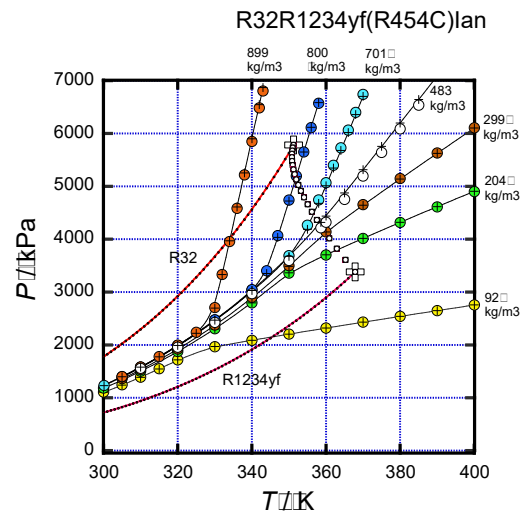


Figure 2.3-6  $PVTx$  data plots for R-32/1234yf (21.5/78.5). The line is drawn by Bell mixing model.

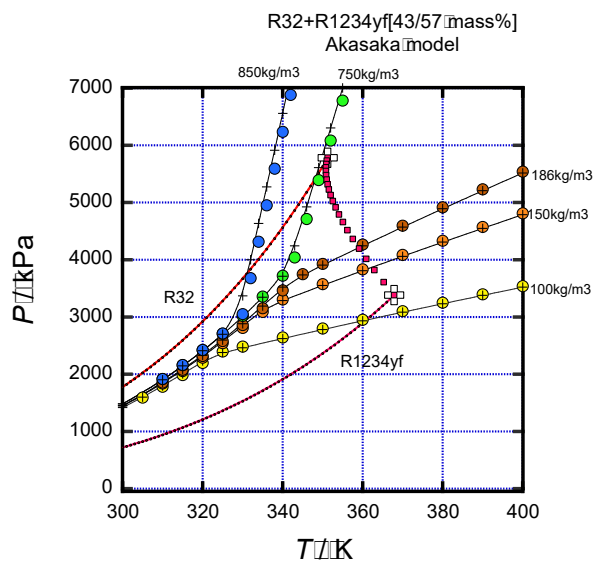


Figure 2.3-7  $PVT_x$  data plots for R-32/1234yf (43/57). The line is drawn by Akasaka mixing model.

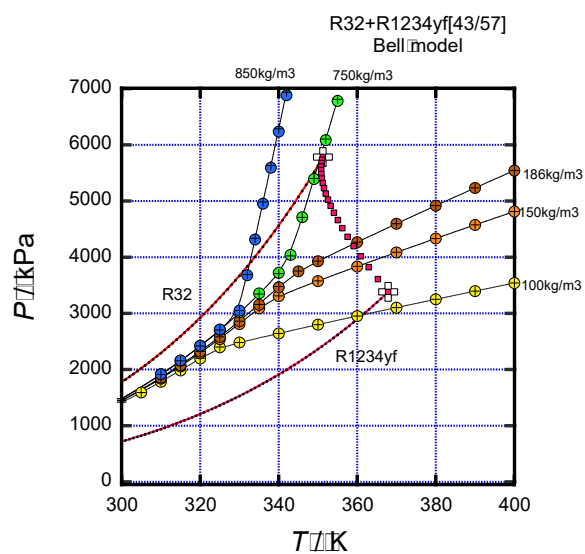


Figure 2.3-8  $PVT_x$  data plots for R-32/1234yf (43/57). The line is drawn by Bell mixing model.

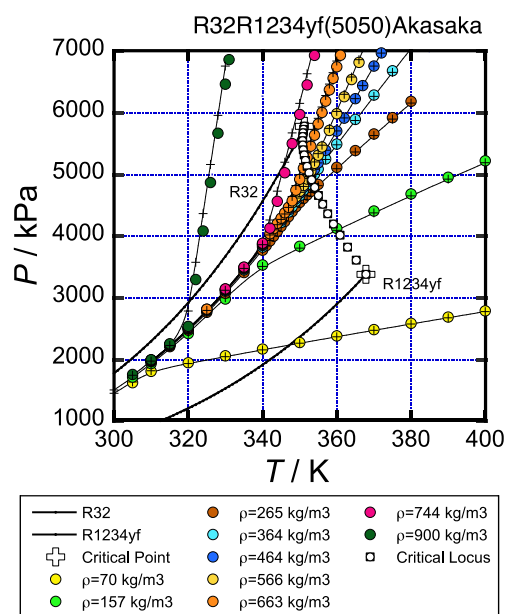


Figure 2.3-9  $PVT_x$  data plots for R-32/1234yf (50/50). The line is drawn by Akasaka mixing model.

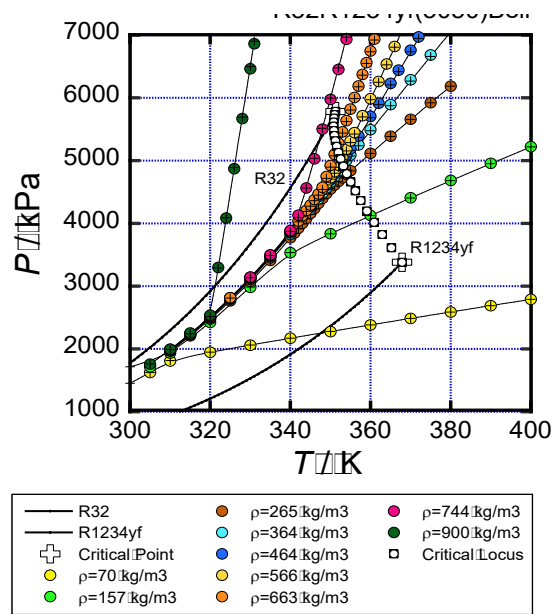


Figure 2.3-10  $PVT_x$  data plots for R-32/1234yf (50/50). The line is drawn by Bell mixing model.

Figure 2.3-1 から Figure 2.3-10 の 10 枚のグラフにおいて、R-32/1234yf に関する 5 種類の組成 (7 mass% R-32, 20 mass% R-32, 21.5 mass% R-32, 43 mass% R-32, 50 mass% R-32) の  $PVT_x$  測定結果について、REFPROP 10.0(Lemmon ら, 2018) のオリジナル版で使われている Akasaka mixing model (Akasaka, 2013)と本実験結果との比較, および Bell mixing model(Bell, 2023)と本実験結果との比較を示す. 図中, 丸印シンボルが本実験データのプロットであり, +印シンボル及び+印シンボルを繋いだ線が REFPROP 10.0 からの計算結果を繋いだ線となる. 全ての図において, 丸印シンボルとライン(等密度線)が一致している図は, 実験結果と REFPROP 10.0 の計算結果がよく一致していることを示している.

Akasaka mixing model (Akasaka, 2013) を用いた 2018 年発表のオリジナル REFPROP 10.0 において計算される R-32/1234yf 混合冷媒の場合, 過熱蒸気側 (低密度側) の計算精度は良好と言えるが, 圧縮液側 (高密度側) の計算精度は, 密度が大きくなればなるほど実験データと計算結果の間の偏差は大きくなっていく. そして圧縮液側の実験データの密度値が, 計算結果よりも小さい密度値を与えていると考えられる. このことは, 飽和液密度の計算 (沸点密度の計算) において, 計算結果に差異が生じる可能性が危惧される. 一方, 最近の実験データも入力データに含んで作られた Bell mixing model (Bell, 2023) を用いた計算結果では, 図中のシンボルとラインの一致の具合を見る限り, 臨界点近傍を除けば, 計算結果が実験データを広い密度範囲で十分再現できていると考えられる. これについては, 状態式のモデル自体が起因しているのではなく, 信頼できる実測値を入力データとして用い, 忠実に再現できているかどうか重要であることを示している. (なお, REFPROP 10.0 では, 完全ではない混合冷媒の計算に関して, 計算を行う前にメッセージを発信している)

Figure 2.3-1 から Figure 2.3-10 のグラフにおける圧力及び密度偏差を数表にまとめたものを Table 2.3-1 から Table 2.3-5 で整理した. 結論として, R-32/1234yf 混合冷媒の熱物性値計算に関しては, 新しい混合パラメータである Bell mixing model を使用することで計算精度の向上が確実に見込まれることが確認できた. したがって, REFPROP 10.0 を用いて R-32/1234yf 混合冷媒, および R-32/1234yf が関係する多くの 3 成分系混合冷媒を計算する場合は, 混合モデルとして Bell mixing model の使用を強く推奨する.

Table 2.3-1 Summary of the pressure and density deviations for R-32/1234yf (7/93) between present experimental data and REFPROP 10.0 calculations. Two mixing models are adopted in REFPROP 10.0: Akasaka mixing model and Bell mixing model.

| R-32/1234yf (7/93): Akasaka mixing model |                      |                      |                      | R-32/1234yf (7/93): Bell mixing model |                      |                      |                      |
|------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                          | All data             | 1 phase data         | 1 phase data         |                                       | All data             | 1 phase data         | 1 phase data         |
| $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )           | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ rAAD<br>(%) | $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )        | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ rAAD<br>(%) |
| 82                                       | 0.52                 | 0.15                 | 0.20                 | 82                                    | 0.06                 | 0.01                 | 0.02                 |
| 132                                      | 0.81                 | 0.04                 | 0.06                 | 132                                   | 0.16                 | 0.08                 | 0.12                 |
| 179                                      | 1.00                 | 0.04                 | 0.07                 | 179                                   | 0.24                 | 0.26                 | 0.30                 |
| 780                                      | 2.50                 | 3.36                 | 1.12                 | 780                                   | 0.95                 | 1.09                 | 0.32                 |
| 904                                      | 4.49                 | 5.12                 | 0.56                 | 904                                   | 0.71                 | 0.47                 | 0.04                 |
| Average<br>(%)                           | 1.86                 | 1.74                 | 0.40                 | Average<br>(%)                        | 0.42                 | 0.38                 | 0.16                 |

Table 2.3-2 Summary of the pressure and density deviations for R-32/1234yf (20/80) between present experimental data and REFPROP 10.0 calculations. Two mixing models are adopted in REFPROP 10.0: Akasaka mixing model and Bell mixing model.

| R-32/1234yf (20/80): Akasaka mixing model |                      |                      |                         | R-32/1234yf (20/80): Bell mixing model |                      |                      |                         |
|-------------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
|                                           | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |                                        | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |
| $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )            | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) | $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )         | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) |
| 77                                        | 0.53                 | 0.17                 | 0.22                    | 77                                     | 0.20                 | 0.22                 | 0.29                    |
| 186                                       | 0.93                 | 0.22                 | 0.45                    | 186                                    | 0.21                 | 0.20                 | 0.41                    |
| 281                                       | 1.21                 | 0.64                 | 2.14                    | 281                                    | 0.35                 | 0.08                 | 0.31                    |
| 375                                       | 1.33                 | 0.80                 | 2.49                    | 375                                    | 0.54                 | 0.38                 | 1.15                    |
| 480                                       | 1.42                 | 1.37                 | 8.41                    | 480                                    | 0.74                 | 0.88                 | 4.89                    |
| 580                                       | 1.64                 | 2.10                 | 6.30                    | 580                                    | 0.89                 | 1.21                 | 2.93                    |
| 681                                       | 2.22                 | 3.60                 | 3.88                    | 681                                    | 0.88                 | 1.39                 | 1.15                    |
| 899                                       | 6.51                 | 9.19                 | 0.97                    | 899                                    | 0.78                 | 0.67                 | 0.09                    |
| <b>Average<br/>(%)</b>                    | <b>1.97</b>          | <b>2.26</b>          | <b>3.11</b>             | <b>Average<br/>(%)</b>                 | <b>0.57</b>          | <b>0.63</b>          | <b>1.40</b>             |

Table 2.3-3 Summary of the pressure and density deviations for R-32/1234yf (21.5/78.5) between present experimental data and REFPROP 10.0 calculations. Two mixing models are adopted in REFPROP 10.0: Akasaka mixing model and Bell mixing model.

| R-32/1234yf (21.5/78.5): Akasaka mixing model |                      |                      |                         | R-32/1234yf (21.5/78.5): Bell mixing model |                      |                      |                         |
|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
|                                               | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |                                            | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |
| $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )                | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) | $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )             | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) |
| 92                                            | 0.99                 | 0.45                 | 0.62                    | 92                                         | 0.16                 | 0.03                 | 0.04                    |
| 204                                           | 0.95                 | 0.06                 | 0.12                    | 204                                        | 0.14                 | 0.06                 | 0.12                    |
| 299                                           | 1.11                 | 0.44                 | 1.11                    | 299                                        | 0.25                 | 0.14                 | 0.39                    |
| 701                                           | 2.53                 | 3.60                 | 2.62                    | 701                                        | 0.79                 | 1.03                 | 0.65                    |
| 800                                           | 4.21                 | 6.43                 | 1.76                    | 800                                        | 0.42                 | 0.47                 | 0.10                    |
| 899                                           | 5.88                 | 8.96                 | 0.97                    | 899                                        | 0.52                 | 0.58                 | 0.06                    |
| <b>Average<br/>(%)</b>                        | <b>3.43</b>          | <b>4.86</b>          | <b>1.62</b>             | <b>Average<br/>(%)</b>                     | <b>0.38</b>          | <b>0.39</b>          | <b>0.23</b>             |

Table 2.3-4 Summary of the pressure and density deviations for R-32/1234yf (43/57) between present experimental data and REFPROP 10.0 calculations. Two mixing models are adopted in REFPROP 10.0: Akasaka mixing model and Bell mixing model.

| R-32/1234yf (43/57): Akasaka mixing model |                      |                      |                         | R-32/1234yf (43/57): Bell mixing model |                      |                      |                         |
|-------------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
|                                           | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |                                        | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |
| $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )            | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) | $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )         | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) |
| 100                                       | 0.75                 | 0.64                 | 0.95                    | 100                                    | 0.06                 | 0.02                 | 0.04                    |
| 150                                       | 0.73                 | 0.58                 | 0.96                    | 150                                    | 0.11                 | 0.03                 | 0.06                    |
| 186                                       | 0.60                 | 0.49                 | 0.97                    | 186                                    | 0.09                 | 0.05                 | 0.12                    |
| 750                                       | 1.93                 | 3.93                 | 1.51                    | 750                                    | 0.28                 | 0.28                 | 0.10                    |
| 850                                       | 4.34                 | 5.98                 | 0.85                    | 850                                    | 0.41                 | 0.6                  | 0.08                    |
| <b>Average<br/>(%)</b>                    | <b>1.67</b>          | <b>2.32</b>          | <b>1.05</b>             | <b>Average<br/>(%)</b>                 | <b>0.19</b>          | <b>0.20</b>          | <b>0.08</b>             |

Table 2.3-5 Summary of the pressure and density deviations for R-32/1234yf (50/50) between present experimental data and REFPROP 10.0 calculations. Two mixing models are adopted in REFPROP 10.0: Akasaka mixing model and Bell mixing model.

| R-32/1234yf (50/50): Akasaka mixing model |                      |                      |                         | R-32/1234yf (50/50): Bell mixing model |                      |                      |                         |
|-------------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
|                                           | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |                                        | All data             | 1 phase data         | 1 phase data            |
| $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )            | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) | $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )         | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta$ PAAD<br>(%) | $\Delta\rho$ AAD<br>(%) |
| 70                                        | 0.55                 | 0.55                 | 0.71                    | 70                                     | 0.05                 | 0.03                 | 0.04                    |
| 157                                       | 0.58                 | 0.68                 | 1.24                    | 157                                    | 0.08                 | 0.06                 | 0.11                    |
| 265                                       | 0.31                 | 0.38                 | 1.35                    | 265                                    | 0.12                 | 0.04                 | 0.14                    |
| 364                                       | 0.29                 | 0.30                 | 1.13                    | 364                                    | 0.26                 | 0.32                 | 1.48                    |
| 464                                       | 0.22                 | 0.05                 | 0.11                    | 464                                    | 0.36                 | 0.38                 | 1.66                    |
| 566                                       | 0.52                 | 0.55                 | 1.58                    | 566                                    | 0.33                 | 0.36                 | 1.21                    |
| 663                                       | 1.06                 | 1.47                 | 1.40                    | 663                                    | 0.32                 | 0.35                 | 0.33                    |
| 744                                       | 2.06                 | 3.03                 | 1.16                    | 744                                    | 0.31                 | 0.36                 | 0.13                    |
| 900                                       | 4.52                 | 6.03                 | 0.47                    | 900                                    | 0.38                 | 0.41                 | 0.41                    |
| <b>Average<br/>(%)</b>                    | <b>1.12</b>          | <b>1.45</b>          | <b>1.02</b>             | <b>Average<br/>(%)</b>                 | <b>0.24</b>          | <b>0.26</b>          | <b>0.61</b>             |

### 2.3.2 R-1132(E)/1234yf の $PVT_x$ 測定

本プロジェクトの最終目標は GWP 10 以下の新たな混合冷媒の絞り込みである。現在使用されている混合冷媒の GWP の値は、それぞれの成分冷媒となる単一冷媒の GWP の値を質量組成で配分して算出される。そのために GWP 10 以下の混合冷媒の 1 つの条件は、単一成分冷媒のそれぞれの GWP 値が少なくとも 10 以下であることが条件になる。この時点で HFC 冷媒を成分冷媒に含むことができないことになり、HFO 冷媒同士の混合冷媒や、HFO 冷媒に炭化水素や二酸化炭素などの GWP が 10 以下の物質を混合する選択が候補の対象に残る。本報では、Table 2.1-2 および Table 2.1-3 にまとめた 2 成分系、3 成分系の熱力学性質の測定を行った。紙面の量的な関係で、HFO 冷媒同士の代表的な 2 成分系混合冷媒 および 3 成分系混合冷媒の結果を報告する。

まずは、R-1132(E)/1234yf 系に関する熱力学性質の測定結果について  $PVT_x$  性質から紹介する。R-1132(E)/1234yf の  $PVT_x$  測定は 70 mass%R-1132(E), 50 mass%R-1132(E), 30 mass%R-1132(E), 23 mass%R-1132(E) の 4 種類の組成で行った。R-1132(E)/1234yf(23/77) は R-474A として ASHRAE の R 番号を取得済みである。上記 4 組成の結果を Figure 2.3-11 から Figure 2.3-14 にそれぞれ示す。図中、丸印シンボルが本実験データのプロットであり、+印シンボル及び+印シンボルを繋いだ線が REFPROP 10.0 からの計算結果となる。なお REFPROP 10.0 には単一冷媒として R-1132(E) は登録されていないので、混合冷媒の計算自体が現時点では公式にはできない。今回の計算は、本データの一部を用いて、本プロジェクトの九州産業大学の研究により仮に決定された R-1132(E) の状態方程式および R-1132(E)/1234yf 混合冷媒の混合モデルを用いて計算している。さらに Figure 2.3-14 において、本研究で決定した臨界軌跡(臨界点の組成依存性)もプロットしている。

本プロジェクトで用意した R-1132(E)/1234yf の混合モデルの計算結果は、パラメータの決定が本実測値に基づいているので、計算におけるデータの再現性は比較的良好である。密度に関しては、臨界密度近傍のデータを除くと、過熱蒸気側および圧縮液側の実験データ共に、密度偏差は 0.5 % 以内で収まっている。圧縮液側の実験データの圧力偏差が少し大きい偏差を示すが、これは圧縮液側の特性でもあり、評価が難しい領域である。結局、単一冷媒の状態式が十分な精度で計算できていて、実験データに基づいた混合モデルができれば、REFPROP 10.0 の計算精度は高い精度で保証されるものと期待できる。

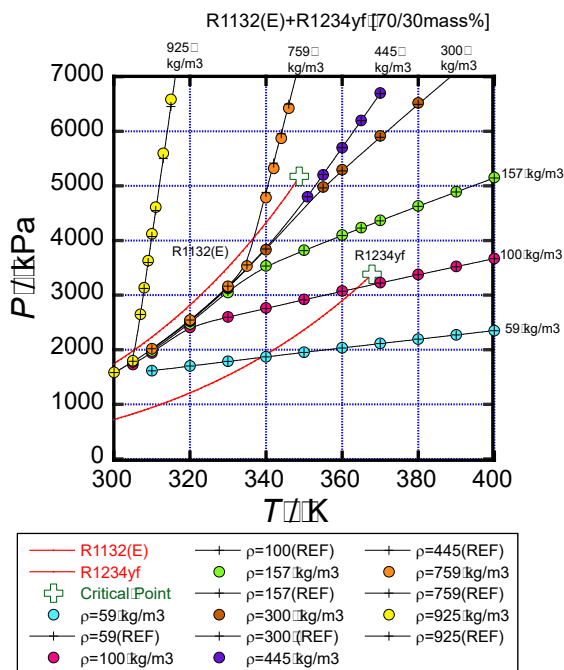


Figure 2.3-11  $PVT_x$  data plots for R-1132(E)/1234yf (70/30).

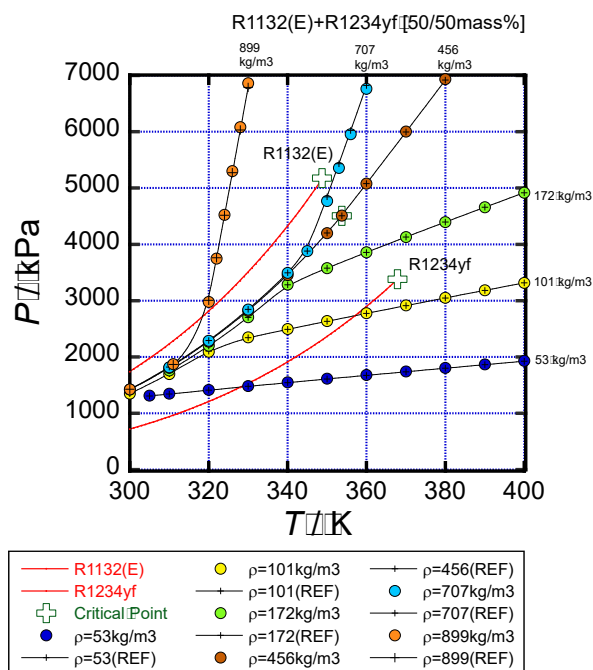


Figure 2.3-12  $PVT_x$  data plots for R-1132(E)/1234yf (50/50).

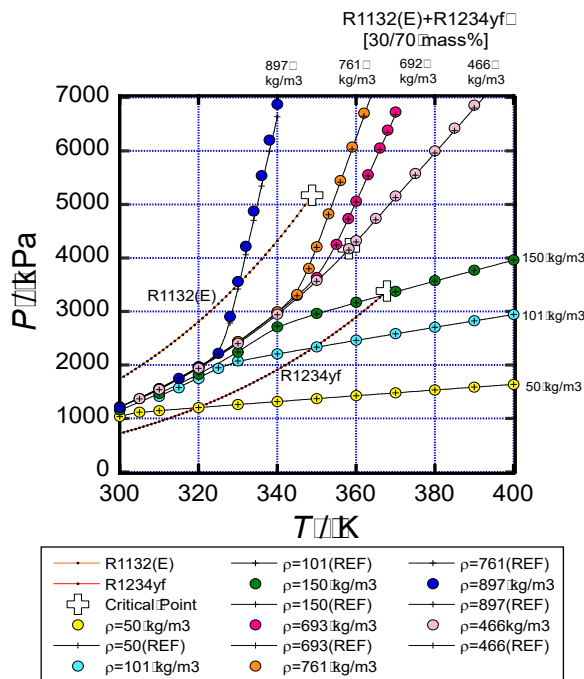
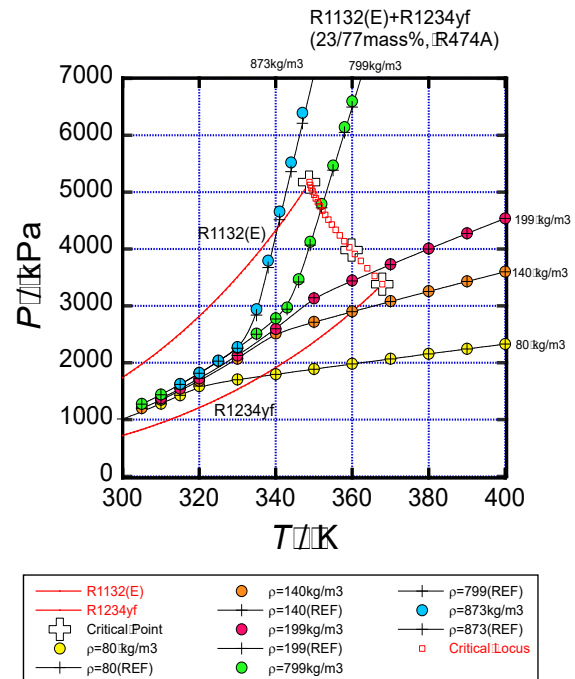


Figure 2.3-13  $PVT$  data plots for R-1132(E)/1234yf (30/70).



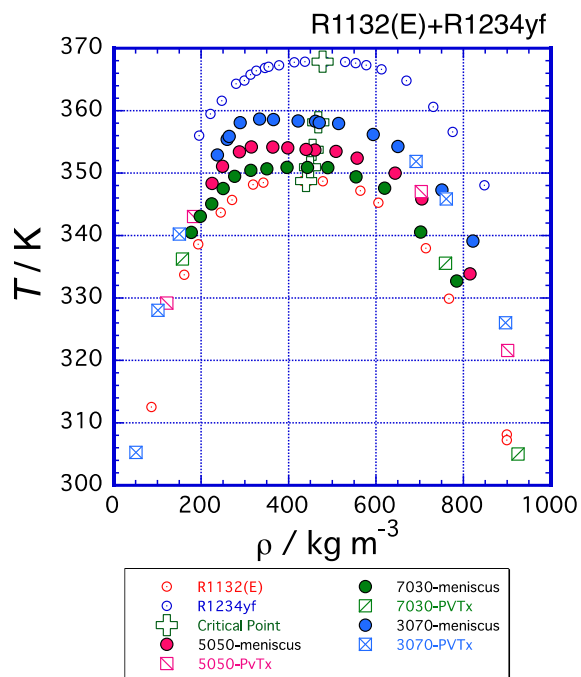


Figure 2.3-15 Experimental data plots of vapor-liquid coexistence curve for R-1132(E)/1234yf in the critical region.

Table 2.3-6 Critical parameters and their correlations proposed for R-1132(E) /1234yf mixture.

| Experimental Data | $T_c / K$ | $P_c / kPa$ | $\rho_c / kg\ m^{-3}$ | $V_c / cm^3\ mol^{-1}$ |
|-------------------|-----------|-------------|-----------------------|------------------------|
| R1234yf           | 367.85    | 3382        | 478                   | 238.6                  |
| 30mass% R1132(E)  | 358.13    | 4172        | 466                   | 198.3                  |
| 50mass% R1132(E)  | 353.73    | 4510        | 455                   | 180.3                  |
| 70mass% R1132(E)  | 350.89    | 4800        | 448                   | 164.6                  |
| R1132(E)          | 348.82    | 5175        | 438                   | 146.2                  |

$$T_{cm} = \theta_1 T_{c1} + \theta_2 T_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \Delta_T$$

$$P_{cm} = \theta_1 P_{c1} + \theta_2 P_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \Delta_P \quad \theta_i = \frac{x_i V_{ci}^{2/3}}{\sum x_j V_{cj}^{2/3}}$$

$$V_{cm} = \theta_1 V_{c1} + \theta_2 V_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \Delta_V$$

$$\rho_{cm} = 1000 \frac{M_m}{V_{cm}}$$

For R1132(E)+R1234yf blend

| $\Delta_T$ | $\Delta_P$ | $\Delta_V$    |
|------------|------------|---------------|
| -6.87 K    | 258 kPa    | -13.9 cm³/mol |

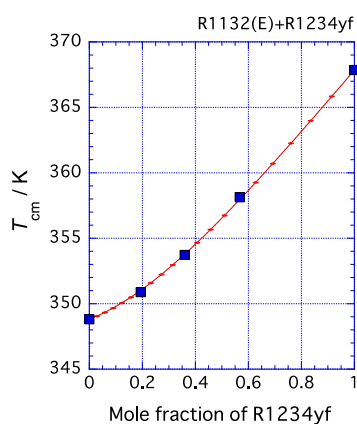


Figure 2.3-16  
Composition dependence of critical temperatures for R-1132(E)/1234yf mixtures.

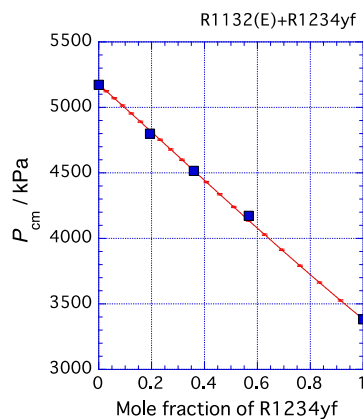


Figure 2.3-17  
Composition dependence of critical pressures for R-1132(E)/1234yf mixtures.

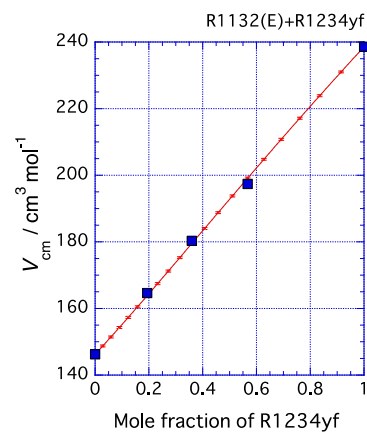


Figure 2.3-18  
Composition dependence of critical molar volumes for R-1132(E)/1234yf mixtures.

### 2.3.4 R-1132(E)/1234yf の気液平衡性質測定

混合冷媒においては、単一冷媒で対象とした熱力学性質だけでなく、気液共存状態における液および蒸気の組成を表す気液平衡性質は重要な熱物性情報である。本研究で測定した R-1132(E)/1234yf の気液平衡性質の実測値を Figure 2.3-19 の  $P$ - $x$  線図上に、等温線上のデータとして示した。本研究で使用した気液平衡装置の主要部である気液平衡セルは、試料を循環（攪拌）させながらガスクロマトグラフに少量の試料をサンプリングしていくので、なるべく多くの試料があると、サンプリングによる組成と圧力の変動を少なくできる。しかし、今回対象としている R-1132(E) は、まだプラントレベルでの生産ができていないので、なるべく少量での試料で測定を行いたい。そのために本測定では、 $PVT_x$  測定および臨界点測定で使用した混合冷媒試料を回収し、再利用する形で測定を行なっている。

本混合系では、4 種類の組成での試料を回収して充填し、263.17 K から 323.15 K の間を 10 K 間隔で測定した。実線および波線で示す気液平衡線は、実線が沸点曲線（飽和液線）、波線が露点曲線（飽和蒸気線）を表し、実験値に基づいて 3 次状態方程式の Peng-Robinson 式における異種分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  を 0.026 で最適化した曲線になる。最適化した PR 式の計算結果は、実測値をよく再現できており、気液平衡の熱物性計算であれば、最適化した PR 式でも十分使用可能である。

以上 2.3.2 節から 2.3.4 節で取得した R-1132(E)/1234yf の熱力学状態量を、九州産業大学の状態式開発の研究グループに渡し、REFPROP で使用できるように混合パラメータが決定される。このプロセスが、絞り込みの候補となる全ての混合冷媒で行われ、本プロジェクトの全グループにおける研究の基盤情報として用いられることになる。

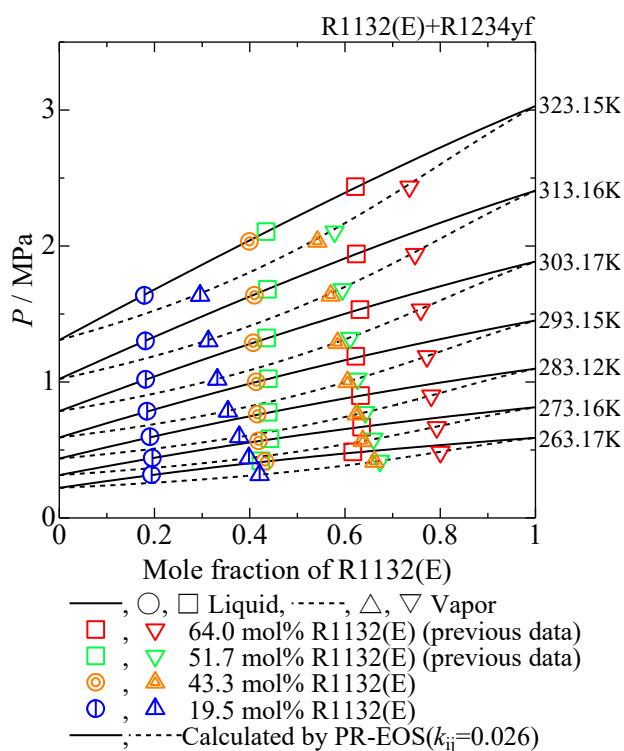


Figure 2.3-19 Vapor-liquid equilibrium for R-1132(E)/1234yf mixtures.

### 2.3.5 3 成分系混合冷媒の $P/T_x$ 性質の測定

3 成分系混合冷媒に関して、最初に候補とした組み合わせは、前述の理由から R-32/1132(E)/1234yf と R-32/1123/1234yf の 2 組である。そして実験組成に関しては、性能評価よりも安全性と温暖化対策を考え、R-1132(E) および HFO-1123 の自己分解反応の影響を及ぼさない量と予想される最大組成を第 1 条件とした。さらに GWP の大きさを判断基準とするために、HFC 冷媒である R-32 の成分組成を設定した。結果として、GWP の値を 150 とする 21.5 mass%R-32, GWP 150 のおよそ半分に相当する GWP 70 に相当する 10 mass%R-32, そしてエネルギー性能重視の面から GWP の値を 150 の 2 倍とする GWP 300 の 44 mass%R-32 を選択要素に加えた。具体的には Figure 2.3-21 から Figure 2.3-25 に 3 種類の 3 成分系混合冷媒(R-32/1132(E)/1234yf (21.5/28.0/50.5) [R479A], R-32/1132(E)/1234yf (44/23/33) [R479B]), R-32/1132(E)/1234yf (10/30/60), R-32/1123/1234yf (10/40/50)の  $P/T_x$  性質の情報を本報では紹介する。なお R-32/1234yf 混合系のモデルは前述したように Akasaka model と Bell model があり、その 2 種類での差異を確認するために比較も示している。測定プロットと実線で示した REFPROP の計算結果との差異で計算結果の再現性を概略評価できるが、3 成分系でも計算の再現性は悪くないものと判断できる。今後さらに 2 成分系混合冷媒のデータを蓄積することで、多くの種類の 3 成分系混合冷媒の熱力学性質の高精度の予測が可能になるであろう。ただし、現時点の REFPROP では、残念ながら 3 成分系混合冷媒の実測値をモデルに反映させることはできないので、計算の信頼性評価のためにしか 3 成分系混合冷媒の熱力学性質の実験データが使えないことは残念であり、将来的には、他成分系の混合モデルの最適化手法に関する状態式の開発研究がより重要になるかもしれない。

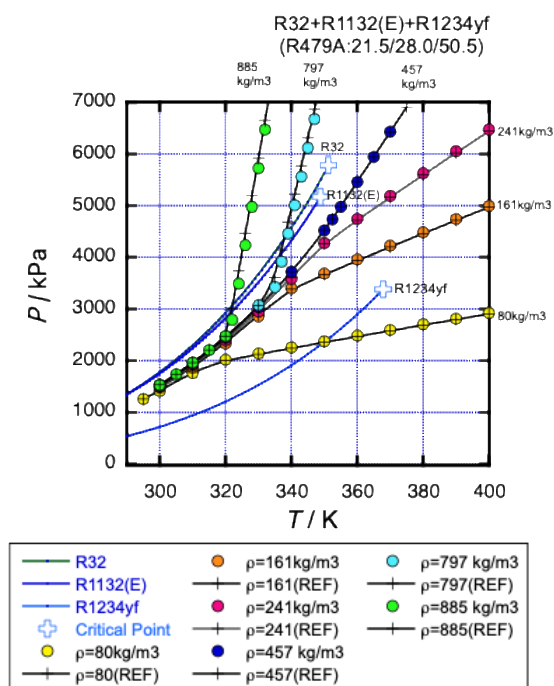


Figure 2.3-20

$P/T_x$  data plots for R-32/1132(E)/1234yf (21.5/28.0/50.5) [R479A]. The line is drawn by R-32/1234yf Akasaka mixing model.

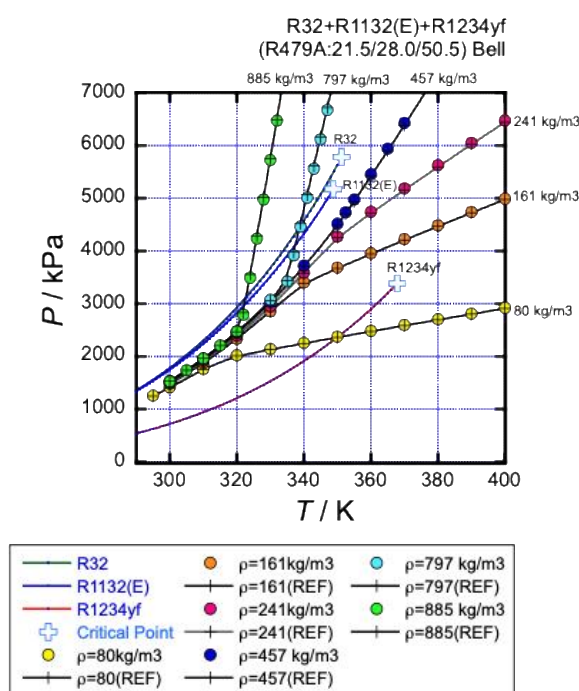


Figure 2.3-21

$P/T_x$  data plots for R-32/1132(E)/1234yf (21.5/28.0/50.5) [R479A]. The line is drawn by R-32/1234yf Bell mixing model.

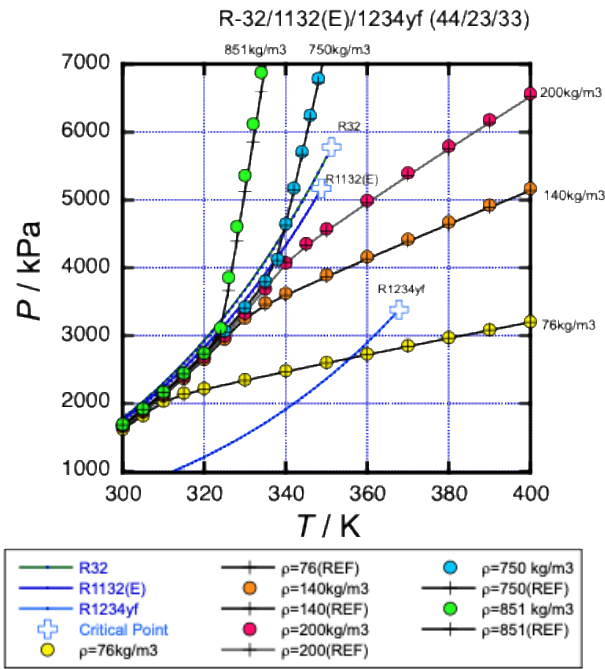


Figure 2.3-22

*PVTx* data plots for 44%R32+  
23%R1132(E) + 33%R1234yf [R479B].  
The line is drawn by R-32/1234yf Akasaka mixing  
model.

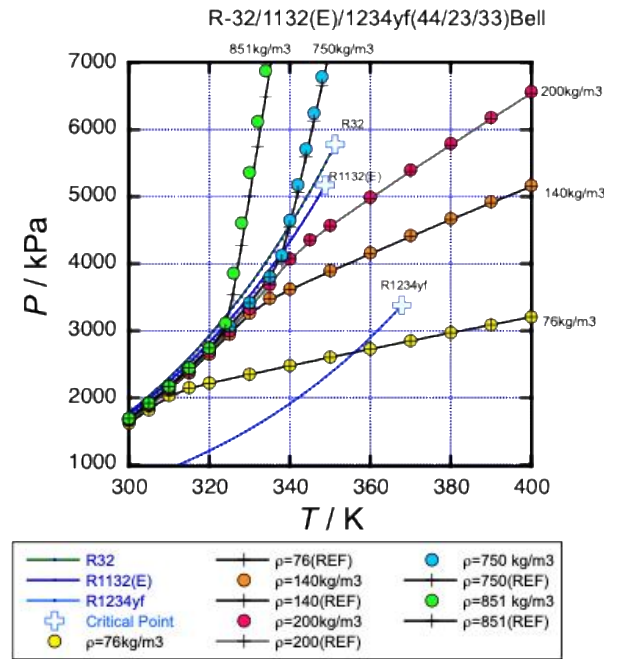


Figure 2.3-23

*PVTx* data plots for 44%R32+  
23%R1132(E) + 33%R1234yf [R479B].  
The line is drawn by R32+R1234yf Bell mixing  
model.

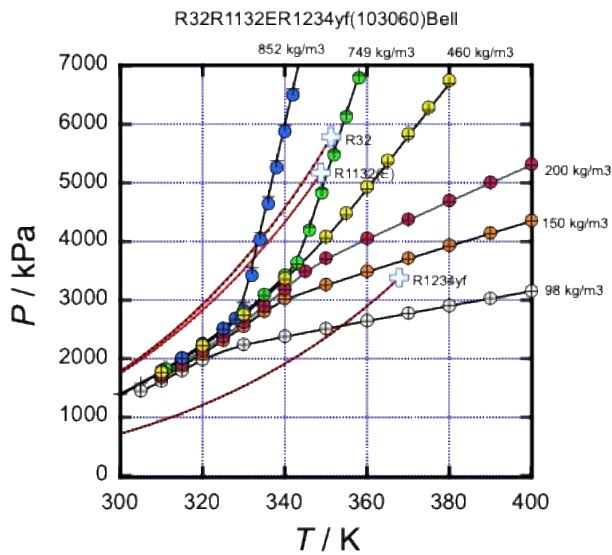


Figure 2.3-24

*PVTx* data plots for R-32/1132(E)/1234yf (10/30/60).  
The line is drawn by R-32/1234yf  
Bell mixing model.

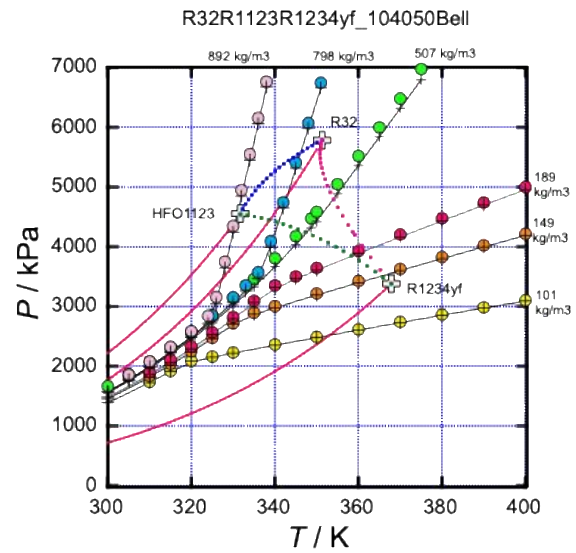


Figure 2.3-25

*PVTx* data plots for R-32/1123/1234yf  
(10/40/50). The line is drawn by R-32/1234yf  
Bell mixing model.

## 【参考文献】

- 小林恵三, 田中勝之, 東之弘, 2011, HFO-1234ze(E)+HFC-32 混合冷媒の  $P\rho T$  性質の測定, 日本冷凍空調学会論文集, 28(4), pp. 415-426.
- Akasaka, R., 2013, Thermodynamic Property Models for the Difluoromethane(R-32) + trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene(R-1234ze(E)) and Difluoromethane+ 2,3,3,3-tetrafluoropropene(R-1234yf) Mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 358, pp. 98-104.
- Bell, I. H., 2023, Mixture model for refrigerant pairs R-32/1234yf, R-32/1234ze(E), R-1234ze(E)/227ea, R-1234yf/152a, and R-125/1234yf, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 52, #013101.
- Higashi, Y., 1994, Critical parameters for HFC134a, HFC32 and HFC125, *Int. J. Refrig.*, 17(8), pp.524-538.
- Higashi, Y., Hayasaka, S., Shirai, C., Akasaka, R., 2015, Measurements of  $P\rho T$  properties, vapor pressures, saturated densities, and critical parameters for R1234ze(Z) and R245fa, *Int. J. Refrig.*, **52**, pp.100-108.
- Kobayashi, K., Tanaka, K., Higashi, Y., 2011, Measurements of  $P\rho T$  properties for the binary HFC-1234yf + HFC-32 mixtures, Proc. 23<sup>rd</sup> International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, Paper No. 462 with CD-ROM.
- Lemmon, E. W., Bell, I. H., Huber, M. L., McLinden, M. O., 2018, REFPROP 10.0, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database 23.
- McLinden, M. O., Brown, J. S. , Brignoli, R. , Kazakov, A. F., Domanski, P. A., 2017, Limited options for low-global-warming-potential refrigerants, *Nat. Commun.*, 8, #14476.
- McLinden, M. O., Huber, M. L., 2020, (R)Evolution of Refrigerants, *J. Chem. Eng. Data*, **65**, pp. 4176-4193.
- Okazaki, S., Higashi, Y., Takaishi, Y., Uematsu, M., Watanabe, K., 1983, Procedures for determining the critical parameters for fluids, *Rev. Sci. Instrum.*, 54(1), pp.21-25.
- Yamada, T., Miyamoto, H., Sakoda, N., Higashi, Y., 2020, Vapor-liquid equilibrium property measurements for R32/R1234yf binary mixtures in low R32 concentration, *Int. J. Thermophys.*, 41, #167.

### 3. 低 GWP 混合冷媒の音速データ取得（産業技術総合研究所工学計測標準研究部門）

冷媒の高精度な熱力学状態方程式を開発するためには、熱力学理論に基づいて温度及び密度の関数で表される式の各係数を正確に求める必要があり、そのために式の温度や密度に関する微分で得られる様々な熱力学性質の実測値が必要となる。産業技術総合研究所工学計測標準研究部門では、HFO1123 や R1132(E) を主成分とする 2 成分系または 3 成分系の混合冷媒を測定対象として、状態方程式及び混合モデルの開発に必要となる音速データの取得に取り組んできた。音速は分子の熱エネルギーと密接に関連した熱力学性質であり、冷媒の状態方程式にとって重要なエンタルピーやエントロピーといった熱力学性質の計算精度向上に貢献するものである。

#### 3.1 気相域における音速・密度測定方法

産業技術総合研究所工学計測標準研究部門において気相域の音速測定のために開発した円筒型共鳴器の概略図を Figure 3.1-1 に示す (Kano, 2021)。共鳴器は熱伝導度および電気伝導度が良い無酸素銅製であり、円筒キャビティ長さ約 50 mm、キャビティ直径約 24mm である。サンプル圧力による共鳴器形状の変形を最小限に抑えるため、キャビティ内外圧が等しくなるように SUS316 製の压力容器内に格納されている。サンプル気体は压力容器上部から配管を通して压力容器内に導入され、共鳴器の側面位置に空いているサンプル導入口よりキャビティ内に充填される。なお、音波共鳴計測時には、キャビティを理想的な円筒形状に近付けるため、バルブ機構によりサンプル導入口を閉じることができる機構が設けてある。

音波共鳴は、円筒キャビティ両端の中心軸上に取り付けられた 2 つのコンデンサ型マイクロホンで計測する。マイクロホン自体は金属系材料で構成される部品のため、樹脂系材料への溶解性が高いフルオロカーボン系冷媒中でも使用できるが、マイクロホン信号を増幅するプリアンプなどの電子部品は冷媒中では使用できない。そのため、プリアンプや送信用のトランスミッタアダプタといった電子部品類は恒温槽外の室温雰囲気下に設置し、ハーメチックフィードスルーと三重同軸ケーブルを介して压力容器内のマイクロホンと接続している。数キロヘルツから数十キロヘルツにおける音波共鳴周波数特性を計測するために、音響信号の振幅と位相のベクトル成分を計測できる周波数特性分析器 (FRA) を使用する。分析器からの出力信号を駆動アンプで増幅して送信用マイクロホンに印加し、受信用マイクロホンからの音響信号をパワーモジュールで増幅して分析器に入力する。出力信号周波数をスイープすることで、音波共鳴周波数特性を得ることができる。

円筒型共鳴器における長さ方向の音響モード (Longitudinal Mode) の音波共鳴周波数 $f_{ac}^l$ とサンプル気体の音速は、式(3.1-1)の関係式で表される (Kano ら, 2020)。

$$w = \frac{2L_0(1 + \chi p)}{l} (f_{ac}^l + \Delta f_{ac}^l) \quad (3.1-1)$$

ここで、 $L_0$ は共鳴器内が真空中におけるキャビティ長さ、 $\chi$ は共鳴器材料の弾性コンプライアンス、 $l$ は音響モード次数、 $\Delta f_{ac}^l$ は摂動理論に基づく音波共鳴周波数の補正項をそれぞれ示す。なお、 $L_0$ の値は、音波共鳴周波数測定と同じ温度下におけるマイクロ波共振周波数測定から求めることができ、気相域の音速の絶対測定を実現している点が本測定装置の大きな特徴となる。マイクロ波共振周波数測定の詳細については後述する。

円筒型共鳴器は Figure 3.1-2 に示すような液体恒温槽内において温度変動 $\pm 3$  mK 以内で精密温調される。国際温度目盛 (ITS-90) に準拠して校正された標準白金抵抗温度計と精密測温ブリッジを用いて温度を測定し、水晶発振式圧力センサでサンプルガス圧力を直接測定する。本装置による気相域の音速測定の拡張不確かさ (95 %信頼区間) は約 0.04 %であり、気相域の音速値がよく知られているアルゴンの測定結果からも測定の妥当性が確認されている (Kano, 2021)。

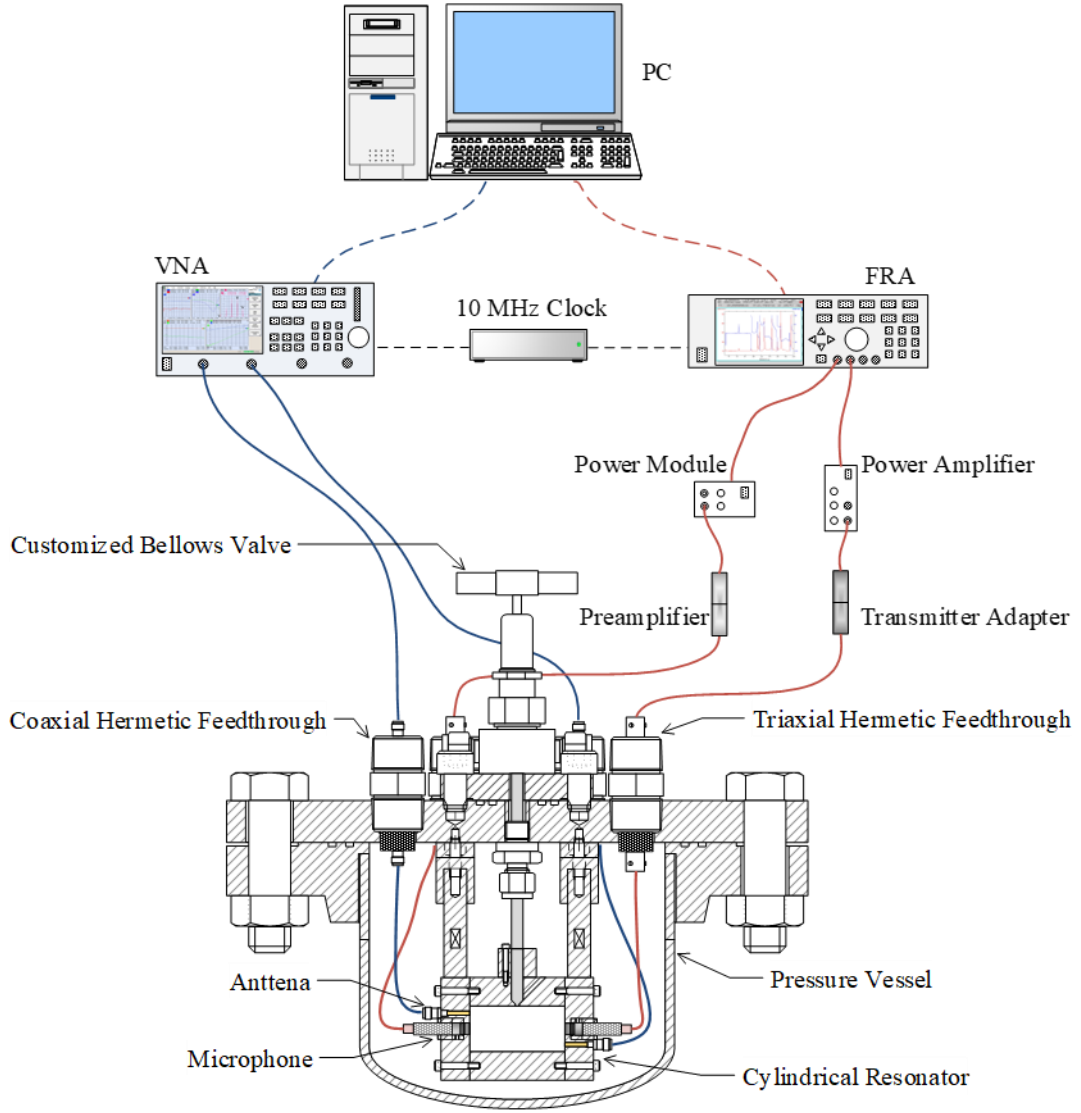


Figure 3.1-1 Cylindrical acoustic-microwave resonator for measuring the speed of sound and density in the gas phase (Kano, 2021)

気相域の音速は，式(3.1-2)に示すような音響ベリアル式で表すことができる(Kano, 2023a).

$$w^2 = \frac{RT\gamma^0}{M} \left\{ 1 + B_a \left( \frac{p}{RT} \right) + (C_a - B_\rho B_a) \left( \frac{p}{RT} \right)^2 + \dots \right\} \quad (3.1-2)$$

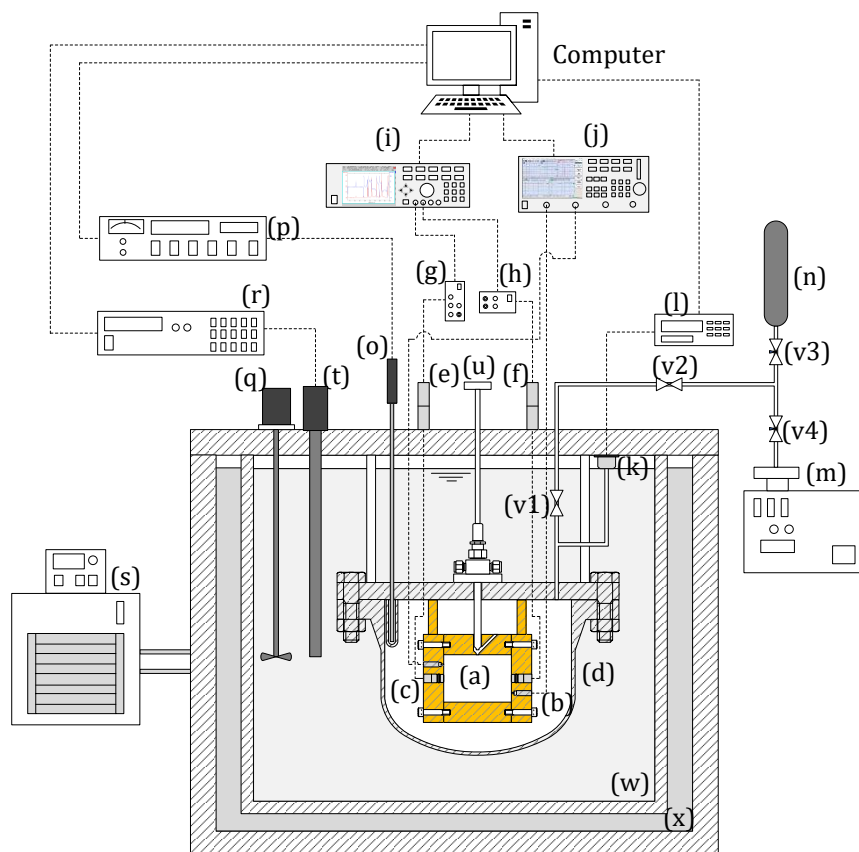
ここで， $R$ は気体定数， $T$ は流体の温度， $\gamma^0$ は理想気体状態の比熱比， $M$ はモル質量， $B_a$ は第2音響ベリアル係数， $C_a$ は第3音響ベリアル係数， $B_\rho$ は第2密度ベリアル係数をそれぞれ示す．式(3.1-2)を圧力ゼロの理想気体状態に外挿することにより，式(3.1-3)に示すように気相域の音速測定から理想気体状態の定圧比熱 $c_p^0$ を導出することができる．

$$\lim_{p \rightarrow 0} w^2 = \frac{RT\gamma^0}{M} = \frac{RTc_p^0}{M(c_p^0 - R)} \quad (3.1-3)$$

$c_p^0$ は状態方程式における理想気体項の評価に必要となる基礎物性であり，高精度な状態方程式の開発の

ために極めて重要な物性値情報となる。

一方で、気相域の密度測定は Figure 3.1-1 に示した円筒型共鳴器におけるマイクロ波共振周波数の測定により、サンプル気体の誘電率から導出することができる。マイクロ波共振は円筒キャビティ両端に取り付けられた 2 つのアンテナを用いて計測する。アンテナは銅製セミリジッド同軸ケーブルの端面を平坦に切断して製作し、キャビティ内面と端面がフラットになるように取り付けられている。アンテナと銅製セミリジッド同軸ケーブルを接続し、ハーメチックフィードスルーを通じて圧力容器外にある室温雰囲気下の機器類と接続している。マイクロ波共振はベクトルネットワークアナライザ (VNA) を用いて計測し、円筒型共鳴器内におけるマイクロ波の伝送特性 (S パラメータ) を計測して共振周波数特性を得ることができる。



(a) acoustic-microwave resonator, (b) microwave antennas, (c) acoustic transducer, (d) pressure vessel, (e) acoustic emitter preamplifier, (f) acoustic receiver preamplifier, (g) acoustic emitter amplifier, (h) acoustic receiver amplifier, (i) acoustic resonance frequency analyzer, (j) microwave resonance frequency analyzer, (k) pressure sensor, (l) pressure monitor, (m) evacuating device, (n) sample cylinder, (o) standard platinum resistance thermometer, (p) AC resistance bridge, (q) centrifugal type stirrer, (r) DC power supply, (s) external refrigerated circulator, (t) sheath heater, (u) sample admission valve, (v1-4) valves, (w) main thermostatic bath, (x) outer thermostatic layer

Figure 3.1-2 Schematic of the experimental setup for measuring the speed of sound and density in the gas phase using the cylindrical acoustic-microwave resonator (Kano, 2023b)

円筒型共鳴器における TM モード (Transverse Magnetic Mode) のマイクロ波共振周波数  $f_{em}$  とサンプル気体の比誘電率  $\epsilon_r$  は、式(3.1-4)の関係式で表される (Kano, 2020)。

$$f_{\text{em}} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\varepsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{\varphi_{pq}}{r}\right)^2 + \left(\frac{\pi s}{L}\right)^2} - \Delta f_{\text{em}} \quad (3.1-4)$$

ここで、 $c$ は真空中の光速、 $\varphi_{pq}$ はマイクロ波共振モードの固有値、 $s$ はマイクロ波共振モード次数、 $\Delta f_{\text{em}}$ は摂動理論に基づくマイクロ波共振周波数の補正項をそれぞれ示す、式(3.1-4)より、共鳴器内が真空中とサンプル気体中におけるマイクロ波共振周波数の比をとることで、サンプルの誘電率は式(3.1-5)から求めることができる。

$$\varepsilon_r = \left[ \frac{(1 + \chi p)(f_{\text{em}}^{\text{vac}} + \Delta f_{\text{em}}^{\text{vac}})}{(1 + 2\chi p)(f_{\text{em}}^{\text{gas}} + \Delta f_{\text{em}}^{\text{gas}})} \right]^2 \quad (3.1-5)$$

ここで、肩文字の“vac”および“gas”は、それぞれ真空中およびサンプル気体中における値を示す。本装置による気相域の誘電率測定の拡張不確かさは約 0.02 %であり、気相域の誘電率がよく知られているアルゴンの測定結果からも測定の妥当性が確認されている。

さらに、共鳴器内が真空中において異なる 2 つのマイクロ波共振モードの共振周波数を測定することで、音速測定で必要となる式(3.1-1)における円筒キャビティ長さ $L_0$ を式(3.1-6)から求めることができる。

$$L_0 = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{s_2^2 - s_1^2}{(f_{\text{em},s_2}^{\text{vac}} + \Delta f_{\text{em},s_2}^{\text{vac}})^2 - (f_{\text{em},s_1}^{\text{vac}} + \Delta f_{\text{em},s_1}^{\text{vac}})^2}} \quad (3.1-6)$$

ここで、 $s_1$ および $s_2$ は、 $s_1 < s_2$ の関係となる異なる共振モード次数を示す。このように、共鳴器内が真空中におけるマイクロ波共振周波数の測定により、測定温度における円筒キャビティ寸法を真空中の光速(299 792 485 m s<sup>-1</sup>)に基づいて求めている。

一般に密度が小さい気相域における誘電率は、式(3.1-7)に示す Clausius-Mossotti の式で表すことができる。

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0} \quad (3.1-7)$$

ここで、 $M$ はモル質量、 $N_A$ はアボガドロ定数、 $\alpha$ は分極率、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率をそれぞれ示す。気相域の誘電率は式(3.1-8)に示す誘電ビリアル式で表すことができる (Kano, 2023a)。

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{RT}{p} = A_\varepsilon^0 + (B_\varepsilon - B_\rho A_\varepsilon^0) \left( \frac{p}{RT} \right) + (C_\varepsilon - A_\varepsilon^0 C_\rho + 2A_\varepsilon^0 B_\rho^2 - 2B_\varepsilon B_\rho) \left( \frac{p}{RT} \right)^2 + \dots \quad (3.1-8)$$

ここで、 $A_\varepsilon^0$ は理想気体状態のモル分極、 $B_\varepsilon$ は第 2 誘電ビリアル係数、 $C_\varepsilon$ は第 3 誘電ビリアル係数、 $C_\rho$ は第 3 密度ビリアル係数をそれぞれ示す。式(3.1-8)を圧力ゼロの理想気体状態に外挿することにより、式(3.1-9)に示すように気相域の誘電率測定から Debye の式に基づいて双極子モーメント $\mu$ や分子分極率 $\alpha_m$ を導出することができる。

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{RT}{p} \right) = A_\varepsilon^0 = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left( \alpha_m + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (3.1-9)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数を示す。

また、測定した気相域の誘電率データを式(3.1-8)にフィッティングして得られる $A_\varepsilon^0$ 、 $B_\varepsilon$ 、 $C_\varepsilon$ ..., の値を用いて、気相域の密度を式(3.1-10)から導出することができる (Kano, 2021)。

$$\rho = \frac{(\varepsilon_r - 1)}{A_\varepsilon^0(\varepsilon_r + 2)} - \frac{B_\varepsilon}{A_\varepsilon^0} \left[ \frac{(\varepsilon_r - 1)}{A_\varepsilon^0(\varepsilon_r + 2)} \right]^2 + \frac{2B_\varepsilon^2 - A_\varepsilon^0 C_\varepsilon}{A_\varepsilon^{0^2}} \left[ \frac{(\varepsilon_r - 1)}{A_\varepsilon^0(\varepsilon_r + 2)} \right]^3 + \dots \quad (3.1-10)$$

本装置による気相域の密度測定の拡張不確かさは約 1 %であり，気相域の密度値がよく知られているアルゴンの測定結果からも測定の妥当性が確認されている (Kano and Kuramoto, 2021).

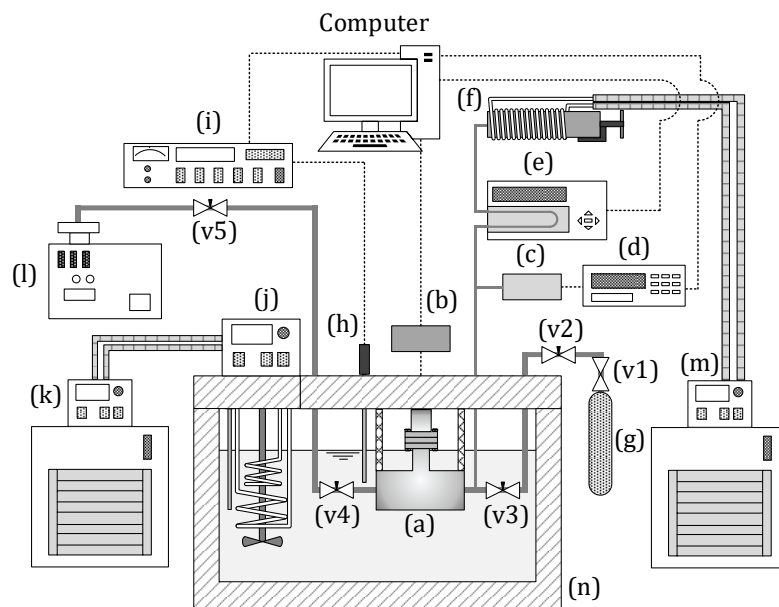
## 3.2 液相域における音速・密度測定方法

産業技術総合研究所工学計測標準研究部門において開発した液相域の音速・密度測定装置の概略図を Figure 3.2-1 に示す(西橋ら, 2024). 液相域の音速測定には, Figure 3.2-2 に示すような超音波パルス伝搬式音速センサ (Anton Paar 社製 L-Sonic 6100) を使用している. サンプル液体中にある圧電素子間で約 4 MHz の超音波パルスを送受信し, パルスが素子間を伝搬する時間 $t$ の測定から式(3.2-1)より音速が求められる.

$$w = \frac{D_0(1 + \alpha T)(1 + \beta p)}{t - C_0(1 + C_1 T + C_2 T^2)} \quad (3.2-1)$$

式(3.2-1)の分子項は超音波パルスの伝搬距離に相当し,  $D_0$ は代表温度での素子間距離,  $\alpha$ は温度補償係数,  $\beta$ は圧力補償係数をそれぞれ示す. また式(3.2-1)の分母項は超音波パルスの伝搬時間に相当し,  $C_0$ から  $C_2$ は温度による遅延時間補償係数を示す. 本装置では, 液相域の音速値が精度良く知られている純水 (Wagner and Pruss, 2002) および R1336mzz(Z) (McLinden and Akasaka, 2020) を参照流体として測定し, 音速センサの校正を行った. 温度範囲—10 °Cから 70 °C, 圧力 7 MPa までの範囲で参照流体の音速を測定し, 音速参照値に基づいて式(3.2-1)の各パラメータを最小二乗法で決定した. 決定したパラメータを用いた式(3.2-1)の音速校正式は, 参照流体の音速を平均絶対偏差 0.015 %で再現している.

音速センサは液体恒温槽内において温度変動 $\pm 5$  mK 以内で精密温調される. 温度測定に使用した白金抵抗温度計ならびに温度測定器は, 事前に ITS-90 に準拠して校正された標準白金抵抗温度計と比較校正を行っている. ピストン式ハンドポンプにより装置系内の体積を変動させることでサンプル圧力を調整し, 恒温槽外に設置された水晶発振式圧力センサを用いて圧力を測定した. 温度および圧力測定の標準不確かさは, それぞれ 10 mK および 0.6 kPa と見積もられる. 本装置による液相域の音速測定の拡張不確かさは約 0.17 %であり, 液相域の音速値がよく知られている R1234yf の測定結果からも測定の妥当性が確認されている(西橋ら, 2024).



(a) ultrasonic pulse time-of-flight sensor, (b) ultrasonic sensor controller, (c) pressure transducer, (d) pressure display, (e) oscillation U-tube densimeter, (f) hand piston pump, (g) sample cylinder, (h) platinum resistance thermometer, (i) temperature display, (j) temperature control unit, (k) cooling circulator for thermostat, (l) vacuum pump, (m) , heating-cooling circulator for piston pump, (n) liquid thermostat, (v1-v5) valves

Figure 3.2-1 Schematic of the experimental setup for measuring the speed of sound and density in the liquid phase using ultrasonic-pulse and oscillating U-tube sensors (西橋ら, 2024)

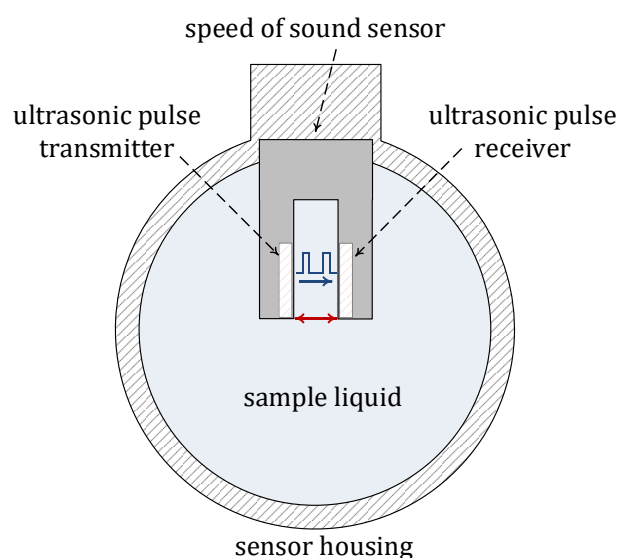


Figure 3.2-2 Cross section view of the ultrasonic-pulse sensor for measuring the speed of sound in liquids (西橋ら, 2024)

液相域の密度測定には、耐圧仕様の振動式密度計 (Anton Paar 社製 DMA HP) を使用している。Figure 3.2-1 に示すように、恒温槽外に設置した振動式密度計を恒温槽内にある音速センサの配管系統に連結し、液体サンプルの音速・密度の同時測定を実現している。振動式密度計にはペルチェシステムによる温調機構が備わっており、音速センサと同じ温度に精密温調が可能である。温度測定には、事前に国際温度目盛り (ITS-90) に準拠して校正された細管型標準白金抵抗温度計を振動式密度計のウェル内に挿入して測定している。振動式密度計の U 字管内にサンプル液体を封入した状態の振動周期 $\tau$ の測定から、サンプル液体の密度は式(3.2-2)より求められる。

$$\rho = (E_0 + E_1 T + E_2 T^2)(F_0 + F_1 p)(\tau^2 - \tau_0^2) \quad (3.2-2)$$

ここで、 $E_0$ から $E_2$ 、および $F_0$ から $F_1$ はそれぞれ振動周期と密度の関係を表す温度および圧力についての装置定数、 $\tau_0$ は U 字管内が真空状態の振動周期を示す。装置定数は、液相域の密度値が精度良く知られている純水および R1336mzz(Z)を参照流体として測定し、振動式密度計の校正を行った。温度範囲—10 °C から 70 °C、圧力 7 MPa までの範囲で参照流体の密度を測定し、密度参照値に基づいて式(3.2-2)の各パラメータを最小二乗法で決定した。決定したパラメータを用いた式(3.2-2)の密度校正式は、参照流体の密度を平均絶対偏差 0.029 %で再現しており、液相域の密度測定の拡張不確かさは約 0.08 %と見積もられる。

このように、開発した液相域音速・密度測定装置を用いて、冷媒サンプルの液相域における音速と密度を等しい温度・圧力条件で同時計測することができる。得られた音速・密度データから式(3.2-3)の熱力学関係式に基づき断熱圧縮率 $\kappa_s$ を求めることができるため、次世代冷媒の物性評価に有用な情報を取得することができる。

$$w^2 = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \frac{1}{\rho \kappa_s} \quad (3.2-3)$$

### 3.3 低 GWP 混合冷媒の音速・密度測定結果

3.1 で述べた気体音速・密度測定装置、ならびに 3.2 で述べた液体音速・密度測定装置を用いて、HFO1123 や R1132(E)を主成分とする 2 成分系または 3 成分系の混合冷媒の測定を実施した。これまでに測定した冷媒のリストを Table 3.3-1 にまとめる。また、各冷媒の音速・密度の測定結果を Figure 3.3-1 から Figure 3.3-10 にまとめる。

Table 3.3-1 List of the measured refrigerants

| Refrigerants                          | Number of data                | Temperature range | Pressure range      |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------|
| R1132(E)                              | 42 (speed of sound in gas)    | 253 K – 343 K     | 100 kPa – 1030 kPa  |
|                                       | 42 (density in gas)           | 253 K – 343 K     | 100 kPa – 1030 kPa  |
|                                       | 72 (speed of sound in liquid) | 263 K – 343 K     | 1000 kPa – 7000 kPa |
|                                       | 64 (density in liquid)        | 265 K – 315 K     | 1000 kPa – 7000 kPa |
| R1132(E)/R1234yf<br>(22.7/77.3 mass%) | 17 (speed of sound in gas)    | 273 K – 313 K     | 130 kPa – 850 kPa   |
|                                       | 17 (density in gas)           | 273 K – 313 K     | 130 kPa – 850 kPa   |
| R1132(E)/R1234yf<br>(31.8/68.2 mass%) | 17 (speed of sound in gas)    | 273 K – 313 K     | 130 kPa – 960 kPa   |
|                                       | 17 (density in gas)           | 273 K – 313 K     | 130 kPa – 960 kPa   |
| R1132(E)/R1234yf<br>(23.5/76.5 mass%) | 91 (speed of sound in liquid) | 268 K – 343 K     | 1000 kPa – 7000 kPa |
|                                       | 35 (density in liquid)        | 268 K – 343 K     | 1000 kPa – 7000 kPa |
| R1132(E)/R1234yf<br>(29.0/71.0 mass%) | 51 (speed of sound in liquid) | 273 K – 353 K     | 1000 kPa – 7000 kPa |
|                                       | 49 (density in liquid)        | 273 K – 353 K     | 1000 kPa – 7000 kPa |

|                                                |                                                         |                                |                                            |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|
| HFO1123/R1234yf<br>(50.0/50.0 mass%)           | 19 (speed of sound in gas)<br>19 (density in gas)       | 273 K – 313 K<br>273 K – 313 K | 110 kPa – 980 kPa<br>110 kPa – 980 kPa     |
| HFO1123/R1234yf<br>(75.0/25.0 mass%)           | 20 (speed of sound in gas)<br>20 (density in gas)       | 273 K – 313 K<br>273 K – 313 K | 130 kPa – 1070 kPa<br>130 kPa – 1070 kPa   |
| R1132(E)/R1234yf/R32<br>(21.6/27.1/51.3 mass%) | 29 (speed of sound in liquid)<br>29 (density in liquid) | 293 K – 343 K<br>293 K – 343 K | 1000 kPa – 7000 kPa<br>1000 kPa – 7000 kPa |
| HFO1123/R1234yf/R32<br>(19.0/26.0/55.0 mass%)  | 18 (speed of sound in gas)<br>18 (density in gas)       | 273 K – 313 K<br>273 K – 313 K | 170 kPa – 1450 kPa<br>170 kPa – 1450 kPa   |

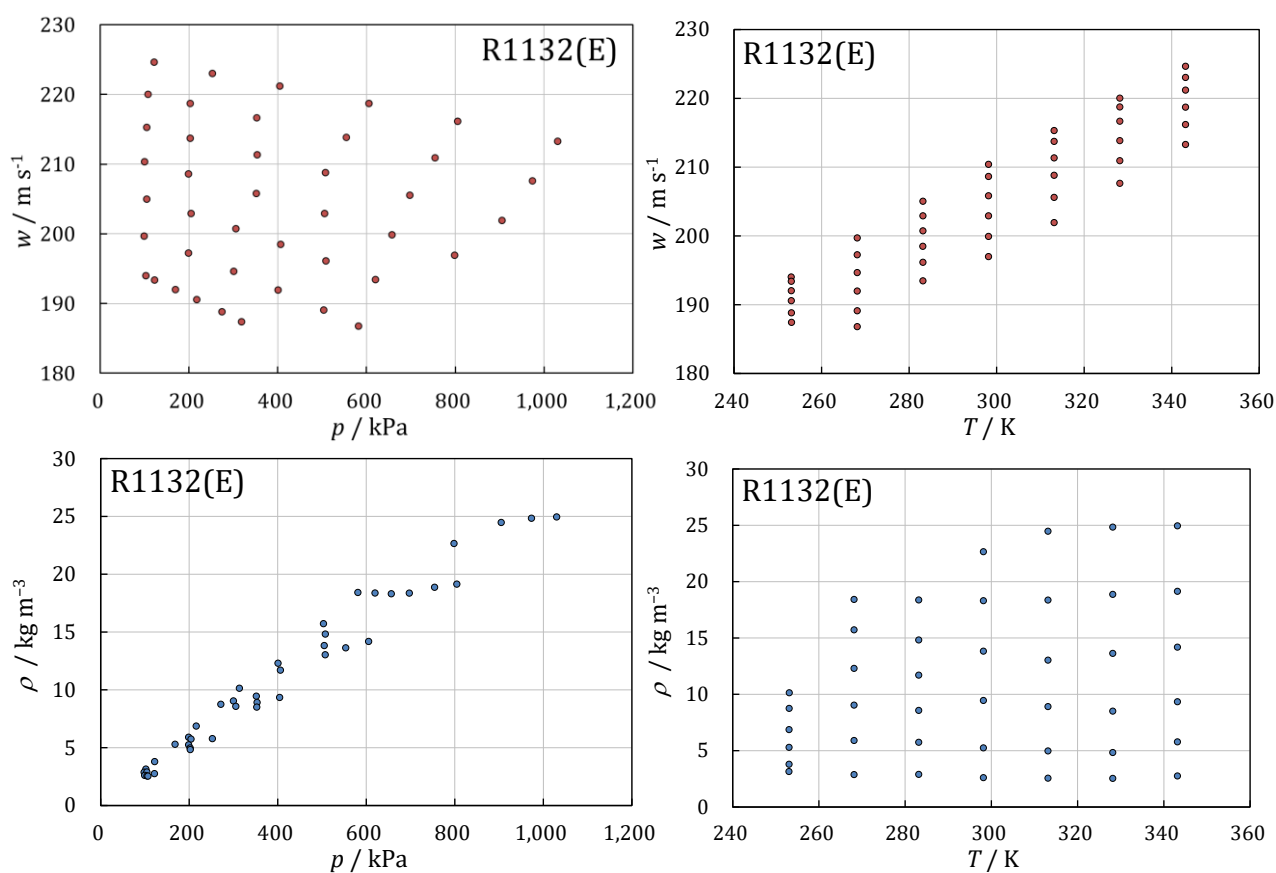


Figure 3.3-1 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1132(E) in the gas phase

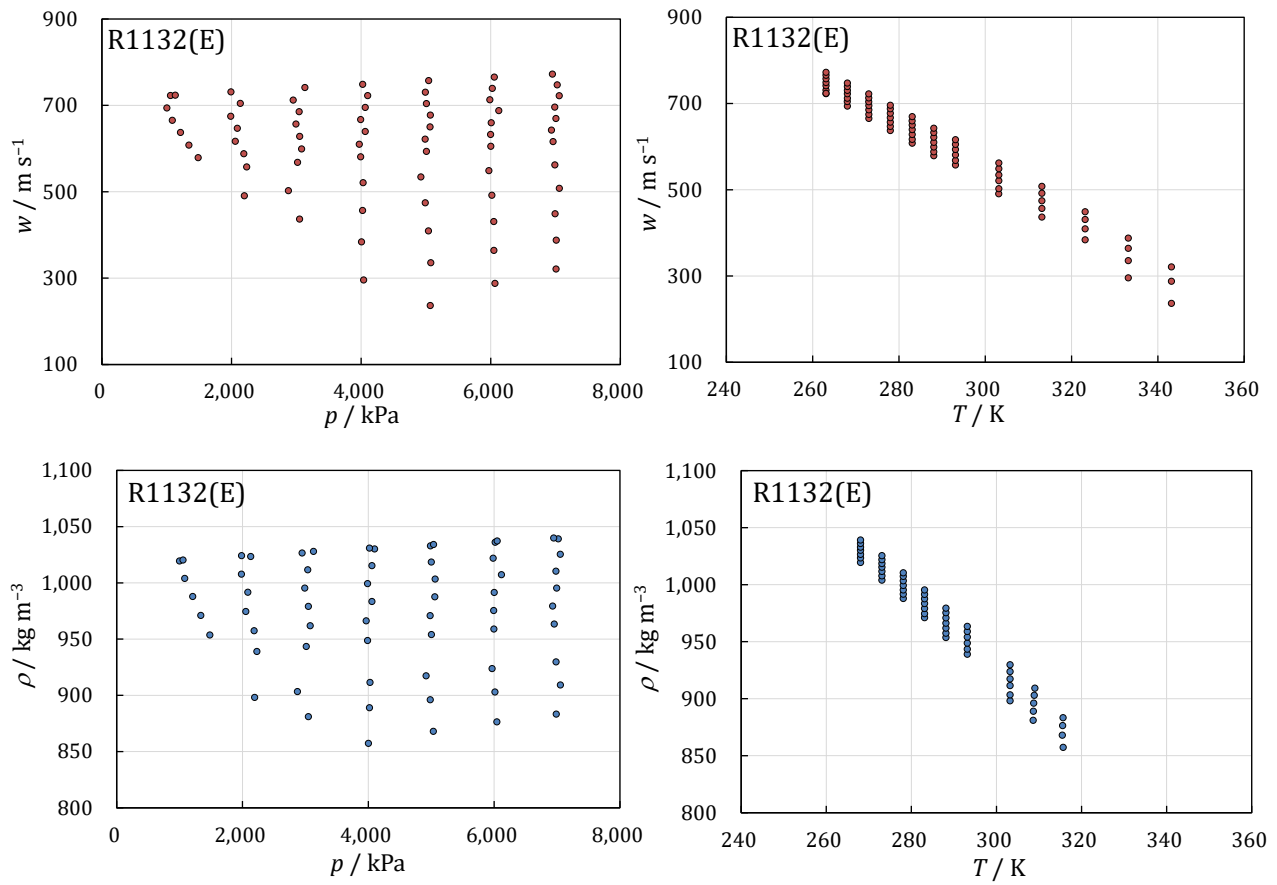


Figure 3.3-2 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1132(E) in the liquid phase

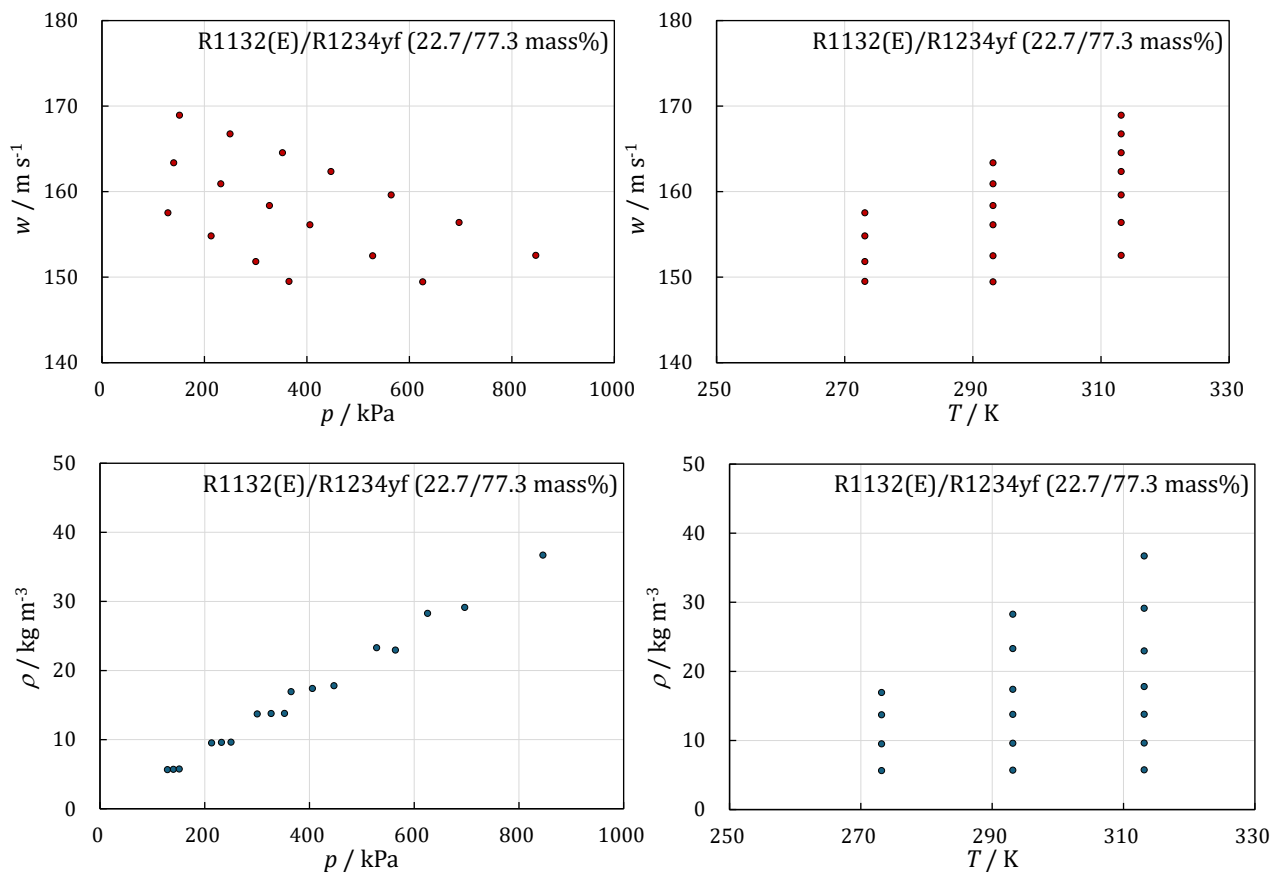


Figure 3.3-3 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1132(E)/R1234yf with 0.227/0.773 mass ratio in the gas phase

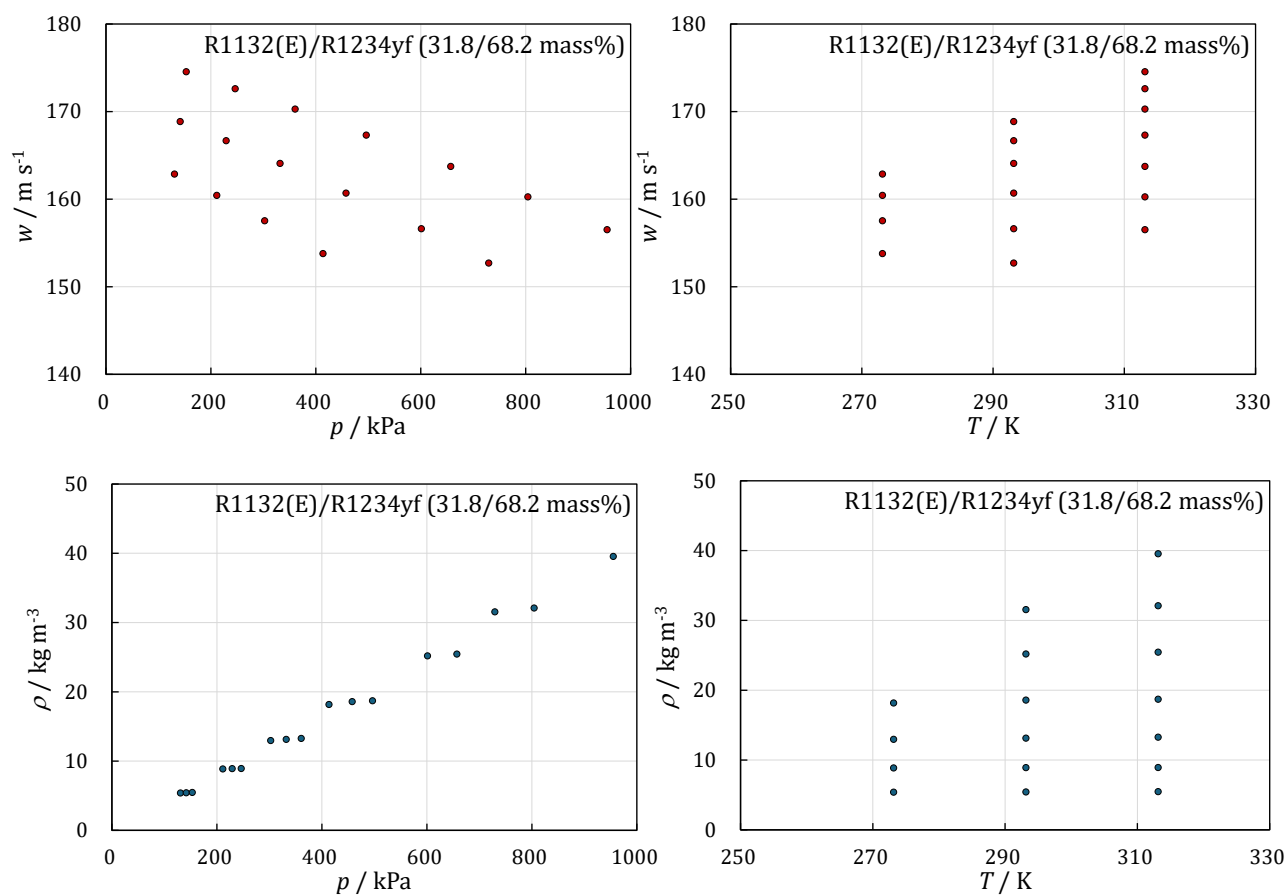


Figure 3.3-4 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1132(E)/R1234yf with 0.318/0.682 mass ratio in the gas phase

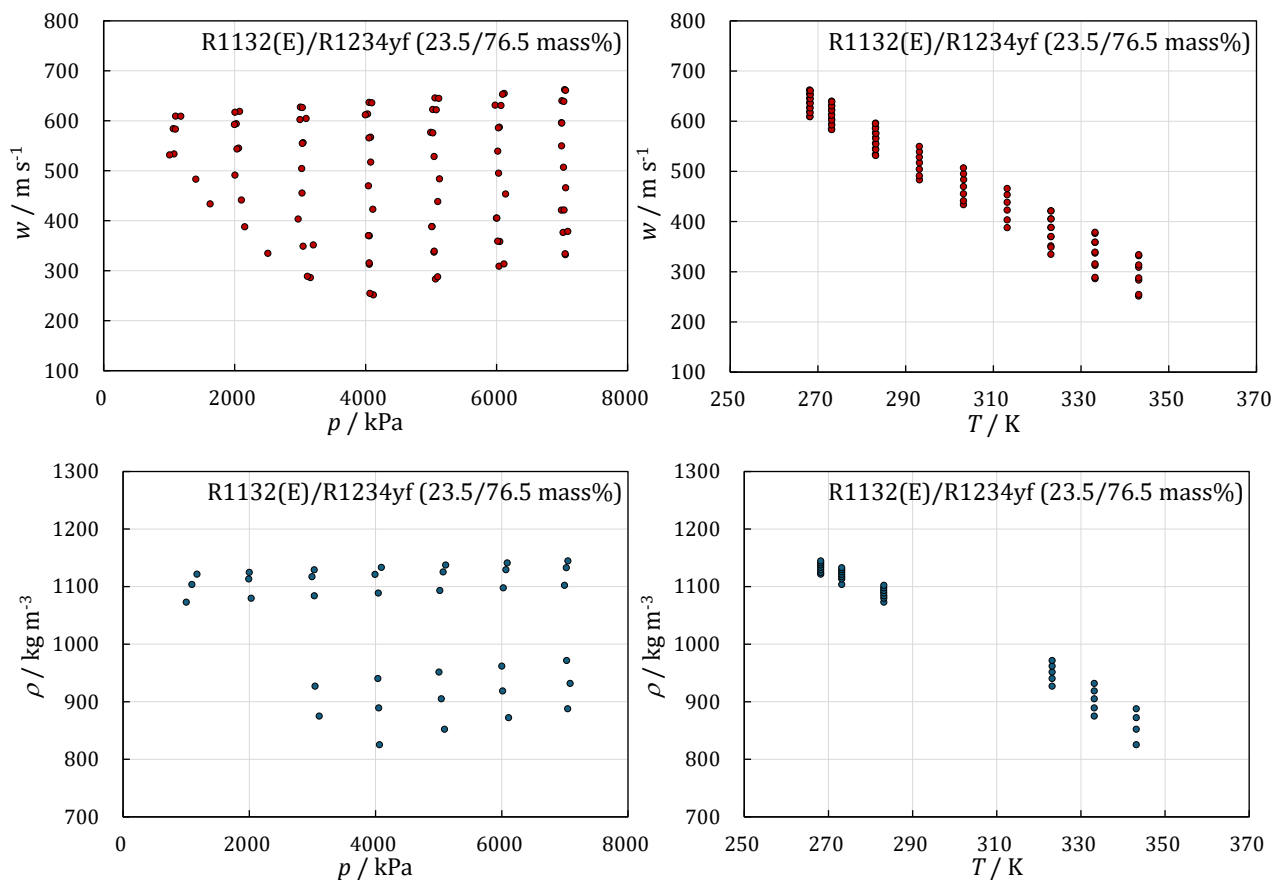


Figure 3.3-5 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1132(E)/R1234yf with 0.235/0.765 mass ratio in the liquid phase

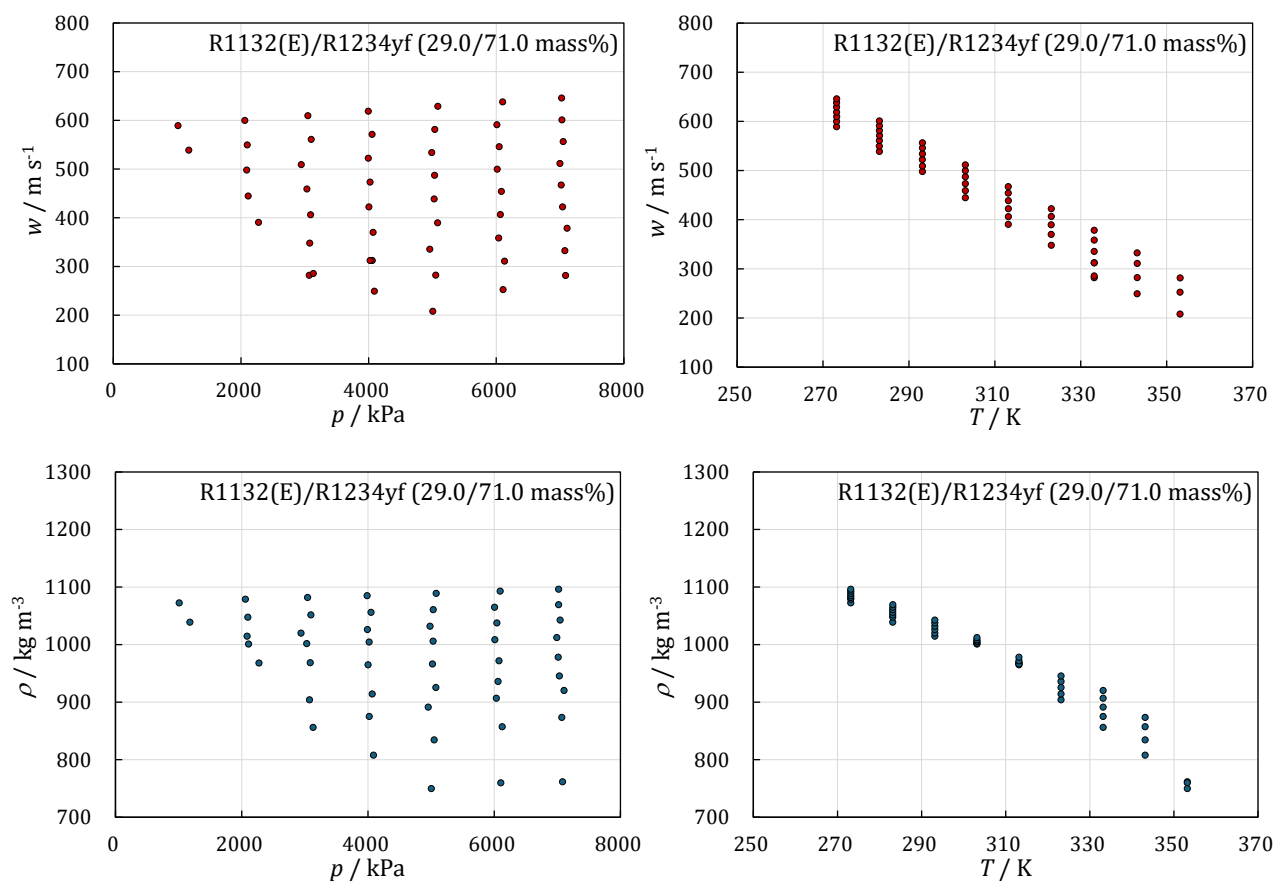


Figure 3.3-6 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1132(E)/R1234yf with 0.290/0.710 mass ratio in the liquid phase

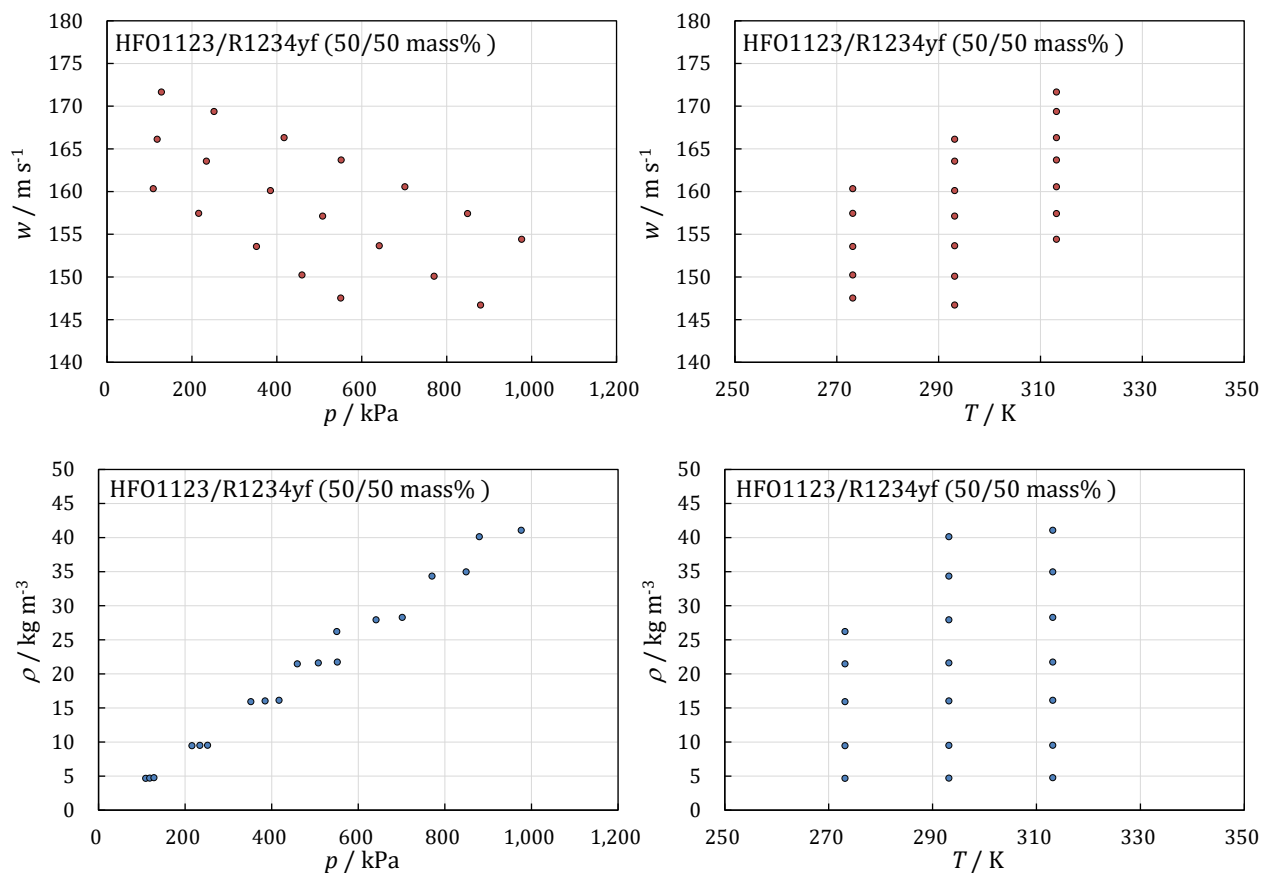


Figure 3.3-7 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of HFO1123/R1234yf with 0.500/0.500 mass ratio in the gas phase

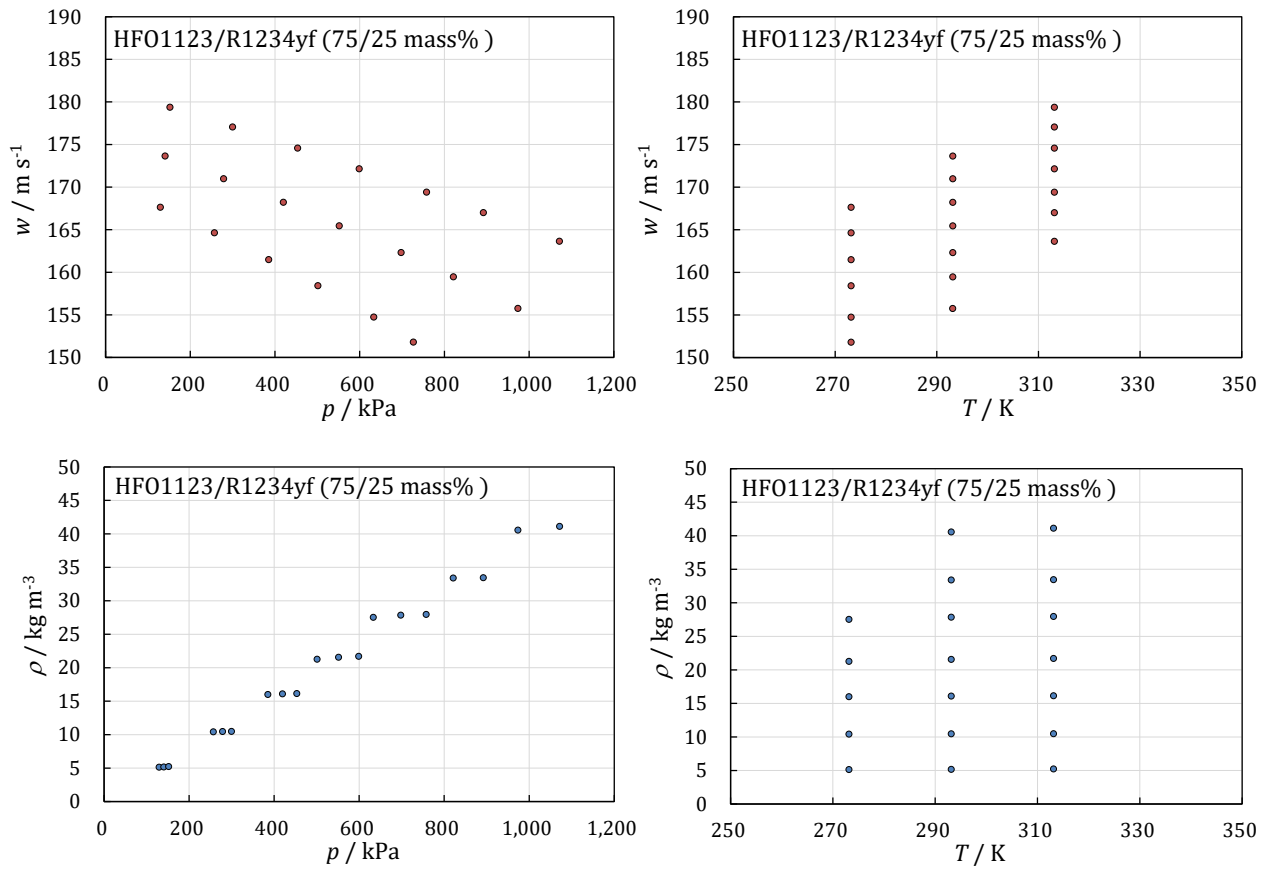


Figure 3.3-8 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of HFO1123/R1234yf with 0.750/0.250 mass ratio in the gas phase

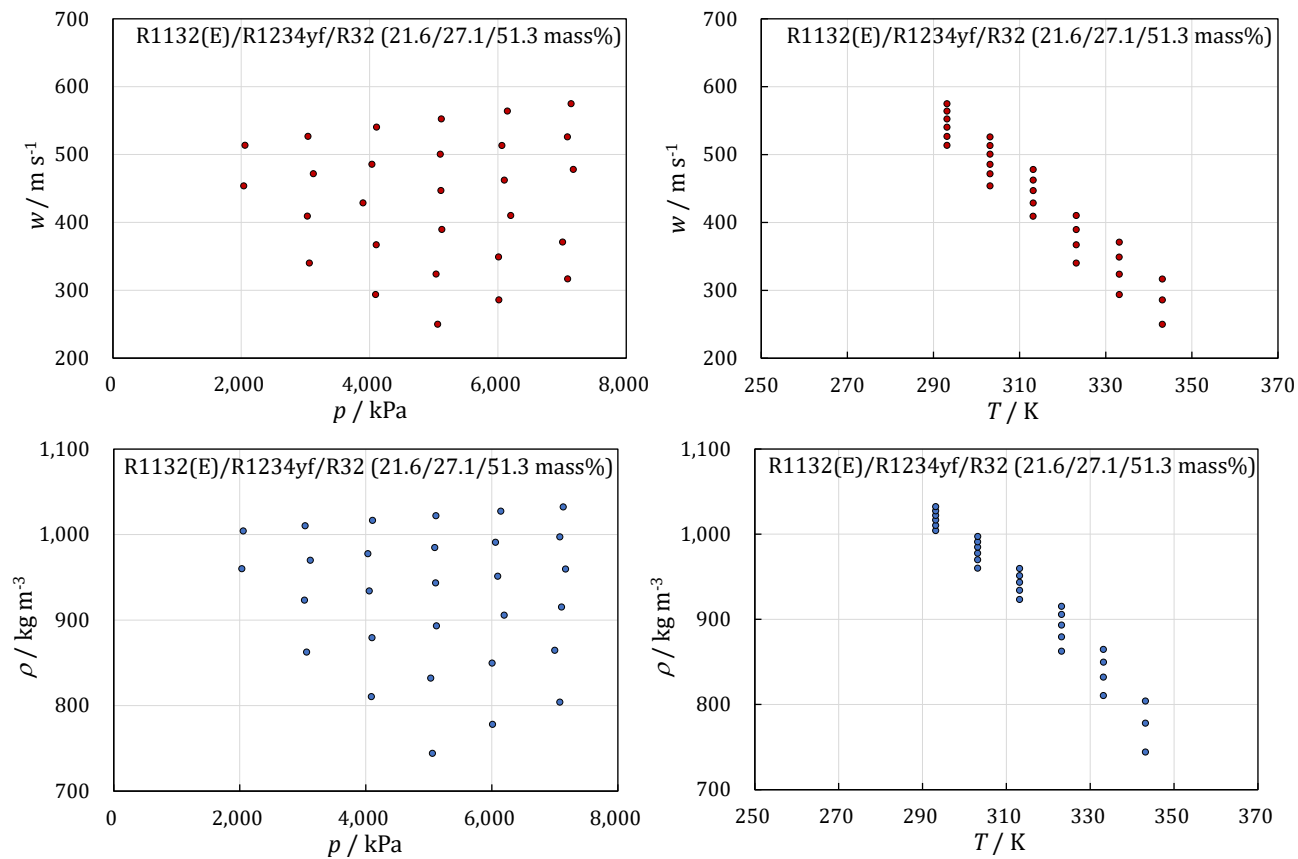


Figure 3.3-9 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1132(E)/R1234yf/R32 with 0.216/0.271/0.513 mass ratio in the liquid phase

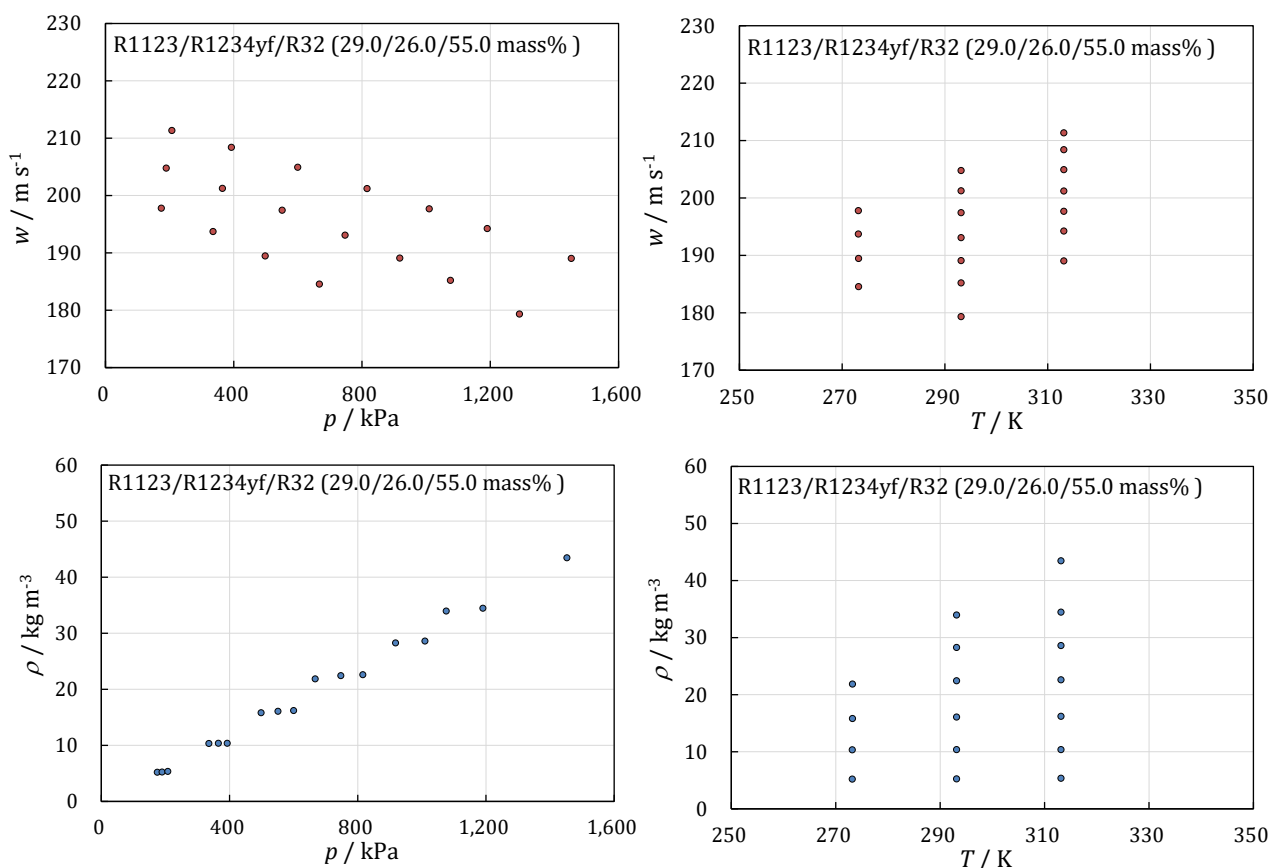


Figure 3.3-10 Measurement results for the speed of sound (upper diagrams) and density (lower diagrams) of R1123/R1234yf/R32 with 0.290/0.260/0.550 mass ratio in the gas phase

### 【参考文献】

- 西橋奏子, 狩野祐也, 粥川洋平, 倉本直樹, 2024, 低 GWP 冷媒の物性評価へ向けた液相域音速測定装置の開発, 日本冷凍空調学会論文集, **41**, pp.377–385.
- Kano, Y., 2020, Thermophysical properties of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-methoxypropane (HFE-356mmz) in the vapor phase measured by using an acoustic-microwave resonance technique, *Energies*, **13**, 5525, pp.1–16.
- Kano, Y., 2021, Multi-property evaluation for a gas sample based on the acoustic and electromagnetic resonances measurement in a cylindrical cavity, *J. Chem. Thermodynamics*, **159**, 106448, pp.1–13.
- Kano, Y., 2023a, Thermophysical properties evaluation for a polar fluid on the basis of the experimentally determined heat capacity and dipole moment in the ideal gas states, *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **148**, pp.5573–5587.
- Kano, Y., 2023b, Entropy, heat capacity, and thermal conductivity of trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene [R1336mzz(E)] derived from the gaseous sound speed measurement, *J. Chem. Eng. Data*, **68**, pp.574–585.
- Kano, Y., Kayukawa, Y., Fujita, Y., 2020, Dipole moment and heat capacity in the ideal gas state derived from relative permittivity and speed of sound measurements for HFO-1123 and HCFO-1224yd(Z), *Int. J. Refrigeration*, **118**, pp.354–364.
- Kano, Y., Kuramoto, N., 2021, Gaseous density calculation by means of relative permittivity measurement, *Measurement: Sensors*, **18**, 100111, pp.1–4.
- McLinden, M.O., Akasaka, R., 2020, Thermodynamic properties of cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobutene [R-1336mzz(Z)]: Vapor pressure, ( $p$ ,  $r$ ,  $T$ ) behavior, and speed of sound measurements and equation of state, *J. Chem. Eng. Data*, **65**, pp.4201–4214.
- Wagner, W., Pruss, A., 2002, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, pp.387–535.

## 4. 低 GWP 混合冷媒の状態方程式及び混合モデルの開発（九州産業大学）

### 4.1 低 GWP 純冷媒に対するヘルムホルツ型状態方程式

#### 4.1.1 概要

蒸気動力サイクルおよび冷凍サイクルのシステム評価や、熱交換器、圧縮機、配管等の構成機器の設計においては、作動媒体の熱力学的状態量、すなわち飽和状態量、圧力-体積-温度関係 ( $(p, \rho, T)$  関係)、エンタルピー、比熱、音速等をさまざまな独立変数の組み合わせに対して機械的に計算しなければならない。高度に最適化されたシステムを構築するためには、作動媒体の状態量を実測値と同程度の不確かさで計算できるような状態方程式が求められる。さらに、熱力学的な一貫性や導関数の連続性が保証されるために、単一の関数で気液両相の状態曲面を表現できることが望ましい。

ヘルムホルツ型状態方程式（以下「ヘルムホルツ式」と略す）はこのような要求を満たす状態方程式の形式の一つであり、対応状態原理をその理論の基礎としている。蒸気工学や冷凍空調工学など、飽和蒸気圧、密度、比熱等の厳密な値が要求される分野では、標準的な状態方程式の形式として広く受け入れられており、ISO17584（冷媒物性）(ISO, 2022)のような国際規格や熱物性データベース REFPROP（Lemmon et al., 2018）にも採用されている。

本研究課題の最終的な目的は R-1132(E)を含む低 GWP 混合冷媒の混合モデル開発であるが、混合パラメータの最適化は純成分状態方程式の再現性に強く依存するため、まず R-1132(E)純冷媒に対し、既存の実測値を良好に再現できる状態方程式の開発を行った。本研究課題で用いた R-1132(E)の基本定数を Table 4.1-1 に示す。

Table 4.1-1 Fundamental constants and other characteristic properties of R-1132(E)

| Property                         | Value                                        | Reference                |
|----------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------|
| CAS number                       | 1630-78-0                                    |                          |
| Chemical formula                 | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> |                          |
| Molar mass                       | 64.035 g·mol <sup>-1</sup>                   |                          |
| Critical temperature             | 348.82 K                                     | Sakoda et al. (2022)     |
| Critical pressure                | 5.1737 MPa                                   | This work                |
| Critical density                 | 6.793 mol·dm <sup>-3</sup>                   | This work                |
| Triple-point temperature         | 184.9 K                                      | Tomassetti et al. (2022) |
| Normal boiling point temperature | 220.51 K                                     | This work                |
| Acentric factor                  | 0.245                                        | This work                |

#### 4.1.2 状態方程式の関数形

一般に、ヘルムホルツ式は温度 $T$ および比体積 $v$ （もしくは密度 $\rho$ ）を独立変数とし、ヘルムホルツ自由エネルギー $a$ を従属変数として次式のように表現される。

$$a = a(T, v) \quad (4.1-1)$$

この関数形は熱力学における 4 種類の基礎方程式（Fundamental equations）の一つであり、微分演算のみで単相状態における全ての熱力学的状態量を導出することができる。この点がヘルムホルツ式の最大の利点と言える。例えば、圧力 $p$ および定容比熱 $c_v$ は次式のように表される。

$$p = -\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T \quad (4.1-2)$$

$$c_v = -\left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_v \quad (4.1-3)$$

ただし、このような一般関係式は各状態量間の関数関係の存在を示しているにすぎず、具体的な関数形が与えられない限り数値として状態量を得ることはできない．熱力学の一般関係式の頂点に位置する基礎方程式に妥当な関数形を与えることが状態方程式開発の目的である．

なお、ヘルムホルツ式を用いる場合であっても、飽和状態の決定においては、いわゆる **Maxwell criteria**（気液両相の温度、圧力およびギブス自由エネルギーが等しい）を満足するように反復計算が行われる（飽和状態量は数値的にしか求まらない）．

一般的なヘルムホルツ式の形式は式(4.1-1)であるが、実際の状態方程式の開発には次式のように無次元化された関数形が用いられている．独立変数として比体積よりも密度の方が好まれる傾向にある．

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \alpha(\tau, \delta) = \alpha^\circ(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta) \quad (4.1-4)$$

ここで、 $\tau$ および $\delta$ はそれぞれ無次元温度および無次元密度であり、 $\alpha^\circ$ および $\alpha^r$ はそれぞれ無次元ヘルムホルツ自由エネルギー $\alpha$ の理想気体部分および残留部分（実在流体と理想気体との差）である．一般に、温度および密度の無次元化パラメータには臨界温度および臨界密度が用いられる．臨界温度および臨界密度の値は飽和蒸気圧や密度の再現性に大きく影響するため、これらの値の選定は状態方程式の開発において非常に重要である．特に、臨界密度は正確な測定が難しいため文献値にもばらつきが見られる場合があり、最適な値の選定には注意を要する．

理想気体部分 $\alpha^\circ$ は個々の分子の並進、回転および振動に起因するヘルムホルツ自由エネルギーを表しており、次式を用いて理想気体の定圧比熱 $c_p^\circ(T)$ から導出することができる．

$$\alpha^\circ(\tau, \delta) = \frac{h_{\text{ref}}^\circ \tau}{RT_c} - \frac{s_{\text{ref}}^\circ}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^\circ}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^\circ}{\tau} d\tau \quad (4.1-5)$$

理想気体の定圧比熱 $c_p^\circ(T)$ は、量子化学計算から解析的に求める場合と、実験的に求めた気相音速の補外値から求める場合がある．また、Joback 法 (Joback and Reid, 1987)などの簡便な推算法が用いられる場合もある．いずれの方法も不確かさが比較的大きいため、これらの方法で決定した値を暫定値とし、実在流体としての音速や比熱の実測値が正確に再現されるように最終的に調整される．式(4.1-5)の $h_{\text{ref}}^\circ$ および $s_{\text{ref}}^\circ$ はそれぞれ任意の基準状態における比エンタルピーおよび比エントロピーの値である．基準状態は用途に応じて決められる．例えば、冷媒では 273.15 K における飽和液の比エンタルピーおよび比エントロピーがそれぞれ 200 kJ·kg<sup>-1</sup> および 1.0 kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> となるように $h_{\text{ref}}^\circ$ および $s_{\text{ref}}^\circ$ の値が定められる．このように、ヘルムホルツ式には基準状態における情報も含めることができる．

本研究課題では、Gaussian 09 D.01 による量子化学計算の結果と冷 A-2 で測定された $c_p^\circ$ の結果を用いて、R-1132(E)の $c_p^\circ$ を表現する次式を得た．

$$\frac{c_p^\circ}{R} = n_0^\circ + \sum_{i=1}^2 n_i^\circ \left(\frac{m_i^\circ}{T}\right)^2 \frac{\exp(m_i^\circ/T)}{[\exp(m_i^\circ/T) - 1]^2} \quad (4.1-6)$$

この式形は **Plank-Einstein form** と呼ばれており、広い温度範囲における $c_p^\circ$ の挙動を定性的に正しく表現することが可能である．なお、式(4.1-6)の最適化においては、 $c_p^\circ$ の再現性のみならず気相音速の再現性も考慮して係数および指数を決定した．式(4.1-6)の係数は文献 (Akasaka and Lemmon, 2024) に記載されている．

Figure 4.1-1 は、式(4.1-6)を用いた計算結果と冷 A-2 で実験的に得られた $c_p^\circ$ との比較である．計算結果と実験値との平均偏差は約 1%であり、これは実験値の拡張不確かさにほぼ等しい．

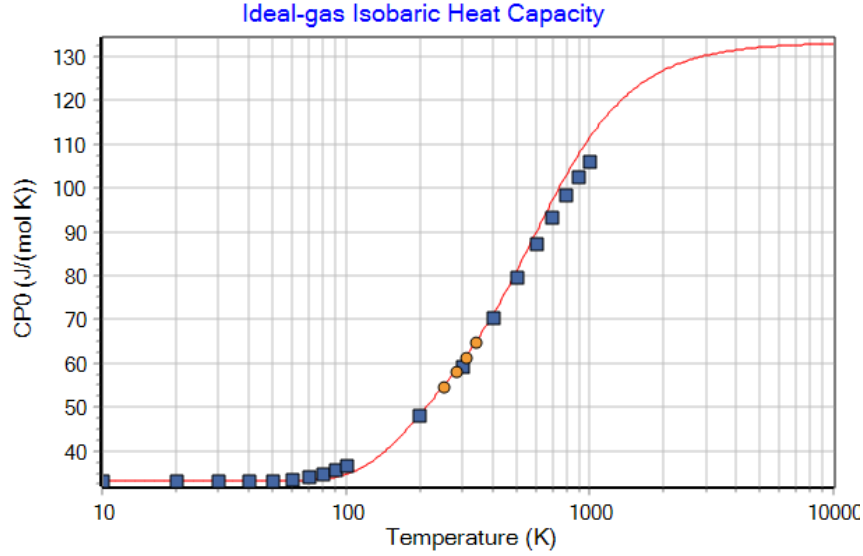


Figure 4.1-1 Ideal-gas isobaric heat capacity of R1132(E):

● Measured values in A-2, ■ Gaussian 09 D.01, — Eq. (4.1-6)

式(4.1-6)を式(4.1-5)に適用し、次式を得る。

$$\alpha^{\circ}(\tau, \delta) = \ln(\delta) + n_3^{\circ} + n_4^{\circ}\tau + (n_0^{\circ} - 1) \ln \tau + \sum_{i=1}^2 n_i^{\circ} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{m_i^{\circ}\tau}{T_c}\right) \right] \quad (4.1-7)$$

$n_3^{\circ}$ および $n_4^{\circ}$ の値も文献 (Akasaka and Lemmon, 2024) に与えられている。これらの値には、上述した基準状態における比エンタルピーおよび比エントロピーが厳密に再現されるように多くの有効数字が与えられている。

残留部分 $\alpha^r$ は分子間力に起因するヘルムホルツ自由エネルギーを包括的に表現する項であり、液相密度、蒸気圧、臨界点近傍の挙動などを支配する。現時点では、理論的な根拠に基づいて残留部分を正確に表現できる方法は確立しておらず、経験的に決められた関数形を実測値に合わせて最適化（フィッティング）することにより決定されている。つまり、複雑な分子間力の結果として外的に観察される巨視的状态量に基づいて関数形が最適化される。このようなアプローチは、分子動力学（MD）計算のように分子間ポテンシャルから相互作用を直接求める微視的手法とは本質的に異なる。

近年のヘルムホルツ式開発においては、残留部分の表現に次式のような関数形が用いられている。

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-g_i \delta^{e_i}) + \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp[-\eta_i (\delta - \epsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2] \quad (4.1-8)$$

右辺において最初の $\Sigma$ は多項式項（Polynomial terms）と呼ばれ、気体および高圧液体の状态量を表現するために用いられる。また、2番目の $\Sigma$ は指数項（Exponential terms）と呼ばれ、高圧気体および液体一般の状态量を表現するために用いられる。さらに、3番目の $\Sigma$ は Gaussian 項（Gaussian bell-shaped terms）と呼ばれ、臨界点近傍の状态量の急峻な変化を表現するために用いられる。このような関数形は完全に経験的なものであり、状态量の挙動に各項が果たす寄与の理論的な根拠は薄い。

残留部分の関数形の最適においては、飽和状态量、 $(p, \rho, T)$ 関係、比熱、音速、ビリアル係数等さまざまな状态量の実測値にフィッティングさせる手法が採られる（Multi-property Fitting）。ただし、state量の種類によって実測値の不確かさが大きく異なるため、フィッティングに用いる入力値には適切な重み付けを行う必要がある。

式(4.1-8)における指数や係数は完全に任意というわけではない。例えば、 $\delta$ の指数 $d_i$ は正の整数でなけれ

ばならない．これは，密度が無限小に近づくとき（すなわち理想気体状態に近づくとき），全てのビリアル係数（第 2，第 3，第 4，...）がいずれもゼロにならないという熱力学的拘束条件による．また， $\tau$  の指数 $t_i$ は実数が許されるものの，負の指数は低温域での状態方程式の挙動を不安定にさせる要因となるため最近では避けられる傾向にある．

本研究課題では，R-1132(E)に対する実験データが限られていることを前提として，類似冷媒に対する信頼性が高いヘルムホルツ式を初期関数形として，指数や係数の変更可能な範囲を限定することで各項間の相関（パラメータ間の強い依存性）を避けた点にある．具体的には，R-1234yf に対するヘルムホルツ式 (Lemmon and Akasaka, 2022) の残留部分を初期形として採用し，項数や密度指数は固定した上で，係数，温度指数および Gaussian 項のパラメータの変更範囲を一定の範囲に制限しながら最適化を行った．このような最適化は，限られた入力値であっても状態方程式の不安定化を回避し，外挿挙動の破綻を避けることができるという利点がある．

式(4.1-8)の関数形はあくまで経験的なものであるから，実測値のみを用いた最適化では状態曲面の曲率や外挿性に問題を生じる．そのため，ヘルムホルツ式の最適化においては，状態曲面の熱力学的健全性（熱力学的に正しい挙動が少なくとも定性的に再現されていること）を担保するための多くの拘束条件を付加した条件付き最適化が行われる．拘束条件は，いわゆる“Greater than and less than concepts”に基づいて評価される．すなわち，状態方程式がその条件を逸脱していれば，逸脱の度合いに応じたペナルティを与える．もし条件を満足していればペナルティはゼロである．このペナルティは実測値と計算値との偏差と同じように目的関数の残差平方和に加算される．ここで，拘束条件のペナルティは実測値の偏差よりも数桁大きくなるように重み付けしておく．このような操作により，熱力学的健全性を重視した最適化が行われ，健全性を満たさない実測値を排除できるとともに，物理的に正しくないデータ点へのオーバーフィッティングを避けることができる．本研究課題で考慮した拘束条件の例を以下に示す．

- $p - \rho$ 線図上の等温線の形状は，高密度側で単調増加し，極端な発散や不連続がないこと
- 第 2，第 3 および第 4 ビリアル係数は，理論的に予測される温度依存性（低温で負の無限大に発散し，高温で 0 に漸近）を示すこと
- 等容比熱や音速などヘルムホルツ自由エネルギーの高次導関数を含む誘導状態量が，臨界点付近や外挿域で不自然な挙動を示さないこと
- 相識別パラメータ (PIP) の等圧線および等温線が滑らかで，気液両相で値，傾き，曲率が合理的であること

このような拘束条件は，実験で検証されていない領域での信頼性を担保するためのものであり，後述するように，本研究課題で開発した R-1132(E)のヘルムホルツ式は広い温度および圧力の範囲で妥当な挙動を示す．

以上のような最適化の結果として得られた式(4.1-8)の係数および指数は，文献(Akasaka and Lemmon, 2024)に記載されている．

### 4.1.3 実測値との比較

R-1132(E)の入手可能な実測値を Table 4.1-2 に示す．これらは過去に冷 A-1 および冷 A-2 において得られたものである．同表には各実測値群に対するヘルムホルツ式からの平均相対偏差（AAD）を示した．ある実測値群  $X$  に対する AAD は次式で定義される．

$$\text{AAD}_X = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{calc}}}{X_{i,\text{exp}}} \right| \quad (4.1-9)$$

ここで， $N_{\text{exp}}$ はその実測値群に含まれるデータ点数であり， $X_{i,\text{exp}}$ および $X_{i,\text{calc}}$ はそれぞれ  $i$  番目のデータ

およびそれに対する計算値である． $(p, \rho, T)$ 関係については密度の偏差を示している．なお，R-1132(E)は条件によって不均化反応を起こし得ることが報告されているが，Goto et al. (2024)の報告に基づき，Table 4.1-2に示した実測値には反応の影響が実質的に含まれないと判断した．

Table 4.1-2 Available experimental data of R-1132(E)

| Author                                  | $N$ | $T/K$   | $p/\text{MPa}$ | AAD (%) |
|-----------------------------------------|-----|---------|----------------|---------|
| <i>Vapor pressure</i>                   |     |         |                |         |
| Perera et al. (2022)                    | 24  | 240-348 |                | 0.08    |
| <i>Saturated liquid density</i>         |     |         |                |         |
| Sakoda et al. (2022)                    | 6   | 317-348 |                | 0.83    |
| <i>Saturated vapor density</i>          |     |         |                |         |
| Sakoda et al. (2022)                    | 6   | 304-348 |                | 1.57    |
| <i><math>(p, \rho, T)</math> data</i>   |     |         |                |         |
| Sakoda et al. (2022) (liquid)           | 27  | 318-351 | 2.92-6.50      | 0.03    |
| Sakoda et al. (2022) (vapor)            | 28  | 310-400 | 1.97-6.40      | 0.17    |
| <i>Sound speed</i>                      |     |         |                |         |
| Kano (2022)                             | 24  | 253-343 | 0.10-1.03      | 0.04    |
| <i>Ideal-gas isobaric heat capacity</i> |     |         |                |         |
| Kano (2022)                             | 4   | 253-343 |                | 1.03    |

蒸気圧の実測値とヘルムホルツ式による計算値との相対偏差を Figure 4.1-2 に示す．蒸気圧の実測値は，240 K から臨界温度付近までのデータに対して平均偏差 0.08% で再現された．特に 275 K 以上では相対偏差が 0.05% 以内に収まり，絶対偏差も実験不確かさ（1.0 kPa 程度）と同程度であった．低温では蒸気圧自体が小さいため相対偏差は増加するが，絶対偏差の観点では実用上問題ない範囲にある．

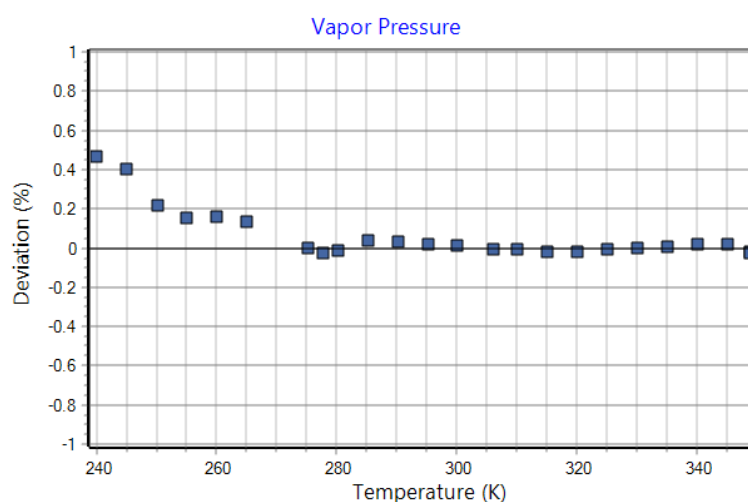


Figure 4.1-2 Relative deviations in experimental vapor pressures from values calculated from the equation of state:

■ Perera et al. (2022)

Figure 4.1-3 は，ヘルムホルツ式から計算した飽和限界線を飽和液密度および飽和蒸気密度の実測値とともに  $T - \rho$  線図上にプロットしたものである．ヘルムホルツ式から計算した飽和限界線の形状は極めて合理的であり，直線径 (rectilinear diameter, 飽和液密度と飽和蒸気密度の平均値) が低温域から臨界点に至るまでほぼ直線であることから，熱力学的健全性が確保されていることが確認できる．飽和液および飽和蒸気の密度は状態方程式によってそれぞれ平均相対偏差 0.83 % および 1.57 % で再現されている．

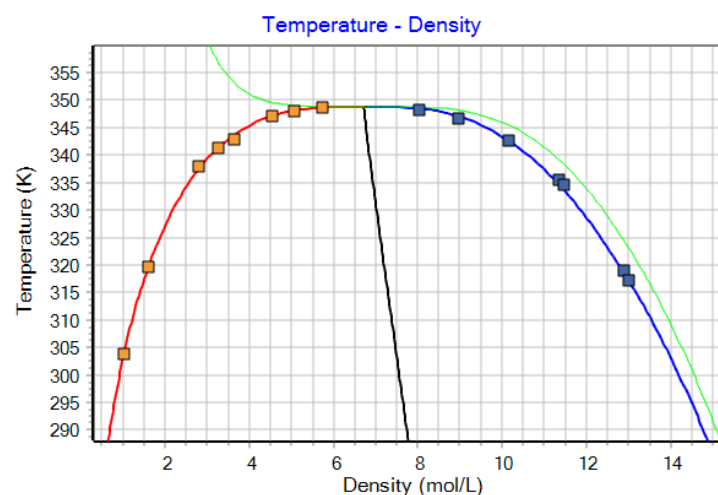


Figure 4.1-3 Saturation boundary obtained from the equation of state and experimental data for the saturated liquid and vapor densities: ■ ■ Sakoda et al. (2022)

Figure 4.1-4 は  $(p, \rho, T)$  関係における密度の比較を示している。液相の等密度線は平均偏差 0.03% と非常に良好であり、全てのデータ点が実験不確かさ内で再現されている。気相の等密度線も概ね良好に再現されており、平均偏差は 0.17% である。これは測定不確かさ (0.15% 程度) と同程度である。一方、臨界密度付近の等密度線では偏差が相対的に大きく、臨界点に最も近いデータ点で約 2.9% の偏差が生じた。これは臨界点近傍での密度決定は平衡状態を維持することが難しく不確かさが大きくなることや、今回開発したヘルムホルツ式が臨界点での発散挙動 (比熱の発散など) を完全には再現できていないことに起因すると考えられる。これらの挙動を定量的に正しく再現するためには、臨界点近傍の精密な密度や比熱のデータが必要である。

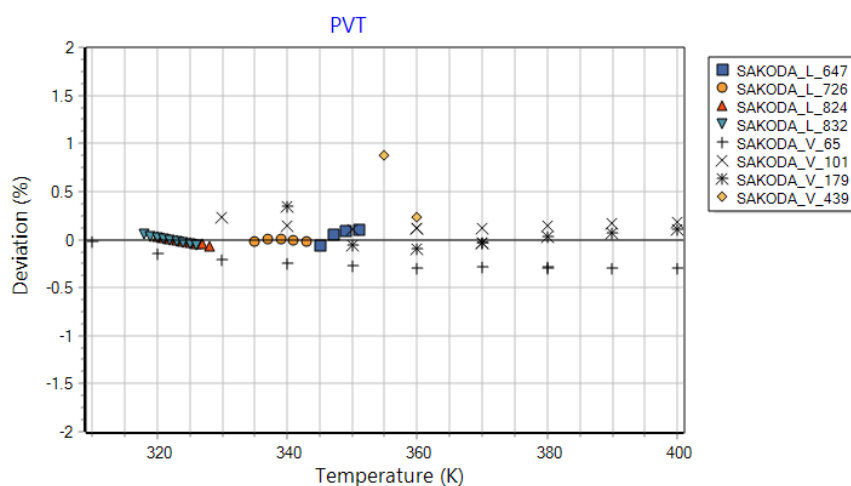


Figure 4.1-4 Relative deviations in experimental densities (Sakoda et al., 2022) from values with the equation of state

気相音速の比較を Figure 4.1-5 に示す。気相音速の実測値はヘルムホルツ式によって平均偏差 0.04% で再現され、全てのデータ点が 0.08% 以内に収まっている。冷凍サイクルの解析では、圧縮過程における比熱やエントロピーの変化が性能予測に影響するため、気相音速が良好に再現できることは重要である。

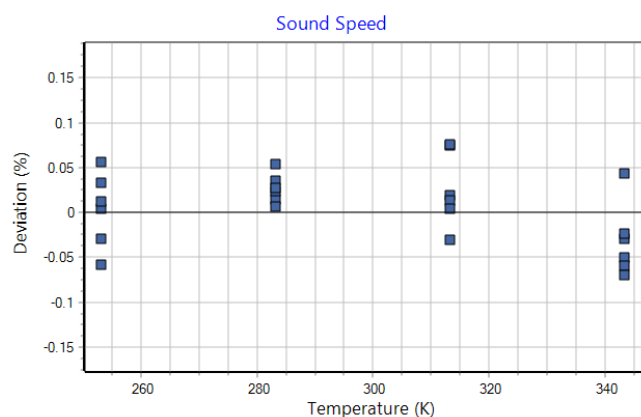


Figure 4.1-5 Relative deviations in experimental vapor-phase sound speeds (Kano et al., 2022) from values with the equation of state

#### 4.1.4 熱力学的健全性の確認

経験的な関数形を用い、限定されたデータから構築した状態方程式では、外挿域での挙動破綻（不自然な極値、負の比熱、音速の異常など）が起こることがある。先に述べたように、本研究課題では状態方程式の最適化において熱力学的健全性を担保するための拘束条件を考慮している。Figure 4.1-6 に、第 4 ビリアル係数、等容比熱、音速および相識別パラメータ（PIP）の挙動を示した。これらの図に示されているように、各状態量は広い温度および圧力の範囲で物理的に妥当な挙動を示しており、不自然な凹凸や発散は観察されない。このことから、本研究で開発したヘルムホルツ式は、実測値が存在しない領域においても良好な外挿性を示すことが確認できる。

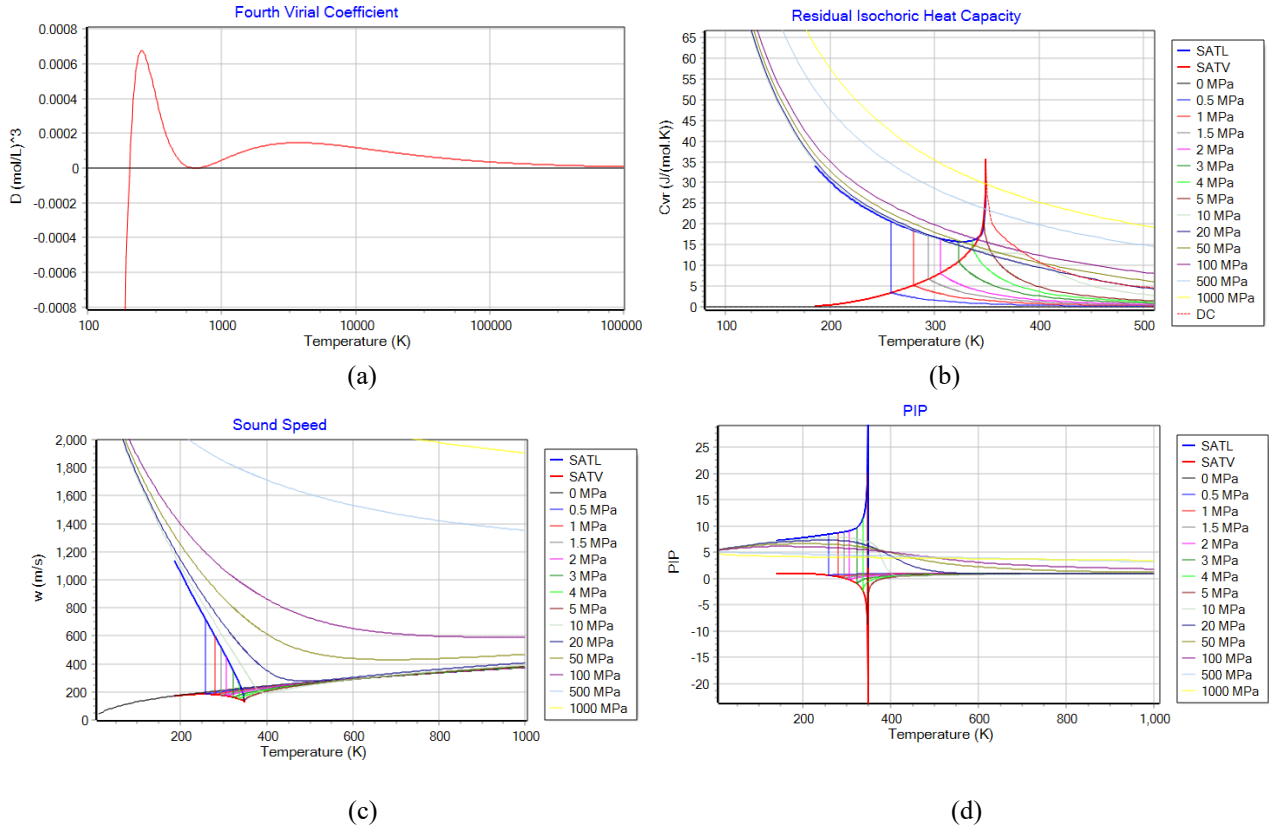


Figure 4.1-6 Verifications of the extrapolated behavior of the equation of state: (a) Fourth virial coefficients, (b) Residual isochoric heat capacity, (c) Sound speed, (d) Phase identification parameter.

## 4.2 低 GWP 混合冷媒に対する混合モデル

### 4.2.1 概要

本研究課題で開発する熱力学モデルは、Kunz-Wagner (KW) モデル (Kunz et al., 2007; Kunz and Wagner, 2012) に基づく多流体近似をその基礎としている。KW モデルは過去 20 年に渡って多くの工業流体（混合冷媒、LNG、水素混合系など）に適用され、現在では混合物の熱物性モデルとして最も実用的なアプローチの一つと見なされており、REFPROP (Lemmon et al., 2018) にも実装されている。

2 成分系に対する多流体近似の考え方を Figure 4.2-1 に示す。多流体近似では、混合物の無次元ヘルムホルツエネルギー  $\alpha$  を、理想混合寄与  $\alpha^{\text{idmix}}$  と超過量 (departure term)  $\alpha^{\text{E}}$  の和として表す。すなわち、

$$\frac{\alpha}{RT} = \alpha = \alpha^{\text{idmix}} + \alpha^{\text{E}} \quad (4.2-1)$$

理想混合寄与  $\alpha^{\text{idmix}}$  は、各成分  $i$  に対するヘルムホルツ型状態方程式の理想気体部分と残留部分をモル加重平均し、さらに混合エントロピー増加に対応する項を付加する形で与えられる。

$$\alpha^{\text{idmix}}(T, \rho, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i [\alpha_i^{\circ}(T, \rho) + \alpha_i^{\text{r}}(\tau, \delta) + \ln x_i] \quad (4.2-2)$$

ここで、 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  である。残留部分の混合においては、混合物の温度  $T$  と密度  $\rho$  から、モル組成  $\mathbf{x}$  の関数として換算温度  $T_{\text{red}}(\mathbf{x})$  と換算密度  $\rho_{\text{red}}(\mathbf{x})$  を定義し、無次元温度  $\tau = T_{\text{red}}/T$  および無次元密度  $\delta = \rho/\rho_{\text{red}}$  として混合モデルと純物質の状態方程式との独立変数を統一的に扱う。純物質のヘルムホルツ式として本研究課題では、R-1132(E) に対し前節で述べた状態方程式を用い、R-32 および R-1234yf に対しては

それぞれ Tillner-Roth and Yokozeki 式 (Tillner-Roth and Yokozeki, 1997) および Lemmon and Akasaka 式 (Lemmon and Akasaka, 2022) を用いた。

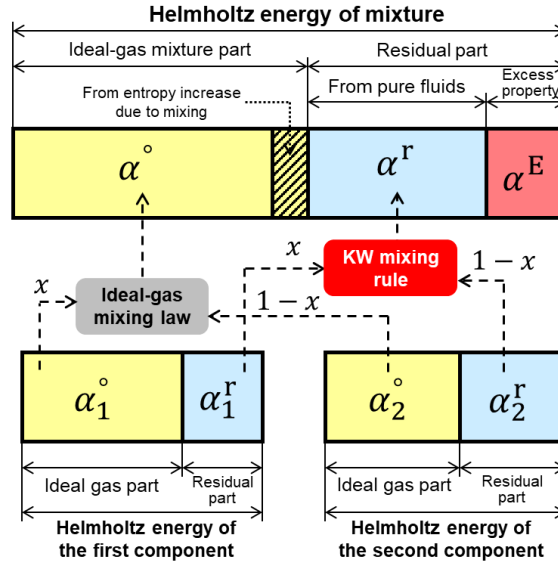


Figure 4.2-1 Basic concept of the multi-fluid mixture model for binary mixtures

KW モデルにおいて、換算温度  $T_{\text{red}}(\mathbf{x})$  および換算密度  $\rho_{\text{red}}(\mathbf{x})$  はそれぞれ次式で与えられる。

$$T_{\text{red}}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} \times \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \quad (4.2-3)$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{red}}(\mathbf{x})} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \times \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\rho_{c,i}^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{\frac{1}{3}}} \right)^3 \quad (4.2-4)$$

ここで、 $\beta_{T,ij}$ ,  $\gamma_{T,ij}$ ,  $\beta_{v,ij}$  および  $\gamma_{v,ij}$  は混合系における成分対  $(i, j)$  に対して定義される混合パラメータであり、成分対  $(i, j)$  の実験値から決定される。一般に、換算温度に対するパラメータ  $\beta_{T,ij}$  および  $\gamma_{T,ij}$  は気液平衡の再現性に大きく影響する。換算密度に対する  $\beta_{v,ij}$  および  $\gamma_{v,ij}$  は気液平衡への影響は比較的小さいが、 $(p, \rho, T)$  関係（特に密度）の再現性に影響する。2成分系に対しては、式(4.2-5)および(4.2-6)はそれぞれ次式のように簡略化できる。

$$T_{\text{red}}(x) = x^2 T_{c,1} + (1-x)^2 T_{c,2} + 2\beta_T \gamma_T \left[ \frac{x(1-x)}{(\beta_T^2 - 1)x + 1} \right] \times \sqrt{T_{c,1} T_{c,2}} \quad (4.2-5)$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{red}}(x)} = \frac{x^2}{\rho_{c,1}} + \frac{(1-x)^2}{\rho_{c,2}} + 2\beta_v \gamma_v \left[ \frac{x(1-x)}{(\beta_v^2 - 1)x + 1} \right] \times \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\rho_{c,1}^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{\rho_{c,2}^{\frac{1}{3}}} \right)^3 \quad (4.2-6)$$

ここで、 $x = x_1$  および  $1-x = x_2$  とし、下添字の  $ij$  は省略した。

さらに KW モデルでは、超過量（超過ヘルムホルツ自由エネルギー） $\alpha^E$  を次式のように表現する。

$$\alpha^E(\tau, \delta, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\tau, \delta) \quad (4.2-7)$$

ここで、 $\alpha_{ij}^E$ は固有の成分対 $(i, j)$ に対して定義された(もしくは一般化された)偏奇関数(departure function)であり、 $F_{ij}$ はその寄与を調整するパラメータである。 $\alpha^E$ の寄与が顕著になるのは高圧域であり、その場合は気液平衡と $(p, \rho, T)$ 関係の両方に影響するが、混合冷媒の場合は $\alpha^E$ の比較的影響は小さく、高圧域の実測値が限定されている場合は、 $\alpha^E$ を無視する(もしくは $F_{ij} = 0$ とする)こともある。本研究課題では、炭化水素系混合物に対して一般化された偏奇関数を用いるモデル(REFPROPでKW0と呼ばれる)を基本としながらも、実測値の再現性への影響を見ながら、 $F_{ij} = 0$ としたモデル(REFPROPでXR0と呼ばれる)とすることも視野に入れたパラメータの最適化を行った。

なお、式(4.2-7)を2成分系について書けば、

$$\alpha^E(\tau, \delta, x) = x(1-x)F_{12}\alpha_{12}^E(\tau, \delta) \quad (4.2-8)$$

となる。

#### 4.2.2 混合パラメータの最適化

本研究課題では、冷 A-1 で取得された実測値を用いて R-32/1132(E)系および R-1132(E)/1234yf 系に対する KW モデルの混合パラメータ( $\beta_T$ ,  $\gamma_T$ ,  $\beta_v$ ,  $\gamma_v$ および $F_{12}$ )を非線形最小二乗法により決定した。最適化に用いた実測値は、主として単相 $(p, \rho, T)$ 関係と気液平衡(飽和液密度、飽和蒸気密度および沸点圧力)であり、偏奇関数は炭化水素系混合物に対して一般化された関数形を用いた。最適化における目的関数  $S$  は次式で与えられる。

$$S = \sum W_\rho X_\rho^2 + \sum W_{\rho_{\text{sat}}} X_{\rho_{\text{sat}}}^2 + \sum W_{p_{\text{bub}}} X_{p_{\text{bub}}}^2 \quad (4.2-9)$$

ここで、 $X_\rho$ ,  $X_{\rho_{\text{sat}}}$ および $X_{p_{\text{bub}}}$ はそれぞれ密度、飽和密度および沸点圧力の相対偏差であり、 $W_\rho$ ,  $W_{\rho_{\text{sat}}}$ および $W_{p_{\text{bub}}}$ はそれぞれの実測値に対する重みである。重みは実測値の種類や相に応じて設定され、一般的な値は気相密度、飽和液密度および沸点圧力に対して1、飽和蒸気密度に対して0.1、液相密度に対して10である。すなわち、サイクル計算や混合モデル品質への寄与が大きく、かつ測定精度も高い液相密度を強く評価しつつ、不確かさが大きい飽和蒸気密度は最適化に対する関与が小さくなるよう配慮している。

最適化の初期値は $\beta_T$ ,  $\gamma_T$ ,  $\beta_v$ および $\gamma_v$ をいずれも1、 $F_{12}$ を0としておき、その後の調整はこれらの同時最適化ではなく、 $\gamma_T \rightarrow \beta_T \rightarrow \gamma_v \rightarrow \beta_v \rightarrow F_{12}$ の順に、1パラメータずつ循環的に更新する手順を採用した。その理由は、KW モデルの混合パラメータは気液平衡等の数値計算に対する感度が強く、複数のパラメータを同時に変化させると密度や沸点圧力の反復解が発散しやすくなるためである。

パラメータ更新の際には、目的関数の最小点探索に二次補間(quadratic interpolation)を用い、目的関数の低下が確認できる方向にパラメータを逐次修正した。また、目的関数に対する $F_{12}$ の寄与が無視できると判断した場合には、 $F_{12}$ を最適化の対象から外し0に固定する。

さらに、目的関数の最小化だけでなく、過学習(overfitting)に起因する物理的不整合や数値的不安定性を避けるため、最適化の過程で気液平衡曲線、比熱、音速などの挙動を臨界領域および外挿領域で監視した。混合モデルの最適化においては、実測値に過度に適合した場合に気液平衡計算が不安定化し、反復が収束しない、あるいは物理的でない点に収束するような傾向が見られる。監視している物性に不自然な屈曲や極値が認められた場合には、目的関数に含まれている実測値の選定やその重みを見直し、混合モデルが臨界域や外挿域でも滑らかに振る舞うよう調整した上で最終パラメータを確定する。このように、実測値の再現性と外挿妥当性・数値安定性のバランスを取りながら混合パラメータを決定するという手順を確立したことは、本研究課題の主要な成果の1つである。

### 4.2.3 実測値との比較

Figure 4.2-2 に R-32/1132(E)系および R-1132(E)/1234yf 系に対する等圧気液平衡の実測値と計算値を示す。実測値は冷 A-1 で得られた値であり，計算値として，REFPROP (Lemmon et al., 2018) による推算パラメータを使った場合と本研究課題で最適化したパラメータを使った場合の二通りを示した。

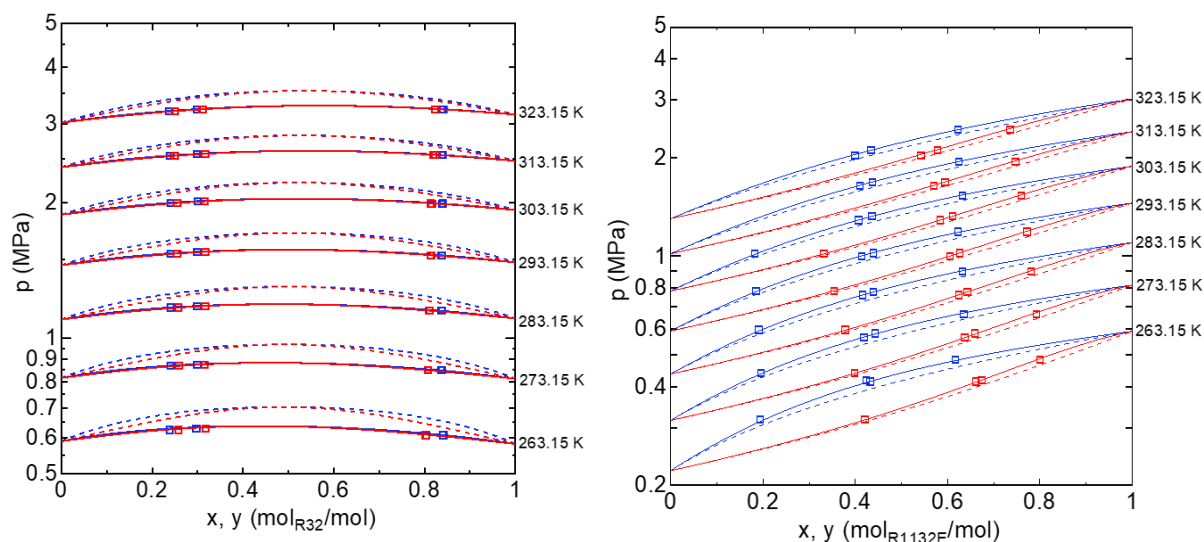


Figure 4.2-2 Isobaric vapor-liquid equilibrium of R-32/1132(E) (left panel) and R-1132(E)/1234yf (right panel) mixtures.  $\square$   $\square$ : Experimental value (A-1), Dashed line: REFPROP, Solid line: This work

REFPROP による推算パラメータを用いた場合，R-32/1132(E)系に対して特に大きな偏差が見られる．一方，本研究課題で最適化した混合パラメータを用いた場合，沸点圧力における実測値との相対偏差はどちらの系に対しても 1 %以内であり，実用上十分な再現性が得られている。

Figure 4.2-3 は，R-32/1132(E)系および R-1132(E)/1234yf 系に対して，飽和限界線の計算値と飽和液密度および飽和蒸気密度の実測値と共に示したものである．計算値は REFPROP による推算パラメータを用いた場合と本研究課題で最適化したパラメータを用いた場合の二通り示している．図より，最適化パラメータを用いた場合は，両方の系に対して飽和密度の再現性は向上している．R-32/1132(E)系については，飽和液密度および飽和蒸気密度の相対偏差は約 1%である．R-1132/1234yf 系については，飽和蒸気の再現性がやや劣る（3%から 5%程度）ものの，飽和液密度は 2%程度の偏差で再現されている．飽和蒸気密度の再現性が劣る原因として，今回用いた KW0 モデルの偏奇関数が炭化水素系混合物に一般化されたものであることが考えられる．臨界点よりも飽和蒸気側の温度が高くなる場合の最大凝縮温度や最高凝縮圧力を定量的に正しく再現するためには，この系に特化した偏奇関数が必要になる。

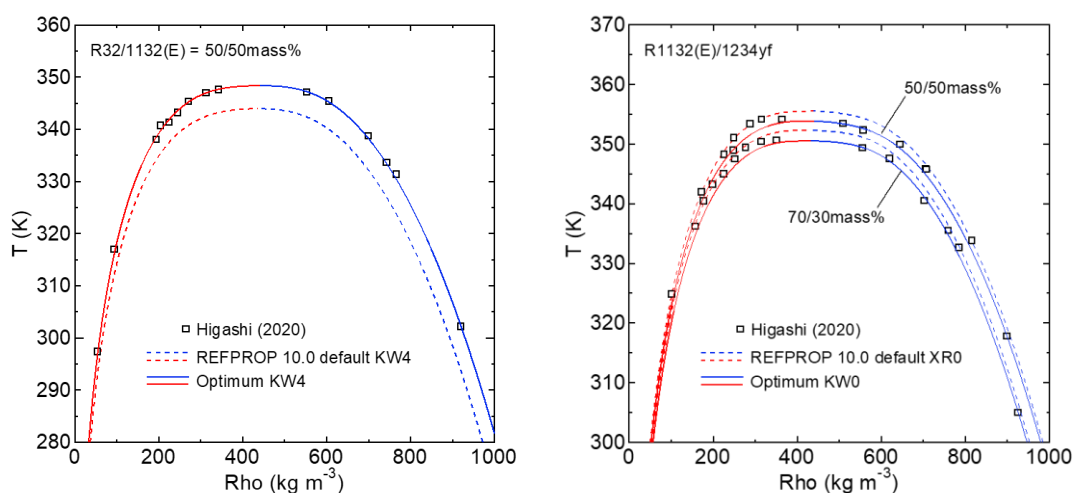


Figure 4.2-3 Saturation boundary of R-32/1132(E) (left panel) and R-1132(E)/1234yf (right panel) mixtures and experimental data for the saturated liquid and vapor densities.  $\square$ : Experimental value (A-1), Dashed line: REFPROP, Solid line: This work

## 【参考文献】

- Akasaka, R., Lemmon, E. W., 2024, *Int. J. Thermophys.*, 45, 174.
- Goto, T., Usui, T., Yoshimura, T., Yamada, Y., 2024, *Int. J. Refrig.* 163, 71.
- International Organization for Standardization, 2022, ISO/DIS 17584 Refrigerant Properties.
- Joback, K.G., Reid, R.C., 1987. *Chem. Eng. Commun.* 57, 233.
- Kano, Y., 2022, unpublished data.
- Kunz, O.; Klimeck, R.; Wagner, W.; Jaeschke, M., 2007, *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures*; GERG Technical Monograph, 15.
- Kunz, O.; Wagner, W., 2012, *The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004*. *J. Chem. Eng. Data*, 57, 3032–3091.
- Lemmon, E. W., Akasaka, R., 2022, *Int. J. Thermophys.* 2022, 43, 119.
- Lemmon, E.W., Bell, I.H., Huber, M.L., McLinden, M.O., 2018, *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0*, National Institute of Standards and Technology.
- Perera, U.A., Sakoda, N., Miyazaki, T., Thu, K., Higashi, Y., 2022, *Int. J. Refrig.* 135, 148.
- Sakoda, N., Perera, U.A., Thu, K., Higashi, Y., 2022, *Int. J. Refrig.* 140, 166.
- Tillner-Roth, R., Yokozeki, A., 1997, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1997, 26, 1273–1328.
- Tomassetti, S., Di Nicola, G., Kondou, C., 2022, *Int. J. Refrig.* 133, 172.

## 5. 低 GWP 混合冷媒の絞り込みに資する安全性特性評価

### (産業技術総合研究所機能化学研究部門)

#### 5.1 緒言

次世代冷媒の開発では、用途における冷媒性能に加え、地球温暖化係数（GWP）等の環境性および安全性（毒性および燃焼性等）の検討も不可欠となっている。冷媒の燃焼性のみに着目した場合、燃焼性が低いほど冷凍空調機器で使用する場合に使用条件の制約や安全対策がより少なくて済むことになる。実用上許容できる燃焼性の強さは、冷媒の使用量や用途、安全対策技術等によって変わるため、我々は多様な冷媒の僅かな燃焼性を精確に評価することによって、新冷媒の開発やユーザーの適切な冷媒選択に資することを目的とした研究を行ってきた。本研究開発では、GWP が低く、安全性に優れた次世代冷媒の検討を進めるため、候補冷媒の燃焼特性の定量評価を行い、混合冷媒の絞り込みを支援するデータを取得することを目的とした。

対象候補冷媒として、低 GWP フルオロエチレン系冷媒を含む 3 成分混合系を中心に検討し、燃焼諸特性の混合比および冷媒濃度依存性等の評価を行い、国内外で検討されている冷媒の安全性基準を満たす混合組成範囲、例えば、国際標準 ISO817「Refrigerants — Designation and safety classification」における「微燃性等級（Class 2L）」に分類され我が国の高圧ガス保安法令が定める「特定不活性ガス」に位置づけられるガスと同等以上の高安全性となる混合組成範囲を明確化する。ISO817 において、冷媒の燃焼性は Table 5.1-1 に示す 4 つの等級に区分される。そのうち、低 GWP 冷媒候補として注目され最近 10 年間で最も多く登録されてきたのは微燃性等級の冷媒である。微燃性冷媒は可燃性ではあるものの、可燃条件（可燃濃度範囲や着火に必要なエネルギー）が厳しく燃焼速度が炭化水素の 1/4 程度以下と小さいため、実用の環境下では火炎伝ばにつながりにくい。近年ルームエアコンやカーエアコン用に世界中で使用されるようになった R32 や R1234yf も微燃性冷媒であるが、冷媒に起因した重大事故の報告はこれまで公表されておらず、安全性の実績が積み上がっているといえる。そのため、特に微燃性およびその定義付けに不可欠な燃焼限界および燃焼速度を中心に評価した。

これまで、CO<sub>2</sub>/HFO1123/R290 系および R1132(E)/R32/R1234yf 系の燃焼特性を評価した。3 成分混合系の評価に必要となる 2 成分混合系や成分単体の燃焼特性についても必要に応じて評価した。またその過程で、通常重力下では評価が難しいことが判明した極微燃性冷媒に対しては、微小重力実験装置や軽量化消炎距離測定装置などを駆使し、正確な消炎距離や燃焼速度を測定できるようにした。さらに、冷媒評価グループで絞り込んだ 2 種類の候補については、ASHRAE Standard 34 の採用する燃焼限界測定法において評価を実施することにより、ASHRAE 34 や ISO 817、高圧ガス保安法令への国際・国内登録に向けた根拠となるデータを示した。

Table 5.1-1 Refrigerant flammability class according to ISO817

| Flammability class | Definition                                                              |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Class 3            | $H_c \geq 19 \text{ MJ kg}^{-1}$ or $\text{LFL} \leq 3.5 \text{ vol}\%$ |
| Class 2            | $H_c < 19 \text{ MJ kg}^{-1}$ and $\text{LFL} > 3.5 \text{ vol}\%$      |
| Class 2L           | In Class 2, $S_{u0,\text{max}} \leq 10 \text{ cm s}^{-1}$               |
| Class 1            | No flame propagation                                                    |

$H_c$  : heat of combustion, LFL : lower flammability limit,  $S_{u0,\text{max}}$  : maximum burning velocity.

## 5.2 燃焼諸特性の評価方法

本燃焼性評価の共通事項として、分圧法により所定圧力の冷媒ガスおよび空気を窓付き円筒形又は球形密閉燃焼容器内に充填し、撹拌羽根で撹拌することによって、所定濃度の混合気を調整した。分圧法による混合気の濃度調整誤差（絶対誤差）は、燃焼（爆発）限界評価の場合で混合冷媒濃度（vol%）に対して平均+0.021/-0.003 vol%，成分冷媒濃度（vol%）に対して平均 0.005 vol%であった。混合気への点火には、燃焼限界は 2 次電圧 15 kV，電流 30 mA，放電持続時間 0.2 s のネオントランスによる交流スパークを用いた。燃焼速度および消炎距離は直流高電圧電源を用い、ガスの着火方法は、コンデンサを放電に至らない程度に低い電圧（主放電）で充電しておき、短時間高圧パルス（トリガ）を重畳させることにより対向する電極間に絶縁破壊を起こして主放電を開始させる方式を用いた。

### 5.2.1 燃焼限界の評価方法

燃焼限界の測定は、JSRAE 規格に記載のとおり、2021 年 4 月に高圧ガス保安法令に新たに採用されたフルオロカーボン類の爆発限界測定法（HPGSA 法）を用いた。EN1839B 法に準拠した試験装置を用い、判定基準として燃焼試験時の最大圧力上昇が初期圧力の 30%以上となった濃度を可燃とし、下限界（LFL），上限界（UFL），および不燃化濃度（FIP）を決定した。また、比較として示す冷媒の LFL 値も、JSRAE 規格による評価結果である。各濃度につき混合気の全圧 760 Torr（1 Torr = 133.32 Pa），温度 23 又は 35±1 °C で測定した。なお、35°C と 23°C の燃焼限界の差はごく小さく、測定誤差以下と考えられる。

### 5.2.2 燃焼速度の評価方法

燃焼速度の評価は、2 種類の測定方法および解析方法（球形容器中心点火法（SV 法），シュリーレン可視化法（SP 法））を使用し、通常重力下および微小重力下で測定した。それぞれの測定方法は Takizawa ら(2012, 2013)に詳述した。

容器中心部で対向したタングステン製針状電極（電極太さ 0.3 mm，電極間距離約 4–5 mm）の間で混合気に点火した。放電の代表的な条件は、放電エネルギー 100 mJ，放電時間 0.3 ms であった。

SV 法には、内径 18 cm の SUS 製球形容器を使用した。各濃度につき混合気の全圧 650, 760, 850 Torr で 3–6 回測定した。燃焼に伴う圧力の時間的変化をひずみゲージ式圧力変換器で測定した。SV 法では  $S_u$  は未燃ガス温度と圧力の関数として得られ、その関係は、

$$S_u = S_{u0} \cdot (T/298.15)^\alpha \cdot P^\beta \quad (5.2-1)$$

と表せる。3 つの初期圧力において得られた 3 通りの  $S_u$  の  $T$ ， $P$  依存のデータを、Eq. (5.2-1) でフィッティングして  $S_{u0}$ ， $\alpha$ ，および  $\beta$  を求めた。

SP 法には、内径および長さが 20 cm のアクリルまたはガラス窓付き SUS 製円筒容器を使用した。容器中心で点火した後の火炎球の様子をシュリーレン法によって可視化し、火炎が空間的に広がる様子を高速ビデオカメラ（撮影速度 1000 コマ/秒）で撮影した。各濃度につき混合気の全圧 760 Torr，温度 25±1 °C で 1 回測定し、各混合組成の燃焼速度の濃度依存性の傾向を把握した。SP 法では、燃焼速度  $S_u$  は測定した火炎半径  $r_f$  の時間変化から以下の式で求める。

$$S_u = (dr_f/dt) \cdot (\rho_b/\rho_u) \quad (5.2-2)$$

ここで  $r_f$  は、着火放電の影響が小さくなりかつ圧力上昇が無視できるほど小さい 1.5–4.5 cm の範囲を使用した。

典型例として Figure 5.2-1 の直接撮影画像に示したように、火炎伝播速度（燃焼速度）の低い条件（ここでは CO<sub>2</sub>/R290 (90/10 wt%)，量論濃度）では、通常重力（1G）下では火炎球は浮力の影響で上方に伝播し、

下部にくぼみができ上部が消える火炎が確認され、精確な評価が困難であった．そこで、微小重力（mg）環境を利用することにより、無浮力で、容器壁面と非接触で冷却の影響を受けない理想的な球状伝播火炎を得た．実験は、産総研北海道センターに建設した自由落下距離約 10 m の屋内型落下装置を用いて行った．本落下装置は、建物 4 階相当部で実験準備および落下カプセルの落下操作を行い、1 階相当部のリニアモータブレーキで落下カプセルを非接触で減速・制止させ、再び 4 階部へ回収する仕組みである．微小重力時間は約 1.3 s、微小重力レベルは  $10^{-3}$  G、制動時の衝撃は最大 6 G と、ドロップタワー方式では類例の無い小さな衝撃であり、光学系装置等を破損したり光学系を再調整したりすることなく連続した実験が可能である．燃焼装置は、基本的に 1 G 下と同じ機器を使い、1 G 下の実験と同様に有線で制御するため、長さ 25 m の電源ケーブルおよび通信ケーブルを接続した．

燃焼容器は、内径および長さが 15.5 cm の SUS 製円筒容器を用いた．ごく微燃性のガスの着火には、大容量の放電装置が必要であるため、主放電用の電源を落下カプセル外に置く必要がある．一方、落下カプセルの外から 25 m のケーブルを介して電極間にトリガを発生させることは技術的に困難なため、燃焼容器近傍にトリガ発生機構のみを分離配置してトリガが鈍らないようにした．微小重力時間中に燃焼容器内の冷媒/空気混合気に点火し、圧力および燃焼挙動を測定し、SV 法により燃焼速度を得た．

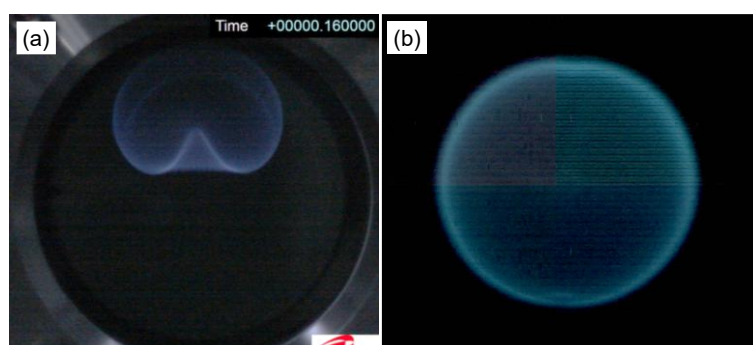


Figure 5.2-1 Example of flame propagation for low burning velocity  $\text{CO}_2/\text{R290}$  (90/10 wt%) mixture. (a) under normal gravity (1 G) (b) under microgravity (mg) .  $\phi = 1$ .

### 5.2.3 消炎距離の評価方法

火花エネルギーが投入された直後の初期火炎は最小火炎球直径よりも小さい状態で大きな熱損失を受けると消炎する一方、最小火炎球直径よりも大きく成長した状態で熱損失を受けても、火炎伝播は減速するものの持続する．消炎距離は、自律伝播可能な最小火炎球の直径に相当すると考えられ、燃焼速度の遅い化合物は熱発生速度が遅く消炎距離は大きくなる．最小火炎球直径に相当する電極間隔に固体である平行平板を置くことによって、気相中を伝播する状態よりも明確に消炎距離を決めることができる．測定は、Takizawa ら(2015)に記載のとおり、ASTM E582 の測定装置を微燃性ガス評価向けに改良した装置を用いた．微燃性の火炎に対して、ASTM E582 法のように直径 25 mm の平行平板を垂直に配置すると、浮力で浮き上がる火炎が平板間の上方から抜け出してしまい、消炎距離を過小評価することになる．そこで、より大きな直径 100 mm の平行平板を水平に配置することにより、火炎が浮力によって平板間から抜けるのを抑止した．消炎距離  $d_q$  は、火炎が持続伝播しなかった（消炎した）最大平板間距離と持続伝播した最小平板間距離の平均値とした．まず、冷媒濃度を幅広く変化させ、得られた各濃度における  $d_q$  の値を、二次又は三次関数でフィッティングすることにより  $d_q$  の最小値とそれを与える濃度を求めた．次に、その濃度において更に着火試験を行い、10 回の試行で 1 回も持続伝播しなかった最大平板間距離と、1 回でも持続伝播した最小平板間距離の平均値を最終的な消炎距離  $d_{q,\min}$  とし、両者の差の 1/2 および平行平板の平行度（最大 0.05 mm）の和を測定誤差とした．各濃度につき混合気的全圧 760 Torr、温度  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  で測定した．

## 5.3 混合冷媒候補の燃焼特性評価

### 5.3.1 R1132(E)/R1234yf 混合系の評価

HFO-1132(E)は、GWP <1 の低沸点化合物で、GWP と入手性の観点から冷媒評価グループにおいて次世代冷媒候補として注目している。現在まで、冷媒メーカーにより開発されていて国際標準に登録されている R1132(E)系冷媒は、R474 系 (R1132(E)/R1234yf) および R479 系 (R1132(E)/R32/R1234yf) である。

まず、R1132(E)/R1234yf 混合系の燃焼特性の混合組成依存性を評価した結果を Figure 5.3-1 から Figure 5.3-4 にまとめた。Figure 5.3-2 には比較のため、R474A および R474B の WCF 組成 (混合冷媒生産時の公差を考慮した燃焼性の観点からの最悪混合組成) の評価値も併せて示した。R474B(WCF)の LFL のみ本評価結果の全体から下方に乖離しているように見えるが、これは両冷媒の LFL 測定の濃度刻みが 1%ポイントであったためであり、本評価との乖離は 1%ポイント以内であるため誤差範囲といえる。この結果、R1132(E)/R1234yf 系は全ての混合比において Class 2 又は 2L であり、特に R1132(E)比が 61 wt%以下であれば微燃性となることが分かった。また、消炎距離は R1132(E)単体では R290 と同じくらい小さな消炎距離であるが、R1132(E)比がおよそ 50 wt%以下であれば、既存の微燃性冷媒と同等の  $d_{q,min} > 5 \text{ mm}$  となることが分かった。

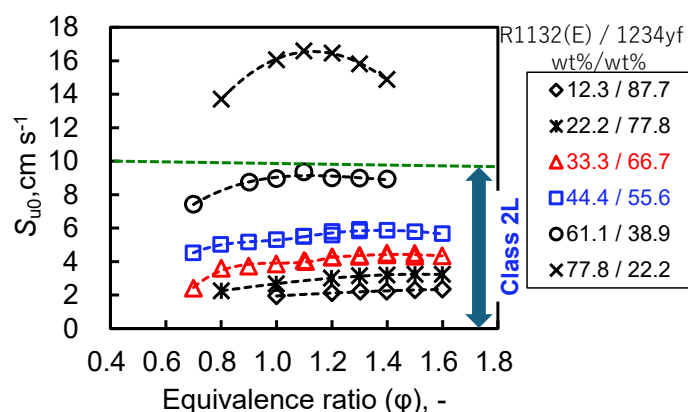


Figure 5.3-1 Concentration dependence of  $S_{u0}$  for R1132(E)/R1234yf mixtures

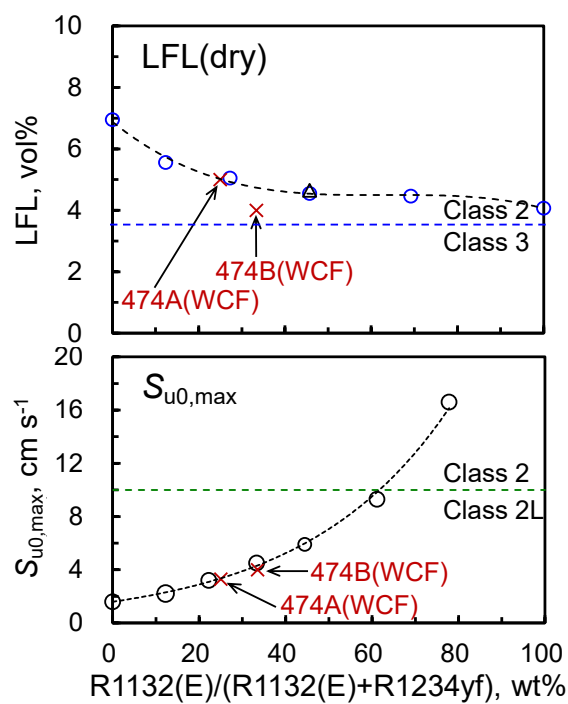


Figure 5.3-2 Flammability characteristics and flammability class of R1132(E)/R1234yf mixtures as a function of mixture composition

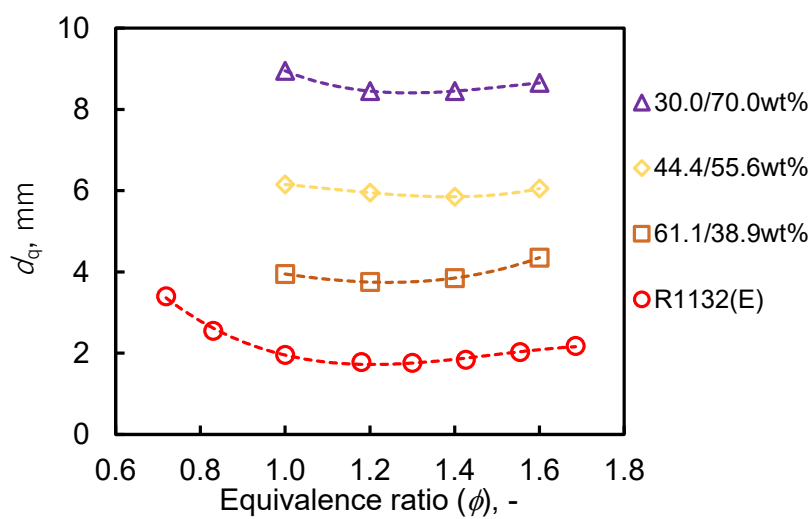


Figure 5.3-3 Concentration dependence of  $d_q$  for R1132(E)/R1234yf mixtures in the standard test condition

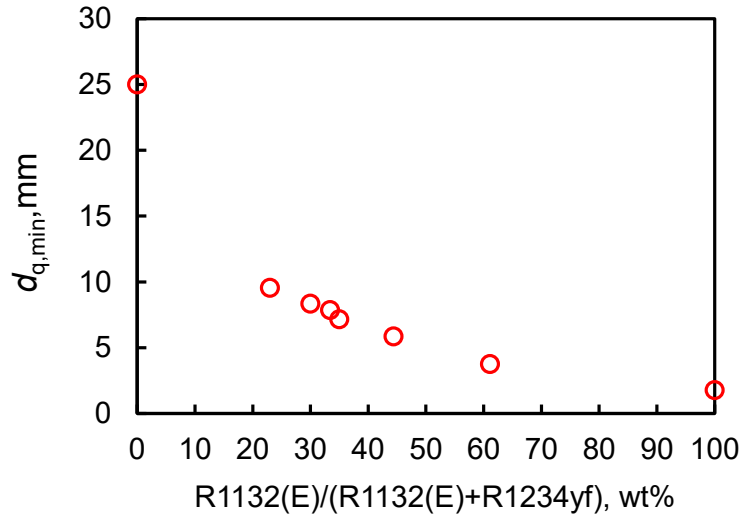


Figure 5.3-4  $d_{q,min}$  of R1132(E)/R1234yf mixtures as a function of mixture composition

次に、R1132(E)/R1234yf に R32 を加えることで、冷媒性能が向上すると考えられている。しかし同時に GWP が増大してしまうことから、冷媒評価グループでは R32 の添加量を 10 wt% で固定したもの（GWP <70）を冷媒候補として、R1132(E)/R32(10 wt%)/R1234yf 系の評価を行った。

R1132(E)/R32(10 wt%)/R1234yf 混合系（R1132(E)比 0–90 wt%）の燃焼特性の混合組成依存性を評価した結果を Figure 5.3-5 から Figure 5.3-8 にまとめた。この結果、R1132(E)/R32(10 wt%)/R1234yf 系は全ての混合比において Class 2 又は 2L であり、R1132(E)比が 57 wt% 以下であれば微燃性となることが分かった。また、消炎距離については、Figure 5.3-7 に示したとおり、R1132(E)/R32/R1234yf (30/10/60 wt%) の消炎距離の濃度依存性を測定し、 $d_{q,min} = 7.45 \pm 0.10$  mm を得た。これは、R32 単体と同程度の値であった。更に、Figure 5.3-8 にまとめたとおり、これまで求めた R1132(E)/R32/R1234yf 系の最小消炎距離と最大燃焼速度の関係から、R1234yf 単体を除く混合組成について消炎距離と燃焼速度の関係式を以下のように得た。本質的には、消炎距離は燃焼速度（質量燃焼速度）に反比例することが分かる。これにより、本混合系の任意の混合組成の消炎距離をある程度精度良く推算可能であると考えられる。

$$d_{q,min} = 41.65 \cdot (\rho_u \cdot S_{u0,max})^{-0.935} \quad (5.3-1)$$

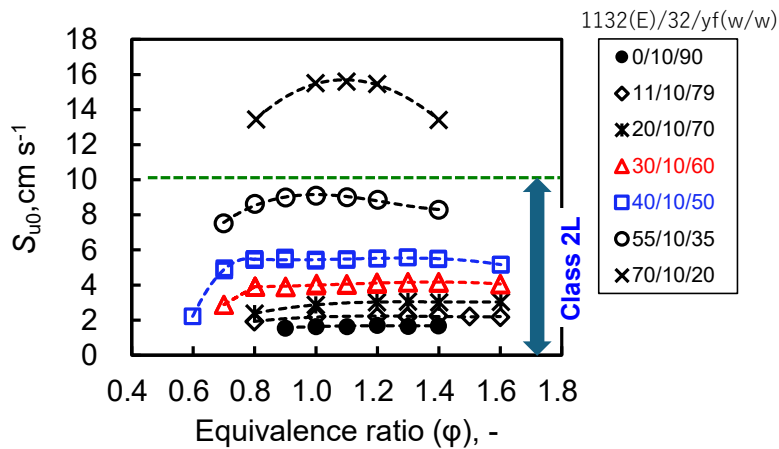


Figure 5.3-5 Concentration dependence of  $S_{u0}$  for R1132(E)/R32 (10 wt%)/R1234yf mixtures

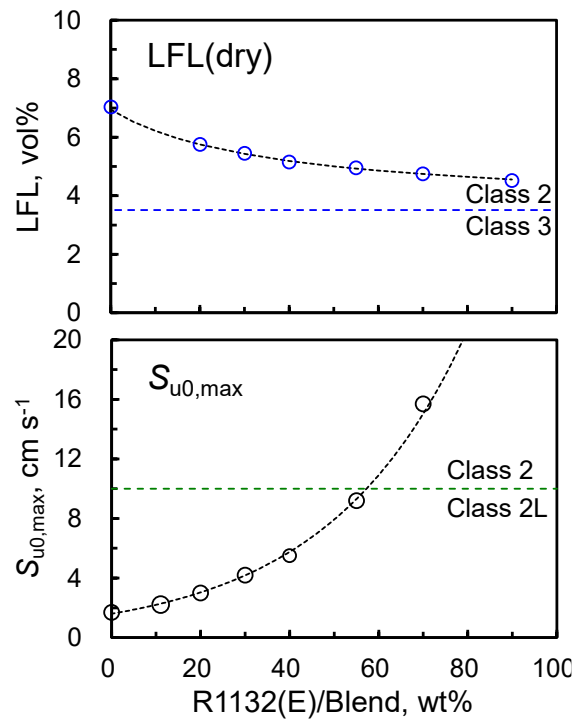


Figure 5.3-6 Flammability characteristics and flammability class of R1132(E)/R32(10 wt%)/R1234yf mixtures as a function of mixture composition

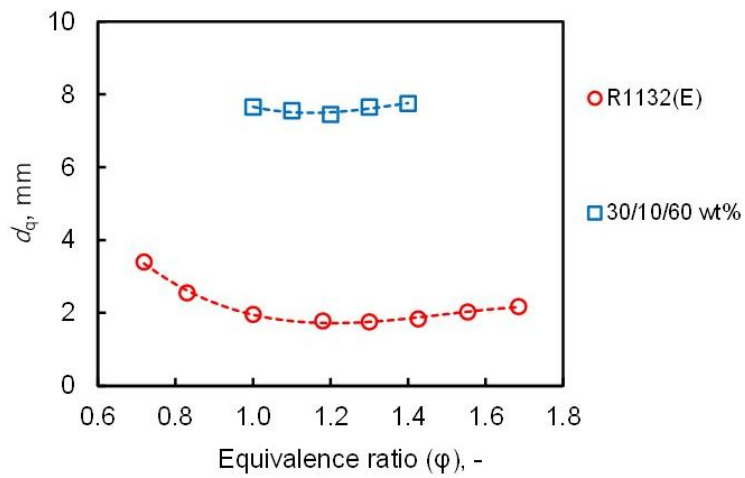


Figure 5.3-7 Concentration dependence of  $d_q$  for R1132(E)/ R32/R1234yf (30/10/60 wt%) mixture in the standard test condition

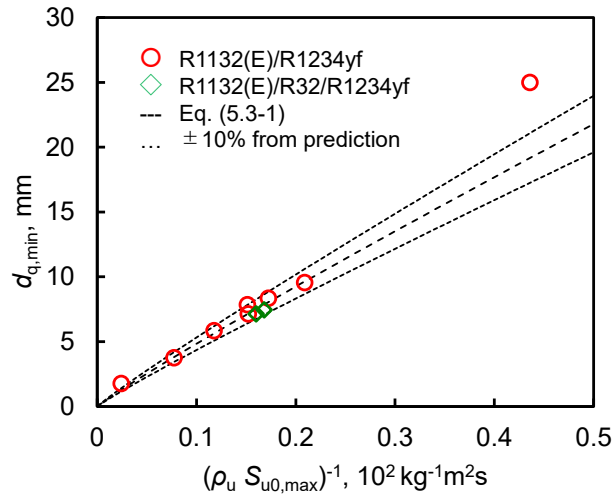


Figure 5.3-8 Relationship between  $d_{q,min}$  and  $S_{u0,max}$  for R1132(E)/ R32/R1234yf mixtures

これらのうち、R1132(E)の高温高圧下での自己分解爆発性（不均化）を考慮して更に絞り込んだ2組成（30/10/60 wt%および40/10/50 wt%）について、R479A および R479B と併せて Table 5.3-1 に示す。またこれら2候補についてはASHRAE法による燃焼限界測定を行ったため、この値も併せて示す。いずれも低GWPかつ微燃性であり、R1234yf単体より多少燃焼性が高い程度と考えられる。

Table 5.3-1 Summary of flammability characteristics of two candidates narrowed down in the refrigerant evaluation group

| R1132(E)/32/1234yf,<br>wt% | LFL, vol% |       | LFL by ASHRAE method,<br>vol% |                     | $S_{u0,max}$ ,<br>cm s <sup>-1</sup> | Flammability<br>class |
|----------------------------|-----------|-------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------|-----------------------|
|                            | 0%RH      | 50%RH | 23°C,<br>50%RH                | 60°C,<br>50%RH@23°C |                                      |                       |
| ① 30/10/60                 | 5.45      | 5.25  | 5.5                           | 5.2                 | 4.2                                  | 2L                    |
| ② 40/10/50                 | 5.15      | 5.15  | 5.2                           | 5.1                 | 5.5                                  | 2L                    |
| R479A(WCF)<br>30/19.5/50.5 | 5.0       | 5.0   | 6.1 <sup>a</sup>              |                     | 4.4                                  | 2L                    |
| R479B(WCF)<br>25/42/33     | 7.0       | 7.0   | 7.9 <sup>a</sup>              |                     | 6.6                                  | 2L                    |

<sup>a</sup> Data from ASHRAE Standard 34.

### 5.3.2 CO<sub>2</sub>/HF0-1123/R290 混合系の評価

本3成分混合系の成分のうち、CO<sub>2</sub>およびプロパン（R290）は、代表的な低GWP自然冷媒であり、多種多様な混合冷媒の成分としても使用されている。そこでまず、CO<sub>2</sub>/R290（CO<sub>2</sub>比0–100 wt%）の燃焼特性を定量化し数式にした。詳細は滝澤ら(2024)に記すが、結果をFigure 5.3-9, Figure 5.3-10にまとめて示す。CO<sub>2</sub>比90 wt%の低燃焼性条件の燃焼速度に関しては微小重力下で評価することにより、従来困難だった微燃性領域の燃焼速度を定量化した。これにより、強燃から不燃近傍までの燃焼特性を、CO<sub>2</sub>による熱希釈効果によって良い精度で数式化できた。この結果、所定の燃焼性等級へ引下げのために要するCO<sub>2</sub>重量比（ $y_n$ ,  $n$ は燃焼性等級）として  $y_2 = 0.59$ ,  $y_{2L} = 0.85$ ,  $y_1 = 0.915$  が得られ、CO<sub>2</sub>/R290の燃焼性を低減するには大半をCO<sub>2</sub>にしなければならないことが分かった。

次に、CO<sub>2</sub>/R290 混合系の消炎距離の推算についてだが、これまで、R50 と N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の混合系について消炎距離の推算法を検討し、火炎球の熱損失理論から以下の式を求めた (Takizawa ら(2020))。

$$d_{q,min} = a \cdot [0.0258 \cdot (T_m/298)^{0.7} / (\rho_u \cdot S_{u0,max})] \quad (5.3-2)$$

ここで  $a$  は化合物に依らない最小火炎球の構造の相似性を表すパラメータで、17 種類の化学種の実験結果から  $a = 9.95$  を求めている。本研究でも同式をそのまま採用した。Figure 5.3-10 にその関数を実線で示す。Figure 中に、R290 単体 ( $d_{q,min}=1.745$  mm) および CO<sub>2</sub>/R290 (85/15 wt%) の実測結果を併せて示したが、Eq. (5.3-2) を調整を加えることなくそのまま適用しても、およそ 10% 以内の誤差で一致することが分かった。より精度を向上させるには、同式の  $a$  の導出に、本研究で得た CO<sub>2</sub>/R290 (85/15 wt%) の結果を加えて 18 種類の化学種でパラメータを再計算すれば良い。いずれにせよ、任意の混合比について、 $d_{q,min}$  をある程度良く推算できることが示された。

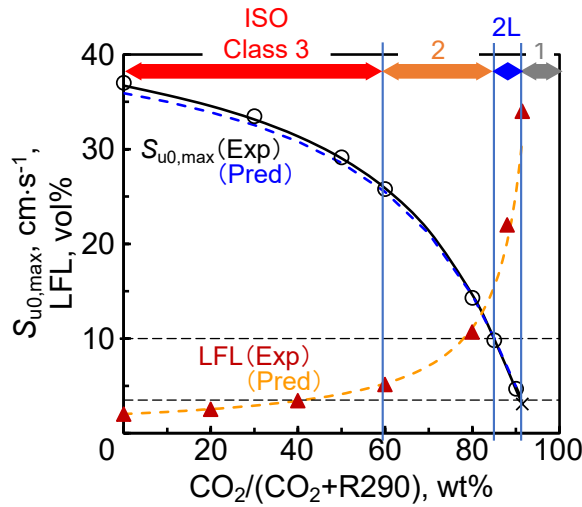


Figure 5.3-9 Flammability characteristics and flammability class of CO<sub>2</sub>/R290 mixtures as a function of mixture composition

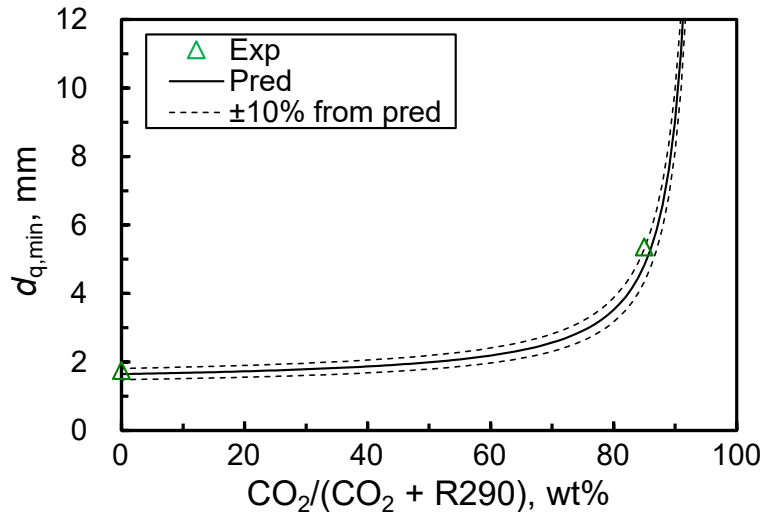


Figure 5.3-10  $d_{q,min}$  of CO<sub>2</sub>/R290 mixtures as a function of mixture composition

上述のとおり、CO<sub>2</sub>/R290 系の燃焼特性を数式化することができたため、これに第 3 成分を加えた混合系の燃焼特性についても精度良く定量化できると考えられる。一例として、CO<sub>2</sub>/HFO-1123(50 wt%)/R290 系の燃焼限界 (LFL) の結果と、CO<sub>2</sub>/HFO-1123/R290 混合系の燃焼性を低減するために必要な CO<sub>2</sub> 比を Figure

5.3-11, Figure 5.3-12 に示す。HFO-1123 単体は微燃性相当であり、これを不燃化するには 31 wt%の  $\text{CO}_2$  が必要である（すなわち、 $y_1 = 0.31$ ）。しかし、HFO-1123 に R290 が加わると必要な  $\text{CO}_2$  量が大幅に増え、HFO-1123/R290 = 88/12 wt%では  $y_{2L} = 0.52$ 、更に 75/25 wt%では  $y_{2L} = 0.66$  となり、微燃化するためには  $\text{CO}_2$ /R290 系と大差が無いほど多くの  $\text{CO}_2$  が必要になることが分かった。

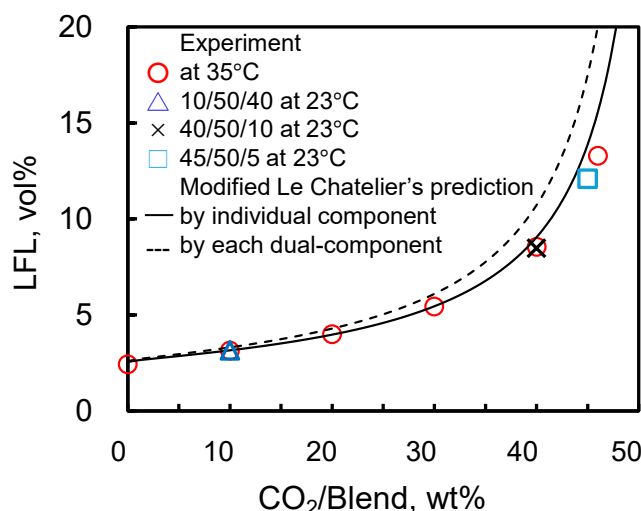


Figure 5.3-11 LFL of  $\text{CO}_2$ /HFO-1123(50 wt%)/R290 mixtures in the dry condition.

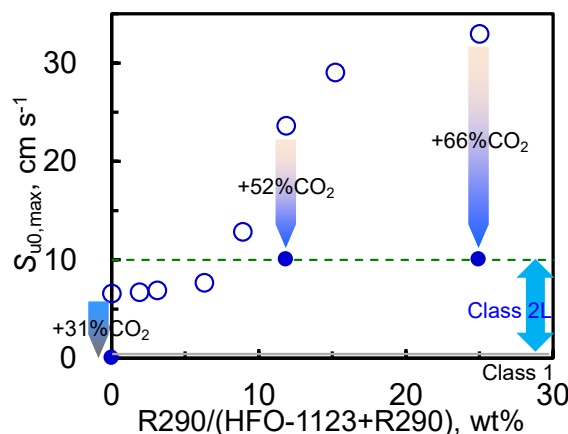


Figure 5.3-12  $S_{u0,max}$  and  $\text{CO}_2$  composition ratio (by mass) necessary for lower flammability classes for  $\text{CO}_2$ /HFO-1123/R290 mixtures

## 5.4 まとめ

冷媒評価グループとして検討してきた冷媒候補の絞り込みにおいて、燃焼性評価の観点から貢献するため、R1132(E)/R32/R1234yf 系および  $\text{CO}_2$ /HFO-1123/R290 系の燃焼諸特性（燃焼限界、燃焼速度、消炎距離）の混合比依存性を評価した。特に最大燃焼速度が  $10 \text{ cm s}^{-1}$  以下の微燃性（特定不活性ガス）条件については、微小重力実験や、HPGSA 法と ASHRAE 法の評価結果の比較、燃焼速度と消炎距離の相互検証等を行うことにより、信頼性の確認を行った。その結果、以下の成果を得た。

冷媒評価グループで冷媒候補として選定された R1132(E)/R32(10 wt%固定)/R1234yf 混合系の燃焼特性評価を行った。まず、燃焼特性が明らかになっていない R1132(E)単体について種々の条件における燃焼諸特性の評価を行った。次に 2 成分混合系 R1132(E)/R1234yf の標準条件における評価を行い、データを数式化

した。それらを基に当該 3 成分混合系の燃焼特性の混合比率依存性を明らかにし、微燃性等級化する混合条件を明確にした。更に、冷媒評価グループで絞り込まれた 2 つの候補 30/10/60 および 40/10/50 wt%について、国際標準 ISO817 の定める ASHRAE 法により LFL の測定を行い、国内外の標準登録申請に耐えうるデータを取得した。

また、3 成分混合系 CO<sub>2</sub>/HFO1123/R290 の燃焼特性評価を行った。まず、必要な 2 成分混合系 CO<sub>2</sub>/R290 について、標準条件における燃焼限界、燃焼速度、燃焼熱、消炎距離等の燃焼特性評価を行い、数式化することにより、不燃から強燃性まで任意の混合組成における燃焼特性データを取得した。次に当該 3 成分混合系の評価を行い、微燃性等級となる混合条件を明らかにした。

また、燃焼速度や消炎距離といった実測値と理論モデルとの整合性の確認も行い、信頼性の向上を進めるとともに、燃焼性推算手法の確立も目指している。こうした成果を基に、冷媒評価グループおよび他の開発グループとの連携を通じて、実機での使用を見据えた総合的な冷媒評価を進めていく。

## 【参考文献】

ISO 817:2024, Refrigerants — Designation and Safety Classification, International Organization for Standardization, [www.iso.org](http://www.iso.org) (2024).

ANSI/ASHRAE Standard 34-2019, Designation and Safety Classification of Refrigerants, American Society of Heating, Atlanta, GA (2019).

Standard of JASRAE, JSRAE S 0003:2021, Test Method for determining the flammability classification of refrigerants (in Japanese) (2021).

EN 1839:2017, Determination of the explosion limits and the limiting oxygen concentration (LOC) for flammable gases and vapours (2017).

Takizawa K., Tokuhashi K., Kondo S., Mamiya M., Nagai H. and Igarashi N., Final Report on Assessment of Burning Velocity Test Methods (1583-RP), 2012. ASHRAE Research Project RP-1583 Final Report

Takizawa, K., Takagi, S., Tokuhashi, K., Kondo, S., Mamiya, M. and Nagai, H., Assessment of burning velocity test methods for mildly flammable refrigerants (1) Closed-vessel method, *ASHRAE Transactions*, 2013, **119**, pp. 243-254.

Takizawa, K., Igarashi, N., Takagi, S., Tokuhashi, K. and Kondo, S., Quenching Distance Measurement of Highly to Mildly Flammable Compounds, *Fire Safety Journal*, 2015, **71**, pp. 58-68.

Takizawa, K., Igarashi, N., Tokuhashi, K. and Kondo, S., On simple method for predicting burning velocities for lower flammability refrigerants using quenching distance measurement, *International Journal of Refrigeration*, 2020, **130**, pp. 370-377.

ASTM E582-07 (2013) e1, 2013, Standard Test Method for Minimum Ignition Energy and Quenching Distance in Gaseous Mixtures, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org)

Takizawa, K., Igarashi, N., Kubota, S., Nakanishi, Y., Tokuhashi, K. and Kondo, S., Flammability Evaluation of CO<sub>2</sub>/ Propane mixtures, *Trans. of the JSRAE* (in Japanese), 41 (2024) 359.

## 6. 低 GWP 混合冷媒のサイクル特性及び冷凍サイクルモデル試験機による性能評価

(九州産業大学)

本節では、家庭用エアコンを想定した冷凍サイクルモデル試験機を用い、既存冷媒 R32 と低 GWP 混合冷媒 R474B のサイクル特性を比較した結果を整理する。対象とする論点は、(1) 同一試験機・同一評価指標の下で両冷媒にどのような性能差が現れるか、(2) その性能差を生じさせる支配要因は何か、(3) 比較結果を踏まえたときに R474B を今後どのように位置付けるべきか、の三点である。

とくに、本研究ではシステム全体の成績係数、サイクル単体の成績係数、熱交換器内温度分布、圧縮比、不可逆損失、圧縮機諸効率の六つを主要指標とし、単なる能力比較ではなく、サイクル内部でどこに損失が集中しているのかを明らかにすることを目指した。これにより、R474B の現状性能だけでなく、将来的に機器設計を最適化した場合にどの程度の可能性を有するかについても議論できる。

### 6.1 実験装置および評価方法

本装置の概要図を Figure 6.1-1 に示す。本研究で用いた試験機は、圧縮機、クロスフィンチューブ式凝縮器、電子膨張弁、クロスフィンチューブ式蒸発器で構成される冷媒ループと、凝縮器側および蒸発器側の二つの熱源水ループからなる。基本構成は家庭用空調機の蒸気圧縮式ヒートポンプサイクルを模擬したものであり、冷媒ループの主要部位に温度および圧力の測定点を設けるとともに、冷媒質量流量、熱源水流量、圧縮機投入電力、熱交換量を計測した。

試験部の熱交換器は、いずれもクロスフィンチューブ式熱交換器を用いた。熱源側は水を用いて空気熱源の境界条件を模擬し、凝縮器側および蒸発器側ともに流量を制御することで、熱源水出入口温度差が所定範囲に収まるよう調整した。このように水熱源で模擬することにより、実験の再現性を高めるとともに、冷媒側の温度分布や圧力損失の差異を比較しやすくした。

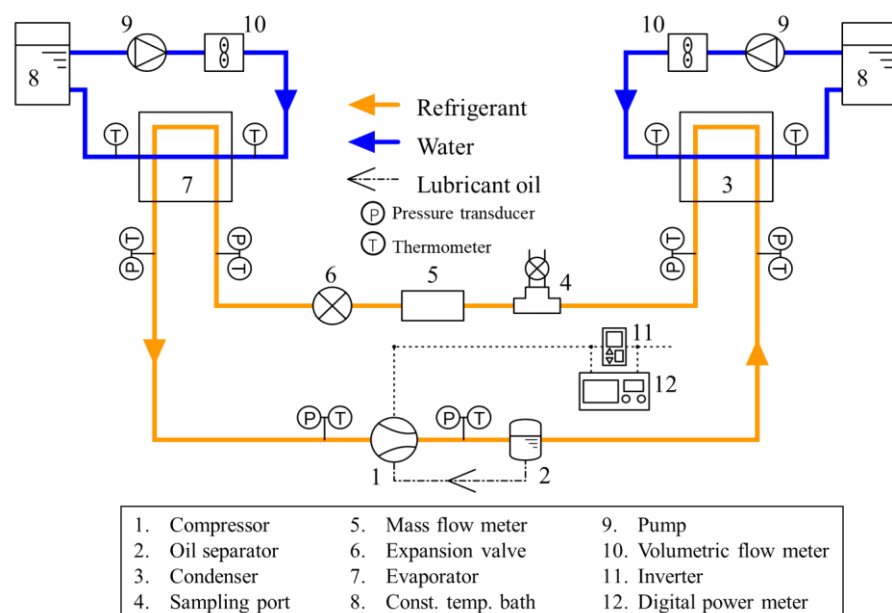


Figure 6.1-1 Schematic view of cycle experimental loop

本節で比較対象とした R32 と R474B において、R32 は現行家庭用空調機で広く用いられている既存冷媒であり、比較の基準として位置付けられる。これに対し R474B は低 GWP 化を志向した混合冷媒であり、環境負荷低減の観点から有望視される一方、低压作動および温度グライドを有することが特徴である。したがって、両者の比較では、単に GWP の大小だけでなく、熱交換器内温度分布、圧力損失、圧縮機適合性を含めて評価する必要がある。

実験では、暖房条件および冷房条件について熱源水温度を固定し、熱交換量が所定値となるよう圧縮機周波数を調整した。冷媒充填量は、R32 について 1.45 kg、R474B について 1.92 kg を採用した。これはそれぞれの冷媒でサイクルが安定に成立し、かつ代表的な性能比較が可能となる条件である。R32 については最適充填量の検討結果を踏まえ、過大な過冷却による凝縮圧力上昇を避ける条件を用いた。

評価指標としては、インバータを含めたシステム全体の成績係数  $COP_{system}$ 、インバータを含めないサイクル単体の成績係数  $COP_{cycle}$ 、熱交換器内温度分布、圧縮比、全不可逆損失およびその内訳、圧縮機総合効率、インバータ効率、圧縮機効率、断熱圧縮効率、体積効率を用いた。これにより、システム全体としての性能差と、その差を生み出す内部要因とを切り分けて整理できる。 $COP_{system}$  および  $COP_{cycle}$  の計算式を式(1)および式(2)に示す。

$$COP_{system} = m_r \Delta h / E_{inv}$$

$$COP_{cycle} = m_r \Delta h / E_{compr}$$

ここで  $m_r$  データ整理では、温度・圧力の実測値から各点の状態量を算出し、熱交換器の熱交換量、圧縮機諸効率、不可逆損失、COP を評価した。とくに不可逆損失については、凝縮器、蒸発器、膨張弁、圧縮機、および圧力損失による寄与を分けて整理し、どの要素機器で差が拡大するかを明確にした。低 GWP 混合冷媒を評価する際は、総合 COP の比較のみでは支配要因が見えにくいいため、このような要素別整理が有効である。

なお、熱交換量は熱源水の温度差と流量から算出し、圧縮機諸効率は圧縮機入口・出口状態量と投入電力から整理した。

Table 6.1-1 に本実験条件を示す。本実験条件は暖房及び冷房を想定した条件になっており、JIS 規格より熱源入口温度を定め、室内機および室外機の温度変化をそれぞれ 7℃および 5℃とした。

Table 6.1-1 Experimental conditions

|                               |            |      | Experimental condition |         |
|-------------------------------|------------|------|------------------------|---------|
|                               |            |      | Heating                | Cooling |
| Water temperature<br>(in→out) | Condenser  | [°C] | 20→27                  | 35→40   |
|                               | Evaporator |      | 10→5                   | 27→20   |
| Heat exchange amount          |            | [kW] | 2.0~2.8                | 2.0~2.6 |

## 6.2 既存冷媒を基準としたサイクル性能

新規冷媒の評価では、まず基準冷媒 R32 が同一試験機上でどのようなサイクル特性を示すかを整理する必要がある。R32 は現行家庭用空調機用冷媒としての実績があり、作動圧力、圧縮機適合性、熱交換器内温度分布のいずれの面でも、本試験機の設計前提に近い挙動を示す。そのため、R32 の結果は R474B の性能を判定する際の参照軸となる。

充填量の観点では、R32 は 1.45 kg 付近でサイクルが安定し、過冷却度の増加と凝縮圧力上昇とのバランスが最も良い条件が得られた。充填量を増やすと凝縮器出口過冷却度は増加する一方、凝縮圧力の上昇による圧縮機仕事の増加が相対的に大きくなり、システム全体の COP はむしろ低下する。したがって、最適充

填量は能力確保と圧縮機負荷の均衡点として理解できる。

Figure 6.2-1 に暖房条件および冷房条件における R32 のサイクル COP を示す。暖房条件および冷房条件における R32 のサイクル特性を概観すると、熱交換量の増加に伴ってサイクル COP はなだらかに低下する。これは、熱交換量増加に対応するために圧縮機周波数と投入電力が増加し、圧縮比および圧力損失も増大するためである。ただし、その低下傾向は比較的穏やかであり、熱交換器内温度分布も極端な不連続を示さない。この点が、R32 が基準冷媒として扱いやすい理由である。

Figure 6.2-2 に暖房条件における R32 の熱交換器温度分布を示す。熱交換器内温度分布に着目すると、R32 では凝縮器・蒸発器ともに冷媒と熱源水の温度差が比較的素直に推移し、熱交換量の増減に応じて無理のないサイクル変化を示す。特に二相域における温度変化は単一冷媒としての特徴を反映しており、非共沸混合冷媒のような温度グライドによる追加の温度差は生じない。そのため、不可逆損失の解釈も比較的明瞭であり、R474B との違いを説明する基礎となる。

Figure 6.2-3 に暖房条件および冷房条件における R32 の圧縮比を示す。圧縮比についても、R32 は熱交換量の増加とともに増加するものの、増加率は抑えられている。これは蒸発器側圧力がある程度確保され、圧縮機入口圧力の低下が限定的であるためである。圧縮比が極端に大きくならないことは、圧縮機効率や断熱圧縮効率の低下を抑制し、ひいてはサイクル全体の COP 低下を緩和する。

Figure 6.2-4 に暖房条件および冷房条件における R32 の全不可逆損失を示す。各要素機器の不可逆損失すべては示さないが、不可逆損失の観点では、R32 では熱交換量の増加とともに凝縮器、蒸発器、圧縮機、膨張弁での損失は増加する。しかし、各要素機器の寄与は比較的均整が取れており、特定の一要素だけが支配的に悪化するわけではない。特に凝縮器での不可逆損失が大きい傾向は見られるものの、これは温度差を伴う熱交換の本質的な寄与であり、本試験機では許容できる範囲に収まっている。

Figure 6.2-5 に暖房条件および冷房条件における R32 の全圧縮機効率を示す。各圧縮機効率すべては示さないが、圧縮機諸効率については、R32 は本試験機の圧縮機および潤滑油との適合性が高く、圧縮機総合効率、圧縮機効率、体積効率のいずれも大きな不整合を示さない。インバータ効率も安定しており、投入電力増加に伴って大きく失われることはない。したがって、R32 の結果は『現行システムと良好に整合した冷媒』として理解でき、新規冷媒との比較における基準性能として妥当である。また、この結果を基準として混合冷媒の圧縮機効率を議論する。

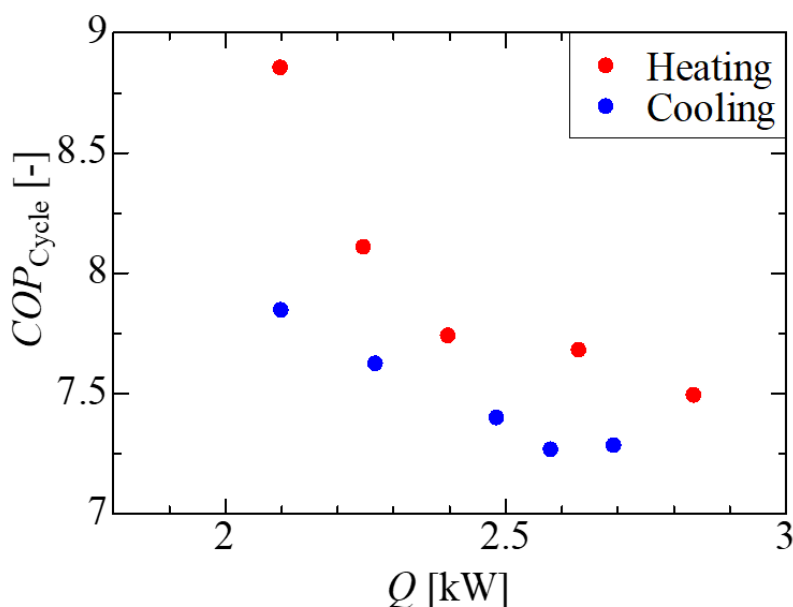


Figure 6.2-1 Cycle COP of R32

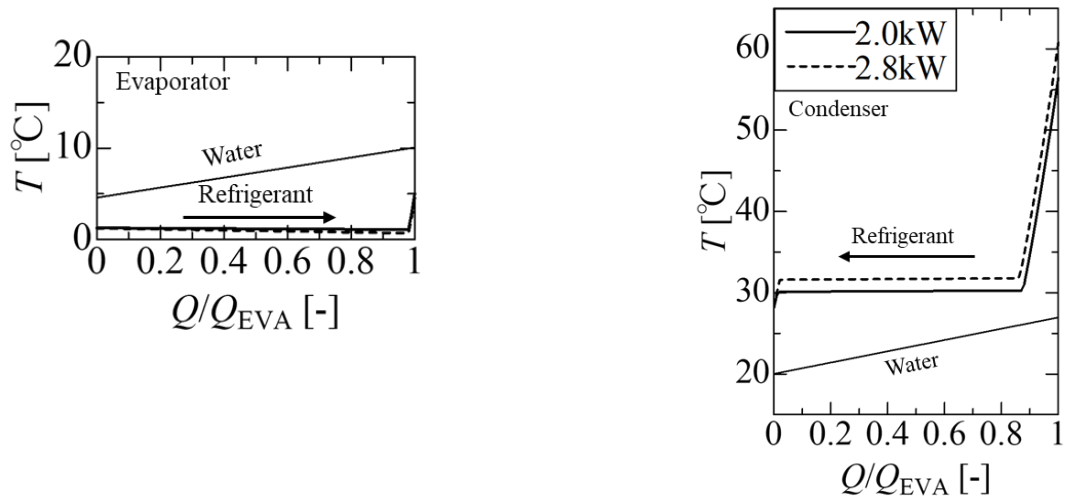


Figure 6.2-2 Temperature distribution of heat exchanger in heating condition of R32

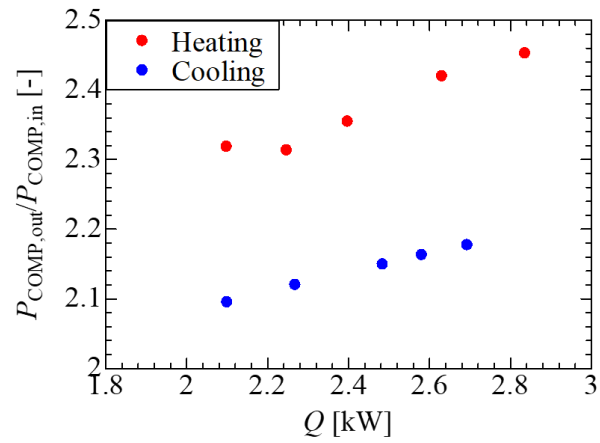


Figure 6.2-3 Pressure ratio of compressor in cooling condition

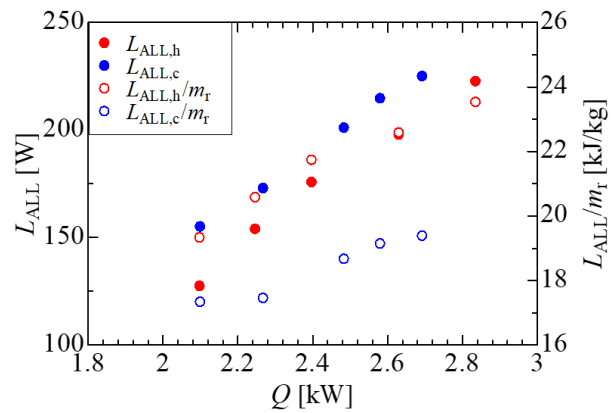


Figure 6.2-4 Irreversible loss in heating and cooling method of R32

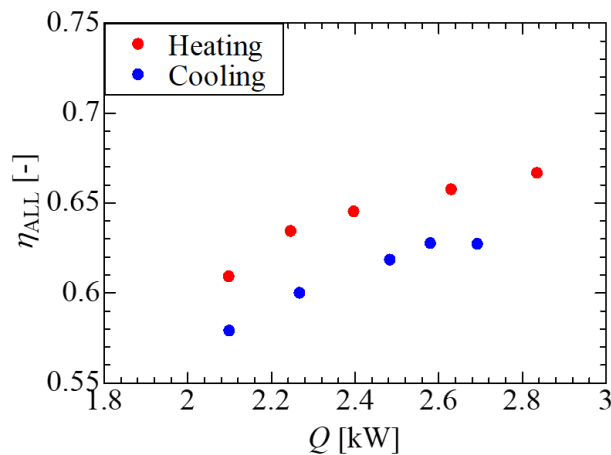


Figure 6.2-5 Total efficiency of compressor of R32

## 6.3 新規冷媒と既存冷媒の性能比較

### 6.3.1 暖房条件における比較

Figure 6.3-1 および Figure 6.3-2 に暖房条件における R32 および R474B のシステム COP およびサイクル COP を示す。暖房条件では、R474B のシステム全体の成績係数およびサイクル成績係数は、いずれも R32 に比べて低い値を示した。両冷媒とも熱交換量の増加に伴って COP が低下するという基本傾向は同じであるが、R474B では低下の程度が大きく、熱交換量を増やすほど差が拡大する傾向が確認された。したがって、R474B の暖房性能を議論する際は、単に定格点の比較ではなく、負荷増加時に差がどこで増幅されるかを把握することが重要である。

最も重要な要因の一つは作動圧力の差である。Figure 6.3-3 に暖房条件における圧縮機での圧力比を示す。R474B は R32 より低圧で作動するため、同一の熱交換量を得ようとすると蒸気密度が小さくなり、結果として冷媒流速が高くなる。流速の増加は配管・熱交換器内での圧力損失増加につながり、圧縮機入口圧力の低下を招く。圧縮機入口圧力が下がれば圧縮比が高くなり、圧縮機仕事が増加するため、COP は低下する。

もう一つの主要因は、R474B が非共沸混合冷媒であることに由来する温度グライドである。Figure 6.3-4 に暖房条件 2.4 kW における熱交換器温度分布を示す。左側および右側がそれぞれ蒸発器および凝縮器の温度分布である。R32 では二相域の温度がほぼ一定で推移するのに対し、R474B では凝縮および蒸発の過程で温度が連続的に変化する。そのため、熱交換器内の局所的な温度差が拡大しやすく、熱交換の不可逆性が高まる。とくに凝縮器側では、冷媒温度と熱源水温度の差が大きくなるため、凝縮器不可逆損失の増大が暖房性能低下に直結する。

熱交換器内温度分布の比較からも、R474B の不利は明瞭である。R474B では凝縮器入口温度および蒸発器入口温度が R32 より低くなりやすく、二相域における温度グライドの影響により、冷媒と熱源水の温度差が全体として拡大する。凝縮器側ではこの温度差の増加がそのまま不可逆損失増加に反映され、蒸発器側では圧力損失の増大と相まって圧縮機入口条件を悪化させる。

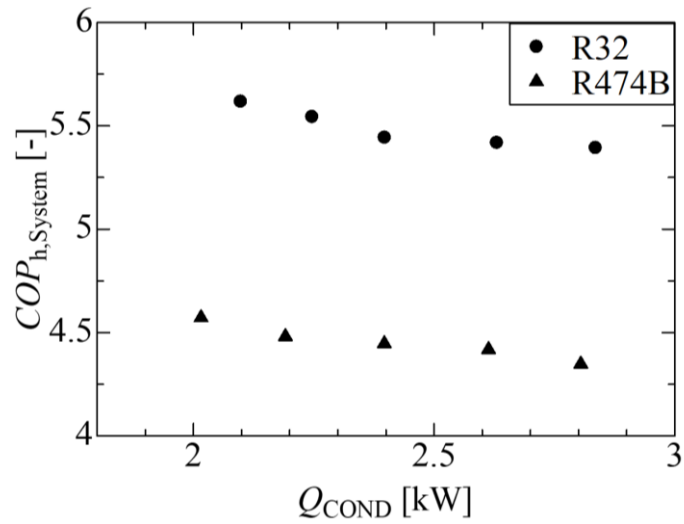


Figure 6.3-1 System COP in Heating condition

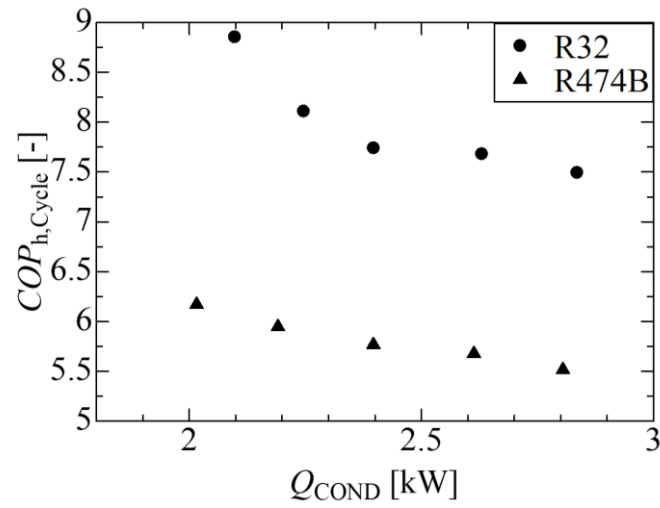


Figure 6.3-2 Cycle COP in Heating condition

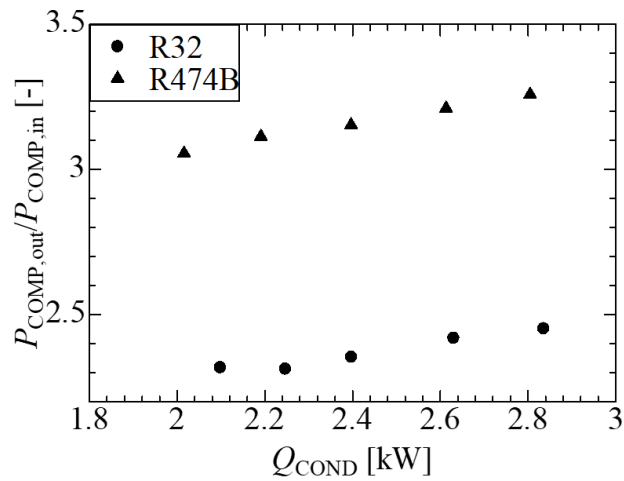


Figure 6.3-3 Pressure ratio of compressor in heating condition

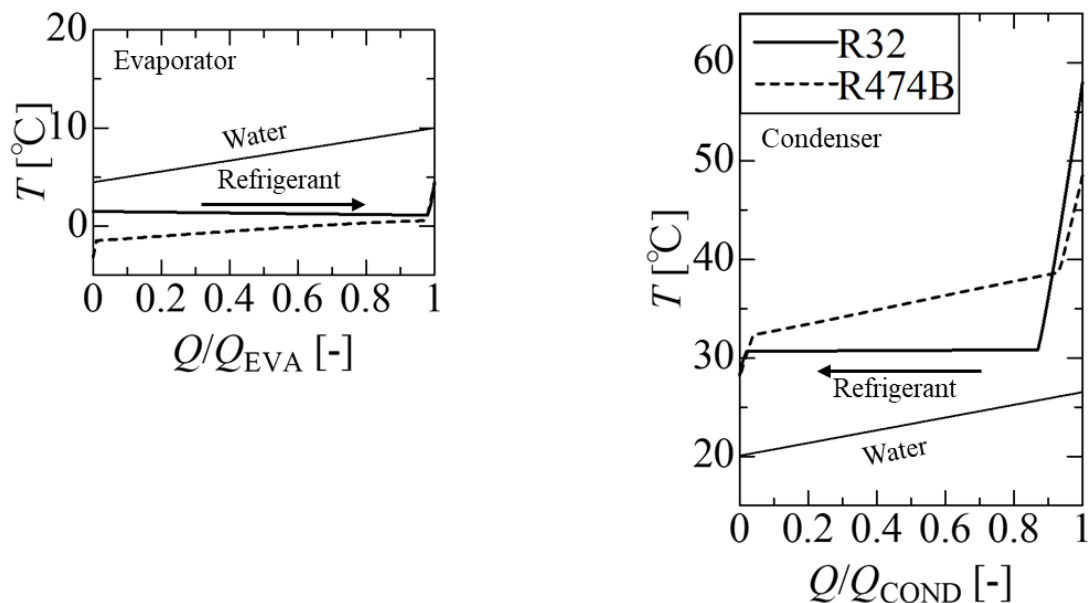


Figure 6.3-4 Temperature distribution of heat exchanger in heating condition 2.4 kW

Figure 6.3-5 に暖房条件における全不可逆損失の結果を示す．不可逆損失の内訳を整理すると，R474B では全不可逆損失が R32 を上回る．特に，凝縮器での温度差起因の損失，圧縮機での圧縮比起因の損失，および圧力損失に由来する損失の三つが支配的である．一方で，単位質量流量当たりの不可逆損失のみを見ると，必ずしも全ての要素で R474B が不利とは限らない．これは，R474B では冷媒質量流量そのものが大きく，総量としての損失が増幅されている側面があるためである．

以上を暖房条件についてまとめると，R474B の性能低下は単一の要因ではなく，低圧作動，温度グライド，圧力損失増加，圧縮比上昇の複合効果である．現行の R32 向け装置では，これらの不利が重疊的に作用し，暖房性能の観点では単純な代替は難しいことが分かった．

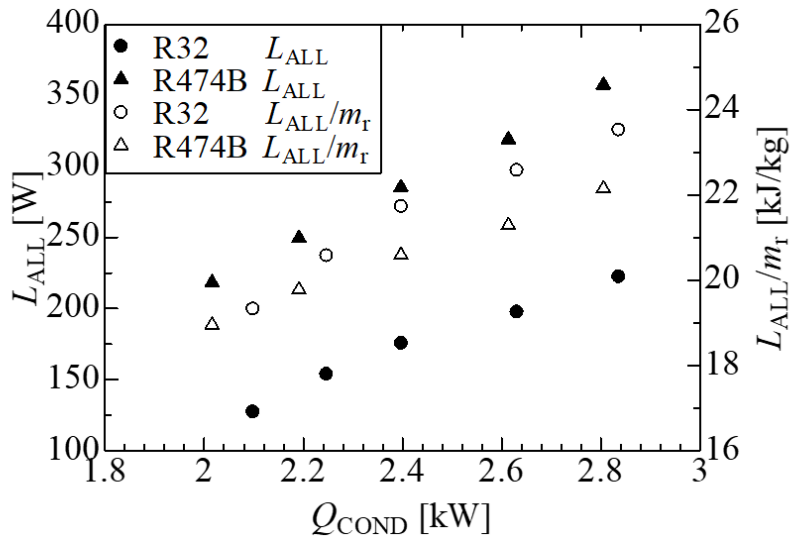


Figure 6.3-5 Irreversible loss in heating condition

### 6.3.2 冷房条件における比較

Figure 6.3-6 および Figure 6.3-7 に冷房条件における R32 および R474B のシステム COP およびサイクル COP を示す。冷房条件でも R474B の COP は R32 を下回ったが、暖房条件に比べると差は小さかった。これは、冷房条件では蒸発温度および圧縮機入口圧力が相対的に確保されやすく、圧縮比の上昇が暖房条件ほど顕著ではないためである。すなわち、R474B の不利な物性は冷房条件でも存在するが、その影響の現れ方は運転条件によって大きく異なる。

Figure 6.3-8 に冷房条件 2.4 kW における熱交換器温度分布を示す。左側および右側がそれぞれ蒸発器および凝縮器の温度分布である。熱交換器内温度分布を比較すると、冷房条件においても R474B の冷媒と熱源水の温度差は R32 より大きく、非共沸混合冷媒としての温度グライドの影響が継続して確認された。ただし、暖房条件ほど蒸発器側圧力低下が深刻にならないため、圧縮機入口条件の悪化は限定的である。このことが、冷房条件における R474B の相対的な健闘につながっている。

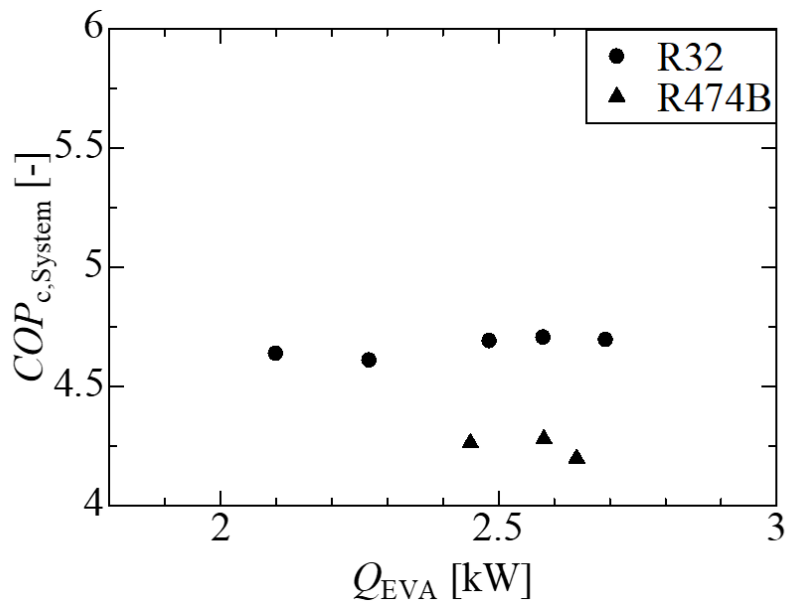


Figure 6.3-6 System COP in cooling condition

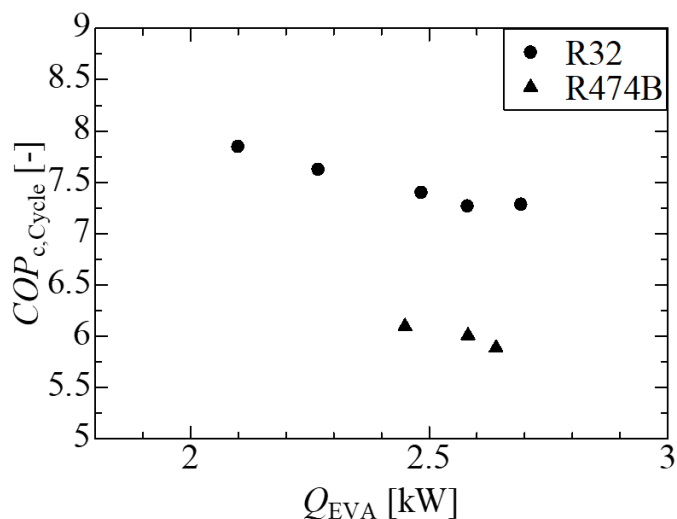


Figure 6.3-7 Cycle COP in cooling condition

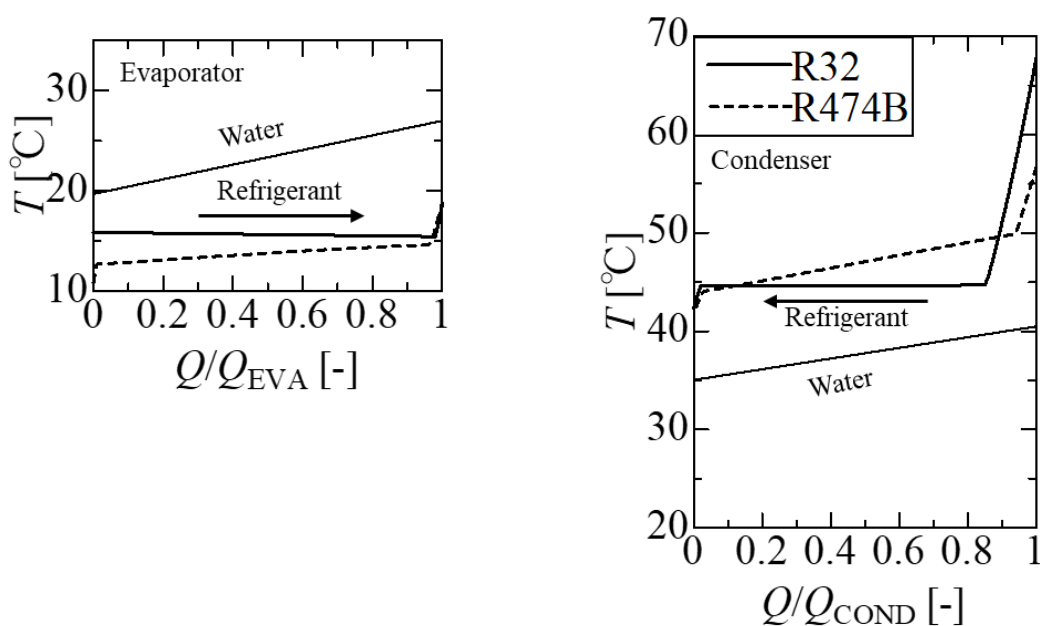


Figure 6.3-8 Temperature distribution of heat exchanger in cooling condition 2.4 kW

Figure 6.3-9 に冷房条件における圧縮機での圧力比を示す. 圧縮比の比較では, R474B は冷房条件でも R32 より高い値を示すが, 暖房条件ほど高くならない. 元論文の結果では, 冷房条件では熱交換量の増加に対して圧縮比がほぼ一定に近い挙動を示しており, 暖房条件に見られた急激な悪化は確認されていない. このため, 圧縮機不可逆損失は暖房条件より小さくなり, R474B の不利が相対的に緩和される.

Figure 6.3-10 に冷房条件における全不可逆損失の結果を示す. 不可逆損失の内訳を見ると, 冷房条件でも全不可逆損失は R474B が R32 を上回る. しかし, 暖房条件と比べて差を生む主因はやや変化し, 圧縮機損失よりも熱交換器側の温度差および流量増加の寄与が相対的に前面に出る. すなわち, 冷房条件では『圧縮比の大幅悪化』ではなく, 『温度グライドを持つ混合冷媒を既存熱交換器で扱ったことによる熱交換上の不整合』がより本質的な課題である.

この結果は, R474B の評価を暖房性能だけで決めるべきでないことを示している. 暖房条件では単純代替が難しい一方, 冷房条件では設計最適化の余地を残しており, 適用対象や運転領域を限定することで実用性を見込める可能性がある.

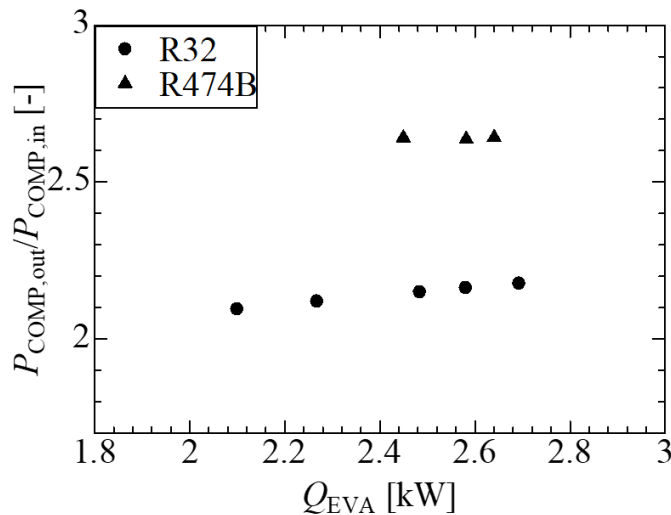


Figure 6.3-9 Pressure ratio of compressor in cooling condition

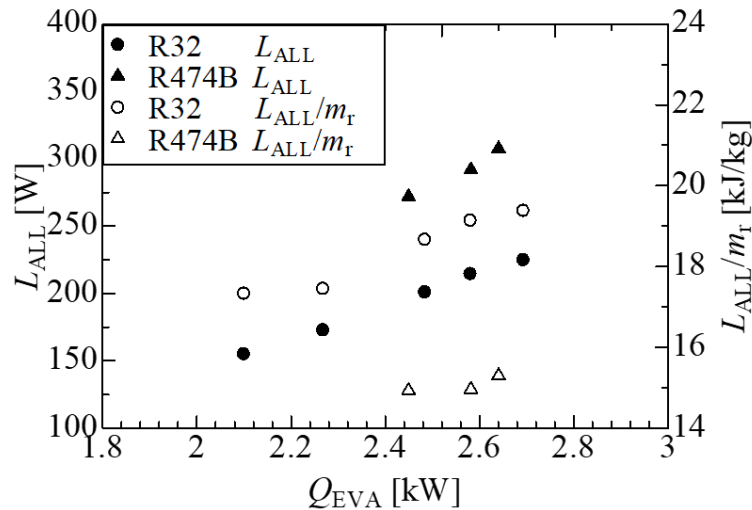


Figure 6.3-10 Irreversible loss in cooling method

### 6.3.3 圧縮機諸効率の比較

Figure 6.3-11 に圧縮機総合効率の結果を示す。圧縮機総合効率はインバータ効率と圧縮機機械効率と断熱圧縮効率の積で算出している。圧縮機総合効率の比較では、暖房条件・冷房条件のいずれにおいても、R474B は R32 を基準にした予測値を下回った。したがって、R474B の性能差は熱交換器側の問題だけでなく、圧縮機系の適合性にも関係している。総合効率を構成する各要素を分けて見ると、インバータ効率そのものは大差がない一方、圧縮機効率および体積効率に差が現れやすい。

Figure 6.3-12 にインバータ効率の結果を示す。インバータ効率については、投入電力を基準とすると R474B が R32 と同程度、あるいはやや高い場合も見られた。これは、本試験機のインバータが R474B に対して極端に不適合ではないことを示している。したがって、R474B の性能低下をインバータの問題だけに帰することはできず、むしろ冷媒物性に起因する圧縮機内部挙動や潤滑油との相互作用を重視すべきである。

Figure 6.3-13 に圧縮効率として圧縮機機械効率と断熱圧縮効率の積の結果を示す。圧縮効率は、R474B で低い値を示した。これは冷媒物性の違い、および圧縮機油との相性が主要因として示唆される。すなわち、同じ機械要素を用いても、冷媒が変わることで圧縮機内部の漏れ損失、摩擦損失、冷却状態が変化し、結果として有効な圧縮仕事の割合が低下する可能性がある。そのため、適切な圧縮機油の検討が必要である。

Figure 6.3-14 に圧縮機における体積効率の結果を示す。体積効率については、暖房条件では R474B が R32

よりやや低く、冷房条件では必ずしも不利ではなかった。これは、暖房条件では蒸発温度の低下と圧縮比増大により吸込容積が減少しやすいのに対し、冷房条件では蒸発器側熱源水温度が比較的高く、吸込状態が確保されるためである。したがって、R474B の圧縮機適合性は『全面的に悪い』のではなく、運転条件に強く依存するという理解が適切である。

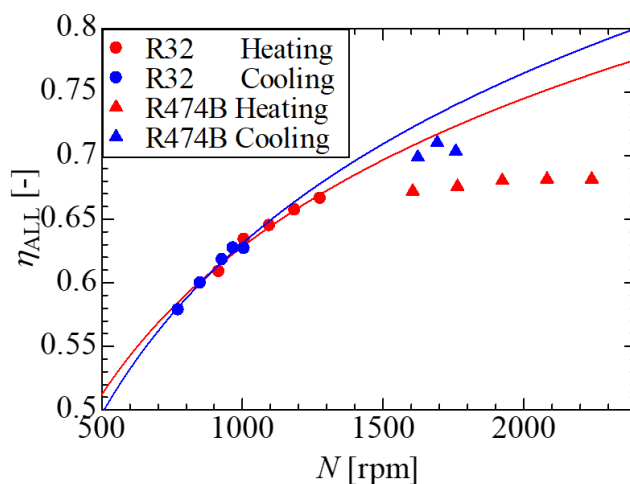


Figure 6.3-11 Total efficiency of compressor

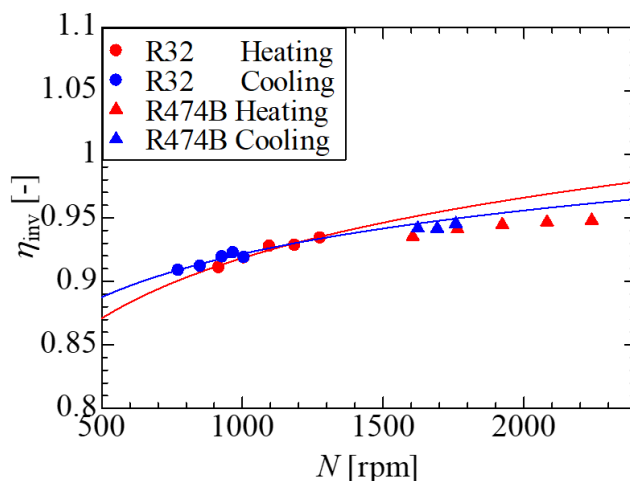


Figure 6.3-12 Inverter efficiency

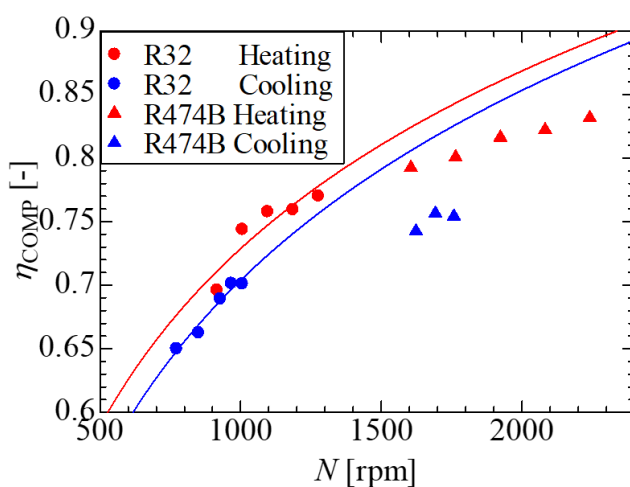


Figure 6.3-13 Compression efficiency of compressor

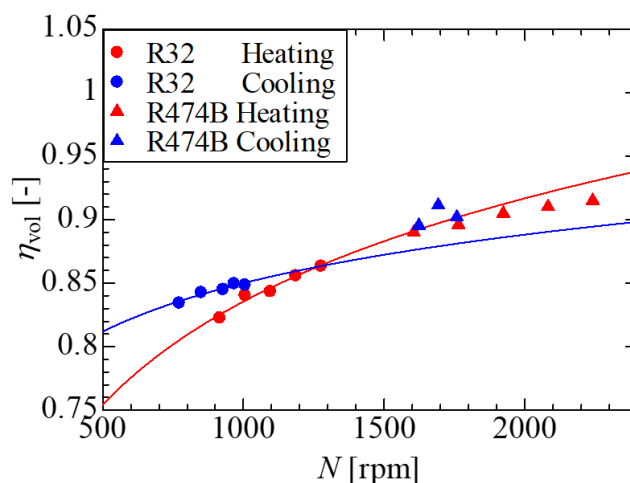


Figure 6.3-14 Volumetric efficiency of compressor

## 6.4 新規冷媒の適用可能性

以上の比較結果から、R474B は R32 に対して現状の試験機では総じて低い性能を示すものの、その評価は単純な『代替不可』あるいは『代替可能』という二分法では整理できない。重要なのは、どの条件で不利が顕在化し、その不利が装置設計や圧縮機選定の変更によってどこまで緩和可能かを見極めることである。

まず明確な課題は、低圧作動に起因する大きな冷媒流速と圧力損失である。R32 向けに設計された流路・配管・熱交換器では、R474B に必要な循環量を十分に受け止めきれず、圧力損失増加が直接 COP 低下につながる。したがって、R474B を適用する場合には、熱交換器の流路断面、配管系の圧力損失、内部回路の分配を含めたサイクル全体の低圧損設計が不可欠である。

次に、温度グライドの取扱いが重要である。混合冷媒の温度グライドは、既存熱交換器では不可逆損失増大として現れやすいが、一方で熱源との温度プロファイルを適切に整合させれば、逆に温度差を縮小し得る可能性もある。すなわち、R474B の温度グライドは常に不利なのではなく、熱交換器設計との組み合わせで評価すべき性質である。本試験機では R32 向け熱交換器をそのまま用いたため不利が顕在化したが、専用設計を行えば改善余地がある。

さらに、圧縮機および潤滑油との適合性も、新規冷媒の可能性を左右する要素である。今回の結果では、インバータ効率には大きな問題がない一方、圧縮機効率や体積効率で差が見られた。これは、冷媒物性と潤滑油の相溶性、漏れ損失、冷却状態、必要トルクなどが関係している可能性を示す。したがって、R474B の性能向上には、単に熱交換器を見直すだけでなく、冷媒に適した圧縮機と油の組合せを検討する必要がある。

その一方で、R474B には明確な利点もある。最大の利点は GWP 低減であり、環境負荷低減の要請が今後さらに強まる中で、既存冷媒より低い温暖化影響を持つことは大きな価値を有する。また、冷房条件では R32 との差が暖房条件より小さく、適用対象や運転領域を限定すれば現実的な導入可能性がある。とくに冷房主体の運転で、熱交換器および圧縮機を R474B 向けに最適化したシステムでは、十分な競争力を持つ可能性がある。

したがって、R474B の適用可能性は『現行 R32 システムへのそのままの置換』ではなく、『低圧作動と温度グライドを前提に再設計した次世代システム用冷媒』として評価するのが妥当であり、定量的に値を示すことができた。

## 6.5 まとめ

本節では、既存冷媒 R32 と低 GWP 混合冷媒 R474B について、冷凍サイクルモデル試験機を用いた比較評価を行い、サイクル性能差の要因と新規冷媒の可能性を整理した。

R474B は暖房条件・冷房条件のいずれでも R32 より低い COP を示したが、その差は暖房条件でより大きかった。主因は、R474B の低圧作動による圧力損失増加、混合冷媒特有の温度グライドによる熱交換器内温度差の増大、それに伴う不可逆損失および圧縮比の上昇である。

一方で、冷房条件では暖房条件ほどの不利が現れず、体積効率についても必ずしも一貫して悪化するわけではなかった。これは、R474B の適用可能性が運転条件と機器マッチングに強く依存することを示している。

したがって、R474B は現行 R32 システムへの単純な代替冷媒としては課題が残るものの、低圧損熱交換器、適合した圧縮機・潤滑油、温度グライドを考慮した熱交換器設計を前提とした次世代システム用冷媒としては有望である。今後は、熱交換器構成、圧縮機選定、循環量最適化を含めたシステム再設計の観点から検討を進める必要がある。

## 6.6 比較結果の詳細考察

### 6.6.1 要素機器別の損失構造

ここでは、前節までに示した COP、圧縮比、圧縮機諸効率の差を、サイクル各要素における損失構造の観点から改めて整理する。低 GWP 混合冷媒の性能を評価する際には、単一の代表指標だけでは支配要因を誤認しやすく、凝縮器、蒸発器、膨張弁、圧縮機、さらに配管系の圧力損失を分けて捉える必要がある。

凝縮器に関しては、R474B の不可逆損失が R32 より大きい。これは、混合冷媒の温度グライドにより二相域の温度が連続的に変化し、熱源水との温度差が凝縮器全長にわたって大きくなりやすいためである。特に暖房条件では、凝縮器が放熱側の主要機器となるため、この差がシステム全体の性能差として強く現れた。したがって、R474B の暖房性能を改善する上では、凝縮器の温度プロファイル整合が最優先課題となる。

蒸発器については、R474B でも不可逆損失の増加が確認されたが、凝縮器ほど支配的ではなかった。蒸発器側では、温度グライドによる温度差拡大に加え、圧力損失の増加によって入口圧力が変化し、蒸発温度および吸込状態の形成に影響を与える。特に暖房条件では蒸発器側が低温側となるため、わずかな圧力損失増加でも圧縮機入口条件に大きく影響しやすい。

膨張弁の不可逆損失は、冷媒のエンタルピー差と圧力条件に依存するため、冷媒変更の影響が現れやすいが、本研究の結果では、R474B の性能差を最終的に支配する要因は膨張弁単独ではなく、膨張後に続く蒸発器および圧縮機との連成にあった。すなわち、膨張弁そのものの損失よりも、膨張後の低圧二相状態が蒸発器内圧力損失や体積効率に連鎖していく点が重要である。

圧縮機における不可逆損失は、暖房条件で特に大きな差が見られた。圧縮比が上昇すると、冷媒の断熱圧縮に必要な仕事が増えるだけでなく、内部漏れや摩擦に伴う損失の相対寄与も増加しやすい。R474B では、この圧縮機損失と圧力損失の寄与が重なり、暖房条件での COP 低下が顕著になった。したがって、圧縮機側の適合性は、新規冷媒適用の成否を左右する中核的要素である。

### 6.6.2 暖房条件と冷房条件の差が生じる理由

R474B と R32 の差は、冷房条件より暖房条件で大きく現れた。この理由を整理すると、第一に、暖房条件では蒸発器側がより厳しい低温条件となり、圧縮機入口圧力の低下が生じやすいことが挙げられる。R474B はもともと低圧作動であるため、蒸発器側の圧力損失が相対的に効きやすく、入口圧力低下が圧縮比の上昇に直結する。

第二に、暖房条件では凝縮器側でより大きな放熱が求められ、温度グライドの影響が凝縮器全体にわたって顕在化しやすい。これにより、熱源水と冷媒の温度差が拡大し、凝縮器での不可逆損失が増加する。

R32 では単一冷媒として比較的均質な温度変化を示すのに対し、R474B では熱交換器全体で熱力学的な不整合が蓄積されやすい。

第三に、圧縮機の運転点の違いがある。暖房条件では必要な圧縮機仕事が増えるため、回転数の上昇とともに内部損失が表面化しやすい。R474B では体積効率の低下や圧縮機効率の低下が暖房条件でより強く表れ、これがシステム全体の成績係数に反映される。一方、冷房条件では蒸発温度が比較的高く、吸込状態が維持されやすいため、不利の一部が緩和される。

### 6.6.3 比較結果からみた新規冷媒選定の観点

新規冷媒選定では、環境性、安全性、熱力学性能、機器適合性を同時に考える必要がある。本研究の比較結果からは、R474B は環境性の面で優位である一方、現行 R32 システムに対しては熱力学性能と機器適合性の両面で課題を抱えることが分かった。したがって、新規冷媒の評価では、『現行システムでどこまで近い性能が出るか』と『専用設計を行ったときにどこまで改善できるか』の二段階で捉えることが重要である。

R474B のような混合冷媒は、純冷媒に比べて温度グライドという特徴を有するため、既存の純冷媒向け熱交換器をそのまま使った場合に不利が現れやすい。しかし、これは混合冷媒そのものの本質的欠点というより、設計前提とのミスマッチとして捉えるべきである。熱源温度プロファイルとの整合を考慮した熱交換器を採用し、配管圧力損失を抑え、圧縮機選定を見直せば、性能差を縮められる可能性がある。

また、本研究の結果は、低 GWP 冷媒の候補選定において『現行機との互換性』だけを最優先にすると、有望な候補を過小評価する可能性があることを示している。R474B は現行 R32 機にそのまま適用した場合には不利が大きいが、次世代機器の設計自由度を活用できるなら、環境性の利点を活かせる余地がある。

## 7. 低 GWP 混合冷媒のサイクル要素内損失分析（長崎大学）

本研究では、低 GWP 混合冷媒を用いた空調用蒸気圧縮冷凍サイクルにおける要素内損失の把握と性能評価を目的とし、ドロップイン試験と数値計算を行った。2 kW クラスの実験装置を用いて圧縮機効率の測定を行い、得られた特性を基にサイクルシミュレーションを構築した。実験結果に基づいてシミュレーション結果の妥当性を確認し、三成分混合冷媒 R32/HFO-1123/R1234yf および R32/R1132(E)/R1234yf を対象に COP、体積能力および不可逆損失の内訳を解析し、温度グライドと COP 低下の関係について整理する。

### 7.1 実験

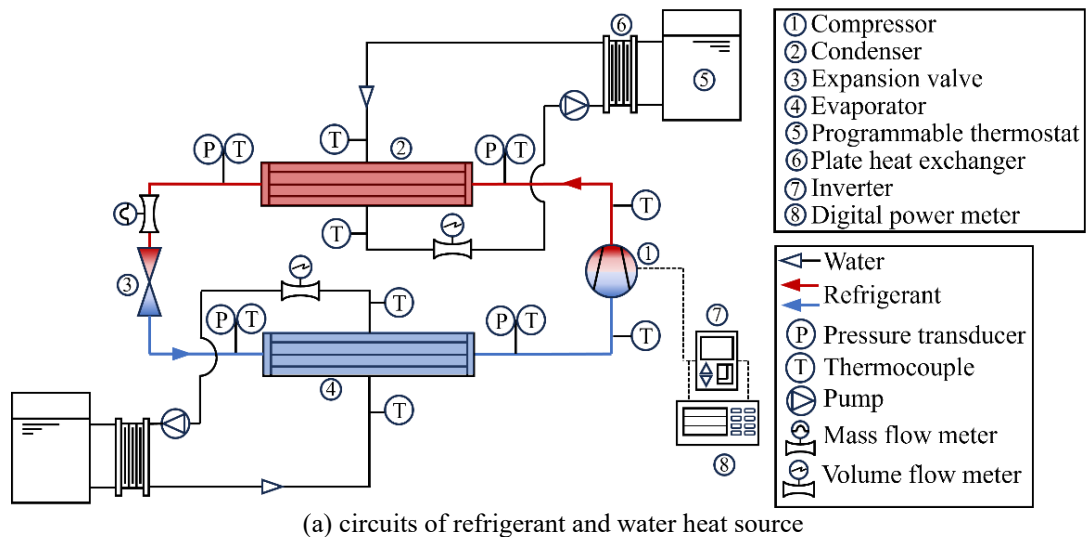
#### 7.1.1 実験装置

Figure 7.1-1 は 2 kW クラスの実験装置の概要を示す。主に冷媒ループと、二つの熱源水のループから構成される。冷媒ループは圧縮機、二つのクロスフィンチューブ式熱交換器、および電子膨張弁で構成される。Table 7.1-1 は、実験に用いたクロスフィンチューブ式熱交換器と圧縮機の詳細を示す。クロスフィンチューブ式熱交換器は、水槽内で熱源水と直交方向に流動させて熱交換を行う。熱交換器のフィン部を水槽に設置し、三枚の整流板の交流側に熱交換器を設置した。この際、ベンド部分などの水流を止めるため、断熱材で流路を塞いだ。Figure 7.1-1(c)は、水槽上部から中央高さの熱源水の流速分布を表すベクトル図である。解析ソルバーは、Ansys fluent (ANSYS, 2020) を用いた。水槽中央部から流入した熱源水は三枚の整流版を通過することで、ごく低速で一様に熱交換器へ近づくことが確認できた。このように空気熱源を模擬して熱交換を行わせ、水槽入口と出口の温度差がおおよそ 3 から 6 K に収まるよう、熱源水の流量を調整した。

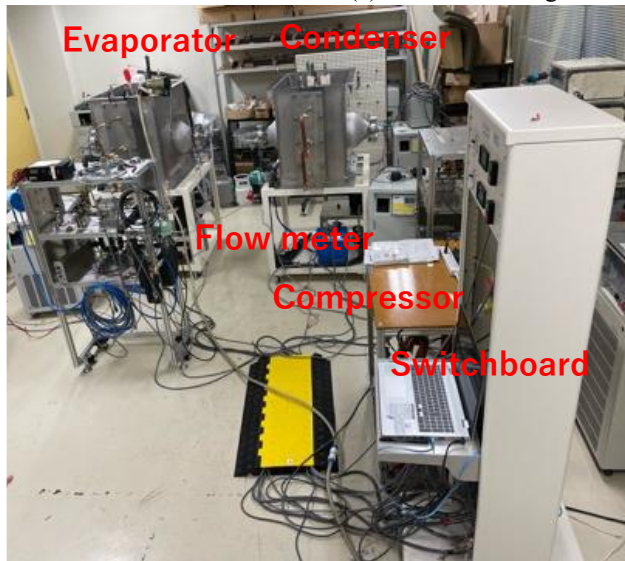
Figure 7.1-1(a)中の P と T はそれぞれ、圧力と温度の測定位置を示す。Table 7.1-2 は、測定に用いた計測機及びその測定精度の一覧である。熱電対（JIS 1 class）はすべて、IT S90 で校正されたトレーサビリティ付き白金測温抵抗体を用いて、-10 °C からプラス 80 °C まで校正を行った。校正の結果、包括度 2 の測定不確かさは $\pm 0.19$  °C であった。圧力は、高压側と低压側、また使用する冷媒によって圧力変換器を切り替えて測定した。また各位置に圧力孔を設け、1/8 インチの配管で延長し、バルブで切り替えを行って各所の圧力を測定した。

冷媒の組成は、膨張弁前の液配管で約 1 cc の循環冷媒を瞬時に採取し、ベッセル内で完全気化させて分析を行った。分析に用いたガスクロマトグラフは GC-2014、充填カラムは Porapak Q および N（50/80 メッシュ、SUS3φ×3m）である。あらかじめ組成の分かっているサンプルを用い、較正曲線を作成して組成を算出した。

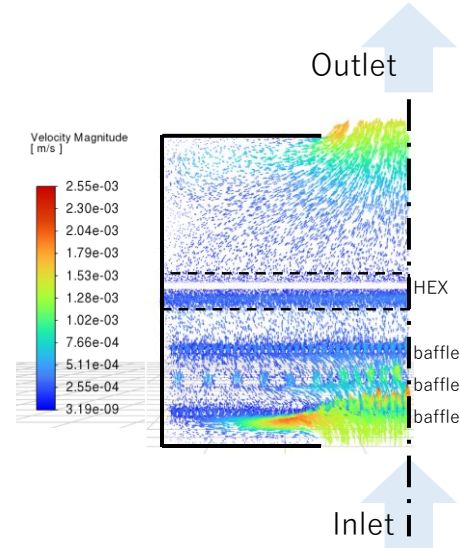
実験条件を Table 7.1-3 にまとめる。実験が完了した冷媒は、R32 単体 R1234yf 及びその混合である。冷媒の特性上、同じ装置を用いるが、R32 の場合は能力 2.6 kW、R1234yf の場合では 1.2 kW が主な運転条件である。また冷媒充填量は、凝縮器過冷却度が 4 K に近づくよう調整した。この過冷却度で最も高い COP がみられることが多く、冷媒充填量調整の実験は、九州産業大でなされている。



(a) circuits of refrigerant and water heat source



(b) photo of the setup without insulation



(c) flow velocity vector of water heat source

Figure 7.1-1 Experimental setup

Table 7.1-1 Dimensions of the cross-finned tube heat exchanger and specification of the compressor.

| Heat exchanger                |                                 |      |
|-------------------------------|---------------------------------|------|
| Outer diameter $D_o$          | [mm]                            | 9.53 |
| Inner diameter $D_i$          | [mm]                            | 7.53 |
| Fin pitch $P_f$               | [mm]                            | 4.00 |
| Longitudinal tube pitch $P_L$ | [mm]                            | 18.7 |
| Traversing tube pitch $P_T$   | [mm]                            | 26.9 |
| Effective tube length         | [mm]                            | 650  |
| Total number of tubes         | [ - ]                           | 36   |
| Thermal conductivity of tubes | $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ | 370  |
| Number of circuits            | [ - ]                           | 2    |
| Number of rows                | [ - ]                           | 2    |
| Compressor                    |                                 |      |
| Type                          | Twin rotary                     |      |
| Lubricant oil                 | ROTEX RP2201-E68B (POE VG68)    |      |
| motor                         | 4-pole DC                       |      |
| Displacement volume           | $[cm^3]$                        | 24   |

Table 7.1-2 Measurement instruments and uncertainty ( $k = 2$ ).

| Measured parameter                     | Instrument type                                                                  | Accuracy                                                                |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Temperature                            | K type thermocouple of $\Phi 1.0$ mm<br>(Yamari Thermic, Type K(S), JIS 1 class) | $\pm 0.19$ °C                                                           |
| Flow rate of water                     | Gear type volume flow meter,<br>(Oval, LGV45A30-G130)                            | $\pm 0.5\%$ of reading                                                  |
| Flow rate of refrigerant               | Coriolis type mass flow meter,<br>(Oval, CN03-2833)                              | $\pm 0.25\%$ of reading at 5 kg/h<br>$\pm 0.12\%$ of reading at 50 kg/h |
| Pressure of refrigerant<br>(Max. 5MPa) | Absolute pressure transducer,<br>(Kyowa, PAV-50KR)                               | $\pm 0.1\%$ of reading                                                  |
| Pressure of refrigerant<br>(Max. 1MPa) | Absolute pressure transducer,<br>(Kyowa, PAV-10KR)                               | $\pm 0.02\%$ of reading                                                 |
| Input power                            | Digital power meter,<br>(Yokogawa, WT332E)                                       | $\pm 0.15\%$ of reading                                                 |

Table 7.1-3 Experimental conditions.

| Refrigerant        |                                             | R32              | R1234yf          |
|--------------------|---------------------------------------------|------------------|------------------|
| Charge amount      | [kg]                                        | 0.87             | 1.33             |
| Water              | Condenser inlet $T_{\text{water,cond}}$     | 29.5 (25.1~35.6) | 35.2 (25.4~45.0) |
| temp.              | Evaporator inlet $T_{\text{water,eva}}$     | 23.2 (21.9~26.2) | 24.3 (19.4~27.1) |
| Pinch temp.        | Condenser $\Delta T_{\text{pinch,cond}}$    | 2.6 (2.3~2.8)    | 2.4 (1.7~4.8)    |
|                    | Evaporator $\Delta T_{\text{pinch,eva}}$    | 3.8 (3.0~5.5)    | 4.7 (1.1~7.9)    |
|                    | Condenser subcooling $\Delta T_{\text{SC}}$ | 2.1 (1.7~3.6)    | 4.1 (3.8~4.3)    |
|                    | Evaporator superheat $\Delta T_{\text{SH}}$ | 7.9 (2.5~14.0)   | 11.3 (3.1~15.3)  |
| Heat transfer rate | [kW]                                        | 2.6 (2.3~3.2)    | 1.2 (0.9~1.5)    |

### 7.1.2 データ整理方法

測定した圧力および温度，また循環組成から，REFPROP10.0 (Lemmon et al., 2018) を用いて各所の冷媒状態量を計算した．ただし，利用した R32 以外の FLD ファイルや混合パラメータは，九州大学の測定データなどにに基づき，九州産業大学で開発されたものを主に利用した．得られた冷媒状態量などから，以下の式より，種々の圧縮機効率を算出した．種々の効率とは，断熱効率  $\eta_{\text{is}}$ ，圧縮機投入電力と冷媒の圧縮動力の差を表す機械効率  $\eta_{\text{m}}$ ，理論冷媒押しのけ量と実際の冷媒循環量の差を表す体積効率  $\eta_{\text{v}}$ ，インバータ内での電氣的な損失を示すインバータ効率  $\eta_{\text{inv}}$  である．

$$\eta_{\text{is}} = \frac{h_2^{\text{ideal}} - h_1}{h_2 - h_1} \quad (7-1)$$

$$\eta_{\text{m}} = \frac{m_r (h_2 - h_1)}{E_{\text{comp}}} \quad (7-2)$$

$$\eta_{\text{v}} = \frac{m_r}{0.5 \rho_1 f V_{\text{comp}}} \quad (7-3)$$

$$\eta_{\text{inv}} = \frac{E_{\text{comp}}}{E_{\text{inv}}} \quad (7-4)$$

ここに， $h_1$  および  $h_2$  はそれぞれ，圧縮機入口，出口の比エンタルピを， $h_2^{\text{ideal}}$  は断熱圧縮を仮定した圧縮機出口比エンタルピを表す． $m_r$  および  $\rho_1$  はそれぞれ，冷媒の質量循環量および圧縮機入口における密度を，

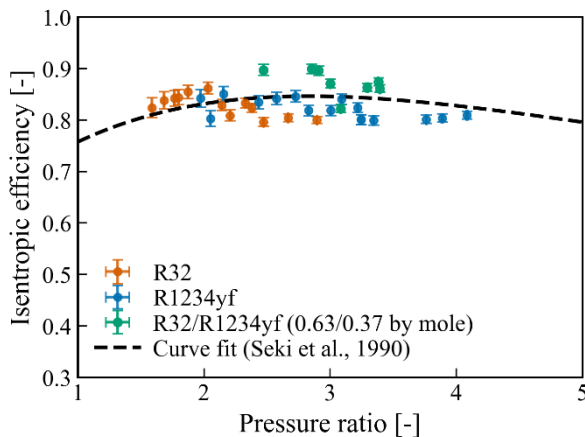
$V$ は圧縮機理論押しのけ量を表す。 $f$ は圧縮機周波数を、 $E_{inv}$ および $E_{comp}$ はそれぞれ、インバータ前後の電力を表す。COPは機械効率を考慮し、インバータ後の電力を基準として次式のように算出した。

$$\text{COP}_{\text{system}} = \begin{cases} Q_{\text{cool}}/E_{\text{comp}} = m_r(h_1 - h_4)/[m_r(h_2 - h_1)/\eta_m] \\ Q_{\text{heat}}/E_{\text{comp}} = m_r(h_2 - h_3)/[m_r(h_2 - h_1)/\eta_m] \end{cases} \quad (7-5)$$

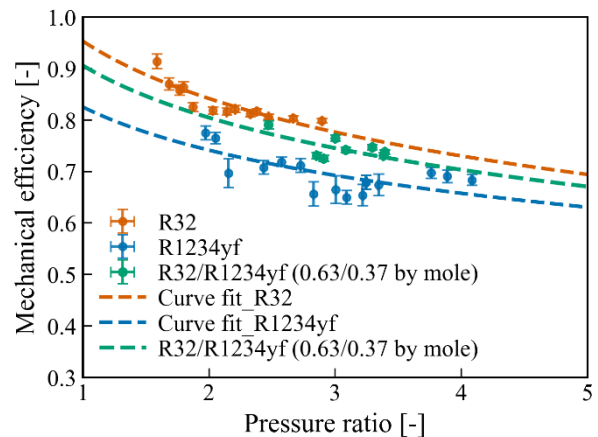
### 7.1.3 圧縮機効率測定結果

Table 7.1-2 は、前述の圧縮効率の測定結果を示す。横軸は圧力比、あるいは圧縮機周波数を、縦軸は各効率を表す。断熱圧縮効率は R32, R1234yf, ならびに R32/R1234yf で大きな差異はなく、関らが提案する実験式 (Seki et al., 1990) とよく一致した。一方、機械効率と体積効率には冷媒による差異がみられた。使用した POE オイルと冷媒の相溶性は、HFC である R32 と、HFO である R1234yf に大きな差異がある。R1234yf の方が溶け込みやすいことから、オイルの粘度が低下し、漏れ損失が増加したと考えられる。漏れ損失の増加は、不必要な回転とその摺動損失を招くことから、機械損失を低下させる。また、高密度な蒸気を圧縮する場合はより高いトルクを必要としたり、漏れ損失が多い場合にはより高い周波数を必要するため、冷媒物性の影響を受ける。より高密度な蒸気で、漏れ損失の少ない R32 の方が、インバータ効率は高い。

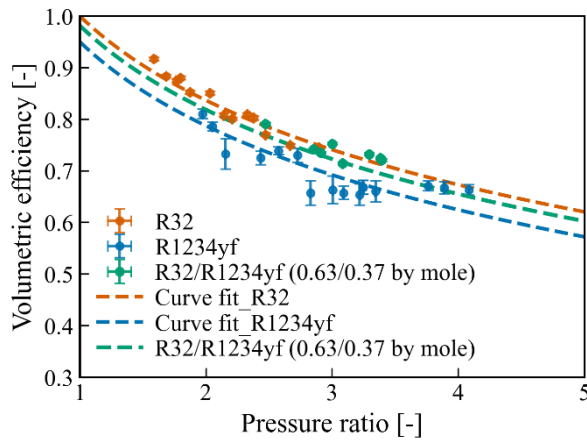
この圧縮機の特性をを用いてシミュレーションを行うことにした。図中の破線で示す曲線の値を用いプログラミングを行った。以上に示した圧縮機効率以外の COP などの結果については、シミュレーションとの突合せを行った。



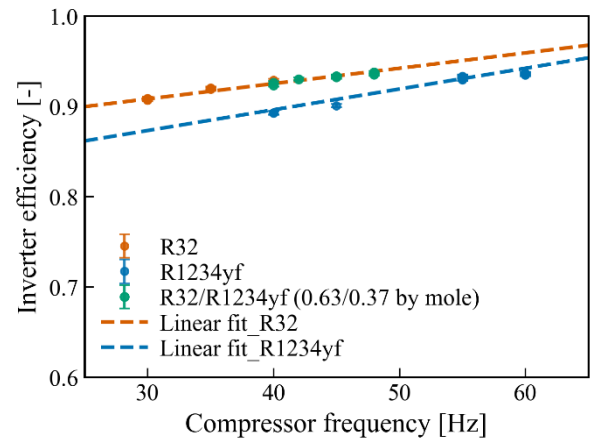
(a) isentropic efficiency



(b) mechanical efficiency



(c) volumetric efficiency



(d) inverter efficiency

Figure 7.1-2 Measured compressor efficiencies.

## 7.2 シミュレーション

### 7.2.1 シミュレーション方法

Figure.7.2-1 は、シミュレーション方法を説明する  $T$ - $s$  線図と熱交換器の図である。冷却度や過熱度、熱源（空気あるいは水）の流入条件などを Table 7.2-1 にまとめる。ここに示す条件を満たすよう、熱交換器の大きさを最適化する設計手順を想定した。圧力損失を考慮した太線の値と、圧力損失を無視した破線のサイクルを計算した。この太線と破線で示される面積が、圧力損失によって生じる不可逆損失  $L_{\Delta P}$  である。この圧縮機内の損失  $L_{comp}$  や膨張弁内の損失  $L_{valve}$  も図のような面積で計算した。

クロスフィンチューブ式熱交換器は 2 列、2 パスの条件とした。過熱域あるいは過冷却域はそれぞれ、5 から 15 あるいは、3 から 10 の分割数で気液二相域は 100 分割で、各微小区間の冷媒状態量や熱伝達率を計算した。熱交換器全体長さを計算し、その 1/2 の箇所まで 2 列目に折り返すと仮定した。熱源流体は乾き空気を想定し、1 列目出口の平均空気温度を、2 列目入口の空気温度として一様に与えた。この際、室内機前面風速を  $1.2 \text{ ms}^{-1}$ 、室外機全面風速を  $1.4 \text{ ms}^{-1}$  と仮定し、この条件での温度効率が R32 を使用する場合は室内機側で約 87%、室外機側で約 66% となることを確認した。以下へ、微小区間  $n$  の熱交換量  $\Delta Q_n$  と総括熱伝達率  $K_n$  の算出式を示す。

$$\Delta Q_n = \Delta h_n m_r = K_n (T_{r,n} - T_{air}) (\pi D_i \Delta l_n) \quad (7-6)$$

$$\frac{1}{K_n} = \frac{1}{\alpha_{r,n}} + \frac{1}{\alpha_{air} (A_{air}/A_r)} + \frac{(D_o - D_i)/2}{\lambda_{tube}} \quad (7-7)$$

ここに、 $\Delta h_n$  は微小区間のエンタルピー変化を、 $\Delta l_n$  は区間の長さを表す。 $\alpha_{air}$  および  $\alpha_{r,n}$  はそれぞれ、空気側および冷媒側の熱伝達率を表す。空気側熱伝達率を  $50 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  で一様とし、冷媒側の熱伝達率を算出する式は、Table 7.2-2 に示す。また  $\lambda_{tube}$  は伝熱管の熱伝導率を表し、純銅の値  $370 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  を用いた。以上の計算から必要な熱交換器サイズを算出した。

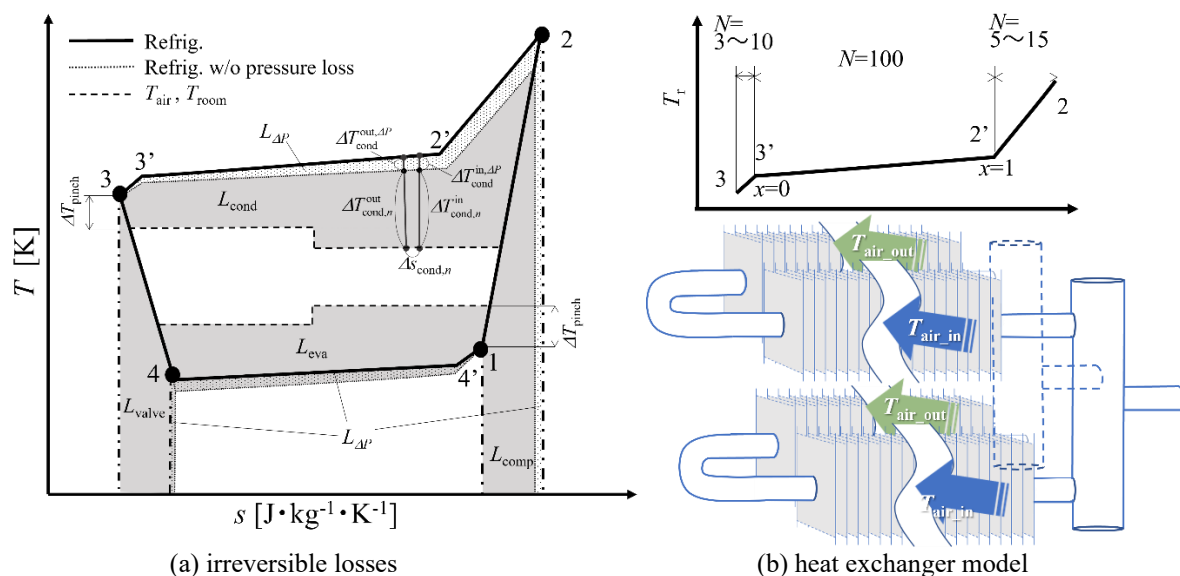


Figure 7.2-1 Simulation method.

Table 7.2-1 Simulation conditions for performance assessment.

|                                       |                         |      |     |
|---------------------------------------|-------------------------|------|-----|
| Cooling capacity                      | $Q_{cooling}$           | [kW] | 2.0 |
| Heating capacity                      | $Q_{heating}$           | [kW] | 2.2 |
| Heat sink inlet temp. in condenser    | $T_{water,cond}$        | [°C] | 37  |
| Heat source inlet temp. in evaporator | $T_{water,eva}$         | [°C] | 25  |
| Pinch temp. in condenser              | $\Delta T_{pinch,cond}$ | [°C] | 2.5 |
| Pinch temperature in evaporator       | $\Delta T_{pinch,eva}$  | [°C] | 4.0 |
| Degree of subcooling                  | $\Delta T_{SC}$         | [°C] | 4.0 |
| Degree of superheating                | $\Delta T_{SH}$         | [°C] | 8.0 |

Table 7.2-2 Correlations for the refrigerant side HTC and pressure drop.

|                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| Two-phase condensation process     |                     |
| HTC                                | Deng et al., 2019   |
| Pressure drop                      | Koyama, 2006        |
| Two-phase evaporation process      |                     |
| HTC                                | Kondou et al., 2013 |
| Pressure drop                      | Kondou, 2008        |
| Single-phase heat transfer process |                     |
| HTC                                | Goto et al., 2005   |
| Pressure drop                      | Carnavos, 1980      |

## 7.2.2 シミュレーション結果と実験結果の比較

Figure 7.2-2 は、 $P-h$  線図上にシンボルの実験結果と赤線のシミュレーション結果を比較する図である。ただし、冷房能力は実験条件の値を参照し、R32 を用いた実験では充填量が不足し過冷却度および過熱度がそれぞれ、計算条件の 4.0 K と 8.0 K に満たなかった。そのため、測定した過冷却度を入力し、シミュレーションを行った。図のように実験結果とシミュレーション結果は良く一致することから、シミュレーションの妥当性を確認した。

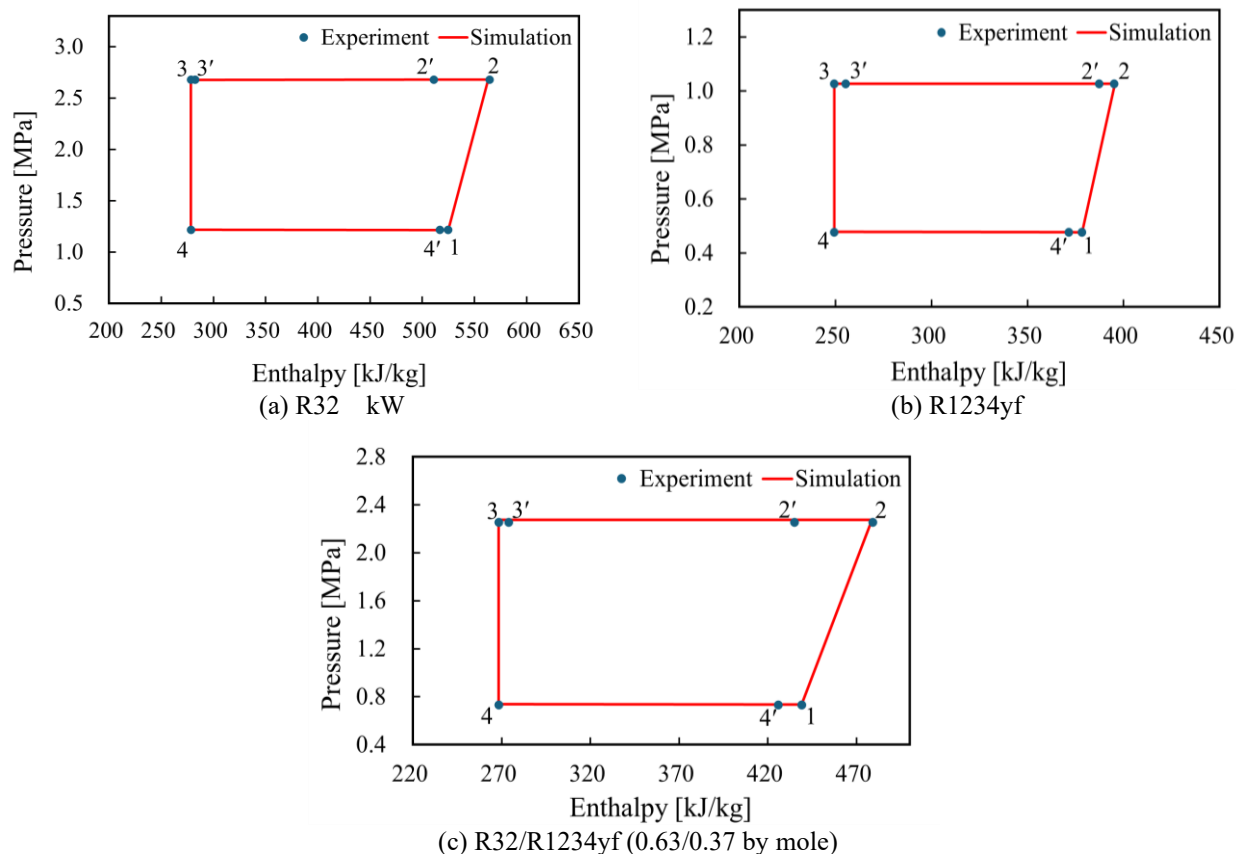


Figure 7.2-2  $P$ - $h$  diagram for the validation cases.

### 7.2.3 シミュレーション結果

Figure 7.2-3 および Figure 7.2-4 はそれぞれ、冷房 2.0 kW での、R32/HFO-1123/R1234yf および R32/R1132(E)/R1234yf のシミュレーション結果である。各辺に質量組成を採用し、得られた COP、蒸発器内温度グライド、体積能力、および蒸発器伝熱面積がコンターを示す。伝熱面積は管内の冷媒側伝熱面積であるが、らせん溝による面積拡大率は考慮されていない値である。R32 側の影は GWP が 150 以上である質量組成を、HFO-1123 あるいは R1132(E)の不均化反応リスクがある質量組成を示す。不均化反応のリスクがある領域は HFO-1123 質量分率が 0.6 以上(Otsuka et al., 2018), R1132(E)質量分率が 0.4 以上(Usui et al., 2025)とした。ただしこれらの組成は、現在より高精度に本プロジェクトで測定され、更新されることがある。これらの組成域を除外し、シミュレーション結果を比較する。

最高 COP は、R32/HFO-1123/R1234yf 系が 3.4, R32/R1132(E)/R1234yf が 4.1 を示した。温度グライドの大きい条件で COP は低下し、必要伝熱面積が拡大する。また、最大 COP は GWP と不均化反応リスクで除外される領域でほぼ決定されるため、COP を予測して最適な組成を決定するには、不均化リスクの評価結果が不可欠である。最大体積能力は R32/HFO-1123/R1234yf 系が  $7500 \text{ kJm}^{-3}$ , R32/R1132(E)/R1234yf が  $6500 \text{ kJm}^{-3}$  となり、最高 COP の場合とその優位性は逆転する。最大体積能力は R1234yf がより少ない組成で表れ、COP と同様に、GWP と不均化反応リスクで除外される領域でほぼ決定される。

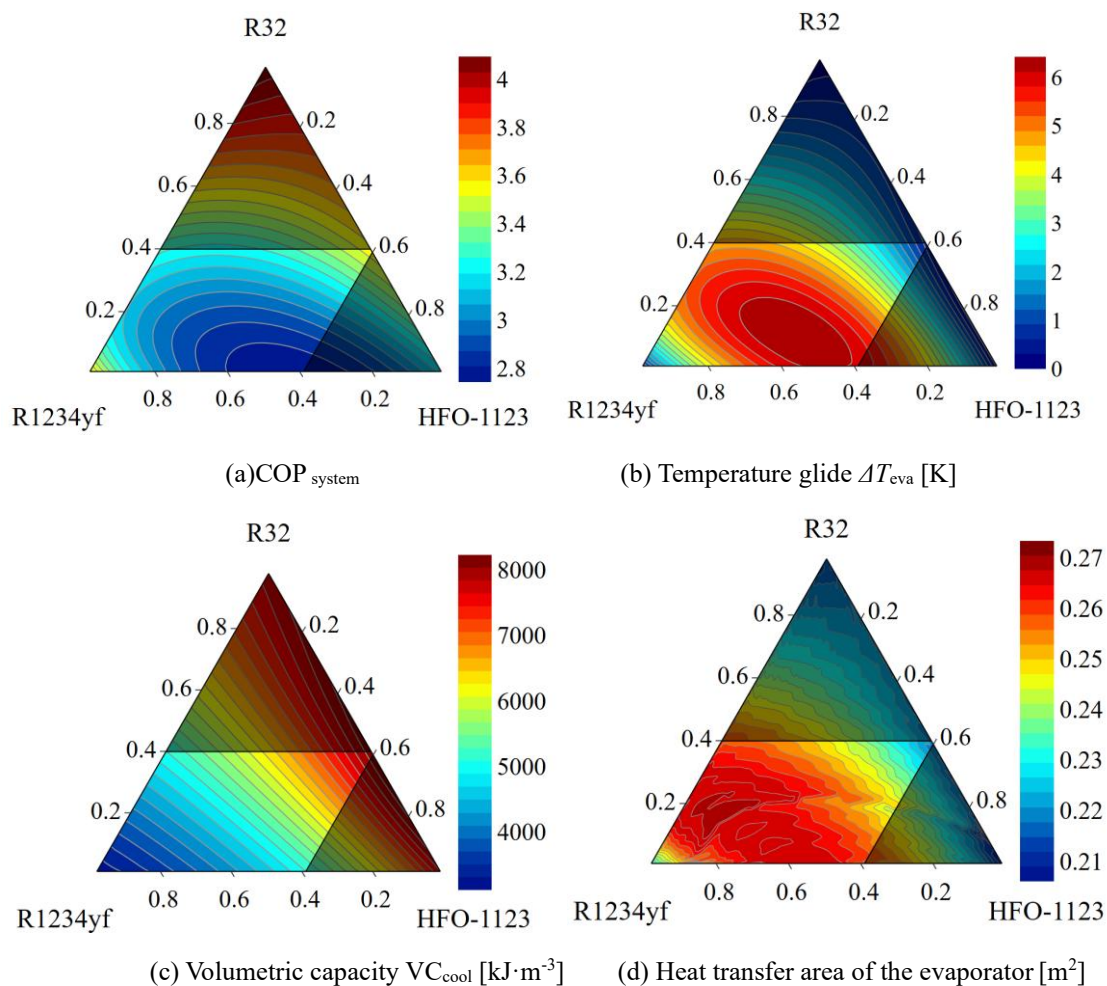
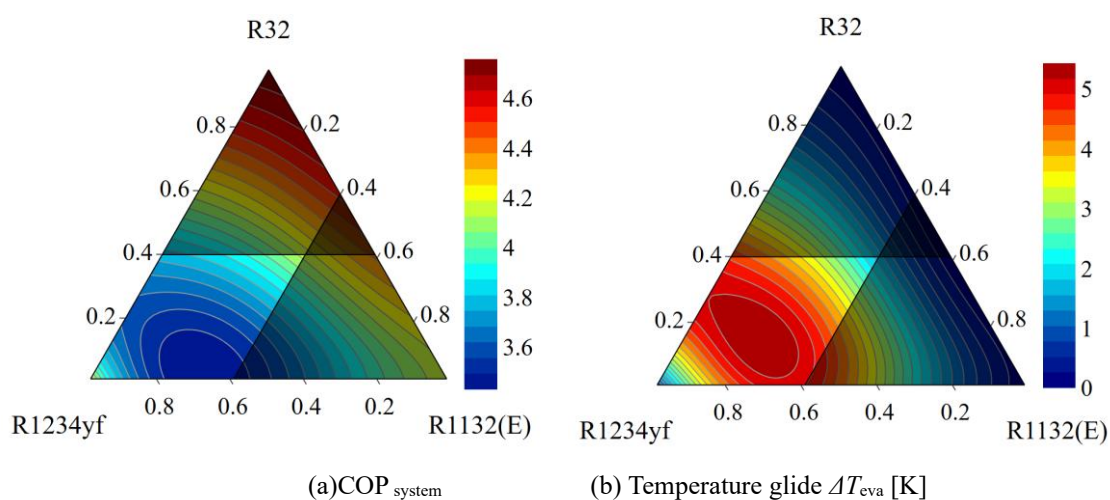


Figure 7.2-3 Simulated heat pump performance simulated for R32/HFO-1123/R1234yf in cooling mode at 2.0 kW.



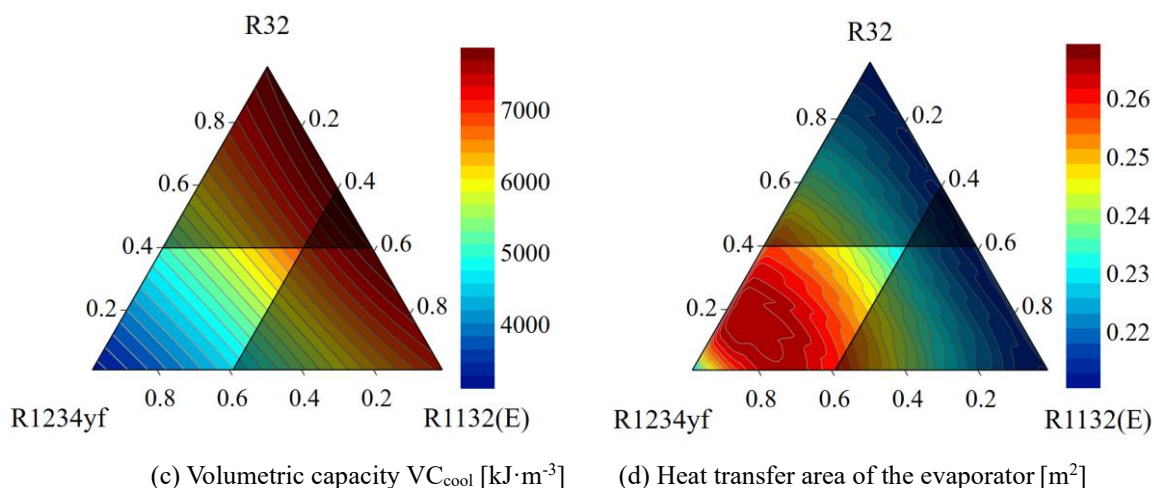


Figure 7.2-4 Simulated heat pump performance simulated for R32/R1132(E)/R1234yf in cooling mode at 2.0 kW.

Figure 7.2-5 は、シミュレーション結果から得られた不可逆損失の内訳である。R32/R1132(E)/R1234yf 混合系で最も COP が高かった 0.4/0.4/0.2 の質量組成で、凝縮器内 (Cond)、蒸発器内(Eva)、圧力損失に起因する (DP)、膨張弁内(Exp)、圧縮機内(Comp)不可逆損失を色別に示した棒グラフである。体積能力が大きくらせん溝付管を利用する本計算条件では、圧力損失に起因する不可逆損失が無視できるほど小さく、凝縮器と蒸発器で 30% 程、膨張弁と圧縮機内で 20% 弱を占める。

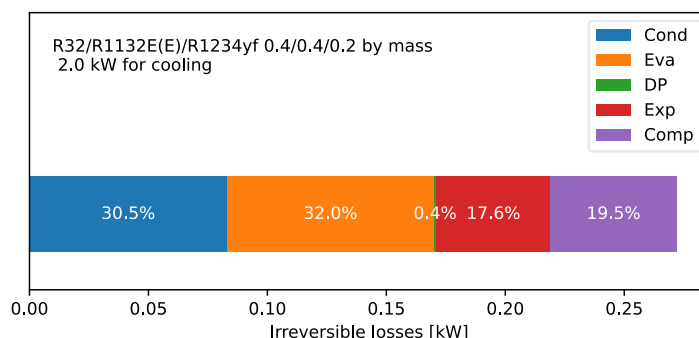
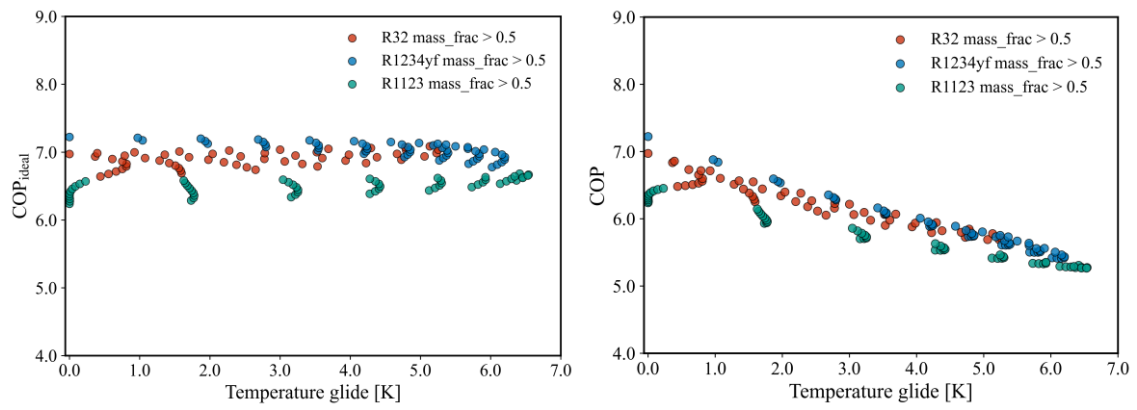


Figure 7.2-5 Breakdown of irreversible losses for R32/R1132(E)/R1234yf (0.4/0.4/0.2 by mass) cooling mode.

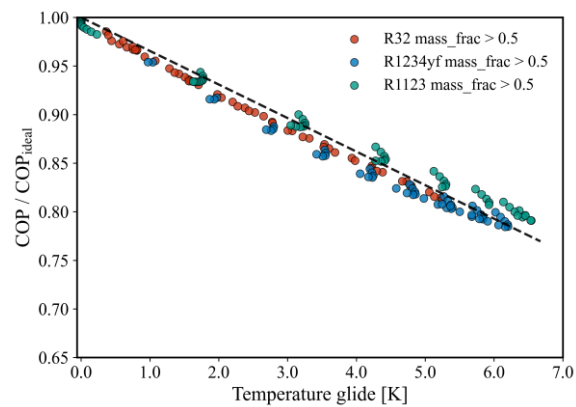
## 7.2.4 COP の低下率と温度グライドの相関

シミュレーションの結果を用いて、COP と温度グライドの相関を簡易設計に使用可能な式を作成した。Figure 7.2-6 および Figure 7.2-7 はそれぞれ、R32/HFO-1123/R1234yf および R32/R1132(E)/R1234yf の結果である。図中の  $COP_{ideal}$  は、温度グライドが無い冷媒単体の COP をモル分率で合成した値である。 $\Delta T_{eva}$  は蒸発器内の温度グライド、すなわち  $T'_{eva} - T_{eva,in}$  である。プロットは可視化の為に質量分率 0.5 以上のデータのみをプロットしている。 $COP_{ideal}$  からの低下率  $COP/COP_{ideal}$  は温度グライドに対しほぼ線形の相関を示す。その傾きは、それぞれ、R32/HFO-1123/R1234yf では -0.0345、R32/R1132(E)/R1234yf では -0.0375 であり、おおよそ -0.036 である。またこれらの一次相関式からの平均絶対パーセント誤差 (MAPE: Mean Absolute Percentage Error) は 1.03% および 0.65% であり、おおよそ 2% 以内でこのような単純な手法でも COP が予測可能である。



(a)  $COP_{ideal}$

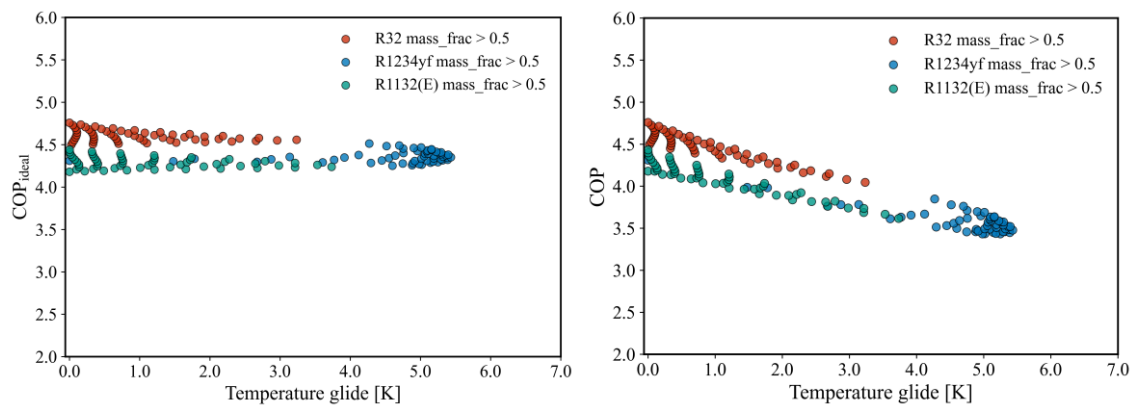
(b) COP



(c)  $COP / COP_{ideal}$

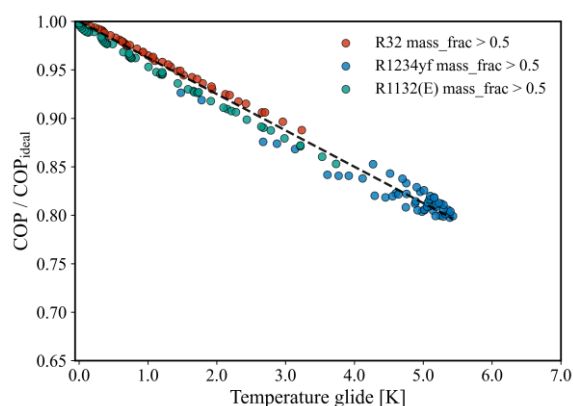
Figure 7.2-6 COP decrement associated with temperature glide simulated for R32/HFO-1123/R1234yf. Linear fit:

$$COP / COP_{ideal} = 1 - 0.0345 \Delta T_{eva}, \quad MAPE = 1.03\%.$$



(a)  $COP_{ideal}$

(b) COP



(c)  $\text{COP}/\text{COP}_{\text{ideal}}$

Figure 7.2-7 COP decrement associated with temperature glide simulated for R32/R1132(E)/R1234yf. Linear fit:

$$\text{COP}/\text{COP}_{\text{ideal}} = 1 - 0.0375 \Delta T_{\text{eva}}, \quad \text{MAPE} = 0.65\%.$$

### 7.3 まとめ

本研究では、低 GWP 冷媒を用いた空調用冷凍サイクルの性能評価を目的として、2 kW 級蒸気圧縮式実験装置を用いた圧縮機効率測定と、その結果に基づくサイクルシミュレーションを実施した。装置は圧縮機、二つのクロスフィンチューブ式熱交換器、電子膨張弁から構成され、測定した温度・圧力および冷媒組成から REFPROP を用いて状態量を算出し、断熱効率、機械効率、体積効率、インバータ効率を評価した。対象冷媒は R32、R1234yf およびその混合冷媒である。

測定の結果、断熱効率は冷媒種による差が小さく既存相関式と良好に一致した一方、機械効率および体積効率には冷媒依存性が確認された。特に R1234yf では POE オイルとの高い相溶性により粘度低下と漏れ損失増加が生じ、機械効率が低下した。また R32 では蒸気密度が高く漏れ損失が小さいため、インバータ効率が高い傾向を示した。これらの結果を基に圧縮機モデルと熱交換器の微小区間分割計算を含むサイクルシミュレーションを構築し、 $P$ - $h$  線図上で実験結果と良好に一致することを確認した。

さらに、R32/HFO-1123/R1234yf 系および R32/R1132(E)/R1234yf 系三成分混合冷媒について性能予測を行った結果、最大 COP はそれぞれ 3.4 および 4.1 となり、温度グライドの増加に伴う COP 低下と必要伝熱面積増大が確認された。一方、最大体積能力はそれぞれ 7500 および 6500  $\text{kJ m}^{-3}$  となり、最大 COP 条件とは異なる組成で現れた。また、最大 COP および体積能力は GWP 制約や不均化反応リスクの影響を強く受けることが明らかとなった。さらに、蒸発器内温度グライドと COP 低下率の間にはほぼ線形関係が成立し、平均傾き  $-0.036$  の相関式により、平均絶対誤差 2% 以内で COP 予測が可能であることを示した。

### 【参考文献】

ANSYS, I., 2020. ANSYS Fluent, Release 2020 R1.

Carnavos, T.C., 1980. Heat Transfer Performance of Internally Finned Tubes in Turbulent Flow. *Heat Transf. Eng.* 1, 32–37.

Deng, H., Rossato, M., Fernandino, M., Del Col, D., 2019. A new simplified model for condensation heat transfer of zeotropic mixtures inside horizontal tubes. *Appl. Therm. Eng.* 153, 779–790. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.02.128>

Goto, M., Inoue, N., Siromoto, K., Emoto, Y., Li, Y., Sato, M., Kiyotani, A., 2005. Development of general correlation for heat transfer in single-phase turbulent flow inside internally helically-grooved tubes. *Trans. Japan Soc. Refrig. Air Cond. Eng.* 22, 437–447.

Kondou, C., 2008. A Study of CO<sub>2</sub>-Air Cross-finned Heat Exchangers. Doctoral dissertation, Kyushu University.

Kondou, C., BaBa, D., Mishima, F., Koyama, S., 2013. Flow boiling of non-azeotropic mixture R32/R1234ze(E) in horizontal

microfin tubes. *Int. J. Refrig.* 36, 2366–2378. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.07.009>

Koyama, S., 2006. Experimental Study on Condensation of Pure Refrigerants in Horizontal Micro-Fin Tube – Proposal of Correlations for Heat Transfer Coefficient and Frictional Pressure Drop –. in: *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, paper 804. pp. 1–8. <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/804>

Lemmon, E.W., Bell, I.H., Huber, M.L., McLinden, M.O., 2018. REFPROP Documentation Release 10.0 135.

Otsuka, T., Okamoto, H., Ueno, K., Ippommatsu, M., Dobashi, R., 2018. HFO-1123 Development of control method of HFO-1123 disproportionation and investigation of probability of HFO-1123 disproportionation 29–33. *AGC Res. Rep.* 68. [https://www.agc.com/innovation/library/detailhtml/1198160\\_4283.html](https://www.agc.com/innovation/library/detailhtml/1198160_4283.html)

Seki, N., Fukusako, S., Inaba, H., Sakatsume, S., Saitou, H., Etsuro, Y., 1990. *Refrigeration and Air Conditioning Engineering*, Nobuhiro S. ed. Morikita shuppan.

Usui, T., Goto, T., Yoshimura, T., Yamada, Y., Santa, K., Oshime, Y., Takizawa, K., Mizutani, T., 2025. Evaluation of self-decomposition of trans-1,2-difluoroethylene by spark ignition. *J. Fluor. Chem.* 287, 110463. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2025.110463>

## 8. 低 GWP 混合冷媒対応空調機器の LCCP 評価方法の開発及び AI 解析（エイゾス）

### 8.1 研究開発概要

本研究開発項目における研究開発概要を Figure 8.1-1 に示す。本研究開発項目では、低 GWP 混合冷媒対応空調機器のライフサイクルアセスメント（Life Cycle Assessment: LCA）評価と需要推計を融合し、低 GWP 混合冷媒対応空調機器の普及に伴う将来の日本全体における環境影響を評価する。得られた成果は各研究機関及び企業にフィードバックし、研究戦略・事業戦略の策定に向けた支援を行うことを目的とする。また、安全性評価を行い、ライフサイクル温暖化特性（Life Cycle Climate Performance: LCCP）/LCA 評価手法と組合せ、社会受容性を考慮した評価の枠組みを開発する。さらに、他の研究開発項目に対して、AI を用いた解析ツールを開発・活用し、研究開発の効率化を支援する。

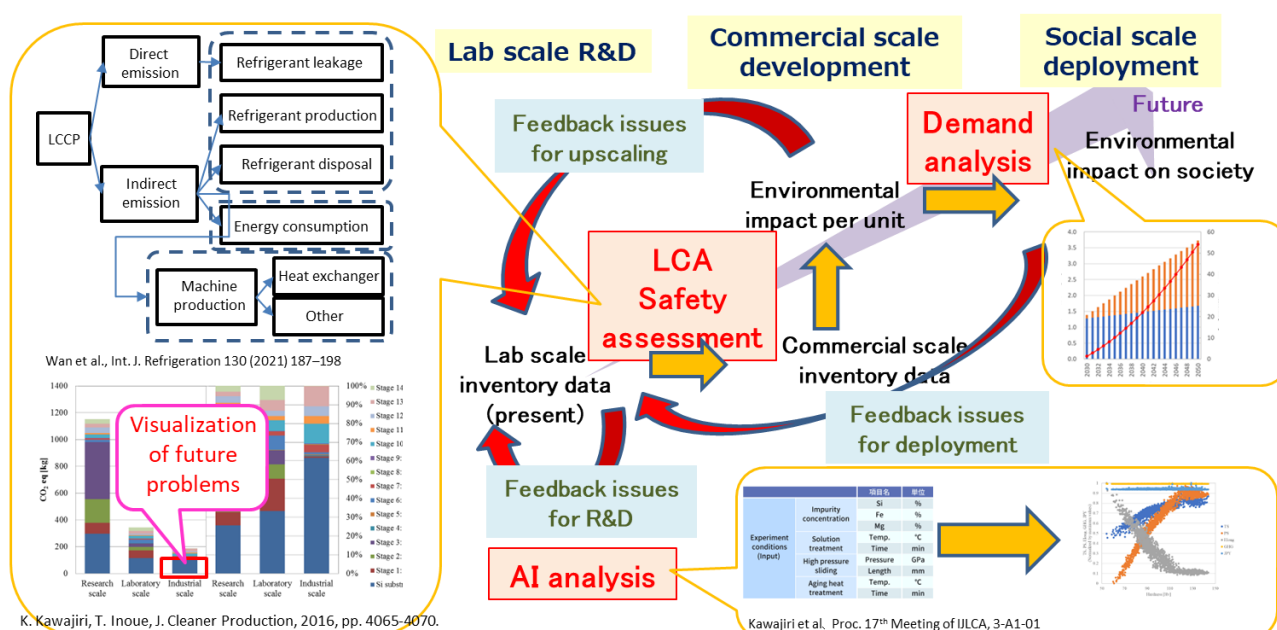


Figure 8.1-1 Research overview

### 8.2 LCA 評価

LCA は、製品の原料採掘から、製造、流通、使用、廃棄・リサイクルに至るまでのライフサイクル全体で生じる、環境影響を定量的に評価する手法である。評価手法の体系は、国際規格である ISO 14040/14044 で標準化されており、LCA に基づいて、これまで様々な製品や技術、サービスなどの環境影響が評価されている。

一方、LCCP は、特に冷凍空調機器を対象に用いられる LCA から派生した環境影響評価手法の一つであり、IIR においてガイドラインが発行されている。Figure 8.2-1 に、本研究開発項目における LCCP 評価のシステム境界を示す。LCCP 評価では、地球温暖化を環境影響の評価領域としており、冷媒の漏洩による直接的な影響と、冷媒や機器の製造に関わる材料や機器そのものの製造、および使用時の電力消費、さらには廃棄やリサイクルによる間接的な影響を考慮して、冷凍空調機器のライフサイクル全体の環境影響を評価する。また、LCCP 評価では、実務的な観点から、システム境界中の全てのインベントリデータを集めず、標準的な係数や推計式を用いて、各ステージにおける環境影響を解析する点に特徴がある。

本研究では、家庭用エアコンを評価の対象としていることから、LCCP 評価を用いて評価を行う。また、

LCCP 評価においては、日本における標準の係数を用いて環境影響を評価する一方、冷媒の製造や機器の製造については後述する通り特許情報を元にフォアグラウンドデータを収集し、LCA 評価を行い、結果における地球温暖化の係数を算出する。また、エネルギー消費については、長崎大学近藤研究室で開発されたサイクルシミュレーターを用いてエネルギー消費量を推計する。

## 8.2.1 評価の目的と機能単位

本研究開発項目では、機能単位として、低GWP混合冷媒を搭載したエアコン1台(定格容量:冷房 2000W, 暖房 2200W)あたりの環境影響を評価し、最適な混合冷媒の組合せを探索することを目的とする。評価に当たっては、LCCP 評価の枠組みを用いつつ、影響評価は地球温暖化を対象とするとともに、一部のステージについてはLCA 評価やサイクルシミュレーションを活用して評価を行う。また、1台あたりの環境影響と、将来の日本で普及するエアコン全体から生じる環境影響も評価する。なお、エアコンの耐久年数は12年とする。

## 8.2.2 調査方法

### <インベントリ調査>

・フォアグラウンドデータ： 冷媒製造のインベントリについては各社特許より収集する。エアコンの消費電力については長崎大学近藤研究室で開発されたサイクルシミュレーションを用いて推計する。

・バックグラウンドデータ： エアコン製造のインベントリおよび R290, R744 製造のインベントリデータは、AIST-IDEA v3.5 を用いて算出する。なお、エアコン製造時の環境影響は、サイクルシミュレーションのパイプ長の値を用いて、各冷媒搭載時のエアコンのサイズを考慮して評価する。

### <インパクト評価>

・インパクト評価： AIST-IDEA v3.5 の温室効果係数および LCCP の係数を用いる。なお、冷媒の GWP は IPCC 第 5 次報告書(Myhre et al., 2013)から引用し、混合冷媒は各冷媒の GWP を重量比で荷重平均して算出した。

・影響領域： 地球温暖化

システム境界：

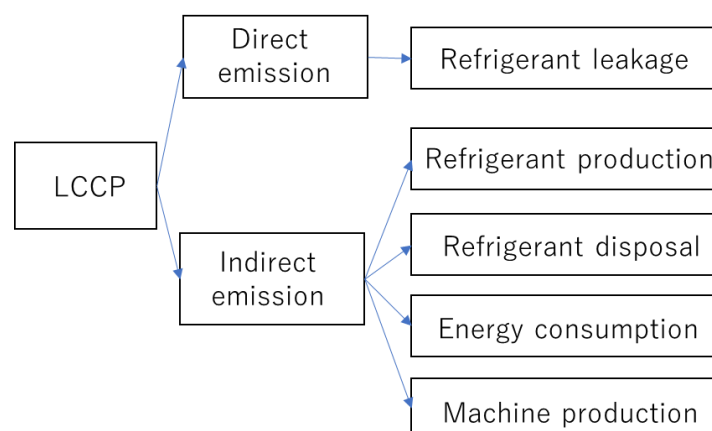
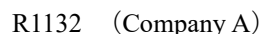
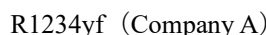
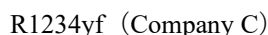
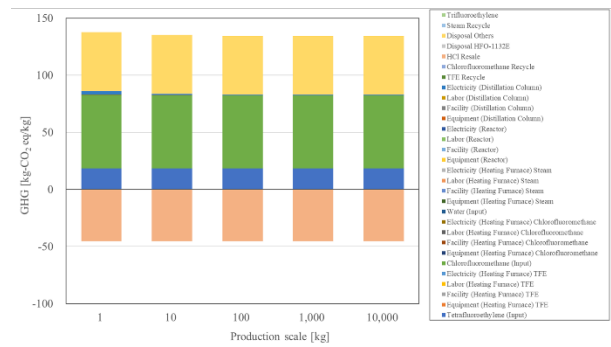
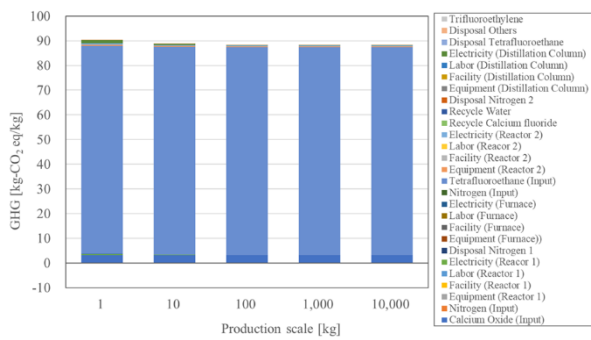


Figure 8.2-1 System boundary of LCCP

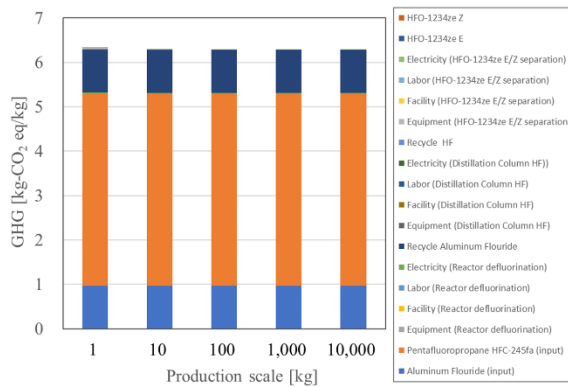
FFigure 8.2-2 に、各種冷媒 1kg あたりの温室効果係数（Greenhouse gas: GHG）を示す。なお、冷媒は、本

結果に示すとおり、冷媒の環境影響は、原料となる有機化合物の環境影響と製造工程における歩留りによって概ね決定される。特に、歩留りの影響は大きく、冷媒種や製造方法によっては歩留りが非常に小さい場合があり、その場合の環境影響は大きくなる。R1234yf や R1132, R1123 は製造方法によらず、環境負荷は大きい。一方、R1234ze や R1132E は環境影響が小さく、R32 は製造方法によって環境影響が大きくなる。なお、プロパンや炭酸ガスなどの自然冷媒は、合成された冷媒と比較して、製造段階の環境影響は小さい。

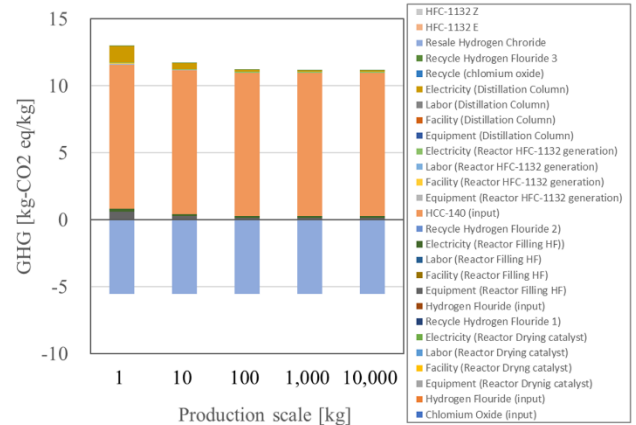




HFO1123 (Company C)



R1123 (Company C)



R1234ze (Company D)

R1132E (Company A)

Figure 8.2-2 GHG emissions per 1kg refrigerant

Figure 8.2-3 に、各種冷媒（単一および混合）を用いた時のエアコンの一年間の消費電力の推計結果を示す。本推計においては、JISC9612 東京標準気温の条件を用いてサイクルシミュレーションを行い、COP を推計し、飛原（2010）の稼働率データを用いて年間の消費電力量を算出した。

結果として、R1132(E) 単体での消費電力量が最も小さく、次いで R32, R1234yf, Propane, R1234ze(E) 単体での消費電力量が小さい。一方で、混合冷媒の消費電力量は単物質のものよりも大きくなる傾向にあり、CO2/R1234yf 5/95 の混合比率の場合が、最も消費電力量が大きかった。したがって、本研究開発項目において考慮される 7 物質の冷媒に関しては、消費電力量という観点では、混合冷媒よりも単物質のほうが消費電力量が小さい傾向にあることがわかった。

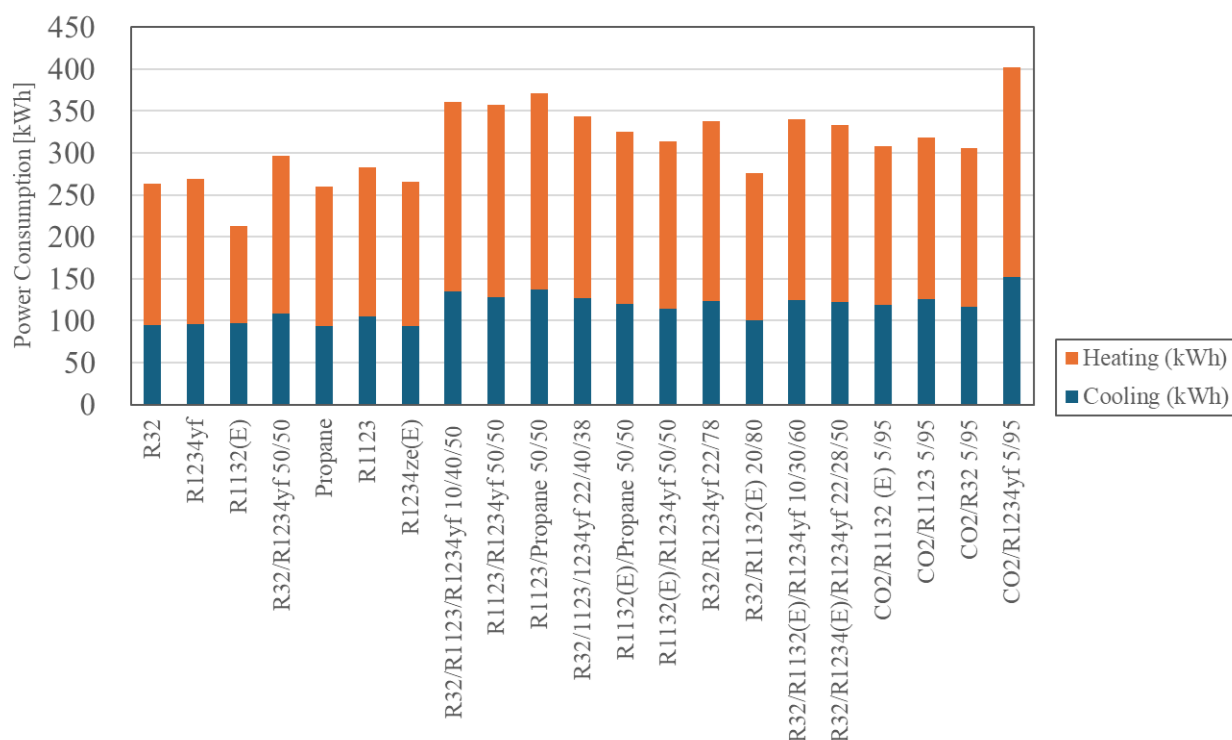


Figure 8.2-3 Comparison of annual energy consumption by refrigerants (5/95 represents % of refrigerants)

Figure 8.2-4 に、R32 と R1123/CO<sub>2</sub> (95/5)を使用した家庭用エアコン一台あたりの LCCP 評価の結果を示す。消費電力は Figure 8.2-4 の R32 と R1123/CO<sub>2</sub> (95/5)の結果を反映したものとなっているが、図に示されるとおり、LCCP 全体に占める消費電力による影響量が最大であった。また、エアコン製造時の GHG は、R1123/CO<sub>2</sub> (95/5)のほうが大きい。これは、R1123/CO<sub>2</sub> (95/5)を使用する場合、R32 を使用する場合と比較して、パイプ長が長くなり、エアコンのサイズが大きくなるためである。また、冷媒製造時の GHG は R1123/CO<sub>2</sub> (95/5)が R32 のものより 10 倍以上も大きいため、結果として LCCP の値も大きくなっている。他方、エアコン使用時の漏出に伴う冷媒による直接的な温室効果（Direct Emissions : DE）では R32 のほうが大きくなっている。これは、R32 の GWP が 677 kg-CO<sub>2</sub> eq/kg と大きな数値である一方で、R1123/CO<sub>2</sub> (95/5)の GWP が 4.8 kg-CO<sub>2</sub> eq/kg と小さいためである。

本結果にも示されるとおり、エアコンの LCCP の太宗は消費電力に由来するため、仮に冷媒そのものの GWP が小さくても、エアコンのエネルギー効率が低下してしまうと、LCCP が大きくなってしまい、本末転倒な結果を招きかねない。したがって、少なくとも環境影響の観点で冷媒の選定を行う際には、単に冷媒そのものの GWP のみを考慮するのではなく、ライフサイクル全体での影響を考慮することが必要不可欠である。

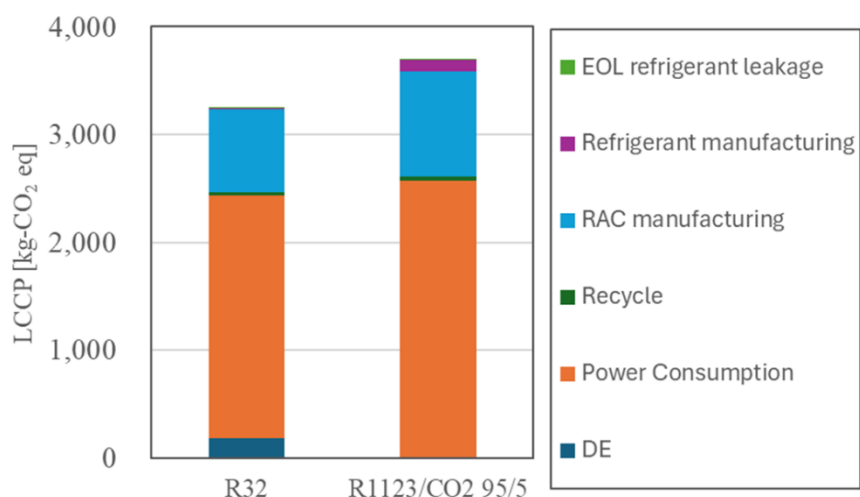


Figure 8.2-4 Comparison of LCCP between R32 and R1123/CO<sub>2</sub> (95/5)

Figure 8.2-5 に、各種冷媒を使用したエアコンの LCCP と冷媒の GWP の関係を示す。GWP が大きい冷媒は R32 で 677 kg-CO<sub>2</sub> eq/kg で Figure 8.2-5 の右側にプロットされている。GWP が 0 の線近くにプロットされているのは R1234yf, R1123, R1132(E), R1234ze(E) と、これらの冷媒と CO<sub>2</sub> との混合冷媒である。中間に位置する冷媒は R32 と R1234yf, R1123, R1132(E), R1234ze(E) との混合冷媒である。冷媒の種類と LCCP 値の間には顕著な関係性は見いだせなかったが、GWP が小さく、かつ LCCP も小さい冷媒として、単物質では R1132(E), R1234ze (E), R290 が、混合冷媒では R1123/Propane (50/50) や R1132(E)/R1234yf (50/50) が良好な結果を示した。

一方で、R290 は可燃性が高く、現在主流である R32 のエアコンと同様の扱いをすることが出来ず、エアコンそのものの燃焼対策や、製造、輸送、メンテナンス時における様々な対策が必要となる。したがって、将来的な冷媒の選択においては、前述の地球温暖化の観点のみならず、安全性も考慮した上で、検討を行う必要がある。

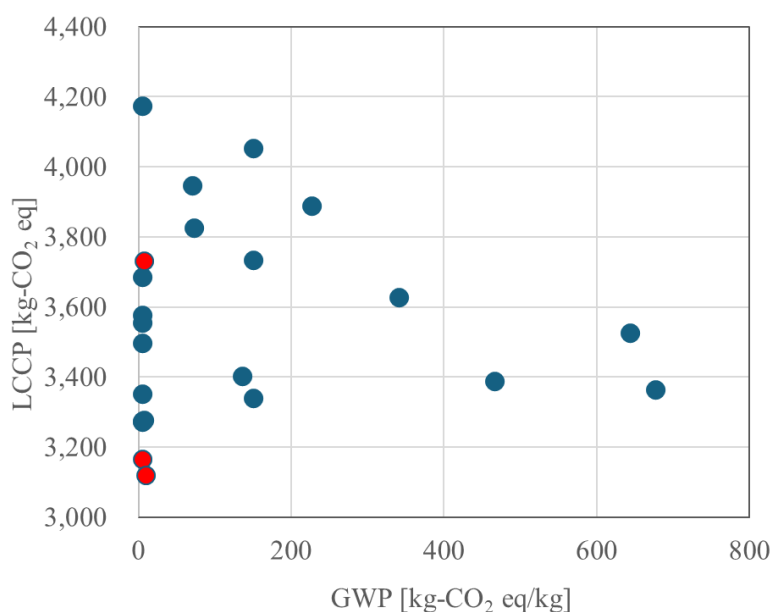


Figure 8.2-5 GWP and LCCP of refrigerants

### 8.3 社会影響評価

Figure 8.3-1 に、各種統計データ（内閣府(2021), 国立社会保障・人口問題研究所(2024) 等）に基づいて推計された日本における 2050 年までの能力別エアコン稼働台数の推移を示す。エアコンの稼働台数は人口の減少とともに緩やかに減少していく。2020 年では 1 億 1600 万台稼働していたものが 2050 年には 1 億 311 万台まで減少する。タイプ別では 2.2kW のエアコンのシェアが 40%と最も高く、次いで 2.8kW の 22%, 2.5kW の 16%となっており、これらの小型エアコンで全体の 78%のシェアを占めている。しかしながら、同じ小型エアコンでも 2.2kW 以下のエアコンのシェアは 1%, 3.2kW のエアコンのシェアはわずか 0.1%となっており能力負荷の違いで大きな差がみられる。一方、4kW 以上の大型エアコンのシェアはわずか 7%となっている。今後は、本推計結果と 8.2.1 で示されたエアコン 1 台あたりの環境影響を掛け合わせ、低 GWP 混合冷媒対応空調機器が普及した際の環境影響を推計する。

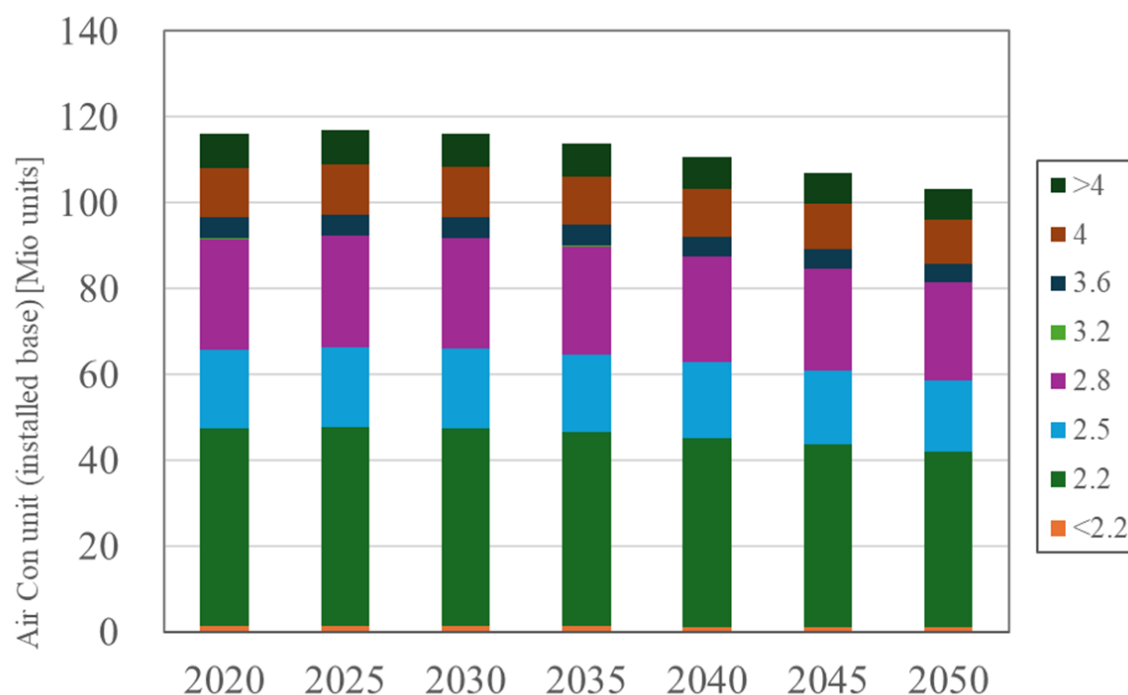


Figure 8.3-1 Number of installed air conditioners with different capacities kW in Japan from 2020 to 2050

### 8.4 AI 解析

本研究開発項目では、人工知能による解析を用いて、主に冷媒の物性予測と、予測された物性を用いたエアコンの仕様の最適化を行っている。本章では、機械学習を用いた冷媒の物性予測、特に冷媒の地球温暖化係数（Global Warming Potential: GWP）の予測について、報告を行う。

本研究開発項目では、最終的に、LCCP を最小化する冷媒の組合せやエアコンの仕様を最適化することを目的としているが、最適化のアルゴリズムを用いて LCCP を最小化する際に、任意の冷媒の組合せにおける GWP を推計するモデルが必要である。そこで本研究では、分子記述子と次元削減を用いて単一成分冷媒の 100 年地球温暖化係数 (GWP100) を予測する解析フレームワークを開発した (Figure 8.4-1)。RDKit, Mordred, alvaDesc から得られた記述子セットに主成分分析と分位変換を組み合わせ、アンサンブルニューラルネットワークを学習させたところ、RDKit ベースのモデルが最も高い性能を示し、テストデータにおいて二乗平均平方根誤差 (RMSE) 481.9, 決定係数 ( $R^2$ ) 0.918 を達成した (Figure 8.4-2)。因子分析の結果、分子量、親油性、ニトリル基やアシル酸化物といった官能基が GWP に大きく寄与することが明らかになった。さらに、利便性向上のため、RDKit で計算された記述子を入力として GWP 予測を返すウェブツー

ルを開発した．本解析フレームワークは，冷媒候補の効率的なスクリーニングを可能にする．また，混合冷媒の場合，冷媒の GWP は各冷媒の組成による加重平均によって推計できることから，本ツールによって，混合冷媒の GWP の推計も可能である．前述の一連の解析内容は学術論文として公開された (Rajapriya and Kawajiri (2024), Rajapriya and Kawajiri (2025)).

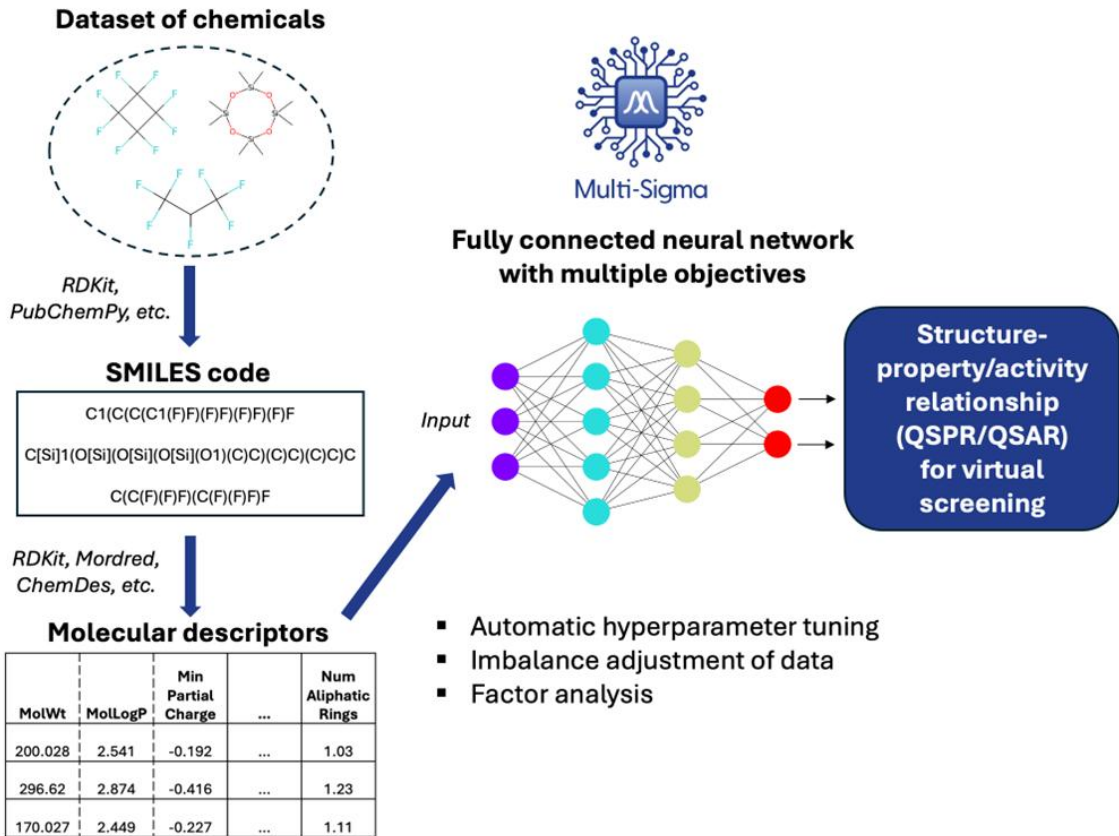


Figure 8.4-1 Framework to estimate GWP of chemicals

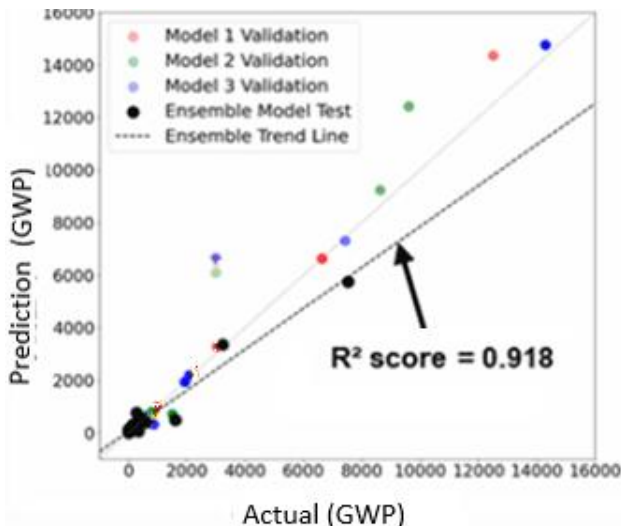


Figure 8.4-2 Accuracy of GWP prediction model

## 【参考文献】

- International Organization for Standardization. (2018). Occupational health and safety management systems—Requirements with guidance for use (ISO Standard No. 45001:2018). <https://www.iso.org/standard/63787.html>
- International Institute of Refrigeration, “Guideline for Life Cycle Climate Performance”, 2016.
- AIST-IDEA v3.5, <https://riss.aist.go.jp/idealab/>
- Myhre et al., 2013: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 659–740, doi:10.1017/CBO9781107415324.018.
- Kawajiri, K., Inoue, T. 2016. Cradle-to-gate greenhouse gas impact of nanoscale thin-film solid oxide fuel cells considering scale effect. *J. Clean. Prod.* 112, 4065–4070.
- JIS C 9612 : 2013, Room air conditioners, 2013
- Hihara, A method to estimate efficiency of annual energy consumption of a room air conditioner, 2010.
- Cabinet Office, Consumer Confidence Survey, 2021.
- National Institute of Population and Social Security Research, National projection of the number of households in Japan (2024), 2024
- Rajapriya, N., Kawajiri, K., Deep Learning for GWP Prediction: A Framework Using PCA, Quantile Transformation, and Ensemble Modeling, ArXiv, 2024, arXiv:2411.19124
- Rajapriya, N., Kawajiri, K., A Deep Learning Framework for Predicting Global Warming Potential of Refrigerants for Sustainable Chemical Design, Navin et al, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2025, 13, 45, 19528–19535.