

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03982

研究課題名(和文)次世代冷媒を成分とする3成分系混合冷媒の気液臨界点に関する研究

研究課題名(英文) Study for the vapor-liquid critical point of ternary mixture composed of next generation refrigerants

研究代表者

東 之弘 (HIGASHI, Yukihiro)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：90183095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：オゾン層破壊や地球温暖化の起因物質と考えられているフルオロカーボン冷媒に代わる新物質の探索は急務である。しかし研究代表者等のおこなった過去の研究結果から単一物質から候補物質を探すことは難しく、今では3成分系以上の混合物が候補となっている。3成分系冷媒の開発の基盤となる熱力学性質は、まだまだ未知な部分が多く、信頼できる推算方法さえ出来上がっていない。本研究では、最も基本となる熱物性値である臨界定数を、3種類の混合冷媒について実験から高精度で求めた。そして、従来の推算法の比較を行い、新たに適合できる推算法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

流体の気液臨界点は、状態方程式や各種相関式の構築や、対応状態原理に基づく熱物性値の推算に利用されている重要な熱物性値情報である。混合物の真の臨界点を実験から求めることは容易ではなく、実際に測定値の報告も非常に少ない。そのため、混合物の真の臨界点の推算に関する研究も進展していないのが現状である。本研究では、ほとんど実測値がない3成分系混合冷媒の臨界定数(臨界温度、臨界圧力、臨界密度)を、メニスカスの消滅と臨界タンパク光の観察から実験的に決定した。そして、得られた実験データに基づいて、臨界点の推算法について比較検討を行い、新たな推算法の開発に重要となる知見を見つけることができた。

研究成果の概要(英文)：There is an urgent need to search for new substances to replace fluorocarbon refrigerants, which are thought to be the causative agents of ozone layer depletion and global warming. However, I found it was difficult to search for candidates from a single substance based on the results of our previous research. Therefore, ternary or multi-component mixtures are considered as an expecting candidate. The thermodynamic properties that form the basis of the development of three-component refrigerants are still unknown, and even reliable estimation methods have not been completed. In this study, the critical constants, which are the most fundamental thermophysical properties, were obtained from experiments for three kinds of ternary refrigerant mixtures (R32 + R1234yf + CO<sub>2</sub>, R32 + R1234yf + R290, R32 + R1234yf + R1123) with high accuracy. Then, the conventional estimation methods were compared with the present results.

研究分野：熱物性

キーワード：気液臨界点 3成分系混合冷媒 低GWP冷媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化が深刻な地球環境問題として認識されるようになり、国際的な枠組みとしての「パリ協定」が定める「産業革命からの気温上昇を 1.5 度以内に抑える」ことが国際的な共通認識となっている。対策として、地球温暖化の原因となる温室効果ガスの削減が考えられており、自動車や火力発電所から排出される二酸化炭素が温室効果ガスそのものであるかのように報道されているが、冷凍機やヒートポンプで使用されるフルオロカーボン等の冷媒においても、GWP(地球温暖化係数)が、単位質量あたりで、二酸化炭素の数百倍から数万倍と大きいため、削減の対象となっている。さらには、地球温暖化に伴う気温上昇で、我々の生活におけるエアコンや冷蔵庫などの必要性はより重要となり、地球温暖化に影響を及ぼさない次世代冷媒の開発は、重要な研究課題である。

モントリオール議定書により、CFC 冷媒や HCFC 冷媒などの特定フロンが全廃となり、その代替冷媒として、現在使用されている HFC 系冷媒が開発された。HFC 系冷媒は、オゾン層破壊防止には効果絶大であったが、地球温暖化に及ぼす影響を生み出していた。そのため、モントリオール議定書の改正において制定された「キガリ改定」により、HFC 系冷媒の消費量および生産量が大幅に規制されることになっている。現時点では HFC 系冷媒に代わる冷媒の探索が必要であり、その候補冷媒の 1 つが、炭素の 2 重結合を有し、大気解放後に早期分解することで、地球温暖化に寄与する時間が短くなり、総合的に GWP が小さくなると考えられている HFO 系冷媒である。しかしながら、HFO 系冷媒は、いまだ開発途上の新規冷媒であり、機器の開発や性能評価を行うために必要となる熱物性情報は限定されている。さらには混合冷媒では、情報がほとんど皆無であり、その知的基盤情報を収集し充実させることが急務となっている。

### 2. 研究の目的

研究代表者は、地球温暖化防止対策として有効と考えられる低 GWP 冷媒の一種である HFO 系冷媒およびその混合冷媒を次世代冷媒として以前から着目しており、その基盤情報としての熱力学性質を高精度で解明する研究を行ってきた。本研究でも、HFO 系冷媒で現在最も市場に出ている R1234yf を成分冷媒に含む 3 種類の 3 成分 HFO 系混合冷媒(R32+R1234yf+CO<sub>2</sub>、R32+R1234yf+R290、R32+R1234yf+R1123)に着目し、最も基礎的で重要となる臨界定数について、メニスカスの消滅を直接観察する方法を用いて高精度で決定することを目的とする。さらに、測定結果を利用して、3 成分系混合冷媒まで適応が可能となる、臨界定数推算方法を評価し、推奨式を提案することも目的とする。

### 3. 研究の方法

流体の混合冷媒の臨界定数決定に関して、研究代表者には過去に多くのフロン系冷媒および混合冷媒で行なった測定実績がある。本研究でも、実績のあるメニスカスの消滅と臨界タンパク光の着色の様子を、直接肉眼で観察して決定する方法を採用した。なお、この測定装置は研究代表者らによってオリジナルで製作されたものであり、混合冷媒の臨界点の実測を行っている研究者は、現在、世界中にもほとんどいない。

本研究で採用した測定の基本原理は、単一成分から多成分系混合冷媒に関して全て適用可能である。測定を行う密度および組成で調整した冷媒試料を、充填した窓付きの圧力容器の温度を上昇させながら、気液界面が確認できる気液 2 相域から、沸点に相当する一粒の泡が消滅する時の温度を測定し、これを沸点温度とする。一方、温度を上昇させながら、気液界面が確認できる気液 2 相域から、露点に相当する一粒の露が消滅する温度を測定し、これを露点温度とする。そして臨界密度においては、温度の上昇に関係なく、気液界面の位置は上下に移動せず、その場で臨界タンパク光と言われる着色現象を伴いながら、気相と液相が区別できなくなり消滅する。この現象観察を丁寧にかつ時間をかけて行うことにより、飽和密度と臨界定数が決定できる。なお、臨界圧力に関しては、先に決定した臨界密度で充填された試料を、研究代表者が別に所有する PVT 計測装置を使用して、臨界温度で温度安定を保ったのちに実測して決定する。

温度の測定には、25 標準白金抵抗測温体および交流ブリッジを用い、白金抵抗測温体の抵抗値から、ITS-90 に準拠して温度を算出した。密度は、成分冷媒ごとに試料容器とは別に用意した圧力容器に、それぞれの成分冷媒の試料を必要量ずつ充填し、供給容器に液体窒素を用いて凝集していく。充填された冷媒の質量は、充填前後の圧力容器の質量を 0.1 mg の分解能を持つ精密電子天秤により測定し、その差により算出する。圧力測定には、水晶共振式圧力変換器を使用した。

### 4. 研究成果

#### (1) 3 成分系混合冷媒の飽和密度および臨界点の測定

3 種類の組み合わせからなる 6 種類の 3 成分 HFO 系混合冷媒について、臨界定数の決定を行なった。測定した 3 成分系混合冷媒の飽和密度の分布および決定した臨界点を温度密度線図の Fig. 1 および Fig. 2 に示した。また、決定した臨界定数は Table 1 にまとめた。なお、6 種類の混合冷媒の組み合わせおよび組成は下記のとおりである。

- Mix\_A : 21.5 mass% R32 + 75.5 mass% R1234yf + 3.0 %mass% CO2
- Mix\_B : 44.0 mass% R32 + 52.0 mass% R1234yf + 4.0 %mass% CO2
- Mix\_C : 29.0 mass% R32 + 65.0 mass% R1234yf + 6.0 %mass% CO2
- Mix\_D : 21.0 mass% R32 + 71.1 mass% R1234yf + 7.9 mass% R290
- Mix\_E : 21.2 mass% R32 + 19.3 mass% R1234yf + 59.5 mass% R1123
- Mix\_F : 21.2 mass% R32 + 38.5 mass% R1234yf + 40.3 mass% R1123

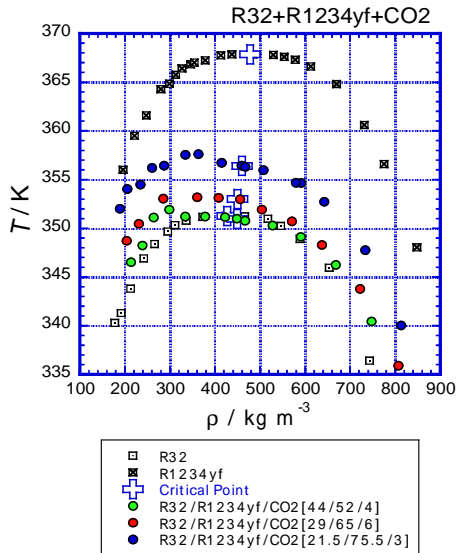


Fig.1 R32+R1234yf+CO2 混合冷媒の飽和密度と臨界点の測定結果

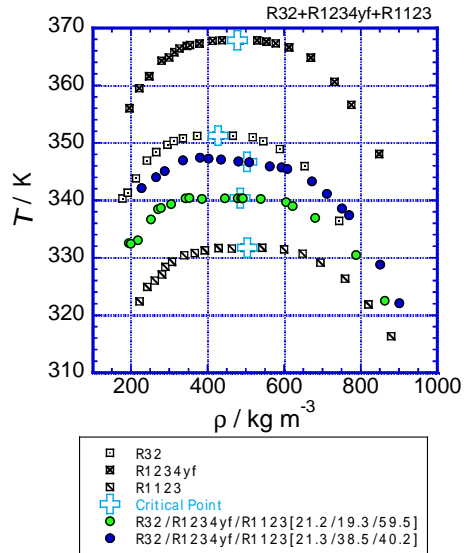


Fig.2 R32+R1234yf+R1123 混合冷媒の飽和密度と臨界点の測定結果

Table 1 実験から求めた3成分系混合冷媒の臨界定数

	Mix_A	Mix_B	Mix_C	Mix_D	Mix_E	Mix_F
T <sub>c</sub> / K	356.40	350.95	353.00	355.10	340.36	346.48
	358.76	352.48	355.57	354.91	340.33	346.00
	0.66%	0.44%	0.73%	-0.053%	-0.009%	-0.14%
P <sub>c</sub> / kPa	4536			4552	4796	4647
	4654	n/a	n/a	4336	4817	4672
	2.60%			-4.75%	0.44%	0.54%
ρ <sub>c</sub> / kg m <sup>-3</sup>	460	449	450	460	485	503
	455	445	449	423	480	470
	1.09%	-0.89%	-0.22%	-8.04%	-1.03%	-6.6%

\*上段が実験からの決定値、中段が REFPROP 10.0 の推算値、下段が実験値からの相対偏差。

## (2) 3成分系混合冷媒の臨界定数推算値との比較

流体の臨界点には、本研究のように実際に実験から求められる真の臨界点 (true critical point) と、状態式や対応状態原理などで使用する際に計算上都合の良い擬臨界点 (pseudocritical point) がある。今回測定した臨界点は、真の臨界点に相当し、今回対象とした混合冷媒に関しては、過去のデータは皆無であった。また、評価をすべき推算式に関して、フルオロカーボンを対象としたパラメータの決定方法が見当たらなかった。さらに、現時点で最も有効性が高いと評価され、あらゆる国際標準規格の認定にも用いられている REFPROP (米国商務省 NIST 作成) の推算値が存在するが、経験的手法となるパラメータが決定されていない。Table 1 には、本実測値と REFPROP 10.0 による推算値との比較を示した。混合冷媒の臨界定数の推算では、REFPROP による方法が最も実用的と考えられたが、パラメータ決定には気液平衡データや飽和密度の情報が必要となることがわかり、パラメータが最適化されていない Mix\_D の偏差は特に大きい。残念ながら今回は評価のみを行うだけしかできず、提案まで到達できなかったが、

この取り組みは継続して検討をしていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakoda Naoya, Higashi Yukihiro	4. 巻 64
2. 論文標題 Measurements of PvT Properties, Vapor Pressures, Saturated Densities, and Critical Parameters for cis-1-Chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (R1224yd(Z))	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 3983 ~ 3987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.9b00374	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kondou Chieko, Higashi Yukihiro, Iwasaki Shun	4. 巻 64
2. 論文標題 Surface Tension and Parachor Measurement of Low-Global Warming Potential Working Fluid cis-1-Chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (R1224yd(Z))	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 5462 ~ 5468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.9b00613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tomassetti Sebastiano, Perera Uthpala A., Di Nicola Giovanni, Pierantozzi Mariano, Higashi Yukihiro, Thu Kyaw	4. 巻 65
2. 論文標題 Two-Phase and Vapor-Phase Thermophysical Property (pvTz) Measurements of the Difluoromethane + trans-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene Binary System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 1554 ~ 1564
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.9b00995	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Higashi Yukihiro, Sakoda Naoya	4. 巻 63
2. 論文標題 Measurements of PvT Properties, Saturated Densities, and Critical Parameters for 3,3,3-Trifluoropropene (HF01243zf)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 3818 ~ 3822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.8b00452	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Higashi Yukihiko, Sakoda Naoya, Islam Md. Amirul, Takata Yasuyuki, Koyama Shigeru, Akasaka Ryo	4. 巻 63
2. 論文標題 Measurements of Saturation Pressures for Trifluoroethene (R1123) and 3,3,3-Trifluoropropene (R1243zf)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 417 ~ 421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.7b00818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondou Chieko, Higashi Yukihiko,	4. 巻 35
2. 論文標題 Surface Tension Measurement for a New Low-GWP Refrigerant HF0-1123 by a Differential Capillary Rise Method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Transactions of the Japan Society of Refrigeration and Air Conditioning Engineers	6. 最初と最後の頁 403-408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11322/tjsrae.18-31	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 Higashi Yukihiko
2. 発表標題 Thermodynamic Property Measurements of New Refrigerants and Their Mixtures
3. 学会等名 International Workshop on Environmental Engineering 2019 (IWEE2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kyaw T., Takezato K., Senba S., Perera U.C.A., Takata N., Higashi Y., Miyazaki T.
2. 発表標題 Heat Pump Cycle Performance using Low GWP Ternary Mixture of R32, R1234yf and R744
3. 学会等名 International Workshop on Environmental Engineering 2019 (IWEE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Righetti G., Akasaka R., Bobbo S., Brown J.S., Fedele L., Higashi Y., Longo G.A., Mancin S., Zillio C.
2. 発表標題 Effect of Refrigerant Properties Estimation on the Prediction Capabilities of Well-Established Two-Phase Heat Transfer and Pressure Drop Models for New Refrigerants
3. 学会等名 37th UIT Heat Transfer Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sakoda N., Shiheng J., Nakazaki M., Takata Y., Higashi Y.
2. 発表標題 Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Trifluoroethene (HF01123)+2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (HF01234yf)
3. 学会等名 25th IIR International Congress Of Refrigeration (ICR2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Houriez C., Masella M., Kondou C., Higashi Y., Coquelet C.
2. 発表標題 Molecular Simulation for Surface Tension of New Low GWP Working Fluids
3. 学会等名 25th IIR International Congress Of Refrigeration (ICR2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kondou C., Abbadi J.E., Houriez C., Masella M., Higashi, Y., Coquelet C.
2. 発表標題 Surface Tension Measurement and Modeling Work for New Low GWP Working Fluids
3. 学会等名 25th IIR International Congress Of Refrigeration (ICR2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 迫田直也、東之弘
2. 発表標題 HF01336mzz(Z)および HFC1336mzz(E)の飽和蒸気圧測定1233zd(E)の蒸気圧の測定
3. 学会等名 2019年度日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎俊、近藤智恵子、東之弘
2. 発表標題 HFO系低GWP純冷媒の表面張力測定結果と相関式の評価
3. 学会等名 2019年度日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 不動勇心、中村琢夢、岩崎俊、近藤智恵子、東之弘
2. 発表標題 低GWP作動流体の三重点測定
3. 学会等名 第40回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 迫田直也、東之弘
2. 発表標題 次世代冷媒R1233zd(E)の蒸気圧の測定
3. 学会等名 第40回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Kondou Chieko, Matsuzono Taisuke, Tsuyashima Taro, Higashi Yukihiro
2. 発表標題 Surface Tension Measurement of Low GWP Refrigerant Mixture HFO-1123/HFC-32
3. 学会等名 9th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning (ACRA2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Higashi Yukihiro
2. 発表標題 Thermodynamic Properties of Next Generation Refrigerants
3. 学会等名 9th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning (ACRA2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoya Sakoda, Shiheng Jiang, Nakazaki Masaya, Takata Yasuyuki, Higashi Yukihiro
2. 発表標題 Vapor-liquid Equilibrium Measurements of Binary Mixtures of Trifluoroethene(R1123) + Difluoromethane(R32) at Temperatures from 273 K to 313 K
3. 学会等名 20th Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kondou Chieko, Tsuyashima Taro, Higashi Yukihiro
2. 発表標題 Surface Tension Measurement for Low GWP Refrigerants HFO-1123 and HCF0-1224yd(Z)
3. 学会等名 1st International Conference on the Application of HFO Refrigerants (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akasaka Ryo, Higashi Yukihiro, Koyama Shigeru
2. 発表標題 Development of the Equation of State for HCFO-1224yd(Z): Detailed and Extensive Evaluation of the Current Equation and Outlook for a New Equation
3. 学会等名 1st International Conference on the Application of HFO Refrigerants (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東之弘、迫田直也
2. 発表標題 新規低GWP混合冷媒の臨界定数情報に関する信頼性評価
3. 学会等名 第52回空気調和・冷凍連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 迫田直也、東之弘
2. 発表標題 HFE356mmz の気相域におけるPVT性質測定
3. 学会等名 第52回空気調和・冷凍連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kondou Chieko, Matsuzono Taisuke, Higashi Yukihiro
2. 発表標題 Surface Tension Measurement of Low-GWP Refrigerant Mixtures HFO-1123/HFC-32 and HFO-1234ze(E)/HFC-32
3. 学会等名 17th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koyama Shigeru, Miyazaki Takahiko, Hirayama Junki, Takata Nobuo, Higashi Yukihiro
2. 発表標題 Performance Evaluation of Heat Pump Cycle using Low GWP Refrigerant Mixtures of HFC-342 and HFC-1123
3. 学会等名 17th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 迫田直也、東之弘
2. 発表標題 次世代冷媒 R1224yd(Z)のPVT性質の測定
3. 学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学 I2CNER附属次世代冷媒物性評価研究センター (NEXT-RP) <a href="https://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~next-rp/">https://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~next-rp/</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------