

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 24 日現在

機関番号：82305  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22510094  
 研究課題名（和文） 低 GWP 冷媒を含む冷媒安定性の新規迅速計測方法の研究開発

研究課題名（英文） Research on the rapid measurement of stability of a refrigerant having low global warming potential

研究代表者  
 鈴木 崇 (SUZUKI TAKASHI)  
 群馬県立群馬産業技術センター・主任研究員  
 研究者番号：40196837

## 研究成果の概要（和文）：

これまで、冷媒の安定性はシールドチューブ内に冷媒と金属試験片などを入れ、約 5～10 日間静置する ANSI-ASHRAE 法により行われている。これに対し、本研究では、高分散型金属試料に冷媒を強制的に循環接触させる計測方法によって、分解初速度の比較、分解生成物の経時変化など冷媒の分解を動的に把握することによって、数時間以内に低 GWP 冷媒の R-1234yf(2,3,3,3-tetrafluoropropylene)および R-134a(1,1,1,2-tetrafluoroethane)の安定性を比較することが可能になった。R-1234yf はニッケル,およびアルミニウムで分解促進された一方で銅存在下では比較的安定であることが分かった。生成物の検討結果から、R-1234yf ではフッ化水素が生成する可能性が示唆された。

## 研究成果の概要（英文）：

So far the evaluation of stability regarding refrigerants has been carried out by ANSI-ASHRAE method. A metal specimen and a refrigerant are set in glass made shield tube and these are maintained statically for about 5 ~ 10 days to obtain stability results by the method. Contrary to the conventional method, in this work, a refrigerant was circulating continuously onto high dispersed type metal specimen by using closed circulating system, and as a result, the relative stability of the refrigerant having low GWP (global warming potential) like R-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropylene) and R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane) was obtained within several hours. It was conjectured that decomposition of R-1234yf was enhanced on nickel and aluminum metal species but was suppressed on copper metal species. In addition, the formation of hydrogen fluoride was suggested during the decomposition of R-1234yf in the presence of metals like aluminum. Thus the short term measurement for the stability of refrigerants showing low GWP was successfully achieved.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術、低環境負荷冷媒、冷媒新規計測法、環境保全

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

(1) 冷媒を巡る変化

冷媒を巡る変化

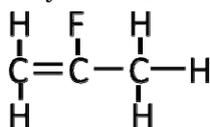
1997 年京都議定書において、従来の冷媒 (Hydro fluorocarbon : HFC) は温暖化ガスの 1 つとして指定された。しかし、低 GWP を示す代替冷媒開発が追いつかず、冷媒回収を前提に HFC の使用が継続されている現状がある。残念ながら、回収率はその技術的向上をもってしても要求に達しておらず、経済産業省によれば 2007 年大気に排出された HFC の量は CO<sub>2</sub> 換算値で 1140 万トン、我が国における 1 年間の温暖化ガス総量の約 1 % を占めるとも言われている。

回収率向上に向け、本年 8 月から冷凍空調工業界では冷凍機器に含まれる冷媒の CO<sub>2</sub> 換算値表示、いわゆる「冷媒の見える化」を実施し、冷凍・空調機器の移設、修理、廃棄時にはフロン類の回収を促す取組を開始した。[1]

これまでの HFC 対策は対処療法と言わざるをえず、実際に低 GWP 冷媒を冷凍・空調機器に採用しより実効性の高い大気保全対策が重要視され始めた。例えば、欧州では EU・F ガス規制により、2011 年から新車のカーエアコンには GWP150 以下（現状の HFC では 1430）の冷媒使用が義務付けられ、我が国でも、現行冷媒 HFC-134a 同等以上熱効率を示す冷媒として HFO (Hydro Fluoro Olefin : HFO) -1234yf が有力視[2]されている。この冷媒の GWP は 4 であり、大気に放出された場合 10~15 日（従来の HFC-134a は約 14 年）と極めて環境負荷の低いものである。

田原[3]は低 GWP 冷媒の普及が普及した場合には 2030 年までに CO<sub>2</sub> 換算値で排出量を 630 万トン削減できることを示唆しており、熱効率も現状以上かつ温暖化抑制に極めて有効な冷媒として注目され始めている。HFO-1234yf は自動車用冷凍・空調機器に適した冷媒であり、この冷媒が普及することによる大気環境保全改善効果は非常に大きいと期待される。

研究目的でも述べたように GWP 値が極めて低い冷媒の安定性は低い（反応性が高い）。下図に HFO-1234yf の構造を示すが二重結



HFO-1234yf

(2,3,3,3-tetrafluoropropylene)

合 (=) を有している。

冷凍・空調機器には反応性の高い二重結

を有するオレフィン系は用いられたことが無いことから、冷凍・空調機器内での化学変化を十分に把握するための計測技術の確立と当該技術による分解・変質機構を把握し、環境負荷の低い冷媒の普及を支援する技術開発は極めて重要になる。

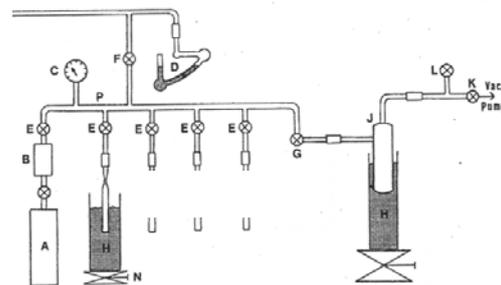
参考文献等

- [1] (社) 日本冷凍空調工業会「冷凍空調機器に含まれる二酸化炭素換算値の表示（冷媒の見える化）の実施について」2009. 8.
- [2] 井口正博、青木謙太、環境と新冷媒 国際シンポジウム 2008.
- [3] 田原聖隆、高田亜佐子、永翁龍一、第 18 回日本エネルギー学会大会（2009）.
- [4] O. J. Nielsen, M. S. Javadi, M. P. Sulbaek Andersen, Chem. Phys. Lett. **439**, 18-22 (2007).

(2) 新しい冷媒安定性計測方法の開発の必要性

これまでの冷媒安定性計測には、ANSI/ASHRAE(米国冷凍空調協会) 97-1999 Standard によるものが採用されている。これは、冷媒とオイル（潤滑剤）をガラス管に封入し、150-200℃で 2 週間静置することで冷媒の熱劣化を調べる計測法である（図 1）。これまでの高 GWP 冷媒は安定性が良好であるため、熱安定性が保持できるかどうかを判断することで、安定性に関する特性を把握することが出来たのである。

しかしながら、環境調和型の低 GWP 冷媒では、冷凍・空調機器内でのヒートスポット（熱）だけでなく部品に含まれる金属成分等による触媒作用が考えられ、単にガラス管に冷媒とオイルを封入して加熱するだけの計測法では、今後普及を進めなければならない低 GWP 冷媒の特性を正しく計測することは難



従来法(Ashrae Std.Method): 静的(static)な評価で分解速度、分解生成物の経時変化が把握できない。

図 1 ASHRAE Standard Method の装置図

しいため、新しい冷媒安定性計測方法の確立が待たれている現状がある。

## 2. 研究の目的

本研究開発で取扱う冷媒安定性計測法は、従来の冷媒（高 GWP）および新しい冷媒（低 GWP）ともに対応でき、なおかつ、冷凍・空調機器の製造、開発現場で簡便に使用できる工学的観点から優れた技術の基礎を確立することである。

そこで、本研究開発では、以下に示す特徴を含む迅速計測法の基礎を確立することを目的とする。

### I 冷媒とオイルを循環して評価する技術 Dynamic（動的）計測

計測時間の短縮と、触媒作用を含む化学的な分解挙動計測、解析の実現。

### II 高分散金属試料を用いる冷媒特性の加速計測

化学的に不活性な金属酸化物材料（セラミックス等）に冷凍・空調機器部品に含む金属成分を高分散させ、冷媒とオイルを循環する際の接触確率を増加させることによる加速計測および短時間計測化達成。

### III 新しいフィティングの考案による試料脱着操作性の飛躍的向上

いわゆる試料管のワンタッチ着脱を行うことが出来るフィティング（継手）方法を考案し、これによる操作性向上により現場への普及促進型計測技術の提案。

これにより、ANSI/ASHRAE 法に比べ新旧冷媒について短時間で分解成分、変質成分の経時変化を計測することが可能になる。このため、冷媒の分解特性を短時間かつ正確に把握できる。また、操作性の飛躍的な改善を行い、生産・開発現場での冷媒特性の把握が容易になることと相俟って冷媒を最適状態で使用できる省エネルギーかつ環境低負荷を用いた冷凍・空調機器開発および普及に寄与できる。

## 3. 研究の方法

(1) 表面化学と機能材料化学分野の応用による新しい冷媒特性計測方法の確立に関して

低 GWP を示す冷媒は易分解性を示すため、冷凍・空調機内での摺動部で、ヒートスポットと金属の触媒作用によって接触分解が起こる可能性が高い。バルク金属および金属粉の比表面積は数～数十  $\text{m}^2/\text{g}$  程度であるため、限られた時間（短時間）での接触分解率は極めて低い。従って、分解生成物または変質物の反応系内への蓄積を待つか、高感度機器分析によるなど、現実的な計測方法の確立に対して大きな障壁になっている。

そこで、本研究では、群馬産業技術センターで実績を有する炭化水素合成触媒、水素製造用触媒など金属（活性点）を化学的に不活性な担体に高分散させる技術を応用し、冷凍・空調機器を構成する部品に含まれる金属

を高分散させた試験試料を用い、冷媒およびオイルを高効率に接触させることで、接触分解による分解生成物または変質物を経時的に同定、定量できることを特徴とする、新しい冷媒特性計測方法を確立する点である。

(2) 反応工学的アプローチ — 反応速度論に基づく解析方法の確立

本研究では、冷媒、オイルを閉鎖循環系内で強制循環し、これを上述の試験試料に接触させることで、拡散律速を排除できる測定系を確立する。すなわち、簡便な計測方法でありながらも冷媒—オイル—金属系での反応特性を充分把握出来る計測技術を確立しようとするものである。

(3) 生産工学的な視点からの計測に関する属人性の排除

生産現場、技術開発現場では計測実務はオペレータに依存する場合が一般的である。言い換えると、如何に属人的なファクターを取り除いて、安定した計測結果が得られるかが極めて重要である。従来法では試料管着脱に高度なガラス工作技術を要しているため、冷媒計測を生産現場、技術開発現場に普及することが難しく、環境調和型冷媒の利用普及の足かせになる場合が散見されている。本研究では、技術系職員であれば専門技術を要しなくとも安定性の計測が可能な基礎技術を開発する。

## 4. 研究成果

(1) 高分散型金属試料の調製

カーエアコンなどの冷凍空調サイクルに利用されている銅 (Cu)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、および鍍金部品に使用される可能性も予想されるニッケル (Ni) について高分散型試料を調製した。

ガラスと同じ成分のシリカ (Silica gel 60<sup>®</sup>, Merck) を 500 $^{\circ}\text{C}$  に保ったマッフル炉 (FO-300, ヤマト科学製) 内で 3 時間焼成し、比表面積約 350 $\text{m}^2/\text{g}$  の担体を得た。比表面積は、自動比表面積測定装置 (Bel-Cat<sup>®</sup> (日本ベル製)) を用いて 1 点 BET 法で測定した。焼成シリカにイオン交換水を滴下し、担体重量あたりの飽和吸水量 ( $\text{ml}(\text{H}_2\text{O})/\text{g}(\text{support})$ ) を求めた。高分散型金属試料重量に対し金属換算で該金属 10 重量%含有するような Cu、Fe、Al、および、Ni 硝酸塩に対し飽和吸水量の約 1.2 倍になるまでイオン交換水を加えて、それぞれの硝酸塩水溶液を調製した。これを焼成シリカに含浸させた。得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移し、約 60 $^{\circ}\text{C}$  で加温しながら水分を除去した。これを 12mm  $\phi$  の石英製炉心管 (三鈴製) に入れ、横型管状電気炉 (KTF-030 型光洋製) に設置し約 200 $\text{ml}/\text{min}$  での空気流通下で 500 $^{\circ}\text{C}$  に加熱し、高分散型金属試料の前駆体を得た。

Al 分散試料に関しては  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  の生成に

ともなう固体酸性の発現を避けるために、横型管状電気炉での焼成時には空気に代えてヘリウムを通気した。

### (2) 強制循環式評価装置

図2に示すような、パイレックス®ガラス製の評価装置を製作した。循環ポンプもガラス製としピストンの外周部に鉄芯を封入し冷媒に接しない構造とし、その内側に弁を有するものである。シリンダー下部にも弁が設置されており、ピストンが上昇する際に矢印の方向に冷媒が流れる構造になっている。シリンダーの外周には電磁石を設け、断続的に電磁石へ電流を通してピストンを上下動させた。

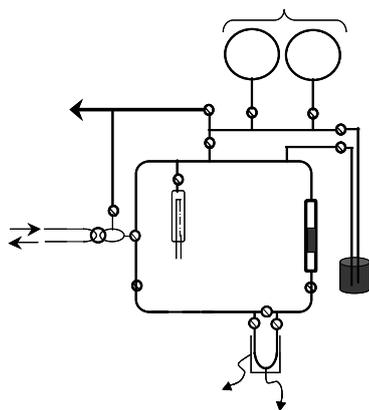


図2 強制循環式評価装置

### (2) 金属試料の活性化と冷媒の導入

高分散型金属試料 0.5mg を U 字型反応管に充填し、500°C に保ち 10<sup>-4</sup>Pa 台で真空排気後、同温度において系内圧力 20kPa 経路の一部を液体窒素で冷却しながら水素を循環させて、還元した。冷媒は予め液体窒素トラップで捕集後、真空排気し、トラップを外した後、初期に気化してくる成分を反応系に導入し、所定温度で高分散型金属試料に接触させた。なお、系内圧力は 21kPa とした。

R-134a (CAS No. 754-12-1) には小型ボンベ入り試薬 (東京化成製) を、R-1234yf (Cas No. 811-97-2) には同 (SynQuest (USA) 製) を用いた。

### (3) 気相の分析

#### A: オンラインガスクロマトグラフ

循環系には、ガスクロマトグラフへのガラス製オンラインサンプラーを設置し、系内ガスのほぼ一定量\*を採取できるようにした。一定時間毎に採取した試料を水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (FID-GC、GC-8APF (島津製作所製)) に導入した。成分の分離には Unipack-S® (GL サイエンス製) を充填したカラム (3φ×2m) を用いた。冷媒の安定性は、分解率 (下式) の経時変化に基づいて評価した。

$$\text{分解率 (\%)} = \left[ 1 - \frac{\text{金属試料接触前の冷媒濃度} - \text{接触後の冷媒濃度}}{\text{金属試料接触前の冷媒濃度}} \right] \times 100$$

\*循環系から減圧されたサンプラーの検量管に気相成分をエクスパンドするため、厳密には系内圧力はサンプリングによって低下する。しかし、検量管の体積と比較して循環系の体積が大きいためほぼ一定量採取されると見なしている。

#### B: 質量分析

系内ガスをパイレックス®ガラス製サンプリングチューブに採取し、バリアブルリークバルブを介して、四重極質量分析計 (Prisma-100, Pfeifer Vacuum GmbH 製 (Germany)) でバックグラウンド圧力 3×10<sup>-7</sup> torr、試料導入圧力 3×10<sup>-6</sup> torr、イオン化電圧 70eV で分析した。なお、系内圧力は電離真空計でモニターした。

(4) 種々金属における R-134a の分解速度 強制循環系内圧力 21kPa で R-134a を導入し Al、Fe および Cu 試料上に 300°C で循環させたときの分解率 (decomposition rate) を図3に示す。分解率は Al>Fe>Cu の順で、最も分解が進んだ Al において、80 分後の分解率は 0.8% だった。このように、高分散型金属試料に冷媒を循環接触させる動的 (dynamic) な計測では、80 分程度の時間であっても分解の金属依存性の比較が可能であることが分かった。

(4) 種々金属における R-1234yf の分解速度 図4には先の R-134a と同条件で R-1234yf の分解率の経時変化を調べた結果を示す。分解率は Al>>Fe≒Cu の順だった。Fe および Cu での分解率は 90 分経過後で 0.1% 台だったが、Al では 2.5% を示した。これは R-134a で得られた分解率の約 3 倍だった。

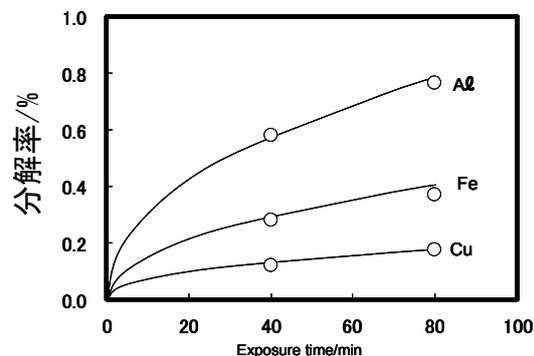


図3 種々金属試料における R-134a の分解率の経時変化

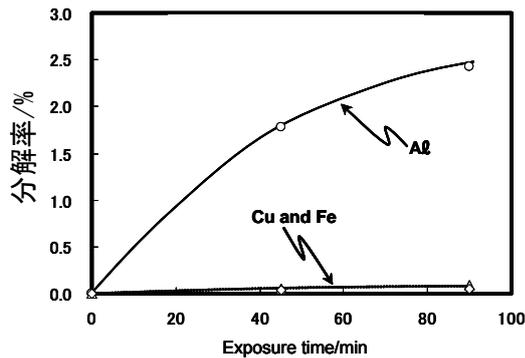


図4 種々金属試料における R-1234yf の分解率の経時変化

このように、R-134a に比べ GWP が低い R-1234yf では特に Al 金属において分解が進みやすいことが 80~90 程度の短時間な計測で把握することが出来た。そこで、低 GWP かつ R-134a と同等以上の熱効率を示し、次世代冷媒として有力視される R-1234yf について、本迅速計測法を分解温度、金属種などが安定性に与える影響の考察に応用することにした。

(5) 分解温度と金属種が R-1234yf の安定性に及ぼす影響

図5には、Ni (○)、Al (△)、Fe (◇)、および Cu (□) に関し、~500°C における 90 分の分解率をまとめた。分解温度を変化させたこと除き、計測条件は図3、4と同様とした。R-1234yf の分解率は Ni > Al > Fe ≈ Cu の順だった。特に Ni および Al 金属試料では、250°C 付近から R-1234yf の分解が起こり始めた。Ni 試料では 400°C 以上では分解率 50% 以上になるなど分解の促進が著しかった。

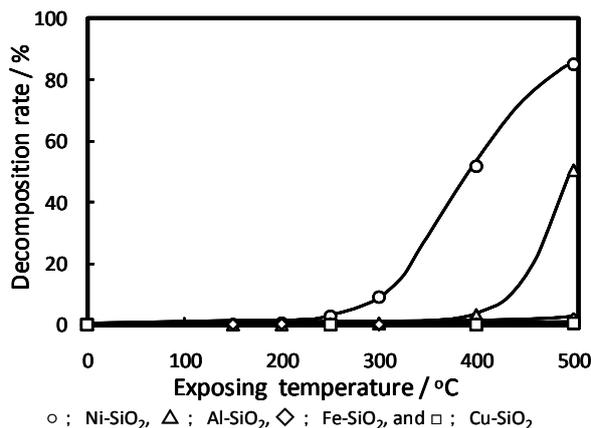


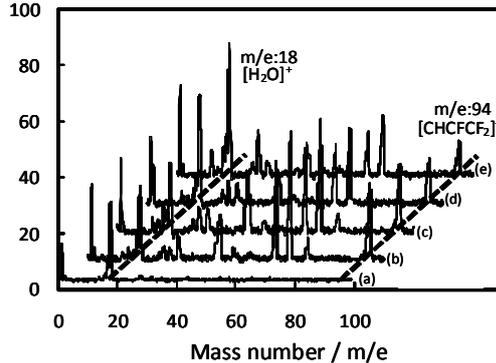
図5 Ni, Al, Fe, および Cu 試料による種々温度での R-1234yf の 90 分における分解率

(6) R-1234yf の分解における HF 生成の可能性

R-1234yf の分解機構を考察するために、分

解時間 60 分での気相成分を四重極質量分析計で分析した。図6には R-1234yf を 400°C で Al、Fe、および Cu 試料に接触後の質量スペクトルを示す。Cu 試料に接触後の気相成分のスペクトル(a)には  $m/e:94$  ( $[\text{CHCF}_2\text{CF}_3]^+$ ) および  $m/e:18$  ( $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ) が見られた。前者は R-1234yf 単独のスペクトル (b) 中の該フラグメントと殆ど強度に差は無く、後者はバックグラウンド中の  $[\text{H}_2\text{O}]^+$  の分子イオンピークとほぼ同じだった。このように Cu 試料では分解が殆ど進行しないことが確認された。

これに対し、Fe 試料では  $m/e:94$  にある R-1234yf のフラグメントピークの強度が Cu 試料の 2/3 に、水の分子イオンピークが 7/5 に変化した。さらに、Al 試料では  $m/e:94$  の



where background, 2,3,3,3-tetrafluoro-propylene, gas phase after contacted with Cu-SiO<sub>2</sub>, Fe-SiO<sub>2</sub>, and Al-SiO<sub>2</sub> was spectrum (a), (b), (c), (d) and (e), respectively.

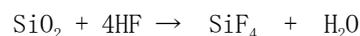
図6 R-1234yf を 400°C で 60 分間 Cu、Fe、および Al 金属試料に強制循環接触させた後の気相の質量分析スペクトル

フラグメントピークと水の分子イオンピークはそれぞれ 2/5、および 9/5 になった。

そこで、R-1234yf のフラグメンテーションにより生じた  $[\text{CF}_3]^+$  に帰属される  $m/e:69$ 、 $[\text{CH}_2\text{-CF}_2]^+$  に帰属される  $m/e:64$ 、 $[\text{CF}_2]^+$  に帰属される  $m/e:50$  および水の分子ピーク強度(高さ)を  $m/e:94$  ( $[\text{CHCF}_2\text{CF}_3]^+$ ) の強度で除してノーマライズした結果を図7にまとめた。

Cu 試料に接触させた時と金属試料に未接触の R-1234yf はほぼ同じだったのに対し、分解が起こった Fe、さらに著しかった Al 試料に接触させた後は、水の分子イオンピークが相対的に増加したことが明らかになった。

強制循環反応系の一部を寒剤で冷却し、捕集した水が酸性を示したことから、仮に、R-1234yf ( $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ ) からフッ化水素 (HF) が引抜かれ、高分散型金属試料の担体である  $\text{SiO}_2$  と下式の反応が起これば、水の生成が認められることになる。



この系の Gibbs の自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は、R-1234yf の分解が起こる 200~500°C の範

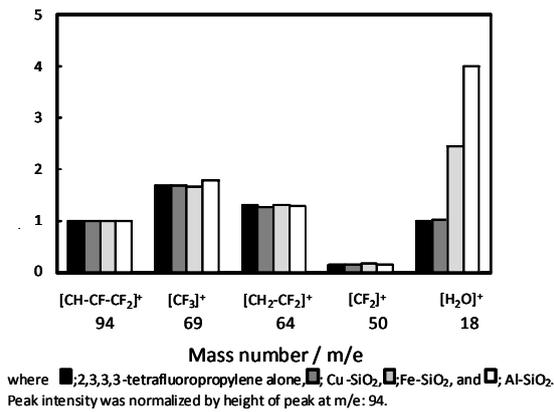


図7 種々金属に R-1234yf を接触後のフラグメントピークの相対比較

囲で-7.6~-14.0kcal であり、本実験条件で上記の反応が起こる可能性は否定できない。質量分析計の測定可能なマスナンバーが~100 であり SiF<sub>4</sub> の検出が出来なかったが、本反応の検証は、この補助事業の終了後も継続したいと考えている。

#### (7) 冷媒分解の圧力依存性

高分散型金属試料に冷媒を循環接触させて分解率の経時変化から分解速度の比較することによって 80~90 分の短時間で冷媒の安定性に関する計測が可能であること、R-1234yf の分解は Ni > Al > Fe ≒ Cu の順に促進されること、分解時にはフッ化水素の生成過程を伴う可能性が示唆されてきた。

このように冷媒の分解は、高分散型金属試料表面の金属上で促進され、強制的に循環接触させることと相俟って、初期分解速度に基づく安定性計測が可能になった。逆に冷媒の表面金属への吸着速度が律速だった場合には、分解速度ではなく、吸着速度を計測してしまう可能性がある。

そこで、高分散型金属試料表面への冷媒供給速度が反応系内の冷媒圧力に依存すると仮定し、系内圧力に依存するのであれば、分解反応中の表面濃度律速であり、依存しないのであれば、分解反応律速と推定することが出来る。すなわち、圧力に依存しないケースでは、冷媒が金属試料表面に多く吸着し、見掛けの分解速度が冷媒の分解速度を反映し、逆に圧力に対し依存するケースでは、見掛けの分解速度が冷媒の表面濃度を反映することになる。

従って、試料表面に吸着した冷媒が直ちに分解しやすい試料を用いれば、吸着律速(冷媒圧力に依存する)か、分解律速(冷媒圧力に依存しない)かの判別が付きやすくなる。この理由から、R-1234yf の分解速度が最も高かった Ni 試料を用い R-134a および R-1234yf の導入圧に対する分解速度依存性を調べた。

R-134a を圧力 4.13 kPa および 15.0 kPa で、Ni 試料に 250°C で接触させたときの R-134a

消費量(mmol)の経時変化を調べると、R-134a 圧 4.13 kPa では、60 分経過後の消費量は約 10mmol、240 分経過後のそれは 30mmol だった。系内圧力を 3.6 倍の 15.0 kPa に高めた時の消費量は、圧力 4.13 kPa での消費量とほぼ同じだった。

同様に、R-1234yf に関し、Ni 試料を用い温度 250°C、系内圧力 1.77 kPa、5.88 kPa、および 11.1 kPa における消費量(mmol)の経時変化を計測した(図 8)。圧力により分解量に多少のずれが生じたが、系内圧力は最小と最大の比が 6.3 であるのに対し、消費量のずれは 1.4 倍以内だった。このように、R-1234yf に関しても、消費量は系内圧力に依存しないことが示唆された。

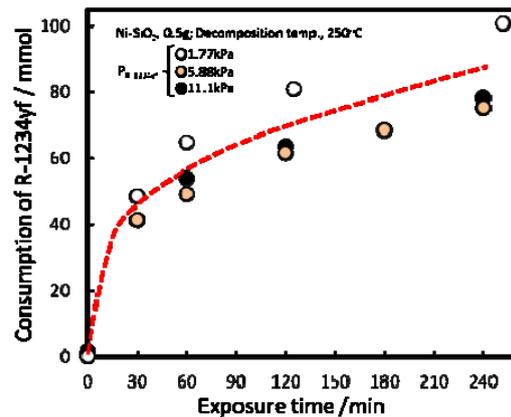


図 8 系内圧力が異なる R-1234yf の Ni 試料上での消費量(mmol)の経時変化

この結果は、R-134a も R-1234yf も Ni 金属試料上での分解反応の次数は 0 次であり、充分量の冷媒が吸着し、分解量の経時変化は試料表面金属上での分解速度を反映していることが分かった。このことは本計測方法では、冷媒の分解速度の比較検討が可能であることを示唆する。

R-1234yf の消費量に関し、60 分および 240 分経過後にそれぞれ約 50mmol および約 80mmol を示し、R-134a に比べて消費量も 2.7 倍~5 倍多いことが分かり、消費量(=分解量)そのものも、R-1234yf が高いことが明らかになった。

#### (8) 水蒸気存在下での R-134a および R-1234yf の分解速度

カーエアコンなどの空調機器では冷凍サイクル中に水分などが混入する可能性が指摘されている。そこで、R-134a および R-1234yf に関し、強制循環反応系を用い冷媒ベーパーと水蒸気の混合ガスを Ni 試料に 300°C で接触させたときの分解率を図 9 および図 10 に示す。

R-134a 単独(圧力 13.3kPa)で Ni 試料に接触させた場合(○)に比べ、R-134a(圧力

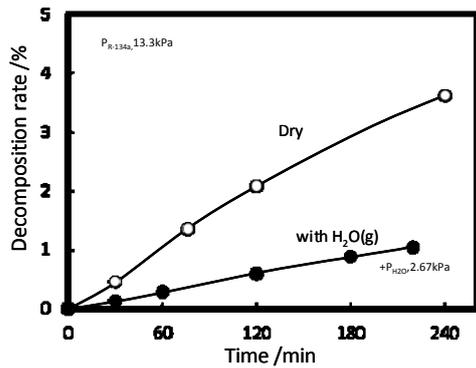


図10 Ni 試料を用いた時の水蒸気存在下でのR-134aの分解挙動 (300°C)

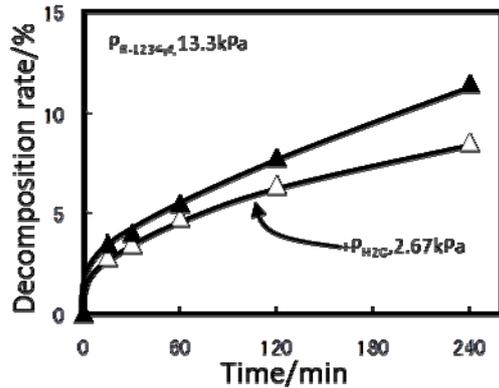


図11 Ni 試料を用いた時の水蒸気存在下でのR-1234yfの分解挙動 (300°C)

対し、図11に示すように、同じ条件であってもR-1234yfでは水蒸気により分解率が上昇する傾向が見られた(▲)。分解初期には水蒸気を導入せず、反応途中に水蒸気を導入すると図12に示すように、途中から分解率が増加し始めることが確認された。これらの

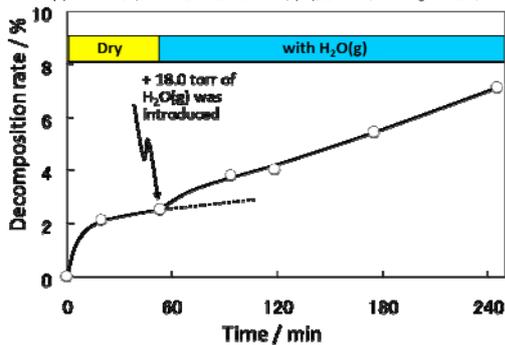


図12 R-1234yfの分解途中で水蒸気を導入した際の分解率の変化 (250°C)

結果から、少なくともR-1234yfは水蒸気存在下で分解が促進されることが分かった。

(9) ポリアルキレングリコール (PAG) 系作動油添加によるR-1234yfの分解抑制効果

R-1234yfの分解に対し、現行のカーエアコン用PAG作動油を添加し、抑制効果が発現す

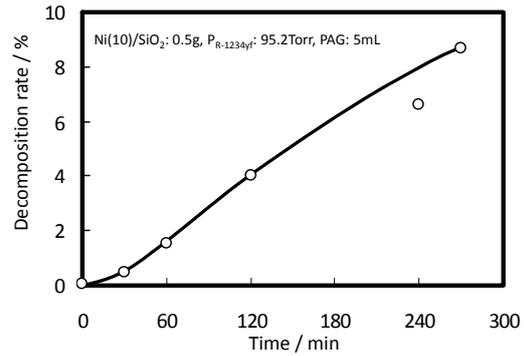


図13 Ni 試料を用い、ポリアルキレングリコール (PAG) 系作動油 5mL 存在下, 300°C でR-1234yf (12.7kPa) を循環接触させたときの分解率の経時変化

るかどうかについて、強制循環系装置により調べた結果を図13に示す。PAG系作動油5mlにNi試料を分散させて同様に分解率の経時変化を調べてみると、初期の分解率が抑制されたことが分かった(図11▲との比較)。しかし、数時間経過後の分解率はPAG系作動油の有無に関係なく類似した値を示した。

ここで用いたPAG系作動油はR-134a用のものであり、R-1234yfに最適化されたものではない。しかしながら、R-1234yfの初期分解率に抑制効果が見られたことから、エアコン作動油を最適化することにより分解を抑制できる可能性が考えられる。ただし、本系は気液固の不均一反応系であるため、冷媒の作動油への分配、作動油中に分配した冷媒の金属への接触などにより、金属表面への冷媒供給速度が気-固系に比べて低下している可能性もあり、現時点で現行冷媒用作動油がR-1234yfに対し有効であることを述べることはできない。

本結果から、少なくとも作動油存在下の冷媒分解挙動についても数時間以内の短時間に計測できる技術と言える。

(10) 属人性を排した測定装置の試作

図14には強制循環系をステンレス鋼製配管とし、反応に関わるリアクター部を化学的に不活性なガラス製とする試作装置を作製した。実験室によるガラス製装置は、操作性に関して誰にでも簡便に取り扱うことができるとは言い切れない面があり、本試作装置ではガラス製部分を反応部に限定し、かつ、フィティングを改良すること、圧力計をデジタル化すること、などにより、ネックとなる測定者が行うガラス加工を排除し、操作性、保守性が格段に改良した測定装置である。この装置は高分散型金属の一種である触媒を多目的に評価することも可能であり、本分野以外に普及する可能性も高い技術である。



図 1 4 試作した計測装置

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

鈴木 崇、小松俊二、裴 相哲、勝田正文、山本亮一、田島 創、小松秀和、町田忠男、*Trans. Mater. Soc. Jpn.*, 査読有、37 巻、2012、479-482.

〔学会発表〕(計 3 件)

① 鈴木 崇、小松俊二、裴 相哲、勝田正文、2012 年度日本冷凍空調学会年次大会(札幌).

② 鈴木 崇、小松俊二、裴 相哲、勝田正文、山本亮一、田島 創、小松秀和、町田忠男、第 21 回 MRS 国際学術シンポジウム(横浜)

③ 鈴木 崇、小松俊二、裴 相哲、勝田正文、2011 年度日本冷凍空調学会年次大会(東京)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

名称：多機能型触媒評価装置

発明者：鈴木 崇、町田忠男

権利者：群馬県、株式会社ジー・ピー・イー

種類：特許

番号：特願 2010-20825

出願年月日：平成 22 年 9 月 9 日

国内外の別：国内

名称：多機能型触媒評価装置

発明者：鈴木 崇、町田忠男

権利者：群馬県、株式会社ジー・ピー・イー

種類：特許

番号：特願 2011-196342

出願年月日：平成 23 年 9 月 8 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 崇 (SUZUKI TAKASHI)

群馬県立産業技術センター・主任研究員

研究者番号：40196837

### (2) 研究分担者

勝田正文 (KATSUTA MASAFUMI)

早稲田大学・理工学部・教授

研究者番号：20120107

(H24：連携研究者)

### (3) 研究分担者

田島 創 (TAJIMA SO)

群馬県立産業技術センター・独立研究員

研究者番号：30469887

### (4) 研究分担者

山本亮一 (YAMAMOTO RYOICHI)

群馬県立産業技術センター・主任研究員

研究者番号：40469888

(H24: 連携研究者)