

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 14 日現在

機関番号：31603

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560240

研究課題名(和文) 新規代替フロン物質探索のためのスクリーニングデータベースの構築

研究課題名(英文) Construction of the screening database to search for new alternative CFCs and HCFCs

研究代表者

東 之弘 (Higashi, Yukihiro)

いわき明星大学・科学技術学部・教授

研究者番号：90183095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：冷凍機やエアコンの作動媒体として利用されているフロン系冷媒は、オゾン層破壊や地球温暖化に影響を及ぼすため、その代替品の開発が急務とされている。本研究では、研究者が実測し、蓄積してきた純物質および混合物に関する冷媒の熱力学的性質情報を精査し、新しい物質に関しては自ら追加測定を行って、研究室ホームページから一般に公開できるデータベースを構築した。本データベースを用いることにより、新規代替冷媒のスクリーニングおよび評価予測ができるようにした。

研究成果の概要(英文)：In order to prevent the earth from ozone layer depletion and global warming, it is the serious mission which is assigned in to develop the new CFC and HCFC alternative refrigerants. Especially the new refrigerants proposed recently are almost not from the product made in Japan but from that made in other countries. In this research, the information of thermophysical properties for new refrigerants and refrigerant mixtures are reviewed. This information is summarized as the database which can be used by the Internet. This thermophysical property database for new refrigerants and refrigerant mixtures have to be available for the screening of the new refrigerant research.

研究分野：機械工学

キーワード：熱物性 冷凍 冷媒 地球温暖化係数

## 1. 研究開始当初の背景

(1) オゾン層破壊物質として、冷凍機やエアコンで使用されてきた CFC と呼ばれる塩素を含む特定フロン物質は、1995 年末に生産が全廃となった。現在我が国の産業分野では、家庭用冷蔵庫においては、ノンフロン物質であるイソブタン(R600a)が広く用いられ、また家庭用エアコンにはオゾン破壊係数 (ODP) がゼロの混合冷媒 R410A を主とする HFC 系冷媒の使用が主流となっている。そして自動車用エアコンには ODP がゼロの冷媒である R134a が主に使われて、最近では米国企業が提案しているオレフィン系物質 (R1234yf, R1234ze) にも関心が注がれている。しかし、イソブタンには可燃性という問題があり、そして新規オレフィン系冷媒に関しても、まだまだ可燃性や価格の問題など障害はある。特に、地球温暖化問題が深刻な問題となった近年では、地球温暖化係数 (GWP) が極力ゼロに近い物質を使いたいと周囲の環境が変化しており、ヨーロッパでは 2017 年には、新車のカーエアコンには GWP 150 以下の冷媒しか使えない F-gas 規制が始まるために、地球環境にやさしい新規冷媒の開発は、世界的にも急務の問題である。

(2) 研究代表者の研究室では、昭和 62 年の大学開学時から 20 年以上にわたり、環境にやさしい冷媒の熱物性計測を精力的に行ってきた。特に混合物を含む臨界定数の決定に関しては、世界で他の研究者が取り組んでいないテーマでもあり、他にも  $PvT$  性質、飽和蒸気圧、飽和密度、表面張力などの測定装置も所有している。この実績を利用して、前述(1)の課題解決に貢献したい。

## 2. 研究の目的

新規合成が難しい化学品としての単一物質の開発にこだわらず、既成物質の混合物の中から最適な組み合わせを体系的にスクリーニングし、海外企業の提案に依存している現在の代替フロン物質探索の分野で、我が国の方向性を見つけ出すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 初年時に、過去の蓄積してきた研究成果を、使いやすい形での実測値データベースとして構築し、申請者らが実測したデータに加えて、混合冷媒まで拡張された熱物性値情報の推算手法を提案する。この情報は、使いやすい形でまとめてインターネットで公開できるようにする。国内外の研究者および機器設計者に有効に活用してもらえたいと考えている。

(2) 2年目には、取りまとめたデータベースを活用し、さらには新たに取得した新規混合

冷媒の熱物性値を利用して、熱物性値推算法についても検討する。推算法に関しては、申請者が実測した臨界定数のデータを最も信頼できる情報として位置づけ、対応状態原理を再検討し、最終的には単なる熱物性計算だけではなく、冷凍サイクルの熱特性を幅広い組み合わせで計算できるようにする。そしてその結果から、最適な混合物の組み合わせについて提案できるようにする。

(3) 3年目は、2年目までに提案した新規冷媒の熱物性値推算法の信頼性を向上させるために、実験研究と解析を並行して進めるとともに、熱伝導率や粘性係数といった輸送の性質まで計算および推算利用範囲を拡大していく。さらに新規物質の実測データの蓄積を増やしていく。

## 4. 研究成果

(1) 熱物性値データベースを構築する上で、信頼できる熱物性値を蓄積することは重要な課題である。冷媒などの流体の熱物性値測定は、温度や圧力を十分に安定な状態に保つことに時間を要し、高精度の測定には必然的に時間を有することになる。そのため、企業などで実施することは難しく、大学が知的基盤の構築として行うことが必要となる。

研究者は、冷凍機やヒートポンプに用いる作動媒体であるフロン系冷媒および混合冷媒に関する熱物性値を、過去30年近くにわたって継続的に測定を行ってきた。測定装置は、従来多くの物質について行った測定で、専門分野のピアレビューを受けて高い評価を得ている下記の3種類の装置である。

- ① 臨界定数および飽和密度測定装置
- ②  $PvT$  性質および飽和蒸気圧測定装置
- ③ 表面張力測定装置

上記の装置を用いて、最近になって新たに提案されてきたオレフィン系物質 (2重結合を有する物質) およびその混合物と、高温用ヒートポンプおよび排熱回収用有機ランキンサイクル作動媒体を対象物質に選んで、本研究期間において実施した。

### 【純物質】

R1234yf, R1234ze(E), R1234ze(Z),  
R1243zf, R1233zd(E), R245fa

### 【混合物】

R1234yf+R32, R1234yf+R134a,  
R1234ze(E)+R32, R1234ze(E)+R134a,  
R1234ze(Z)+R32, R1234ze(Z)+R134a,  
R1234yf+R32+CO<sub>2</sub>, R1234ze(E)+R32+CO<sub>2</sub>,  
R1234yf+R1234ze(E), R245fa+R134a

代表的な事例として、R245fa+R134a 混合系の  $PvTx$  性質、そして飽和密度および臨界軌跡の結果を、それぞれ図 1 および図 2 に示

す。大半の成果は、線図上にデータの分布を示し、数表にまとめて情報として提供し、さらには従来の報告例がある場合には、比較検討を行う。ただし、今回の対象物質は、純物質、混合物とも、大半は世界で初めての実測値となっており、比較できないケースが多かった。

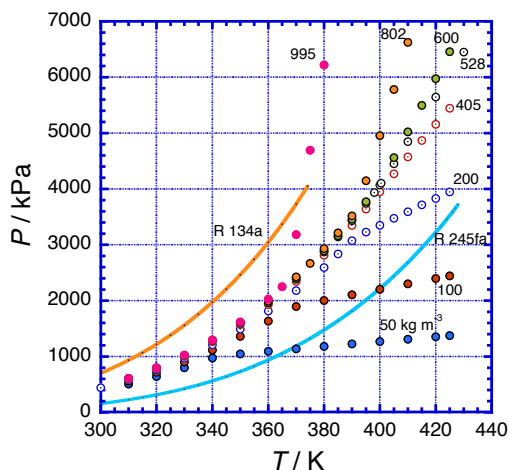


図1 50% R134a + 50% R245fa の  $P/Tx$  性質の実測値 (図中の数字は、各等容線の密度の値 [単位は  $\text{kg/m}^3$ ] を表している)

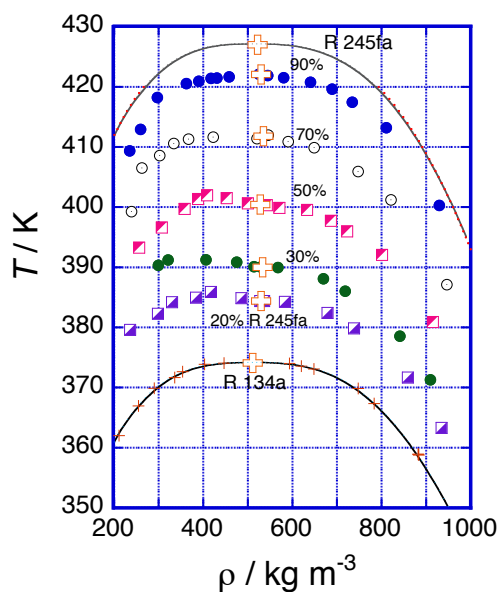


図2 50% R134a + 50% R245fa の臨界点近傍における実測値 (図中の数字は、各共存曲線の組成の値 [単位は mass%] を表している)

(2) 実測した熱物性値は、迅速に国内の学会や国際会議で発表し、欧文雑誌にも投稿した。熱物性値データベースを構築する上で、データの外部評価を受けることが大切であり、そのためには刊行雑誌の査読を受ける必要がある。今回、5章でまとめたように、雑誌論文へ投稿し、すでに掲載された成果が5件、関連した国内外での学会発表が22件となった。

(3) さらに、過去のデータも取りまとめ、多くの研究者が容易にデータを手し、評価できるように公開データベースの作成を行った。このデータベースは、現時点では小職研究室のホームページから公開し、その情報はすべて刊行雑誌に掲載されたもの、あるいは国際会議の予稿集に掲載されたもののみとした。中身には、公表している生データ、およびデータ分布を確認することができる線図を公開している。研究室のホームページのアドレスは、下記の通りであり、随時計測結果は刊行論文として掲載が決まった時点で更新していく予定である。そして、最終的には、個人的なホームページではなく、正式な公的データベースとリンクし、一般に広く公開できるように発展させる予定である。

【いわき明星大学東研究室】  
熱物性値データベースのトップページ  
<http://www2.iwakimu.ac.jp/~higashi/tpdmenu1.html>

R32	R134a	R245fa	R290	R600a	R1270	R1234yf	R1234ze(E)	R1234ze(Z)
R134a	R134a							
R245fa		R245fa						
R290			R290					
R600a				R600a				
R1270					R1270			
R1234yf						R1234yf		
R1234ze(E)							R1234ze(E)	
R1234ze(Z)								R1234ze(Z)

図3 公開したデータベースの画面の一例 (掲載している混合物一覧)

(4) 研究のゴールとして、新たな熱物性値推算法について提案する項目があったが、新規物質の測定の数が予定以上に増えていったことと、他からの報告例が非常に少なく、研究者のデータだけでは、幅広い物質系に転用するためには不十分であった。そのため、熱物性値推算法の開発に関しては、さらにデータの蓄積を進めた上で、今後の課題にしていきたい。

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 5件)

① Katsuyuki Tanaka, Yukihiro Higashi, Surface Tension of trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene and trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene + difluoromethane mixture, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 査読有, 46, 2013, 371-375. DOI: 10.1252/jcej.13we021

② Ryo Akasaka, Katsuyuki Tanaka, **Yukihiro Higashi**: Measurements of saturated densities and critical parameters for the binary mixture of 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234yf) + difluoromethane (R-32), *International Journal of Refrigeration*, 査読有, 36, 2013, 1341-1346. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2013.02.005

③ Ryo Akasaka, **Yukihiro Higashi**, Akio Miyara, Shigeru Koyama: A fundamental equation of state for cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234ze(Z)), *International Journal of Refrigeration*, 査読有, 44, 2014, 168-176. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2013.12.018

④ **Yukihiro Higashi**, Shugo Hayasaka, Chihiro Shirai, Ryo Akasaka: Measurements of PpT properties, vapor pressures, saturated densities and critical parameters for R1234ze(Z) and R245fa, *International Journal of Refrigeration*, 査読有, 52, 2015, 100-108. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2014.12.007

⑤ Chieko Kondou, Ryuichi Nagata, Noriko Nii, Shigeru Koyama, **Yukihiro Higashi**: Surface tension of low GWP refrigerants R1243za, R1234ze(Z), and R1233zd(E), *International Journal of Refrigeration*, 査読有, 53, 2015, 80-89. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2015.01.005

[学会発表] (計 22 件)

(1) **Yukihiro Higashi**: Measurements of thermodynamic properties and critical parameters for the propylene (R1270) + R32 mixture, *18th Symposium on Thermophysical Properties*, June 2012, Colorado, USA.

(2) Ryo Akasaka, **Yukihiro Higashi**: A predictive model for the thermodynamic properties of mixtures, *18th Symposium on Thermophysical Properties*, Colorado, USA, June 2012.

(3) **東之弘**: 荻谷俊: 新規低 GWP 冷媒 R1234ze(Z) の飽和蒸気圧および  $PvT$  性質の測定、平成 24 年度日本冷凍空調学会年次大会、札幌、2012 年 9 月。

(4) 荻谷俊、下山田雅人、**東之弘**: R1234yf + R134a 系混合冷媒の  $P\rho T_x$  性質の測定、第 33 回日本熱物性シンポジウム、大阪、2012 年 10 月。

(5) **東之弘**、宮良明男、小山繁: 3 成分系 R1234ze(E) + R32 + CO<sub>2</sub> 混合冷媒の熱力学性質の測定、日本機械学会熱工学コンフェレンス、熊本、2012 年 11 月。

(6) Ryo Akasaka, **Yukihiro Higashi**, Shigeru Koyama: A fundamental equation of state for low-GWP refrigerant HFO-1234ze(Z), *4th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Process of Refrigerants*, Delft, The

Netherlands, June 2013.

(7) **Yukihiro Higashi**, Shugo Hayasaka, Shun Ogiya, Shigeru Koyama: Measurements of  $PVT$  properties vapor pressures, and critical parameters for low-GWP refrigerant, *4th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Process of Refrigerants*, Delft, The Netherlands, June 2013.

(8) **東之弘**: オレフィン系冷媒を含む低 GWP 混合冷媒の臨界定数の組成依存性、平成 25 年度日本冷凍空調学会年次大会、東京、2013 年 9 月。

(9) 早坂宗悟、**東之弘**、赤坂亮: R245fa および R245fa + R134a 混合冷媒の熱力学性質の測定、第 34 回日本熱物性シンポジウム、富山、2013 年 11 月。

(10) **Yukihiro Higashi**, Ryo Akasaka: Measurements of vapor pressures and critical parameters for 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (R245fa), *7th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning*, Jeju, Korea, May 2014.

(11) Ryo Akasaka, **Yukihiro Higashi**: A thermodynamic property model for the R134a/245fa mixture, *15th International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, West Lafayette, USA, July 2014.

(12) **東之弘**、赤坂亮: 2 成分系混合冷媒 R134a+R245fa 系の熱力学的性質、第 1 報熱力学性質の測定、平成 26 年度日本冷凍空調学会年次大会、佐賀、2014 年 9 月。

(13) 赤坂亮、**東之弘**: 2 成分系混合冷媒 R134a+R245fa 系の熱力学的性質、第 2 報状態方程式の開発、平成 26 年度日本冷凍空調学会年次大会、佐賀、2014 年 9 月。

(14) **東之弘**、白井千啓: 混合作動流体 R1234ze(Z) + R32 および R1234ze(Z) + R134a 系の飽和温度および臨界軌跡の測定、第 35 回日本熱物性シンポジウム、東京、2014 年 11 月。

(15) 白井千啓、**東之弘**: 混合作動流体 R1234ze(Z) + R32 および R1234ze(Z) + R134a 系の  $PvTx$  性質の測定、第 35 回日本熱物性シンポジウム、東京、2014 年 11 月。

(16) 永田龍一、近藤智恵子、仁位矩子、小山繁、**東之弘**: 冷媒 R1234ze(Z) および R245fa の表面張力の測定、第 49 回空気調和・冷凍連合講演会、東京、2015 年 4 月。

(17) **Yukihiro Higashi**, Chihiro Shirai, Ryo Akasaka: Measurements of PrT properties, vapor pressures, saturated densities and critical parameters for R1243zf, *19th Symposium on Thermophysical Properties*, June 2015, Colorado, USA.

(18) Ryuichi Nagata, Chieko Kondou, Noriko Nii, Shigeru Koyama, **Yukihiro Higashi**: Measurements of surface tension for refrigerants R245fa, R1243zf, R1234ze(Z) and R1233zd(E), *19th Symposium on Thermophysical Properties*, June 2015, Colorado, USA.

(19) Ryo Akasaka, **Yukihiro Higashi**, Akio

Miyara, J. Steve Brown, Shigeru Koyama : A preliminary equation of state for 3,3,3-trifluoroprop-1-ene (R1243zf), *19th Symposium on Thermophysical Properties*, June 2015, Colorado, USA.

(20) Chihiro Shirai, **Yukihiro Higashi**, Ryo Akasaka: Thermophysical property measurements for the binary and ternary mixtures composed of HFOs, *19th Symposium on Thermophysical Properties*, June 2015, Colorado, USA.

(21) Chieko Kondou, Ryuichi Nagata, Noriko Nii, Shigeru Koyama, **Yukihiro Higashi**: Surface tension of low GWP refrigerants R1234ze(Z) and R1233zd(E), *24th International Congress of Refrigeration*, August 2015, Yokohama, JAPAN.

(22) **Yukihiro Higashi**: Thermophysical property measurements for R1234yf + R1234ze(E) mixture, *24th International Congress of Refrigeration*, August 2015, Yokohama, JAPAN.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

いわき明星大学東研究室

熱物性値データベース

<http://www2.iwakimu.ac.jp/~higashi/tpdmenu1.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

東 之弘 (HIGASHI, Yukihiro)

いわき明星大学科学技術学部

科学技術学科

研究者番号：9 0 1 8 3 0 9 5

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし