

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：37102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560243

研究課題名(和文) R32を基本成分とする低GWP混合冷媒の新たな熱力学モデル

研究課題名(英文) New thermodynamic property models for low-GWP refrigerant mixtures containing R32 as a main constituent

研究代表者

赤坂 亮 (AKASAKA, RYO)

九州産業大学・工学部・教授

研究者番号：60369121

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)：本研究では、ヘルムホルツ自由エネルギーの混合則に基づく多流体近似モデルをR32/1234yf系、R32/1234ze(E)系などに適用し、気液平衡、密度、比熱および臨界定数を実測値と同程度の不確かさで計算できる熱力学モデルを開発した。さらに、本研究で開発したモデルに基づいた計算を簡便に行うため、熱物性データベースREFPROP向け組み込みモジュールを作成した。

研究成果の概要(英文)：This work applied a multi-fluid approximation to low-GWP refrigerant mixtures such as R32/1234yf and R32/1234ze(E) mixtures, and successfully developed new mixture models for the thermodynamic properties of the mixtures. The models are capable of calculating the vapor-liquid equilibrium, density, heat capacities, and critical parameters of the mixtures within uncertainties comparable to their experimental values. In addition, this work produced several add-in modules for REFPROP for readily calculations using the mixture models.

研究分野：熱工学，熱物性

キーワード：熱物性 状態方程式 混合冷媒 気液平衡 密度 臨界定数 熱物性データベース

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年の冷凍空調分野における最重要課題は、地球温暖化係数 (GWP) が低い代替冷媒 (低 GWP 冷媒) への移行である。すでに国産の一般家庭用冷蔵庫の冷媒は、R134a (GWP=1300) からイソブタン (GWP=3) へと完全に切り替わっている。

(2) しかしながら、冷蔵庫よりも市場規模が大きな定置用空調機器に対しては、今のところ有力な代替冷媒が存在しない。オレフィン系冷媒 (HFO 冷媒) の R1234yf (GWP=4) は、カーエアコン向けとしては期待されているものの、冷媒そのもののコストが高い点や、冷房時の能力低下が大きい点から、定置用空調機器への適用は難しいと見られている。

(3) このような状況の中、国内の空調機器メーカーが定置用空調機器向けの代替冷媒として着目しているのが R32 (GWP=675) を基本成分とした R32 系混合冷媒である。その理由は、R32 系混合冷媒は従来冷媒に対する技術がほぼそのまま適用できるうえ、GWP は従来冷媒の半分以下となることである。また、R32 はすでに大量生産の体制が整っており、冷媒自体のコストも低い。

(4) ただし、研究開始当初においては、R32 系混合冷媒の熱力学的性質を正しく評価できるモデルは提案されておらず、実用化研究の妨げとなっていた。

(5) また、R32 系混合冷媒以外にも、高温ヒートポンプ向けや有機ランキンサイクル向けに R134a や R245fa を含んだ混合冷媒が検討されていたが、これらの熱力学的性質を必要十分な精度で計算できるモデルも提案されていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の2点である。

(1) 臨界点や共沸点近傍の挙動も正確に表現できる R32 系混合冷媒の熱力学モデル (状態方程式) を開発する。

(2) また、R32 系混合冷媒に対するモデル化の方法を、実用化が検討されている他の混合冷媒についても適用し、実用的な精度を持った状態方程式を開発する。

(3) 開発した状態方程式に基づいたデータベースを作成・公開することによって実用化研究を加速化する。

3. 研究の方法

(1) 本研究で開発したモデルはヘルムホルツ自由エネルギーの混合則に基づく多流体近似モデル (Multi-fluid approximation) のスキームに従っている。多流体近似モデルでは、対象とする混合系のヘルムホルツ自由エネルギーを、純成分のヘルムホルツ自由エネルギーと異種分子間の相互作用を表現する付加的な関数とを組み合わせることによって表現する。

(2) 強い相互作用を持つ混合系の気液平衡、密度、比熱、音速等をすべて精度良く表現す

るためには、高精度の純物質状態方程式を用い、異種分子間の分子間力を表現する関数を極限まで最適化しなければならない。

(3) 本研究では、共沸冷媒に特有の沸点・露点曲線の極大・極小を表現するための新たな関数を導入し、分子間力を表現する関数形を独自に開発したステップワイズ回帰分析を用いて最適化した。

(4) 上述のステップワイズ回帰分析における計算量は膨大であることから、本研究では開発コード内部で並列化処理を行うことによって、計算時間の短縮を図った。

4. 研究成果

本研究では、いくつか提案されている R32 系混合冷媒の中でも特に実用化が期待されている R32/1234yf 系および R32/1234ze(E) 系に対するモデル開発を行い、以下の成果を得た。

(1) 先に述べた方法によってモデル開発を行った結果、気液平衡、密度および比熱をほぼ実測値と同程度の不確かさで再現できるモデルが得られた。

(2) また、従来のモデルでは正確な再現が難しかった臨界点近傍の挙動も、本研究で開発したモデルで良好に表現できた。

図1および2はそれぞれ R32/1234yf 系の気液平衡および臨界点近傍の飽和線を示している。いずれも実測値をよく再現していることが確認できる。

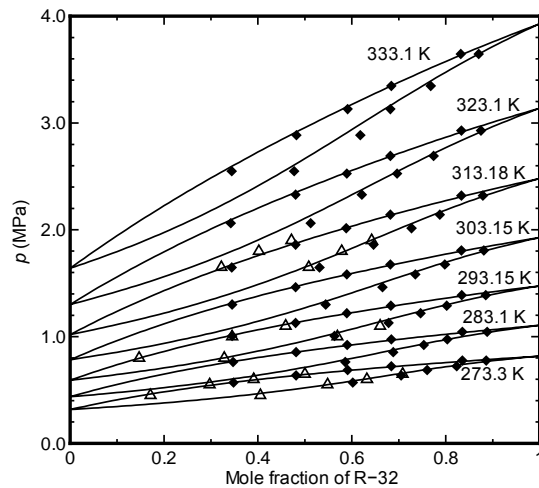


図1: R32/1234yf 系の気液平衡
: Kamiaka et al. (2013), : Raabe (2013),
本研究のモデルによる計算値

(3) R32 系混合冷媒ではないが、高温用ヒートポンプや有機ランキンサイクル用の冷媒として期待されている R134a/245fa 系および R134a/1234yf 系についても同様の手法でモデル開発を行った。

(4) R134a/245fa 系のモデル化においては、研究協力者とともに R245fa 純冷媒に対する高精度状態方程式も合わせて開発した。

(5) 本研究で開発したモデルを用いて、広く利用されている熱物性データベース REFPROP

向けの組み込みモジュールを作成した。このモジュールを用いれば、REFPROP 上で R32/1234yf 系等の計算を簡単に行うことができる。このモジュールは研究協力者によって米国 NIST のサイトで公開されている。

(6) 本研究で開発した状態方程式の開発コードでは、並列化処理を多用することによって従来よりも大幅に計算時間を短縮することに成功した。

(7) 研究分担者は、2 成分混合冷媒の気液平衡を測定する装置の改良に取り組み、従来よりも小さな不確かさで露点・沸点圧力を測定できる装置を完成させた。この装置を用いて R134a/600a などの混合冷媒の気液平衡を測定した。

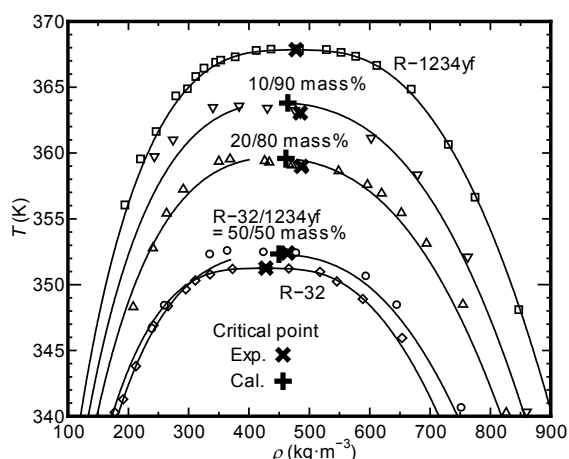


図 2: R32/1234yf 系の飽和線
: Akasaka et al. (2013),
: 本研究のモデルによる計算値

< 引用文献 >

- T. Kamiaka, C. Dang, E. Hihara, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 965-971.
G. Raabe, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 1867-1873
R. Akasaka, K. Tanaka, Y. Higashi, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 1341-1346.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- R. Akasaka, Y. Zhou, E. W. Lemmon, A *Fundamental Equation of State for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa)*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (査読有), 44(1), 013104, (2015). DOI: 10.1063/1.4913493
Y. Higashi, S. Hayasaka, C. Shirai, R. Akasaka, *Measurements of P T Properties, Vapor Pressures, Saturated Densities, and Critical Parameters for R 1234ze(Z) and R 245fa*, *International Journal of Refrigeration*(査読有), 52(1), pp.100-108, (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig>.

2014.12.007

R. Akasaka, *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* (査読有), 358, pp.98-104, (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.07.057>

R. Akasaka, K. Tanaka, Y. 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(4), pp.1341-1346, (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig>. 2013.02.005

[学会発表] (計 1 4 件)

R. Akasaka, Y. Higashi, A. Miyara, S. Koyama, *Thermodynamic Properties of R-245fa, R-1234ze(E), and R-1234ze(Z)*, *The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2014*, Kobe, Japan, November 20-21, (2014).

粥川洋平, 高温ヒートポンプ用作用流体の評価を目的とした PVT 性質測定装置の開発, 第 35 回日本熱物性シンポジウム, 2014 年 11 月 22 日 ~ 24 日, 芝浦工大 (東京) .

赤坂亮, 東之弘, 2 成分系混合作用流体 R 134a + R 245fa 系の熱力学的性質 - 第 2 報: 状態方程式の開発 - , 2014 年度日本冷凍空調学会年次大会, 2014 年 9 月 10 日 ~ 12 日, 佐賀大 (佐賀) .

東之弘, 赤坂亮, 2 成分系混合作用流体 R 134a + R 245fa 系の熱力学的性質 - 第 1 報: 熱力学的性質の測定 - , 2014 年度日本冷凍空調学会年次大会, 2014 年 9 月 10 日 ~ 12 日, 佐賀大 (佐賀) .

R. Akasaka, Y. Higashi, A *Thermodynamic Property Model for the R-134a/245fa Mixtures*, 15th *International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue*, West Lafayette, IN, USA, July 14-17, (2014).

Y. Higashi, R. Akasaka, *Measurements of Vapor Pressures and Critical Parameters for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa)*, *The 7th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning*, Jeju, Korea, May 18-21, (2014).

木村健, 粥川洋平, 齋藤潔, 非共沸混合冷媒 R134a+R600a の気相域および露点における PVT x 性質の測定, 第 48 回空調和・冷凍連合講演会, 2014 年 4 月 16 日 ~ 18 日, 東京海洋大 (東京) .

赤坂亮, 臨界定数の再現性を考慮した低

GWP 混合冷媒の熱力学モデル, 熱工学コンファレンス 2013, 2013 年 10 月 19 日~20 日, 弘前大(弘前).

赤坂亮, R-32/1234ze(E) 混合冷媒の熱力学モデル, 2013 年度日本冷凍空調学会年次大会, 2013 年 9 月 10 日~12 日, 東海大学(東京).

T. Kimura, Y. Kayukawa, K. Saito, Measurements of PVTx Properties of the binary refrigerant R134a+R600a, The 10th Asian Thermophysical Properties Conference, Jeju, Korea, September 29-October 3, (2013).

木村健, 粥川洋平, 齋藤潔, 非共沸混合冷媒 R134a-R600a 系の PVTx 性質の測定, 2013 環境工学シンポジウム, 2013 年 7 月 10 日~12 日, 東京海洋大(東京).

粥川洋平, 赤坂亮, R32 成分を含む 2 成分系低環境負荷混合冷媒に関する気液平衡性質の測定, 第 33 回日本熱物性シンポジウム, 2012 年 10 月 3 日~5 日, 大阪市立大(大阪).

Y. Kayukawa, K. Tanaka, H. Miyamoto, Y. Kano, Y. Fujita, R. Akasaka, Y. Higashi, Experimental Evaluation of The Fundamental Properties for Low-GWP Refrigerant, The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2012, Kobe, Japan, November 8-9, (2012).

R. Akasaka, Y. Higashi, A Predictive Model for the Thermodynamic Properties of Mixtures, 18th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA, June 24-29, (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤坂 亮 (AKASAKA, Ryo)
九州産業大学・工学部機械工学科・教授
研究者番号: 60369121

(2) 研究分担者

粥川 洋平 (KAYUKAWA, Yohei)
独立行政法人産業技術総合研究所・計測
標準研究部門・研究員
研究者番号: 50371034