

# 非共沸混合冷媒の冷凍サイクル特性の推算

並 木 孝 行\*・小 口 幸 成\*

## Prediction of the Characteristics of a Refrigeration Cycle with Non-azeotropic Refrigerant Mixtures

Takayuki NAMIKI and Kosei OGUCHI

### Abstract

For the sake of the protection of the stratospheric ozone layer, it is scheduled to phase out the production of the chlorine-containing refrigerants by the Montreal protocol, and fluid mixtures of HFC refrigerants, hydro-fluoro-carbons, especially their non-azeotropic mixtures, are promising candidates for the alternative HCFC-22,  $\text{CHClF}_2$ , which is useful for a working substance of the air conditioning equipments.

In order to put the non-azeotropic refrigerant mixtures to practical use, their reliable thermodynamic properties are required to evaluate the performance of a vapor compression cycle with the use of these mixtures. But they are not so available that they should be predicted with the aid of two-constant equations of state or their modified equations of state with mixing rules.

In the present study, the Soave-Redlich-Kwong equation of state, so-called SRK equation, is applied to the prediction for the thermodynamic properties of the alternative refrigerants of HCFC-22 such as mixtures of HFC-32/HFC-125, HFC-32/HFC-134a, HFC-32/HFC-125/HFC-134a, HFC-125/HFC-152a, HFC-32/ $\text{NH}_3$ , propane/isobutane and  $\text{NH}_3$ /isobutane. The cycle operation conditions are set constant for all mixtures as follows; the condensing pressure is 1.5 MPa, the evaporating pressure is 0.1 MPa, the temperature at the compressor inlet is 305.15 K and the temperature at the subcooler outlet is 305.15 K. The effects of the pressure drop along circuit on the performance evaluation were taken into consideration, and the binary and ternary interaction parameters,  $k_{ij}$  and  $k_{ijk}$ , were eliminated.

The evaluation results are concluded as follows;

(1) Both of the *COP*, coefficient of performance, and the refrigeration capacity for HFC-134a and HFC-32/HFC-125/HFC-134a are smaller than those for HCFC-22.

(2) The *COP* for HFC-32/HFC-125 is smaller than that for HCFC-22, but its refrigeration capacity is superior to that of HCFC-22.

(3) For HFC-32/ $\text{NH}_3$ , both of its *COP* and refrigeration capacity are almost as same as those for HCFC-22, but the temperature at the compressor outlet is higher in comparison with HCFC-22.

(4) For  $\text{NH}_3$ /isobutane, the *COP*, refrigeration capacity and compression work are smaller than those for HCFC-22.

### 主な記号と単位

$a$  : SRK 式, PR 式, CSD 式の定数 (kJ/kg)  
 $b$  : SRK 式, PR 式, CSD 式の定数 ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )

*COP* : 成績係数

$h$  : 比エンタルピー (kJ/kg)

$k_{ij}$  : 相関パラメータ

$P$  : 圧力 (MPa)

$Q_1$  : 吸熱量 (kJ/kg)

$Q_2$  : 放熱量 (kJ/kg)

$W$  : 圧縮仕事量 (kJ/kg)

1994 年 9 月 16 日受理

\* 機械工学科

- $R$  : ガス定数 ( $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ )  
 $s$  : 比エントロピー ( $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ )  
 $T$  : 温度 (K)  
 $\Delta T_{\text{eva}}$  : 蒸発器の温度差 (K)  
 $\Delta T_{\text{con}}$  : 凝縮器の温度差 (K)  
 $v$  : 比容積 ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )  
 $\omega$  : 偏心係数  
 $\rho$  : 密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $\gamma$  : 蒸発潜熱 ( $\text{kJ}/\text{kg}$ )

添字

- 1 : 圧縮機入口状態  
 2 : 圧縮機出口状態  
 3 : 凝縮器出口状態  
 3' : 過冷却出口状態  
 4 : 蒸発器出口状態  
 $b$  : 標準沸点  
 $c$  : 臨界点  
 con.: 凝縮器  
 eva.: 蒸発器  
 in : 入口  
 $i, j$  : 成分  
 m : 混合物  
 out : 出口  
 SH : 過熱器出口  
 SC : 過冷却器出口

## 1. は じ め に

冷凍および空気調和工学の分野では、冷凍機および空気調和機器のエネルギー有効利用の観点から冷凍サイクルに関する研究開発が進んでいる。しかし、大気に放出されたフロン系冷媒による成層圏のオゾン破壊およびフロン系冷媒による地球温暖化が問題となっている。そこで、地球環境保護の立場からフロン系冷媒を使用しない冷凍装置（スターリング冷凍機、熱音響冷凍、パルス管冷凍機等）および新動作流体を用いた冷凍サイクルの研究開発が行われている。

1992年11月にコペンハーゲンで開催されたモントリオール議定書締結国会合で、CFC(Chloro-Fluoro-Carbon)類およびHCFC(Hydro-Chloro-Fluoro-Carbon)類の生産規制スケジュールが議決された。CFC類の生産規制量は1996年1月1日以降0%となる。また、HCFC類は2030年1月1日以降0%になった。特にHCFC類の規制内容は今後も見直されること

になっており、早められることも十分有り得ると思われる。

現在では、(社)日本冷凍空調工業会(JRAIA)でHCFC-22( $\text{CHClF}_2$ )とR502( $\text{HCFC}-22(\text{CHClF}_2)/\text{CFC}-115(\text{C}_2\text{ClF}_5)$  (48.8/51.2 wt%)系共沸混合冷媒)の代替冷媒候補として提案されている10数種類の冷媒を同工業会加盟企業が協力して、実際の圧縮機や機器を用いて性能評価を分担実施し、その結果を公表し、代替技術開発に貢献するための活動を行っている。

HCFC-22の代替候補冷媒のうち純冷媒の温度273.15 Kにおける蒸発潜熱と標準沸点の関係<sup>1)~4)</sup>をFig. 1に示す。Fig. 1から明らかなように、純冷媒ではHCFC-22と同等の蒸発潜熱および標準沸点が存在しないことがわかる。しかし、数種類の冷媒を混合することによりHCFC-22に代わる冷媒があると考えられている。

一方、これらのHFC系冷媒は、Fig. 2から明らかなように、二酸化炭素を基準とした地球温暖化係数(GWP)が大きいことがわかる。したがって、GWPの比較的小さい自然冷媒（プロパン、イソブタン、アンモニア、二酸化炭素）が見直されている。

よって、自然冷媒を含めた非共沸混合冷媒の冷凍サイクル特性および性能評価を知ることが重要である。

ヒートポンプおよび冷凍機の性能は、構成要素機器および動作流体の性質によって決定される。性能を向上させる手段の一つとして、最適化設計が重要になる。その際、動作流体の熱物性値が必要不可欠な情報であ

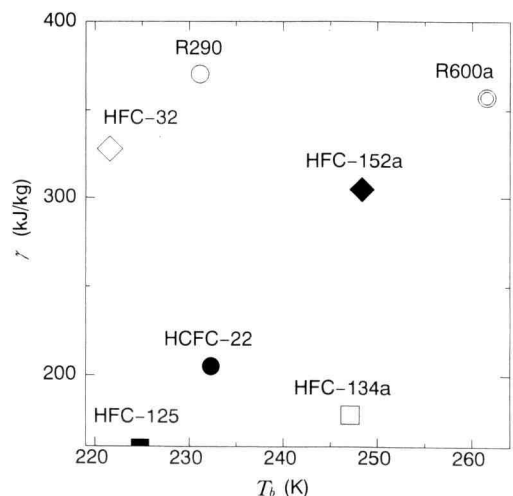


Fig. 1.  $\gamma$ - $T_b$  diagram

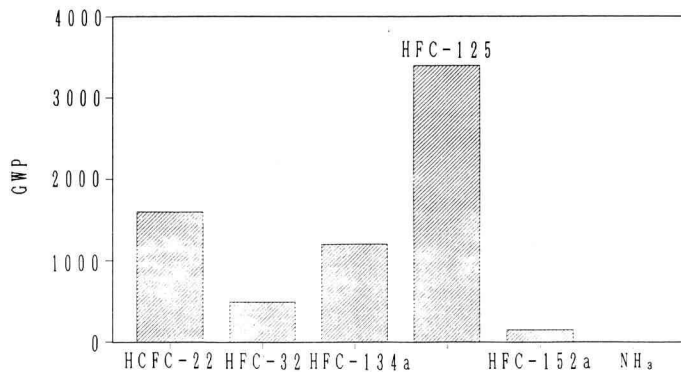


Fig. 2. GWP of refrigerants

る。しかし、信頼性の高い状態式が無い場合は、推算式により熱力学性質を予測しなければならない。本研究では各種非共沸混合冷媒の冷凍サイクル特性を把握するために、推算式を用いて熱物性値に基づく解析を行った。

## 2. 代替候補冷媒

現在までの対象冷媒に対する代替候補冷媒を Table 1 に示す。Table 1 の冷媒は、ODP(オゾン破壊係数) = 0 である HFC 系冷媒の混合物が中心となっている。その中でも、HFC-32/HFC-125/HFC-134a (23/25/52 wt%) の三成分系混合冷媒は、候補として注目されている。また、消費電力量の低減が期待できる自然冷媒(プロパン、イソブタン)も検討されている。

## 3. 熱力学性質の推算

熱力学性質は、基礎的で最も重要な性質である。冷凍機およびヒートポンプの冷凍サイクル性能評価を行

う上で、最も信頼できる誘導状態量、すなわち比エンタルピーおよび比エントロピーが必要となる。そこで、信頼性の高い状態式が必要不可欠となるが、信頼性の高い状態式が無い場合には、推算式を使用して熱物性値を予測しなければならない。推算式の代表例は式(1)、(2)および(3)に示すような van der Waals 型、式(4)に示すような BWR 型などがある。その中で van der Waals 型は、式が簡単であるので誘導状態量である比エンタルピーおよび比エントロピーなどの誘導が容易である。また、混合系への適用も容易であるなどの特徴を持っている。

よって、本研究では、臨界定数および偏心係数のみから推算が可能である van der Waals 型状態方程式、Soave-Redlich-Kwong 式<sup>5)</sup>(SRK 式と略す)、Peng-Robinson 式<sup>6)</sup>(PR 式と略す)および Carnahan-Starling-DeSantis 式<sup>7)</sup>(CSD 式と略す)の中から SRK 式を使用して、各種非共沸混合冷媒の冷凍サイクル特性の推算を行った。本研究で使用した各種代替冷媒の基本的物性値<sup>2)-4)</sup>を Table 2 に示した。

ただし、飽和状態の状態量は、飽和液体と飽和蒸気

Table 1. Regulated substance and its alternative substance

Alternative substance	Mass fraction (wt%)	Regulated substance
HFC-32/HFC-125	60/40	HCFC-22
HFC-32/HFC-134a	30/70	HCFC-22
R290	-	HCFC-22
R717 (NH <sub>3</sub> )	-	HCFC-22
HFC-32/HFC-125/HFC-134a	23/25/52	HCFC-22
HFC-32/HFC-125/HFC-134a	20/10/60	HCFC-22
HFC-32/HFC-125/HFC-134a	10/70/20	HCFC-22
HFC-32/HFC-125/R290/HFC-134a	20/55/5/20	HCFC-22
HFC-32/HFC-125/HFC-143a	10/45/45	R502
HFC-125/HFC-143a/HFC-134a	44/52/4	R502
R290/R600a (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-	HFC-134a

Table 2. General properties of refrigerants

Refrigerant	$P_c$ (MPa)	$T_c$ (K)	$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )	$T_b$ (K)	$M$ (g/mol)	$\omega$ (-)	GWP (100 year)
HCFC-22	4.988	369.3	513	232.332	86.469	0.221	510
HFC-32	5.83	351.6	431	221.5	52.023	0.271	220
HFC-125	3.677	341.25	602	224.65	120.1	0.31	860
HFC-134a	4.064	374.3	508	246.9	102.031	0.325	420
HFC-143a	3.76	346.3	433	225.6	84.041	0.251	1000
HFC-152a	4.50	386.7	365	248.15	66.051	0.256	47
R717	11.332	405.4	235	239.8	17.03026	0.256	0
R290	4.25	369.8	217	231.1	44.094	0.153	0
R600a	3.80	425.2	228	272.7	58.124	0.199	0

Table 3. Ideal gas thermodynamic properties

Refrigerant	HFC-32	HFC-125	HFC-134a	HFC-152a	R717	R290
$M$ (g/mol)	52.024	120.022	102.032	66.051	17.03052	44.097
$h_o$ (kJ/mol)	10.690	18.736	16.949	13.970	10.045	14.740
$s_o$ (J/mol·K)	246.698	333.716	316.227	282.42	192.774	270.20
$h_o$ (kJ/kg)	205.48	156.10	166.11	211.50	589.82	334.29
$s_o$ (kJ/kg·K)	4.74203	2.78046	3.09929	4.27579	11.31933	6.12782

Refrigerant	HFC-143a	R600a
$M$ (g/mol)	84.041	58.124
$h_o$ (kJ/mol)	15.288	16.515
$s_o$ (J/mol·K)	287.315	310.227
$h_o$ (kJ/kg)	181.91	284.13
$s_o$ (kJ/kg·K)	3.41875	5.33733

のフガシチ  $f$  の値が気液両相で等しくなるように算出した。

また、比エンタルピーおよび比エントロピーの基準値として、混合系の検討を行うため HFC-32<sup>8)</sup>, HFC-125<sup>9)</sup>, HFC-134a<sup>9)</sup>, HFC-143a<sup>9)</sup>, HFC-152a<sup>9)</sup>, プロパン<sup>10)</sup>, アンモニア<sup>8)</sup> およびイソブタン<sup>11)</sup> について Table 3 に示すように温度 298.15 K における理想気体状態の比エンタルピーおよび比エントロピーの値を用いた。

(1) Soave-Redlich-Kwong Equation<sup>5)</sup> (SRK 式)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1)$$

$$a(T) = 0.42747 R^2 T_c^2 / P_c (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$b = 0.08664 RT_c / P_c$$

(2) Peng-Robinson Equation<sup>6)</sup> (PR式)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2)$$

$$a(T) = 0.45724 R^2 T_c^2 / P_c (1 + \kappa(1 - T_r^{0.5}))^2$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = 0.07780 RT_c / P_c$$

(3) Carnahan-Starling-DeSantis Equation<sup>7)</sup> (CSD 式)

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (3)$$

$$y = b/4b$$

$$a = a_0 \exp(a_1 T + a_2 T^2)$$

$$b = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$$

(4) Nishiumi-Saito

(Generalized extended Benedict-Webb-Rubin) Equation<sup>12),13)</sup> (NS 式)

$$P = RT\rho + (B_0 RT + A_0 - C_0/T^2 + D_0/T^3 - E_0/T^4)\rho^2$$

$$+ (BRT - a - d/T - e/T^4 - f/T^{23})\rho^3$$

$$+ a(a + b/T + e/T^4 + f/T^{23})\rho^6$$

$$+ (c/T^2 + g/T^8 + h/T^{17})\rho^3(1 + \gamma\rho^2)$$

$$\exp(-\gamma\rho^2) \quad (4)$$

### 3.1 混合則

状態方程式を混合系へ適応するためには、状態方程式中の係数  $a$  および  $b$  の混合則を定める必要がある。本研究では、たとえば、2 成分混合冷媒に対しては係数  $a$  および  $b$  の混合則に対して次式で仮定した。

$$a_m = \sum_i^n \sum_j^n X_i X_j (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{1/2} \quad (5)$$

$$b_m = \sum_i^n X_i b_i \quad (6)$$

ここで、 $k_{ij}$  は  $i$  および  $j$  成分の相互作用を表すための補正係数であり、混合物の気液平衡データを用いて決定される値である。

本研究では、 $k_{ij}=0$  として解析を行った。

#### 4. HCFC-22 代替冷媒の検討

現在、HCFC-22 の代替冷媒候補は、可燃性冷媒の割合を少なくした HFC 系冷媒の混合物で考えられている。本研究では、冷媒選定で最も重要となる HFC 系冷媒および自然冷媒の蒸発潜熱について、HCFC-22 の蒸発潜熱と同等の蒸発潜熱を得ることができる混合物の検討を行った。Fig. 3 に HFC 系冷媒および自然冷媒の蒸発潜熱を示す。

蒸発潜熱の算出には、状態式が必要である。なお、HCFC-22<sup>14)</sup>、HFC-32<sup>15)</sup>、HFC-125<sup>16)</sup>、HFC-134a<sup>17)</sup> およびプロパン<sup>18),19)</sup> は、文献に記載されている状態式を用いた。その他は、飽和状態が比較的優れている PR 式から算出した。

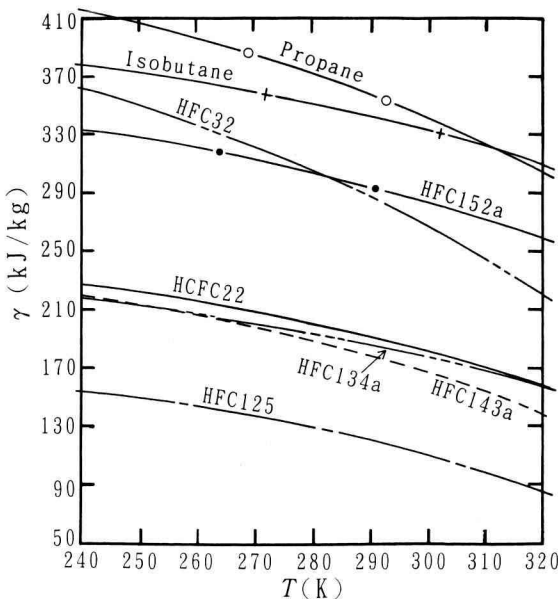


Fig. 3. Latent heat of HFC refrigerants

蒸発潜熱の算出方法は、露点曲線および沸点曲線上の組成が等しく、かつ圧力が等しい状態における比エンタルピーを計算し、それらの差として求めた。

Fig. 3 より明かなように、純冷媒である HFC-32、HFC-152a、プロパンおよびイソブタンのような可燃性冷媒の蒸発潜熱は、HCFC-22 と比較して 30~40% 高くなった。

また、HFC-125、HFC-134a および HFC-143a の蒸発潜熱は、HCFC-22 と比較して 5~30% 低くなった。

したがって、蒸発潜熱が HCFC-22 よりも大きい冷媒と小さい冷媒を混合させることによって、HCFC-22 の代替冷媒として Table 1 に示すような非共沸混合冷媒、および自然冷媒 (プロパン、イソブタン) と HFC 系冷媒の混合物が考えられる。

#### 5. 冷凍サイクル条件の設定

本研究で検討を行った冷凍サイクルは、Fig. 4(a) に示したような圧縮機、凝縮器、過冷却器、膨張弁、蒸発器および過熱器をもった基本的な圧縮式冷凍サイクルであり熱交換器における熱伝達および圧縮機の不可逆性を考慮しない冷媒の熱力学性質のみに依存した理論サイクルとした。

圧縮機における圧縮過程は、等エントロピー変化とし圧縮機出口状態を算出した。また、膨張過程は等エンタルピー変化とした。P-h 線図および T-s 線図の概略を Fig. 4(b) および (c) に示す。

非共沸混合冷媒のサイクル特性を把握するために、それぞれの非共沸混合冷媒の凝縮圧力  $P_{\text{con}}$ 、蒸発圧力  $P_{\text{eva}}$ 、過熱器出口温度  $T_{\text{sh}}$  および過冷却器出口温度  $T_{\text{sc}}$  を Table 4 のように設定し、これを基本サイクル条件とした。

なお、過熱器出口温度は圧縮機による圧縮状態において湿り蒸気状態による圧縮機の破損を防ぐために設定した。

#### 6. 基本サイクル特性の検討

本研究では SRK 式を用いて、混合組成一定のもとで解析を行った。HFC 系非共沸混合冷媒の解析した結果を Table 5 に示す。

圧縮機における圧縮仕事量  $W$ 、放熱量  $Q_2$ 、吸熱量  $Q_1$  および成績係数  $COP$  はそれぞれ次式のように定義される。

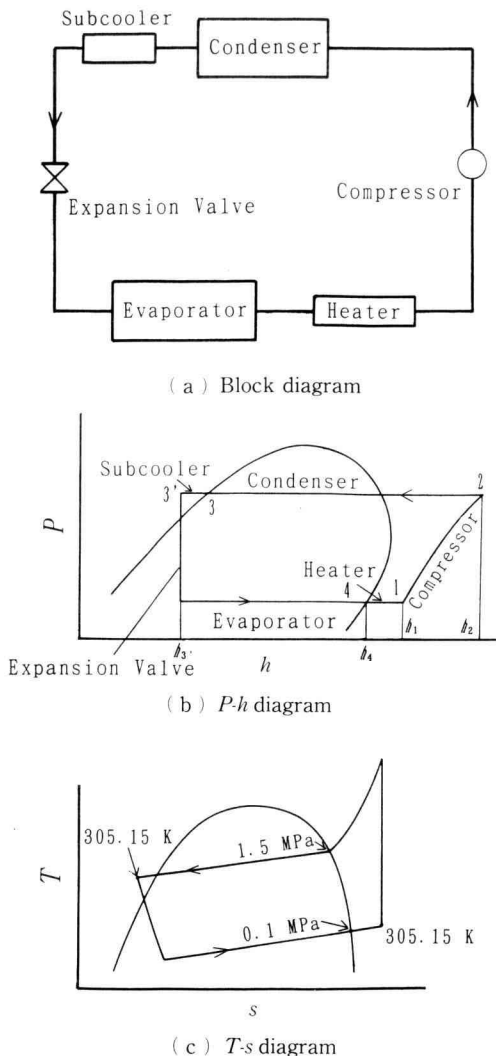


Fig. 4. Refrigeration cycle with refrigerant mixtures

$$W = h_2 - h_1 \quad (\text{kJ/kg}) \quad (7)$$

$$Q_1 = h_4 - h_3' \quad (\text{kJ/kg}) \quad (8)$$

$$Q_2 = h_2 - h_3' \quad (\text{kJ/kg}) \quad (9)$$

$$COP = \frac{h_4 - h_3'}{h_2 - h_1} = \frac{Q_1}{W} \quad (10)$$

HCFC-22 と HFC-134a を比較すると, Table 5 より HFC-134a の蒸発温度が 14 K 高いために, 冷凍能力  $Q_1/v_1$  は 6%, HFC-134a の COP は 1% それぞれ

Table 4. Working condition for the refrigeration cycle

Evaporating pressure	$P_{\text{evm}}$ (MPa)	0.1
Condensing pressure	$P_{\text{con}}$ (MPa)	1.5
Superheater outlet	$T_{\text{sh}}$ (K)	305.15
Subcooler outlet	$T_{\text{sc}}$ (K)	305.15

高くなったが, 圧縮機出口温度は 62 K 低くなった.

次に, HCFC-22 と HFC 系非共沸混合冷媒を比較すると, HFC-32/HFC-125 系の蒸発温度は, 11 K 低くなったが, それ以外の HFC 系非共沸混合冷媒は, HCFC-22 とほぼ同等の蒸発温度を得ることができた. 冷凍能力について, HCFC-22 と比較すると HFC-32/HFC-134a 系は 0.3% 高くなったが, それ以外の HFC 系非共沸混合冷媒は 5~14% 低くなった. COP については, 3~8% 低くなった. 圧縮機の仕事量 ( $W/v_1$ ) について, HCFC-22 と比較すると HFC-32/HFC-125 系はほぼ同等であるが, それ以外の HFC 系非共沸混合冷媒は約 7% 低くなった.

#### 6.1 HCFC-22 の蒸発・凝縮温度における冷凍サイクル特性

HCFC-22 の代替候補冷媒としては, HCFC-22 と同等の蒸発温度および凝縮温度を得ることが重要である. そこで, Table 5 に示した HCFC-22 の蒸発温度および凝縮温度にした場合の各種非共沸混合冷媒の冷凍サイクル特性の検討を行った. なお, 非共沸混合冷媒は二相域で温度差があるので, 蒸発温度および凝縮温度は蒸気側基準とした.

HCFC-22 と HFC 系非共沸混合冷媒を比較すると, Table 6 より明かなように, 圧縮機出口温度は絶対温度で約 5% 低くなった. 冷凍能力について, HFC-32/HFC-125 系は 52% 高くなり, それ以外の HFC 系非共沸混合冷媒は 18~50% 低くなった. また, COP については, 各種非共沸混合冷媒とも約 8% 低くなった.

次に, HCFC-22 と自然冷媒系非共沸混合冷媒を比較すると, Table 7 より明かなように, 圧縮機出口温度はアンモニアが絶対温度で 33% 高くなっているが, それ以外の非共沸混合冷媒は約 6~13% 低くなった. 冷凍能力について, HFC-32/ $\text{NH}_3$  系は 1.4% 高くなり, それ以外の非共沸混合冷媒は 38~72% 低くなった. COP については, HCFC-22 と比較して, HFC 系非共沸混合冷媒よりも向上しているが, 約 5% 低くなった.

Table 5. Cycle performance for refrigerant mixtures

Refrigerants	HCFC-22	HFC-134a	HFC-125/152a (45.2/54.8wt%)	HFC-32/134a (25/75wt%)	HFC-32/125 (60/40wt%)	HFC-32/125/134a (23/25/52wt%)	HFC-32/125/134a (30/25/45wt%)	HFC-32/125/134a (30/10/60wt%)
$T_{evm.in}$ (K)	232.2	246.9	238.4	235.8	221.5	232.8	230.8	232.9
$T_{evm.out}$ (K)			241.5	240.0	221.6	236.7	234.6	237.2
$\Delta T_{evm}$ (K)			3.1	4.2	0.1	3.9	3.8	4.3
$T_{con.in}$ (K)	311.8	327.7	320.9	316.1	294.1	311.8	308.4	312.1
$T_{con.out}$ (K)			317.7	311.2	293.9	307.0	304.1	307.0
$\Delta T_{con}$ (K)			3.2	4.9	0.2	4.8	5.3	5.1
$v_1$ (m <sup>3</sup> /kg)	0.28974	0.24454	0.28501	0.30421	0.37329	0.29024	0.30713	0.31248
$T_2$ (K)	444.3	382.6	386.1	402.4	447.7	404.2	410.8	408.3
$Q_1$ (kJ/kg)	149.5	133.5	137.6	157.4	164.8	139.8	146.5	156.0
$Q_1/v_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	516.0	545.8	482.9	517.5	441.5	481.7	476.9	499.3
$W$ (kJ/kg)	93.5	71.0	83.6	92.2	121.8	88.3	94.5	95.8
$W/v_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	322.5	290.4	293.4	303.0	326.3	304.2	307.8	306.5
COP	1.600	1.881	1.646	1.707	1.353	1.583	1.549	1.629

Table 6. Cycle performance for refrigerant mixtures

Refrigerants	HCFC-22	HFC-134a	HFC-125/152a (45.2/54.8wt%)	HFC-32/134a (25/75wt%)	HFC-32/125 (60/40wt%)	HFC-32/125/134a (23/25/52wt%)	HFC-32/125/134a (30/25/45wt%)	HFC-32/125/134a (30/10/60wt%)
$p_{evm}$ (MPa)	0.1	0.048	0.064	0.068	0.169	0.080	0.089	0.078
$p_{con}$ (MPa)	1.5	0.995	1.187	1.339	2.364	1.500	1.620	1.487
$v_1$ (m <sup>3</sup> /kg)	0.28974	0.51061	0.44480	0.44971	0.21981	0.36362	0.34544	0.40055
$T_2$ (K)	444.3	387.9	390.1	410.8	447.4	411.8	418.6	416.8
$Q_1$ (kJ/kg)	149.5	122.2	130.2	151.7	172.1	136.8	145.0	152.6
$Q_1/v_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	516.0	239.3	292.6	337.4	783.2	376.1	419.7	380.9
$W$ (kJ/kg)	93.5	82.1	92.0	103.7	116.8	97.0	102.5	105.9
$W/v_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	322.5	160.8	206.8	230.6	531.4	266.8	296.7	264.4
COP	1.600	1.488	1.415	1.463	1.474	1.409	1.414	1.441

Table 7. Cycle performance for natural-refrigerant mixtures

Refrigerants	HCFC-22	NH <sub>3</sub>	Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	Iso-butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	Propane/Iso-butane (50/50 wt%)	NH <sub>3</sub> /Iso-butane (50/50 wt%)	HFC-32/NH <sub>3</sub> (30/70 wt%)	HFC-32/Iso-butane (50.9/49.1 wt%)
$p_{evm}$ (MPa)	0.1	0.065	0.105	0.027	0.047	0.076	0.076	0.0513
$p_{con}$ (MPa)	1.5	1.514	1.345	0.515	0.810	1.303	1.673	0.928
$v_1$ (m <sup>3</sup> /kg)	0.28974	2.28004	0.53740	1.61250	1.06801	1.26032	1.55594	0.89480
$T_2$ (K)	444.3	590.4	398.5	385.0	395.1	468.0	571.9	418.3
$Q_1$ (kJ/kg)	149.5	1081.3	245.0	228.4	237.9	578.1	814.4	234.5
$Q_1/v_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	516.0	474.3	455.8	141.6	222.8	458.7	523.4	262.1
$W$ (kJ/kg)	93.5	664.8	160.3	141.3	159.2	336.4	510.9	153.6
$W/v_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	322.5	291.6	298.2	87.6	294.9	266.9	328.3	171.7
COP	1.600	1.627	1.529	1.617	1.494	1.719	1.594	1.527

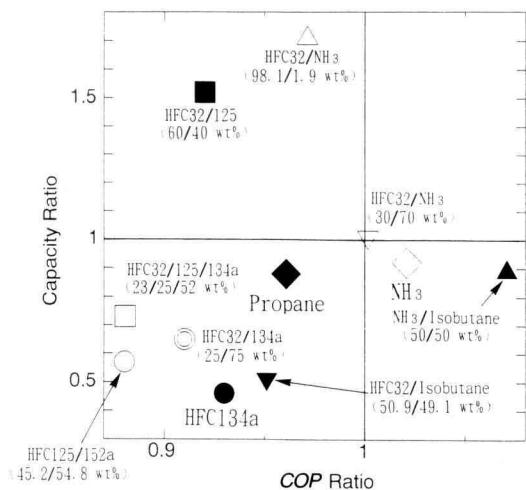


Fig. 5. Relative cycle performance of refrigerant mixtures to HCFC-22

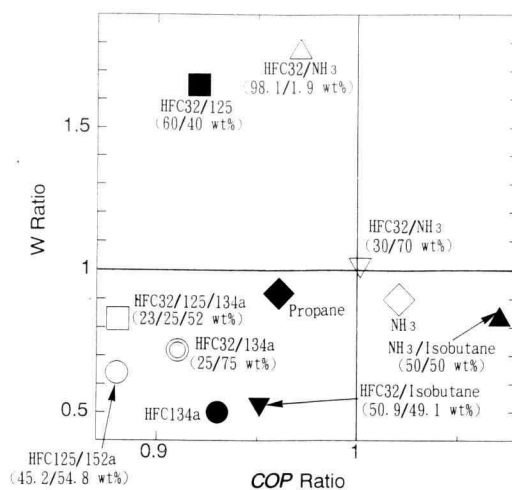


Fig. 6. Relative cycle performance of refrigerant mixtures to HCFC-22

さらに、Fig. 5 に HCFC-22 を基準とした冷凍能力比と  $COP$  比の関係、Fig. 6 に圧縮機の仕事量比と  $COP$  比の関係をそれぞれ示した。

Fig. 5 および 6 より明らかなように、三成分系混合冷媒 HFC-32/HFC-125/HFC-134a (23/25/52 wt%) 系のような HFC 系非共沸混合冷媒は HCFC-22 に比較して、冷凍能力および  $COP$  共に低くなる傾向がある。しかし、圧縮機の仕事量は約 13% 低くなった。

また、HCFC-22 よりも冷凍能力が大きい HFC-32 と  $COP$  が大きいアンモニアを混合させることにより、HCFC-22 と同等の冷凍サイクル性能が得られる

と考えられる。しかし、圧縮機の吸込み比容積が大きいので、圧縮機の大きさや圧縮機出口温度が問題となる。

また、アンモニアとイソブタンを混合させることによって、冷凍能力は低下するが圧縮機の仕事量は 12% 低下すると考えられる。

## 6.2 圧力損失を考慮した冷凍サイクル特性

冷凍サイクル中では、配管などにより圧力が減少する。そこで、Fig. 7 の破線で示した冷凍サイクルを想定した。解析方法としては、熱交換器内の混合組成一定

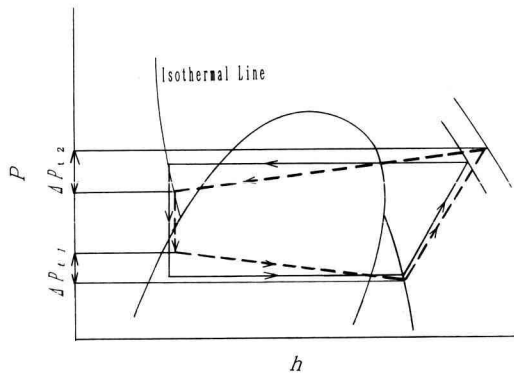
Table 8. Cycle performance for refrigerant mixtures

Refrigerants	HCFC-22	HFC-134a	HFC-125/152a (45.2/54.8wt%)	HFC-32/134a (25/75wt%)	HFC-32/125 (60/40wt%)	HFC-32/125/134a (23/25/52wt%)	HFC-32/125/134a (30/25/45wt%)	HFC-32/125/134a (30/10/60wt%)
$P_{evs.in}$ (MPa)	0.12	0.07	0.084	0.088	0.189	0.100	0.109	0.098
$P_{evs.out}$ (MPa)	0.1	0.05	0.064	0.068	0.169	0.080	0.089	0.078
$P_{con.in}$ (MPa)	1.5	1.0	1.186	1.339	2.364	1.500	1.620	1.487
$P_{con.out}$ (MPa)	1.45	0.95	1.136	1.289	2.314	1.450	1.570	1.437
$v_1$ ( $m^3/kg$ )	0.32277	0.64497	0.52733	0.52803	0.23392	0.41609	0.38964	0.45984
$T_2$ (K)	450.4	394.1	394.9	416.4	451.0	416.7	423.2	422.0
$q_1$ (kJ/kg)	153.8	129.1	136.1	157.6	175.5	141.5	149.5	157.8
$q_0/v_1$ (kJ/ $m^3$ )	476.5	200.2	258.1	298.4	750.1	340.1	383.8	343.2
$W$ (kJ/kg)	3.5	1.4	98.5	110.7	120.4	102.6	107.8	112.1
$W/v_1$ (kJ/ $m^3$ )	304.7	139.2	186.8	209.6	514.9	246.5	276.8	243.9
$COP$	1.564	1.438	1.382	1.424	1.457	1.380	1.387	1.407



Table 9. Cycle performance for natural-refrigerant mixtures

Refrigerants	HCFC-22	NH <sub>3</sub>	Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	Iso-butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	Propane/Iso-butane (50/50 wt%)	NH <sub>3</sub> /Iso-butane (50/50 wt%)	HFC-32/NH <sub>3</sub> (30/70 wt%)	HFC-32/Iso-butane (50.9/49.1 wt%)
$P_{evn.in}$ (MPa)	0.12	0.085	0.125	0.047	0.067	0.096	0.094	0.070
$P_{evn.out}$ (MPa)	0.1	0.065	0.105	0.027	0.047	0.076	0.074	0.050
$P_{con.in}$ (MPa)	1.5	1.513	1.345	0.515	0.810	1.302	1.673	0.928
$P_{con.out}$ (MPa)	1.45	1.464	1.295	0.465	0.760	1.252	1.623	0.878
$\nu_1$ (m <sup>3</sup> /kg)	0.32277	2.69636	0.59459	2.57216	1.36314	1.45779	1.86157	1.15943
$T_2$ (K)	450.4	609.0	402.2	397.7	402.8	477.2	590.4	428.7
$Q_1$ (kJ/kg)	153.8	1114.0	253.0	248.4	251.4	596.2	834.8	244.8
$Q_1/\nu_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	476.5	413.1	425.5	96.6	184.4	409.0	448.5	211.2
$\dot{W}$ (kJ/kg)	3.5	715.7	168.2	168.2	176.0	358.9	552.8	170.8
$\dot{W}/\nu_1$ (kJ/m <sup>3</sup> )	304.7	265.4	282.8	65.4	129.1	246.2	296.9	147.3
$\Delta P$	1.564	1.557	1.504	1.477	1.429	1.661	1.510	1.433

Fig. 7.  $P$ - $h$  diagram

の状態、凝縮過程において、凝縮器入口から出口では 0.05 MPa、気体および液体状態では 0.01 MPa とし、全体の圧力損失  $\Delta P_{t2}=0.07$  MPa とした。また蒸発過程において、蒸発器入口から出口では 0.02 MPa、気体状態では、0.01 MPa とし、全体の圧力損失  $\Delta P_{t1}=0.03$  MPa とした。

なお、過冷却器出口温度および加熱器出口温度は、圧力損失を考慮しない場合と同じとして、過冷却器出口状態および過熱器出口状態の誘導状態量を算出した。

HFC 系非共沸混合冷媒の解析した結果を Table 8 に示した。Table 8 より明らかなように、圧縮機出口温度は、HCFC-22 と比較して、絶対温度で約 8% 低く

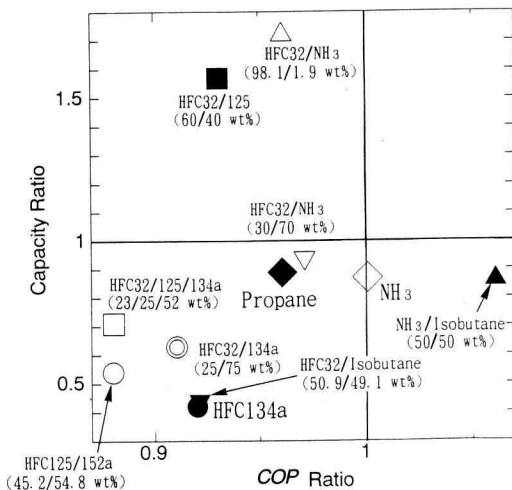


Fig. 8. Relative cycle performance of refrigerant mixtures to HCFC-22

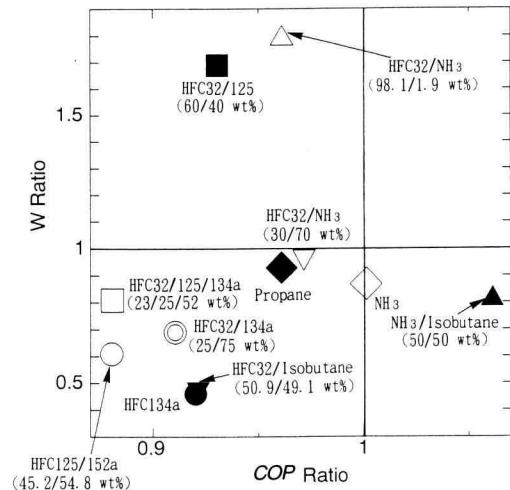


Fig. 9. Relative cycle performance of refrigerant mixtures to HCFC-22

なった。冷凍能力について、HFC-32/HFC-125系は58%高くなり、それ以外の非共沸混合冷媒は19~58%低くなった。COPについては、各種非共沸混合冷媒とも約9%低くなった。

次にHCFC-22と自然冷媒系非共沸混合冷媒を比較するとTable 9に示したように圧縮機出口温度は、アンモニアが絶対温度で約35%高くなり、それ以外の非共沸混合冷媒は11%低くなった。冷凍能力については、各種非共沸混合冷媒とも6~80%低くなった。COPについても、0.6~9%低くなった。

さらに、Fig. 8にHCFC-22を基準とした冷凍能力比およびCOP比の関係、Fig. 9に圧縮機の仕事量比とCOP比の関係をそれぞれ示した。

Fig. 8および9より明らかなように、HCFC-22と比較して、HFC系非共沸混合冷媒は冷凍能力およびCOPともに低下するが、圧縮機の仕事量も低下する。

また、アンモニアは、HCFC-22とほぼ同等のCOPを得ることができる。しかし、圧縮機出口温度が高いので圧縮機の放熱、材料等の問題がある。

イソブタンについては、冷凍能力は低下するが、COPおよび圧縮機の仕事量に関しては、比較的良好な冷媒である。

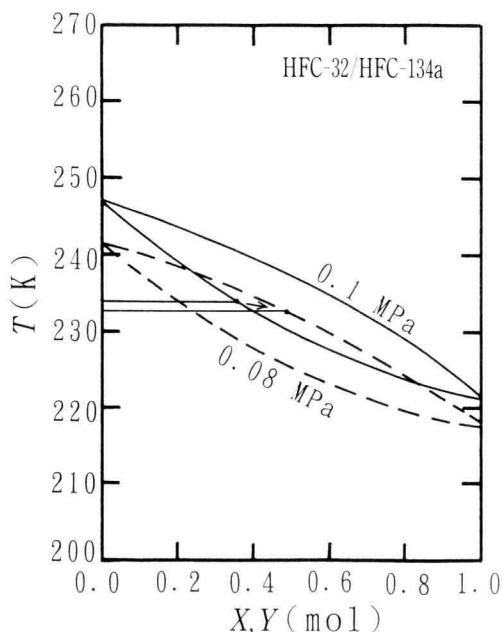


Fig. 10. Prediction of vapor-liquid equilibria for the system of HFC-32/HFC-134a

Table 10. Cycle performance for refrigerant mixtures

Refrigerants	HCFC-22	HFC-32/134a (25/75wt%)	HFC-32/134a
$P_{evs.in}$ (MPa)	0.12	0.088	0.098
$P_{evs.out}$ (MPa)	0.1	0.068	0.078
$P_{con.in}$ (MPa)	1.5	1.339	1.339
$P_{con.out}$ (MPa)	1.45	1.289	1.289
$v_1$ ( $m^3/kg$ )	0.32277	0.52803	0.45266
$T_2$ (K)	450.4	416.4	411.3
$Q_1$ (kJ/kg)	153.8	157.6	140.6
$Q_1/v_1$ (kJ/ $m^3$ )	476.5	298.4	310.7
$W$ (kJ/kg)	3.5	110.7	104.3
$W/v_1$ (kJ/ $m^3$ )	304.7	209.6	230.3
COP	1.564	1.424	1.349

### 6.3 二成分系非共沸混合冷媒における混合組成変化を考慮した冷凍サイクル特性の検討

非共沸混合冷媒を用いて冷凍機およびヒートポンプを作動させると冷凍サイクル中のアキュムレータによる影響で混合組成が変化する。また、凝縮器においても、入口から出口にかけて低沸点冷媒は減少し、蒸発器においても、入口から出口にかけて、低沸点冷媒は増加すると考えられる。

そこで、HFC系非共沸混合冷媒 HFC-32/HFC-134a (25/75 wt%) における蒸発器の入口と出口の混合組成の変化を考慮した解析を以下に示す仮定に基づいて行った。

(1) 蒸発器入口の HFC-32 の組成は、平衡状態で 25 wt% (39.5 mol%) とする。

(2) HFC-32/HFC-134a の蒸発器入口から出口の状態は、平衡状態で圧力が 20 kPa 減少し、かつ露点温度と沸点温度の温度差が  $-2$  K とすると沸点温度から露点温度は、Fig. 10 に示すように変化する。

(3) 蒸発器出口における HFC-32 の組成は、平衡状態で 10 wt% 増加する。

(4) 過熱器出口状態の混合組成は、蒸発器出口状態と等しい。

解析した結果を Table 10 に示した。HCFC-22 と比較すると圧縮機出口温度は絶対温度で 9%、冷凍能力は 35%、圧縮機の仕事量は 24% および COP は 14% それぞれ低くなった。

次に、HFC-32/HFC-134a (25/75 wt%) と比較す

ると、冷凍能力は4%高くなるがCOPは、5%低くなった。また、圧縮機の仕事量は10%高くなった。

## 7. お わ り に

本報では、van der Waals 型状態方程式のSRK式を使用して現在もっとも注目されているHFC系非共沸混合冷媒HFC-32/HFC-125/HFC-134a, HFC-32/HFC-134a, HFC-32/HFC-125, HFC-125/HFC-152aおよび自然冷媒(プロパン, イソブタン, アンモニア)系非共沸混合冷媒の冷凍サイクル特性と冷凍機およびヒートポンプの動作流体であるHCFC-22の冷凍サイクル特性の比較検討を行った。その結果、以下に示すことが考えられる。

(1) HCFC-22の代替候補冷媒の中では、HFC-32/HFC-125/HFC-134a (23/25/52 wt%) が、冷凍能力、COP および圧縮機出口温度から最も優れている非共沸混合冷媒の一つである。

(2) 冷凍能力の大きいHFC-32とCOPが大きいアンモニアを混合させることにより、HCFC-22同等の性能が得られる。

(3) イソブタンを混合させることによって、HCFC-22と比較して冷凍能力は低下するがCOPは向上させることができる。また、圧縮機の仕事量は、低下する。

(4) アンモニアの圧縮機出口温度が絶対温度で35%高くなるので、圧縮機の体積効率が低下する。また、可燃性および毒性冷媒であるので完全密閉形でサイクルを工夫する必要がある。さらに、圧縮機に使用する材料の問題がある。

(5) HFC系冷媒と自然冷媒を混合させることにより、HCFC-22と比較的類似した冷凍サイクル特性を得ることができると考えられるが、自然冷媒同士の混合物の検討も必要である。

## 文 献

1) 日本冷凍協会編, 新版第5版 冷凍空調便覧・巻

基礎編, (1993).

- 2) 小口幸成, 並木孝行, 神奈川工科大学研究報告, B, 15(1991).
- 3) Lester Hear and John S. Gallagher, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7(3), 660 (1978).
- 4) Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill (1988).
- 5) Soave, G., Chem. Eng. Sci., 27 (6A), 1197 (1972).
- 6) Peng, D-Yu, and Robinson, D.B., Ind. Eng. Chem., Fundam., 15(1), 59 (1976).
- 7) Morrison, G., and McLinden, M., Int. J. Refrig. 16(2), 129 (1993).
- 8) Chase M.W., Jr., Davies C.A., Downey J.R., Jr., Frurip D.J., McDonald R.A. and Syverud A.N., J. Phys. Chem. Ref. Data, 14(Sup.1), (1985).
- 9) Chen S.S., Rodegers A.S., Chao J., Wilhoit R.C. and Zwolinski B.J., J. Phys. Chem. Ref. Data, 4(2), 441 (1975).
- 10) Chao J., Wilhoit R.C. and Zwolinski B.J., J. Phys. Chem. Ref. Data, 2(2), 427 (1973).
- 11) Barin, Ihsan, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989).
- 12) 西海, 斉藤, 化学工学論文, 8, 356 (1975).
- 13) 西海, 斉藤, 化学工学論文, 10, 176 (1977).
- 14) 日本冷凍協会編, 冷媒熱物性値表(R22 蒸気表), (1975).
- 15) Malbrunot P.F., Meunier P. A., Scatena G.M., Mears W.H., Murphy K.P. and Sinka J.V., J. Chem. Eng. Data, 13(1), 16 (1968).
- 16) Wilson L.C., Wilding W.C., Wilson G.M., Rewley R.L., Felix V.M. and Chisolm T.-Carter, *Fluid Phase Equilibria*, 80, 167 (1992).
- 17) 日本冷凍協会編, 代替フロン類の熱物性HFC-134a, HCFC-123, (1991).
- 18) Cooper, H.W. and Goldfrank, J.C., *Hydrocarbon Processing*, 46(12), 141 (1967).
- 19) Watanabe, K., Rev. Phys. Chem. Japan, 46(1), 39 (1976).