

## 特 集

## ヒートポンプ

## ヒートポンプ用熱媒体の開発動向

## The Trend of Development in the Working Fluids for Heat Pump

野口 真裕\*・遠上 尚徳\*\*  
Masahiro Noguchi Naonori Enjō

## 1. はじめに

近年、省エネルギー対策の1つとして、ヒートポンプが注目されている。産業界では従来あまり利用が計られていなかった低温廃熱を用いたシステムの研究がなされ、エネルギーの有効利用が進められている。これらの熱源は温度レベルが低い、あるいは量的に少ないなどヒートポンプとして使用する熱源としては良好でない場合が多い。したがって、少しでも効率よくエネルギーを回収するためには、システムに用いる熱媒体の選定が重要な問題になってくる。さらに、得ようとする熱水、水蒸気などの取出し温度が150°C程度の高温となってくると、従来知られている熱媒体では使用が困難で、新しい媒体の開発も必要となる。また、民生用でも暖房、給湯にヒートポンプが使用されており、効率の高い熱媒体への期待は大きい

このように、高効率や高温に適したヒートポンプの開発のためには熱媒体の研究は不可欠で、開発の鍵を握っていると言える。ヒートポンプのシステムとしては圧縮式のほか、吸収式等があるがここでは機械エネルギーを用いた圧縮式ヒートポンプの熱媒体について述べる。

## 2. 熱媒体の特性

## 2.1 ヒートポンプサイクルと熱媒体の基礎的性質

圧縮式ヒートポンプは図-1に示すようなサイクルからなる。熱媒体は熱源から熱を受けて蒸発器で蒸発し、圧縮機で高温高压の蒸気となる。凝縮器で外部に熱を放出して熱媒体は液化し、膨張弁を通して圧力が低下し蒸発器へ送られる。膨張弁出口から圧縮機入口までが低圧力側、圧縮機出口から膨張弁入口までが高圧力側になる。

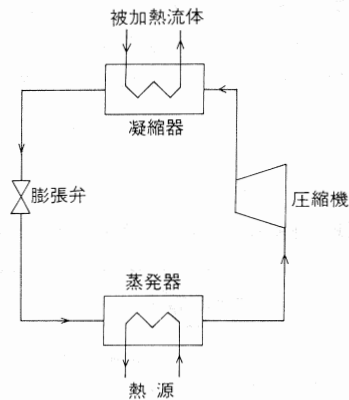


図-1 ヒートポンプサイクル

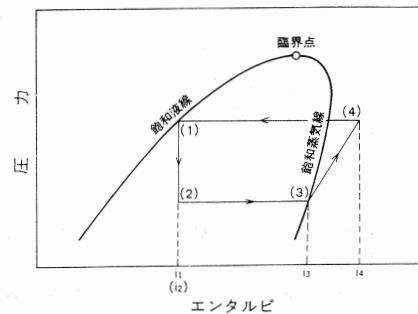


図-2 圧力-エンタルピ線図でのサイクル

熱力学的には図-2のような圧力-エンタルピ線図で示される。飽和液線、飽和蒸気線が交わるドームの頂点が臨界点で、熱媒体が蒸発、液化をくり返すサイクルを構成するためには、サイクルは臨界温度以下でなければならない。

代表的な化合物の臨界温度を図-3に示している。臨界温度は分子量及び分子構造と密接な関連がある。有機化合物として、炭化水素、フロン系化合物、パーフルオロ化合物（すべてフッ素化された炭素化合物）を挙げたが、分子量が大きくなるにつれて臨界温度が高くなっている。したがって、高い温度レベルでのヒートポンプサイクルに用いられる熱媒体は、分子量の大

\* ダイキン工業(株) 化学事業部応用研究部

〒566 摂津市西一津屋1の1

\*\* ダイキン工業(株) 化学事業部応用研究部



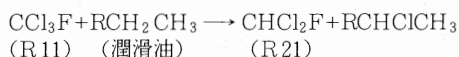
表1 熱媒体の基礎的性質

略号	R11	R12	R22	R113	R114	RC318	R718	R717
化学名	トリクロロフルオロメタン	ジクロロジフルオロメタン	クロロジフルオロメタン	トリクロロトリフルオロエタン	ジクロロテトラフルオロエタン	オクタフルオロシクロブタン	水	アンモニア
化学式	CCl <sub>3</sub> F	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CHClF <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
分子量	137.37	120.91	86.47	187.38	170.92	200.03	18.02	17.03
沸点, °C	23.8	-29.8	-40.8	47.6	3.8	-5.9	100.0	-33.4
凝固点, °C	-111	-158	-160	-35	-94	-41	0	-77.8
臨界温度, °C	198.0	111.8	96.2	214.4	145.7	115.3	374.2	132.5
臨界圧力, MPa	4.41	4.13	4.99	3.41	3.26	2.78	22.10	11.28
臨界密度, kg/m <sup>3</sup>	554	558	513	576	582	620	317	235

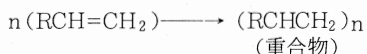
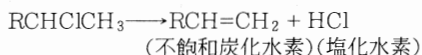
の大きい化合物となる。

## (2) 潤滑油との反応

潤滑油は炭素数の多い炭化水素で化学式をR・CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>で示すと以下のような分解反応で表わすことができる。

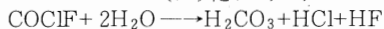
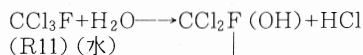


R11中の塩素と潤滑油の水素が置換され、R11よりも低沸点のR21が生成する。一方、塩素化された潤滑油はさらに次のように反応が進行する。



RCHClCH<sub>3</sub>は塩化水素と2重結合をもった不飽和の炭化水素になり、それらが多数結合してタール状や固体の重合物になる。また発生したHClは金属材料を腐食する。

## (3) 水との反応



R11と水との反応で、反応式のように塩化水素、フッ化水素といった酸の発生が起こる。この水との反応は温度上昇により加速され、とくに遊離水は金属との反応および腐食を発生させ、影響は大きい。

## (4) フロンにおける熱安定性の比較

R11と金属、潤滑油との反応は80°C以下ではほとんど起こらない。また、R11以外のフロンでも高温になると(1)~(3)で示したのと、同じような過程で反応が進行する。フロンによって、これらの反応が進行する温度が異なり、それが熱媒体の熱安定性を決めることに

なる。

ヒートポンプに使用することを考えると、金属と潤滑油の共存下で熱媒体の安定性が保たれる必要がある。潤滑油が不要な圧縮機の開発も一方で進められているがフロンの立場から見て、潤滑油が不要あるいは必要量が少なくてすむということは熱安定性に大きな影響を及ぼす。水は、大気中の水分やプラントの耐圧試験に使用した残りが除去しきれずに混入するケースが多く、十分な管理により解決することができる。

さて、フロンの熱分解は、(1)~(3)の反応が示すように脱塩素によって起こる。炭素と塩素の結合力は他の水素やフッ素に比べて結合力が弱く、分解しやすい。したがって、分子中の塩素の割合が多いフロンは熱安定性が劣る。表2には主だったフロンがヒートポンプの場合のように金属、潤滑油共存下で長期間安定である温度を示している。ここで長期間とは先にも少し触れたが、数カ年程度の期間を想定しており、一時的に数日運転したりする場合にはさらに高温でも使用できる。

一方、パーフルオロ化合物は炭素とフッ素からなる化合物でフロンよりもさらに熱安定性は高く、個々の化合物の臨界温度以下でのサイクル条件下ではまず支障がない。

表2 フロンの長期安定温度

フロン	安定温度(°C)
R11	80
R113	80
R114	100
R12	120
R22	170

## 3. 熱媒体の開発

熱媒体はこのように様々な特性をもとに選定する必

要がある。

とくに高温用ヒートポンプに適した熱媒体は安定性をより重視する必要があるので使用可能な熱媒体の範囲が限定されてくる。現状での開発動向として、高効率の非共沸混合媒体、フロン系以外の高温用熱媒体、また従来使用されているフロンの耐熱温度を上げるための熱媒体安定化等について述べる。

### 3.1 混合媒体

ヒートポンプサイクルの取熱効率を上げるために非共沸系混合媒体の研究が進められている。

図-5で示しているように熱源が入口(h)から出口(g)ま

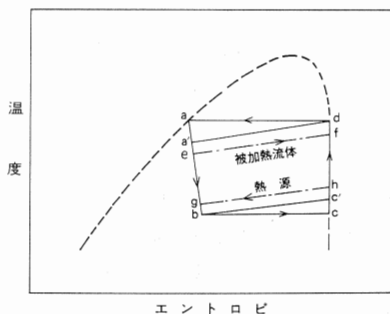


図-5 混合媒体のサイクル

で温度変化する間に熱媒体は蒸発し(b)から(c)点へ移動する。一方、熱媒体が凝縮器で(d)から(a)へ移動し凝縮熱を外部へ放出する間に、被加熱流体は(e)から(f)へ昇温される。この時の圧縮機の仕事量は、面積 (a b c d) で表わされる。

混合媒体では定圧力下の蒸発、凝縮過程で温度変化が生じる。そのため、熱媒体は蒸発器で(b)から(c')へ凝縮器で(d)から (a') へ移動するので圧縮仕事は面積 (a' b c' d) で示され、単一媒体より少ない仕事量ですむ。蒸発、凝縮の開始と終了で生じる温度差は混

合媒体の組合わせや組成により異なる。したがって熱源や被加熱流体の入口、出口温度に適した混合媒体を選択することが可能になり、高効率なシステムが開発できる。

混合媒体の物性は両成分の中間的な性質を示すことが多く、沸点差の大きい2成分の混合系では通常 (b → c'), (d → a') で生じる温度差もやはり大きい。沸点差が小さい混合系では前記の特長が乏しく、また温度差の大きい系ではサイクルが気液の相変化を伴うので熱交換器の開発が必須になる。

これらの機器の開発と一体となって、使用条件に即した混合媒体の開発が行われている。

### 3.2 高温用熱媒体

熱水等の取出し温度が高温になり、サイクルの温度レベルが上昇してくると、それにふさわしい熱媒体は沸点が高く、臨界温度も高いものを選定しなければならない。図-1、表1のように、臨界温度が150℃以上のフロンはR11, R113だけでこれらは塩素を多く含む化合物であるので熱安定性の点から使用が不可能である。フロンでは高沸点のものは塩素の割合が多くなるので別の種類の化合物を選択しなければならず、一例としてはパーフルオロ化合物がある。しかし、これらは前章では述べなかったが価格が高いという難点があって生産量の多いR11やR12に比べて、100倍近く高価なものが多い。

このような中で、実用性のある新しい熱媒体として開発されているのがフッ素系アルコールである。基礎的な性質を表3に示している。テトラフルオロプロパノール (4 FP), ペンタフルオロプロパノール (5 FP), トリフルオロエタノール (3 FE) について示しており、5 FPは水と共沸組成物を作る。

これらのサイクル特性を図-6に示している。サイク

表3 フッ素系アルコールの基礎的性質

略号	5 FP	5 FP / H <sub>2</sub> O	4 FP	3 FE
化学名	ペンタフルオロプロパノール	ペンタフルオロプロパノール/水共沸混合物	テトラフルオロプロパノール	トリフルオロエタノール
化学式	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH/H <sub>2</sub> O=94/6wt %	CF <sub>2</sub> HCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
分子量	150.0	103.9	132.0	100.0
沸点, °C	80.6	77	109.0	73.6
臨界温度, °C	224.5	241.0	284.0	230.5
臨界圧力, MPa	3.62	5.36	4.90	5.28
臨界密度, kg / m <sup>3</sup>	524	503	—	476
熱伝導率 25°C, W/m · k	0.0956	—	0.127	0.117

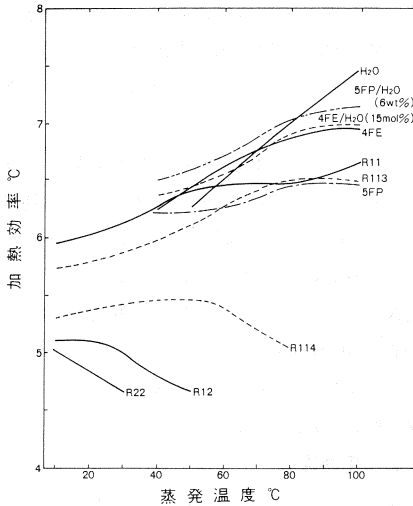


図-6 ヒートポンプの加熱効率

ル条件は昇温幅を50°C、すなわち凝縮温度=蒸気温度+50°Cとしている。加熱効率は圧縮エネルギーと凝縮エネルギーの比で表わされ、図-2のエンタルピを使用すると次式で示される。

$$\text{加熱効率 (COP)} = (i_4 - i_1) / (i_4 - i_3)$$

R22, R12, R114は蒸発温度が高くなるにつれて、加熱効率が小さくなる。凝縮温度が臨界点に近づくので凝縮潜熱が小さくなるためである。凝縮温度が100°C以上になるとフッ素系アルコールが高効率となり5FP/水や3FEが優れた特性を示す。さらに、凝縮温度が150°C以上の高温になると水の加熱効率が高くなる。

これらから、フッ素系アルコールの熱媒体としての位置づけはおおよそ以下のように考えることができる。熱水、水蒸気等の取出し温度が100°Cを超えたぐらの温度域では、R114が熱物性、熱安定性とも問題なく使用できる。それより高温になってくると、熱安定性の点からフロンは使用できず、熱媒体として水が用いられることになる。しかし、沸点が+4°CのR114と沸点が100°Cの水とでは、比容積が大きく異なりヒートポンプ設備の規模にも大きな影響を及ぼす。この間の性質を持つ化合物として、フッ素系アルコールを位置づけることができる。水よりも沸点が低いためにガスの比容積が小さく、設備が小型化でき、しかも加熱効率が高い。

したがって、ヒートポンプで使用される温度が120°C以上となる高温域ではフッ素系アルコールが熱媒体として注目されることになる。

### 3.3 媒体の安定化

フロン系熱媒体の使用温度は熱安定性で制約をうけ

ることが多いため、何らかの方法で熱安定性が改良されれば、その効果は大きい。図-6に示してあるR11やR113が実際に蒸発温度100°Cまで使用できればよいが、長期間にわたって安定に使用できる最高温度は約80°C(表2)である。これらの使用温度を多少でも向上できるように、現在安定剤の開発が進められている。

フロンは従来から冷媒の他、溶剤や発泡剤に用いられている。それらの用途により、フロンの使用される条件が異なるので、たとえば溶剤用に開発された安定剤をそのままヒートポンプの熱媒体に添加しても効果はほとんどの場合、発揮できない。ヒートポンプの条件として、高温、金属や潤滑油が共存といった雰囲気では効果のある安定剤を開発しなければならない。このような条件下で、報告されている安定剤について以下に紹介する。

最近のものではホウ素化合物<sup>1)</sup>、アルキレンジアミンテトラカルボン酸のエステル化合物および有機溶剤<sup>2)</sup>、有機硫黄化合物<sup>3)</sup>等の報告例がある。

ホウ素化合物ではホウ酸金属塩や酸化ホウ素をフロンと冷凍機油に添加し、効果を示している。R22, R124にナフテン系油、銅とステンレス鋼を共存させた系で220°C、80日前後の加熱試験を行った結果、安定剤の添加により2~5倍、フロンが長寿命化するとしている。

また、吸収式冷凍機のようにフロンと吸収剤との組み合わせにおいても効果のある例として、前記のエステル化合物と有機溶剤がある。この例ではフロンの吸収剤として知られているテトラエチレングリコールジメチルエーテルなどの有機溶剤とR12, R22について媒体の分解率、金属片の腐食状態等を示している。温度150°C~200°C、時間10~30日間の加熱条件でシールドチューブテストを行い、安定剤の効果を確かめている。前の2例とは多少性格が異なるが、有機硫黄化合物を添加したフロンでは潤滑部位の金属摩耗を防止する効果を示している。あわせて、高温下の金属表面でフロンの分解により生成したハロゲンのラジカルを捕足する機能が予想されるとしている。

これら以前の報告例としてはフラン<sup>4)</sup>、亜酸化窒素<sup>5)</sup>、亜リン酸エステル<sup>6)</sup>、ジアルキルペンタエリスリトールジフォスファイト<sup>7)</sup>、等の安定剤について記載されたものがある。

冷媒やヒートポンプに使用されるフロンの安定剤は、高温下で金属、潤滑油が共存し、場合によっては水の混入も想定して研究する必要がある。また、熱媒体は

蒸発器と凝縮器とを循環するので、その間に温度は大きく変化し、気液の相変化も起こる。そのため、安定剤のフロンへの溶解性も一つの課題となることが予想される。これらの点も含め、今後開発が進められると考えられる。

3.4 分解生成物除去サイクル

熱媒体の開発には属さないが、熱安定性に懸念のある媒体を高温下で使用する方法として分解生成物を除去しながらヒートポンプを運転する方法がある。民生用の機種では使用がむずかしいが産業用の大型設備では実用性があると考えられる。

熱媒体の分解生成物としては、酸分、低沸点物、高沸点物がある。高沸点物はもともと潤滑油がサイクル内に存在することもあって大きな障害とならないので、材料を腐食する酸分、伝熱を阻害する低沸点物を除去するとよい。酸分は循環する熱媒体の一部をバイパスで脱酸剤を充填した塔に導いて除去する方法がある。また、低沸点物は凝縮器で凝縮しなかったガスを系外に放出すれば効果的である。

分解反応は時間の経過に伴い、加速度的に進行する例が多いので、分解生成物が低濃度の初期の段階から徐々に取り除く方法で、ある程度熱媒体の使用温度あるいは使用時間が改良できる。熱媒体の分解を予測し、生成物を除去しながら設備を正常に運転する手法も一つの対策として考慮してよいと考えられる。

4. ま と め

以上、ヒートポンプに使用される熱媒体について、一般的な性質や開発動向を考察してみた。フッ素系アルコールは熱物性の豊富さという点を例にとっても、フロン系熱媒体に劣るのが現状で課題も多い。しかし、高温で使用できる熱媒体は今後さらに様々な方面から要求があると思われる。安定剤の開発とともに、重要な研究課題になることは間違いないであろう。

また、高効率の熱媒体として非共沸混合媒体も研究が行われている。ヒートポンプの使用条件に適した媒体の組合せが研究され、単一成分の媒体では得られない特長をもった機器の開発が進められている。

高効率な熱媒体の開発により、ヒートポンプやランキンサイクルなどの様々なシステムでエネルギーの有効利用が計られると思われる。

参 考 文 献

- 1) 特開昭 58 - 208375
- 2) 特開昭 59 - 76028
- 3) 特公昭 59 - 32509
- 4) 特開昭 40 - 22374
- 5) 特開昭 48 - 49685
- 6) 特開昭 55 - 48277
- 7) 特開昭 56 - 70082

〔訂正とお詫び〕

会誌通巻第27号に下記の印刷ミス等がありましたので訂正し、お詫びいたします。

■ 技術報告「我が国南極基地の設置と省エネルギー」

頁	行	誤	正
88 左	下より 3	雪面化の	雪面下の
92 右	下より 25	ブリガード	ブリザード
92 右	下より 7	7)	4)
	下より 5	8)	7)
	下より 1	9)	8)
図-6,7,8		10)	9)

■ 特集「非晶質物質——セラミックスを中心として——」

頁	段 行	誤	正
63	1 -8	結晶様式	結合様式
65	図-1の説明	極カー効果	極カー効果
65	1 +7	カー	カー
65	2 +6	カー	カー
65	2 -9	σK+	ak+
66	2 -6	固代	固体
67	図-4	logO	logσ
68	2 +1	準安定期	準安定相
68	図-8	Y-NaAlO <sub>2</sub>	r-NaAlO <sub>2</sub>
78	図-8の説明	Na <sub>2</sub> O・XAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O・xAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>