

STUDY ON SAFE USE OF REFRIGERANTS WITH THE POSSIBILITY OF SELF-DECOMPOSITION REACTIONS

Hideaki Maeyama, Akira Hiwata, Koji Naito, Atsushi Baba, Yoshiaki Miyamoto, Madoka Ueno, Eiji Kumakura, Mitsuru Kawashima, Yusuke Imai, Hiroichi Yamaguchi, Shigeharu Taira, Toru Yasuda and Tsutomu Shimizu
JRAIA* Self-Decomposition Reaction Risk Study WG

*the Japan Refrigeration and Air Conditioning Industry Association, Kikaishinko Bldg. 201, 3-5-8, Sibakouen, Minato-ku, Tokyo, 151-0053, Japan

To safely use refrigerant mixtures containing ethylene series HFOs that have the potential for self-decomposition reactions, we have been collaborating with NEDO's Study Group on Self-Decomposition Reactions. In this paper, we introduce approaches to self-decomposition and necessary parameters, such as threshold conditions of the reactions and reachable temperature and pressure conditions that may occur during abnormal operation scenarios in refrigerant cycle apparatus, as well as the equipment specifications believed to avoid self-decomposition reactions.

Keywords: HFO refrigerants, Low GWP, self-decomposition, disproportionation

1. INTRODUCTION

To address global warming issue, phasing down of HFC refrigerants was decided in the Kigali amendment of Montreal protocol, and low GWP transition of refrigerant is an immediate task. To tackle this issue, green refrigerants have been developed in the project of "New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)" and ethylene series HFO refrigerants such as R1132(E) and R1123 are included in the candidate mixtures of green refrigerants. (Currently our tentative target refrigerants are R1132(E) based mixtures, R474A, R474B and R479A.)

Ethylene series HFO refrigerants have a characteristic that a self-decomposition reaction occurs when trigger energy for the chemical reaction is added under high-temperature and high-pressure conditions. If the self-decomposition occurs, there is a risk of compressor rupturing in the worst case. In use of ethylene series HFO refrigerants, ensuring safety against this chemical reaction is needed. To conduct risk assessment on the safe use of these green refrigerants, The Japan Refrigeration and Air Conditioning Industry Association (hereinafter called "JRAIA") organized "Self-decomposition Reaction Risk Study Working Group" and has been working since 2022. In this paper, we introduce study results on self-decomposition reactions which have been obtained in the WG activity.

2. SELF-DECOMPOSITION REACTION RISK ASSESSMENT ORGANIZATIONS AND ROLES

Self-Decomposition Reaction Risk Study WG is working on this study while exchanging information with NEDO's Study Group on Self-Decomposition Reactions. NEDO's study group mainly studies the conditions of occurring self-decomposition reactions and the measuring method for these conditions, and international standardization. JRAIA's WG mainly studies reachable temperature and pressure conditions while refrigeration and air conditioning apparatuses are in operation, and then assesses the risks of self-decomposition reaction occurrence.

3. MECHANISM OF SELF-DECOMPOSITION REACTION OCCURRENCE

In this paper, "self-decomposition reaction" means "disproportionation" of ethylene series HFO refrigerants. Disproportionation is a chemical reaction in which the same kind of molecules undergo a redox reaction and decompose. Air is not necessary, so the reaction occurs and propagates within refrigeration cycle.

When energy for starting a chemical reaction such as short circuit of the motor (hereinafter called "input energy") is added under high-temperature and high-pressure gas state (incl. super critical fluid) refrigerant, self-decomposition reaction starts. This reaction is exothermic, and under conditions of exceeding a certain level of temperature and pressure, it propagates as a chain reaction, leading to a rapid increase in temperature and pressure, which may result in damage to refrigerant cycle parts. Particularly, it has a high possibility of occurring a reaction inside the compressor, which contains a motor, a potential part for triggering a reaction, and rupturing in the worst-case.

4. APPROACH TO RISK ASSESMENT OF SELF-DECOMPOSITION REACTION

Risk assessment of self-decomposition reactions is conducted by following procedures.

- 1) Extract high-temperature and high-pressure scenarios
In refrigeration and air conditioning apparatuses, extract scenarios that reach high temperature and/or high pressure in the refrigeration cycle (particularly in the compressor) including abnormal states (abnormal conditions occurs and protection mechanisms fail)
- 2) Reachable condition test of scenarios
Regarding the high-temperature and/or high-pressure scenarios extracted in 1), examine the reachable temperature and pressure through practical apparatus testing.
- 3) Judgement of dangerous scenarios
Using examined reachable temperature and pressure conditions of 2) and self-decomposition limit lines (described afterward), judge whether this condition

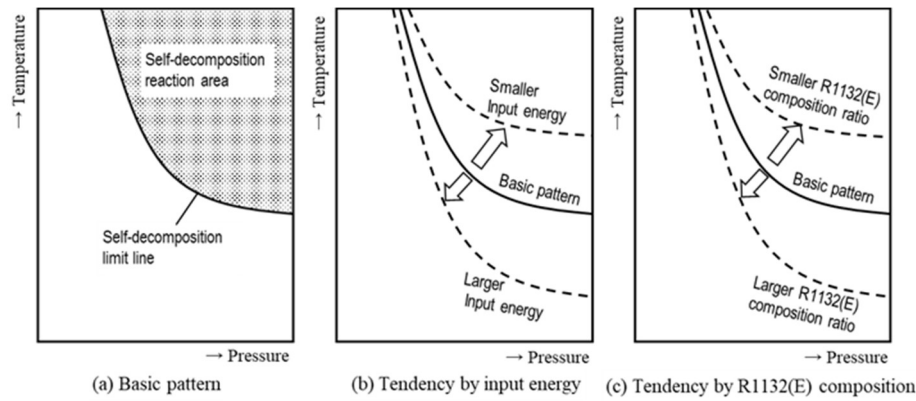


Fig.1 Self-Decomposition Limit

reaches the self-decomposition reaction propagation limit. If yes, the scenario is determined as a dangerous scenario.

4) Estimation of dangerous scenario occurrence rate

If the scenario is classified as a dangerous scenario in 3), conduct FTA analysis and estimate occurrence rate. In the result of FTA, if the occurrence rate is over the acceptable occurring rate, take measures to decrease occurring rate and reconduct the FTA.

5. APPROACH TO SELF-DECOMPOSITION LIMIT

The borderline of self-decomposition propagation by chain reaction is determined by the combination of temperature and pressure, as shown in Fig.1(a) (hereinafter called the “self-decomposition limit line”. In addition, the area of higher temperature and pressure above the self-decomposition limit line is referred to as the “self-decomposition reaction area”).

Self-decomposition limit line is not always constant, but it shifts by some parameters such as magnitude of input energy (Fig.1(b)) and R1132(E) composition ratio in the refrigerant mixture (Fig.1(c)).

Input energy varies depending on the power supply specifications of the compressor, protection specifications and the location of short circuit in the conducting part, such as the winding wire of the compressor motor. In addition, voltage phase at the timing of a short circuit affects different discharging time, therefore input energy is significantly affected by coincidental factors.

The circulating composition of refrigerant mixture is affected by configuration of the refrigeration circuit and scenarios involving high-temperature and high-pressure. Therefore, accurately determining self-decomposition limit line for each combination of two parameters, input energy and circulating composition, requires considerable effort. As a first measure, we set the maximum input energy and then, using this, estimated self-decomposition limit line of every composition ratio of R1132(E) - the self-decomposition reaction component, and then, determined the provisional usable limit composition line mentioned in Chapter 7.

6. ESTIMATION OF MAXIMUM INPUT ENERGY

Based on the process described in the previous chapter,

we estimated the maximum input energy to trigger self-decomposition reaction. Regarding the relation between input energy and self-decomposition limit line, NEDO’s project study clarified that if the input energy is the same, the self-decomposition limit line of discharging is at a lower temperature and pressure than that of thin wire melting. Therefore, we studied the energy generated by discharging.

As an experimental verification, we started with tests of discharge energy during short circuit, using inverters for 2.2 kW domestic air conditioners (1-phase 100 V).

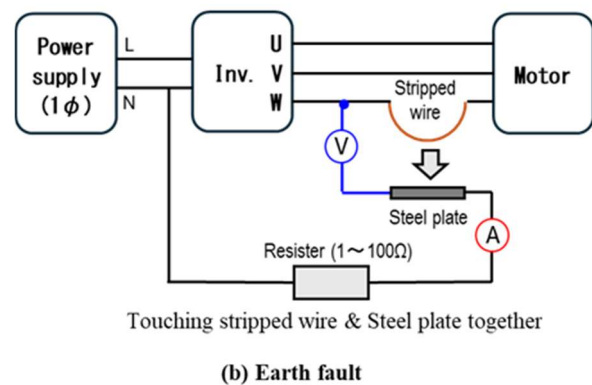
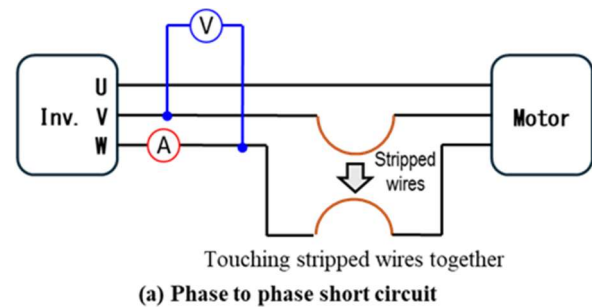


Fig.2 Input Energy Measurement

Table 1 Result of Input Energy (Discharge)

Short circuit mode	Input energy
Phase to Phase	< 10 mJ
Earth fault	< 200 mJ

The circuit and protection specifications of the inverter differ among air conditioner manufacturers. Therefore, we tested using each WG member company's inverter. There are two patterns of discharging when short circuit occurs at the motor, phase-to-phase and earth fault, we tested both. Fig.2 shows the test method and Table 1 shows the results of discharge test.

According to the test results, the maximum input energy of earth fault is larger than that of phase-to-phase short circuit and the energy was less than 200 mJ. Inverters for 2.2 kW domestic air conditioners have relatively lower output power among refrigeration and air conditioning apparatuses, to accommodate various inverters, we provisionally set 10 J, a 50 times margin to the test result, as the maximum input energy for inverters. Hereafter, we will examine other types of power sources to drive compressors, such as 200 V inverters, 3-phase inverters and non-inverter types for constant speed, which are directly connected to power source.

7. SELF-DECOMPOSITION OCCURRING SCENARIOS AND REACTION LIMIT LINE

To study self-decomposition reaction scenarios, we extracted scenarios that could potentially reach high temperature and/or high pressure in the refrigeration and air conditioning apparatuses. As a rough definition, high temperature is over 150°C and high pressure is over 6 MPa when using R32 or R410A refrigerants.

These temperatures and pressures occur when abnormal conditions occur within the apparatuses and one or more protective functions fail simultaneously. In the WG, scenarios No.1 to 65 were proposed. Among them, 19 scenarios that are considered likely to reach higher temperature and/or pressure, were selected for actual tests to research reachable conditions.

In addition, examination and estimation of self-decomposition limit line with the R1132(E) composition ratio as a parameter, was conducted by the refrigerant manufacturer, setting the provisional input energy as 10 J, as mentioned above.

Fig.3 shows self-decomposition limit line of each R1132(E) composition at 10 J input energy and the reachable conditions of scenarios.

Regarding the self-decomposition limit line, solid lines indicate measured data and dashed lines are estimations. Reachable conditions of scenarios were tested using R410A, R32 and R454C, the plotted temperature and pressure points are the measured maximum values. Although operating pressures of R410A and R32 are higher than target refrigerants, considering the shift to higher operating pressure due to composition shift of mixed refrigerants while circulating in the refrigeration circuit, it would be the evaluation on the safety side against self-decomposition by judging by higher pressure, therefore, we did not apply pressure conversion among refrigerants. Besides, the numbers in the plot represent the scenario numbers in the WG.

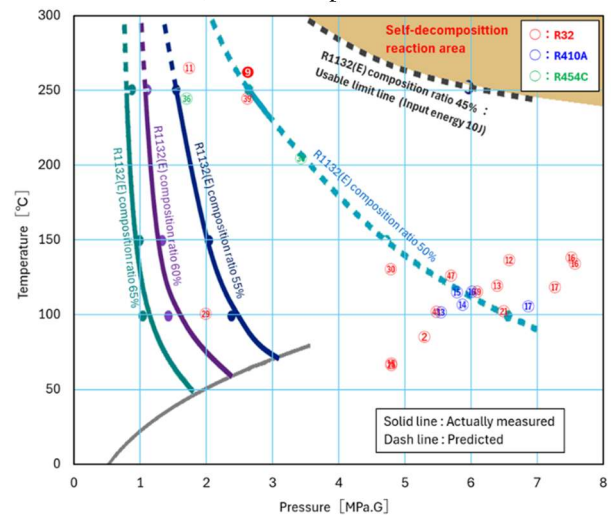
Analyzing the tendency of scenarios' reachable conditions, scenarios in those with significantly increasing temperature, pressure did not increase much. Conversely, scenarios in those with significantly increasing pressure,

temperature did not increase much.

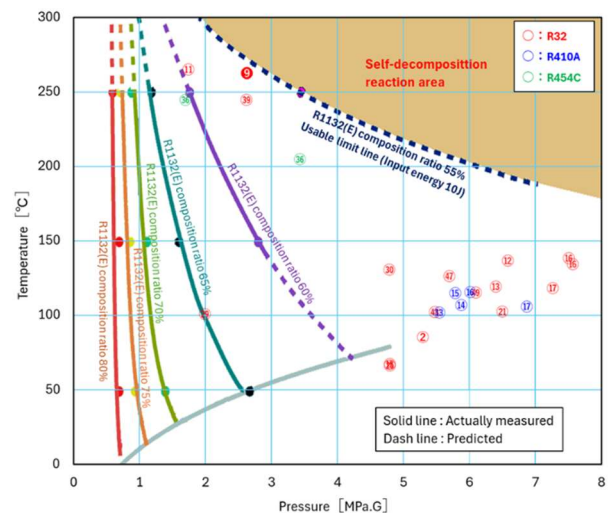
Temperature increasing scenarios are mainly high pressure-ratio conditions and vacuum operations. Pressure increasing scenarios are mainly the case that gas pipe valve in the air conditioners outdoor units (3-way valve) is closed while operation blocking refrigeration circuit at high pressure side, and the case that condensing function is inhibited such as fan of condensing heat exchanger is stopped.

Self-decomposition limit lines exhibit different temperature and pressure depending on the composition ratio of R1132(E). Noting the circulating composition mentioned in Chapter 9, the R1132(E) composition ratio is considered to shift during operation. Therefore, we set the usable limit for the composition so that all reachable temperature and pressure conditions of the scenarios are not included in the self-decomposition reaction area.

In the case of two-component mixtures (Fig.3(a)), such as R474A and R474B, we set the provisional usable limit of



(a) 2-component (R474 series)



(b) 3-Component (R479 series)

Fig.3 Self-Decomposition Limits and Reached Temperature & Pressure Conditions of Scenarios

R1132(E) composition ratio at 45 wt%. Regarding the three-component mixture (Fig.3(b)) of R479A, we set the provisional usable limit at 55 wt%. Currently, self-decomposition limit lines, which are set as usable limit, are estimated using extrapolation, but still cannot guarantee enough accuracy. We determined the usable limit line based on the R1132(E) composition ratio in increments of 5 wt%.

In the test results of reachable conditions, scenario No.9 is the closest to the usable limit line, assuming a case where a domestic air conditioner is left in pump-down operation and temperature protection does not work.

In this scenario, the compressor initially operated a vacuum operation, then idled away (unable to compress), causing heat generated in the motor to accumulate around it, resulting in an increase in temperature. The wire temperature reached was 262°C, and the pressure reached was 2.62 MPa.G, the saturating pressure of ambient temperature (43°C)

8. FTA OF SCENARIO No.9

This WG conducted FTA to scenario No.9, the scenario closest to the usable limit line. Fig.4 shows the fault tree. Main elements are the rate of pump-down operation, rate of leaving on pump-down, rate of protection devices failure, and rate of high ambient temperature. In the rate of protection failure, there are the rate of thermal detection failure and rate of other protection failures. Other protections include, for example, pump-down operation

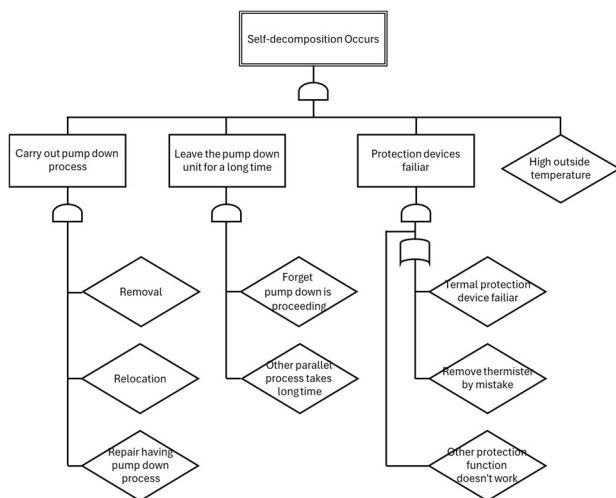


Fig.4 Fault Tree of Scenario No.9

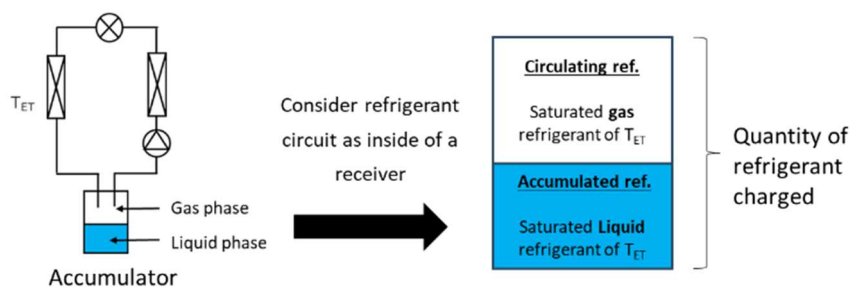


Fig.5 Circulating Composition Ratio Shift

mode in the apparatus that stops operation after a time passed, but this time, apparatus does not have any other protection – probability of occurrence is 1.0. We do not show individual probabilities because they need detailed inspection, however, total probability of occurrence is estimated to be close to 1×10^{-10} – the target probability.

9. CIRCULATING COMPOSITION RATIO SHIFT ESTIMATION

The target refrigerants of this paper - R474A, R474B and R479A, are zeotropic refrigerants composed of different boiling temperature refrigerants making it important to note the circulating composition ratio shift. Therefore, regarding the circulating composition when operating refrigeration and air conditioning apparatuses, we estimated maximum composition ratio of ethylene series HFOs which are considered most likely to undergo self-decomposition reaction, using a simplified method.

Regarding the portions where composition shift occurs, it is considered that in the portion where liquid refrigerant accumulates and does not circulate, the composition between gas phase and liquid phase refrigerant will shift. Thus, we focused on the accumulator, where liquid refrigerant accumulates, and the gas phase is connected to refrigerant cycle directly.

In detail, assuming a simple refrigerant cycle consists of a compressor, a condenser, an expansion valve, an evaporator and an accumulator. Liquid refrigerant exists in the accumulator and heat exchangers, however, liquid refrigerant in the heat exchanger is flowing, not accumulating, so a composition shift is unlikely to occur. Therefore, we considered a refrigeration cycle consisting of the accumulator and the other portion, shown in Fig.5. We calculated the ratio between the maximum refrigerant quantity that can be accumulated in the accumulator and charged refrigerant quantity (hereinafter called “accumulable refrigerant proportion”), and regard $(1 - (\text{accumulable refrigerant proportion}))$ as the quality (dryness) of the refrigerant, thus estimating the circulating composition with the maximum ratio of the lower boiling temperature component.

In this way, we calculated the accumulable refrigerant proportion as the specifications that can avoid self-decomposition. The target threshold of the R1132(E) proportions are within 45 wt% for two-component series (R474A, R474B), and within 55 wt% for three-components series (R479A).

In addition, if considering liquid refrigerant flowing out of the accumulator from oil return hole, composition shift will likely be smaller, however, to avoid underestimation of maximum composition shift, we ignored it.

10. SPECIFICATIONS OF APPARATUSES THAT CAN AVOID SELF-DECOMPOSITION

Based on the results mentioned above, we assessed the range of accumulable refrigerant proportion that can avoid self-decomposition reaction in inverter driven apparatuses. Table 2 shows the results.

Table 2 Self-Decomposition Avoidable Specifications

Accumulable refrigerant proportion	R474A	R474B	R479A
< 20 wt%	✓	✓	✓
20 wt% - 40 wt%	✓	✓	✓
40 wt% - 60 wt%	✓	—	✓
60 wt% - 80 wt%	✓	—	✓
≥ 80 wt%	—	—	✓
Limit R1132(E) composition ratio	45 wt%	45 wt %	55 wt%
Initial R1132(E) composition ratio	23.0 wt%	31.5 wt%	28.0 wt%

✓ : Self-decomposition reaction is avoidable

— : Not yet established that reaction is avoidable

The nominal composition ratios of the target refrigerants are as follows:

Composition ratio of R1132(E) / R1234yf / R32

R474A : 23.0 wt% / 77.0 wt% / -

R474B : 31.5 wt% / 68.5 wt% / -

R479A : 28.0 wt% / 50.5 wt% / 21.5 wt%

Accumulable refrigerant proportion (P) can be calculated by the formula below.

$$P = V_a \rho / m \quad (1)$$

P : Accumulable refrigerant proportion [-]

V_a : Effective internal volume of accumulator [L]

ρ : Density of liquid refrigerant [kg/L]

m : Charged refrigerant quantity [kg]

Where, effective internal volume of accumulator (V_a) is the volume below the height of the outlet pipe as shown in Fig.6.

A larger accumulable refrigerant proportion results in the greater composition shift. additionally, lower-temperature liquid refrigerant has a higher density, which leads to a larger accumulable refrigerant proportion.

In this WG, the lowest operating temperatures are defined as -35°C for air conditioners and -45°C for refrigeration apparatuses. Refrigerant densities (ρ) of these cases are

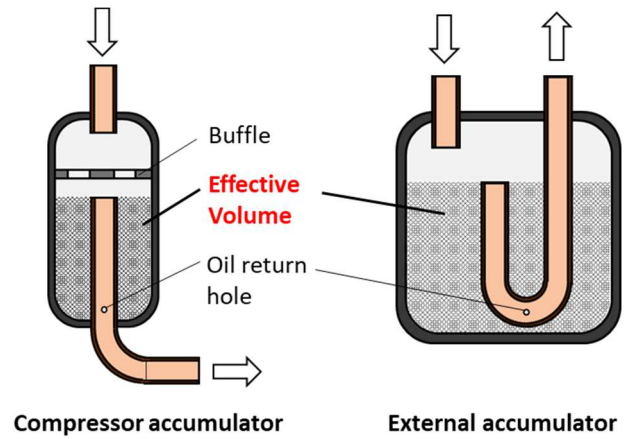


Fig.6 Effective Volume of Accumulators

Table 3 Liquid Refrigerant Density [ρ] in the Formula (1)

Refrigerants	Air conditioners	Refrigeration equip.
R32	1.166	1.194
R410A	1.297	1.329
R404A	-	1.302
Liquid temp.	-35°C	-45°C
Unit : kg/L		

shown in table 3.

Although this calculation should use properties of target refrigerants by nature, however, physical properties of these refrigerants are not published currently, so at this time, calculation applying current refrigerants instead of target refrigerants.

In the R474A and R474B columns in Table 2, unchecked portions (Not yet established that reaction is avoidable), have the potential to exceed 45 wt% of R1132(E) composition of provisional usable limit line, which means cannot definitively say that self-decomposition is avoidable without FTA for now. For this reason, we will clarify in the study hereafter by detailed examination of each parameter and FTA of dangerous scenarios.

11. SUMMARY AND FUTURE TASKS

In the study results of Self-decomposition reaction risk study WG of JRAIA, we obtained the following findings:

(1) The input energy (discharge) from a short circuit is less than 200 mJ when using domestic 2.2 kW air conditioners with a 1-phase 100 V inverter. Considering other inverters with different voltages or phases, we added a margin and provisionally defined the maximum input energy as 10 J.

(2) In the case of inverter-driven apparatuses, self-decomposition can be avoided with R1132(E) compositions less than 45 wt% when using R474A and R474B, or less than 55 wt% when using R479A.

(3) We established a simple calculation method to estimate the maximum R1132(E) composition in the circulating refrigerant based on accumulable refrigerant proportion.

(4) In the case of inverter-driven apparatuses, accumulable refrigerant proportions for avoiding self-decomposition are as follows:

R474A: less than 80 wt%

R474B: less than 40 wt%

R479A: self-decomposition is avoidable under all accumulable refrigerant proportions.

Future tasks are as follows:

(1) Clarify the maximum input energy of different inverter apparatuses excluding 1-phase 100 V models, as well as non-inverter constant speed types. In addition, proceed with studying the theoretical maximum input energy.

(2) Regarding apparatuses with a large accumulable refrigerant proportion and use R474A or R474B, and where it has not yet been established that self-decomposition is avoidable, we will examine usability based on the detailed study.

REFERENCES

- 1) T. Usui, T. Goto, T. Yoshimura, Y. Yamada, T. Ozaki, T. Inoue, Y. Negishi (2024). Stability Evaluation of R 1132(E) Mixed Refrigerants Trans. of the JSRAE 41 (4), 351
- 2) T. Goto, T. Usui, T. Yoshimura, Y. Yamada (2024). Study of decomposition of R-1132(E) as ultra-low GWP refrigerants, International Journal of Refrigeration, 163(71)
- 3) NEDO's project URL
<https://www.nedo.go.jp/engl>

ACKNOWLEDGEMENT

In this WG study, we are grateful to T. Goto, Y. Yamada, T. Usui of DAIKIN chemical department, and S. Okamoto, Z. Zhang of AGC, for providing various information as well as giving advice in this WG as guests.

In addition, we specially thank the members of NEDO's Study Group on Self-Decomposition Reactions who co-operated and exchanged information with each other.

自己分解反応の可能性のある冷媒の安全使用に関する検討 Study on Safe Use of Refrigerants with the Possibility of Self- Decomposition Reactions

前山 英明・鵜田 晃・内藤 宏治・馬場 敦史・宮本 善彰・上野 円
熊倉 英二・川島 充・今井 悠介・山口 広一・平良 繁治・安田 透・清水 努
(一社) 日本冷凍空調工業会* 自己分解反応リスク検討WG

Hideaki Maeyama, Akira Hiwata, Koji Naito, Atsushi Baba, Yoshiaki Miyamoto, Madoka Ueno, Eiji Kumakura,
Mitsuru Kawashima, Yusuke Imai, Hiroichi Yamaguchi, Shigeharu Taira, Toru Yasuda, Tsutomu Shimizu
Self-Decomposition Reaction Risk Study WG

*the Japan Refrigeration and Air Conditioning Industry Association, Kikaishinko Bldg. 201, 3-5-8, Sibakouen, Minato-
ku, Tokyo, 151-0053, Japan

To safely use refrigerant mixtures containing ethylene series HFOs that have the potential for self-decomposition reactions, we have been collaborating with NEDO's Study Group on Self-Decomposition Reactions. In this paper, we introduce approaches to self-decomposition and necessary parameters, such as threshold conditions of the reactions and reachable temperature and pressure conditions that may occur during abnormal operation scenarios in refrigerant cycle apparatus, as well as the equipment specifications believed to avoid self-decomposition reactions.

Keywords: HFO refrigerants, Low GWP, self-decomposition, disproportionation

1. はじめに

近年の地球温暖化問題への対応として、モントリオール議定書キガリ改定にて HFC 冷媒のフェーズダウンが決定され、冷媒の低 GWP 化が急務となっている。この対応として新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) においてグリーン冷媒の開発を実施しており、このグリーン冷媒の候補には、R1132(E)や R1123 等のエチレン系 HFO 冷媒が含まれている。(現在の検討対象は R1132(E)混合冷媒の R474A、R474B、R479A)

エチレン系 HFO 冷媒には高温・高圧下で化学反応を開始するエネルギーが印加されると、自己分解反応を発生する特性があり、自己分解反応が発生すると最悪の場合圧縮機破裂に至る可能性があるため、エチレン系 HFO 冷媒の使用に際しては自己分解反応に対する安全性確保が必要である。日冷工ではこの冷媒の安全使用のためのリスク評価を目的として「自己分解反応リスク検討WG」を立ち上げ、2022 年度より活動している。本稿では、これまでの WG 活動の中で得られた、自己分解反応に対する検討結果を紹介する。

2. 自己分解反応リスク評価体制と役割

日冷工自己分解反応リスク検討 WG では NEDO 自己分解反応研究会と情報交換をしながら検討を進めており、NEDO 自己分解反応研究会では、主に自己分解反応の発生条件やその測定方法、国際規格化に対する検討を実施し、日冷工の自己分解反応リスク検討 WG では、冷凍空調機器が運転中に到達し得る温度や圧力条件について調査し、その条件における自己分解反応の発生リスクについて評価している。

3. 自己分解反応の発生メカニズム

本稿において「自己分解反応」とは、エチレン系 HFO 冷媒の「不均化反応」を指す。不均化反応は同一種類の分子同士が酸化還元反応により分解する化学反応であり、空気を必要としないため冷凍サイクル内で反応が発生、伝播する。

高温高圧のガス状態 (超臨界流体を含む) の冷媒雰囲気下でモータの短絡等により化学反応を開始するエネルギーが加えられると (以下、「印加エネルギー」と呼ぶ) 自己分解反応が開始され

る。自己分解反応は発熱反応であり、ある一定以上の温度・圧力雰囲気下では連鎖反応として伝播し、温度や圧力が急上昇するため、冷凍サイクル部品が破損する可能性がある。特にモータを有する圧縮機内部で発生する可能性が高く、最悪の場合、破裂に至る可能性がある。

4. 自己分解反応リスク評価の考え方

自己分解反応に対するリスク評価は、以下の手順で進めている。

① 高温・高圧となるシナリオ抽出

冷凍空調機器において、異常状態（運転条件や保護不作動等）も含めて冷凍サイクル内が高温、または高圧となるシナリオを抽出する。

② 各シナリオの到達条件調査

①で抽出されたシナリオについて、実機試験により到達温度・圧力条件の調査を実施する。

③ 危険シナリオの判定

②で調査した各シナリオの到達温度・圧力条件と後述の自己分解反応限界線により、自己分解反応伝播条件に達しているかを判定し、達している場合は危険シナリオと判定する。

④ 危険シナリオの発生確率推定

③で危険シナリオと判定された場合、FTAを実施し、そのシナリオの発生確率を推定する。その結果、許容確率(1×10^{-10} 以下)を上回る場合は、発生確率を低減する対策を講じて、再度 FTA を実施する。

5. 自己分解発生限界に対する考え方

自己分解反応が連鎖反応として伝播する境界は、Fig.1(a)に示すように温度と圧力条件の組み合わせにより決定される。（以下、この線を「自己分解反応限界線（Self-decomposition limit line）」と呼ぶ、また自己分解反応限界線以上の温度・圧力の領域を「自己分解反応発生領域（Self-decomposition reaction area）」と呼ぶ）自己分解反応限界線は常に一定ではなく、印加エネルギーの大きさ(Fig1(b))や混合冷媒中の R1132(E)の組成比(Fig.1(c))によっても変化する。

印加エネルギーは、圧縮機の電源仕様、保護仕様、モータ巻線等の通電部が短絡した箇所等により変化する。さらに、短絡したタイミングの電圧位相等によっても変化するので印加エネルギーは偶然に左右される要素が多い。また、混合冷媒の循環組成は、機器の冷媒回路構成や高温・高圧となるシナリオによって変化する。

印加エネルギーや循環組成の2つパラメータの組み合わせに対して、個別に自己分解反応限界線を求めることは多大な作業となるため、まずは、印加エネルギーとして最も自己分解反応が発生しやすくなる（自己分解反応限界線が最も低温・低圧側に下がる）最大印加エネルギーを推定し、そのエネルギーにおける自己分解反応限界線を、自己分解反応成分である R1132(E)組成比をパラメータとして推定し、それにより7項に述べる暫定の使用限界ラインを決定した。

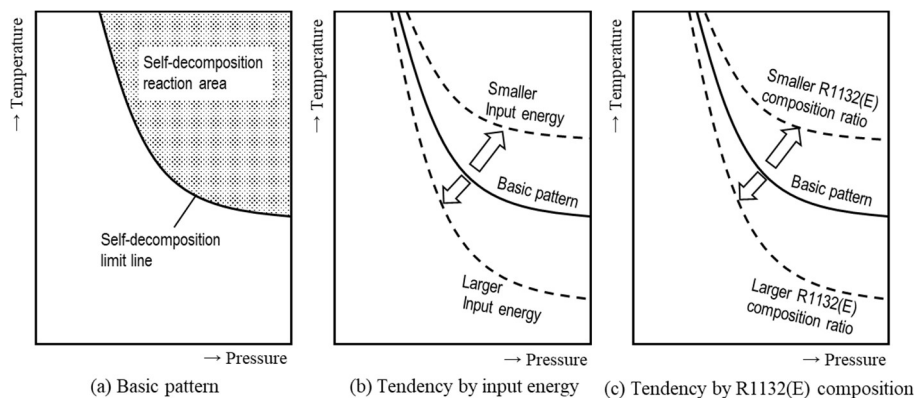
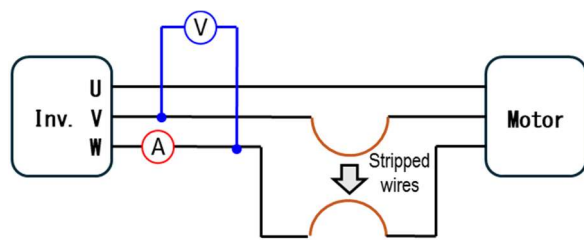


Fig.1 Self-Decomposition Limit

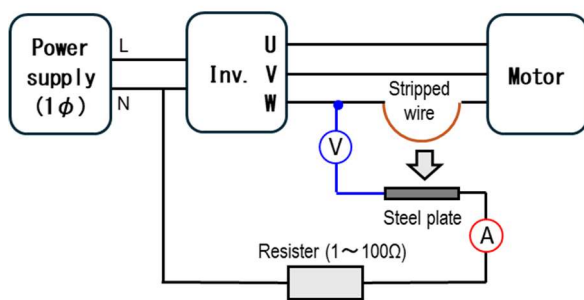
6. 最大印加エネルギー推定

上述の対応として最大印加エネルギーを検討した。NEDO 自己分解反応研究会の検討において同じ印加エネルギーの場合、細線溶断法よりも放電法の方が自己分解反応限界線は低温・低圧側に下がる傾向であることが分かっているため、放電により発生するエネルギーについて測定した。

2.2kW のルームエアコン用インバータ（単相 100V）で短絡発生時の放電エネルギーを実測した。インバータの回路や保護仕様は各メーカーにより異なるため、WG メンバーである各メーカーのインバータにて試験を実施した。モータ短絡時の放電モードは、相間短絡と地絡があり、その両者について試験した。試験方法を Fig.2 に示す。相間短絡及び地絡を想定して、裸線同士を接触させ、その時の電圧、電流を計測することにより放電エネルギーを測定した。数回の試験の中での最大発



Touching stripped wires together
(a) Phase to phase short circuit



Touching stripped wire & Steel plate together

(b) Earth fault

Fig.2 Input Energy Measurement

Table 1 Result of Input Energy (Discharge)

Short circuit mode	Input energy
Phase to Phase	< 10 mJ
Earth fault	< 200 mJ

生エネルギーを代表値とした。Table 1 に測定結果を示す。

試験結果より、相間短絡に比べて地絡の方が発生エネルギーは大きく、その発生エネルギーは 200mJ 以下という結果となった。2.2kW ルームエアコン用のインバータは、冷凍空調機器の中でも出力が小さいので、広範囲のインバータに適用可能な暫定的な最大印加エネルギーを、その 50 倍の余裕を見た 10J に設定した。200V や三相インバータ、また電源直結となる一定速機用の回路についても今後検討実施予定である。

7. 自己分解反応発生シナリオと反応限界線

自己分解反応リスク検討 WG では、冷凍空調機器において、高温・高圧条件が発生するシナリオについて検討した。目安としては、R410A や R32 において、150℃以上、若しくは 6MPa 以上となる可能性があるシナリオを抽出した。

これらの温度や圧力は機器に異常が発生して、更に一部または複数の保護機能が働かない状態で出現する可能性がある。WG 内では、シナリオ No.1~65 が提案され、その中より到達する温度や圧力がより高いと考えられる 19 件のシナリオについて到達条件の検証試験を各メーカーで分担して実施した。

また、上述のように、暫定的な最大印加エネルギーを 10J に設定した上で、R1132(E)の成分比による自己分解反応限界線を冷媒メーカーにて測定及び推定した。

Fig.3 に、印加エネルギー 10J における R1132(E)組成比による自己分解反応限界線とシナリオ到達条件検証結果を示す。

自己分解反応限界線は実線部分が実測値、破線の部分が推定値である。シナリオ到達条件の確認は、R410A、R32、R454C で実施し、実験で観測された温度、圧力の最大値をそのままプロットしている。R410A や R32 の運転圧力は、対象とする冷媒に比べて高めとなるが、R1132(E)混合冷媒が循環組成変化により高圧化する可能性を考慮

し、自己分解反応に対して安全サイドとなるように、冷媒種による圧力の換算は実施せずに、高めの圧力のままで判定した。尚、プロットの数字は、WG 内で提案されたシナリオの番号を示す。

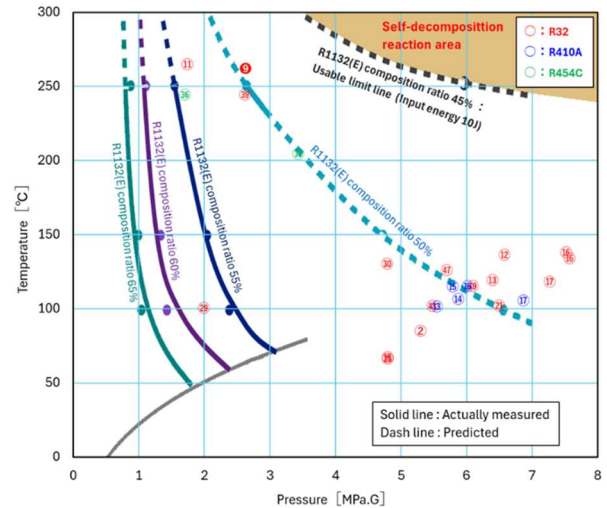
シナリオ到達条件の傾向を見ると、温度か圧力のどちらか片方だけが大幅に上昇する傾向がある。温度が上昇するシナリオとしては、主に高圧縮比条件や真空運転系のシナリオであり、また、圧力が上昇するシナリオとしては、主に空調機室外機のカス管のバルブ（三方弁）閉により高圧側で回路が閉塞されるケースや、凝縮器側熱交換器のファンが停止することなどにより凝縮が阻害されるケースがある。

自己分解反応限界線は R1132(E)組成比により温度や圧力が異なる。本稿 9 項で説明するように、循環組成に着目すると R1132(E)の組成比は運転中に変化すると考えられる。そこで、自己分解反応シナリオにて到達する温度・圧力条件が、自己分解反応領域に入らない R1132(E)組成比を暫定の使用限界ラインとした。2 成分系の R474A や R474B においては、R1132(E)組成比 45wt%、3 成分系の R479A は R1132(E)組成比 55wt%が使用限界ラインとなる。尚、現時点では使用限界ラインとなる自己分解反応限界線は外挿による推定値であり、精度的な課題もあるため、使用限界ラインは R1132(E)組成比 5wt%刻みとしている。

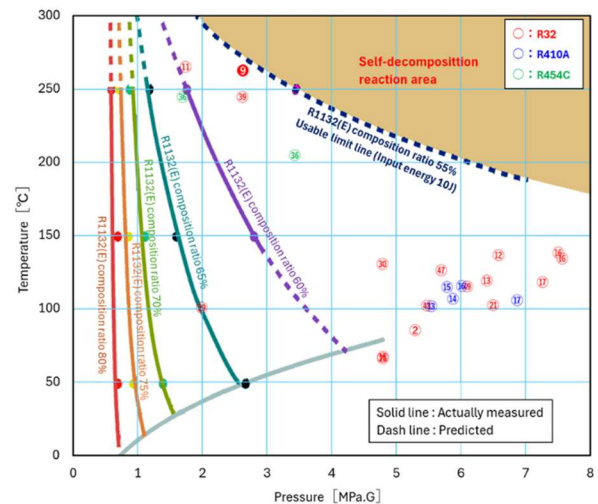
試験結果の中で、使用限界線に最も近いシナリオは、シナリオ No. 9 のポンプダウンのまま放置し、温度保護が作動しないケースであった。このシナリオでは、圧縮機が初期的には真空運転、後に空転運転となり、モータで発生した熱がモータ周りに蓄積して温度上昇した。到達巻線温度は 262℃、圧力は周囲温度 (43℃) の飽和圧力である 2.62MPa であった。

8. シナリオ No. 9 の FTA

使用限界線に最も近いシナリオ No.9 について FTA を実施した。Fig.4 にそのフォールトツリーを示す。主要要素としてはポンプダウン実施率、



(a) 2-Component (R474 series)



(b) 3-Component (R479 series)

Fig.3 Self- Decomposition Limits and Reached Temperature & Pressure Conditions of Scenarios

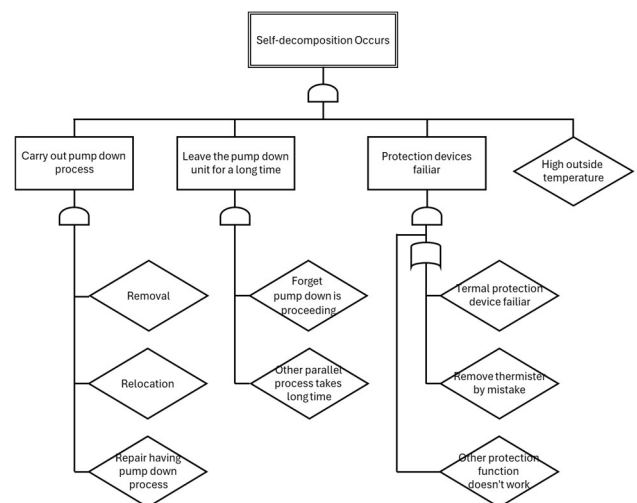


Fig.4 Fault Tree of Scenario No.9

ポンプダウンのまま放置する確率、保護装置で保護できない確率、高外気温となる確率がある。保護装置で保護できない確率の中には、温度検知ができない確率と、その他の保護が働かない確率があり、その他の保護には、例えば、一定時間経過後に運転を停止するポンプダウンモード等があるが、今回は「なし（発生確率 1.0）」とした。

個別事象の発生確率については、精査が必要であるため今回は示していないが、概ね目標発生確率の 1×10^{-10} に近い値になると推定している。

9. 循環組成変化の推定

本稿で対象としている R474A、R474B、R479A は沸点の異なる成分からなる非共沸混合冷媒であり、循環組成変化に注目する必要がある。そこで、冷凍空調機器運転中の循環組成変化について、最も自己分解反応が発生しやすくなるエチレン系 HFO 冷媒成分が最大となる組成を簡易的な方法で推定した。

冷凍サイクル内で組成変化が発生する場所としては、液冷媒が循環せずに滞留する場所で気相と液相の成分が変化すると考え、液冷媒が滞留し、更に気相が冷凍サイクルに直結しているアキュムレータに注目して考えることとした。

具体的には、圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器、及びアキュムレータより成る単純な冷凍サイクルを想定する。液冷媒はアキュムレータの中、及び熱交換器内に存在するが、熱交換器内の液冷媒は循環しており、ここでの成分変化は発生しにくい。ため、Fig.5 に示すように冷凍サイクルをアキュムレータとそれ以外として考え、アキュムレータに滞留可能な冷媒の最大量と封入冷媒量の比率（以下、滞留冷媒量比と呼ぶ）を求めるととも

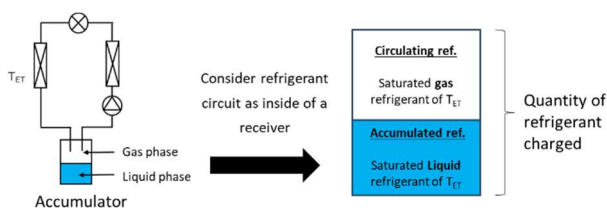


Fig.5 Circulating Composition Ratio Shift

に、 $(1 - \text{滞留冷媒量比})$ を乾き度とみなすことで、冷媒物性計算より滞留冷媒量比に対して低沸点成分が最大となる循環組成を推定した。

この方法により、前述の自己分解反応が回避可能な機器仕様である、混合冷媒中の R1132(E)の組成比が、2 成分系 (R474A、R474B) では 45wt% 以内、3 成分系 (R479A) では 55wt% 以内となる滞留冷媒量比を求めた。尚、アキュムレータの油戻し穴から流出する液冷媒は無視している。

10. 自己分解反応を回避可能な機器仕様

上述の結果より、インバータ機における自己分解反応が回避可能な範囲について滞留冷媒量比をパラメータとして、各冷媒について判定した。その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Self-Decomposition Avoidable Specifications

Proportion of accumulated refrigerant	R474A	R474B	R479A
< 20 wt%	✓	✓	✓
20 wt% - 40 wt%	✓	✓	✓
40 wt% - 60 wt%	✓	—	✓
60 wt% - 80 wt%	✓	—	✓
≥ 80 wt%	—	—	✓
Limit R1132(E) composition ratio	45 wt%	45 wt%	55 wt%
Initial R1132(E) composition ratio	23.0 wt%	31.5 wt%	28.0 wt%

✓ : Self-decomposition reaction is avoidable

— : Not yet established that reaction is avoidable

滞留冷媒量比(P)は以下の計算式により求める。

$$P = V_a \rho / m \quad (1)$$

P : 滞留冷媒量比 [-]

V_a : アキュムレータの有効内容積 [L]

ρ : 液冷媒密度 [kg/L]

m : 封入冷媒量 [kg]

尚、アキュムレータの有効内容積は、Fig.6 に示すように出口管の高さまでの容積となる。

滞留冷媒量比が大きいほど、循環組成変化は大きくなる傾向がある。また、低温になるほど液冷媒密度が大きくなり、滞留冷媒量比が大きくなる。

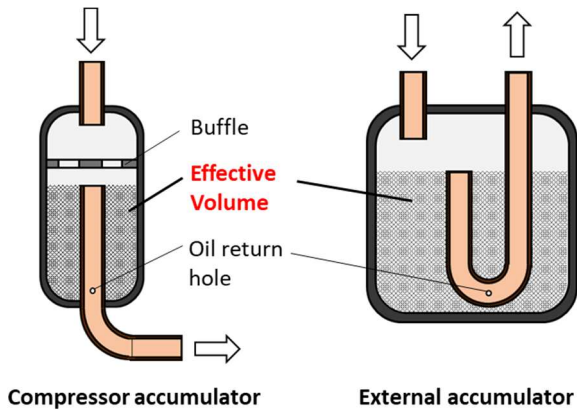


Fig.6 Effective Volume of Accumulators

Table 3 Liquid Refrigerant Density $[\rho]$ in the Formula (1)

Refrigerants	Air conditioners	Refrigeration equip.
R32	1.166	1.194
R410A	1.297	1.329
R404A	-	1.302
Liquid temp.	-35°C	-45°C

Unit : kg/L

本 WG では、使用最低温度を、空調機では-35°C 冷凍機では-45°C と定義した。その時の ρ の値を Table 3 に示す。

尚、この計算は本来、対象となる冷媒の値を使用すべきであるが、対象冷媒の物性が現在公開されていないため、従来冷媒の値を用いて代用することとした。

Table 2 内の R474A や R474B において自己分解反応が回避可能となっていない領域は、暫定の使用限界ラインの R1132(E)組成比 45wt%を上回る可能性があるため、現時点では FTA なしで自己分解反応を回避可能と言い切れないという意味であり、この点は今後、各パラメータの精査や危険シナリオの FTA を実施して明確にしていく。

1 1. 結言および今後の課題

日冷工自己分解反応リスク検討 WG の検討結果により、下記の見解を得た。

- ① RAC2.2kW 用単相 100V のインバータ機の短絡発生時の印加エネルギー（放電）は 200mJ 以下であり、電圧や相数の異なるインバータへの適用も考え、インバータ機の最大印加エネルギーを暫定的に 10J と定義した。

- ② インバータ機の場合、自己分解反応を回避可能な R1132(E)組成比は、R474A や R474B では 45wt%以内、R479A では 55wt%以内である。
- ③ 機器運転中の R1132(E)最大循環組成変化の簡易計算方法を確立した。
- ④ インバータ機において、自己分解反応を回避可能な滞留冷媒量比は R474A で 80wt%未満、R474B で滞留冷媒量比 40wt%未満、R479A は滞留冷媒量比によらず自己分解反応回避できる。また、今後の検討課題としては下記がある。

- ① 単相 100V 以外のインバータ機や一定速機についても最大印加エネルギーを明らかにするとともに、印加エネルギーの理論的な裏付けの検討も進める。
- ② 今回、自己分解反応を回避できると言い切れなかった、R474A、R474B で滞留冷媒量比が大きい機器については、詳細検討により使用可否を明らかにしていく。

参考文献

- 1) T. Usui, T. Goto, T. Yoshimura, Y. Yamada, T. Ozaki, T. Inoue, Y. Negishi (2024). Stability Evaluation of R 1132(E) Mixed Refrigerants Trans. of the JSRAE 41 (4), 351
- 2) T. Goto, T. Usui, T. Yoshimura, Y. Yamada (2024). Study of decomposition of R-1132(E) as ultra-low GWP refrigerants, International Journal of Refrigeration, 163(71)
- 3) NEDO プロジェクトの URL
https://www.nedo.go.jp/english/activities/activities_ZZJP_100244.html

謝辞

本 WG での検討実施に当たり、WG 活動にゲストとして参画いただき、情報提供やアドバイスをいただいた、ダイキン工業株式会社化学事業部の後藤 智行氏、山田 康夫氏、臼井 隆氏、AGC 株式会社の岡本 秀一氏、張 之華氏に感謝の意を表す。

また、本 WG と連携して情報交換させていただいた NEDO 自己分解反応研究会の方々に御礼申し上げます。