

# 低GWP冷媒 “AMOLEA<sup>®</sup>” の開発

## Next Generation Low-GWP Refrigerants “AMOLEA<sup>TM</sup>”

福島正人\*・橋本真維\*  
Masato Fukushima and Mai Hashimoto

---

AGCは、地球温暖化係数（GWP）の高い冷媒を代替することを目的に低GWP冷媒“AMOLEA<sup>®</sup>”を開発した。広範囲の空調機器用に使われているR410A代替冷媒として、共沸様混合冷媒を形成するHFO-1123とHFC-32混合冷媒を開発した。HFO-1123とHFC-32混合冷媒は低GWPと優れた冷媒性能を両立する代替冷媒である。また、低圧冷媒や高温用ヒートポンプ用に使われているHFC-245fa代替冷媒として、AMOLEA<sup>®</sup>-7dを開発した。AMOLEA<sup>®</sup>-7dは、HFC-245faと同等の冷媒性能を有すると共に、不燃性であり、低毒性であることから、冷媒充填量の多い機器で優れた冷媒特性を発揮することが期待される。

AGC developed novel Low-GWP refrigerants in order to replace conventional refrigerants which have high Global Warming Potential (GWP). A mixed refrigerant of HFO-1123 and HFC-32, which is azeotropic-like mixture as well as R-410A, can achieve both Low-GWP values and good performances. This HFO-1123 and HFC-32 mixed refrigerant can alternate to R410A for domestic and commercial air conditioners applications. Also, AMOLEA<sup>TM</sup>-7d is developed as HFC-245fa alternative, applied for low pressure refrigerant and high-temperature heat-pump fluid. AMOLEA<sup>TM</sup>-7d is non-flammable, low-toxicity, a good refrigerant performance as well as HFC-245fa. Therefore, AMOLEA<sup>TM</sup>-7d is expected to show superior performance in the equipment which has large amount of refrigerant.

---

\*AGC化学品カンパニー技術統括本部開発部  
AGC Chemical Technology Management General Div.

## 1. はじめに

フルオロカーボンを取り巻く問題としては、オゾン層破壊と地球温暖化という地球規模での環境問題がある。これらの地球規模での環境問題は、世界のすべての国々の協力と取り組みがあって初めて解決できる社会問題である。フルオロカーボンメーカーに課せられた課題は、オゾン層保護と地球温暖化防止という2つの地球規模での環境問題を解決する適切な冷媒を開発、提供することである。

冷凍・空調分野では、オゾン層保護の観点より、オゾン層破壊係数を有するCFCやHCFCに代わる代替冷媒として、HFC-134a、R410A、R404A等の塩素原子を含まないHFC類が開発され、急速に転換が進んでいる。しかし、HFC-134a、R410AやR404Aは地球温暖化係数（GWP）が高いため、HFC類の排出量の削減に向けた取り組みが急務となっている。

旭硝子では、現在冷媒として使用されているGWPの高いHFC冷媒の代替を目的に開発を精力的に進めている。特に、2011年からは、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクト「高効率ノンフロン型空調機器技術の開発：高効率かつ低温室効果の新冷媒の開発」を受託し、開発を加速化している。開発された低GWP冷媒は、AMOLEA<sup>®</sup>シリーズとして機器メーカーへ提案し、機器メーカーが評価を進めている。AMOLEA<sup>®</sup>シリーズは家庭用並びに業務用空調冷媒であるR410A、冷凍冷蔵機器用冷媒であるR404A、更にはターボ冷凍機や高温用ヒートポンプ用冷媒であるHFC-245fa等、広範囲の沸点範囲に及ぶ冷媒を対象にしており、機器メーカーや最終ユーザーの要望に基づき、不燃性等の安全性も考慮に入れた冷媒開発と多岐にわたっている。

本稿では家庭用並びに業務用空調機器用冷媒として使用されているR410A代替冷媒、並びにターボ冷凍機並びに高温用ヒートポンプ用冷媒等として使用されているHFC-245fa代替冷媒について開発状況を報告する。

## 2. 冷媒規制動向

欧州では、カーエアコン用冷媒を対象としたカーエアコン指令<sup>(1)</sup>により、2011年1月1日からGWPが150を超える冷媒を有する新型車の販売が禁止、さらに2017年1月1日からは、全ての新車にGWPが150を超える冷媒の使用が禁止される事になっている。自動車業界は、2009年に低GWP冷媒であるHFO-1234yfを使用する事を決定したが、供給体制が整わない事から、欧州委員会が従来冷媒であるHFC-134a冷媒を使用することを一時的に許可しているものの、2013年1月からGWPが150を超える冷媒の新型車への使用を禁止している。

また、欧州における定置型冷凍空調機器に対しては、F-gas規制としてHFC類の規制が行われている。当初の規制<sup>(2)</sup>は冷凍空調機器からの冷媒漏洩を防止することを目的に規制が制定されていたが、改正案<sup>(3)</sup>に

おいては、欧州において販売されるHFC類の年間総量を段階的に削減すると共に、高GWP冷媒の使用についても規制が加えられる。

国際的規制として、北米3カ国（米国、カナダ、メキシコ）は、オゾン層保護を目的としたモントリオール議定書の中にHFC類の段階的削減を取り込むことを提案している<sup>(4)</sup>。本提案は、オゾン層破壊を防止することを目的としたモントリオール議定書によりオゾン破壊物質であるCFCやHCFCの代替として高GWPを有するHFC類が使用された結果、新たな問題として地球温暖化が引き起こされた事から、本モントリオール議定書の枠組みの中でHFC類の規制を行うという考えである。

日本では、「特定製品にかかわるフロン類の回収及び破壊の実施の確保等に関する法律」の一部を改正する法律（フロン類の使用の合理化及び管理の適正化に関する法律）が制定され、2015年4月1日に施行された<sup>(5)</sup>。本法律では、フルオロカーボンメーカーに対しては、温室効果のより低いフルオロカーボン類の技術開発・製造や使用済みフルオロカーボンの再生を、冷凍空調機器メーカーに対しては、自然冷媒や低い温室効果の冷媒を用いた製品への転換目標の達成が求められている。冷凍空調に関する指定製品毎のGWP目標値及び目標年度をTable 1に示す。

Table 1 The target GWP value, and the target year of the designated product.

Equipment	Target GWP value	Target year
Domestic air conditioners (expect for the floor model)	750	2018
Commercial air conditioners (expect for the floor model)	750	2020
Mobile air conditioners (limited to those it is mounted on passenger cars (except those of 11 or more persons capacity))	150	2023
Stationary refrigeration unit and condensing unit (except those of the rated output of 1.5kW or less compressor)	1500	2025
Central system refrigeration equipment (limited to those that are shipped to the new refrigerated warehouse for 50,000 m <sup>3</sup> or more)	100	2019

## 3. R410A代替冷媒

### 3.1 開発目標

R410A（GWP2090）の代替冷媒として、HFC-32（GWP675）を用いた家庭用、小型業務用エアコンが開発されている。しかし、HFC-32のGWPはかろうじてTable 1の目標値はクリアしているレベルであり、

将来的にはさらにGWPの低い冷媒が必要になると考えられている。

低GWP冷媒への転換を達成するため、R410A代替冷媒開発において、下記の目標を設定した。

- ・ GWP値 (100年) : 300以下
- ・ 毒性 : OECDガイドラインに基づき急性毒性 (LC<sub>50</sub>) 20,000ppm以上
- ・ 燃焼性 : 不燃、もしくは微燃性
- ・ 冷媒性能 : R410Aと同等

### 3.2 HFO-1123

カーエアコン用冷媒HFC-134aの代替候補であるHFO-1234yfなどのハイドロフルオロオレフィン(HFO)類は、大気中でOHラジカルとの反応性が活性であるためGWPが非常に小さいものの、熱安定性、性能面から、R410Aの代替として単独で使えないため、HFC-32との混合冷媒が検討されている。しかし、HFO-1234yfやHFO-1234ze (E) などの炭素数3のHFO類は、圧縮機入口での比容積が大きく、単位

排除体積当りの冷凍能力がR410AやHFC-32より大幅に小さくなる欠点がある。

そこで、炭素数2のHFOの中からHFO-1123を選び、HFC-32との混合冷媒について検討した。HFO-1123の基礎物性をTable 2に示す。HFO-1123は標準沸点が-56℃とR410Aと同等である。しかし、臨界温度が58.7℃とR410Aより約13℃低く、高凝縮温度での運転において、超臨界サイクルを形成することが予想される。また、HFO-1123単体では、特定条件でエネルギーが加えられると自己分解反応を生じることが知られている<sup>(6)</sup>。しかし、HFC-32等、他の冷媒と混合することで、HFO-1123の自己分解反応は抑制されることが見出されている<sup>(7)</sup>。

### 3.3 AMOLEA® (R410A代替冷媒)

Fig.1にHFC-32にHFO-1123、他のHFO類を混合した場合の沸点と露点の温度差(温度グライド)を示す。HFO-1123とHFC-32からなる混合冷媒は、任意の組成範囲で沸点と露点の温度差が小さく、R410Aと同

Table 2 The physical properties of HFOs and HFCs.

	HFO-1123	HFO-1234yf	HFO-1234ze(E)	HFC-32	R410A
Molecular weight [g/mol]	82.0	114.0	114.0	52.0	72.6
Boiling point [°C]	-56	-29	-19	-52	-51/-51* <sup>1</sup>
Critical temperature [°C]	58.7	94.7	109.4	78.1	71.3
Critical pressure [MPa]	4.5	3.38	3.63	5.78	4.90
Critical density [kg/m <sup>3</sup> ]	510	476	489	424	459
Vapor pressure(0°C) [kPa]	1072	316	217	813	801/798* <sup>1</sup>
Liquid density(0°C) [kg/m <sup>3</sup> ]	1126	1176	1240	1055	1170
Flammable range [vol%]	10.4~29.3* <sup>2,3</sup>	6.2~12.3	7.0~9.5	13.3~29.3	None
Burning velocity [cm/s]	7* <sup>1</sup>	1.5	-	6.7	-
Atmospheric lifetime [Year]	1.6 Days* <sup>2</sup>	11 Days	18 Days	4.9	-
GWP(ITH=100) [CO <sub>2</sub> =1]	0.3* <sup>1</sup>	4	6	675	2090
Ames test	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative
LC <sub>50</sub> [ppm]	>200,000	>400,000	>207,000	>760,000	-
ASHRAE Classification	-	A2L	A2L	A2L	A1

\*1 Liquid / Vapor

\*2 Measured by Advanced Industrial Science and Technology

\*3 35°C, dry air

Table 3 The physical properties of AMOLEA®.

HFO-1123	[wt%]	40	45	50	55	60	R410A
HFC-32	[wt%]	60	55	50	45	40	
Boiling point (101.3kPa)	(Liquid) [°C]	-57.1	-57.5	-57.8	-58.0	-58.3	-51.4
	(Vapor) [°C]	-55.5	-56.1	-56.6	-57.2	-57.7	-51.4
Vapor pressure (0°C)	(Liquid) [kPa]	1012	1030	1047	1062	1075	801
	(Vapor) [kPa]	967	990	1013	1035	1056	798
Liquid density (0°C)	[kg/m <sup>3</sup> ]	1058	1059	1062	1065	1068	1,170
Vapor density (0°C)	[kg/m <sup>3</sup> ]	31.5	33.0	34.7	36.4	38.1	30.6
Flammable range	[vol%]	11.5~25.9	11.2~25.9	11.0~25.8	10.8~25.8	10.6~26.1	-
GWP	(ITH=100, CO <sub>2</sub> =1)	405	371	338	304	270	2,090

様に共沸様組成物を形成することから、HFC-32の冷媒性能を低減することなくGWPの低減が可能である。

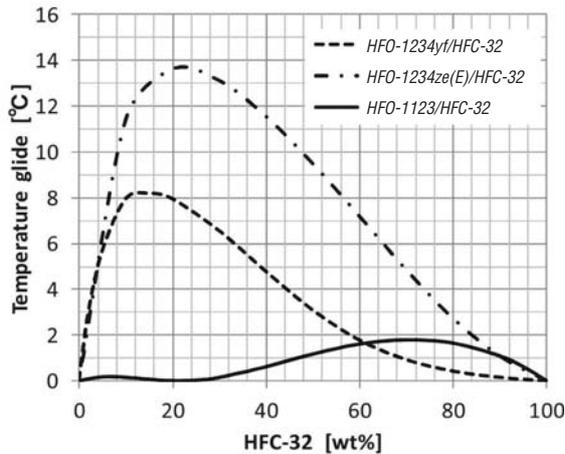


Fig.1 Temperature glide of HFOs/HFC-32 mixture.

HFO-1123とHFC-32の各組成割合における物性をTable 3に示す。

### 3.4 冷凍機油との適合性

HFO-1123/HFC-32 (45/55wt%) 混合媒体と冷凍機油の適合性として、相互溶解性及び化学的安定性を評価した。冷凍機油としては、HFC-32に使われているポリオールエステル (POE) 油を用いた。

相互溶解性に関する試験結果をTable 4に示す。HFO-1123/HFC-32混合媒体とPOE油との相互溶解性は優れているといえる。

化学的安定性に関する試験結果をTable 5に示す。安定性向上剤を最適化する事により、水分の存在下においても酸価の上昇を抑制することが可能である。

Table 4 The miscibility of POE oil with HFO-1123/HFC-32 mixed refrigerant.

The conc. of oil	The separation temperature
10%	Under -60°C
15%	Under -60°C
20%	Under -60°C
30%	Under -60°C

Table 5 The chemical stability of POE oil with HFO-1123/HFC-32 mixed refrigerant.

Type of refrigeration oils		POE
Oil	g	30
Refrigerant	g	30
Test Temp.	°C	175
Aging date	Hour	168
Color of oil	(ASTM)	L0.5
Acid number	mgKOH/g	0.01

### 3.5 空調機器性能

HFO-1123/HFC-32 (40/60wt%) 混合媒体の実機における性能評価を、冷房機能4kWのルームエアコンを用いて試験した。試験条件は、JIS B 8165-1「エアコンディショナー 第一部：直吹き形エアコンディショナー及びヒートポンプ 定格性能及び運転性能試験法」に準じた試験条件で実施した。なお、冷媒充填量は冷房条件と暖房条件のそれぞれにおいてエネルギー消費効率 (COP) が最大となる量にて最適化した。試験結果をFig.2~4に示す。Fig.2より、通年エネルギー消費効率 (APF) はHFC-32に対して約96%となった。Fig.3に示す通り、圧縮機吐出ガス温度はHFC-32よりも約8°C低く、HFC-32で問題となる、圧縮機吐出温度が上昇する冷凍用途への適用の可能性もある。

吐出圧力については、Fig.4に示す通り、HFC-32よりも0.3MPa高い値となった。なお、本評価試験はドロップイン試験であり、機器の最適化による性能改善が可能と考えている。

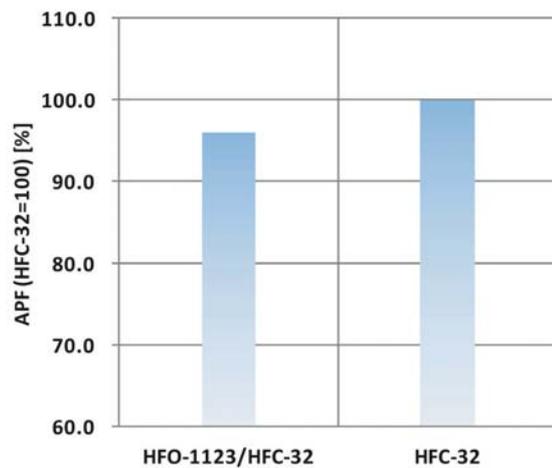


Fig.2 The drop-in test result of HFO-1123/HFC-32 (APF).

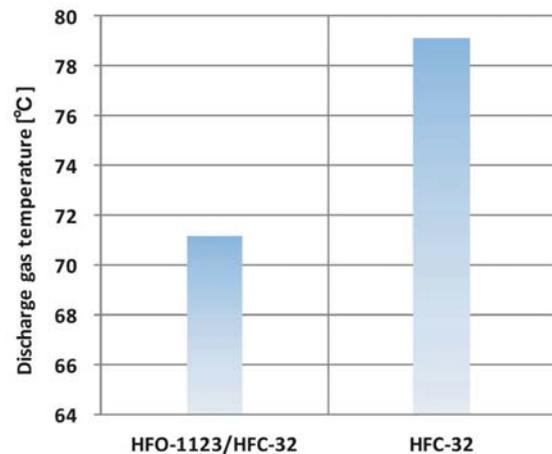


Fig.3 Drop-in test result of HFO-1123/HFC-32 (Compressor discharge gas temperature in rated cooling operation).

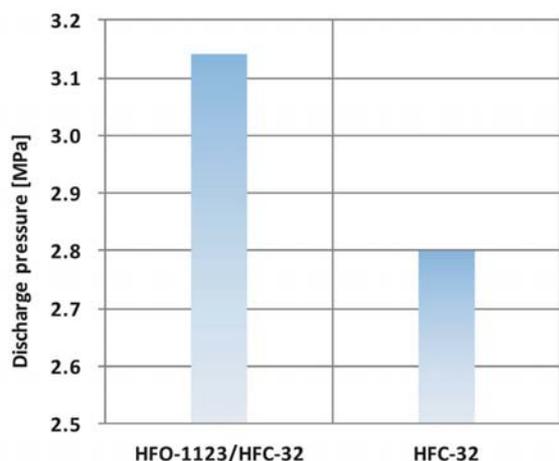


Fig.4 Drop-in test result of HFO-1123/HFC-32. (Compressor discharge pressure in rated cooling operation)

## 4. HFC-245fa代替冷媒

### 4.1 開発目標

HFC-245faは、低圧ターボ冷凍機や高温ヒートポンプ、最近ではバイナリー発電用動作媒体として活用されている。特に、バイナリー発電は低炭素社会の構築の観点より、温泉熱等の低温熱にて発電が可能であることから注目されている。HFC-245faは不活性であることから、昨年実施された電気事業法の改正により一定の条件を満たす小型のバイナリー発電設備に係るボイラー・タービン主任技者の選任、工事計画届出等が免除されている。

ターボ冷凍機に関しては、適切な代替冷媒、代替技術が存在しないことから、Table 1に示した指定製品として定められていないが、将来的には、低GWPであり、安全性に優れた冷媒の開発が必要になると考えられる。

HFC-245fa代替冷媒開発において、下記の目標を設定した。

- ・ GWP値（100年）：300以下
- ・ 毒性：OECDガイドラインに基づき急性毒性（LC<sub>50</sub>）20,000ppm以上
- ・ 燃焼性：不燃、もしくは微燃性
- ・ 冷媒性能：HFC-245faと同等

### 4.2 AMOLEA®-7d (HFC-245fa代替冷媒)

低GWPという観点より、大気中でのOHラジカルとの反応性を考慮し、炭素数2～4のハイドロフルオロオレフィン類、ハイドロクロロフルオロオレフィン類を中心に評価を行い、AMOLEA®-7dを選定した。基礎特性の比較をTable 6に示す。

Table 6より理解されるようにAMOLEA®-7dは標準沸点15℃、臨界温度155.8℃とHFC-245faに類似した特性を有していると共に、燃焼範囲が無く、低毒性であることから、安全性にも優れていると言える。

蒸気圧曲線の比較をFig.5に示す。AMOLEA®-7dは、高温域でHFC-245faより若干圧力が低下するものの、全ての温度領域にわたり、最も類似した圧力特性を有している。

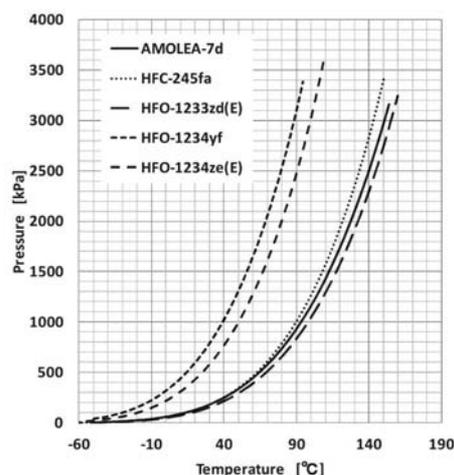


Fig.5 Vapor pressure of AMOLEA®-7d.

Table 6 The physical properties of HFOs and HFCs.

	AMOLEA®-7d	HCFO-1233zd(E)	HFO-1234ze(E)	HFC-134a	HFC-245fa
Molecular weight [g/mol]	-	130	114	102	134
Boiling point [°C]	15	18.3	-19.0	-26.1	14.9
Critical temperature [°C]	155.8	165.5	109.4	100.9	154.1
Critical pressure [MPa]	3.36	3.62	3.63	4.05	3.64
Critical density [kg/m <sup>3</sup> ]	530	480	489	509	517
Flammable range [vol%]	None	None	7.0~9.5	None	None
Atmospheric lifetime [Year]	21 Days <sup>*1</sup>	26 Days	18 Days	14	7.6
GWP(ITH=100) [CO <sub>2</sub> =1]	5.3 <sup>*1</sup>	<5	6	1430	1030
Ames test	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative
LC <sub>50</sub> [ppm]	>213,100	120,000	>207,000	>500,000	>200,000
ASHRAE Classification	-	A1	A2L	A1	B1

\*1Measured by Advanced Industrial Science and Technology

### 4.3 冷凍機油との適合性

AMOLEA<sup>®</sup>-7d冷凍機油の適合性として、相互溶解性及び化学的安定性を評価した。

相互溶解性に関する試験結果をTable 7に示す。冷凍機油としては、代表的なナフテン系鉱物油、アルキルベンゼン (AB) 油及びポリオールエステル (POE) 油を用いた。AMOLEA<sup>®</sup>-7dは冷凍機油との相互溶解性に優れており、実用温度域において何れの冷凍機油とも適合している。

化学的安定性をHFC-245faと比較した結果をTable 8に示す。なお、冷凍機油としては、溶解性が優れているアルキルベンゼン油を選定した。Table 8より、AMOLEA<sup>®</sup>-7dは175℃、14日間のエージング条件においては、冷媒の酸分の上昇、冷凍機油の色相変化および酸価の上昇、金属片の重量変化が認められず、十分な化学的安定性を有していると考えられる。

Table 7 The miscibility of oil with AMOLEA<sup>®</sup>-7d.

Type of refrigeration oils	The separation temperature
Mineral oil (Naphthene series)	-16°C / Over +40°C
AB oil	Under -40°C / Over +40°C
POE oil	Under -40°C / Over +40°C

Table 8 The chemical stability of AB oil with AMOLEA<sup>®</sup>-7d.

Refrigerant		AMOLEA <sup>®</sup> -7d	HFC-245fa
Oil	g	30	
Refrigerant	g	30	
Test Temp.	°C	175	
Aging date	Hour	336	
Refrigerant	Acidity	ppm	<1
Oil	Color of oil (ASTM)		L0.5
	Acid number	mgKOH/g	0.01
Metal	SS	mg	<1
	Cu	mg	<1
	Al	mg	<1

### 4.4 冷媒性能

AMOLEA<sup>®</sup>-7dの冷媒性能をHFC-245faとの比較としたものをTable 9に示す。評価条件としては、蒸発温度0℃、凝縮温度50℃、過熱度5℃、過冷却度5℃、効率100%、損失なしと仮定した。Table 9より理解されるようにAMOLEA<sup>®</sup>-7dはHFC-245faと同等の効率及び能力を有すると言える。

Table 9 Performance of AMOLEA<sup>®</sup>-7d.

Refrigerant	AMOLEA <sup>®</sup> -7d
COP(HFC-245fa=100)	101
Capacity(HFC-245fa=100)	103

## 5. おわりに

旭硝子において開発を進めている低GWP冷媒 (AMOLEA<sup>®</sup>シリーズ) の一例としてR410A代替冷媒及びHFC-245fa代替冷媒について紹介し、低GWP冷媒として特性が優れていることを示した。

今後、機器の最適化による効率改善、冷凍機油の開発を含めた長期信頼性評価、安全性に関するリスクアセスメント評価等を実施していく。

早期に低GWP冷媒を上市することが、地球環境問題解決のためには重要であるため、AMOLEA<sup>®</sup>の商業生産開始に向け開発を加速していく。AMOLEA<sup>®</sup>は、地球環境問題の解決に貢献できるものと確信している。

### 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の「高効率ノンフロン型空調機器技術の開発・高効率かつ低温室効果の新冷媒の開発」にて実施した。プロジェクトリーダーの東京大学・飛原英治教授、評価にご協力頂いた産業技術総合研究所に感謝致します。

### —参考文献—

- (1) Directive 2006/40/EC of the European Parliament, 17 May 2006.
- (2) Regulation (EC) No 842/2006 of the European Parliament, 17 May 2006.
- (3) Regulation (EC) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council, 16 April.
- (4) 2014 North American Amendment Proposal to Address HFCs under the Montreal Protocol, EPA, US, 2014.
- (5) 改正フロン法における指定製品の対象と指定製品製造業者等の判断の基準について (中間とりまとめ), 経済産業省, 2014.
- (6) DuPont Central R&D, Wilmington, Del. Chemical & Engineering News (22 Dec 1997) Vol. 75, No. 51, pp. 6.
- (7) T. Tanaka, H. Okamoto, et al.; Proc. 2014 AIChE Annual Meeting, Atlanta (2014).