

(1) 次世代冷媒の開発状況

「環境エネルギーネットワーク 21」理事・主任研究員
岡田慎也

【はじめに】

現在、気候変動、地球温暖化の抑制に向けた様々な取り組みが世界的に展開されているが、空調冷凍分野においても機器のエネルギー消費効率のさらなる向上によるエネルギー起因の CO₂ 排出量の抑制とあわせて、その機能の根幹を担う冷媒に対する規制が世界的に強化されつつある。

かつて冷媒を巡る環境問題は、オゾン層破壊の問題が主であり、1987 年に策定されたモントリオール議定書の発効により、全世界で取り組みが始まった。これは、過去のオゾン層破壊物質の排出に責任のある先進国と、経済発展を求める新興国の利害対立を乗り越え、史上最多の国々が参画した国際的枠組みの成功事例と言われ、極地圏でのオゾンホール減少など確実な成果をあげていると思われる。空調冷凍分野では、先進国ではオゾン層破壊をとまなわない HFC 冷媒への転換がいち早く進められ、1990 年前後数年で主要機器の HFC 冷媒への転換を完了した日本はその先陣を果たした国といえる。モントリオール議定書によって 2020 年までに対象物質の全廃を求められた先進国に続き、2030 年までに全廃を求められる新興国の取り組みが始まったが、それに先立つ 1997 年に採択された京都議定書で、代替冷媒である HFC 系冷媒が温室効果ガスとして排出削減を求められることになった。冷媒には、オゾン層破壊の防止とともに温暖化抑制という課題を突き付けられることとなったわけである。2015 年に運用が開始された欧州 F ガス規制や我が国のフロン排出抑制法では、加重平均か否かの違いはあるものの、代替技術にメドのたった製品別に、達成すべき GWP の上限目標値と達成年度を定めている。国際的には HFC の CO₂ 換算総量を 2035 年に 2015 年比で 85%削減するという意欲的な HFC 総量規制が、North American Proposal として合衆国、カナダ等から繰り返し提案されている。温暖化抑制に向かつて HFC 総量規制の流れが強まる先進国と、経済成長を目指しつつモントリオール議定書への取り組みに時間的な猶予のない新興国にとって、次世代冷媒の選択は喫緊の課題となっている。

【次世代冷媒選択に求められる要件】

こうした背景の中、次世代冷媒に求められる要件を図 1 に示す。温暖化抑制の視点から冷媒に求められる要件には、まず冷媒そのものの直接的な温暖化影響の低減がある。我が国では、冷媒製造量に対する回収率は概ね 30%程度とされており、残りの多くが大気放出

されていると考えられている。一層の漏えい防止、管理の強化が求められるが、各国の国情等を考慮すると、大気放出にともなう冷媒の直接的な温暖化影響を低減するためには、冷媒そのものの温暖化係数 GWP を下げる必要があることは論をまたない。

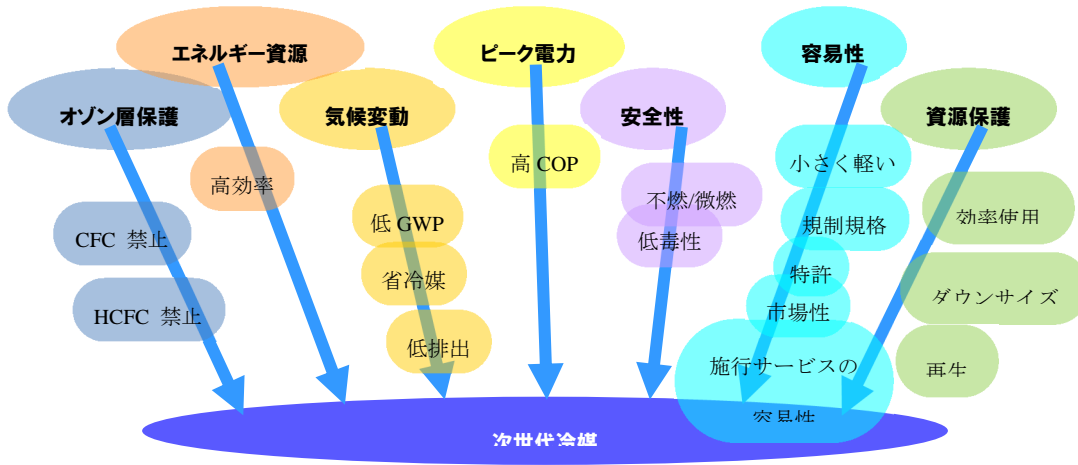


図1 次世代冷媒に求められる要件

一方で、忘れてはならない要件が機器の省エネ性に直結する冷媒の COP(エネルギー消費効率)がある。空調冷凍機器は比較的長期間にわたって使用されるため、稼働中のエネルギー消費に伴う CO₂ 排出量がライフサイクル全体での温暖化影響に占める割合が大きい。冷媒の温暖化係数を低減しても、エネルギー効率が低ければ、エネルギー起因の CO₂ 排出量は増加することとなり、必ずしも温暖化の抑制につながらず、また夏季の冷房需要等、フル稼働時期のピーク電力の増加につながる。次に重要な要件が安全性である。アンモニア等のごく限られた用途、現場での利用を除いて、従来、主要な冷媒は安全性の観点から不燃性が要求され、結果として安定な分子構造を持つ物質から構成されていた。しかし温暖化係数 GWP の低減には、大気中での分解を早める必要があり、このため多くは、水素をふくむ分子構造の物質、あるいは二重結合となる物質が求められることとなる。従って、温暖化係数の低減は、ある意味、可燃性とトレードオフという一面を持つこととなる。また自然冷媒といわれる CO₂ では、作動圧力の高さにとともなう機器安全性、冷媒単体が急速大量に漏えいした場合の急性毒性が、プロパン、イソブタンといった HC 系冷媒では、強燃性にとともなう爆発の危険性など、環境影響度に優れるとされる自然冷媒であっても、その利用にあたっては冷媒単体の毒性や可燃性の大きさは無論のこと、機器としての様々な利用シーンを考慮したリスク評価による安全性の確保が重要な要件である。

我が国はいち早く、平成 23 年に日本冷凍空調学会に微燃性冷媒リスク評価研究会が設置され、産官学からなる微燃性冷媒の安全性評価に精力的に取り組み、国際的にも極めて精緻な技術知見を蓄積している。その他の要件としては、経済性や機器に必要な資源量、回収・再生の容易性といった観点もあげられるであろう。いかに優れた冷媒であっても、

経済性合理性に乏しいものは普及が進まず、普及が進まなければ効果もまた限定的となる。多くの資源を要するものであれば、別の意味で環境負荷を増やしてしまうことにもなりかねない。次世代冷媒の選択には、様々な議論があるが、技術的には、上記の要件に基づいて評価され、最もバランスのとれた物質が選択されていくべきものとする。

【次世代冷媒開発の状況】

現在、次世代冷媒として提案されている候補物質の抜粋を用途分野別に整理すると表 1 となる。冷媒は用途により必要温度域が異なり、さらに直膨、間膨という熱搬送方式と、容積式か遠心式かという圧縮機形式により、要求物性が異なる。用途分野別に見ていくと、おもに大型チラー機器や自動車用途では、従来この分野で広く用いられていた R134a ないし R123 に代表される低圧冷媒が用いられており、この代替物質としては物性が近い HFO(ハイドロフルオロオレフィン)系冷媒、R1234yf、R1234ze が提案されている。さらに超低圧で不燃と言われている R1233zd が提案され一部製品搭載が始まっている。中大型チラーでは遠心式以外にスクルー圧縮機やその他の容積圧縮式のものもあり、空冷、水冷といった機器構造や屋外や屋内かといった機器設置条件の差異により想定されるリスクも異なる。また更新期間も長く長期にわたって使用されることからレトロフィットが望ましいこと、機器当たりの冷媒充填量が多いことから、この分野の次世代冷媒の選択は、従来用いられていた冷媒の物性に近いだけでなく、不燃、微燃など、安全確保の観点からの議論が必要となっている。R134a、および R123 の代替候補の詳細一覧を表 2 に、R404A の代替候補の一覧を表 3 に示す。

冷凍・冷蔵用途では、従来この分野の代表的冷媒である R404 の GWP が 4000 を越えていることから、まずは、より温暖化係数が低い HFC 系冷媒、R410A、あるいは R32 への転換を進めることによる効果が期待できるが、多種の混合冷媒や CO₂、アンモニア、あるいは HC 系冷媒といった自然冷媒の提案や機器開発も盛んである。冷蔵・冷凍分野では、冷媒の漏えい影響が大きく、より早い対策が求められていること、一方で、設置事業者が特定できること、一般に設備管理が期待できることが、自然冷媒を用いた機器開発の背景にあると思われる。しかし、いずれの自然冷媒も急性毒性、燃焼性の高さなど、温暖化係数は極めて低いが、施工、サービス時をふくめた漏えい時の安全性の確保が大きな課題となる。

次に R410A の代替候補を表 4 に示す。家庭用、業務用分野の日本が得意とする直膨空調用途では、熱交換が必要な場所へ冷媒を直接輸送するという直膨方式の原理から、冷媒輸送経路の圧力損失による性能低下の影響を低減するため、ある程度作動圧力が高い冷媒を用いる必要がある。ここでは、従来の R410A に代わって、温暖化係数が約 1/3 となる R32 が 2012 年からルームエアコンに搭載されはじめた。既に日本のルームエアコンを中心に 400 万台程度が出荷され稼働しているものと思われる。R32 は ISO、ASHRAE の分類では微燃性に分類されているが、R410A の原料として用いられてきた物質であり、日本の国内法である高圧ガス保安法一般則では不活性とされている。冷凍機という特殊な環境

で用いられる冷媒は、高圧ガス保安法・冷凍則で規制されているが、チラー用途、自動車用途として有望視されている HFO(R1234yf、R1234ze)とともに、産官学によるリスクアセスメントが、精力的に取り組まれてきた。ルームエアコンから業務用パッケージエアコン、さらにはビル用マルチ用途の次世代冷媒として評価が進んでおり、今後、高圧ガス保安法の改訂が見込まれ、大型直膨機器への搭載が進むものと思われる。

先に述べた冷凍・冷蔵用途、直膨用途では、さらに GWP 低減を狙った混合冷媒の開発も盛んにおこなわれている。いずれも将来の GWP 規制をにらんで、前述の分野別の従来冷媒の物性値を念頭に、GWP=500 あるいは 300 を目標において開発が進められているようである。その組成は、いずれも HFC R32 等と HFO といわれる R1234yf、R1234ze、あるいは R1123 等との混合物であり、混合比によって GWP を調整している。沸点等、物性の異なる物質の混合物であるため、少なからず温度グライドが存在することによる性能影響があり、その利用には性能低下を補うための冷凍サイクル上の工夫が必要となる可能性がある。現時点では、熱輸送能力、エネルギー効率について、混合による相乗効果が得られるものは開発されていない模様であり、性能を高めようとするれば R32 の割合を高めることとなり、GWP は増加する。GWP=500 程度であれば、R32 単体と比較したメリットが少なく、GWP を低減しようとするれば HFO の割合が高くなるため性能が低下するといった課題がある。混合比により GWP が調整できる利点はあるものの、多種の候補物質毎に機器搭載を含めた性能、信頼性の評価が必要であること、微燃性ないし可燃性物質の混合物であることから、混合比毎にリスク評価を進める必要があるのか、サービス時の追加充填の際の組成比の確保をどうするか、単体物質と比較した回収・再生利用の容易性、施工・サービスインフラ、冷媒そのものの供給体制等々、混合物であること、候補物質が多数提案されていることに起因する課題も多い。GWP の低減と省エネ性能の両立に向けて、さらなる検討が望まれる。

【まとめ】

本稿では、次世代冷媒が求められる背景とその開発状況を俯瞰した。過去を振り返れば、1970 年代から 80 年代にかけて CFC から HCFC へ、さらに 1990 年代後半には HCFC から HFC へと、冷媒は時代の社会的要請を背景に、概ね 15 年から 20 年周期で転換されてきた。冷媒には、様々な国や地域で、多くのメーカーの多種多様な用途、機器に共通して用いられ、サービス用途をふくめた入手性の確保、安定した供給というインフラとしての性格が求められる。従って、できる限り多くの用途に共通で使用できる冷媒が期待され開発、利用されてきた。しかしながら、最早そうした限られた冷媒で広い用途を満足することは困難となってきた。自然冷媒、単一冷媒、混合冷媒をふくめて適材適所で複数の冷媒が用いられ、使用時の適切な管理、さらには廃棄時の回収、再利用といったライフサイクル全体での温暖化抑制の取り組みをめざしていく時代となっている。空調冷凍機器は、快適な空間環境、安全、安心な食品の輸送、保存と、効率的なエネルギー利用といったニーズに応じて人類社会に貢献してきた。一方で、全人類共通の課題である地球環

境の保全、気候変動、温暖化への対応のため、従来にないスピードで、より環境影響度の少ない冷媒への転換が求められている。冷媒の開発、さらには冷媒に適合した機器の開発には大きな投資と時間が必要であり、一見、豊富な選択肢があるように思えるが、用途別の適材適所の選択肢は、実は限定されている。機器のライフサイクルから考えても、市場全体の転換に要する時間と環境影響は長期にわたる。理想の追求は非常に重要であり、継続的に取り組まれねばならないが、理想を待って、現実に可能な対策を怠れば、温暖化は促進されてしまう。温暖化の要因は様々であり、その対策は現実に可能な多様な施策を積み重ね、スピードをもって実行していくことが必要である。

フロン排出抑制法では指定製品での冷媒の温暖化係数 GWP の規制値が設けられた。

GWP 規制値の線引きには、規制時の温暖化抑制効果の数値計算上の前提もあるが、現実的な代替物の存在や機器の省エネ性などの他の環境影響を考慮した科学的・合理的な根拠が必要である。温暖化係数 GWP による議論、規制は単純明快で理解を得やすいし、高い目標が新しい技術開発を促すことは否定しない。しかし、そもそも具体的な達成手段が存在しているのか、機器のエネルギー消費にともなう CO2 排出等、ライフサイクル全体を通じた環境影響の考慮、省エネ規制、他の環境規制との整合など、本来の目的である温暖化の抑制に本質的に寄与するののかという総合的な環境影響度の観点から、GWP 以外の評価指標の活用をふくめて検討される必要があるのではなかろうかと思う。

次世代冷媒の開発はまだ試行錯誤の状態であるが、我が国の空調冷凍技術は世界をリードしており、これらの課題を解決した技術開発の成果に期待したい。

表 1 次世代冷媒候補の概要

ベース	冷媒名	成分	(Mass%)	区分	GWP
R134a 冷凍冷蔵 やチラー 用途	N13b	R134a/R1234ze(E)	(42/58)	不燃	604
	XP - 10	R134a/R1234yf	(44/56)	不燃	631
	R1234yf	R1234yf	(100)	微燃	4
	R1234ze	R1234ze	(100)	微燃	6
	R600a	イソブタン	(100)	強燃	<20
R410A 家庭・商 業用空調	DR - 5	R32/R1234yf	(72.5/27.5)	微燃	490
	L41a	R32/R1234yf/R1234ze(E)	(73/15/12)	微燃	494
	R32	R32	(100)	微燃	675
R404 冷凍冷蔵 ショーケース 用途	R - 744	二酸化炭素	(100)	不燃	1
	N40b	R32/R125/R134a/R1234yf	(25/25/20/30)	不燃	1331
	DR - 7	R32/R1234yf	(36/64)	微燃	246
	L40	R32/R152a/R1234yf/R1234ze(E)	(40/10/20/30)	微燃	285
	R32	R32	(100)	微燃	675

不燃性 (A 1)

 微燃性 (A 2 L)

 強燃性 (A 3)

表 2. R134a および HCFC123 代替候補一覧

分類	No	冷媒名	組成 (比率)	区分	GWP 値	出典
R134a 代替 (GWP 1430)	1	Dupont XP10	R1234yf/R134a (56:44)	A1	631	AREP1 評価
	2	Mexichem AC5X	R1234ze/R32/R134a (53:7:40)	A1	622	
	3	Honeywell N13a	R1234yf/R1234ze/R134a (18:40:42)	A1	604	AREP1 評価
	4	Honeywell N13b	R1234ze/R134a (58:42)	A1	604	AREP1 評価
	5	ダキン D4Y	R1234yf/R134a (60:40)	A1	574	AREP1 評価
	6	Dupont DR14	R1234yf/R134a (73:27 共沸)	A1	380	
	7	Mexichem AC1	R32/R134a/R1225ye (Z) (6:7:87)	A2L	145	CRP150 カーエアコン
	8	MexichemAC6 (R445)	R1234ze/R134a/R744 (85:9:6)	A2L	128	カーエアコン Purdue2014
	9	DP-1	R32/R1225ye (D) (3-5:97-95)	A1	30-40	CRP150 カーエアコン
	10	JDH	R1225ye (Z) /R1234yf (70:30)	A1	5	CRP150 カーエアコン
	11	Arkema ARM42a	R1234yf/R134a/R152a (82:7:11)	A2L	117	AREP1 評価
	12	Mexichem AC5	R1234ze/R32/R152a (83:12:5)	A2L	92	AREP1 評価、 燃焼評価
	13	Fluid H	R1234yf/R1311 (70:30)	A2L	4	CRP150 カーエアコン
	14	R1234yf	R1234yf (100)	A2L	1	AREP フェース 1 評価
	15	R1234ze	R1234ze (100)	A2L	1	AREP フェース 1 評価
	16	R512A	R134a/R152a (5:95)	A3	190	
	17	R440A	R290/R134a/R152a (オ。6:1.6:97.8)	A3	145	
	18	R600a	R600a (100)	A3	<20	
	19	R290/R600a	R290/R600a (40:60)	A3	<20	
	20	HCR188C1 (R441A)	R170/R290/R600a/R600	A3	<20	
HCFC	1	Arkema ARC-1		A1	<15	AREP2、Arkema
123 代	2	Dupont DR2	HF01336mzz-Z (100)	A1	9.4	Dupont
替 (GWP	3	Honeywell zd	HCF01233zd (100)	A1	<1	AREP2
77)	4	Mexichem LPR1A		A2L		AREP2

表 3. R404A 代替候補一覧

分類	No	冷媒名	組成 (比率)	区分	GWP 値	出典
R404A 代替 (GWP 3922)	1	Arkema ARM-35		A1	2150	
	2	Dupont DR-34 (XP44)	R1234yf/R32/R125 (30:11:59)	A!	2141	Purdue2014。新カワダ*
	3	RSL (RS50)	R32/R125/R134a/R227ea/R152a	A1	1888	RSL 社
	4	R407F	R32/R125/R134a (30:30:40)	A1	1824	Honeywell
	5	Arkema ARM-32b		A1	1400	AREP2
	6	Honeywell N40a	R1234yf/R1234ze/R32/R125/R134a	A1	1347	AREP1 評価
	7	Honeywell N40b	R1234yf/R32/R125/R134a (30:25:25:20)	A1	1331	AREP1 評価
	8	Dupont DR-33 (XP40)	R1234yf/R32/R125/R134a (25.3:24.3:24.7:25.7)		1397	AREP1、Purdue2014 Dupont カワダ*
	9	Honeywell N40c		A1	1273	AREP2、Purdue2014
	10	DAIKIN D42Yb		A1		AREP2
	11	DAIKIN D42Yz		A1		AREP2
	12	Dupont XP10	R1234yf/R134a (56:44)	A1	631	AREP1 評価、新カワダ*
	13	R744	R744 (100)	A1	1	製品化
	14	R32/R134a	R32/R134a (50:50)	A2L	1053	AREP 1 評価
	15	R32	R32 (100)	A2L	675	製品化
	16	Honeywell L41a	R1234yf/R1234ze/R32 (15:12:73)	A2L	494	AREP 1 評価
	17	Arkema ARM31a	R1234yf/R32/R134a (51:28:21)	A2L	491	AREP 1 評価
	18	Honeywell L40	R1234yf/R1234ze/R32/R152a (20:30:40:10)	A2L	285	AREP 1 評価
	19	Dupont DR7	R1234yf/R32 (64:36)	A2L	246	AREP 1 評価
	20	DAIKIN D2Y65	R1234yf/R32 (65:35)	A2L	239	AREP 1 評価
	21	Arkema ARM30a	R1234yf/R32/R134a (51:28:21)	A2L	199	AREP 1 評価
	22	Honeywell-HDR110		A2L	<150	Purdue2014
	23	Arkema ARM-20a		A2L		AREP2
	24	Arkema ARM-20b		A2L		AREP2
	25	Arkema ARM-25a		A2		AREP2
	26	R290	R290 (100)	A3	<30	小型製品化?

表 4. R410A 代替候補一覽 (GWP 値 : IPCC 4 次値)

分類	No	冷媒名	組成 (比率)	区分	GWP 値	出典
R410A	1	R32	R32 (100)	A2L	675	RA, PA 実用化
代替	2	R32/R152a	R32/R152a (95:5)	A2L	647	AREP1
(GWP	3	Honeywell L41-2	R1234ze/R32/R125 (28.5:68:3.5)	A2L	583	AREP2
2088)	4	Arkema ARM-71a		A2L	500	AREP2
	5	Honeywell L41a	R1234yf/R1234ze/R32 (15:12:73)	A2L	494	AREP1
	6	Honeywell L41b	R1234ze/R32 (27:73)	A2L	494	AREP1
	7	Dupont DR5	R1234yf/R32 (27.5:72.5)	A2L	490	AREP1
	8	Arkema ARM-70a	R1234yf/R32/R134a (40:50:10)	A2L	483	AREP1
	9	Dupont DR-5A		A2L	460	AREP2
	10	Honeywell L41-1	R1234ze/R32/R600 (29:68:3)	A2L	460	AREP2
	11	Mexichem HPR2A		A2L		AREP2
	12	Mexichem HPR1D	R744/R32/R1234ze (E)	A2L	407	AREP1
	13	旭硝子 AMOLEA	R1123/R32 (50:50)	A2L	350	NEDO 研究