

課題名	フッ素系地球温暖化物質の回収・分解技術に関する研究		
担当研究機関	独立行政法人産業技術総合研究所		
研究期間	平成14 - 16年度	合計予算額 (当初予算額 ベース)	124,980千円(うち16年度 37,700千円)
研究体制 フッ素系温暖化物質の回収・分解技術に関する研究 (独立行政法人 産業技術総合研究所)			
研究概要			
<p>1.序(研究背景等)</p> <p>モントリオール議定書に従い、代替フロンHCFC(ヒドロクロロフルオロカーボン)からオゾン破壊係数ゼロの HFC(ヒドロフルオロカーボン)やPFC(パーフルオロカーボン)への転換が急がれている。このため、例えば、HFCの排出量は平成12年推計値で2,000万GWpt(GWPとは地球温暖化係数であり、大気中に放出された単位重量の当該物質が地球温暖化に与える効果をCO₂=1.0として表したもの)にも及んでいる。温暖化係数が CO₂に比べて格段に大きく、大気寿命も長いHFC、PFC、SF₆の削減は地球温暖化を防止する上で世界的に求められている課題であるが、発泡剤、半導体エッチングガス、電気絶縁用ガスなど、用途によりその化学構造が多岐にわたるため、経済的な回収・分解システムが構築されていないのが実状である。</p> <p>本研究では、高性能分離膜やハイドレートを利用した回収技術と、低温プラズマを中心とした分解技術を開発するとともに、各要素技術の相補的なシステム化を図ることにより、化学構造や排出源を異にするフッ素系地球温暖化物質の、工場等の排出源からの大気環境中への放出を抑止し、地球温暖化防止に資することを目的とする。</p> <p>2.研究目的</p> <p>下記の研究を有機的に連携して行い、フッ素系地球温暖化物質の大気環境中への放出を抑止することを目的とする。</p> <p>(1)膜によるフッ素系地球温暖化物質の回収プロセスの開発</p> <p>半導体製造業でのCVD(化学蒸着)やエッチング工程から排出されるN₂で希釈されたPFCやSF₆等を簡便かつ高効率に回収することを目的として、高分子膜・炭素膜を中心に、合成および実用型膜化を行い、その構造や性能を評価して最適な分離膜を開発する。開発した膜をモジュール化して回収プロセスの性能評価を行う。</p> <p>(2)ハイドレートによるフッ素系地球温暖化物質の回収再生プロセスの開発</p> <p>発泡剤中に含まれるHFCや電気絶縁ガス中に含まれるSF₆を大規模かつ高効率に回収することを目的として、空気 - 各フッ素系地球温暖化物質間の分離特性データ、ならびに分離槽内でのハイドレート晶析分離速度データを取得し、それを基にハイドレート分離プロセスを設計する。</p> <p>(3)低温プラズマによるフッ素系地球温暖化物質分解技術の開発</p> <p>膜分離法、ならびにハイドレート分離法により未回収となったフッ素系地球温暖化物質を低温プラズマ法で分解するためには、高効率でコンパクトかつ省エネ型の技術が必要となる。このため、低温プラズマリアクタのエネルギー効率の改善、触媒・光触媒との複合化等による新規分解装置の設計指針を示す。</p> <p>3.研究の内容・成果</p> <p>平成14年度～平成16年度にかけて上記3項目に関する実験を実施した。以下、研究の内容・成果を研究項目ごとに述べる。</p> <p>(1)膜によるフッ素系地球温暖化物質の回収プロセスの開発</p> <p>新規な PFC ガス分離膜および膜モジュールの製作とそれらの特性評価</p> <p>N₂で希釈し排出されるフッ素系ガスの濃縮・回収に適した分離膜の作製を目的に、スクリーニングの結果から選定したフッ素化ポリイミドの中空糸膜の開発研究を行なった。溶剤キャストリングと相転換で6FDA-BAAFポリイミドの中空糸膜を作製した。この中空糸膜は市販分離膜よりN₂透過性に優れ、また、フッ素系ガスに対する分離性も大きい値</p>			

を示した。しかし、PFCなどN₂より透過速度が小さいガスの分離性能は緻密フィルムよりかなり低下し、わずかな欠陥があることが示唆された。この中空系膜にシリコンコーティングを施すことにより、PFCなどの分離性能も緻密フィルムのそれに近づいた。25 でのN₂/CF₄理想分離係数(ISF)は250と大きな分離性能を示し、市販膜での分離性能(ISF=50程度)を大きく上回る分離膜の作成に成功した。

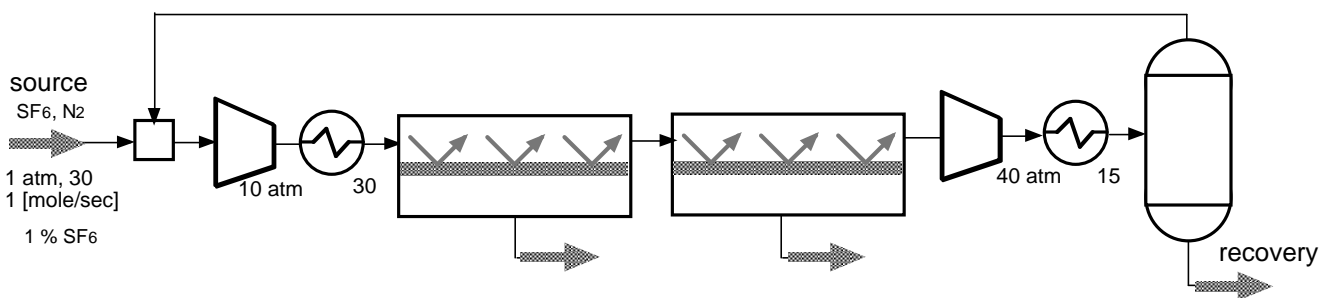
さらに高分離性な膜の作製を目指して、6FDA-BAAFポリイミドの中空系膜を前駆体として、これを真空焼成することにより炭素中空系膜を作製した。さらにそのミニモジュール化を図1に示す構造と大きさ(全長25cm)で検討した。

焼成温度550 の炭素中空系膜から作製したミニモジュールで、温度25 ~ 100 の間で各種ガスの透過率を測定した結果を図2に示す。各種のガスは温度の上昇とともに透過率が增大する活性化拡散型の透過挙動を示した。

このミニモジュールでの ISF は 100 で N₂/SF₆ が約 60,000、N₂/CF₄ と N₂/CH₂FCF₃(HFC-134a)が約 4,000 を示した。温度が低いほど分離性がさらに増大する傾向が見られる高分離性能な炭素膜が開発できた。

このモジュールでN₂/SF₆混合ガスの分離実験を行ったところ、SF₆の濃縮度が大きい範囲ではISFに対応する分離性能が得られなかった。その原因は、モジュール内高压側空間の軸方向に形成される、SF₆の濃度勾配での拡散により逆混合が起こるため、と考えた。モデル実験により、希薄濃度のPFCガスを高压側に濃縮するこの系の膜分離では逆混合モデルの妥当性が確認できた。このモデルのパラメータである混合係数が100以上になるように構造を設計することで、膜自身の分離能力を損なわない分離性能が発揮できる膜モジュールが設計できることを明らかにした。

プロセス設計計算



混合器 圧縮機 冷却器 高分子膜分離モジュール 炭素膜分離モジュール 気液分離器

図3 高分子膜および炭素膜によるシリーズ型分離膜装置を用いたSF₆分離回収プロセス

SF₆の回収を例にして、エネルギー消費が少ない高効率な膜分離プロセスの構成形態の探索を目的としたプロセス設計の検討を行った。地下水温での冷却液化と膜とのハイブリッドで考え、ISF=50 ~ 200の膜で90%以上の高いSF₆回収率を達成するには連続二段膜分離プロセスを構成することが効果的であることを明らかにした。ISFが一桁大きい炭素中空系膜では一段の膜分離で1%濃度のSF₆をほぼ100%回収でき、所要エネルギーが約0.23kWh/molと見積もられ、前述の高分子膜を用いた連続二段プロセスでの0.28kWh/molと比較しても省エネルギーであり、高分離性膜の使用効果が現れた。ただし、必要膜面積が大きくコスト高となると予想されるため、高分子膜(ISF=200)と炭素膜

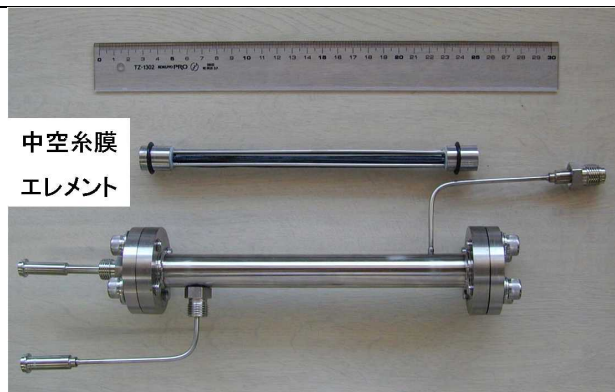


図1 炭素中空系膜のミニモジュール

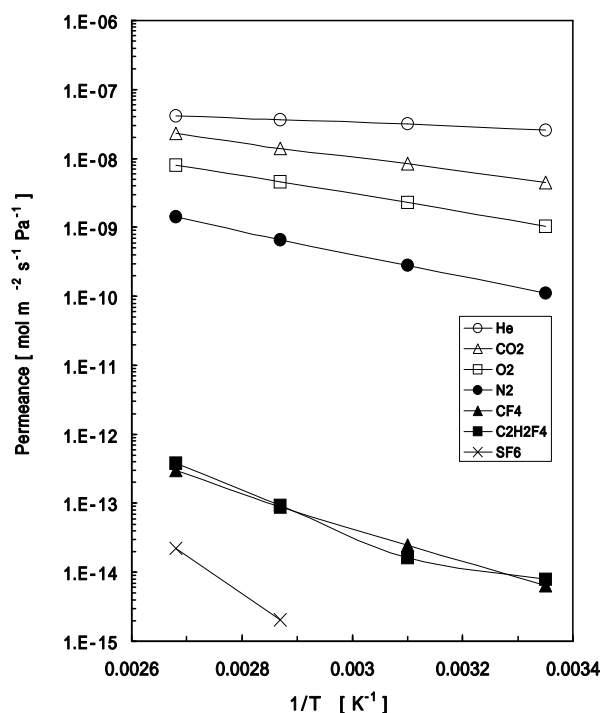


図2 炭素中空系膜ミニモジュールでのガスの透過性能

を単純に連結するプロセス(図3)を設計した。このプロセスにより炭素膜単独の場合と同様の所要エネルギーで同様の回収率(ほぼ100%)が達成できることを明らかにした。また、消費電力コストはSF₆の市販価格の1%以下であり、膜法でのSF₆回収は経済性が十分あることを表している。

(2) ハイドレートによるフッ素系地球温暖化物質の回収再生プロセスの開発

空気 - 各フッ素系地球温暖化物質間の分離特性データ

まず、HFC134a-N₂-水3成分系のH-Lw-V3相平衡条件を明らかにした。3相平衡条件の温度・圧力は装置の運転温度・圧力を決定する際の基礎となるものである。その結果を図4に示す。測定は温度275-285K、圧力0.1-2.7MPaの範囲で行った。図から明らかなように、HFC134a-N₂-水3成分系のH-Lw-V3相平衡線は、N₂-水2成分系の3相平衡線よりもHFC134a-水2成分系の3相平衡線の近くに位置する。このことは、HFC134aのハイドレート分離にとって非常な利点をもたらすものである。

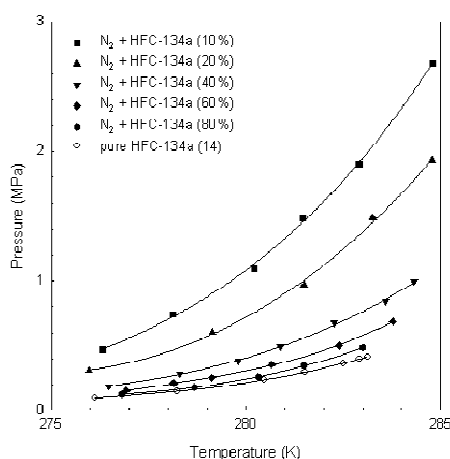


図4 装置の運転温度・圧力条件

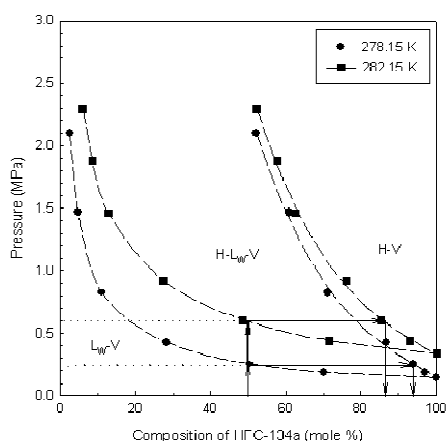


図5 分離特性データ

次に、HFC134a-N₂-水3成分系の分離特性データを取得した。その結果を図5に示す。本研究で使用した体系は3相(ハイドレート相、液相、気相)からなり、3成分(HFC134a、N₂、水)を含むので自由度は2である。したがって、体系の温度と圧力が定めれば、ハイドレート相と気相の組成は確定する。分離特性データの取得によりハイドレートの生成と分解の各段階におけるHFC134aのモル分率を推定することが可能となった。

ハイドレート晶析分離速度データ

HFC134a-N₂混合気体を用いて、分離槽内でのハイドレート晶析分離速度データを取得した。反応の初期においては、組成変化の速度は急速であるが、反応が進行するに従い、徐々に反応速度は低下し、約60分で平衡に達した。平衡に達するまで約60分を要するが、反応の80%以上は、反応開始後20~30分以内に終了しており、実際の作業の際には反応時間として、この程度の時間を見積もれば十分であろうと考えられる。また分離層内における反応速度モデルを込みたて、実験データからその速度定数の決定を行った。得られた反応速度式を次式に示す。

$$\frac{dn_i}{dt} = K_i A_i \ln \frac{p_i}{p_{eq}} \quad (1)$$

ハイドレート分離プロセスの設計手法の確立ならびに経済性評価

ハイドレート分離システムの概要を図6に示す。分離システムは混合気体を圧縮するためのコンプレッサー、反応槽を冷却するための冷却器、ハイドレートを分解しフッ素系地球温暖化物質を回収する分解槽等から構成される。本研究では、ハイドレート物性データからフッ素系地球温暖化物質の分子に関する特性データを求め、次にその分子データから、空気-フッ素系地球温暖化物質の分離特性を予測する一連の設計手法を開発した。その概要を図7に示す。

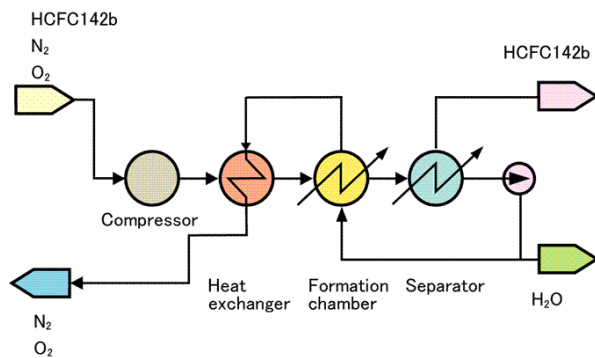


図6 フッ素系地球温暖化物質分離システム

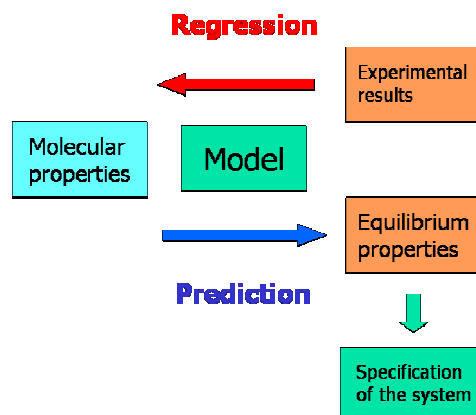


図7 分離システムの設計法

また、フッ素系地球温暖化物質としてHFC-134aおよびSF₆を取り上げ、これらのフッ素系地球温暖化物質処理プロセスの中で使用後の分離、回収プロセスに着目し、液化法とハイドレート法の2種類の分離技術の評価をエネルギー消費の面から行った。ハイドレートプロセスでは1kgのSF₆を分離するのに 0.108kWhの動力が必要であるのに対して、液化の場合0.128 kWhとなり、ハイドレート生成による分離の方がエネルギー的に有利となることが明らかとなった。

(3)低温プラズマによるフッ素系地球温暖化物質分解技術の開発

強誘電体充填型リアクタ(FPR)、無声放電型リアクタ(SDR)、沿面放電型リアクタ(SFR)、パルスコロナ型リアクタにより、HFC-32(CH₂F₂)、HFC-23(CHF₃)、HFC-134a、HFC-125(CHF₂CF₃)、PFC-14(CF₄)の分解実験を実施し、電圧波形や周波数などの電圧特性がフッ素系地球温暖化物質の分解反応性に与える影響と、気相酸素や共存水が反応に及ぼす影響について検討した。実用的には正弦波を用いればよく、周波数は電源特性に応じて50Hz～10kHzの範囲で変動させるのが望ましい。無触媒下で気相酸素や共存水は基質転化率を低下させるが、触媒存在下ではフッ素系地球温暖化物質の酸化分解を促進することがわかった。

表1の結果から、SDRに複合化したAlPO₄は窒素中でHFC-32の分解を促進し、MnO₂を添加した場合、低いリアクタ電力密度(RDE)領域では酸素濃度やMnO₂添加の効果は小さいが、REDの増大につれてHFC-32分解率が高くなることわかる。

表1 SDRによるHFC-32の分解率に及ぼす電源、酸素、触媒の効果

O ₂ (%)	Catalyst	Frequency (kHz)	Applied voltage (kV)	RED (kJ/L)	Conv. (mol%)
0	None	0.05 ^{a)}	11.08	0.32	0.9
0	AlPO ₄	0.05 ^{a)}	11.08	0.32	25
0	AlPO ₄	0.05 ^{b)}	8.40	0.074	6.2
0	AlPO ₄	5.0 ^{b)}	8.00	1.29	80
0	AlPO ₄	7.0 ^{b)}	8.00	1.50	88
0	AlPO ₄	9.0 ^{b)}	8.00	1.74	94
5	None	0.05 ^{a)}	10.92	0.33	2.8
5	MnO ₂	0.05 ^{a)}	10.92	0.33	42
5	None	0.05 ^{b)}	8.40	0.074	0.7
5	MnO ₂	0.05 ^{b)}	8.40	0.074	9.6
20	MnO ₂	0.05 ^{b)}	8.40	0.074	15
20	MnO ₂	5.0 ^{b)}	8.00	1.29	93
20	MnO ₂	10.0 ^{b)}	8.00	1.50	98

MnO₂ 6.60 g, AlPO₄ 2.43 g, 200 ppm HFC-32 in N₂, Q = 0.1 L/min. a) Neon transformer, b) high voltage amplifier 20/20C.

図8には、SFRと複合化した触媒の添加効果を示す。MnO₂とHQA-12(TiO₂-SiO₂)のいずれもが窒素中で触媒効果を示す。HQA-12は空気中におけるHFC-32の連続分解反応で6h触媒活性を維持することがわかった。

4. 考察

(1) 膜によるフッ素系地球温暖化物質の回収プロセスの開発

作製した6FDA-BAAFポリイミドの中空系膜で、N₂/PFCの分離性能が緻密膜での性能より低下する原因は膜表面の欠陥と考えられる。欠陥孔を通じた漏れの割合は、PFCのような高分子相の透過性が低いガス種において大きくなり、N₂との分離性が低下する原因となる。シリコンコーティングはその欠陥を埋める作用をし、分離性能を回復する。これらの現象は透過抵抗モデルで説明できた。

6FDA-BAAFポリイミドを前駆体とした焼成温度550 の炭素中空系膜から作製したミニモジュールで、各種のガス透過率は温度の上昇とともに増大する活性化拡散型の透過挙動を示した。これとは逆の温度依存性を示すKnudsen流や表面拡散流など、マイクロ孔で起こりうる流れの影響が見られないことから、炭素膜には膜欠陥がほとんどなく、またミニモジュール作製の上でも接着部等にガスリークが発生しない適切な作製ができたことを示している。ただし、希薄なPFCガスを高圧側に濃縮する今回の分離系では、濃縮されるPFCの濃度勾配によって逆混合が起こり、分離性が低下する。これを防ぐため、高圧側のガス流の線速を大きく保つモジュール構造に設計することが必要である。

プロセス設計計算の結果、高分離性の炭素膜を使用することにより、1%濃度のSF₆をほぼ100%回収することができ、温暖化ガスSF₆を微量でもリークしないような高度分離が要求されるときや、高分子膜分離器の一部を置き換えてシリーズ化し、より回収率を向上させたいときに有効であることが明らかになった。

(2) ハイドレートによるフッ素系地球温暖化物質の回収再生プロセスの開発

空気 - 各フッ素系地球温暖化物質間の分離特性データ、ならびに分離槽内でのハイドレート晶析分離速度データを取得し、それを基にハイドレート分離プロセスを設計する一連の手法の開発を行った。すなわち、まず、分離システムの運転条件図4から、与えられたフッ素系地球温暖化物質-空気混合物に対して、装置の温度圧力条件を定めるとともに図5から分離比を推算することができる。また、(1)式を用いて反応速度を計算して、フッ素系地球温暖化物質の処理量を求めることが可能である。このような簡便な図式的手法と同時に、各フッ素系地球温暖化物質の分子データを下に古典統計力学に基づいた平衡計算によりシステムの運転条件を定める一連の設計計算手法も確立し、その実用性を示した。

さらに、プロセスのエネルギー計算を実施し、深冷法を適用した場合とハイドレート法を適用した場合の結果を比較したところ、ハイドレートプロセスでは1kgのSF₆を分離するのに0.108kWhの動力が必要であるのに対して、深冷法の場合0.128kWhとなり、ハイドレート生成による分離法の方がエネルギー的に有利となることを明らかにした。

(3) 低温プラズマによるフッ素系地球温暖化物質分解技術の開発

異なる低温プラズマリアクタを用いたフッ素系地球温暖化物質の低温プラズマ分解において、電圧波形や周波数などの電圧特性がリアクタ電力消費量に及ぼす影響、気相酸素や共存水が基質転化率と副生成物分布に及ぼす影響、低温プラズマと触媒との相乗作用について検討した。リアクタの形態としては無声放電型や沿面放電型が望ましい。実用的には正弦波を用い、電源特性に応じて周波数を50Hz～5kHzの間で変動させるのが良い。無触媒存在下では、気相酸素や共存水により基質転化率が低下するものの、触媒存在下では基質転化率が向上するとともにCO₂収率が増加した。

無声放電型リアクタや沿面放電型リアクタと触媒との複合化では、MnO₂、TiO₂-SiO₂、AlPO₄が触媒効果を示した。MnO₂はリアクタ内に生成したオゾン分解することにより酸素原子様の活性酸素種を高濃度に発生させるため、酸素存

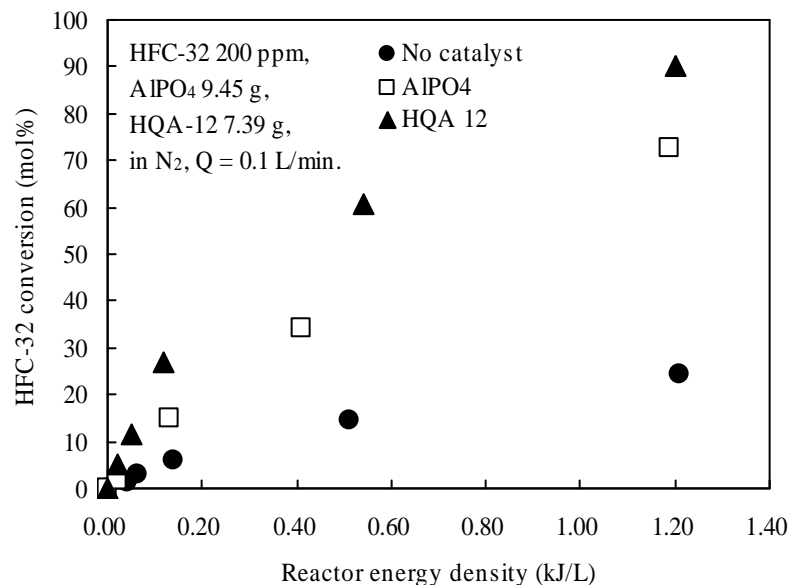


図 8 SFR による HFC-32 分解における触媒効果

在下でのみ触媒効果を示す。TiO₂-SiO₂は窒素中で触媒活性を速やかに失うが、空气中で触媒活性を持続させることから、プラズマ発光により活性化される光触媒として作用し、プラズマとの相乗作用によりフッ素系地球温暖化物質の酸化分解を促進するものと考えられる。一方、AlPO₄は窒素中で高い触媒活性を示すことから、フッ素系地球温暖化物質のC-F結合を弱めることにより、その分解を促進したものと考えられる。この作用は活性酸素種が存在しない条件下でも発現することから、酸素濃度が低いリアクタ運転条件でも触媒効果が期待できる。

本研究により、触媒とプラズマを複合することで、フッ素系地球温暖化物質の分解におけるエネルギー効率を3～4倍向上させることができた。上記3触媒の化学的な作用機能は異なるため、MnO₂、TiO₂-SiO₂、AlPO₄からなる三元触媒と低温プラズマとの複合化により、リアクタのエネルギー効率をさらに向上させることが可能となり、実用的な分解システムが構築されるものと考えられる。