

## フッ素系地球温暖化物質の回収・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

励起化学研究グループ

環境流体工学研究グループ

膜分離プロセス研究グループ

二村 森、永長久寛

清野文雄、山崎章弘

原谷賢治、藤原一郎、須田洋幸、溝口敬信

平成14～16年度合計予算額 124,980千円

(うち、平成16年度当初予算額 37,700千円)

〔要旨〕 分離膜、ハイドレート、低温プラズマを利用したフッ素系地球温暖化物質の回収・分解技術を確立するための研究を実施し、以下の成果が得られた。

6FDA-BAAFポリイミドから作成した非対称中空糸膜によるガスの透過・分離性能を評価し、分離性能に及ぼす膜構造の影響や、高い回収率を達成するには連続二段分離プロセスに膜装置を構成する必要があることなどを明らかにした。6FDA-BAAFポリイミド非対称中空糸膜を真空下、温度500～550℃で焼成して作製した炭素中空糸膜ミニモジュールはフッ素系ガスに対して高い分離係数を示し、N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>系では60,000以上であった。炭素膜による一段分離と地下水温度での冷却・液化プロセスで、1%濃度のSF<sub>6</sub>をほぼ100%回収する場合の所要エネルギーは約0.23kWh/molと見積もられた。モジュール軸方向の混合拡散の影響を低減するテストモジュールは94% N<sub>2</sub>-6%SF<sub>6</sub>の供給ガスから濃度99%のSF<sub>6</sub>を回収率85%以上で回収できた。

HFC-134a(CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>)-N<sub>2</sub>混合気体を用いて、混合気体からのハイドレート生成に関する基礎データを取得した。次いで、分離システムを設計する一連の手法を開発し、分離槽内における反応速度式を誘導した。さらに、連続槽型の分離総合試験装置による分離試験を行い、ハイドレートを用いたフッ素系地球温暖化物質の分離技術を実証するとともに、実際の条件での装置設計や運転のために必要なデータを取得した。また、分離システムの経済性評価を実施した。平衡物性の計算による予測結果から、実用的に十分な精度でシステムの設計が可能であることを明らかにした。システムの経済性評価では、SF<sub>6</sub>等の分離においてハイドレート分離技術が深冷法よりも優位にあることを示した。

種々のHFC類のプラズマ分解実験を実施し、電圧特性、酸素分圧、共存水がフッ素系地球温暖化物質の分解反応性に与える影響について検討した。実用的には通常の正弦波交流電圧を用い、リアクタ特性に応じた周波数を選定する必要があることがわかった。バリア放電型リアクタにMnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>、AlPO<sub>4</sub>を複合化するとフッ素系地球温暖化物質の分解を促進することができた。MnO<sub>2</sub>によるオゾン分解で高濃度に生成した酸素原子がHFC類の酸化分解を促進したものと考えられる。また、プラズマ発光により活性化されたTiO<sub>2</sub>上に生成した酸素活性種もHFC類の酸化分解を促進する。AlPO<sub>4</sub>は低温プラズマ中で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。低温プラズマリアクタと触媒の複合化によりエネルギー効率が改善されることがわかった。

〔キーワード〕 フッ素系地球温暖化物質、膜、ハイドレート、低温プラズマ、分離・回収

## 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

### 1. はじめに

PFC(Perfluorocarbon)や SF<sub>6</sub>そして HFC(Hydrofluorocarbon)などのフッ素系ガスは半導体産業や電気事業で必要不可欠なガスとして使用されている。特に、先進国間で成長を続ける半導体産業のデバイス製造プロセスからの排出量は年々増加している。これらは二酸化炭素やメタンに比べて排出量こそ少ないものの温暖化係数がけた違いに高いために、1997年12月に京都で開催された気象変動に関する国際連合枠組条約第3回締約国際会議(COP3)において排出削減対象に組み込まれた。この状況を受けて、世界半導体会議ではフッ素系ガスの排出量を2010年までに1995年の90%以下に削減することを目標に掲げている。その方策として現状で採られつつある一つの方法が除害処理であり、高温での熱分解法が代表的である。しかし、半導体産業から排出されるガスは、通常は窒素中に1%以下の低濃度のフッ素系ガスを含む排ガスであり、この分解には大きなエネルギーを必要とする問題がある。もう一つ進行中の方策は排出削減の対象外である代替ガスの使用であり、NF<sub>3</sub>の使用が増えつつある。しかし、規制対象外の NF<sub>3</sub>も温暖化係数が高いため未処理のままの排出は望ましくなく、分解処理が必要である。他方、これらガスが蛍石を原料として電気分解で造られることを考えたとき、資源とエネルギーの再利用の観点からフッ素系ガスの回収・再利用の検討も重要な課題である。したがって、フッ素系ガスの効率の良い分離・濃縮法がこれら方策の高効率化を達成するキーテクノロジーとなる。

一般的に知られている深冷法、吸着法、膜法などのガス分離技術が、フッ素系ガスの回収に適応できるか検討されている<sup>1)</sup>。深冷法はガスの沸点(液化点)温度の違いを利用してガスを低温で液化して分離する方法である。フッ素系ガスの液化では超低温にする必要があるため、希薄なフッ素系ガスを回収する目的で効率的に運転することは困難である。吸着法はガスの種類による吸着材への吸着量の違いを利用してガスを分離する方法で、今のところ PFC、特に CF<sub>4</sub>の分離に有効な吸着材を見いだすことができず、この方法もまた現状ではフッ素系ガスの効率的な分離法とは成り難い。膜法は、ガスの種類によって膜透過速度が異なることを利用して透過分と未透過分に分離する方法で、N<sub>2</sub>よりも分子径の大きなフッ素系ガスは未透過分として濃縮することができる。現在、水素分離用や空気分離用に用いられている膜は、ポリスルホンやポリイミドなどガラス状高分子素材の膜であり、フッ素系ガスの分離用としても可能性が試験されている。その試験運転の結果によれば、二～三段での循環流型プロセスを設計すればフッ素系ガスを高率で回収することが可能である<sup>1,2)</sup>。ただし、分離のために消費するエネルギーは少なくない。その低減のためにはフッ素系ガスの分離に最適化した膜材料の設計とその分離膜化の研究が必要である。また、半導体工場から排出される PFC ガスは濃度が1%以下と希薄である。これを高濃度に分離・濃縮する膜技術は従来の膜によるガス分離技術から大きく離れており、希薄濃度の PFC 分離に適した膜モジュール構造や膜プロセス形態の新たな設計研究が必要である。

### 2. 研究目的

上記のような背景から、半導体製造業での CVD(化学蒸着)ガスやエッチングガスに含まれる PFC や SF<sub>6</sub>等を簡便かつ高効率に回収することを目的として、高分子膜や炭素膜を中心に新たな膜の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これらガスの分離に最適な膜を開

発する。また、開発した膜をモジュール化して膜モジュールでの分離性能を評価し、モジュール構造の最適な設計に資する。さらに、膜分離法を中心にした PFC や SF<sub>6</sub>等を高効率に回収するプロセスを設計することを目的とする。

新たな膜の開発および膜モジュールの設計に関しては、最初にフッ素系ガス分離に適した分離膜の作製を目的として、N<sub>2</sub>透過性が高く N<sub>2</sub>/PFC の高い分離性が期待できるフッ素化ポリイミド膜の作製法の検討を行う。続いて、高分離性の膜を作製する目的で、分子ふるい炭素膜の作製を検討する。さらに、濃度が希薄な PFC ガスを効率よく濃縮できるモジュール構造を設計する。そして、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、SF<sub>6</sub>の回収を例にして行う。

### 3. 研究方法

#### (1)新規な PFC ガス分離膜の製作

フッ素系ガスの効率的な分離・濃縮に適した膜素材の探索を目的として、数種の高分子素材のガス透過性能と分離性能を評価した。試験用には、市販のポリマーの中からゴム状高分子としてポリジメチルシロキサン(PDMS)(通称シリコンゴム)とガラス状高分子としてポリフェニレンオキシド(PPO)を選んだ。また、N<sub>2</sub>の高透過性と N<sub>2</sub>/PFC の高い分離性が期待できそうな6FDA系のポリイミド2種を選んだ。それは2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride(6FDA)と2,2-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane(BAAF)から化学イミド化反応で合成した6FDA-BAAFと、同じく6FDAと2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylenediamine(TMPD)から合成した6FDA-TMPDである。化学構造を図1-1に示した。これら4種のポリマーをそれぞれ溶剤に溶解し、ガラスシャーレ内でキャストして、溶剤を蒸発・乾燥させて均質なフィルムを作製し、ガス透過用試験サンプルとした。

また、フッ素系ガス分離膜素材として有望と思える6FDA-BAAFで、実用型分離膜の形状である非対称構造中空系膜の作製を試みた。その製膜液組成などの諸条件と製膜工程を図1-2に示した。中空系膜の作製は溶媒キャストによる相転換法を用いた。すなわち、ノズルから押し出しで紡糸した後の数秒間に溶媒を一部蒸発させた後に、冷水に浸漬して溶剤を抽出し、凝固させることで非対称構造を中空系膜内部に形成した。膜は乾燥の後にガス透過測定用のエレメントに成形した。一連のガス透過速度を測定後に、膜欠陥の影響を検討する目的で膜エレメントにシリコンコーティング処理を加えた。

さらに、N<sub>2</sub>/PFCの分離性能の向上策として、分子ふるい炭素膜の作製を検討した。上記手法で作製した6FDA-BAAFポリイミドの非対称構造中空系膜やPPOを前駆体として、真空下で焼

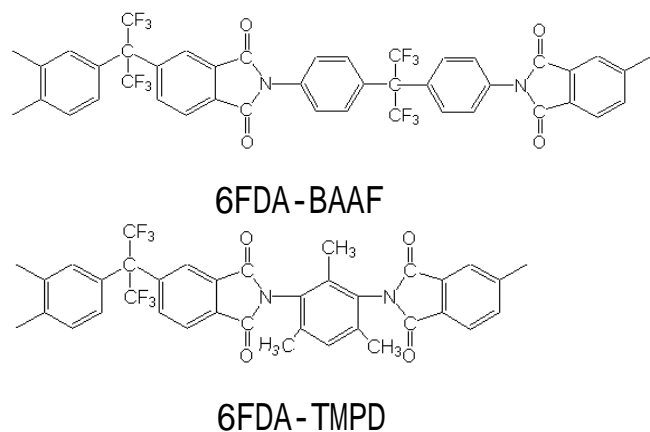


図 1-1 試作・試験した 6FDA 系ポリイミド

成することにより中空糸状の炭化膜を作成した。焼成温度は 500 ~ 550 で行った。また、この中空糸炭素膜の実用を想定し、モジュール化の試作を行った。さらに、膜の性能を損なうことなくモジュール化するために、モジュール構造の検討とその設計式の構築を検討した。

膜の各種ガス透過速度は、定容積圧力増加法、すなわち透過セル下流部の一定体積容器中へ透過ガスが蓄積することに伴う圧力上昇速度を測定して算出した。測定結果は式(1-1)で表される透過係数(Permeability: $P$ )または透過率(Permeance: $P/l$ )で表示した。

$$Q = \frac{P}{l} S (p_h - p_l) \quad (1-1)$$

ここで、 $Q$  は単位時間での透過量、 $p_h$ 、 $p_l$  は高圧側、低圧側の圧力、 $S$  は膜面積、 $l$  は有効膜厚みである。A/B 成分の透過係数または透過率の比を理想分離係数(Ideal separation factor : ISF)と呼ぶ。

## (2) プロセス設計計算

SF<sub>6</sub>蒸気含有の窒素ガスをモデルガスとし、分離膜を用いた効率的なガス分離・回収システムの開発を目的として、省エネルギーなガス分離プロセスについて運転に要する消費エネルギーや回収効率等の計算を通して検討した。膜分離プロセスの性能は用いる膜の透過・分離性能だけでなく、プロセスの構成形態(例えば膜モジュールの組み合わせ方やリサイクルフローパスの与え方)にも大きく影響される<sup>2)</sup>。また、分離対象とする物質に応じてその仕様、操作条件の決定を行わねばならない。モデルガスとした SF<sub>6</sub>は常圧では冷却しても凝縮しない性質があるので、液化回収するためには SF<sub>6</sub>濃縮ガスを加圧状態にする過程が必要である。

そこでプロセス計算には共通する前提条件として、原料ガス(1atm、30 °C、SF<sub>6</sub>:0.1 ~ 10mol%、流量 1 mol/sec)を膜分離の前段で 10atm に昇圧し、透過推進力として透過側大気圧との差を利用すること、膜分離操作温度は 30 °C、膜モジュール内のガス流れはクロスフロー(図 1-3)、液化操作には濃縮ガスをさらに 40atm まで圧縮したのち地下水温 (15 °C) で冷却したが、その冷却の消費エネルギーは無視できるとした。そのうえで、所定の原料濃度と ISF において、膜モジュールでのカット値(膜透過ガス分配比)を変化させることにより SF<sub>6</sub> 回収率、所要エネルギー、エネルギー原単位、所要膜面積等の計算を行なった。

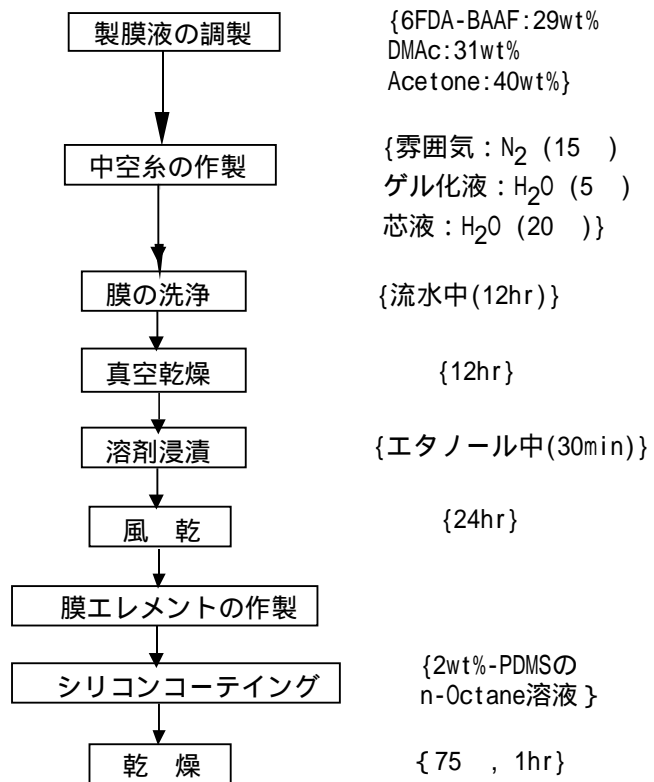
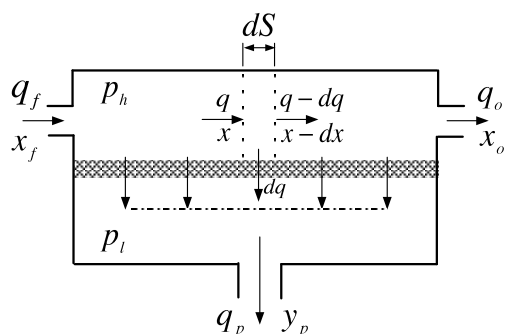


図 1 - 2 6FDA-BAAF ポリイミド中空糸膜の作製工程

$$-dq = \frac{P_A p_h}{\delta} dS \left[ x - P_r y + \frac{1}{\alpha^*} \{1 - x - P_r(1 - y)\} \right] \quad (1-2)$$

$$-q dx = \frac{P_A p_h}{\delta} dS (x - P_r y) + x dq \quad (1-3)$$



$x, y$ : mole fraction of  $N_2$  in the high- and low-pressure stream  
 $P_r$ : pressure ratio ( $p_l/p_h$ )  
 $q_f$ : feed flow rate  
 $P_A$ : permeability of component A  
 $P_B$ : permeability of component B  
 $\alpha^*$ : ideal separation factor ( $P_A/P_B$ )  
 $S$ : membrane area  
 $\delta$ : membrane thickness

図 1 - 3 膜モジュール内のガス流れ (クロスフローモデル)

まず本研究では、理想分離係数 ISF が 50 ~ 200 ( $N_2/SF_6$ ) のポリイミド膜、炭素膜のような  $SF_6$  排除型 (窒素透過型) 膜の使用を想定し、膜分離装置による単純な一段分離プロセス (図 1-4) と、2 個の膜分離装置を直列につなぎ、後段の透過流を入口にリサイクルする循環流型の連続二段分離プロセス (図 1-5) の二種のプロセスを設計し、原料濃度、膜透過性能、膜透過ガス分配量などを変化させ、各プロセスの分離性能を計算した。

次に、低濃度の原料ガス ( $SF_6$ : 1 ~ 0.1%) からの回収を目的として、膜には同じく  $SF_6$  排除型の市販高分子膜 (市販膜)、本研究で試作した高透過性高分子膜 (高速高分子膜) および高分離性炭素膜 (炭素膜) の 3 種を想定して分離・回収プロセスの検討を行った。計算に用いた膜の諸パラメータを表 1-1 に示す。膜性能は実測データでコストは推定値である。検討したプロセスフローを図 1-6 と 1-7 に示す。図 1-6 は一段の膜分離の後の気液分離器トップからのパージガスを膜分離の入り口に循環するプロセスで、単純な一段分離プロセス (図 1-4) より高い回収率がねらえる。図 1-7 は高透過性高分子膜と高分離性炭素膜を直列に連結する 2 段膜分離で、ここでも後につながる気液分離器トップからの排出ガスを一段目膜分離の入り口に循環するプロセスである。

表 1-1 3 種類の  $SF_6$  排除型膜の性能とコスト

	市販膜	高速高分子膜	炭素膜
<b>permeance</b> [mol/m <sup>2</sup> .s.Pa]	3.00E-09	1.00E-08	3.00E-09
<b>ISF</b> ( $N_2/SF_6$ ) [-]	50	200	25,000
<b>cost</b> [Yen/m <sup>2</sup> ]	10,000	20,000	50,000

(ISF: ideal separation factor)

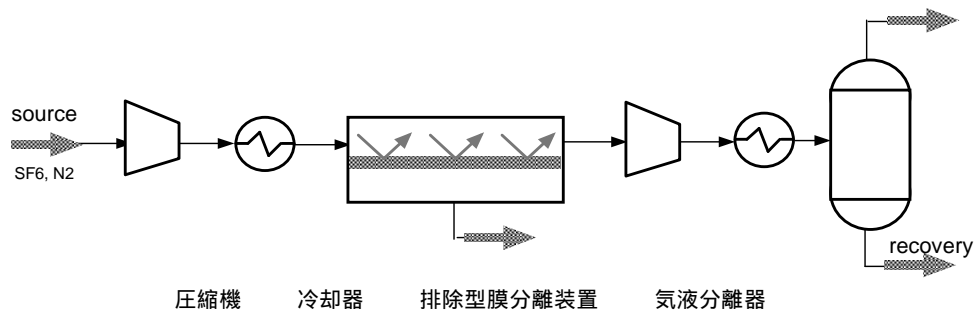


図 1-4 SF<sub>6</sub> 排除型膜による一段分離プロセス

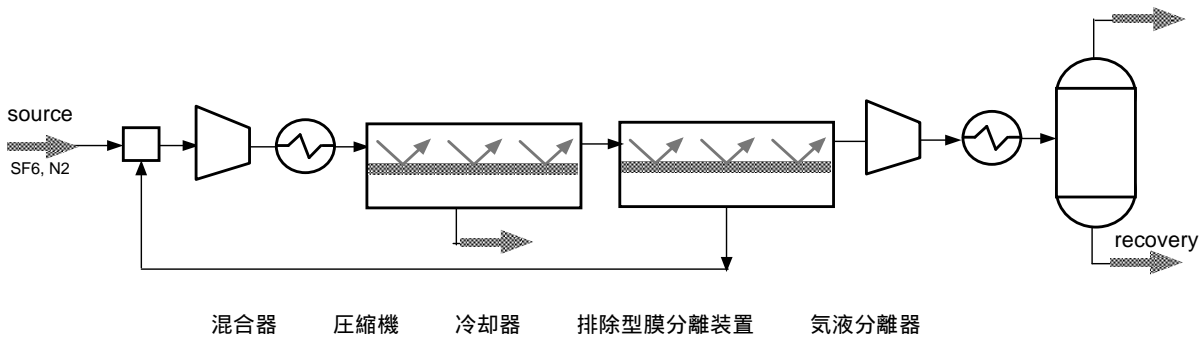


図 1-5 SF<sub>6</sub> 排除型膜による連続二段分離プロセス

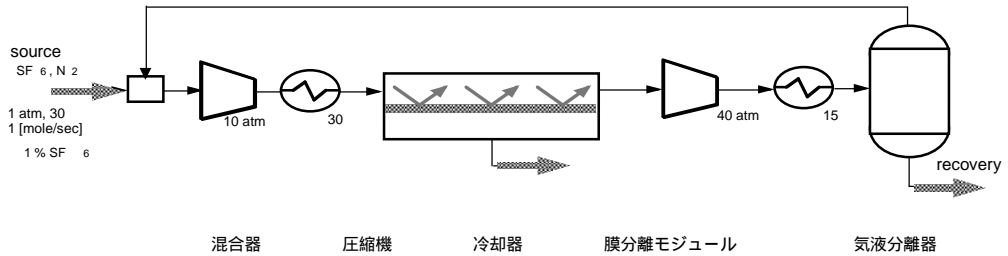


図 1-6 SF<sub>6</sub> 排除型膜を用いた分離回収プロセス

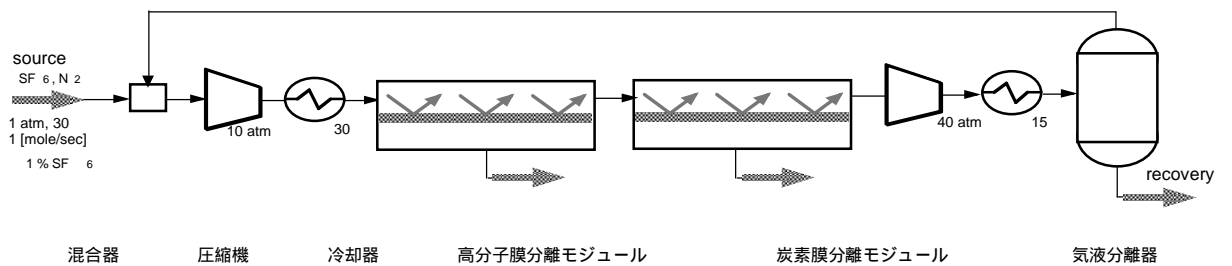


図 1-7 高分子膜および炭素膜によるシリーズ型分離膜装置を用いた SF<sub>6</sub> 分離回収プロセス

#### 4. 結果・考察

##### (1) 新規な PFC ガス分離膜の製作

### 代表的高分子の透過特性

ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリフェニレンオキド(PPO)、6FDA-BAAF ポリイミド、そして6FDA-TMPD ポリイミドの緻密フィルムでの各種ガスの透過係数を測定した。50での測定結果を図1-8に示す。N<sub>2</sub>とCF<sub>4</sub>に着目すると、PDMSでも透過係数はN<sub>2</sub>>CF<sub>4</sub>の順であった。一般の有機蒸気はPDMSへの溶解性が大きいためにN<sub>2</sub>よりかなり大きい透過性を示すが、PFCの場合は異なった。PFC分離では、ガスの膜への溶解選択性を利用するゴム状高分子膜はあまり期待できないことが明らかになった。ガラス状高分子である他の3種はN<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>の分離性に優れ、理想分離係数が数100以上を示した。PPOはガラス状高分子の中ではN<sub>2</sub>透過性に優れる素材であるが、6FDAポリイミドはそれを上回る透過性を示した。6FDAポリイミドはPFC分離性に優れ、かつ高N<sub>2</sub>透過性の膜素材として有望である。

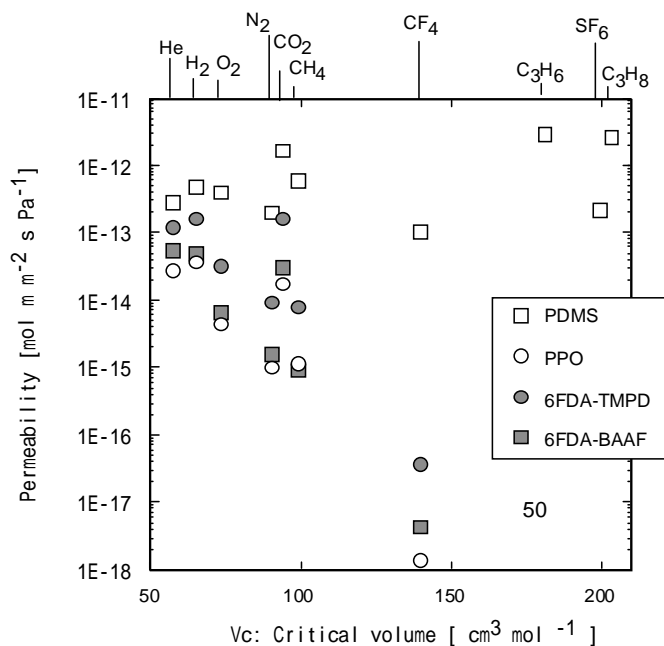


図 1-8 汎用高分子と 6FDA ポリイミドのガス透過性

### 含フッ素ポリイミド中空糸膜

6FDA-BAAF ポリイミドから実用型分離膜の形状である非対称中空糸膜の作製を試みた。その断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1-9に示した。膜は外径が約700ミクロン、厚みが約50ミクロンの中空糸で外表面に緻密層があり、内径側にフィンガーライクボイドが形成されている。

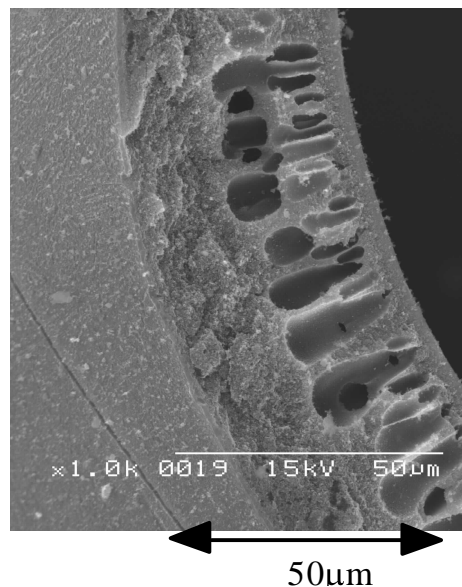


図 1-9 6FDA - BAAF ポリイミド中空糸膜の断面 SEM 写真

この中空糸膜のガス選択透過性を緻密フィルムでの分離性との比較で図1-10に示した。透過性がN<sub>2</sub>より大きなガス種は図の対角線上に位置し、緻密フィルムでの分離性とほぼ同じであった。しかし、N<sub>2</sub>より分子径が大きく、透過性が低いガスでは中空糸膜での分離性がかなり低下した。膜表面にわずかな欠陥がある場合、高分子相を透過しにくいガスほどその影響を受けて透過率が上昇することが推察される。そこでPDMSをコーティングすることにより膜欠陥の影響を低減する試みを行った。結果は図1-10から明らか

なように、分子径の大きなガス種でも緻密フィルムの分離性に近づき、例えば25 での  $N_2/CF_4$  の理想分離係数は250であった。PFC のように元来の透過性が低いガスではわずかな膜欠陥の影響が大きく現れ、分離性を大きく低減することが明らかになった。そしてPDMS のコーティング処理が分離性の回復に有効であることが分かった。

PDMS コーティング中空系膜のガス透過率および  $N_2$  基準の理想分離係数の温度依存性を非コーティング膜との比較で図1-11に示した。 $N_2$  の透過率は市販の膜より一桁近く大きく、また室温付近での理想分離係数は  $N_2/CF_4$  で約250、 $N_2/SF_6$  で約400と分離性能にも優れる膜である。

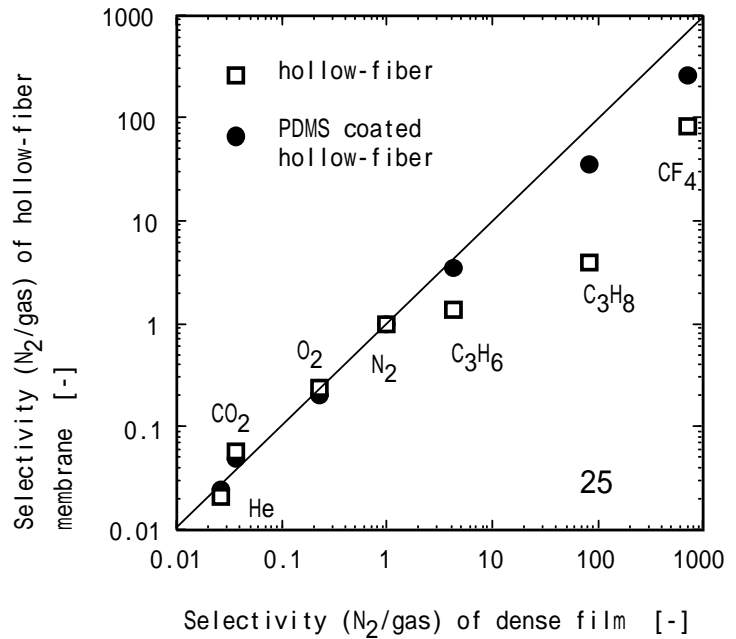


図 1-10 6FDA - BAAF 中空系膜の選択透過性

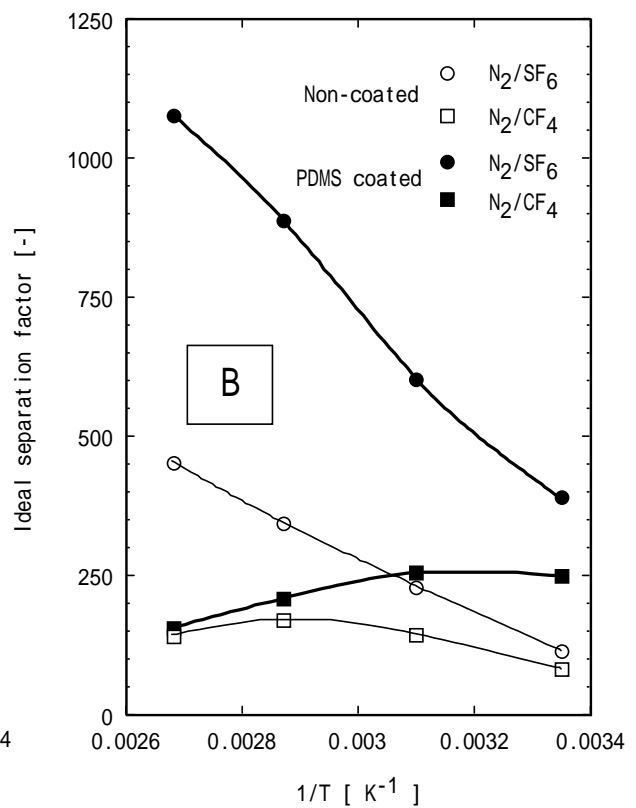
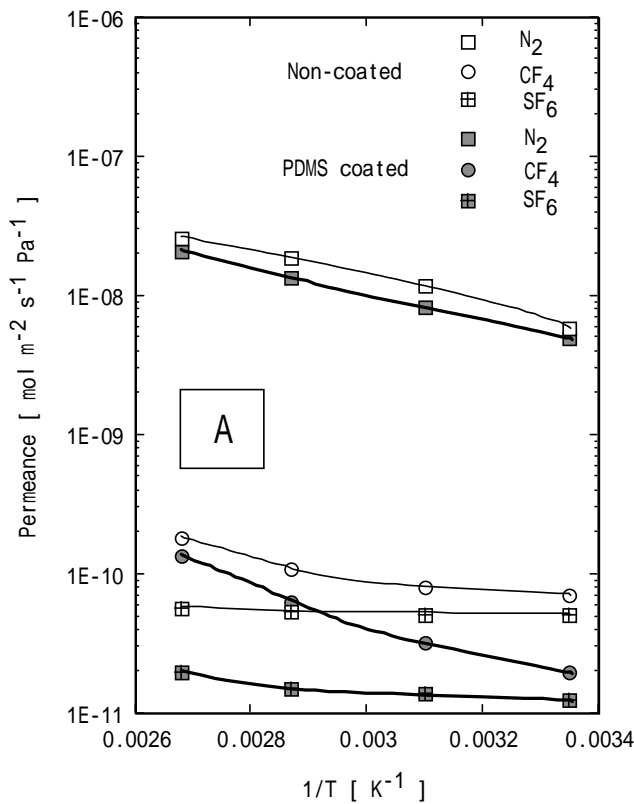


図 1-11 6FDA-BAAF 中空系膜のガス透過性能(A)と理想分離係数(B)



### 分子ふるい炭素膜

6FDA-BAAF ポリイミドの中空糸膜を作成し、乾燥した後に真空電気炉内で500～550℃で焼成することにより炭素中空糸膜を作製した。得られた炭素膜は $N_2$ 透過率が $5 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ で、分離係数が $N_2/CF_4 > 1000$ 、 $N_2/SF_6 > 5000$ と非常に大きな値の膜であった。焼成温度が低い500℃の方が大きな透過率を示し、分離係数が少し劣る傾向にあった。

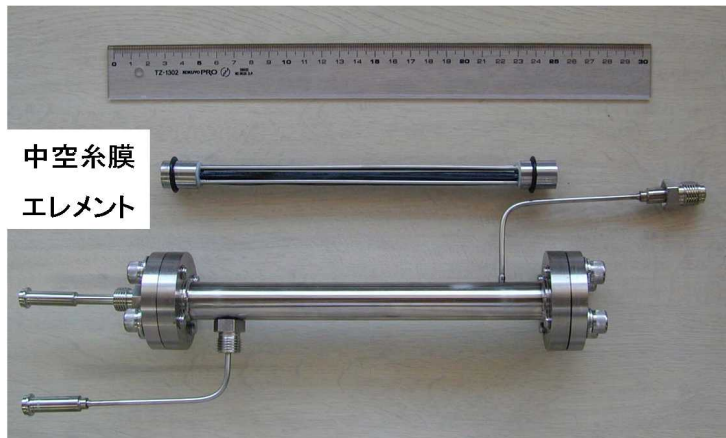


図 1-12 分子ふるい炭素中空糸膜のミニモジュール

この優れた分離係数を損なうことなくモジュール化するために、接着剤の選別と接着法の検討を行い、図1-12に示すようなミニモジュールの試作を行った。このミニモジュールは外径0.53mmの炭素中空糸膜の50～100本を2本のロッドで連結した金属短管に接着剤で固定したエレメントを収納している。焼成温度550℃の炭素中空糸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1-13のAに、 $N_2$ とフッ素系ガスの理想分離係数をBにそれぞれ示した。各種ガスは温度の上昇とともに透過率が増大する活性化拡散型の透過挙動を示し、これとは逆の温度依存性を示す Knudsen 流や表面拡散流など、膜欠陥部で起こりうる流

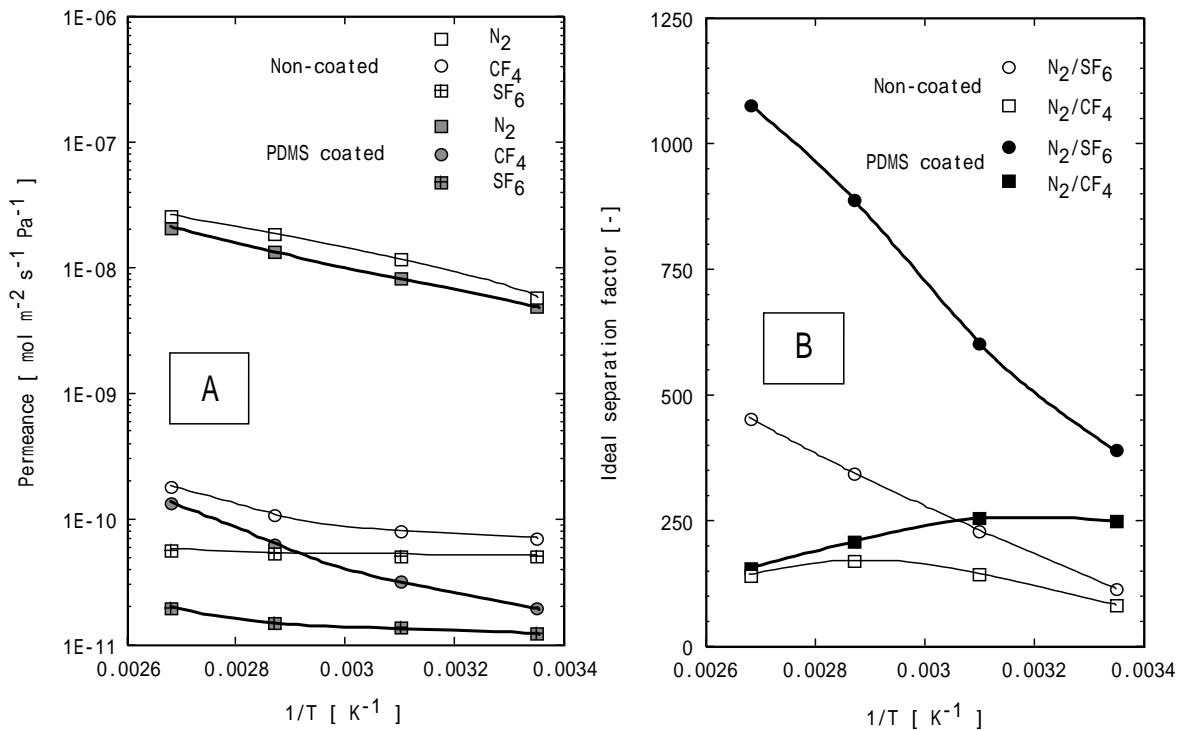


図 1 - 13 6FDA-BAAF 中空糸膜のガス透過性能(A)と理想分離係数(B)

れがほとんど無いことが分かった。このミニモジュールでの理想分離係数は100 で N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>が約60,000 N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>と N<sub>2</sub>/ HFC-134a が約4,000で、温度が低下するほど増大する傾向が見られた。焼成温度500 の炭素中空糸膜からのミニモジュール作製も行った。測定初期の透過率は550 膜に比較して10倍以上大きいのが、短時間で減少する傾向があった。

安定な性能を維持し、大きなN<sub>2</sub>透過速度と大きなN<sub>2</sub>/PFCの分離係数が両立する炭素膜の作製を目指して、前駆体高分子の種類を変えたり、金属ナノ粒子を分散した炭素膜作りを試みた。カプトン型ポリイミドにフェロセンを混合して焼成したFe含有炭素膜では分離性は向上するものの透過性が減少した。数種類のPPOの変性体を作製し、その炭化膜のガス透過特性を調べた。トリメチルシリル基を付加したPPOを前駆体とした炭素膜が透過速度が大きく、分離性にも優れていた。この炭素膜が実用型のモジュール化に有望である。

### PFC分離に最適なモジュール構造設計

CF<sub>4</sub>や SF<sub>6</sub>などの PFC ガスの濃縮に適用できる膜プロセスの開発をめざして、効率的に働く分離膜の作製を行ってきた。作製した6FDA-BAAF ポリイミドの中空糸膜、あるいは分子ふるい炭素膜は N<sub>2</sub>/PFC の分離係数が大きく、実用に十分な性能を持つ膜が作製できた。これらの膜の性能を損なうことなくモジュール化するために、モジュール構造の検討とその設計式の構築を検討した。テスト用として外径390、内径260ミクロン、有効長さ15cm、本数150からなるポリイミド中空糸膜を内径1.58cm のチューブ状容器に収納したモジュールを作製した。最初に中空糸膜外径側を高圧にして94%N<sub>2</sub>-6%SF<sub>6</sub>の混合ガスで分離実験を行った。ステージカット(透過流/供給流の流量比)が大きくなるに従い、膜の性能が十分に発揮されず、分離性能が低下する結果となった。高ステージカットでの運転では膜面でのガス流速が著しく減少するために、モジュール軸方向の濃度分布に起因する混合拡散により分離性能が低下するものと推測した。そこで、中空糸膜の内径側を高圧側にする事で供給ガスの流路断面積を約1/10にし、高ステージカットでの運転での流速低下の緩和を図ることにした。同じ運転条件での分離実験結果を図1-14に示した。高ステージカットでも効率よく分離でき、94%N<sub>2</sub>-6%SF<sub>6</sub>の供給ガスから濃度99%の SF<sub>6</sub>が回収率85%以上で回収できた。

これら実験値を再現するためにモジュール軸方向の混合拡散の影響を考慮した設計式を構築した。図1-15に示す模式図は透過成分 N<sub>2</sub> に関しての濃度分布と流れおよび拡散による物質移動を表している。これらと膜透過式を組み合わせると基礎方程式として式1-4および1-5が得られる。式中の Pm(混合係数)が新たなパラメータで、式1-6の定義から分かるように供給流の線速と拡散係数や透過速度のバランスによって変化する。解法のプログラミングを行い、シミュレーションをおこなった。

$$-\frac{d(xq)}{dS} + \frac{1}{Pm} \frac{d^2x}{dS^2} = x - P_r y \quad (1-4)$$

$$-\frac{d[(1-x)q]}{dS} - \frac{1}{Pm} \frac{d^2(1-x)}{dS^2} = \frac{1}{\alpha^*} [1-x - P_r(1-y)] \quad (1-5)$$

$$Pm = \frac{q_f^2 l}{ND_1 A_1 C_1 2\pi P_A p_h} = \frac{Pe_L q_f l}{SP_A p_h}, \quad S = N2\pi rZ, \quad Pe_L = \frac{U_f Z}{D_1} \quad (1-6)$$

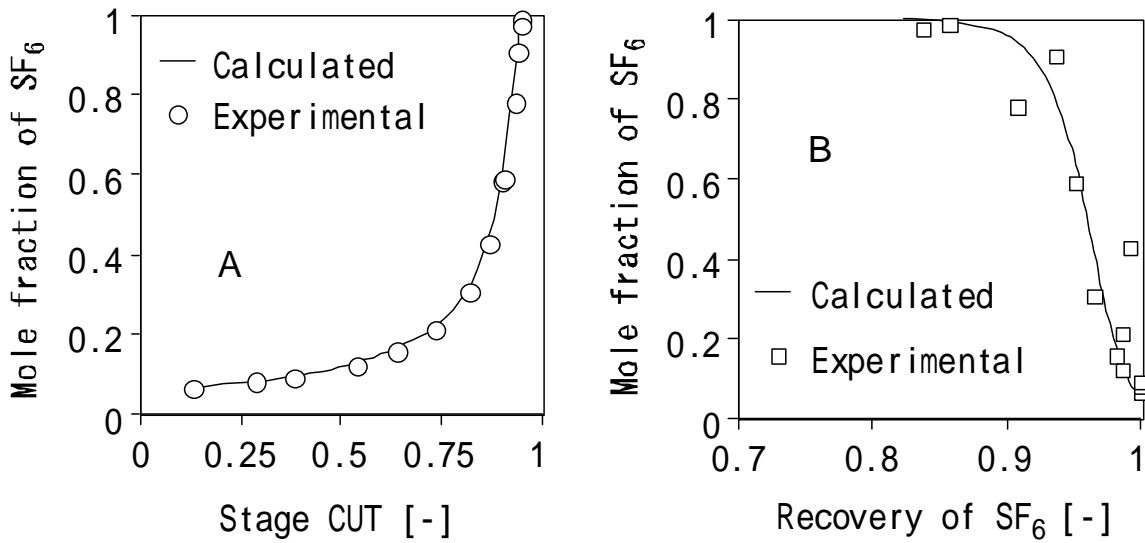


図 1-14 A : ステージカットと回収流における SF<sub>6</sub> 濃度の関係、 B : 回収率と回収流における SF<sub>6</sub> 濃度の関係、膜の N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> の分離係数 = 76

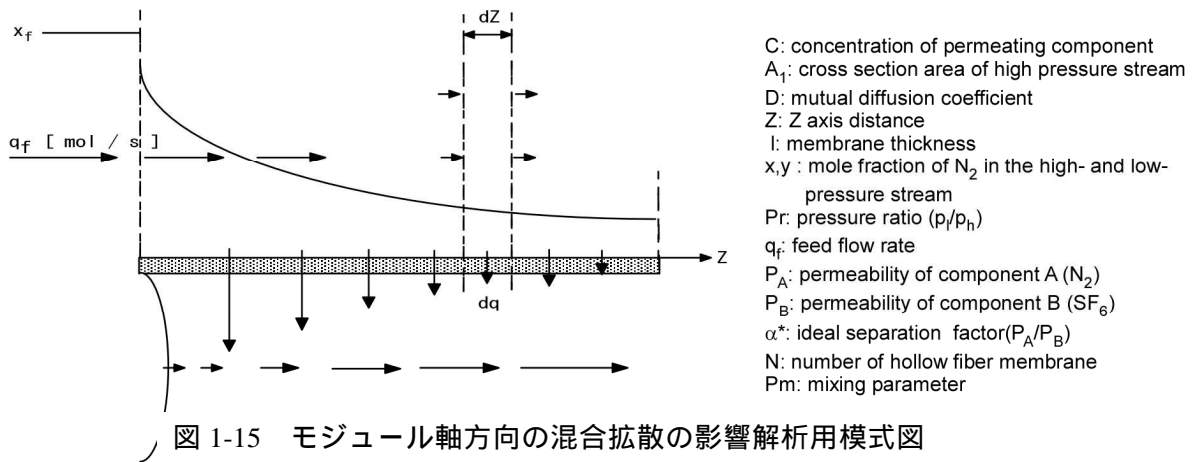


図 1-15 モジュール軸方向の混合拡散の影響解析用模式図

そのシミュレーション結果を図1-14に実線で表した。実験結果との一致は良好であり、この手法を用いて各種の運転条件でのシミュレーションが可能であることが明らかになった。

テストモジュールに用いた膜は N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> の分離係数が76と本研究で開発してきた6FDA-BAAF ポリイミドの中空糸膜、あるいは分子ふるい炭素膜の分離係数(200~数万)よりかなり低いものであった。高分離係数の膜によるモジュールでは高濃度でさらに高回収率が可能であることがシミュレーションにより明らかになった。

(2)プロセス設計計算

シリコンをコートした6FDA-BAAFポリイミド中空系膜の25 での N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>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。市販膜での理想分離係数(ISF)が N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>系で50程度であることから、現状膜および開発途上膜の ISF として50と200を設定し、図1-4の一段分離プロセス、および図1-5の連続二段分離プロセスの検討を行った。一段分離プロセスでは所要動力と回収率の間に最大値が存在し、その最大回収率とエネルギー原単位は、ISF =200 のとき、原料濃度10%で88.9%(0.025 kWh/mol.SF<sub>6</sub>) から原料濃度0.1%で

86.2%(同2.6)の間で変化する。ISF =50では同じく79.5%(同0.028)から71.2%(同3.2)の間で変化した。また、このプロセスでは ISF 値に関わらず回収率に上限(約93%)が存在した。一段分離で SF<sub>6</sub>を90%回収するために必要な ISF 値は、原料濃度10%で280(0.0245 kWh/mol)、原料濃度0.1%で470(同2.53)が必要であることが明らかになった(図1-16)。したがって、一段プロセスでは、現在の市販膜の ISF=50では高率の回収が困難であること、原料濃度が0.1%より希薄になれば ISF=200~500の開発途上の膜でも高率な回収が困難であることが明らかになった。

より高い回収率が期待できる連続二段分離プロセスでは、所定の原料濃度において第一段のカット値を固定したときは回収率を最大にする第二段のカット値が存在すること、さらに、回収率を最大にする最適なカット値の組合せがあることがわかった。その最大回収率は ISF=200のとき、原料濃度 10%で 99.1%(0.033 kWh/mol.SF<sub>6</sub>)、原料濃度1%で98.4%(同0.284)であり、ISF=50のとき、原料濃度10%

で96.4%(同0.041)、原料濃度1%で95%(同0.337)であった(表1-2)。一段分離プロセスにおける同等なエネルギー原単位での回収率を比較すると連続二段分離方式の優位性がわかる。また、ISF

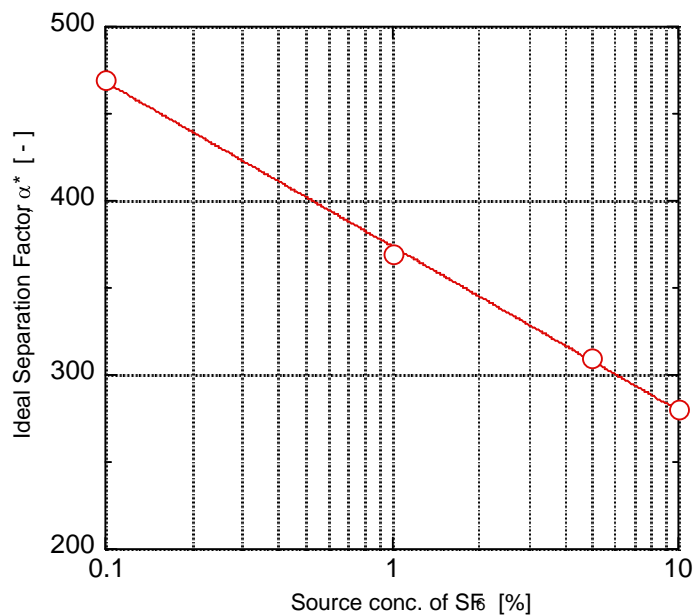


図 1-16 一段分離プロセスで回収率 90%を可能とする理想分離係数

表 1-2 連続二段分離プロセスにおける SF<sub>6</sub>分離・回収性能

source SF6 conc. [%]	ISF [-]	power [kW]	recovery [%]	energy [kWh/mol]
10	50	14.2	96.4	0.0410
5		14.9	95.2	0.0868
1		11.5	95.0	0.337
0.1		16.4	95.9	4.75
10	200	11.9	99.1	0.0335
5		14.9	98.9	0.0837
1		10.1	98.4	0.284
0.1		16.4	99.1	4.60

(ISF: Ideal Separation Factor)

が高い膜の方が高回収率でかつエネルギー原単位は低い。ただし、原料濃度が0.1%では回収率がISF=200のときに99%、ISF=50では96%と高いが、そのときのエネルギー原単位がいずれも4.6~4.8kWh/molと大きく、省エネルギー性の観点からはあまり好ましくない。

このように実用型膜の製法を検討した6FDA-BAAF ポリイミド膜のような、理想分離係数がより大きい膜が実用可能となれば、連続二段分離プロセスではさらに省エネルギーで高い回収率の達成が期待できる。しかし、原料濃度が低くなるに伴って回収に要するエネルギー原単位は大きくなる傾向があり、経済性は低下する。ここで検討した SF<sub>6</sub>の場合、回収・再利用を前提としてエネルギーコスト等を考慮すれば、原料濃度約0.1%が適応できる限界と考えられる。今後は気液分離器塔頂からのリサイクルを考慮するなど、別のプロセス形態をも考慮していくとともに、他の方式の回収システムとの棲み分けやハイブリッド化も検討していく必要がある。

次に、新たに試作した炭素中空糸膜を用いた SF<sub>6</sub>分離・回収プロセスを検討した。N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>系の理想分離係数(ISF)は市販膜で50程度、また、シリコンをコートした6FDA-BAAF ポリイミド中空糸膜では200以上であったが、試作した炭素中空糸膜は550 焼成膜で60,000であった。500 焼成膜では少し劣ることから、計算では25,000とした(表1-1)。膜分離モジュールを用いてガス分離を行なう場合、一般に入口ガスを透過させる流量比(カット)によって得られる回収ガス濃度は大きく変化し、特にフローの一部をリサイクルさせるプロセスでは回収率はカット値に敏感でかつ最適カット値が存在することが分かっている。以下の結果はこれら特性を考慮して細かくカット値を振って計算し、決定した。

3種の膜モジュールを単独で用いる場合、原料を一段で単純に濃縮処理し、地下水温度で冷却して回収する昨年度に検討した単純な分離プロセスでは、たとえ ISF が大きくても最大回収率に限界があり、93%であった(表1-3中の no recycle)。この原因は SF<sub>6</sub>の地下水温度での蒸気圧分が気液分離器の排出ガスとしてパーズされるからである。これに対し、気液分離器からの排出ガスを原料ガス入口にリサイクルさせる方式(図1-6)では回収率がより大きく、かつ省エネルギーで所要膜面積も小さくなること明らかになった。例えば原料ガスが1%SF<sub>6</sub>の場合、最高回収率は市販膜で84%、高速高分子膜で96%、炭素膜ではほぼ100%が可能である(表1-3の recycled)。

表 1-3 各種の膜分離装置と"リサイクルフローの有無"に伴って得られる最大回収率([%])

< recycled >

membrane type	ISF [-]	SF <sub>6</sub> : 0.1%	1%	10%
市販膜	50	78	84	90
高速高分子膜	200	94	96	97
炭素膜	25000	~100	~100	~100
高速高分子膜 + 炭素膜	200+25000	99	99	99

< no recycle >

membrane type	ISF [-]	SF <sub>6</sub> : 0.1%	1%	10%
市販膜	50	71	75	80
高速高分子膜	200	86	88	89
炭素膜	25000	93	93	93
高速高分子膜 + 炭素膜	200+25000	92	92	92

表 1-4 各種の膜分離装置を用いた時の最大回収率およびその所要エネルギーと膜面積  
(ex. Feed rate: 1 mole s<sup>-1</sup>, 99%N<sub>2</sub>-1%SF<sub>6</sub>)

membrane type	ISF [-]	recovery [%]	power [kW]	energy [kWh/mol]	membrane area required [ m <sup>2</sup> ]	membrane cost [ x10 <sup>6</sup> Yen]
市販膜	50	83.5	8.19	0.272	390	3.9
高速高分子膜	200	95.6	8.21	0.239	120	2.4
炭素膜	25000	~100	8.21	0.228	400	20
高速高分子膜 + 炭素膜	200+25000	99.1	8.19	0.230	79+130	1.6+6.6

(ISF: Ideal Separation Factor)

表 1-5 SF<sub>6</sub>の要求回収率と各種膜分離モジュールの適合性

< recycled >

90%>

source SF <sub>6</sub> conc. [%]	市販膜	高速高分子膜	炭素膜	高速高分子膜 + 炭素膜
0.1	×	×	○	○
1	×	○	○	○
10	○	○	○	○

95%>

source SF <sub>6</sub> conc. [%]	市販膜	高速高分子膜	炭素膜	高速高分子膜 + 炭素膜
0.1	×	×	○	○
1	×	○	○	○
10	×	○	○	○

99%>

source SF <sub>6</sub> conc. [%]	市販膜	高速高分子膜	炭素膜	高速高分子膜 + 炭素膜
0.1	×	×	○	○
1	×	×	○	○
10	×	×	○	○

< no recycle >

90%>

source SF <sub>6</sub> conc. [%]	市販膜	高速高分子膜	炭素膜	高速高分子膜 + 炭素膜
0.1	×	×	○	○
1	×	×	○	○
10	×	×	○	○

95%>

source SF <sub>6</sub> conc. [%]	市販膜	高速高分子膜	炭素膜	高速高分子膜 + 炭素膜
0.1	×	×	×	×
1	×	×	×	×
10	×	×	×	×

ただし、ISF の大きな炭素膜は透過率が小さいため大きい膜面積が必要で、膜の単価も高いと推定されることから、コストは最も高額となる。

そこで高回収率を維持しつつコスト低減を図るため、本研究で試作した高速高分子膜と炭素膜をシリーズに連結することによる効果を検討した(図1-7)。その結果、各膜モジュールでのカット値を調整すれば高速高分子膜単独では達成できない99%を越える回収率が得られ、高速高分子膜だけのときより3%省エネルギーであった。ただし、膜のコストは約4倍であった(表1-4)。このように、90~95%程度の回収率を目的とする場合は当研究室で開発した高透高分子膜が適当でかつ経済的に回収処理できると考えられる。他方、新規に開発した高分離性炭素膜は温暖化ガス SF<sub>6</sub> 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。要求される SF<sub>6</sub>回収率と用いるべき膜モジュールタイプの適否は表1-5にまとめることができる。このように、プロセスにリサイクルフローを導入し炭素膜モジュールを用いることで高い回収率が期待で

きるが、その低いガス透過率と高単価という現状から所要膜面積が増加、設備費用の増大が懸念される。炭素膜の透過率の向上が総コストを抑えるための今後の課題と言える。

## 5. 本研究により得られた成果

フッ素系ガスの分離に適した膜素材として6FDA系のポリイミドをスクリーニングし、その合成と実用型膜形状の中空糸膜製造法を確立した。6FDA-BAAFポリイミド中空糸膜は窒素に対する優れた透過性とフッ素系ガスに対する大きな分離性を示したが、緻密フィルムでの分離性に比較して低下した。その原因は膜表面のわずかな欠陥のためであり、シリコンゴムのコーティングで分離性が回復することを明らかにした。シリコンをコートした6FDA-BAAFポリイミド中空糸膜の25 $\mu\text{m}$ での $\text{N}_2/\text{CF}_4$ 理想分離係数(ISP)は250と大きな分離性能を示し、市販膜での分離性能(ISP=50程度)を大きく上回る分離膜の作成に成功した。

$\text{SF}_6$ の回収をモデルケースにしたプロセス設計の検討から、ISP=50~200の膜で90%以上の高い回収率を達成するには連続二段分離プロセスに膜装置を構成することが効果的であることを明らかにした。また、この方式でISP=200の膜で1%濃度の $\text{SF}_6$ を98%回収する場合の所要エネルギーは約0.28kWh/molと見積もられた。この電力コストは $\text{SF}_6$ の市販価格の1%以下であり、膜法での $\text{SF}_6$ 回収は経済性が十分あることを表している。

次に、6FDA-BAAFポリイミドの中空糸膜を乾燥した後に真空電気炉内で500~550 $^{\circ}\text{C}$ において焼成することにより炭素中空糸膜を作製した。得られた炭素膜は $\text{N}_2$ 透過率が $5 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ で、分離係数が $\text{N}_2/\text{CF}_4 > 1000$ 、 $\text{N}_2/\text{SF}_6 > 5000$ と非常に大きな値の膜であった。焼成温度550 $^{\circ}\text{C}$ の炭素中空糸膜からフッ素系ガスの理想分離係数が100 $\mu\text{m}$ で $\text{N}_2/\text{SF}_6$ が約60,000、 $\text{N}_2/\text{CF}_4$ と $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ (HFC-134a)が約4,000と分離性が非常に優れたミニモジュールが作製できた。ミニモジュール作製を通して炭素中空糸膜モジュール作製の接着剤の探索や接着方法を確立することができた。

炭素膜の使用についても $\text{SF}_6$ の回収をモデルケースにしたプロセス設計の検討を行った。作製した炭素中空糸膜のISF=25,000では、1%濃度の $\text{SF}_6$ をほぼ100%回収する場合の所要エネルギーが約0.23kWh/molと見積もられ、先に検討したISF=200の高速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、ISF=200の高速高分子膜と炭素膜を単に連結する方式で、炭素膜単一の場合と同様の回収率および所要エネルギーで運転できるプロセスをも設計した。

## 6. 引用文献

- 1) (財)地球環境産業技術研究機構、(株)半導体先端テクノロジーズ、「電子デバイス基盤技術開発事業(PFCガス回収・リサイクル技術)」の研究開発成果報告書(2002)
- 2) 野澤成禎、クリーンテクノロジー、No. 2, pp. 22-25 (1999)
- 3) 原谷賢治、シミュレーション、14 (2), pp. 116-122 (1996)

[ 研究成果の発表状況 ]

- (1) 誌上発表(学術誌)

Y. Suda, I. Fujiwara, K. Haraya, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 29, 3275 (2004)

“ Gas Permeation Properties of Iron Containing Carbon Molecular Sieve Membranes”

M. Yoshimune, Y. Suda, I. Fujiwara, K. Haraya, Chemm Lett, (in press)

“ Novel Carbon Molecular Sieve Membrane Derived from Poly(phenylene oxide) and its Derivatives for Gas Separation ”

## (2) 口頭発表

原谷賢治、藤原一郎、須田洋幸、日本膜学会第 25 年会(2003)

「非対称高分子膜の PFC ガス透過特性」

藤原一郎、柳下 宏、須田洋幸、原谷賢治、日本膜学会第 25 年会(2003)

「膜による環境負荷ガス除去プロセスの検討」

Y. Suda, I. Fujiwara, K. Haraya, IUMRS, 2003

“Gas Permeation Properties of Iron Containing Carbon Molecular Sieve Membranes”

藤原一郎、須田洋幸、原谷賢治、日本膜学会第 26 年会 (2004)

「高透過性膜と高選択性膜のシリーズ型ガス分離膜プロセスの検討」

吉宗 美紀、須田洋幸、藤原一郎、原谷賢治、化学工学会第 70 年会(2005)

「ポリフェニレンオキシドおよびその誘導体を前駆体とする分子ふるい炭素膜のガス透過特性」

## (3) 出願特許

吉宗美紀、原谷賢治、須田洋幸；「炭素膜およびその製造法」特願 2005-044852,  
平成 17 年 2 月 2 日

## (4) 受賞等

なし

## (5) 一般への公表・報道等

藤原一郎、須田洋幸、原谷賢治、環境調和技術研究部門研究発表会、(2003.11)

「PFCガス回収用の分離膜とプロセス設計」

須田洋幸、原谷賢治、産総研国際シンポジウム、(2003.11)

「ヘテロ元素導入炭素膜の調製とそのガス透過特性」

藤原一郎、須田洋幸、原谷賢治、平成16年度 産総研 環境・エネルギーシンポジウムシリーズ 2 , (2005.2), 「膜による環境負荷ガスの分離・回収プロセス」

## (6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

民間企業との共同研究を通じて成果の普及に努めている。



## 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

### 1. はじめに

わが国においては、発泡剤として、1995年まではCFC-11が使用され、その後、HCFC-141b、HCFC-142bへと移り変わり、さらに現在では、HFC-245fa、HFC-134aが使用され始めている。また、廃棄発泡材中のフッ素系地球温暖化物質は空気による置換が進行している。現在、これらのフッ素系地球温暖化物質相互間の分離または空気(窒素)との分離回収は深冷法により行われているが、より低コストで環境負荷が小さな新しい分離技術が求められている。

ハイドレートをを用いたガス分離技術は、分離媒体として水のみを使用するものであり、クリーンな技術として注目されている。ハイドレートは、水分子が作る籠構造の中にゲスト分子が包摂された特異な構造をなしており、分子の選択性を有する。具体的には気相中における各成分のモル分率とハイドレート相中における各成分のモル分率は異なり、この差異を利用して各フッ素系地球温暖化物質の分離が可能である。

### 2. 研究目的

発泡剤中に含まれるHFCや電気絶縁ガス中に含まれるSF<sub>6</sub>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する。さらに取得した基礎データを基にハイドレート分離プロセスを設計・試作し、その経済性評価を行う。

平成14年度には、代表的なフッ素系地球温暖化物質としてHFC-134aをとりあげ、HFC-134aハイドレート生成の平衡圧力条件、上記物質-窒素混合系でのハイドレート生成条件、ハイドレートによる分離性能を明らかにした。

平成15年度には、フッ素系地球温暖化物質のハイドレート粒子成長速度に及ぼす温度、圧力、流体力学的な条件の影響について検討し、効率的にハイドレート形成をする装置を設計するための基礎データを取得した。また、分離システムの設計手法について検討し、取得した分離特性データならびに分離速度データを基にして分離システムを構成する各装置の仕様を定める一連の設計手法を確立した。

平成16年度には、14年度および15年度に取得したHFC-134a-N<sub>2</sub>混合気体の分離平衡データならびに分離速度データをもとにして、総合試験装置を設計・試作して、分離試験を行い、ハイドレートをを用いたフッ素系地球温暖化物質の分離技術を実証するとともに、分離システムの経済性評価を実施した。

以下、基礎データの取得から分離総合実験、経済性評価にいたる一連の研究成果についてまとめて報告する。

### 3. 空気-各フッ素系地球温暖化物質間の分離特性データ、晶析分離速度データ

ハイドレート分離技術は、フッ素系地球温暖化物質と空気との混合気体からフッ素系地球温暖化物質のハイドレートを生成し、生成したハイドレートを固体分離する技術である。したがって、

ハイドレート分離技術をフッ素系地球温暖化物質の分離に適用するためには、フッ素系地球温暖化物質と空気との混合気体からのハイドレート生成の温度圧力条件をまず明らかにしなければならない。

### 3.1 実験装置ならびに試料

研究に使用した実験装置の概要を図2-1 に示す。本実験装置を用いてハイドレートの生成分解温度ならびに圧力を測定するとともに、ハイドレート生成過程ならびに最終的な平衡状態における気相中ならびにハイドレート相中における各成分のモル分率をオンラインで測定することが可能である。

反応容器はSUS製で、内容積は約200cm<sup>3</sup>である。反応容器の対向する側面にはサファイア製の観察窓が取り付けられており、反応容器内を目視観察することができる。反応容器には攪拌器が取り付けられており、物質移動速度が律則条件とならないよう留意されている。反応容器に取り付けられた冷却管は、液相と気相の界面を冷却することによりハイドレート結晶核を生成するものである。反応容器は水とエタノールの混合溶液を満たした恒温槽内に置かれ、温度が制御された。反応容器内の温度は測定精度0.02Kの白金測温抵抗体(Hart Scientific, 1502A)により測定した。圧力は測定精度0.025%(読取り値)の圧力変換器(Druck, PDCR902, 0-5MPa)と圧力表示器(Druck, DPI145)により測定した。気相とハイドレート相の組成の分析のため、内容積20 $\mu$ Lのサンプリング管を持つサンプリングバルブ(Rheodyne, Model 7010)を使用した。サンプリングバルブの一方は高圧メタリングポンプ(Eldex)を介してガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-14B)に接続した。カラムとしてはSM-6、検知器にはTCDを使用した。カインेटイクスの測定の場合には、シリンジポンプ(ISCO, 500D)を用いて反応容器の圧力を一定に保った。ハイドレートの生成により反応容器内の圧力が低下すると、シリンジポンプは自動的に反応容器に気体を挿入し圧力を一定に保つ働きをする。

実験にはHFC-134aと窒素の混合気体(HFC-134aのモル分率が10, 20, 40, 60, 80%)を使用した。水はイオン交換、蒸留後、Mili-Qを用いて精製した。

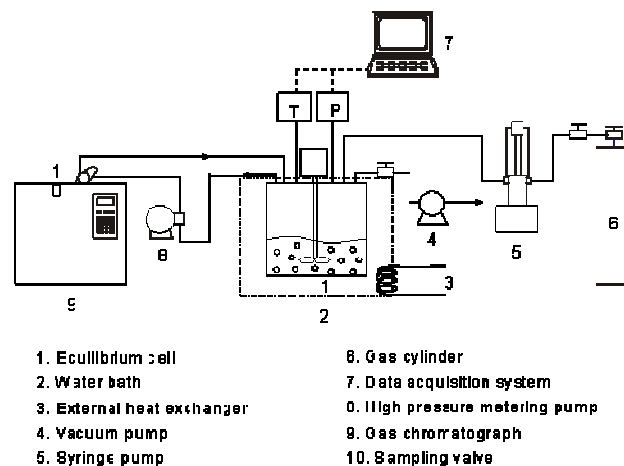


図2-1 実験装置

### 3.2 実験方法

反応容器に約50cm<sup>3</sup>の水を満たし、真空ポンプを用いて脱気した。混合気体を用いて所定の圧力に反応容器の圧力を設定後、反応容器の温度を予想されるハイドレート生成温度より約5K低い温度まで徐々に冷却した。温度の下降速度または上昇速度は0.5K/hに設定した。ハイドレートの生成と分解の過程における温度と圧力の変化はGP-1Bを介してパーソナルコンピュータに記録した。H-Lw-V平衡点はLw-V線とハイドレートの分解曲線との交点として決定した。

気相とハイドレート相の組成の測定の際には、常にH-Lw-Vの3相共存状態が維持されるよう留意した。すなわち、過剰の水が存在する条件下で実験を行った。したがって、すべての水がハイドレートに相転移するわけではない。過剰の水が存在する場合、核形成が始まりハイドレート相への転移が進行すると反応容器内の体系の状態は、その温度に対して定まるH-Lw-V 3相共存状態に自発的に近づいていく。反応終了後、反応容器は少なくとも 24時間そのままの状態に置かれ、その後、ガスクロマトグラフを用いて、まず気相の組成を分析した。次に真空ポンプを用いて気相を約0.005MPaまで脱気し、ハイドレート相を分解してハイドレート相に含まれていた気体をすべて気相に移し、再びガスクロマトグラフを用いて分析を行った。

速度論に関する実験は、等温等圧で、かつ水が過剰に存在する条件下で実施した。攪拌器の回転速度は1000rpmに設定した。ハイドレート結晶核の生成時を基準として反応時間の測定を行った。ハイドレート生成反応の進行中、気相組成の変化をガスクロマトグラフを用いて測定した。

### 3.3 結果・考察

HFC-134aの気相組成を10、20、40、60、80%と変化させ、HFC-134a-N<sub>2</sub>-水3成分系のH-Lw-V 3相平衡条件をまず測定した。測定は温度275-285K、圧力0.1-2.7MPaの範囲で行った。その結果を図2-2に示す。図から明らかのように、HFC-134a-N<sub>2</sub>-水3成分系のH-Lw-V 3相平衡線は、N<sub>2</sub>-水2成分系の3相平衡線よりもHFC-134a-水2成分系の3相平衡線の近くに位置する。N<sub>2</sub>は Ⅱ型のハイドレートを生成することが知られており、HFC-134aもまた Ⅱ型のハイドレートを生成する。しかしながら、HFC-134aは分子径が大きく Ⅱ型のラージケージを占有するのみであり、一方、N<sub>2</sub>はスモールケージにもラージケージにも包摂されうる。このため純窒素ハイドレートの平衡圧力は非常に高いにもかかわらず、HFC-134aがラージケージを占有することにより、HFC-134a-N<sub>2</sub>混合物ハイドレートは安定化され、低圧で生成することとなる。このことは、HFC-134aのハイドレート分離にとって非常な利点をもたらす。

図2-3に温度278.15Kならびに282.15KにおけるHFC-134a-N<sub>2</sub>-水3成分系のp-x線図を示す。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(HFC-134a、N<sub>2</sub>、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。与えられた温度、圧力における気相の組成は図2-2から予測することも可能である。図2-2から予測される値は実験結果とよく一致した。図2-3を用いて、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である。例えば、HFC134aの組成が50%である場合、ハイドレート中におけるHFC134aの組成は温度278.15Kの場合94%、温度282.15Kの場合87%である。また平衡圧力の値はそれぞれ、温度278.15Kの場合0.24MPa、温度282.15Kの場合0.6MPaである。温度が低いほうがハイドレート中におけるHFC134aの割合は高くなる。等モル組成の気体からHFC134aを分離する場合には、一段の操作で90%以上に

HFC134aを濃縮することができ、さらにもう一段の操作によりほぼ純粋なHFC134aを回収することが可能である。ハイドレート相に取り込まれたHFC134aは、圧力を減少しハイドレートを分解すれば容易に回収することができる。

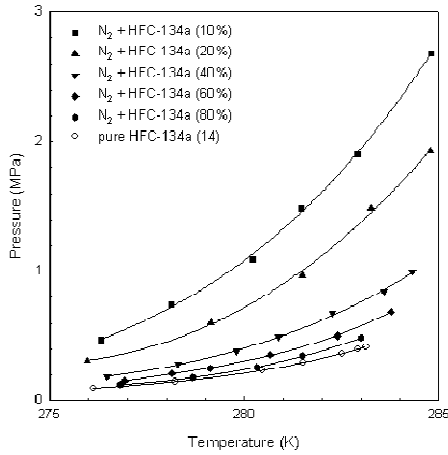


図2-2 H-Lw-V 3 相平衡条件

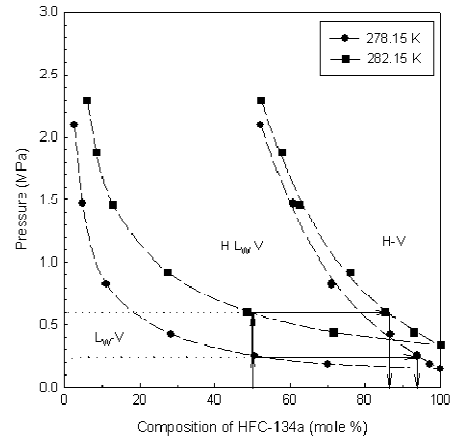


図2-3  $p-x$  線図

ハイドレート生成過程における気相の組成の変化、ならびに反応時間を測定するため、温度 278.15K、圧力0.4MPaの条件で速度論データ取得に関する実験を行った。結果を図2-4(a)に示す。初期組成が異なる場合でも、温度圧力条件が同一であるならば最終的な気相の平衡組成は同一となる。結晶核生成直後における気相の組成の変化の速度は非常に速いが徐々に低下し、約60分で反応は終了した。さらに、温度278.15Kの条件下で圧力が0.4MPaと0.8MPaの場合について同様な実験を行った。その結果を図2-4(b)に示す。体系がH-L-V 3相共存状態に保たれている限り、圧力が高くなるに従い、気相中の HFC-134aのモル分率は小さくなる。平衡に達するまでは約60分を要するが、図から明らかなように、反応の80%以上は、反応開始後20~30分以内に終了しており、実際の操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。

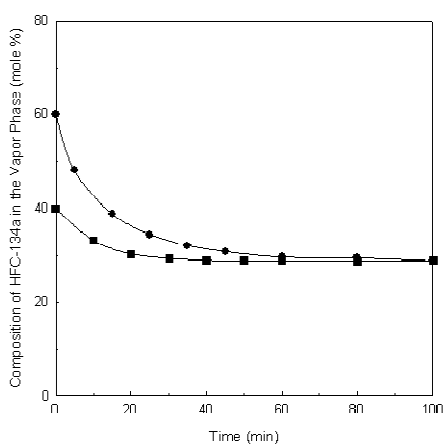


図2-4(a) 反応速度データ

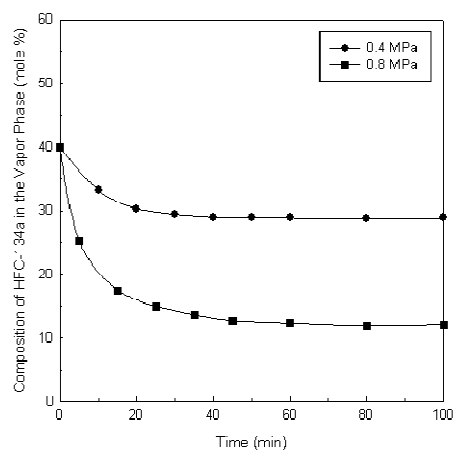


図2-4(b) 反応速度に対する圧力の影響

#### 4. 分離装置の設計手法

ハイドレートを用いて、フッ素系地球温暖化物質を分離回収するためには、ハイドレートを生成し分解するという操作を繰り返す必要がある。ハイドレートの生成には低温高圧条件が必要であり、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の装置が必要となる。分離システムの概要を図2-5に示す。分離システムを具体的に設計するためには、分離システムを構成する各装置の仕様を設計計算により定めなければならない。このためには、混合物ハイドレートの生成条件、各成分の平衡比、混合物ハイドレートの生成熱をまず求めなければならない。生成条件が定めれば、加圧に必要なコンプレッサーの仕様、冷却に必要なクーラーの仕様が定まり、各成分の平衡比からシステム内におけるマテリアルフローが決まる。また、生成熱からその除去に必要な冷却装置の仕様が決まる。

分離システムの設計法を図2-6に示す。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平衡物性を予測計算する。この結果から各装置の仕様を定めることが可能である。この一連の設計計算で必要となるハイドレートの数理モデルならびに各フッ素系地球温暖化物質の分子モデルを定め、さらに分子データの回帰ならびに平衡物性の予測に必要なプログラムを作成した。

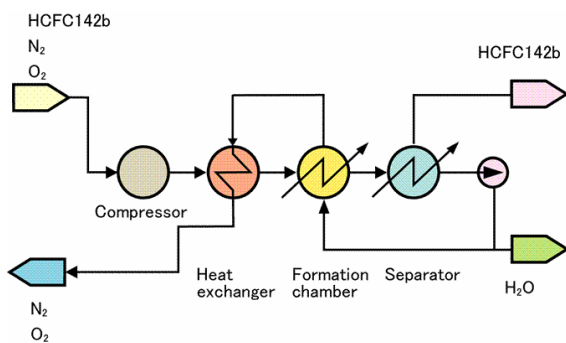


図 2-5 分離システムフロー図

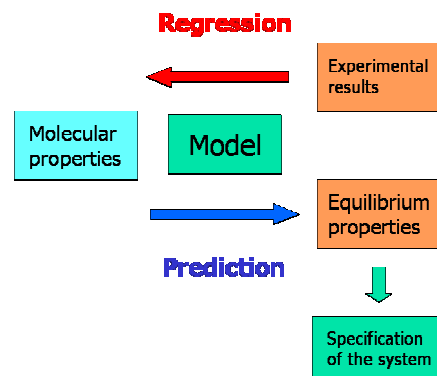


図 2-6 分離システム設計フロー

##### 4.1 温度圧力条件ならびに分離比の計算法

設計計算において必要となるモデルとしては古典統計力学モデルを用いた。すなわち、ハイドレート相には van der Waals-Platteeuw モデル、ハイドレート相と共存する気相、液相に対しては MHV2-UNIQUAC モデルを採用した。van Der Waals-Platteeuw モデルにおいては水とゲスト分子間の相互作用、MHV2-UNIQUAC モデルにおいては各分子のファンデルワールス体積と表面積、ならびに液体中における同種分子間と異種分子間の相互作用のデータが必要である。気相、液相のモデルであるが、ハイドレートの生成は、比較的狭い温度範囲でなされるので、単純な UNIQUAC モデルで十分である。まず、Bondi の表を用いて、ファンデルワールス体積と表面積を計算した。次に、HCFC142b の気液平衡データを用いて分子間の相互作用パラメータの値を定めた。相互作用パラメータの値は、マルカート法等の非線形最小自乗法を用いて目的関数の最適化計算を行うことによりなされる。目的関数としては、以下の式を使用した。

$$\chi^2(a_1, a_2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \{ \log x[j] \varphi^L[j] - \log y[j] \varphi^V[j] \}^2 \quad (1)$$

ここで、 $\varphi^L, \varphi^V$  は、MHV2-UNIQUAC モデルを用いて計算されるフガシティ係数である。(1)式は、等フガシティ式に等価なものである。

MHV2 混合則は、次式で与えられる。

$$q_1 \alpha + q_2 \alpha^2 = \sum_{i=1}^c x_i (q_1 \alpha_i^0 + q_2 \alpha_i^{0^2}) + \sum_{i=1}^c x_i \log \gamma_i + \sum_{i=1}^c x_i \log \frac{b}{b_i^0} \quad (2)$$

MHV2-UNIQUAC モデルで使用される各パラメータの値が定めれば、次にハイドレート相に対して使用される van Der Waals-Platteeuw モデルのパラメータの値を定めなければならない。このためには H-Lw-V の平衡データ ( $T, p$ ) が使用される。

H-Lw-V 3 相平衡状態に対しては、次式が成り立つ。

$$x_1 + x_w = 1 \quad (3)$$

$$y_1 + y_w = 1 \quad (4)$$

$$x_1 \varphi_1^L = y_1 \varphi_1^V \quad (5)$$

$$x_w \varphi_w^L = y_w \varphi_w^V \quad (6)$$

$$\frac{\Delta \mu_w^0(T_0, 0)}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-1} + \Delta h_w^{1-L^0}}{RT^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta v_w^{\beta-1} + \Delta v_w^{1-L^0}}{RT} dp - \sum_{i=1}^2 \nu_i \log(1 + C_i y_i \varphi_i^V p) = \log \frac{y_w \varphi_w^V}{\varphi_w^{1^0}} \quad (7)$$

ここで、 $\Delta$  は差分演算子であり各相間における部分モル量の差を表す。 $\mu$  は化学ポテンシャル、 $h$  は部分モルエンタルピー、 $v$  は部分モル体積である。また、 $C_i$  はラングミュア定数であり、その計算のためには HCFC142b と水分子間の相互作用を木原ポテンシャルを用いて表して、そのパラメータの値を定める必要がある。木原ポテンシャルパラメータの値も、UNIQUAC パラメータの場合と同様に非線形最小自乗法を用いて定めた。具体的には、実験により求められた  $T, p$  データを使用して(3)式、(4)式、(5)式、(6)式を解き、 $x_w, x_1, y_w, y_1$  を求め、次にその ( $T, p, x_w, x_1, y_w, y_1$ ) の値を使用して、(7)式右辺の値が0となるように最適化計算を行った。1例として、最適化計算により求められた HCFC142b の分子モデルのパラメータを表2-1に、HCFC142b ハイドレートの平衡物性の予測計算結果と実験結果との比較を図2-7に示す。

表2-1 HCFC142bの分子モデル

Core radius $a$	4.6020E-11
Distance parameter $\sigma$	4.1969E-10
Depth of potential well $\epsilon/k$	699.99

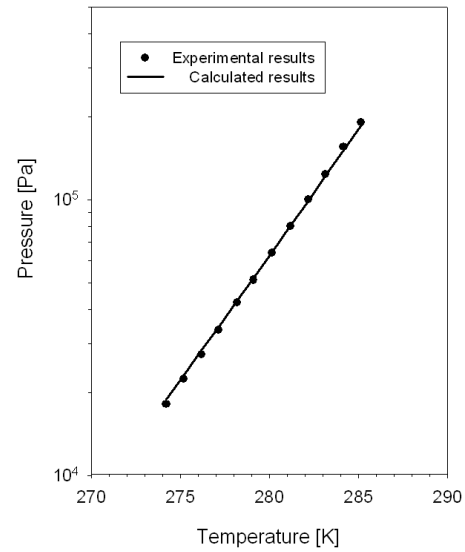


図2-7 予測計算結果と実験結果との比較

#### 4.2 分離槽内における反応速度モデル

分離装置の性能を評価し、その設計指針を確立するため、混合気体からハイドレートを生成する場合に関して、新しい生成速度モデルを構築した。

混合系でも生成速度の式に関しては、ハイドレートの生成駆動力が平衡状態との化学ポテンシャルの差であると考えられる。すると、単一成分に着目して、平衡状態での化学ポテンシャルは、

$$\mu_{\text{eq},i} = \mu^0 + RT \ln \frac{p_{\text{eq},i}}{p^0} \quad (8)$$

ハイドレート生成時の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\text{hy},i} = \mu^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (9)$$

従って、化学ポテンシャルの差は、

$$\mu_{\text{hy},i} - \mu_{\text{eq}} = RT \ln \frac{p_i}{p_{\text{eq},i}} \quad (10)$$

という式で表される。つまり、混合系でハイドレートを生成する際には、その駆動力は、系の中の  $i$  成分の分圧とハイドレート平衡圧力との比を  $\ln$  でとった値

$$\ln \frac{p_i}{p_{eq,i}}$$

に依存するのである。従って、この駆動力を元に、混合成分のハイドレート生成速度式を

$$\frac{dn_i}{dt} = K_i A_i \ln \frac{p_i}{p_{eq}} \quad (11)$$

であると考えることができる。以上の考え方より、4式をモデル式として、分離槽内における混合系のハイドレート生成速度を計算することができる。

## 5. 分離総合実験

ハイドレート分離技術の実証ならびにプロセスの設計計算法の検証を目的として、連続槽型の分離試験装置を試作して、総合実験に供した。分離装置の根幹を形成するのは、HFC-134a-N<sub>2</sub>混合気体から HFC-134a ハイドレートを生成する反応槽にある。混合気体からの HFC-134a ハイドレートの生成により、HFC-134a はハイドレート相に移り、気相には窒素のみが残され、分離が行われる。したがって、連続槽型反応器等の基本的な反応器を用いてハイドレート生成を行えば、それで分離がなされるわけである。

### 5.1 実験方法

連続槽型反応器を用いた分離試験装置を図2-8 に示す。気体のラインは、フロンと窒素の混合気体の分離試験ならびに混合フロンの分離試験用に設計されている。また、この試験装置では反応器内部圧力がポンベの充填圧以上には上げられない構造となっている。そこで、それ以上の圧力が必要になったときの対策としてピストンで系の気体を押すことのできる機能をつけている。このピストンは、水で押すことができるようになっており、また連続的に気体を押すために、2つのピストンを交互に使うことができるようになっており、また、3台のマスフローコントローラ、マスフローメータ、圧力計はデータロガーによってノートパソコンと接続しており、実験結果はノートパソコンに取り込まれることになっている。マスフローコントローラ、マスフローメータは、気体が管の中を流れる際に加熱、そのときの熱伝導度差を温度から測定し、その値を電圧に換算して流量を測定している。

### 5.2 分離性能評価結果

まず、窒素 - フロン混合気体でハイドレートを生成した際の、気体流量の経時変化を示す。ここでは、窒素は反応器内部に包接されていないと仮定して計算している。実験結果の一例を、図2-9 に示す。攪拌開始直後で HFC-134a の気体流量が急激に下がっており、ハイドレートの生成がわかる。なお、入口側と出口側で気体流量が一致していないが、これは攪拌開始前からハイドレートの生成が徐々に始まっているため、その分であると考えられる。

装置設計の基礎資料を得るため、窒素と HFC-134a のモル分率を様々に変化させて連続槽型反応装置における生成速度を測定した。この際、温度は 3℃、攪拌速度は 800rpm で一定に保った。



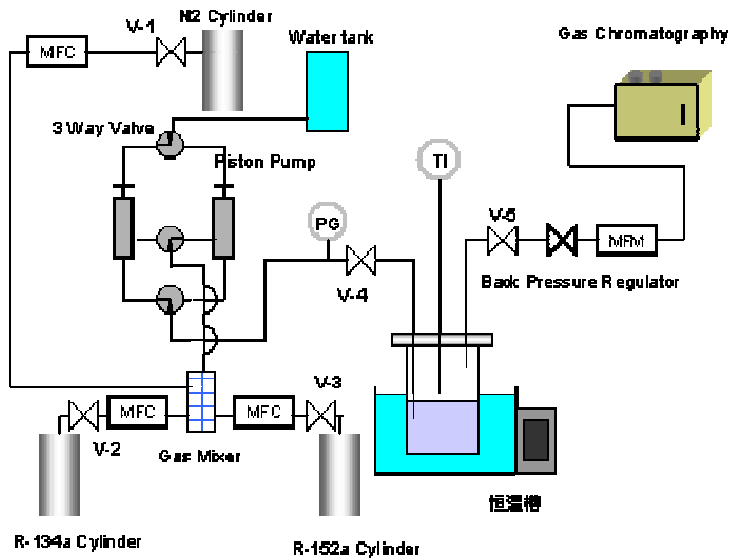


図 2-8 総合分離試験装置

そして、平均二乗法でハイドレート生成開始(攪拌開始)から5分間の傾きから、生成速度を測定し、実験条件から

$$A \ln \frac{p}{p_{eq}}$$

の値を算出して、線図にまとめた。その結果を図2-10に示す。図2-10からハイドレート生成速度定数  $K^*$  の値を算出することができる。生成速度定数は、 $1.21 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  となった。

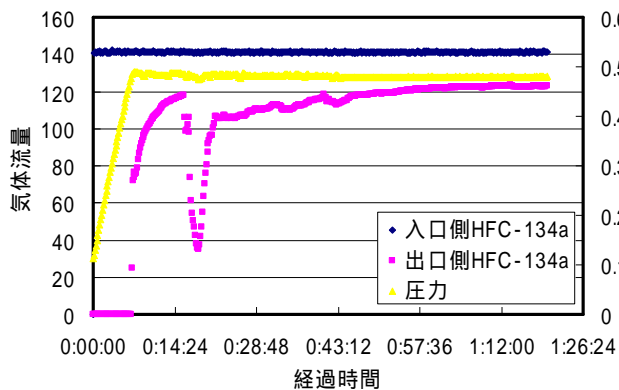


図2-9 分離槽内における気体流量の経時変化

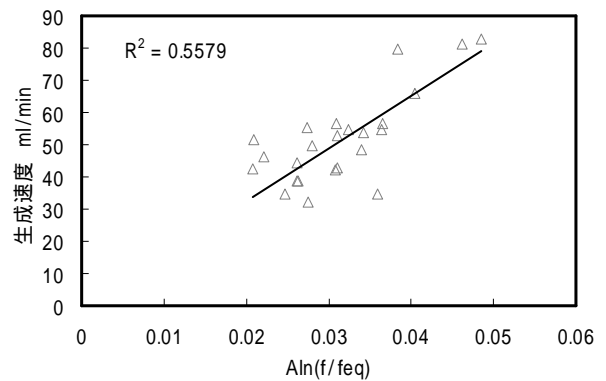


図2-10 生成速度定数の決定

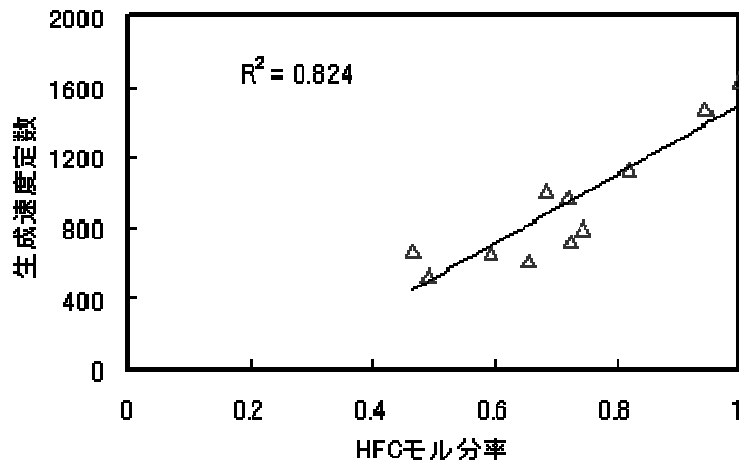


図 2-11 HFC-134a のモル分率と生成速度定数との間の関係

図2-11 に、モル分率と生成速度定数との間の関係を示す。なお、図にはモル分率が1(純粋なHFC-134a)のときの生成速度定数も載せてある。図から、ハイドレートの生成速度定数とHFC-134aのモル分率が非常に綺麗な直線関係にあることが明らかである。従って、混合成分のハイドレート生成速度定数は、モル分率を基にして計算できると言えよう。この結果より、HFC-134aのハイドレート生成速度定数が妥当であることが分かる。

## 6. フッ素系地球温暖化物質のハイドレート分離の経済性評価

フッ素系地球温暖化物質としてHFC-134aおよびSF<sub>6</sub>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(表2-2)。

### 6.1 HFC-134a/空気混合ガス

対象とした混合ガスの組成はHFC-134aが70%、窒素が23%、酸素が6%、水蒸気が1%と仮定した。原料ガスの流量は20Nm<sup>3</sup>/hとした。液化温度とハイドレート生成温度は共に281 Kで同一とした。HFC-134a純成分の物性値から、この温度でのハイドレート生成圧力は4.1bar、液化圧力は5.6barとなる。文献値からHFC-134aのハイドレート生成熱は133.7kJ/mol、液化熱は19.6kJ/molである。エネルギー消費の比較結果を表2-2に示した。ハイドレートプロセスでは8.723kW(1kgのHFC-134aを分離するのに0.144kWh)の動力が必要であるのに対して、液化の場合2.092Kw(HFC-134a 1kgあたり0.035kWh)となった。この差は、主としてハイドレートの生成熱が液化熱に比べて大きく、その分生成熱除去のための冷却エネルギーが大きくなることが原因である。

表 2-2 HFC-134a の分離プロセスのエネルギー評価

	[kW]	[kW]
ハイドレートプロセス	HFC-134a	SF <sub>6</sub>
原料ガス圧縮	0.561	1.436
原料ガス冷却	0.193	0.043
冷却水供給	0.180	0.077
ハイドレート生成熱除去	7.608	3.028
ハイドレート分解	0.219	0.087
圧縮仕事回収	-0.038	-0.655
計	8.723	4.055
液化プロセス	HFC-134a	SF <sub>6</sub>
原料ガス圧縮	0.698	5.974
原料ガス冷却	0.219	0.124
液化熱除去	1.176	0.640
圧縮仕事回収	0	-1.972
計	2.092	4.766

## 6.2 SF<sub>6</sub>/窒素混合ガス

対象とした混合ガス中の SF<sub>6</sub> のモル分率を 0.3 とした。液化温度とハイドレート生成温度は共に 278K で同一とした。その際のハイドレート生成圧力は 5.3bar、液化圧力は 17.7bar となる。なお、文献値から SF<sub>6</sub> のハイドレート生成熱は 124.2kJ/mol、液化熱は 166.6kJ/mol である。ハイドレートプロセスでは 1kg の SF<sub>6</sub> 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 0.128kWh となり、HFC-134a の場合と逆にハイドレート生成による分離法の法がエネルギー的に有利となった。この差は、SF<sub>6</sub> の場合ハイドレートの生成熱が液化熱と等しく、またハイドレート生成圧力が液化圧に比べて小さいため原料ガスの圧縮エネルギーが比較的上小さくなるのが原因である。

HFC-134a や SF<sub>6</sub> の分離プロセスのエネルギー試算結果から、液化法とハイドレート法のエネルギー消費面からの優位性には、ハイドレート生成条件と液化条件の違いとハイドレート生成熱と液化熱の違いが大きく影響することが示唆された。

### [ 研究成果の発表状況 ]

#### (1) 誌上発表(学術誌)

山崎 章弘、藤井実、柳澤幸雄(東京大学)、清野 文雄、岡野卓(東京大学): Proceedings of 4th International Conference on Gas Hydrates , 2, 1012-1015 (2002)

“A Novel Separation Process of Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and Hydrofluorocarbons (HFCs) by Using Clathrate Hydrate Formation”

山崎 章弘、藤井実、清野 文雄、岡野卓(東京大学)、柳澤幸雄(東京大学): Proceedings of GHGT-6 (2002)

“Separation Process of Hydrofluorocarbons (HFCs) by Clathrate Hydrate Formation”

F. Kiyono, H. Tajima, K. Ogasawara, A. Yamasaki, Prepr. Pap. -Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 49, 1, paper#202 (2004)

“Measurements of HCFC-142b Hydrate Properties Relating to the Separation from its Mixture”

K. Shiojiri, T. Okano, Y. Yanagisawa, M. Fujii, A. Yamasaki, H. Tajima, and F. Kiyono, Stud. Surface Sci. Cat., 153, 507-512 (2005)

“A New Type Separation Process of Condensable Greenhouse Gases by the Formation of Clathrate Hydrates”

Yongwon Seo, Hideo Tajima, Akihiro Yamasaki, Fumio Kiyono, Environ. Sci. Technol., 38, 4635-4639, (2004)

“A New Method for Separating HFC-134a from Gas Mixtures Using Clathrate Hydrate Formation”

F. Kiyono, H. Tajima, K. Ogasawara, and A. Yamasaki, Fluid Phase Equilib., 230, 1-2, 90-9, (2005)

“Method to Determine Quadruple Points of a Two-component System Containing a Simple Hydrate Phase and Behavior of the System near These Points”

## (2) 口頭発表

多島秀男, 山崎章弘, 清野文雄: , 化学工学会第 35 回秋季大会

「スタティックミキサーを用いたハイドレート形成プロセスについての実験的検討」

清野文雄, 多島秀男, 山崎章弘, : 化学工学会第 35 回秋季大会

「Gibbs-Konovalow の定理に基づく 2 相共存領域における液相線の挙動解析」

清野文雄, 多島秀男, 山崎章弘, : 日本高圧力学会第 43 回高圧討論会

「ハイドレート相を含む二成分系混合物の相図について」

大庭志真、益山忠、清野文雄、多島秀男、Seo Yongwon、山崎章弘: 第36回化学工学会(2002)

「フッ素系温暖化物質分離技術に関連したHCFC-142bの物性値」

岡野卓、塩尻一尋、藤井実、山崎章弘、清野文雄、柳沢幸雄, 第36回化学工学会(2002)

「新しいハイドレート生成速度測定手法」

F. Kiyono, Y.-W. Seo, H. Tajima, A. Yamasaki, AIChE 2004 Annual Meeting, Austin (USA), 2004

“Phase Behavior of HFC-134a Simple Hydrates and HFC-134a+N<sub>2</sub> Mixture Hydrates”

F. Kiyono, Y.-W. Seo, H. Tajima, A. Yamasak, ACS 227 National meeting, Anaheim (USA), 2004

”Measurements of HCFC-142b Hydrate Properties Relating to the Separation from Its Mixture”

## (3) 出願特許

なし

## (4) 受賞等

なし

## (5) 一般への公表・報道等

なし

## (6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

筑波大学、工学院大学等からの研修生の受け入れ、それを通して、本研究成果の普及に努めている。また、民間企業との共同研究のスキームを探索中である。

## 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

### 1. はじめに

フロン類の分解技術としてはすでに 1)都市ゴミ直接熔融法、2)ロータリーキルン法、3)固定床二段燃焼炉法、4)セメントキルン法、5)液中燃焼法、6)ガス・ヒューム法、7)高周波プラズマ法、8)アークプラズマ法、9)過熱蒸気反応法、10)酸化チタン触媒法、11)化学的熱分解法が知られており、1)、2)、4)、5)、6)が UNEP により推奨されている。これに対して比較的新しい分解技術として、12)光分解法、13)超臨界水法、14)超音波法、15)気体爆轟法、16)焼却灰熔融炉による破壊法、17)活性炭による還元分解法、18)炭素固定化熱分解処理法、19)低温プラズマ法などが精力的に研究開発されている<sup>1)2)</sup>。フッ素系地球温暖化物質は化学的にきわめて安定であることから、その分解には多大なエネルギーが必要とされる。本研究では、膜やハイドレートによる分離回収プロセスと組み合わせることにより、低温プラズマをベースとした、コンパクトで低コストの分解系が構築可能と考え、技術開発を行った。

平成14年度はフッ素系地球温暖化物質の反応特性に及ぼすプラズマリアクタ反応制御因子の影響を明らかにすることを目的として、パルスコロナ型リアクタと、バリア放電に属する強誘電体充填型ならびに無声放電型リアクタを用いて PFC、HFC 類の反応について検討した。その結果、気相酸素による分解促進効果がリアクタの型により異なり、無声放電型リアクタを用いた場合に HFC-32の酸化分解が最も促進されることが明らかになった<sup>3)</sup>。そこで平成15年度は無声放電型リアクタを用いて HFC 類の分解に及ぼす電圧特性の影響ならびにプラズマと触媒との複合効果について検討したところ、二酸化マンガン( $MnO_2$ )が HFC-32等の HFC 類の酸化分解に有効であること、リン酸アルミニウム( $AlPO_4$ )が窒素雰囲気下においても HFC 類の分解を促進することを明らかにした<sup>4)</sup>。平成16年度は、沿面放電型リアクタと触媒効果について検討したところ、 $AlPO_4$ の他に  $MnO_2$ 、 $TiO_2-SiO_2$ が触媒効果を示した。触媒機能の異なる触媒を低温プラズマリアクタに複合化することにより、エネルギー効率の高い分解システムが構築できるものと期待される。

### 2. 研究目的

低温プラズマの特徴はガス温度を室温に保持したまま、短時間で電子温度が8,000～80,000 Kまで到達する点にある。また、電気だけで稼働可能であり、起動性にも優れている。物質変換の観点からみると、フッ素系地球温暖化物質のフッ素と炭素は最終的にHFと $CO_2$ として安定化する必要がある。そのためには、触媒等の使用により、下流側の反応である炭素の完全酸化を達成しなければならない。本研究では100L/min程度の風量に対応する分散型の分解装置製作に必要な基礎データ取得を目的としており、分解装置のリアクタモジュールの特性最適化に向けて研究を行うこととした。

### 3. 研究方法

本研究課題では、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ 、誘電率5,000、粒径1mm)を充填した、電極間距離15.4mm、有効反応長さ127mmの強誘電体充填型リアクタ(FPR)<sup>5)</sup>、電極間距離1mm、有効反応長さ100mmで、銅製の内部電極とアルミホイルの外部電極からなる無声放電型リアクタ(SDR)<sup>6)</sup>、内径13mm、長さ18.2

cm の石英管内壁に密着させたステンレススチール製コイル ( $1.2 \text{ turns cm}^{-1}$ ) を内部電極、アルミホイルを外部電極とした沿面放電型リアクタ (SFR)、有効反応長さ 90 cm、電極間距離 11 mm の反応管 10 本を並列に配置したサイクロン方式パルスコロナ型リアクタ (PCR)<sup>6)</sup>を用いてHFC-32、HFC-23、PFC-14 等、フッ素系地球温暖化物質の低温プラズマ分解を実施した。

触媒としては市販特級品の二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ )、成形加工されたリン酸アルミニウム ( $\text{AlPO}_4$ ) ペレット、新東セラックス製 HQA-12 ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) ペレットを使用した。これら触媒ペレットを SDR や SFR に複合する際にはこれら触媒を粉碎し、粒径が 1.18 ~ 1.70 mm のものを用いた。さらに 120 に設定された乾燥機内で 18 h 乾燥してから反応に供した。

反応ガスの組成、フッ素系炭化水素初濃度、ガス流速は複数のマスフローコントローラとガス混合器により調整した。反応ガスは蒸留水の入った洗浄瓶を通過させることにより加湿し、露点計により水分濃度を測定した。

生成物の同定は、炭酸カルシウムペレットのカラムの下流でサンプリングしたガスを GC-MS に注入するか、10 cm のガスセルと  $\text{BaF}_2$  の窓板を備えた FTIR (Shimadzu Prestige 21) に直接導入することにより行った。定量は FTIR を用いて連続的にモニタリングし、GRAMS Data との比較より行った。

本研究では、別途高圧アンプ (Trek Japan, Model 20/20C)、ファンクションジェネレータ (Agilent, 30123)、オシロスコープ (SONY TEKTRONIX TDS 3054) により FPR、SDR、SFR のリアクタ消費電力を求め、リアクタ消費電力密度 [Reactor energy density, RED ( $\text{kJ/L}$ )=Reactor power consumption ( $\text{kW}$ )/Gas flow rate( $\text{L/s}$ )]を算出した。PCRの場合はパルスあたりの平均エネルギーを求め、リアクタ消費電力密度[RED( $\text{J/L}$ )=Average energy per pulse( $\text{W/Hz}$ ) $\times$ Pulse repetition rate( $\text{Hz}$ )/Gas flow rate( $\text{L/s}$ )]を算出した。本報告では、フッ素系地球温暖化物質の分解率をREDの関数として表した。

## 4. 結果・考察

### (1) プラズマリアクタの影響

一般に低温プラズマ中における高速電子の平均エネルギーやエネルギー分布を実験的に知ることは困難であり、プラズマ発生法が異なる場合に、これら物理的特性を比較することもできない。そこで、低温プラズマ下における初濃度 1000 ppm のトリクロロエチレン (TCE)、臭化メチル、PFC-14 の反応性を RED の関数として比較・検討した。TCE や臭化メチルに対する PFC-14 の相対反応性から、フッ素系化合物の分解特性に及ぼすプラズマ発生法の影響を評価する考え方である。その結果、FPR、SDR いずれのリアクタを用いても TCE が高効率分解できるのに対して、PFC-14 の場合は SDR で 50%弱、FPR で 30% 弱の最大分解率が得られるにとどまった(図 3-1)。 $\text{NF}_3$  等のフッ素系 VOC の低温プラズマ分解では、リアクタ形状や反応条件により逆反応が起こるなど、反応機構は複雑である。SDR と FPR の性能の差は現時点で説明できないが、活性酸素種の発生しない窒素中においても SDR 中で高い分解率が得られた点は注目される。

TCE の場合と同様、FPR による PFC-14 の分解反応でも初濃度の影響が顕著に現れ、200ppm の PFC-14 を 1,000ppm のときと同条件下で分解した際には分解率が 14%程度高くなった。次に PCR で TCE と PFC-14 を分解した際の反応性を検討した。その結果、FPR や SDR に比べて PCR を用いた際には、TCE に対する PFC-14 の相対反応性が極端に低くなることが明らかになった。TCE の分解では系中に生成した塩素ラジカルによる誘発分解によりオレフィン構造を有する TCE の分解が促進されるが、PFC-14

では化学的な分解加速効果が期待できない。この分解物質の構造に依存する反応機構の差が PCR の性能に影響を与えているものと現在考えている。

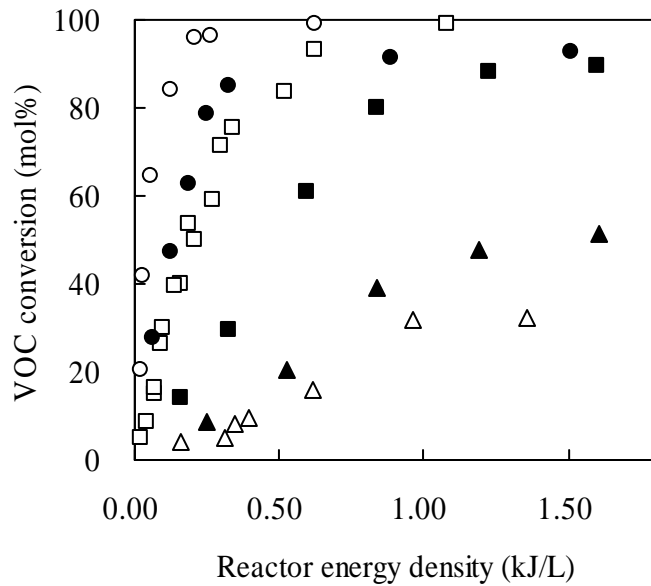
PFC-14 由来の生成物としては CO、CO<sub>2</sub> のみが得られ、空気中の反応においても COF<sub>2</sub> の生成は確認できなかった。また、ヘキサフルオロエタン (CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) やテトラフルオロエチレン (CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) のように炭素ラジカルの再結合で生成する化合物も確認できなかった。

### (2)フッ素系炭化水素の相対反応性

FPR を用いて HFC-32、HFC-23、PFC-14 の乾燥窒素中における分解反応を検討したところ、同等の投入電力密度で HFC-32の分解反応性が最も高く、ほぼ同等の反応性を示した HFC-23 と PFC-14に対して4倍ほど大きな相対反応性を示した。C-H 結合の方が C-F 結合より容易に分解するため、1分子あたりの水素原子が多い HFC-32が最も高い反応性を示したものと考えられる。

### (3)ガス滞留時間の影響

乾燥窒素中で行った HFC-32 の反応では、同じ投入電力密度の条件下で、ガス滞留時間が長いほど HFC-32分解率が低くなる傾向が認められた。FPR による分解例を図3-2に示す。これは、TCE やジクロロメタンの分解反応では観測されなかった傾向である。ガス滞留時間が長い反応条件下では、HFC-32の分解で生成したジフルオロメチルラジカルと HF 等との再結合反応により HFC-32が再生されているものと考えられる。



○ FPR, TCE    □ FPR, CH<sub>3</sub>Br    △ FPR, CF<sub>4</sub>  
● SDR, TCE    ■ SDR, CH<sub>3</sub>Br    ▲ SDR, CF<sub>4</sub>  
図 3-1 TCE、臭化メチル、PFC-14 の相対反応性に及ぼす反応器の影響

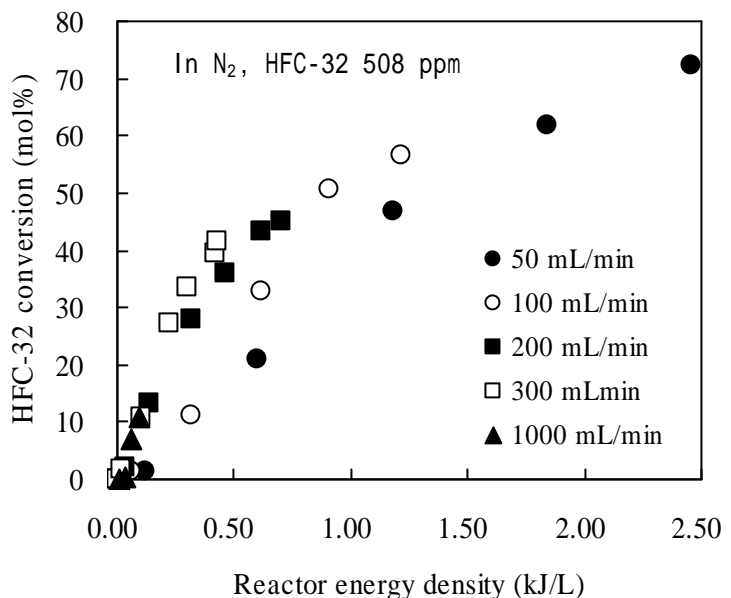


図 3-2 HFC-32 の窒素中における分解に及ぼすガス流速の影響

#### (4)バックグラウンドガスの影響

HFC-32 の分解反応に及ぼすバックグラウンドガスの影響について検討したところ、乾燥窒素に対して10%v/v の酸素を共存させると分解率が半分程度に減少した(図 3-3)。また、2.2%の共存水存在下では、酸素と同程度の分解率抑制効果が認められた。酸素と水の分解率抑制効果については、両者が励起電子をクエンチすることが原因であると考えられる。水素の添加効果については、水素濃度が 500ppm、5000ppm と増加するに従い、分解率が低下した。フッ素系炭化水素の分解ではフッ素ラジカルやフッ素分子が誘発的な分解を促進することが知られている。共存水素が存在すると、フッ素ラジカルやフッ素分子が水素分子や水素原子と反応して消失するため分子誘発分解が抑えられ、見かけ上、分解率が低下するものと考えられる。

SDR による HFC-32 の分解に及ぼす共存酸素の影響を図 3-4 に示す。RED の低い領域では酸素による促進効果が認められるが、RED=1kJ/L 程度になると、窒素中と同程度の分解率が得られた。

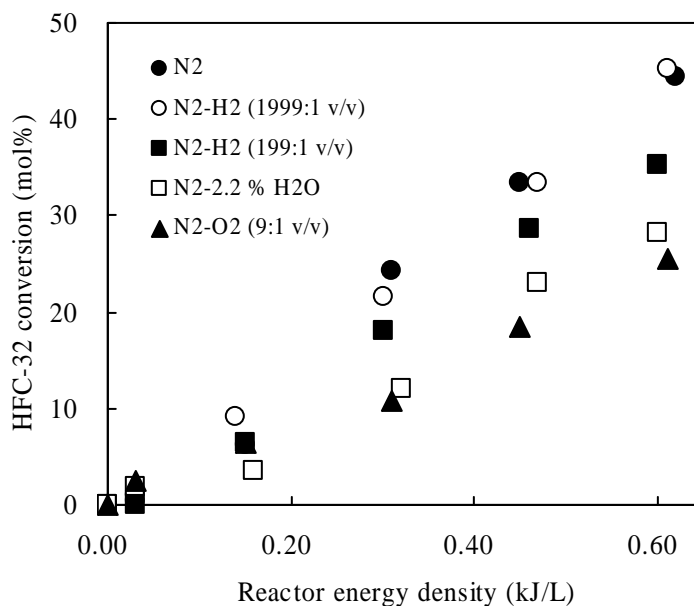


図 3-3 FPR による HFC-32 の分解に及ぼすバックグラウンドガスの影響

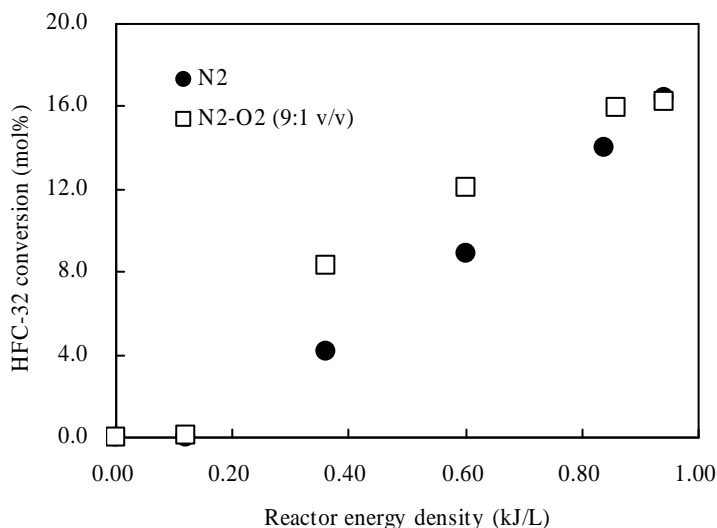


図 3-4 SDR による HFC-32 の分解に及ぼす共存酸素の影響

#### (5)酸素の予備活性化とガス混合の効果

SDR と FPR のリアクタ特性の大きな違いは酸素存在下で生成するオゾン濃度にあり、SDR を用いると、FPR に比して数千倍のオゾンが得られることがわかっている。そこで、酸素あるいは空気をあらかじめ SDR で反応させて、窒素で希釈した HFC-32 とガラスビーズを詰めたカラム内で反応させたところ、RED=1.68kJ/L において酸素を予備活性化(図 3-5)した場合に空気を導入した場合より 9 倍ほど高い転化率が得られた(図 3-6)。空のカラムに酸素活性化ガスと窒素希釈 HFC-32 を通した場合は空気活性化の場合よりわずかに HFC-32 転化率が高くなるにとどまった。



(6)HFC のプラズマ分解反応機構

図3-6に示したデータより、HFC-32は気相酸素のプラズマ反応で生成した活性酸素種との反応で分解したものと考えられる。SDR を空気中で稼働させた場合には相当量のオゾンが生成するが、一般にオゾンとフロン類の反応性は高くない。トリクロロエチレンやベンゼンの反応における気相酸素の添加効果についてみると、酸素原子との反応性の高いトリクロロエチレンの場合に反応加速効果が大きく、ベンゼンでは加速効果が認められていない。トリクロロエチレンやベンゼンと反応する酸素原子は三重項状態[ $O(^3P)$ ]であることが知られている。これに対して、フロン類と反応するのは一重項酸素原子[ $O(^1D)$ ]であると想定される。大気圏におけるオゾンの分解過程における分岐比を知ることは難しく、本反応においても $O(^3P)$ と $O(^1D)$ の濃度比は不明である。SDRとオゾン分解触媒を併用することで、in situ での酸素原子濃度を高めることが可能であろう。低温プラズマ中に生成する高速電子の他に、高速電子と酸素分子との反応で生成する活性酸素種が利用できれば、プラズマリアクタのエネルギー効率はさらに向上するものと期待される。

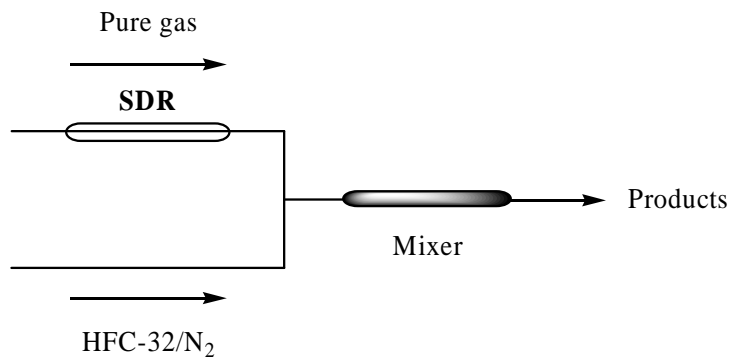


図3-5 予備活性化した空気と HFC-32 の反応スキーム

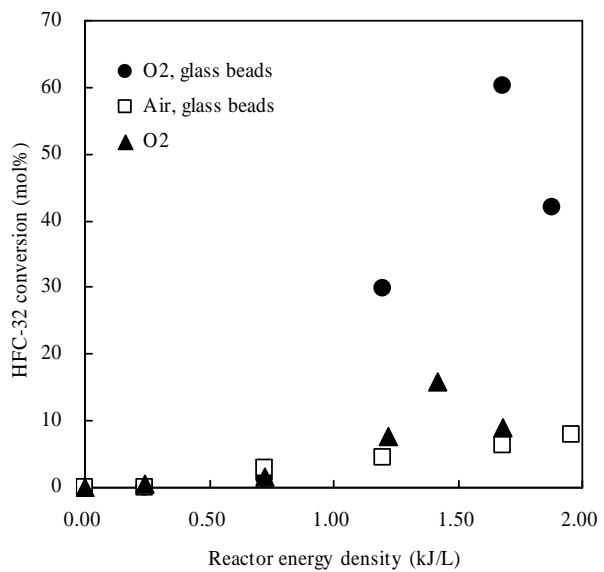


図 3-6 HFC-32 の分解における気相酸素の予備活性化とガス混合の効果

PFC-14のように水素原子を持たない化合物群の低温プラズマ分解を促進するには、C-F結合を弱める触媒作用が必要であると考えられる。

(7)HFC の分解に及ぼす電圧特性の影響

高電圧アンプ 20/20C を用いて、FPR による HFC-32 の分解反応に及ぼす電圧特性の影響について検討した結果を表 3-1 に示す。電圧波形については正弦波(Sine)と三角波(Triangle)について検討した。当グループによるメタノール改質に関する検討で、正方形を用いると極端にリアクタ電力が低くなる傾向が認められていたため<sup>7)</sup>、今回正方形の適用は割愛した。周波数は 3 ~ 10kHz の範囲で変動させた。表からわかるように、正弦波、三角波のいずれの場合も 8kHz で最高分解率が得られている。図 3-7 には正弦波を用いて周波数を変化させた場合の周波数 - リアクタ電力消費量の関係を示すが、8 ~ 9kHz で最大電力が得られている。さらに周波数を上げた場合にリアクタ消費電力が低下する理由は、高周波数側でのインピーダンスマッチングがとれていない装置上の問題であると考えられる。また、同程度の RED で電圧波形の影響を比較すると、三角波の方が正弦波よりも高い分解率が得られている。この結果もメタノール改質の結果と同様の傾向を示している<sup>7)</sup>。表 3-2 には HFC-23 の分解に及ぼす電圧特性の影響を示

す。HFC-32 の場合と同様の傾向が認められる。

表 3-1 HFC-32 分解率に与える電圧特性の影響

Waveform	Frequency (kHz)	Applied voltage (kV)	RED (kJ/L)	Conv. (mol%)
Sine	3.0	8.00	0.89	17
Sine	5.0	8.00	1.19	29
Sine	8.0	8.00	1.47	56
Sine	10.0	8.00	1.25	52
Triangle	3.0	10.00	1.11	59
Triangle	5.0	10.00	1.26	63
Triangle	8.0	10.00	1.48	93
Triangle	10.0	10.00	1.32	52

Reactor FPR, 20/20C, 100 ppm HFC-32 in N<sub>2</sub>, Q = 0.1 L/min.

表 3-2 HFC-23 分解率に与える電圧特性の影響

Waveform	Frequency (kHz)	Applied voltage (kV)	RED (kJ/L)	Conv. (mol%)
Sine	3.0	8.00	0.87	7.9
Sine	5.0	8.00	1.20	13
Sine	8.0	8.00	1.49	26
Sine	10.0	8.00	1.23	24
Triangle	3.0	10.00	1.11	27
Triangle	5.0	10.00	1.24	29
Triangle	8.0	10.00	1.48	43
Triangle	10.0	10.00	1.33	24

Reactor FPR, 20/20C, 100 ppm HFC-23 in N<sub>2</sub>, Q = 0.1 L/min.

HFC 類の低温プラズマ分解を行う場合、電源に対する要求として、周波数を上げずに通常の 50 Hz で運転できることが望ましい。図 3-8 には周波数を 50 Hz に固定して印加電圧 (Applied voltage) を上げた際のリアクタ消費電力を比較した結果を示す。三角波の方が正弦波より若干高めのリアクタ消費電力を与えるが、両者の差はわずかである。また、FPR、SDR いずれの場合でも通常の 50 Hz、正弦波の電圧を低温プラズマリアクタに印加した場合、印加電圧を 15 kV 程度まで上げれば、8 kV で周波数を 8 ~ 10 kHz まで上げた場合(図 3-7)と同等のリアクタ消費電力が得られることがわかった。そこで、周波数 50 Hz、正弦波交流電圧を用い、低温プラズマと触媒との複合効果により HFC の分解を促進する方策について検討した。

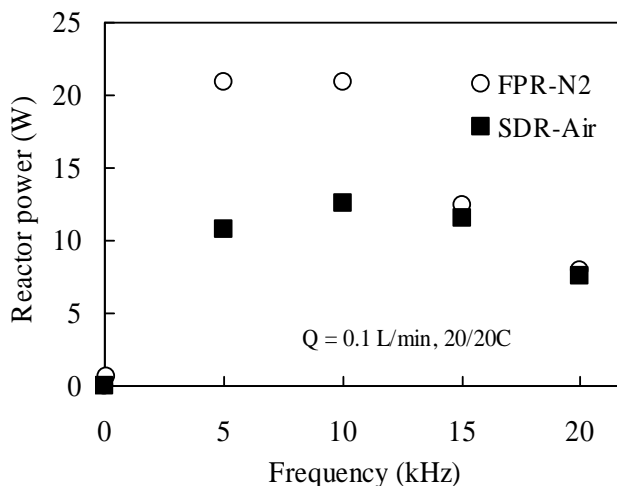


図 3-7 電圧周波数とリアクタ消費電力との関係

(8)SDR と MnO<sub>2</sub> との複合効果

平成 14 年度、SDR により予備活性化した酸素や空気を HFC-32 と反応させたところ、その分解率が增大することを確認した<sup>3)</sup>。SDR により酸素や空気を反応させると相当量のオゾンが生成するが、HFC の分解におけるオゾンの反応性は高くない。従って、HFC-32 の分解促進効果はオゾンの分解により生成した酸素原子によるものと考えられた。実際、ベンゼンの分解では SDR とオゾン分解触媒である  $MnO_2$  を複合化することにより分解率を向上させることができた<sup>8)</sup>。

FPR に触媒を複合化させると充填体の平均誘電率が低下してプラズマ強度が落ちる。そこで、本研究でも SDR に対する  $MnO_2$  の複合化を試みた。

表 3-3 には HFC-32 の分解率に及ぼす電源の効果と酸素、 $MnO_2$  の添加効果を示す。ネオントランスを電源として用いた場合、窒素中における分解率はきわめて低い。窒素の 5% を酸素に置換すると分解率は 3 倍程度に増大し、さらに  $MnO_2$  を系内に添加すると飛躍的に分解率が増大した。平成 14 年度のデータ<sup>3)</sup>と比較すると、大幅に分解率が増加することがわかる。

次に電源として 20/20C を用いて HFC-32 の分解を行ったところ、ネオントランスの場合と同様に酸素濃度と  $MnO_2$  の添加効果が認められた。これらの結果は、系内に生成した活性酸素種により HFC-32 の分解が促進されたことを示唆している。表 3-4 には HFC-23 の分解に対する酸素濃度と  $MnO_2$  の添加効果を示す。HFC-32 に比べて低い分解率しか得られていない。これは HFC-32 よりも HFC-23 の方が強い C-F 結合を多く有しているためであると考えられる。

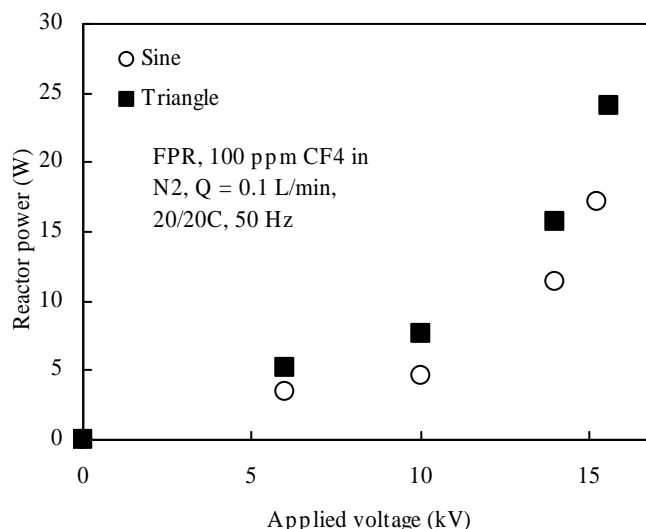


図 3-8 印加電圧 - リアクタ消費電力特性に及ぼす波形の効果

表 3-3 SDR による HFC-32 の分解に及ぼす電源、酸素、 $MnO_2$  の効果

O <sub>2</sub> (%)	Catalyst	Frequency (kHz)	Applied voltage (kV)	RED (kJ/L)	Conv. (mol%)
0	None	0.05 <sup>a)</sup>	11.08	0.32	0.9
5	None	0.05 <sup>a)</sup>	10.92	0.33	2.8
5	$MnO_2$	0.05 <sup>a)</sup>	10.92	0.33	42
5	None	0.05 <sup>b)</sup>	8.40	0.074	0.7
5	$MnO_2$	0.05 <sup>b)</sup>	8.40	0.074	9.6
20	$MnO_2$	0.05 <sup>b)</sup>	8.40	0.074	15
20	$MnO_2$	5.0 <sup>b)</sup>	8.00	1.29	93
20	$MnO_2$	10.0 <sup>b)</sup>	8.00	1.50	98
20	$MnO_2$	20.0 <sup>b)</sup>	8.00	0.92	77

$MnO_2$  6.60 g, 200 ppm HFC-32 in N<sub>2</sub>, Q = 0.1 L/min. a) Neon transformer, b) 20/20C.

表 3-4 SDR による HFC-23 の分解に及ぼす電源、酸素、MnO<sub>2</sub> の効果

O <sub>2</sub> (%)	Catalyst	Frequency (kHz)	Applied voltage (kV)	RED (kJ/L)	Conv. (mol%)
5	None	0.05	8.40	0.073	0.3
5	MnO <sub>2</sub>	0.05	8.40	0.074	4.5
20	MnO <sub>2</sub>	0.05	8.40	0.072	7.2
20	MnO <sub>2</sub>	5.0	8.00	1.28	47
20	MnO <sub>2</sub>	10.0	8.00	1.51	50
20	MnO <sub>2</sub>	20.0	8.00	0.94	38

MnO<sub>2</sub> 6.60 g, HFC-23 200 ppm in N<sub>2</sub>, Q = 0.1 L/min. 20/20C.

#### (9)SDR と AlPO<sub>4</sub> の複合効果

AlPO<sub>4</sub> は 400 以上の高温条件でフッ素系化合物を分解する際に触媒として作用することが知られている。今回は AlPO<sub>4</sub> と HFC との分子間相互作用が低温プラズマ中で強まり、HFC 分解率が向上する可能性について検討した。HFC-32 の分解率に与える AlPO<sub>4</sub> の触媒効果を表 3-5 に示す。反応は窒素中で行っている。表から明らかのように、ネオントランスを用いた際に AlPO<sub>4</sub> を添加すると HFC-32 の分解率が 3.7 倍ほど向上した。また、20/20C により周波数を変えて行った実験でも AlPO<sub>4</sub> は HFC-32 の分解を顕著に促進し、分解率はリアクタ電力密度と正の相関を示した。この結果は、室温の条件下で低温プラズマ中の高速電子のエネルギーが HFC-32 と AlPO<sub>4</sub> の分子間相互作用を強めた結果、HFC-32 中の C-F 結合が開裂しやすくなった例として興味深い。

表 3-5 SDR による HFC-32 の分解に及ぼす AlPO<sub>4</sub> の添加効果

Catalyst	Frequency (kHz)	Applied voltage (kV)	RED (kJ/L)	Conv. (mol%)
None	0.05 <sup>a)</sup>	7.85	0.15	4.2
None	0.05 <sup>a)</sup>	11.08	0.32	6.8
AlPO <sub>4</sub>	0.05 <sup>a)</sup>	11.08	0.32	25
AlPO <sub>4</sub>	0.05 <sup>b)</sup>	8.40	0.074	6.2
AlPO <sub>4</sub>	5.0 <sup>b)</sup>	8.00	1.29	80
AlPO <sub>4</sub>	7.0 <sup>b)</sup>	8.00	1.51	88
AlPO <sub>4</sub>	9.0 <sup>b)</sup>	8.00	1.74	94
AlPO <sub>4</sub>	10.0 <sup>b)</sup>	8.00	1.50	91
AlPO <sub>4</sub>	20.0 <sup>b)</sup>	8.00	0.92	65

AlPO<sub>4</sub> 2.43 g, 200 ppm HFC-32 in N<sub>2</sub>, Q = 0.1 L/min. a) Neon transformer, b) 20/20C.

AlPO<sub>4</sub> 存在下における HFC-32 の分解反応に及ぼす基質の濃度効果を図 3-9 に示す。HFC-32 初濃度が 200 ppm から 1000 ppm へ 5 倍増大すると、分解率は 1.74 kJ/L で半減する。反応断面積を考慮すると、リアクタ電力密度 1.74 kJ/L での限界値は 500 ppm 程度と推定される。触媒表面積の増大等で分解量を増やす必要がある。

MnO<sub>2</sub> の場合と同様、HFC-23 の分解では HFC-32 の場合に比べて AlPO<sub>4</sub> の触媒効果は小さかつ

た。HFC-134a や HFC-125 のように C-C 結合や C-H 結合が競争的に開裂する化合物についても  $\text{AlPO}_4$  の触媒効果は HFC-32 に比して小さく現れた。

#### (10)SFR と触媒との複合効果

図 3-10 には SFR により HFC-32 の分解反応を行った際の触媒効果を示す。 $\text{AlPO}_4$  の触媒効果は SDR (図 3-9) と SFR で差が認められない。わずかながら HQA-12 の方が  $\text{AlPO}_4$  より高い分解率を与えた。窒素中における HFC-32 の連続分解反応では HQA-12 の触媒活性が次第に低下したが、空気中では窒素中より初期触媒活性が数 % 高く、その触媒活性が 5 h 維持されることが確認された。以上のことより、HQA-12 は光触媒として作用しているものと考えられる。

#### (11)低温プラズマと触媒の相乗作用

今回認められた  $\text{MnO}_2$  と  $\text{AlPO}_4$  の触媒効果を図 3-11 に示す。 $\text{MnO}_2$  の場合は SDR 中に生成したオゾンが触媒表面上で分解し、主に一重項酸素原子  $[\text{O}(^1\text{D})]$  が HFC を攻撃して酸化分解が促進されたものと考えられる<sup>9)</sup>。PFC-14 のように C-H 結合を有さないフッ素系化合物の場合に  $\text{MnO}_2$  の触媒効果が認められなかった事実は本反応機構により説明される。

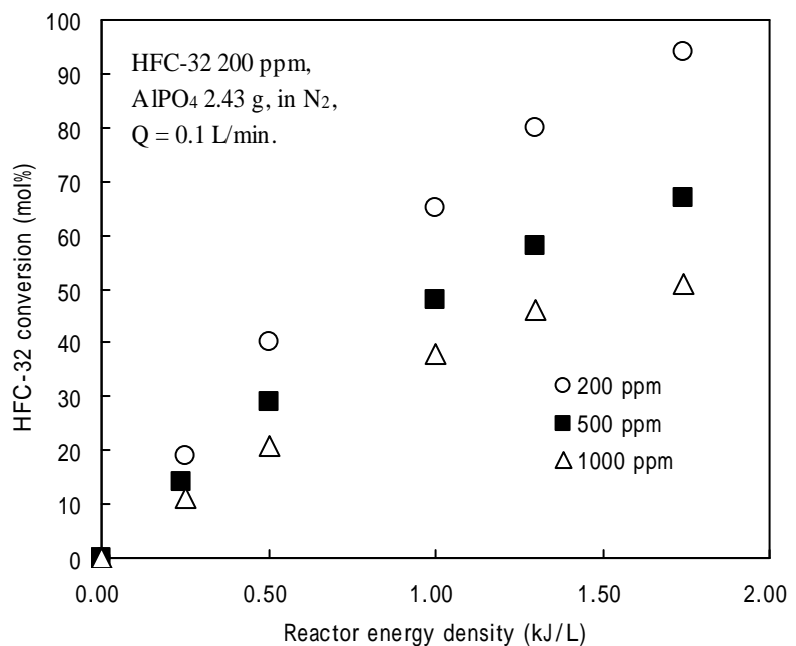


図 3-9 HFC-32 の分解に及ぼす濃度効果

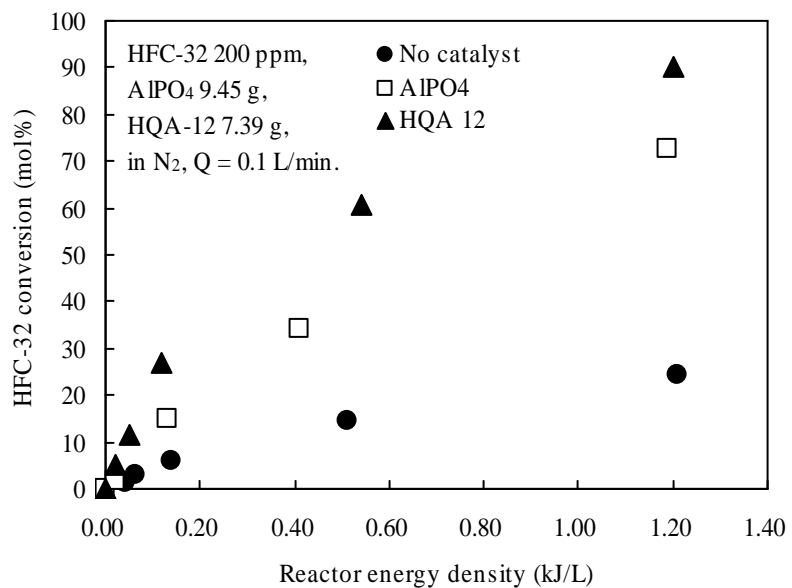


図 3-10 SFR による HFC-32 分解における触媒効果

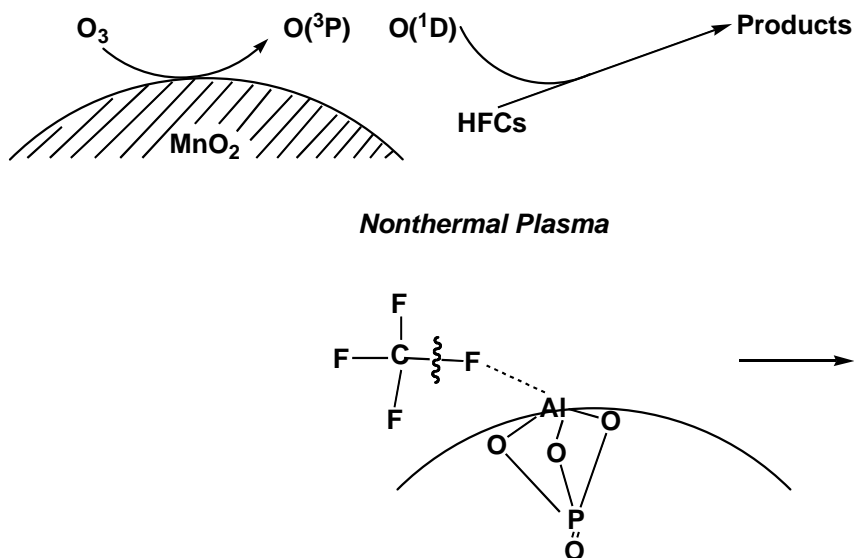


図 3-11 MnO<sub>2</sub> と AlPO<sub>4</sub> の触媒効果

これに対して AlPO<sub>4</sub> の触媒効果は系内に発生する活性酸素種の制御ではなく、HFC 類との分子間相互作用の促進によるものであり、窒素中における PFC-14、HFC-32、HFC-23、HFC-134a、HFC-125 の分解反応で触媒効果が発現した。今回認められた触媒作用は、室温下で HFC や PFC の C-F 結合の開裂を低温プラズマ-触媒の相乗作用で促進することが可能であることを示している。

## 5. 本研究により得られた成果

トリクロロエチレンなどの塩素系 VOC や臭化メチルなどの臭素系 VOC の低温プラズマ分解に比べ、フロン類の分解では、反応効率に及ぼすリアクタの影響が大きく発現することが明らかになった。窒素中の反応では FPR と SDR がほぼ同等の性能を示したのに対し、PCR を用いた場合には極端に分解効率が低くなった。RED 一定の条件下ではガス滞留時間が短いほど高いフロン分解率が得られた。フロン類の低温プラズマ分解では反応中間体等の再結合反応の寄与が無視できないものと考えられる。

気相酸素存在下では、SDR と SFR が最も高い性能を示した。FPR や PCR では、酸素存在下においてもオゾンの生成効率が低いものに対して、SDR と SFR では多量のオゾンが生成する。オゾン自身はフロンとの反応性が低いものの、その分解で生じる酸素原子がフロン類、特に HFC と反応することにより、分解効率が增大することがわかった。

FPR と SDR を用いて HFC の低温プラズマ分解に及ぼす波形と周波数の影響について検討したところ、三角波交流電圧の方が正弦波交流電圧よりも同条件下で高いリアクタ消費電力が得られた。周波数の影響については、インピーダンスマッチングの影響で、周波数 8 ~ 10 kHz でリアクタ消費電力が最大値を与えた。通常の 50 Hz で印加電圧を上げることができれば同等のリアクタ消費電力が得られるため、リアクタ特性に応じた周波数を選定すればよいことがわかった。

触媒と低温プラズマとの複合化については、SDR、SFR と MnO<sub>2</sub>、HQA-12、AlPO<sub>4</sub> との組み合わせについて検討した。MnO<sub>2</sub> はオゾン分解触媒として知られているが、いずれのリアクタを用いても酸素存在

下で HFC の酸化分解を促進した。活性酸素種は一重項酸素原子と考えられる。AlPO<sub>4</sub> は窒素中の HFC 分解で触媒効果を示した。低温プラズマ中で HFC 中 C-F 結合強度が AlPO<sub>4</sub> とプラズマの相乗作用で弱まり、HFC の分解が促進されたものと考えられる。

ほぼ室温付近の温度で稼働可能な低温プラズマとの複合化により、エネルギー効率が改善されることがわかった。上記触媒の作用機構が異なることから、触媒を複合化することにより、HFC 初期分解過程を AlPO<sub>4</sub> で促進し、生成したラジカル等の中間体をプラズマ-MnO<sub>2</sub>、プラズマ-HQA-12 により酸化分解することにより、有害な有機中間体の副生を防止することが可能になるものと推察される。

## 6.引用文献

- 1) 二タ村 森、小林 悟、尾形 敦：環境技術・装置大辞典、産業調査会、pp.1356-1366 (2002)
- 2) 産業技術総合研究所環境管理研究部門編、エコテクノロジー、丸善、pp. 105-116 (2004)
- 3) 地球環境保全試験研究費平成14年度研究成果報告集、研究課題番号 02-6 (2003)
- 4) 地球環境保全試験研究費平成15年度研究成果報告集、研究課題番号 03-7 (2004)
- 5) S. Futamura, A. Zhang, and T. Yamamoto, IEEE Transactions on Industry Applications, 36, 6, 1507-1514 (2000)
- 6) S. Futamura, H. Einaga, and A. Zhang, IEEE Transactions on Industry Applications, 37, 4, 978-985 (2001)
- 7) S. Futamura, and H. Kabashima, IEEE Transactions on Industry Applications, 40, 6, 1459-1466 (2004)
- 8) S. Futamura, H. Einaga, H. Kabashima, and Y.-H. Lee, Catal. Today, 89, 89-95 (2004)
- 9) S. Futamura and G. Annadurai, Proceedings, 5th International Conference on Applied Electrostatics, 104-107 (2004)

### [研究成果の発表状況]

#### (1)誌上発表(学術誌・書籍)

二タ村 森：日本エネルギー学会誌、81, 7, 667-668 (2002)

「2. 環境保全技術の開発動向 2.4化学物質 (2)非燃焼関連」

二タ村 森、竹内正雄、浮須祐二、小林 悟：環境ハンドブック、産業環境管理協会、122-128 (2002)

「固定発生源(非燃焼)での対策技術」

二タ村 森、小林 悟、尾形 敦：環境技術・装置大辞典、産業調査会、1356-1366 (2002)

「有機ハロゲン化合物等の排出抑制」

二タ村 森：日本エネルギー学会誌、82, 7, 510-511 (2003)

「2. 環境保全技術の開発動向 2.4化学物質 (2)非燃焼関連」

G. Alkadiy, A. Ogata, S. Futamura, and K. Mizuno: J. Phys. Chem. A, 107, 8859-8866 (2003)

“Mechanism of Dissociation of Chlorofluorocarbons by Nonthermal Plasma Processing in Nitrogen at Atmospheric Pressure”

A. Ogata, H.-H. Kim, S. Futamura, S. Kushiyama, and K. Mizuno: Proceedings, 16th

International Symposium on Plasma Chemistry, (CD-ROM 版によりページ記載なし)  
(2003)

“Removal of fluorocarbons by surface discharge plasma reactor with catalysts and various additives”

二タ村 森: 日本エネルギー学会誌、83, 8, 677-678 (2004)

「2. 環境保全技術の開発動向 2.4 化学物質 (2)非燃焼関連」

S. Futamura and G. Annadurai: Proceedings, 5th International Conference on Applied Electrostatics, 104-107 (2004)

“Synergy of Nonthermal Plasma and Catalysts in the Decomposition of Hydrofluorocarbons”

S. Futamura and G. Annadurai: J. Electrostatics, (2005) (in press)

“Synergy of Nonthermal Plasma and Catalysts in the Decomposition of Fluorinated Hydrocarbons”

二タ村 森: 日本エネルギー学会誌、84, (2005) (印刷中)

「低温プラズマ・触媒プロセスによる VOC 除去」

二タ村 森: 日本エネルギー学会誌、84, (2005) (印刷中)

「2. 環境保全技術の開発動向 2.4 化学物質 (2)非燃焼関連」

## (2)口頭発表

二タ村 森: 平成 14 年度エコカレッジ (2002)

「化学物質対策の技術的課題」

二タ村 森: 第 43 回大気環境学会年会 (2002)

「低温プラズマによる VOC 処理」

S. Futamura, H. Kabashima, and H. Einaga: 202nd Electrochemical Society Meeting, Salt Lake City, USA, 2002

“Application of Nonthermal Plasma to Chemical Reactions”

二タ村 森: 2003 年度第一回静電気学会研究会(2003)

「化学プロセスに対する低温プラズマの応用」

S. Futamura, H. Kabashima, and H. Einaga: 8th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Tsukuba, 2003

“VOCs Control with Nonthermal Plasma and Catalysts/Photocatalysts”

尾形 敦、金 賢夏、二タ村 森、櫛山 暁、水野光一: 第 13 回ハロゲン触媒研究会 (2003)

「フルオロカーボン類に対する低温プラズマ分解法の可能性」

S. Futamura and G. Annadurai: 5th International Conference on Applied Electrostatics, Shanghai, 2004

“Synergy of Nonthermal Plasma and Catalysts in the Decomposition of Hydrofluorocarbons”

S. Futamura and G. Annadurai: 10th International Conference on Electrostatics, Helsinki, June, 2005

“Synergy of Nonthermal Plasma and Catalysts in the Decomposition of Fluorinated Hydrocarbons”

S. Futamura and G. Annadurai: 16th Regional Conference of Clean Air and Environment in Pacific



Asian Area, Tsukuba, August, 2005

“Decomposition of Fluorinated Hydrocarbons with Nonthermal Plasma and Catalysts”

(3)出願特許

二々村 森、羽坂 智、杉森由章、万行大貴:「フッ素化合物含有排ガスの処理方法」、特願  
2004-300189、平成 16 年 10 月 14 日

(4)受賞等

なし

(5)一般への公表・報道等

テレビ東京テクノ探偵団(平成14年8月24日、低温プラズマによる VOC 分解に関する成果について  
7分ほど紹介)

(6)その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

本研究の成果を元にして、平成 15 年度に民間受託研究を実施した。今後も適宜民間との共同研究を実施して、成果の普及に努める予定である。