

令和 6 年 9 月 15 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H03641

研究課題名(和文)高性能気体分離膜を用いた代替フロンの分離・回収技術の開発

研究課題名(英文) Development of alternative CFC separation or recovery technology using gas separation membrane

研究代表者

姫野 修司 (Himeno, Shuji)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60334695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：代替フロンとして最も使用されているジフルオロメタン(HFC32、R32)は温暖化係数が高く、特に、R32は分子サイズが窒素(N<sub>2</sub>)分子や酸素(O<sub>2</sub>)分子と極めて近いいため空気(N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>)と分離することが難しい。本研究ではN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>とメタン(CH<sub>4</sub>)等の気体分子と細孔サイズが近く、小分子を高精度に分離可能なアルミ含有ZSM-58膜を開発した。高い分離係数を有するAl含有ZSM-58膜を用いてR-32と空気(窒素、酸素混合ガス)の分離実験を行った。空気(窒素、酸素)過多の透過ガスが得られ、透過ガスのR-32濃度は大幅に低減した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

代替フロンR32の消費量は今後途上国で膨大に消費され、大量廃棄される事が懸念されている。日本においてもフロンの回収率は38%と低迷しており、R32の簡便かつ高精度な回収・再生技術により温暖化抑制を図る必要がある。本研究でZSM-58膜を用いてR32とN<sub>2</sub>の分離の可能性を示す結果を得た。さらに膜の性能が向上すればこれまで分離困難と考えられていた代替フロンを高純度に回収でき、他の分離系にも応用可能な再利用技術の開発に繋がる革新的な技術になる。

研究成果の概要(英文)：Difluoromethane (HFC32, R32), the most widely used CFC substitute, has a high global warming potential, and there is concern that it will be emitted in large quantities in the future. In particular, R32 is difficult to separate from air (N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>) because its molecular size is extremely close to that of nitrogen (N<sub>2</sub>) and oxygen (O<sub>2</sub>) molecules.

In this study, we used a zeolite membrane that has pore sizes close to those of gas molecules, and can separate small molecules with high precision. Experiments were conducted to separate R-32 from air (nitrogen and oxygen mixed gas) using the Al-containing ZSM-58 membrane with a high separation coefficient. The concentration of R-32 in the permeate gas was significantly reduced.

研究分野：環境工学

キーワード：ゼオライト膜

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1. 1 分離回収が極めて困難な代替フロン R32

オゾン層破壊物質として製造が禁止されたフロン類に代わり代替フロンとして開発がすすめられたハイドロフルオロカーボン (HFC 類) は、オゾン層破壊はしないものの、二酸化炭素を 1 とした場合の地球温暖化係数が数十～一万倍超と非常に高く、様々な国際枠組みや国内法規制により対策がすすめられている。代替フロンで最も使用量の多い R32 は主にエアコンや冷蔵庫等の小型機器で使用されており室外機等からの現位置の回収の困難性や、空気 (N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>) の混入によるフロン充填が非効率になる事が原因で回収率が低い事が問題となっている。さらに、回収された冷媒は再使用するために、不純物や不要なガスを除去する必要があるが R32 は空気と分離する事が困難なため、回収された R32 は分解、破壊処理されている。

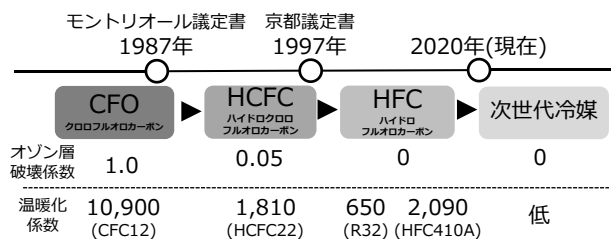


図 1 空調・エアコン用冷媒の使用変遷

オゾン層破壊物質の禁止により HCFC が代替されたが、温暖化係数が高く、HFC が代わり使用されている。HFC も温暖化係数が高いため、製品廃棄時の冷媒の回収が必要になる。

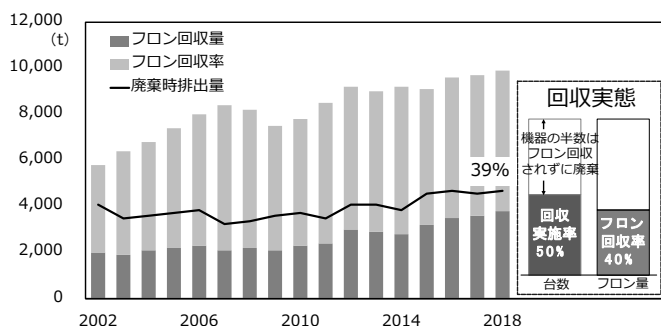


図 2 フロン廃棄時回収率の推移

冷媒の回収時に空気等の不純物が混入すること、小型機器は現位置で回収する必要があることが理由となり、回収率が低迷している。

1. 2 小分子を高精度分離可能なゼオライト膜

N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)等の気体を分離する技術としてゼオライトの細孔径の大きさを分離する分子篩機構を利用するゼオライト膜の開発が行われている。特に、気体分子サイズ (0.3~0.4nm) の細孔を有する酸素八員環ゼオライト膜である CHA 型ゼオライト膜 (SAPO-34 膜, SSZ-13 膜)、DDR 型ゼオライト膜 (DD3R 膜, ZSM-58 膜)、T 型ゼオライト膜は高い分離性能である事が報告されており、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> を高精度に分離可能な高機能材料として期待されている。

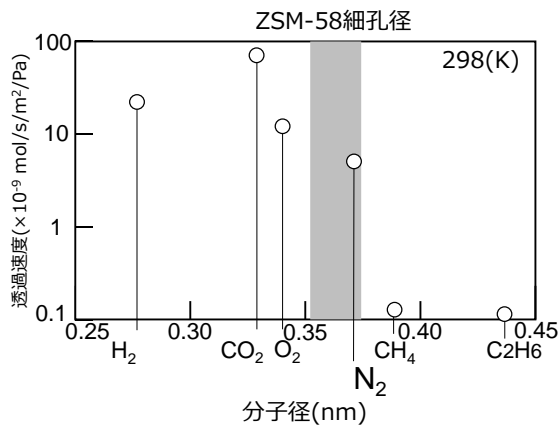


図 3 ZSM-58 膜の分子篩の特徴

ZSM-58 膜は、 $3.6 \times 4.4 \text{ \AA}$  の酸素八員環構造で約  $0.36 \text{ nm}$  の細孔径を有し、これより小さい分子のみを選択的に透過する分子ふるい効果を発現する。R32 分子は ZSM-58 膜の細孔サイズとほぼ等しく、ゼオライト細孔内での吸着ポテンシャルによって、特異的な分離挙動が発現する。

## 2. 研究の目的

今後世界で多量に廃棄され、大気放出による温暖化が懸念される代替フロン R32 について、高精度に分離可能な革新的フロン回収技術の開発を目的とし、本研究では R32 と N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> を高精度に分離可能なアルミ含有 ZSM-58 膜を開発し、さらに ZSM-58 細孔内のエネルギーポテンシャルを用いることで、これまで分離報告例が無い R32 と N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> を完全に分離可能な分離膜の創製と分離条件を明らかにする。

## 3. 研究の方法

緻密性を向上させた Al 含有 ZSM-58 膜を用いて、R32 と N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> との分離実験を行い、分離条件によって透過分子が変わるなど特異な分離現象が発現する事が予想されるため、温度、圧力、気体組成などは幅広い分離条件で検討を行った。

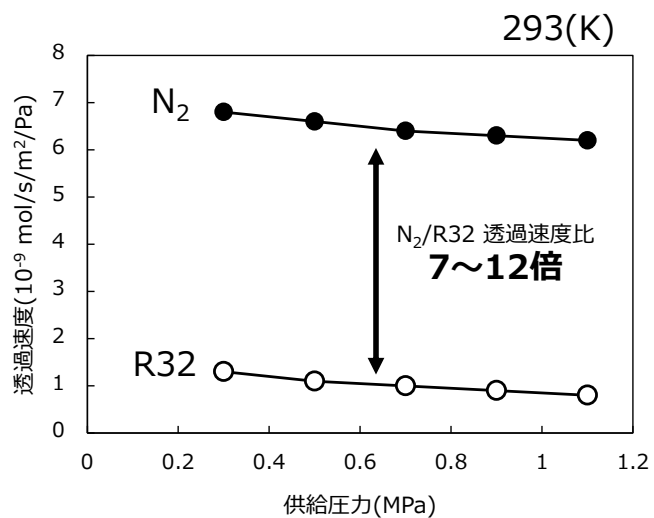
## 4. 研究成果

### 4. 1 アルミ含有 ZSM-58 結晶および膜の創製

N<sub>2</sub> と R32 の分離検証のために分子レベルで欠陥のないゼオライト膜を用いる必要がある。酸素 8 員環ゼオライトである DDR 型ゼオライト膜の一種である ZSM58 膜は応募者が初めて製膜報告した。Al を含有させた ZSM-58 膜 (Si/Al=70) について検討した。ZSM-58 膜は CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> は分子篩効果で完全に分離可能である。しかし、R32 と N<sub>2</sub> はゼオライト細孔を透過するため、分子篩効果のみでは分離できない。ZSM-58 膜の一部をアルミニウム置換させることで、細孔径の縮小による吸着エネルギーの増大と分子篩効果が期待される。

### 4. 2 Al 含有 ZSM-58 膜を用いた R32 分離

アルミ含有 ZSM-58 膜を用いて R32 と N<sub>2</sub> 分子の透過速度を計測したところ、室温付近では R32 に対して N<sub>2</sub> 分子の透過速度比が 12 程度で分離可能であることを初めて示した。また、分離温度を 393K に高めたところ、ZSM-58 に対する N<sub>2</sub> の吸着性は低下する事に対して R32 の吸着性はそれほど低下せず N<sub>2</sub> 分子に対して R32 は透過速度が高く、分離温度で分離対象が入れ替わる現象を初めて発見した。この結果は、細孔径と分離対象分子サイズが近い場合は、ゼオライト細孔と気体分子間のポテンシャルの影響を大きく受け、優先的に透過する分子が変わることを示している。



**図 4 ZSM58 膜による R32 と N<sub>2</sub> の分離結果**

ZSM-58 膜を用いて R32 と窒素分離を行った結果、室温付近では、N<sub>2</sub> 分子が選択的に透過してくることが分かった。透過速度比は 7-12 倍と高い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------