

HFO-1123の不均化反応の抑制手法の開発と 不均化反応の確率的解析

Development of control method of HFO-1123 disproportionation and investigation of probability of HFO- 1123 disproportionation

大塚哲央*・岡本秀一*・上野勝也*・一本松正道**・土橋律***

Tetsuo Otsuka, Hidekazu Okamoto, Katsuya Ueno, Masamichi Ippommatsu
and Ritsu Dobashi

1980年代から始まったフロン規制に対応し、AGC株式会社はこれまでカーエアコンや空調、冷蔵庫に用いられる冷媒を開発してきた。近年のさらなる環境意識の向上を受け、これまで冷媒の主流であったハイドロフルオロカーボンも規制の対象となり、まず先進国でその使用量に規制がかかる見通しとなった。このような現状を受け、AGC株式会社では2014年3月に環境規制に対応した冷媒組成物のトリフルオロエチレン（HFO-1123）を開発したことを発表した。このHFO-1123は冷媒性能・環境性能においては非常に高い性能を持っているものの、温度・圧力・着火源の条件が揃うと爆発的に不均化反応を起こすことが知られていた。そこで我々はHFO-1123の不均化を抑制する手法の開発と不均化反応そのものの反応解析の研究を行った。その結果、HFO-1123に第二成分を混合し、混合ガスの平均熱容量を高めることによってHFO-1123の不均化反応を抑制することが可能であることを明らかにした。またHFO-1123の不均化反応の発生が確率的な現象であることを見出し、着火エネルギーを変数として不均化反応の発生確率を定量的に表現することに成功した。本成果によりHFO-1123の不均化を抑制し、さらにHFO-1123の使用環境におけるリスクの評価を定量的に行うことが可能となった。

Hydrofluorocarbons have mainly been used as refrigerants of air conditioners; however, the urgent development of alternatives for these has attracted much attention due to their high global warming potential. Under these circumstances, AGC announced the development of trifluoroethylene (HFO-1123) as a new refrigerant component in March 2014. HFO-1123 satisfies the basic performance requirements for room air conditioner refrigerants. However, it was known that HFO-1123 explosively decomposed into tetrafluoromethane, hydrogen fluoride, and carbon under certain temperature and pressure conditions. Our research clarified the features of HFO-1123 decomposition to be avoided; it was found that the explosive decomposition of HFO-1123 in a mixed gas could be evaluated from the constant molar heat capacity of the mixture and that the HFO-1123 decomposition phenomena could be represented in terms of probabilities by statistical analysis. Our findings would allow optimization of the compositions of refrigerants based on HFO-1123 and quantitative evaluation of the risk of HFO-1123 decomposing under the operating conditions.

*AGC株式会社化学品カンパニー

**創光科学株式会社

***東京大学工学系研究科化学システム工学専攻

1. 緒言

分子内に塩素、フッ素を持つ含ハロゲン化合物、クロロフルオロカーボン (CFC) はその安定性・安全性の特徴から1980年代までエアコンや業務用冷蔵庫、工業用チラーの作動媒体の主役として使われてきた。モンリオール議定書が採択された1987年以降は分子内に水素、塩素、フッ素を持つハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) がエアコンや業務用冷蔵庫、工業用チラーの作動媒体の主役として使われるようになった。経年劣化や故障により廃棄された機器から、これら含ハロゲン化合物は大気中に放出されると、その安定性から大気中ではなかなか分解されず、成層圏などの過酷な環境まで拡散する。成層圏で塩素を有する含ハロゲン化合物は太陽光線の影響を受け塩素ラジカルを放出することにより周囲に存在するオゾン層に大きなダメージを与えることが話題となって久しい。

オゾン層破壊の課題克服のため、HCFC同様の安定性・安全性を兼ね備え、且つオゾン層に影響を与えない物質として分子内に塩素原子をもたないハイドロフルオロカーボン (HFC) が開発され、家庭用および自動車用エアコンや業務用冷蔵庫、工業用チラー等に使われてきた。HFCもその安定性ゆえに一度大気中に放出されると長期間分解されず、地球温暖化への影響を定量的に評価する指標である地球温暖化係数 (GWP) が大きいと、気候変動への影響が指摘されている。

気候変動に対する国際的な取り組みの中で、先進国と発展途上国で基準に差はあるものの、新規に各国で使用する作動媒体のGWPの合計値を低く規制する等、現在では高GWP化合物をヒートポンプの作動媒体として用いることに規制がかけられるようになった。

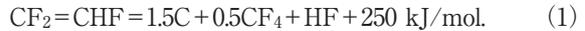
こうした流れの中でAGC株式会社は新規ヒートポンプ作動媒体組成物としてトリフルオロエチレン (HFO-1123) を開発し生産することを目指して検討を開始した。HFO-1123は分子内に二重結合を持ちフッ素原子を3個もつエチレン誘導体である。表1に既存の冷媒とHFO-1123の物性を示した。冷媒性能は既存のHFC冷媒と同等でありながら、GWPは既存のHFCよりも大幅に小さく地球環境に配慮した冷媒となっている。

Table 1. Basic properties of HFO-1123 and other refrigerants mainly used

	HFO-1123	R-410A	HFC-32
分子構造	CF ₂ =CHF	CH ₂ F ₂ CHF ₂ CF ₃	CH ₂ F ₂
分子量	82	73	52
沸点 [°C]	-56	-51	-51
大気寿命	1.6日	-	4.9年
GWP (100 years, CO ₂ =1)	0.3	2090	675

一方、Duus⁽¹⁾やLisochkin⁽²⁾らの論文によると、HFO-1123は式(1)に示すような反応(不均化反応)を起こし大量の熱を発生することが指摘されている。不均化現象は類似の含フッ素エチレン誘導体であるテ

トラフルオロエチレンやフッ化ビニリデンなどにもみられる特徴である。ひとたび不均化が発生すると大量の熱が発生し、その熱によりさらに連鎖的に不均化反応が促進され、爆発に至る危険がある。実際、2004年にはダイキン株式会社のテトラフルオロエチレンの製造プラントにて爆発事故が発生している⁽³⁾。



優れた環境特性と冷媒性能を併せ持つ一方で爆発的な不均化反応を起こす特徴をもっているHFO-1123を安全に生産し、且つ安全なエアコン作動媒体としての実用化に向けて、二つのアプローチで研究を実施した。

どんなに優れた特性を持つHFO-1123であっても、危険性を残したまま実際のエアコンで使用するという事は考えられない。そこでまず、如何にして不均化爆発を抑制するか?という観点から、既存冷媒として使われているガスや希ガス、不活性ガスと混合することでHFO-1123の不均化反応がどのように変化するかについて研究を行った⁽⁴⁾。さらにHFO-1123の不均化反応の特性を見極めることを主眼とし、HFO-1123単体の不均化反応が着火エネルギーに対してどのように変化していくのかを調べる研究を行った⁽⁵⁾。これら二つの研究について、以下に報告する。

2. 検討内容

2.1. HFO-1123の不均化反応を如何にして抑制するか

Lisochkin⁽²⁾らは論文でHFO-1123を既存の冷媒であるジフルオロメタン (HFC-32)、フッ化ビニリデンと混合して用いると爆発的な不均化反応が起きる圧力や温度が上昇し、爆発的な不均化反応のリスクを下げられることを提案している。この研究の一つの手がかりとしてAGC株式会社では、ある条件下においてHFO-1123に現在冷媒に使われているガスや希ガス、不活性ガスを混合して、混合ガスの濃度を増加していったときに不均化反応がどのように変化するか、その特徴は何かを調べた。

2.1.1. 実験方法

試験にはラボで合成し、蒸留精製した純度99.5%のHFO-1123を用いた。HFO-1123に混合するガスは現在冷媒として使われているものや次世代冷媒に期待される含フッ素系化合物の中からHFC32, 1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、フルオロエタン (HFC-161)、フルオロメタン (HFC-41)、2,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロタン (HFC365mfc) を選出した。また同様に次世代冷媒に期待される自然冷媒からCO₂, プロパン、ブタン、プロピレン、ジメチルエーテルを選んだ。

試験に使用した反応器は、容積304 ccの Hastelloy 製で、爆発的な反応が想定されるため、最大800気圧 (80 MPa) もの高圧、400 °C の高温にも耐えられるように設計した。反応器内部には金属に電圧をかけ溶断することによって反応器内部の化合物に着火することが可能な着火装置を設置した。反応器内部にて溶断される金属には白金を用いた。この着火装置と白金を用いる評価方法は高圧ガスの爆発性を評価する高圧ガス保安法記載のA法の評価方法に準じる。

試験を行う温度圧力条件として温度を215 °C、圧力を10 MPaに設定した。真空ポンプを用いて内部を真空状態にした反応器に所定量のHFO-1123と第二成分を導入した後、外部ヒーターを用いて反応器を加熱した。目標温度に到達したのち、内部のガスを一部抜き出して圧力が10 MPaになるように調整した。最後に着火装置に10 Vの電圧を印可して反応器内部の白金線を溶断して混合ガスに着火した。着火後の圧力を監視し、急激な圧力上昇が観測された場合に爆発的なHFO-1123の不均化反応が進行したと判定した。Fig. 1にはHFO-1123の爆発的な不均化反応が起きた場合の圧力の経時変化を示した。非常に短い時間で圧力が約10倍になっていることが分かる。

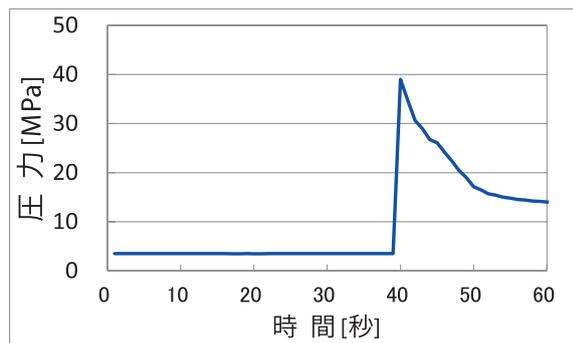


Fig. 1. Example of pressure change with time when HFO-1123 disproportionates

2.1.2. 実験結果と考察

Fig. 2に各成分を各濃度で混合した場合の不均化発生の有無を示した。どの物質においても、それぞれある濃度以上にHFO-1123の濃度が高くなると不均化反応が起きていることが分かった。

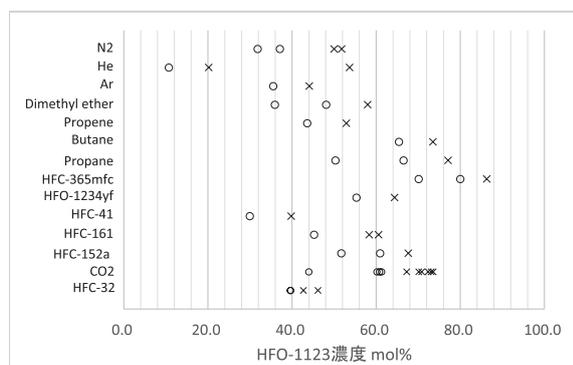


Fig. 2. The result of the HFO-1123 disproportionation test of the mixed gas with 14 gases. (4), (○ : non-disproportionation × : disproportionation),

爆発現象は①反応によって発生した反応熱が次の反応を励起して次々に反応が起きる熱爆発と②反応によって発生したラジカルが連鎖的にラジカルを発生させ素反応が分岐していく連鎖分岐爆発がある。HFO-1123の不均化は熱爆発であるとの仮説のもと、実験で得られたHFO-1123の不均化反応が抑制されるHFO-1123の最大濃度 (Fig. 2で各成分の試験結果で最も右にある○のときの濃度) とHFO-1123の不均化反応が起きるHFO-1123の最大濃度 (Fig. 2で各成分の試験結果で最も左にある×のときの濃度) の平均値を式 (2) で示される混合ガスの混合平均熱容量で解析した。

$$C_{p \text{ 平均}} = C_{p \text{ HFO-1123}} \cdot C_{\text{HFO-1123}} + C_{p \text{ 第二成分}} \cdot C_{\text{第二成分}} \quad (2)$$

C_p : 熱容量 [J/mol K], C : 濃度 [mol%]

その結果、Fig. 3に示すように実験で得られたHFO-1123の不均化反応が抑制されるHFO-1123の最大濃度とHFO-1123の不均化反応が起きるHFO-1123の最小濃度の平均値は、混合ガスの混合平均熱容量に対して線形の関係を持つことを見出した。

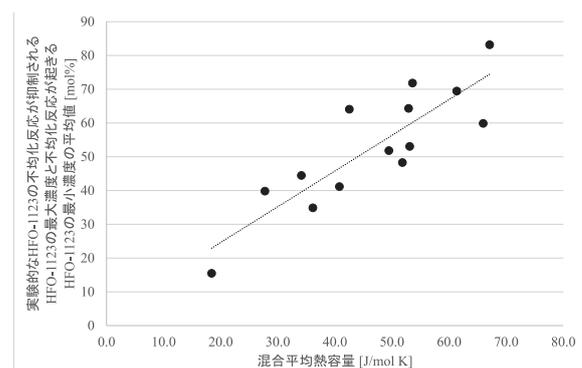


Fig. 3. Relationship between mixed mean heat capacity and average value of concentrations (4)

このことはHFO-1123の不均化が爆発的に伝播していくためには熱容量が重要な因子であることを示しており、爆発的なHFO-1123の不均化反応は熱爆発であることを示すと同時に、安全にHFO-1123をエアコンで用いるために第二成分を加える場合には混合後のガスの混合平均熱容量で評価することにより容易に有効な第二成分を探すことが可能であることを示唆している。

2.2. HFO-1123の不均化確率の算出

従来、爆発的な反応を評価する場合には、爆発が発生する最小のエネルギー (最小着火エネルギー) を閾値として、このエネルギー以下では爆発は発生せず、このエネルギー以上では爆発は発生すると考えられてきた。本来化学反応は温度や圧力などの条件を変化させると反応率は連続的に変化するため、最小着火エネルギーというあるエネルギーを閾値として反応率が非連続に変化することを想定した考え方は、一般的な化学反応の考え方とは異なると考えられ、2000年代か

ら閾値としての最小着火エネルギーという考え方に対して異を唱える研究も散見される (6), (7), (8), (9), (10), (11)。それらの研究の背景にあるコンセプトは以下のようなものであった。あるエネルギーを加えた際に我々が観測できるのは「爆発した」か「爆発しなかった」かの0-1の現象である。しかし、その背後には爆発確率というものが存在し、加えるエネルギーに対して連続的に変化している。そのため、あるエネルギー範囲に対して数多くの着火試験を行えばエネルギーに対する確率分布を算出できる。我々もこの考え方に基づきHFO-1123の爆発的な不均化反応の発生確率を加えるエネルギーに対して評価できるのではないかと考えた。本研究について以下で報告する。

2.2.1. 実験方法

試験には前述に類似の容積650 cc、ハステロイ製で最大50 MPaまでの高圧、400 °Cの高温にも耐えられる特別な耐圧反応器を用いた。反応器内部には電圧をかけると電気スパークを発生し、反応器内部の化合物に着火することが可能な着火装置を設置した。これまで高圧のガスに電気スパークを発生するためには数kVの高電圧の電源を持つ特殊な装置が必要であった。しかしながら、本研究で想定用途のエアコンなどの機器の内部ではこのような高電圧は発生せず、実際の現象を評価しているとは言えない。そこで我々はFig. 4に示すような電磁誘導の原理を利用した着火装置を考案し試験に用いた。この着火装置は向かい合う2枚の銅板でコイル形状を形成することで、銅板に電気が流れた際に周囲に発生した磁界によって流れている電流が力を受け、その力によって接触している銅板が離れて電気スパークを発生させるという原理で動作する。

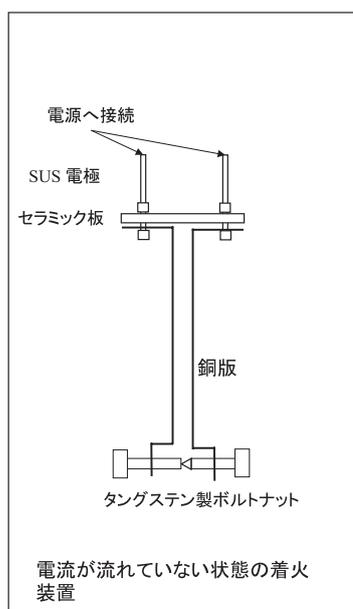


Fig. 4. Ignition apparatus (5)

試験条件は温度を100 °C、圧力を1 MPaに設定をして試験を実施した。真空ポンプを用いて真空状態にした反応器に所定量のHFO-1123を導入した後、外部ヒ

ーターを用いて反応器を加熱した。目標温度に到達したのち、内部のガスを一部抜き出して圧力が1 MPaになるように調整した。最後に着火装置に電圧を印可して反応器内部に電気スパークを発生させて混合ガスに着火した。電気スパークの発生の有無は電流電圧をオシロスコープにより観察し判定した。着火後は圧力を監視し、急激な圧力上昇が観測された場合に爆発的なHFO-1123の不均化反応が進行したと判定した。

2.2.2. 実験結果と考察

Fig. 5に実施した242回の着火試験結果と爆発的な不均化反応の進行の有無を示した。同じエネルギー領域においても爆発的な不均化反応が進行する場合としない場合が混在していることが分かる。

この結果を式 (3) に示すような着火エネルギーEに対する対数正規分布の累積関数に対して最尤法を用いてフィッティングした。式中のパラメータ β_1 と β_2 は対数正規分布の位置と傾きを表すパラメータである。式中のパラメータ β_1 と β_2 を実験結果にフィッティングして算出することにより、着火エネルギーに対する爆発的な不均化反応の発生確率F(E)を求めた (Fig. 6)。HFO-1123の不均化確率を式 (4) に、本式を用いて算出したHFO-1123の不均化反応の発生確率と着火エネルギーの値をTable 2示した。

$$F(E) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(E) - \beta_1}{\beta_2 \sqrt{2}} \right) \right) \quad (3)$$

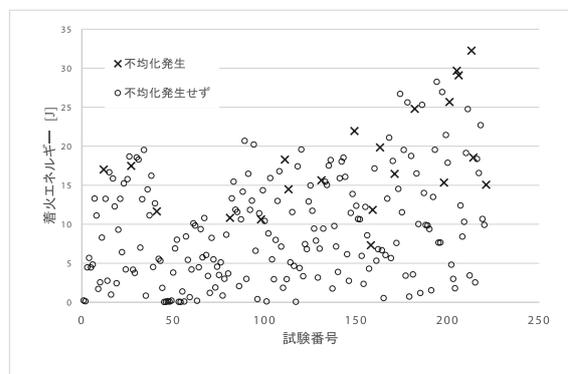


Fig. 5. Plot of 242 tests versus spark energy at 1 MPa, 373 K (5)

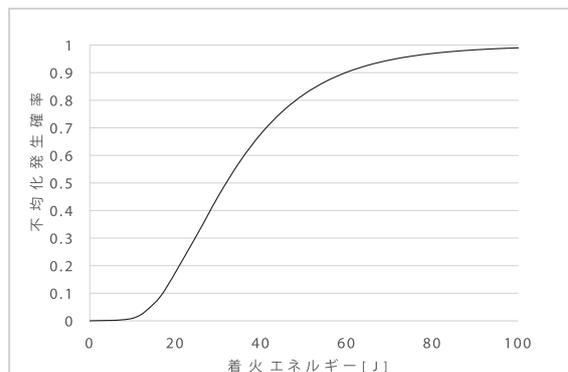


Fig. 6. Probability density function of HFO-1123 disproportionation versus logarithm of ignition energy calculated by 242 experimental results

$$F(E) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(E) - 3.460}{0.694\sqrt{2}} \right) \right) \quad (4)$$

Table 2. Calculated ignition probabilities and given ignition energies at 1 MPa, 373 K

不均化確率	着火エネルギー
10 ⁻⁷ %	0.5 J
1%	6.3 J
5%	10.2 J
10%	13.1 J
50%	31.8 J

従来安全性の基準として用いられてきた最小着火エネルギーと1%の爆発の確率は同じであると言われている。馴染みのあるメタンやエタンなどの炭化水素の爆発の最小着火エネルギー⁽¹²⁾は0.2 mJ~0.7 mJの間に入っており、これらのエネルギーとHFO-1123の1%の不均化確率での着火エネルギーを比較してみると、HFO-1123の不均化反応が1%の確率で起きる着火エネルギーはメタンやエタンの爆発の最小着火エネルギーよりも1000倍程度大きいことが分かる。

以上のようにHFO-1123の不均化反応がどのような特徴を持った反応であるのかの基礎的な検討を行うことを主眼とし、HFO-1123単体の不均化反応が着火エネルギーに対してどのように変化していくのかを調べる研究を行った。式(4)に示すように着火エネルギーに対してHFO-1123の不均化確率の式が求められたことで、着火源の危険性を定量的に評価することができるようになった。

3. 総括

優れた環境特性と優れた冷媒性能を併せ持つ一方で爆発的な不均化反応を起こす特徴をもっているHFO-1123を安全に生産し、且つ安全にエアコンの作動流体として実用化するために、不均化抑制と発生確率によるリスク回避のアプローチを検証した。既存冷媒等との混合系におけるHFO-1123の不均化特性を検証しHFO-1123の不均化が発生する濃度は混合ガスの平均熱容量で評価できることを明らかにした。さらにHFO-1123の不均化現象の確率論的解析からHFO-1123単体の不均化反応の発生確率が着火エネルギーに対して対数正規分布の累積関数を用いて表現できることを明らかにし、リスクを定量的に検証可能であることを示した。

本研究成果に基づき、平均熱容量によって評価し最適化された冷媒組成物が実機装置等で想定しうる様々な条件においてどの程度のリスクが存在しうるかを定量的に評価していくことが課題になる。

謝辞この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の事業において得られたものを含んでいます。

—参考文献—

- (1) Duus, H. C. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47 (7), 1445-1449, (1955).
- (2) Lisochkin, Y. A., & Poznyak, V. I. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 42 (2), 140-143, (2006).
- (3) Daikin Industries LTD. (19th January 2004). Explosion at Daikin Kashima factory. Corporate News, URL: http://www.daikin.com/press/2004_2001/040119/index.html.
- (4) Otsuka, T., Ueno, K., Okamoto, H., Ippommatsu, M., & Dobashi, R. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 54, 179-182, (2018).
- (5) Otsuka, T., Ueno, K., Okamoto, H., Ippommatsu, M., & Dobashi, R. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 51, 36-41, (2018).
- (6) Bane, S. P. M., Shepherd, J. E., Kwon, E., & Day, A. C. *International journal of hydrogen energy*, 36 (3), 2344-2350, (2011).
- (7) Bernard, S., Lebecki, K., Gillard, P., Youinou, L., & Baudry, G. *Journal of loss prevention in the process industries*, 23 (3), 404-411, (2010).
- (8) Eckhoff, R. K., Ngo, M., & Olsen, W. (2010). *Journal of hazardous materials*, 175 (1), 293-297, (2010).
- (9) Moffett, S. P., Bhandari, S. G., Shepherd, J. E., & Kwon, E. In *2007 Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, Livermore, CA October* (pp. 16-17), (2007)
- (10) Rudz, S., Chetehoua, K., Strozzi, C., & Gillard, P. *Combustion Science and Technology*, 186 (10-11), 1597-1605, (2014).
- (11) Wähner, A., Gramse, G., Langer, T., & Beyer, M. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 26 (6), 1655-1660, (2013).
- (12) Lewis, B., & Von Elbe, G. (2012). *Combustion, flames and explosions of gases*. Elsevier.