

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4643105号
(P4643105)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl. F I
B O 1 J 19/08 (2006.01) B O 1 J 19/08 E

請求項の数 15 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2001-558393 (P2001-558393)	(73) 特許権者	502289374
(86) (22) 出願日	平成13年2月9日(2001.2.9)		サウス アフリカン ニュークリア エナ
(65) 公表番号	特表2003-535671 (P2003-535671A)		ーजी コーポレイション リミテッド
(43) 公表日	平成15年12月2日(2003.12.2)		南アフリカ国、ディストリクト ブリトス
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/004443		、ペリンダバ
(87) 国際公開番号	W02001/058841	(73) 特許権者	501090870
(87) 国際公開日	平成13年8月16日(2001.8.16)		3エム イノベティヴ プロパティーズ
審査請求日	平成19年11月27日(2007.11.27)		カンパニー
(31) 優先権主張番号	60/181,508		アメリカ合衆国、ミネソタ、セント ポー
(32) 優先日	平成12年2月10日(2000.2.10)		ル、3エム センター
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100066692
			弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化炭素フィードストックの処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高温ゾーンにおいて、少なくとも1個の陰極と、少なくとも1個の陽極の間で電気アークを発生させる工程、

上記高温ゾーンにおいて、電気アーク及びプラズマガスにより、尾炎を有する熱プラズマを発生させる工程、

上記高温ゾーンに、5個以上の炭素原子を有する少なくとも1種のフッ化炭素化合物を含有し、液体状又は気体状であるフッ化炭素フィードストックを導入し、上記熱プラズマの尾炎により上記フッ化炭素化合物から反応性熱混合物を生成させ、上記反応性熱混合物において上記フッ化炭素化合物を5個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のフッ化炭素前駆体又は反応性化学種に解離させる工程、及び

上記反応性熱混合物を冷却して、上記フッ化炭素前駆体又は反応性化学種から5個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のフッ化炭素化合物を含有するフッ化炭素生成物を生成する工程、

を含む、フッ化炭素フィードストックを処理する方法。

【請求項 2】

上記プラズマガスが、単に熱源として、上記プラズマを維持するために働き、上記フッ化炭素前駆体又は反応性化学種とは反応しない不活性ガスである、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

上記プラズマガスが反応性ガスであって、

10

20

それが、上記熱プラズマ中、したがって、上記反応性熱混合物中において、フッ素含有化学種と炭素含有化学種に解離し、

それらが、上記反応性熱混合物の冷却の際、上記フッ化炭素前駆体又は反応性化学種と反応して上記フッ化炭素生成物を生成する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

上記フィードストックが、1 種の化合物が主成分として最大比率を占めるように生成物中に存在する、2 種以上のフッ化炭素を含む直接使用可能なフッ化炭素生成物ではない、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

上記フッ化炭素フィードストックが液体状であり、上記熱プラズマの尾炎に導入され、上記プラズマガスが上記高温ゾーンに別にフィードされる、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 6】

上記フィードストックを、上記熱プラズマの尾炎中に、熱プラズマの尾炎の広がり方向に対して向流になるように軸方向にフィードすることにより、上記フィードストックが上記熱プラズマの尾炎に導入される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

上記フッ化炭素フィードストックが気体状であり、上記プラズマガスとともに上記高温ゾーンにフィードされる、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

20

上記陰極及び陽極が電力により駆動されるプラズマトーチ又はプラズマトロンの電極であり、

上記プラズマ尾炎が上記トーチ又はプラズマトロンの出口において形成される、請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

熱プラズマの発生、上記フッ化炭素の解離、及び上記反応性熱混合物の冷却がプラズマ反応器内で行われ、その反応器にはプラズマトーチ又はプラズマトロンが装着されており、その反応器は反応室を有しており、

上記プラズマトーチ又はプラズマトロンは上記反応室の上端に位置しており、下方に向けて燃焼するため、そのプラズマ尾炎は反応室内を下方に広がり、

30

上記プラズマトーチ又はプラズマトロンは、単一の水冷熱陰極及び最大 3 個までの水冷陽極の一式を備え、かくして、アークが上記陰極と陽極との間を通る、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

上記高温ゾーンが、上記反応器中の反応室の伸張部又は区域内部において、上記プラズマトーチ又はプラズマトロンのアークの内部と周囲、及び直近の領域によって、及び／又は上記プラズマトーチ又はプラズマトロンの直下の領域によって規定されている、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

上記熱プラズマの尾炎の広がり、上記フッ化炭素化合物の解離、及び反応性熱混合物の冷却が反応室で起こり、

40

上記熱プラズマの尾炎の広がり及びフッ化炭素化合物の解離が上記反応室の第 1 ゾーンで行われ、

上記反応性熱混合物の冷却が上記反応室の第 2 ゾーンで行われ、

プラズマが上記反応室の第 1 ゾーンで発生し、広がる事が出来るよう、プラズマトロンが上記反応室の第 1 ゾーンに隣接する反応器に装備されている、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

上記高温ゾーン中への上記プラズマガスのフィードが、上記プラズマトーチ又はプラズマトロン中で上記熱プラズマが渦を形成するように上記プラズマガスを上記陽極と陰極と

50

の間に噴射することにより行われる、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

上記反応室の第 1 ゾーン全域にわたって渦を維持するために、連続した陽極間に追加のプラズマガスを導入する、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

反応室の第 2 ゾーンの冷却が、自己洗浄性クエンチプローブにより行われる、請求項 1 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

上記自己洗浄性クエンチプローブが、
中央流路を提供し、その流路を通過する熱ガス又は反応性熱混合物を冷却するために適合した、上記反応器に装備された外側円筒状部品、 10

上記外側部品から流路内へ内向きに突き出している、円周上に間隔をあけて配置された複数の細長い歯またはスクレーパ、

上記外側円筒状部品の内側に間隔をあけて配置された内側円筒状部品であって、その内側部品もまたこれらの部品間の円周にそった間隙を通過する熱ガス又は反応性熱混合物を冷却するために適合しているもの、

上記内側部品から流路内へ外向きに突き出している、円周上に間隔をあけて配置された複数の細長い歯またはスクレーパであって、それら内側部品上の歯又はスクレーパが上記外側部品上の歯又はスクレーパに対して互い違いになるように配置されているもの、及び

一方の円筒状部品を他方の円筒状部品に対し振動するように駆動する駆動手段、 20
を含む、請求項 1 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明はフッ化炭素フィードストックの処理に関する。本発明は特にフッ化炭素フィードストックを処理する方法及び、そのような方法で用いられるクエンチプローブに関する。

【0002】

(発明の開示)

本発明の一つ目の側面によって、
高温ゾーンにおいて、少なくとも 1 個の陰極と、少なくとも 1 個の陽極の間で電気アー 30
クを発生させる工程、

上記高温ゾーンにおいて、電気アーク及びプラズマガスにより、尾炎を有する熱プラズマを発生させる工程、

少なくとも 1 種のフッ化炭素化合物を、上記フッ化炭素化合物より少ない数の炭素原子を有する少なくとも 1 種のフッ化炭素前駆体又は反応性化学種に解離させるとともに、上記フッ化炭素化合物を含有するフッ化炭素フィードストックから熱プラズマの尾炎により反応性熱混合物を生成させる工程、及び

上記反応性熱混合物を冷却して、上記フッ化炭素前駆体又は反応性化学種からフッ化炭素生成物を生成する工程、

を含む、フッ化炭素フィードストックを処理する方法が提供される。 40

【0003】

上記プラズマガスは、本発明の一態様では、アルゴン、窒素、ヘリウム又はこれらの混合物のような不活性ガスであってよい。不活性ガスは、したがって単に、熱源として、及びプラズマを維持するために働き、上記フッ化炭素前駆体又は反応性化学種とは反応しない。しかし、本発明の別の態様では、プラズマガスはテトラフルオロメタン (CF_4) のような反応性の気体であってもよく、このガスは熱プラズマ中、したがってそれによる反応性熱混合物中で、フッ素含有化学種と炭素含有化学種に解離することになり、これらの種が、上記反応性熱混合物の冷却の際に、上記フッ化炭素前駆体又は反応性化学種と反応し、前述のフッ化炭素生成物を生成してもよい。本発明のさらに別の態様では、プラズマガスは、上述の不活性ガスと反応性ガスの混合物を含むものであってもよい。 50

【0004】

上記フッ化炭素化合物はたとえば、5個以上の炭素原子を持つものであってよい。上記フッ化炭素前駆体又は反応性化学種は、したがって、5個未満の炭素原子を有してもよい。上記フッ化炭素生成物はそれゆえ、5個未満の炭素原子を持つ、少なくとも1種のフッ化炭素化合物を含んでもよい。

【0005】

フッ化炭素フィードストックは多かれ少なかれ、 C_6F_{14} のような単一のフッ化炭素化合物を含む純粋なフィードストックであってもよいが、通常、このフィードストックは、2種又はそれ以上の C_5F_{12} 、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 、 C_8F_{18} 、 C_4F_8O 、 $C_8F_{16}O$ 、 $(C_3F_7)_3N$ 、 $C_6F_{13}H$ 、 $C_6F_{12}H_2$ 等のような、一定範囲のフッ化炭素化合物を含む、直接

10

には使用できないフッ化炭素生成物であろうことも予定している。通常、このような生成物中で1種の化合物が主成分として、言い換えれば生成物中最大比率を占めて存在するであろう。

【0006】

本発明の一つの態様ではフッ化炭素フィードストックは液体状であってよい。したがって、プラズマガスは高温ゾーンにフィードストックとは別に供給してよい。

【0007】

しかし、本発明の別の態様では、上記フッ化炭素フィードストックは気体状であってよい。したがって、このフィードストックは高温ゾーンにプラズマガスと共にフィードしてもよく、又はプラズマガスを高温ゾーンにフィードするとともに、プラズマガスとは別に、たとえばプラズマトーチ又はプラズマトロンに導入してもよい。

20

【0008】

さらに別の本発明の態様では、上記フッ化炭素フィードストックは最初液体状であってもよく、前述のように、プラズマガスと共に高温ゾーンにフィードされるか又は別に導入される前に、気化してもよい。このフィードストックの気化は、液体のフィードストックを適当な温度において泡気化器(bubbler)を通過させるか、又は任意のほかの適当な蒸気発生器を用いることで行うことができる。

【0009】

得られる代表的な生成物は、テトラフルオロメタン(CF_4)、テトラフルオロエチレン(C_2F_4)、ヘキサフルオロエタン(C_2F_6)、ヘキサフルオロプロピレン(C_3F_6)、フルオロブチレン(C_4F_6)、環状オクタフルオロブタン($c-C_4F_8$)、デカフルオロブタン(C_4F_{10})、オクタフルオロプロパン(C_3F_8)及びその他の C_xF_y 鎖(x と y は整数である)である。

30

【0010】

陰極と陽極、すなわち電極は、電力により駆動されるプラズマトーチ又はプラズマトロンであって、トーチ又はプラズマトロンの出口でプラズマ尾炎を形成するものであってよい。

【0011】

熱プラズマの発生、上記フッ化炭素化合物の解離及び上記反応性熱混合物の冷却は、したがって、プラズマトーチ又はプラズマトロンを装着してあり反応室を有するプラズマ反応器で行うことができる。プラズマトーチ又はプラズマトロンは特に反応室の上端に取り付けることができる。プラズマトロンは下方に向けて燃焼するであろうから、言い換えれば、プラズマ尾炎は反応室の中に下方に広がることになる。

40

【0012】

原理的には任意の適当なプラズマトロン又はプラズマトーチを使用することが出来る。たとえば、プラズマトロンは単一の水冷熱陰極及び最大3個までの水冷陽極の一式を含み、したがって、アークが陽極と陰極の間を通過するものでもよい。陰極はタングステン又はグラファイト挿入電極のような適当な挿入電極を含んでもよい。

【0013】

高温ゾーンは、上記反応器中の反応室の伸張部又は区域内部において、プラズマトーチ又

50

はプラズマトロンのアーク（すなわち、電極間のアーク）の内部と周囲、及び直近の領域によって、及び／又はプラズマトーチ又はプラズマトロンの直下の領域によって規定されていてもよい。

【0014】

熱プラズマの尾炎の広がり、フッ化炭素化合物の解離、及び反応性熱混合物の冷却は反応室で起こり、熱プラズマの尾炎の広がり及びフッ化炭素化合物の解離は反応室の第1ゾーンで行われ、反応性熱混合物の冷却は反応室の第2ゾーンで行われる。かくして、プラズマが反応室の第1ゾーンで発生し、広がる事が出来るよう、プラズマトロンは反応室の第1ゾーンに隣接する反応器に装備されることになる。

【0015】

高温ゾーン中へのプラズマガス（及び、適当な場合には気体状のフィードストック）のフィードは、プラズマトーチ又はプラズマトロン中で熱プラズマが渦を形成するように上記ガスを電極の間に噴射することにより行うことができる。反応室の第1ゾーン全域にわたって渦を維持するために、連続した陽極間に追加のプラズマガスを導入してもよい。

【0016】

フィードストックは、液体状であるとき、トーチ又はプラズマトロン、すなわち電極間に、又はプラズマ尾炎に導入することができる。液体状のフィードストックをプラズマ尾炎に導入するとき、プラズマ尾炎に対し接線方向に、プラズマ尾炎の軸方向に、向流方向に、又は所望の任意のほかの角度でフィードすることができる。しかし、フィードストックを、プラズマ尾炎中に、プラズマ尾炎の広がり方向に対して向流になるように軸方向にフィードすることにより、いいかえれば、プラズマ尾炎中に軸方向に上向きにフィードすることにより、すべての液体フィードストックが、完全な気体相にあるプラズマに入っている前に尾炎によって気化されるので、特によい結果が得られるであろうと思われる。

【0017】

液体フィードストックの尾炎中へのフィードは通常、噴射手段、すなわち噴射ノズルを用いて行われる。立ち上がり時には、ノズルを保護すなわち冷却するため、液体フィードストックはプラズマの開始の直前に噴射することが好ましい。さもなければ、フィードストックの熱プラズマ中へのフィードはプラズマが開始されてしまってから行われる。

【0018】

加えて、フィードストックは、単一の入口、噴射点もしくはノズル、又は複数の噴射点もしくは複数の入口もしくは複数のノズルを通して導入することができる。後者は、プラズマ尾炎によって気化可能なフィードストックの量を増すであろうと考えられる。

【0019】

反応室の第2ゾーンの冷却は、クエンチプローブにより行うことができるが、これは自己洗浄性クエンチプローブであってもよい。この自己洗浄性クエンチプローブは、中央流路を提供し、その流路を通過する熱ガス又は反応性熱混合物を冷却するために適した、上記反応器に装備された外側円筒状部品、

上記外側部品から流路内へ内向きに突き出している、円周上に間隔をあけて配置された複数の細長い歯またはスクレーパ、

上記外側円筒状部品の内側に間隔をあけて配置された内側円筒状部品であって、その内側部品もまたこれらの部品間の円周にそった間隙を通過する熱ガス又は反応性熱混合物を冷却するために適合しているもの、

上記内側部品から流路内へ外向きに突き出している、円周上に間隔をあけて配置された複数の細長い歯またはスクレーパであって、それら内側部品上の歯又はスクレーパが上記外側部品上の歯又はスクレーパに対して互い違いになるように配置されているもの、及び一方の円筒状部品を他方の円筒状部品に対し振動するように駆動する駆動手段、

を含むことができる。この駆動手段は、たとえば、スプリング搭載ピストン駆動アームを備えたものであってもよい。

【0020】

しかし、その代わりに、他の適当な任意の冷却手段を使用することができる。例えば、生

10

20

30

40

50

成ガスの急速膨張、別の冷たいガスによるガスクエンチング等である。

【0021】

反応室は、具体的な反応によって、いかえればフィードストックの種類、およびどんなフッ化炭素化合物の生成が望まれるかによって、真空中に近い圧力から高圧に至る圧力下で運転することができる。クエンチプローブを通して減圧にすることができる。

【0022】

本発明の2番目の側面によって、
中央流路を提供し、その流路を通過する熱ガスを冷却するために適合した外側円筒状部品、

上記外側部品から流路内へ内向きに突き出している、円周上に間隔をあけて配置された複数の細長い歯またはスクレーパ、

上記外側円筒状部品の内側に間隔をあけて配置された内側円筒状部品であって、その内側部品がこれらの部品間の円周にそった間隙を通過する熱ガスを冷却するために適合しているもの、

上記内側部品から流路内へ外向きに突き出している、円周上に間隔をあけて配置された複数の細長い歯またはスクレーパであって、それら内側部品上の歯又はスクレーパが上記外側部品上の歯又はスクレーパに対して互い違いになるように配置されているもの、及び一方の円筒状部品を他方の円筒状部品に対し振動するように駆動する駆動手段、を含む、クエンチプローブが提供される。

【0023】

内側部品は、外側部品の内部で中心に、又は同心になるように配置することができる。外側部品と内側部品に同数の歯又はスクレーパを備えることができる。その歯又はスクレーパは等間隔に離してそれらの部品に配置できる。その歯又はスクレーパは互いに平行に伸張してよい。

【0024】

上記部品が中空であってもよい、及び／又は、熱ガスを冷却又はクエンチするために、上記内側部品及び外側部品に冷却流体を通過させることのできる流路が設けられていてもよい。

【0025】

駆動手段は、同様に前述したように、円筒状部品の一方に取り付けた、スプリング搭載ピストン駆動アームを備えたものであってもよい。

【0026】

いずれかの部品を他方に対して振動させるので、上記部品間の環状間隙を気体が通過する際に、その表面に付着した固化物又は昇華物を除去することができる。

【0027】

このクエンチプローブは前述のように、プラズマ反応器に使用するのに特に適しているが、このような用途にのみ限定されるものではない。通常は、外側部品は反応器に固定され、内側部品を外側部品に対して振動させることになる。

【0028】

ここで、本発明を添付の概略図を参照しながら例示をもって説明する。

【0029】

諸図中、図1は、簡略化した流れ図の形式で、本発明の一つの態様によるフッ化炭素フィードストックを処理する方法を実施するための装置を示す。

【0030】

図2は図1の反応器のクエンチプローブの3次元図を示す。そして、

【0031】

図3は、簡略化した流れ図の形式で、本発明の別の態様によるフッ化炭素フィードストックを処理する方法を実施するための装置を示す。

【0032】

図1及び図2において参照番号10は、本発明の一つの態様によるフッ化炭素フィードス

10

20

30

40

50

トックを処理する方法を実施するための装置を包括的に示す。

【0033】

装置10は、包括的に参照番号12で示されるプラズマ反応器を包含している。反応器12は縦長の形状で、垂直に配置されている。この反応器は二重壁（図示せず）で水冷（図示せず）されており、反応器の側面に設けられた、種々の高さの間隔をあけて配置されたサンプリング孔（図示せず）を有している。このサンプリング孔は、反応器の頂点で異なった気体で形成されるプラズマの特性を決定し、プラズマ燃焼中の反応器内部から温度分布、流れのパターン及び気体組成のデータを得るために用いられる。

【0034】

フィードストックのフィードライン14は反応器12の側面内部に通じ、上向きの噴射ノズル16と結合されている。

10

【0035】

装置10は反応器12の上端に装着された包括的に参照番号20で示されるプラズマトーチ又はプラズマトロンを含む。プラズマトーチあるいはプラズマトロン20は、水冷熱陰極（図示せず）及び最大3個までの水冷陽極（図示せず）の一式を含む。この熱陰極はタングステン又はグラファイト挿入電極（図示せず）を含む。プラズマガスの噴射フローライン22はプラズマトーチ20内に通じている。使用時にはプラズマガスはフローライン22を通してトーチ20中で陰極と陽極の間に、噴射後のガス流が渦状の安定したプラズマを形成するように噴射される。

20

【0036】

装置10はまた、参照番号30で包括的に示され、反応器12の下端に突出している自己洗浄性クエンチプローブも具備している。この自己洗浄性クエンチプローブ30は、細長い水冷された円筒状の外側部品32を具備しているが、これは反応器12に固定されている。外側部品32は、したがって中心に流路があり、等間隔に配置された細長い、放射状に内側に突き出た歯又はスクレーパ34がその流路の内側に向けて突出している。外側部品32のこの流路の内部に、円周に沿った間隙を持って、細長い水冷された内側円筒状部品36が配置されている。等間隔に配置された細長い放射状に外側に突き出た歯又はスクレーパ38は内側部品36上に設けられ、歯38は歯34から円周に沿って間隔をあけて配置されている。歯34、38は部品32、36の全長にわたって伸びていてもよく、部品32と36は実質的に同じ長さである。内側部品36は、スプリング搭載ピストン駆動アームのような駆動手段（図示せず）を備えており、これは、矢印40で示されるように内側部品36を外側部品32に対し振動させるためである。固体汚染物質を部品32、36から除去することは、歯34、38を振動させることにより達成される。クエンチプローブ30を上下に動かすことにより、反応器の有効長は増減させることができ、それにより反応器の長さを最適化できる。

30

【0037】

このように、クエンチプローブ30は、反応器12で後述するように生成するプラズマガス又は反応性熱混合物を、約 10^5 ℃/秒の速度で200℃未満にまで冷却するように設計された二重環状水冷プローブである。使用中にプローブ表面に固化物や昇華物が生成するので、それによる閉塞を防ぐように、このプローブは自己洗浄性である。

40

【0038】

フローライン50はクエンチプローブ30の下端からフィルター52に通じ、フローライン54はフィルター52から真空ポンプ56へ通じている。生成物抽出しライン58はポンプの吐出側から出ている。真空ポンプ56により、反応器12まで減圧が及ぶ。

【0039】

使用の際、アルゴンのようなプラズマガスをプラズマトーチ20中へフローライン22を通してフィードすると、プラズマが陰極と陽極の間で、反応器12の反応室（図示せず）の上端で発生する。プラズマは下向きに燃焼し、下向きに移動しながら、横方向に広がるプラズマ尾炎が形成される。フィードストック噴射ノズル16は尾炎の中に位置している。少なくとも1種の、5個以上の炭素原子を有する化合物を含む液体フィードストックが

50

ノズル 16 から、すなわちプラズマ尾炎の移動方向と 180° 反対の方向に噴射され、フィードストックはプラズマガスと反応するときには完全にガスの形態になっているように気化される。このフィードストックのフッ化炭素化合物はフッ化炭素前駆体又は反応性化学種に解離する。これは反応器 12 によって提供される反応室の上部ゾーンで起こる。反応性熱混合物が反応室の下部ゾーン、すなわちクエンチプローブ 30 が配置されているゾーン中へと下向きに移動するにつれて、この反応性熱混合物は冷却されて少なくとも一種の、5 個未満の炭素原子を有する、より望ましいフッ化炭素化合物を含むプラズマ生成物を生成する。

【0040】

図 3 において参照番号 100 は、本発明の別の態様によるフッ化炭素フィードストックを処理する方法を実施するための装置を包括的に示す。

10

【0041】

図 1 および図 2 に関して前述した装置 10 の部品と同一か類似している装置 100 の部品は同じ参照番号で示す。

【0042】

装置 100 は CF_4 プラズマガスの供給を含む供給シリンダー 102 を包含している。制御弁 104 及び閉止弁 106 に結合するプラズマガス供給ライン 22 はシリンダー 102 から出ている。ライン 108 は弁 106 の上流でライン 22 から泡気化器 110 に通じている。ライン 108 は弁 109 に結合している。ライン 112 は泡気化器 110 から出た弁 114 と結合している。ライン 112 は弁 106 の下流のライン 22 に通じている。

20

【0043】

装置 100 ではフィードストックは最初に泡気化器 110 で気化され、次いで蒸気として CF_4 プラズマガスと共に陰極と陽極の間にフィードされる。泡気化器 110 にはしたがって、フィードストックが液体の形態で入っている。 CF_4 プラズマガスはこの液体フィードストック中にバブリングされ、その結果 CF_4 プラズマガスは、プラズマ反応器 12 に入る前に蒸気の形態のフィードストックで飽和状態になる。

【0044】

下記で検討する具体的な例においては、30 kW のプラズマトーチ又はプラズマトロンが使用された。プラズマガス流速約 3 kg/h が用いられた。試験又は例を開始する前に、系を約 10 kPa まで減圧し、アルゴンでフラッシュした。プラズマは高圧スターター（図示せず）で開始され、30 kW の電力供給で維持された。アルゴンプラズマの開始が完了した後、所望のプラズマガスへの切り替えを行った。しかし、他の反応系では、プラズマトロンの設計によっては、プラズマトロンを所望のプラズマガスで直接に開始出来る可能性があることは理解できるであろう。

30

【0045】

（例 1）

アルゴンプラズマで操作する装置 10 を使用した。フィードストックは $\text{C}_6\text{F}_{14}-\text{C}_{10}\text{F}_2$ フッ化炭素から成る液体副生物を含み、 C_6F_{14} が 90%（モル基準）を超えて存在した。3 時間後、反応器の冷たい表面に薄い炭素の層のみが付着したが、反応器は依然として比較的きれいであることが分かった。

40

得られた結果は表 1 と表 2 に示した。

【0046】

（例 2）

例 1 と同じ装置を使用した。本例では CF_4 プラズマトーチと CF_4 プラズマガスを使用した。本試験の結果は、表 1、及び表 2 に示すように、例 1 の結果にまったく匹敵するものであった。例 1 と例 2 の唯一の実質的な違いは、例 1 のプラズマで使用したアルゴンは不活性で反応に関与していないので、例 1 ではプラズマガスの最終的な分離が必要であることである。したがって過剰のアルゴンは追加のステップとして分離する必要がある。

【0047】

表 1 結果

	例 1 A r プラズマガス	例 2 C F ₄ プラズマガス
トーチ効率 (%)	4 4	7 7
入力エネルギー (kW)	7 . 5	2 5 . 8
出力エネルギー (kW)	9 . 7	2 5 . 7
トーチ下エンタルピー (kWh/kg)	1 . 1	6 . 6
運転時間 (分)	1 8 2	1 8 8
液体フッ化炭素フィード速度 (k g / h)	1 . 8 7	0 . 9 1
供給フィードストック質量 (kg)	5 . 6 7	2 . 8 5
フィードに対する付着物質量比 (kg/kg)	0 . 0 0 4 5 7	0 . 0 1 4 7

【0048】

表 1 に見られるように、例 1 の質量フィード流量は例 2 における質量フィード流量の 2 倍より大きい。しかし例 1 における付着物は例 2 の付着物より相当に少ない。図 1 に示すようなセットアップと系の配置に対しては、例 1 のアルゴン補助による転化が、材料の処理量についてより効率的である。

【0049】

表 2 分析結果

	例 1 A r プラズマガス	例 2 C F ₄ プラズマガス
プラズマ生成物		
空気 / A r (%)	—	—
C F ₄ (%)	4 . 4	1 5 . 7
C ₂ F ₆ (%)	1 0 . 6	8 . 7
C ₂ F ₄ (%)	4 3 . 7	4 6 . 8
C ₃ F ₈ (%)	1 6 . 5	1 5 . 6
C ₃ F ₆ (%)	1 4 . 6	8
その他	1 0 . 2	5 . 2

【0050】

表 2 においてガスクロマトグラフィーで分析された生成物化合物の濃度は、異なった例間の比較を簡単にするために、プラズマ生成物成分につき規格化してある。この結果、例 1 における 90% 近いアルゴン / 空気によるデータの歪み及び例 2 の 10% 空気によるデータの歪みが除去されている。しかし、両方の例における空気と例 1 では過剰のアルゴンを生成物の流れから回収しなければならないことは認識されなければならない。

【0051】

前述した図 1 の反応器の配置と前述の具体的な反応条件とは、T F E (C₂F₄) 製造のためのセットアップである。5 個未満の炭素原子を有する任意の他のフッ化炭素生成物の生成を最大化することが望まれる場合は、具体的な生成物の適当な収率を得るために反応器の条件を変えることが必要となろう。

【0052】

(例 3)

本例では一連の異なった種類の表3に示した液体フッ化炭素が、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）及び環状 C_4F_8 のような有用な生成物に転化されたが、中でもTFEを重視している。図3の装置が用いられた。すなわち、フィードストックは蒸気として陰極と陽極の間のプラズマトロン中に導入された。これは CF_4 をバブリングする泡気化器110を用いて行われた。泡気化器の温度と種々のフィードストックの蒸気圧により、蒸気化、したがって、プラズマにフィードされるフィードストックの流速が決まった。

【0053】

プラズマ反応器12は通常の立ち上げ条件で約5分間運転し、その後、泡気化器の圧力130kPa（絶対圧）にて、泡気化器中の液体フィードストック中に CF_4 を通した。フィードストックの蒸気で飽和した CF_4 をプラズマトーチにフィードし、約10kPa（絶対圧）に維持した。プラズマ流は次いで所望のエンタルピーになるように調整された。ほとんどすべての実験は約6.4kWh／プラズマガスkgのエンタルピーで開始され、1時間後に約4kWh／プラズマガスkgに低められた。フィードストックのフィード速度、プラズマトロンの電圧と電流、フィードストック温度、冷却水温度及び反応器圧力は常時測定され時間に対して記録された。各実験を代表するように安定な平衡条件下でGC試料が採取された。

【0054】

表3に液体フィードストックの分子量（mw）を降順に並べた個別の実験の操作条件を示す。たとえば C_5 及び C_6 液体フィードストックを使用した実験のように、いくつかの実験の運転時間は他の実験のものより短い、これは、これら液体の蒸発速度が大きく、泡気化器の容量に制限があるためである。高い蒸発速度とその結果としてのプラズマ中への高いフィード速度の収率に対する影響を調べるために、いくつかの場合では、泡気化器の温度を変化させた。

【0055】

表4に、二つの水準（すなわちトーチの出口とクエンチプローブの直上流）におけるプラズマエンタルピーに対する相対的な生成物の収率を示す。一般に同じ系条件（電圧、電流、質量 CF_4 流量、泡気化器の温度）ならば液体の分子量（mw）が減少するにつれてエンタルピーが減少することが観察される。これは高い蒸気圧を示す試料のためのガス流中に存在する蒸気の量が多くなるため、この蒸気量の増大のためトーチを通過する合計の物質が増大する。トーチ効率は、放射によりトーチ内部で失われるエネルギーを説明する。分析結果では最も目立ついくつかの生成物だけが記されている。 C_3F_8 、 C_4F_6 、 C_4F_{10} 等のような他の生成物は合計しても全生成ガスの1～2%にしかない。一般的に言えば、周囲条件から約40℃までの泡気化器の温度において、低分子量の液体（ C_5F_{12} 及び C_6F_{14} ）は最良のTFE収率を示した。この主な理由は、同じ CF_4 プラズマガスのフィード速度に対して、これら低分子量の液体の蒸発（フィード）速度がより大きいためである。

【0056】

表5はそれぞれの実験について計算した物質収支を要約してある。このプロセスから系外へのフローは測定しなかった。しかし、生成物には凝縮可能な物質の痕跡も無かったので、フィードストックは100%気体状物質に転化したと仮定した。この仮定を基に CF_4 の消費量は CF_4 の流入量と流出量の間の差として計算された。しかし、炭素バランスの欄からは、ほとんどすべての実験で、おそらく反応器の内部のグラファイトライニング由来の追加の炭素が加わったことがわかる。この現象はエンタルピー値が低い場合よりも高い場合に一層顕著である。

【0057】

この転化プロセスの重要な面の一つは CF_4 の消費である。最後の実験を除くすべての実験で CF_4 は消費された。また、低いエンタルピーの場合に比べ、高いエンタルピーの下で、より多くの CF_4 が消費された。逆に、実験7（ C_5F_{12} ）では生成物ガス中の CF_4 含有量はもとのプラズマフィード中のものより高かった。可能性のある説明は、液体の少

10

20

30

40

50

なくとも一部に対する初期の分解の過程で、 CF_4 は中間体として生成し、この場合（短い炭素鎖）における CF_4 の生成速度は消費を上回るというものである。

【0058】

表面的には高いエンタルピーはTFEの生成に有利のように見え、この現象はより高い分子量の液体では一層目立つ。しかし、よく観察すると、これはグラファイトライニングの浸食による炭素の利用だけでなく高い CF_4 消費とも関連していることが明らかになる。これらの発見は、したがって、エネルギーが液体のフィードを転化する代わりに、価値のあるプラズマガス（ CF_4 ）をTFEに転化することに費やされていることをむしろ示している。高いエンタルピーのもう一つの不利益な点は、後に触れるように、プラズマトロンにおける陽極浸食現象である。

10

【0059】

これに対して、実験の低エンタルピー欄（表4、各実験の上の行）は明らかにTFEの生成速度は実質的に液体フッ化炭素のフィード速度に比例していることを示している。矛盾があるとすれば、 CF_4 の消費速度の変化で説明できる。さらに、上述のように驚くべきことにマイナス値になっている実験7を除き、 CF_4 の消費は一律に約 0.5 kg/h と比較的低かった。 CF_4 はここでプラズマガス（すなわち熱源）として利用されている高価値の商品であるので、理想的には所望のガスの生成に関与することなく、むしろプロセスのサイクルを通して再循環されるべきである。したがって、実験7の発見は、 C_5F_{12} のような低分子量のフッ化炭素液体を CF_4 の追加的な原料として利用でき、適切な比率でフィードすれば、任意の製造運転に導入しその結果、自己維持的なフッ化炭素材料転化プラズマ反応器を確立して原料投入コストの低減をはかれる可能性があることを意味しているので、予期されなかっただけでなく大いに勇気づけられるものである。

20

【0060】

TFE生成速度は、液体の性質（分子量）に関係なく、液体フッ化炭素のフィード速度に比例していると見られ、フィードストック（蒸気）のフィード速度は明らかに、転化を受ける特定のフィードストックの蒸気圧に比例して変化するので、泡気化器室の液体フィードストック温度を本実験の上限である 40°C を上回って上げれば、高い分子量のフィードストックからの生成物の生成速度を早めることができるだろうと推定される。このような高温下で時間を延長した後続の実験（表示せず）は有望なものであった。

【0061】

4時間に至る運転時間経過後の反応器の目視検査からは系のどこからも障害となるような付着物は見出されなかった。反応器の内部のグラファイトライニングは消費される炭素源として使用されたと見られるが、主要な浸食は高速のガスによる機械的な磨耗により生じた可能性が非常に高い。したがって、長期の運転においてはライニングの浸食がグラファイトの質量が一定になるまで先細りになることも有り得る。

30

【0062】

どの実験の間もクエンチプローブ又はフィルターに閉塞は生じなかったが、一般にこの種の閉塞はこのような反応器に炭素そのものをフィード（実験は表示せず）すると生じるものである。同様に多数の予備実験（同じく表示せず）の間に、陰極の炭素挿入電極により炭素が堆積し陰極と陽極の間の短絡が起こった。この現象は長期の運転及び、殊に高エンタルピー値のときに一層目立った。しかし、例示した実験では障害となるような堆積も、どのような形の付着物もプラズマトロン中で観察されなかった。

40

【0063】

液体フィードストックをプラズマに気相で導入することは有利であり、保守の手間をあまりかけずに比較的良好な結果が得られるようである。さらに、プロセスのパラメーターもしくはフィード混合物を、又はその両方を適切に調整することにより、生成物の相対的な収率を制御できる。

【0064】

表 3 運転条件

実験 番号	液体フッ化 炭素試料 同定	合計フィード速度 (k g/h)		液体フィード		反応器 圧力 (kPa絶対)	プラズマ入力 電力		運転時間 (分)	
		CF ₄	液体 フィードストック	温度 (°C)	蒸気圧 (kPa)		電圧 (V)	電流 (A)	合計	液体 フィードストック
1	FC3283 (C ₃ F ₇) ₃ N	3.0	0.15	25	1.1	10.7	114	150	175	157
		3.0	0.15	25	1.1	11.0	114	250	175	157
2	FC3255 C ₈ F ₁₈	3.0	0.44	25	5.6	11.3	125	140	138	130
		3.0	0.44	25	5.6	11.3	114	251	138	130
3	FC74 60% C ₈ F ₁₈	3.0	0.39	25	6.1	10.5	125	140	131	130
		3.0	0.39	25	6.1	10.5	111	250	131	130
4	FC6003 C ₈ F ₁₈ +x*	3.0	0.45	25	5.6	10.2	125	140	132	126
		3.0	0.45	25	5.6	10.8	110	250	132	126
5	PF5070 C ₇ F ₁₆	4.9	1.7	33	14	12.9	155	145	97	89
		3.0	1.5	28	13	12.7	136	146	68	64
6	PF5060 C ₆ F ₁₄	3.9	2.4	18	22	11.0	143	145	64	77
		4.0	2.8	31	38	12.5	163	145	64	77
7	PF5050 C ₅ F ₁₂	3.0	4.4	17	64	12.8	166	145	64	63
		2.0	4.0	15	57	9.0	127	250	64	63
		1.0	4.0	20	70	8.3	120	250	64	63

* x = 他の化合物、他のフッ化炭素の可能性あり

表 4 生成物ガス及びプラズマの分析

実験 番号	液体フッ化 炭素試料 同定	入力エネ ルギー (kW)	トーチ 効率*** (%)	エンタルピー (kWh/kg)		プラズマ生成物 (体積%)				
				トーチ	クエンチ	CF ₄	C ₂ F ₆	C ₂ F ₄	C ₃ F ₈	C ₃ F ₆
1	FC3283 (C ₃ F ₇) ₃ N	17.1 28.5	71 72	3.8 6.5	1.2 1.8	77.5 60.8	3.9 6.7	13.5 28.2	*100	*150
2	FC3255 C ₈ F ₁₈	17.5 28.5	70 71	3.5 5.9	0.5 1.8	86.1 54.2	3.3 7.8	10.8 33.8		0.0 2.8
3	FC74 60% C ₈ F ₁₈	17.5 27.7	74 74	3.8 6.0	1.4 2.9	75.7 76.8	4.2 4.8	15.4 16.1		0.8 1.1
4	FC6003 C ₈ F ₁₈ +x**	17.5 27.5	71 74	3.6 5.9	0.4 3.0	78.7 58.3	4.7 7.7	14.8 30.0		0.7 2.1
5	PF5070 C ₇ F ₁₆	22.4 19.8	85 80	2.7 3.5	1.6 1.9	69.0 59.0	6.0 12.0	24.0 28.0		1.0 0.0
6	PF5060 C ₆ F ₁₄	20.7 23.6	82 85	2.7 2.9	1.6 1.8	57.0 56.0	5.2 6.0	32.0 34.0		5.8 4.0
7	PF5050 C ₅ F ₁₂	24.1 31.7 30.0	81 84 79	2.6 4.4 4.7	1.3 2.0 2.3	53.0 39.0 29.0	0.0 11.0 11.0	47.0 50.0 54.0		0.0 0.0 0.0

* 生成物成分の分子質量 kg/mole

** x = 他の化合物、他のフッ化炭素の可能性あり

*** 冷却水循環回路のカロリーメーター測定から算出

表5 質量フローバランス

実験 番号	液体フッ化 炭素試料 同定	投入				生成物					%誤差	
		フィードフローレート (kg/h)		液体 フィードストック (kg/kmole)	液体フィードス トックの質量	CF ₄ 消費量	CF ₄ フローレート	C ₂ F ₆ フローレート	C ₂ F ₄ フローレート	C ₃ F ₈ フローレート	C- バランス	F- バランス
		CF ₄	液体 フィードストック									
				(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(%)	(%)		
1	FC3283 (C ₃ F ₇) ₃ N	3.0	0.15	521	0.56	2.44	0.19	0.48	0.03	-11	2	
		3.0	0.15		1.21	1.79	0.31	0.94	0.12	-25	4	
2	FC3255 C ₈ F ₁₈	3.0	0.45	438	0.13	2.87	0.17	0.41	0.00	-2	0	
		3.0	0.45		1.29	1.71	0.38	1.21	0.15	-23	4	
3	FC74 60% C ₈ F ₁₈	3.0	0.40	438	0.46	2.54	0.22	0.59	0.05	-8	1	
		3.0	0.40		0.50	2.50	0.24	0.60	0.06	-9	2	
4	FC6003 C ₈ F ₁₈ +x*	3.0	0.36	438	0.46	2.54	0.24	0.54	0.04	-8	1	
		3.0	0.36		1.19	1.81	0.38	1.06	0.11	-22	4	
5	PF5070 C ₇ F ₁₆	4.9	1.70	388	0.66	4.24	0.58	1.68	0.10	-7	1	
		3.0	1.53		0.56	2.44	0.78	1.31	0.00	-6	1	
6	PF5060 C ₆ F ₁₄	3.7	2.40	338	0.58	3.12	0.45	1.99	0.54	-8	2	
		4.0	2.86		0.53	3.47	0.58	2.39	0.42	-9	2	
7	PF5050 C ₅ F ₁₂	3.0	4.40	288	-0.69	3.69	0.00	3.71	0.00	-5	1	
		2.0	4.00		0.38	1.62	0.96	3.42	0.00	-9	2	
		1.0	4.00		-0.72	1.72	0.76	2.51	0.00	0	0	

* x = 他の化合物、他のフッ化炭素の可能性あり

【0067】

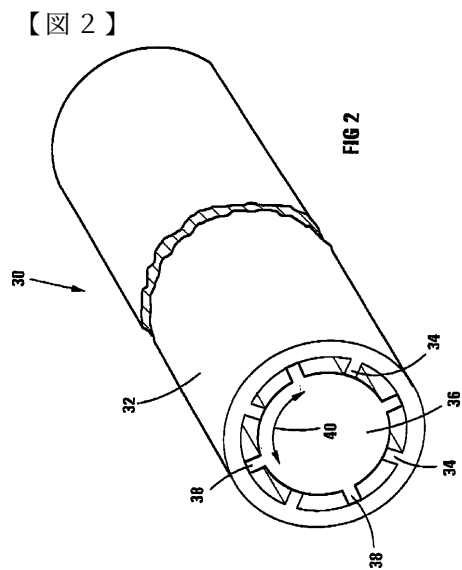
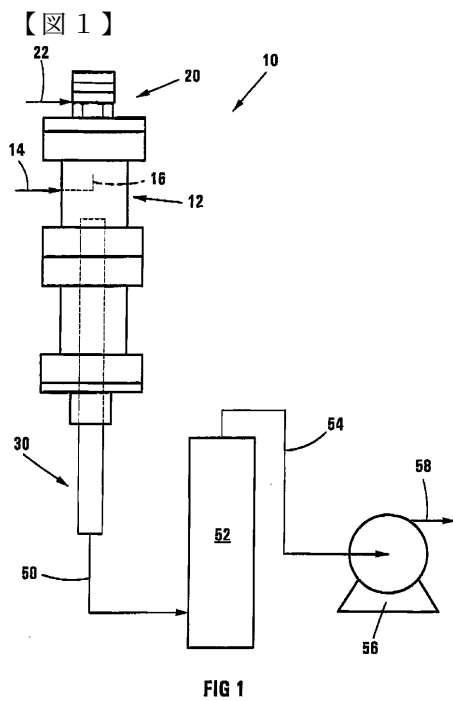
本発明の方法は、直接には使用可能でない、任意の流体フッ素及び炭素含有薬品又は物質（5個以上の炭素原子を持つフッ化炭素化合物を含む）をTFEのような有用な生成物に、高温熱分解により転化する手段を提供するものと考えられる。本発明は特に液体フッ化炭素副生物を有用な高価値のガス状フッ素生成物に転化する手段を提供する。

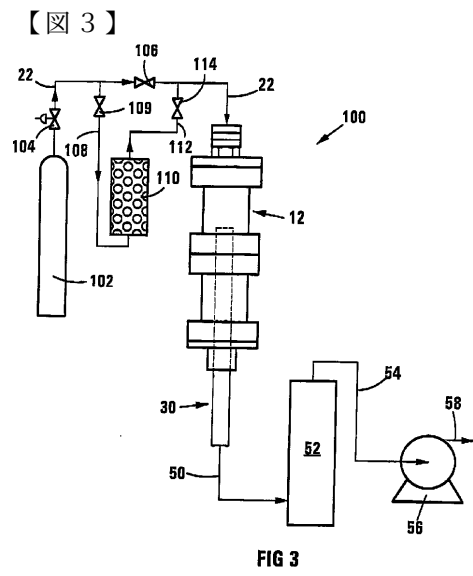
【図面の簡単な説明】

【図1】 簡略化した流れ図の形式で、本発明の一つの態様によるフッ化炭素フィードストックを処理する方法を実施するための装置を示した図である。

【図 2】 図 1 の反応器のクエンチプローブの 3 次元図を示した図である。

【図 3】 簡略化した流れ図の形式で、本発明の別の態様によるフッ化炭素フィードストックを処理する方法を実施するための装置を示した図である。





フロントページの続き

- (74)代理人 100107504
弁理士 安藤 克則
- (74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
- (72)発明者 ファン デル ヴァルト、アイザック、ヤコブス
南アフリカ国 クリューガーズドルプ、 レンジビュー イクステリア 4、サイモン ベッカ
ー ドライブ、 カッソニア ガーデنز 7
- (72)発明者 ハインツァー、クラウス
アメリカ合衆国 ミネソタ、ウッドベリー、 ウェッジウッド ドライブ 9260
- (72)発明者 シュヴェルトフェガー、ヴェルナー
ドイツ連邦共和国 アロッティンク、オベラー グラスヴェク 16ツェー
- (72)発明者 バウアー、ジェラルド、リー
アメリカ合衆国 ウィスコンシン、ハドソン、 アイヴァーソン サークル 223

審査官 北村 龍平

- (56)参考文献 特開平07-238041 (JP, A)
特開平06-092612 (JP, A)
国際公開第97/034685 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 10/00-12/02
14/00-19/32