

## A-6. フロン等の分解技術に関する研究

### (1) 高周波プラズマ法に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所 水野 光一

通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所

大気圏環境保全部

田森行男

保全技術研究室

水野光一・櫛山 暁・相沢玲司・小林 悟

尾形 敦・肥沼 豊

励起化学研究室

若林孟茂

温暖化物質循環制御部

大内日出夫

平成2-4年度合計予算額 26,343千円

〔要旨〕 フロンやハロンなどの成層圏オゾン層破壊物質を分解するための高周波誘導プラズマ反応について基礎研究を行った。出力15kW及び35kWのプラズマ装置にて水蒸気とオゾン層破壊物質の反応を行い、分解率、生成物解析、プラズマ状態の解析などを検討し、熱力学的理論と比較した。これにより、35kWのプラズマで最大8.1kg/hのフロン-12を分解する性能を引きだした。

〔キーワード〕 プラズマ、分解反応、フロン、ハロン、高周波

#### 1. 序

フロンなどの有機ハロゲン化合物は成層圏オゾン層を破壊することが判明し、大気への放出を抑制する技術開発が要望されている。オゾン層/フロン問題の対策には、(1)代替物質や代替プロセスなどの代替技術と(2)回収・再利用や分解による放出抑制技術がある。フロンの対策を規定したモントリオール議定書の中では、安全な技術により分解されたフロン量に対応してフロンを生産することが可能である。同議定書の第4回締約国会合ではフロンと1,1,1-トリクロロエチレンを1995年末に、またハロンと四塩化炭素を1993年末にそれぞれ全廃することが決定しており、今後早急に不用になったフロンを安全に分解処理する技術を早急に確立しなければならない。国連環境計画のオゾン層破壊物質分解技術諮問委員会報告書<sup>1)</sup>によると、現在使用されており全廃後に廃棄されて行くフロンやハロンは世界中で200万トン以上に達するとされているのに対して、処理のできる有害廃棄物焼却装置ではフロンなどを年間約2,500トンしか処理できないと見積もられており、分解装置の建設と技術開発を世界的規模で実施しなければならないと報告されている。

#### 2. 研究目的

燃焼・熱分解法、触媒法、薬品還元法、超臨界水法など様々なフロン分解技術がある中で、高周波誘導プラズマは、大気圧で発生できる超高温の平衡プラズマであり、反応器の大きさに比べて反応気体を比較的大容量流通させることができる。このプラズマ法は、高速で確実な処理方法として注目されているが、これまでに当研究グループを除いて<sup>2)</sup>、プラズマをこのような有機物質の反応へ応用した例が見当たらない。このため、フロン分解を目的とするプラズマ反応器の開発とそれによる分解性能の評価並びに向上を目指すための研究を行う。

### 3. 熱力学的考察

フロンの分解反応実験を行うに先立って、フロン-11 ( $\text{CCl}_2\text{F}$ ) を例として、C1原子及びF原子が $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 等に転化する反応に対して熱力学パラメータである平衡定数 ( $K_p$ ) 及びエンタルピー変化 ( $\Delta H^\circ$ ) を計算し、結果を表1に示す。フロンを分解して炭素 (C)、 $\text{Cl}_2$ 、及び $\text{ClF}$ を得ようとしても $K_p$ 値が著しく小さく、事実上反応できない。フロンだけを単独で反応させると表2のうちの不均化反応などいくつかの反応が進行してしまい小さな分子への転化ができないことになる。しかし、フロンとともに第2の物質を加えた反応式を設定すると、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等を選択した場合いずれも大きな $K_p$ 値となり、反応の進行が可能であることが判る。また、いずれの反応も $\Delta H^\circ$ が負の値となり、発熱反応である。フロンの反応で注意すべき副反応は、表2のような2分子のフロン間でFとC1の交換を行う不均化反応、ホスゲンに類似した $\text{COClF}$ を得るカルボニル化反応である。 $\text{C}_2\text{Cl}_4$ などの二量化反応や $\text{C}_6\text{F}_6$ などの環化反応も高温で進行し易いことが推定される。なお、副生が予想される有機ハロゲン化合物は炭素数を増して行くとその種類が幾何級数的に増えて行くが、それらの生成自由エネルギーなどの計算に必要な熱力学データが揃っていない。このためクロロベンゼンなど表に掲げていない多くの物質については $K_p$ 値の温度依存性などを計算することができない。また、種々のフロンの中でも炭素数1のフロン ( $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CClF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ ) は生成自由エネルギーなどの熱力学的パラメータが測定されているが、炭素数2以上の物質についてデータがないため、このような計算ができない。

### 4. 実験方法

高周波プラズマ反応装置は高周波発振機 (通常約4 MHz) 及びプラズマトーチより構成され、プラズマトーチは出力15 kWのものと35 kWの2種類を使用した。図1にはプラズマトーチの略図を示す。表3にあるように、15 kWプラズマトーチの場合は、内径38 mmφ、長さ約250 mmの中空円筒管の外側に3~4回転の高周波コイルを設置し、コイルに流れる高周波に誘起されて円筒管内にプラズマが発生する。35 kWトーチでは、内径42 mmφの円筒管にコイルを巻いて同様にプラズマを発生させるが、プラズマの超高温で反応管が熔融・破損するのを防ぐため、円筒管の外側は水等による冷却を行うための二重管構造としたり、円筒管の内側の管壁に不活性ガス (アルゴン) を流通させて、反応管を保護してある。

15 kWプラズマでは、プラズマガスとしてアルゴン40 L/minを連続的に流し、反応物質であるフロン-11及び水蒸気はそれぞれの液体を蒸発管から連続的に蒸発してプラズマ反応装置へ供給した。供給系の大部分が室温になっており、反応物質のひとつである水蒸気を高濃度で供給することができないため、室温 (25℃) の水の蒸気圧23.755 torrに相当する濃度、3.

12%が供給の上限となる。このため対応するフロン-11の供給量も限界が生じる。実験は通常フロン-11を1.25%、水蒸気を2.5%で行った。その後装置の改良により、水蒸気ボイラーから任意の水蒸気量を発生させ、加熱した導管よりトーチヘッドに水蒸気を凝縮させずに導入することができ、15kWプラズマでは40L/min、35kWプラズマでは140L/minの水蒸気を導入してプラズマを維持できることが判明した。

分解反応により生成するガスにはCO<sub>2</sub>の外にHF、HClなどの酸性物質が含まれるため、KOH水溶液及び固体CaOのスクラバーを直列に繋いで中和処理した。

フロン等の分解率はガスクロマトグラフにて測定し、クロモソルブ-102を充填したカラムでサンプルガスを分離したあと、FID検出器にて定量した。生成物のCO及びCO<sub>2</sub>は活性炭カラムで分離したあと、Ru/SiO<sub>2</sub>触媒で水素化してメタンへ転化し、これをFIDにて定量した。また、研究の後半期にはCO及びCO<sub>2</sub>は非分散型赤外線吸収式分析器で連続的にモニターした。さらに、塩素ガス(Cl<sub>2</sub>)はガス検知管(検出範囲50-500ppm)によって定性した。

反応で副生したすすは島津社製XPS(ESCA-750)にて構成元素を測定した。

## 5. 実験結果

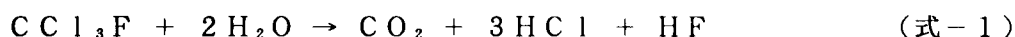
### (1) フロン-11の単独分解反応

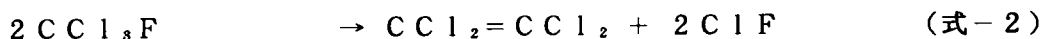
図2は高周波プラズマによるフロン-11だけの分解実験について入力電力に対する分解率を示した。入力6.5-14kWの範囲でフロンが消失し、高い入力にするほど分解率が向上することがわかる。しかし、生成物は黒いすす状の物質が観察された。気相についてはGC-MSで分析した結果、表3のような不均化生成物、二量化生成物を検出することができた。すす状物質についてはXPSにより構成元素を調べた結果、炭素の外に塩素やフッ素が含まれていることが判明した。従って、すす状物質はフロン分子が二量化や環化して高分子状の物質に変わるものと推定される。フロン-11の分解率は全流速にも依存し、フロン-11を1.25%含む場合、プラズマ入力電力13.5kWでの分解では、流速40L/minで分解率77%であったのに対して流速20L/minでは97%へ向上した。

### (2) フロン-11と水蒸気による分解反応

図2には、フロン-11に水蒸気を加えた反応の分解率も示した。水蒸気を加えると分解反応が促進されることが解る。この現象は、水蒸気を加えることによってプラズマの平均温度が上昇したのか、あるいは水蒸気由来の活性種が分解反応を促進しているかのどちらかで説明できる。

前者の考えについては、反応中のプラズマ温度についてはプラズマガスのアルゴン全体について発光スペクトルを予備的に測定した。その結果、7.3kWの入力でアルゴンのみのプラズマでは6600Kであるのに対して、7.0kWでアルゴンに2.5%の水蒸気を加えると8550Kへ上昇することが計算された。フロン-11を1.25%加えると温度が多少低下する(600K)が、低下幅は水蒸気の存否で平行的に同じものと考えられる。しかし、プラズマ状態は温度に大きな分布を持つことが知られており、発光スペクトルによる温度測定は詳細な分布を取る必要がある。また、後者の説については、表1と表2の熱力学的計算に対応しており、例えば、





の2つの反応に関する平衡定数 $K_p$ 値の違いを反映し、平衡定数の大きな反応系ほど反応速度も大きくなるとした線形自由エネルギー-関係が成り立つことで理解できる。

### (3) 副生物の分析と挙動

水蒸気/フロン-11の比が極端に悪い条件(モル比0.4以下)にて15kWプラズマで分解実験を行い、微量副生物を定性分析した。その結果、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CClF}_3$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ など多くのハロゲン化合物が得られることが分かった。しかし、反応条件を正常に保つとこのような物質は殆ど検出されない。燃焼によるフロンの分解でも燃焼条件を悪化させると多種類の副生物が検出されているので、プラズマ反応でも同様の一致が認められたことになる。

水蒸気を加えた場合生成物も大きく異なり、フロンの単独分解で現れたすずは殆ど現れなくなった。また、表3に示すように、不均化生成物、二量化生成物は水蒸気の添加量に従って減少し、量論比(水蒸気/フロン-11=2.0;モル比)ではほぼ完全にこれらの副生が抑えられた。この反応の主な生成物は $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HF}$ 、及び $\text{HCl}$ であったが、 $\text{CO}_2/\text{CO}$ 比は出発物質の水蒸気/フロン-11のモル比に依存し、出発物質のモル比が大きくなると $\text{CO}_2/\text{CO}$ 比が大きくなった。なお、量論比で反応させても $\text{CO}$ が残留しているのは、



(式-3)の水性ガスシフト反応が高温ほど左辺側に有利となるためと推定される。これを解決するには、量論比より多めの水蒸気を加えること、または酸素を加えるなど酸化的雰囲気でのフロンの分解を行うことによって $\text{CO}$ の残留を抑え、大部分を $\text{CO}_2$ へ転化できると考えられる。ハロゲン原子については $\text{HCl}$ と $\text{HF}$ が検出され、表3の有機ハロゲン化合物中の塩素とフッ素を合計して物質収支を検定した。その結果、塩素原子については、ほぼ100%の物質収支が得られたが、フッ素原子については良好な収支が得られなかった。このことは、 $\text{HF}$ などの無機フッ素化合物が分解反応で生成したあと器壁と反応するため、定量的なサンプリングができないためと推論している。また、水蒸気供給量を量論比以下で反応させた場合に微量得られたすず状物質についてもXPSにより組成を調べた結果、先のフロン単独での分解反応と同様に $\text{C}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$ 原子とともに $\text{O}$ 原子も含まれることが判明し、水分子中の酸素原子がすずの生成にも関わっていることが分かった。

### (4) 各種有機ハロゲン化合物の分解性能

表4は、15kWプラズマ反応装置による各種の有機ハロゲン化合物に関する分解実験結果である。この表にある化合物にはオゾン層破壊の原因となるフロン-113、四塩化炭素などが含まれており、フロン-11の分解率と同様に供給した大部分のものが分解できることを示している。一部90%以下の分解率となっているが、供給濃度が低いため実験誤差が大きいと解釈している。

### (5) 35 kWプラズマ反応器の特性解析

表5には15 kWと35 kWのプラズマ装置諸元を比較した。この表でわかるように、15 kWプラズマ反応器では水蒸気を最大44%しか加えることができず、それ以上ではプラズマが不安定であった。これは、供給した水蒸気の一部が冷却されているトーチを通過する際に凝縮されるため、生成した水滴が形成したフレームを擾乱してしまうためである。一方、本装置はできるだけ大量のフロンを処理する必要がある、このためには反応相手となる水蒸気をさらに多く供給した上でフレームの安定性を保つ必要がある。そこで、35 kWプラズマ装置での水蒸気供給量向上を図るため、①供給した水蒸気が凝縮しないようにトーチを100℃以上に加温すること、及び②フレームの安定性を向上するためチャンバーを減圧(200 torr)に保つことで工学的な工夫をした。その結果、同表にあるように76%まで水蒸気を加えることができた上、全流量を約2倍に上げることに成功した。

図3は35 kWプラズマでの印加電圧( $E_p$ )に対する電流値( $I_p$ )を関係したマッチング特性であるが、全流量105 NL/minにおいてArを100%から20%へ減じて代わりに酸素または水蒸気を加えた実験である。一見して分かるように、水蒸気(○)でも酸素(●)でもこの特性に大きな違いが認められない。ガスによるプラズマ化の容易さ、すなわち電離の容易さは $Ar > O_2 > N_2 > H_2 > He$ の序列であるが、本装置ではH原子とO原子の含まれる水蒸気が $O_2$ と同じ挙動をとることになる。その詳細なプラズマ化機構は今後の研究に待たなければならないが、今回得られた実験事実から、今後100%の水蒸気プラズマを形成するためにそれほど大きな電力を必要としないことが予測される。

### (6) プロセスエネルギーの解析

15 kW及び35 kWプラズマ装置についてAr-フロン-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>四元系のプラズマ化のエネルギー( $\Delta H$ )を力学的に求めると、以下の式となる。

$$\Delta H(1000) = 236nAr + 1637nH_2O + 2998nCCl_2F_2 + 984nO_2 + 903nH_2 \quad (\text{式-4})$$

ここに、 $nAr$ 、 $nH_2O$ 、 $nCCl_2F_2$ 、 $nO_2$ 、 $nH_2$ はそれぞれのガスのモル分率を表す。最低陽極電力を原料供給速度で割った値を $P_{min}$ と定義し1モル当たりの最低入力と定義し、 $P_{min}/\Delta H(1000)$ を規格化最低入力とすると、2つの異なる電力のプラズマが整理できた。この図より①水蒸気の供給割合が増加すると規格化最低入力が増加すること、②水蒸気の増加に伴うエネルギー効率の低下は全ガス流量が小さいほど顕著であること、が判明した。

### (7) 35 kW装置の水蒸気プラズマ特性解析

図4は、35 kWプラズマ反応装置による水蒸気-アルゴン割合とプラズマ維持の上下限範囲を測定した結果である。全流速55 NL/minでは40 NL/minまでの水蒸気を加えることしかできないが、全流速を105 NL/minに上げると100 NL/minの水蒸気を加えることができた。しかし、これ以上全流速を上げる(図中の156、165、175、及び185 NL/min)と水蒸気添加量の少ない領域でも、縦軸に示したプラズマを維持できる電

力の上下限の範囲が狭くなった。

#### (8) 35 kWプラズマでのCFC-12分解実験

表6にはCFC-12の分解実験条件を示したが、実験は上記の水蒸気プラズマの特性解析に基づいて、全流速105 NL/minの条件下でCFC、水蒸気、酸素、及び水素を変化させて行った。この3種類の実験で得たCFC-12の分解反応では、図5にあるように、全て99.99%程度の分解率を得たため、国連環境計画で示された分解基準を達成したことになる。しかし、生成ガスを分析した結果(図6)では、水素添加の実験では添加する水素量の増加とともにCOと炭化水素(恐らくアセチレンと思われる)が著しく増えた。逆に酸素を添加するとCO及びHCは減少するので、現実的には酸化的雰囲気で行わすべきであることが推奨できる。最大のCFC-12処理量は8.1 kg/hであった。

#### (10) プラズマ出力と分解性能の比較

15 kWでの99.9%であったのに比べて、35 kWプラズマではフロンの分解率がひと桁高い99.99%に達した。これは、15 kWのトーチ径が38 mmであったのに対して3倍出力が上がった35 kWプラズマのトーチ径が42 mmであり、15 kWのものともあまり変わらないため、トーチ内部のエネルギー密度が高まり分解反応を促進したためと解釈できる。このことは、水蒸気プラズマの全流速及び水蒸気割合が共に著しく向上していることでも理解できる。

なお、同時平行的に進めている当研究所と大学及び企業による100 kWプラズマ実験では、廃CFC-12及び廃ハロン-1301に対して50 kg/h前後の処理容量が確認され、分解率は99.999%に達した。

## 6. まとめ

高周波プラズマ法でフロンなどのオゾン層破壊物質を連続的に分解した結果以下の事柄が分かった。

平成2年度には、

- (1) フロン-11だけを15 kWのアルゴンプラズマに導入した結果、フロンが消失したが、不均化、二量化などが進行し、これらの反応が繰り返されてすすも多量生成した。
- (2) フロン-11と水蒸気とを反応させると、分解効率が向上するとともに、単独分解の生成物は殆どなくなり、CO<sub>2</sub>、CO、HCl、HFが主な生成物となった。
- (3) フロン-11が1.25%、水蒸気が2.5%の反応ガスを40 L/minの流速で導入し、フロンの99%を分解するために必要な高周波の入力電力は7.2 kW程度であることが分かった。

平成3年度には、

- (4) フロン-11以外に多くのフロンがプラズマ反応で効率よく分解できる。
- (5) 35 kWプラズマ装置にてフレームを維持するため、水蒸気の凝縮を防ぐためのトーチ加温とチャンバーの減圧化を行った。
- (6) 15 kWと35 kWプラズマについて規格化最低エネルギーを定義し、両者で統一的な表現ができた。

(7) 不均化生成物、二量化生成物など微量副生物を定性分析した。

平成4年度には、

(8) 35 kWプラズマにより全流量105 NL/minに対して水蒸気を100 NL/min加えてもプラズマが維持することが判明した。

(9) CFC-12を8.1 kg/hの速度で分解でき、分解率が99.99%であった。

(10) 100 kWプラズマにより分解率99.999%にてCFC-12とハロン-1301を約50 kg/h分解できた。

## 7. 参考文献

- 1) United Nations Environmental Programme, "Ad-hoc Technical Advisory Committee on ODS Destruction Technologies", May 1992.
- 2) T. Wakabayashi, et al., Proc. 9th Int. Symp. Plasma Chem. Sept. (1989), Pugnochiuso (Italy), p. L111.

## 8. 研究発表の状況

誌上発表

- 1) 水野光一、「フロンの分解除去技術の開発」、現代化学、4月号、No. 229, 35 (1990).
- 2) 水野光一、「回収と分解によるフロンの放出抑制-研究開発の動向-」、応用物理、59, 499 (1990).
- 3) 水野光一、「有機ハロゲンによる大気汚染の防止」、コンバーテック、5月号、p. 20 (1990)
- 4) 水野光一、「フロン対策技術」、空気調和・衛生工学、64 (9), 747 (1990)
- 5) 若林孟茂、水野光一、「フロンに関する技術的対策の現状」、化学工業、7月号 p. 47 [p. 579] (1990)
- 6) 水野光一、「第2章 2.1 フロン対策技術」、「地球温暖化問題ハンドブック-対策技術を考える-」(著書)、アイ・ピー・シー社
- 7) 水野光一、公害と対策、26, 752 (1990)
- 8) 水野光一、Surface Control & 洗浄設計、秋号(No. 47), p. 31 (1990)
- 9) Takeshige Wakabayashi et al., 3rd International Conference on Atmospheric Sciences and Application to Air Quality, Shanghai/China 1990. 10. 15-19.
- 10) Koichi Mizuno, "Emission Control of Chlorofluorocarbons", Japan-China International Symposium on Air Pollution, Tokyo (Waseda University), November 28-30, 1991.
- 11) 水野光一、「CFC等の破壊技術」、日中オゾン層保護に関するセミナー、1991. 12. 18. 北京.
- 12) Koichi Mizuno, "Plasma Chemistry and Global Environmental Problems of Chlorofluorocarbons", Proc. Japan Symposium on Plasma Chemistry, vol. 4, p. 187, (published on Feb., 1992).
- 13) 水野光一, "Plasma Chemistry and Global Environmental Problems of Chlorofluorocarbons", プラズマ化学合同シンポジウム (JSPC-4)、6. 20. 1991. 京都.

- 14) 水野光一、「地球環境とオゾン層破壊」、エネルギー (ENERGY)、25,(4), 66 (1992)
- 15) 水野光一、「フロン分解技術の現状と国際的動向」、資源と環境、1(2), 53 (1992).
- 16) S. Takeuchi, M. Itoh, K. Takeda, K. Mizuno, T. Asakura, and A. Kobayashi  
"Thermodynamic Consideration of the Water Plasma Decomposition Process of Chlorofluorocarbons", 第5回プラズマ化学合同シンポジウム (J S P C - 5)
- 17) 水野光一、「フロンの分解について」、防錆管理, 36, (11), 407 (1992).

#### 口頭発表

- 1) 水野光一、「フロンの対策技術」、「大気汚染防止の新技术」調査研究会 (産業創造研究所) 第5回研究会、1990. 6. 27.
- 2) 水野光一、「フロンの技術的対策に関する動向」、日本ヒートパイプ協会総会、1990. 6. 29.
- 3) 水野光一、「オゾン層を守る—フロンによる環境問題と対策技術—」、上智大学理工学振興会連続講演会「科学技術と地球環境問題」(第2回)、1990. 12. 14.
- 4) 水野光一、「フロンの破壊技術」、「最近のフロン対策について」大気汚染研究協会関東支部 発生源・防止技術部会講演会 (第19回)、1990. 12. 25. (国立公衆衛生院)
- 5) Koichi Mizuno, "Japanese VOC Policy", First International Congress on Volatile Organic Compounds, March, 5-8 (1991), Maastricht/The Netherlands.
- 6) Koichi Mizuno, "CFC Destruction by Thermal Plasma and Catalysts", Argonne National Laboratory Seminar, March 8th (1991).
- 7) 水野光一、「フロン問題とその対策」、技術の変化と新産業構造に関する研究会、エネルギーと地球環境問題研究会 (第5回)、1991. 3. 20.
- 8) 水野光一, "Plasma Chemistry and Global Environmental Problems of Chlorofluorocarbons", プラズマ化学合同シンポジウム (J S P C - 4)、1991. 6. 20. 京都
- 9) 水野光一、若林孟茂、大内日出夫、天野高伸、小牧久、「フロンなどによる大気環境問題の対策とプラズマ科学技術」、日本学術振興会、1991. 9. 13. 東京 (弘済会館)
- 10) 水野光一、「特定フロンの回収と破壊」、地球環境保全・プロセス研究会 主催 (財)大阪科学技術センター、1991. 9. 19. 京都私学会館
- 11) 水野光一、「オゾン層破壊物質の分解技術とその国際的評価基準について」、平成4年度ソーダ工業技術研究会、1992. 10. 8. (東京)
- 12) 水野光一、「環境問題—熱プラズマの応用を含めて—」、研究集会「熱プラズマ・材料科学・環境問題」(大阪大学溶接研究所)、1993. 2. 22.
- 13) 水野光一、「プラズマによるフロンの分解」  
高温学会環境・材料部会第22回高温化学問題研究会、1993. 3. 17. つくば



表1 フロン-11分解反応に対する熱力学計算

反応形式	log K <sub>p</sub>	エンタルピー変化 ΔH°kJ(mol-CCl <sub>3</sub> F) <sup>-1</sup>
CCl <sub>3</sub> F=C+Cl <sub>2</sub> +ClF	-64.49	938.22 (吸熱)
CCl <sub>3</sub> F+4H <sub>2</sub> =CH <sub>4</sub> +3HCl+HF	28.13	-346.94 (発熱)
CCl <sub>3</sub> F+2H <sub>2</sub> O=CO <sub>2</sub> +3HCl+HF	19.56	-181.88 (発熱)
CCl <sub>3</sub> F+O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> +Cl <sub>2</sub> +ClF	16.07	-172.00 (発熱)
2CCl <sub>3</sub> F+4CaO=2CO <sub>2</sub> +3CaCl <sub>2</sub> +CaF <sub>2</sub>	198.58	-1303.35 (発熱)

300Kでの計算値

表2 副生成物の熱力学計算

反応形式	log K <sub>p</sub>			
	300K	1000K	1500K	6000K
不均化反応 2CCl <sub>3</sub> F=CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> +CCl <sub>4</sub>	1.32	0.07	-0.11	-0.38
二量化反応 2CCl <sub>3</sub> F=C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> +2ClF	-72.51	-15.97	-6.22	4.09
環化反応 6CCl <sub>3</sub> F=C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> +9Cl <sub>2</sub>	-599.16	-79.97	-7.65	
カルボニル化反応 CCl <sub>3</sub> F+H <sub>2</sub> O=COCIF+2HCl	24.08	12.65	10.95	
CCl <sub>3</sub> F+0.5O <sub>2</sub> =COCIF+Cl <sub>2</sub>	30.67	12.19	9.46	

表3 分解率と生成物分布 (15 kW)

出発物質比 (H <sub>2</sub> O/CCl <sub>3</sub> F) 分解率 %	0.0	1.0	2.0
分解率 %	66.4	90.8	98.2
生成ガス組成 (供給フロンの炭素基準)			
CO <sub>2</sub>	0.2	4.1	42.3
CO	0.3	64.2	64.6
CClF <sub>3</sub>	3.4	0.4	0.0
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	14.9	3.9	0.3
CCl <sub>4</sub>	2.0	1.6	0.3
C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0
C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F	0.0	0.0	0.0
C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	4.2	0.1	0.0
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.1	0.0	0.1
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	3.5	1.4	0.4

プラズマ入力: 7.2 kW 全流速: 40 L/min  
フロン-11濃度: 1.25%

表4 各種有機ハロゲンの分解 (15 kW)

有機ハロゲン 化合物	ハロゲン 濃度/%	水/ハロゲン化合物 供給比	分解率 /%
C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	0.4	6.3	100
CHCl <sub>3</sub>	0.3	4.2	97
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	0.2	6.3	89
CCl <sub>4</sub>	0.6	2.1	89

表5 15 kWと35 kWプラズマの諸元

	15 kWプラズマ	35 kWプラズマ
装置モデル	JEOL (Model JHS-15M)	JEOL (Model JHS-15M)
トーチ直径	38 mm	42 mm
高周波入力 周波数 最大入力	4 MHz 19.5 kW	3.56 MHz 67.9 kW
チャンバー圧力	760 torr	200 torr
最大流量	90 NL/min (H <sub>2</sub> O 44%)	185 NL/min (H <sub>2</sub> O 76%)

表6 フロン-12分解実験条件 (35 kW)

	流速 NL/min					
	アルゴン	CFC-12	水蒸気	酸素	水素	全流速
水蒸気	45	10 - 20	50 - 40	-	-	105
酸素添加	45	15	45 - 36	9 - 0	-	105
水素添加	45	18	42 - 32	-	10 - 0	105

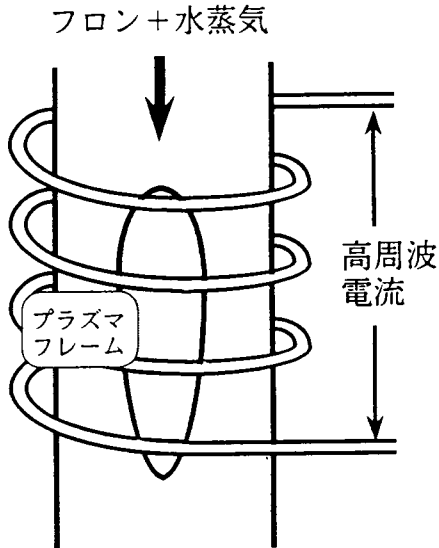


図1 高周波誘導プラズマトーチの概念図

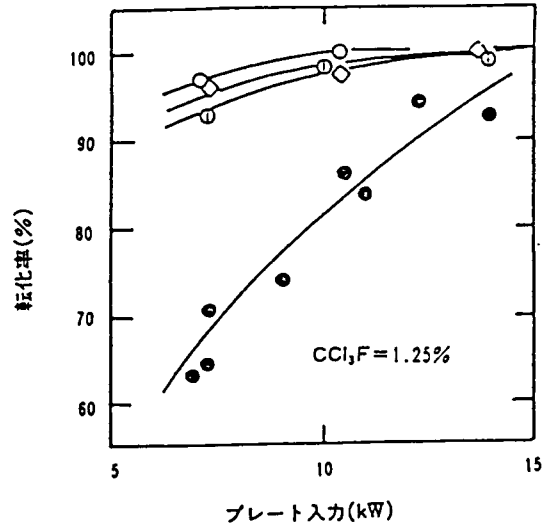


図2 フロン-11分解反応 (15 kW)

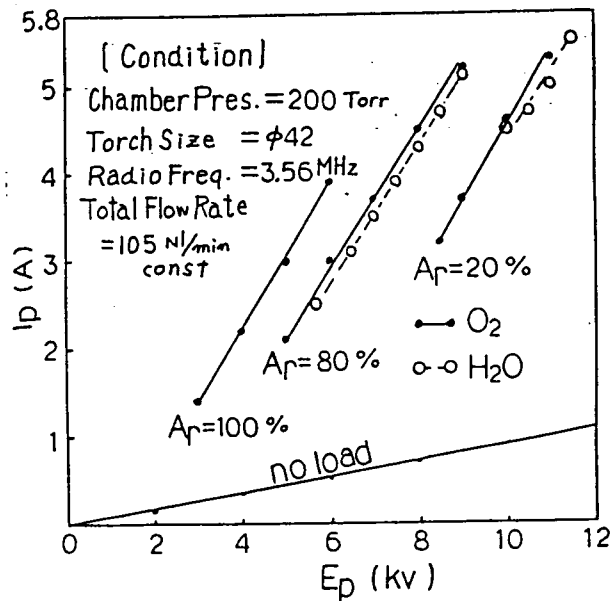


図3 Ar-H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>のマッチング特性 (35 kW)

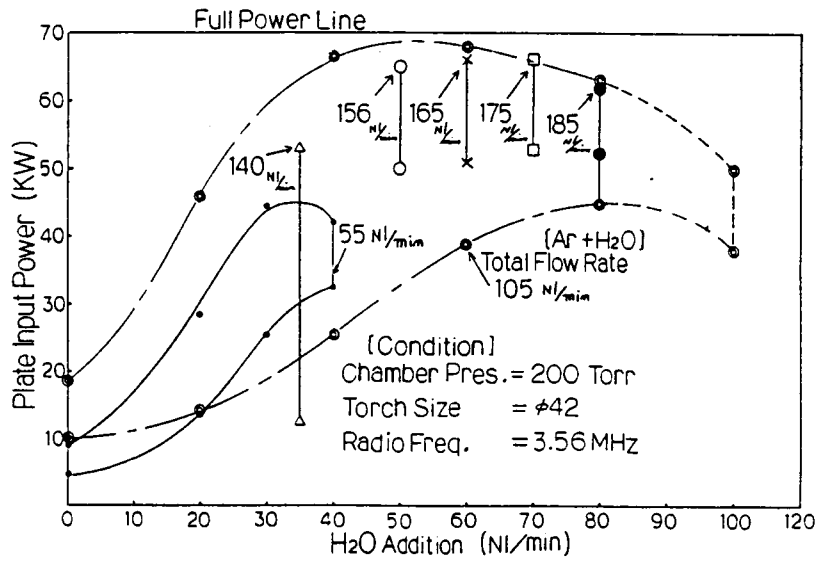


図4 Ar-H<sub>2</sub>O供給比とプラズマ特性 (35 kW)

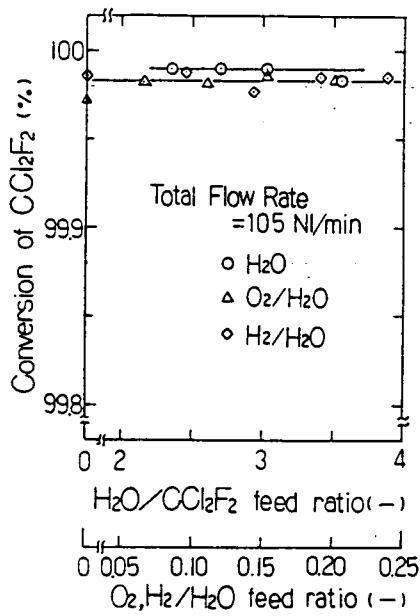


図5 フロン-11の分解特性 (35 kW)

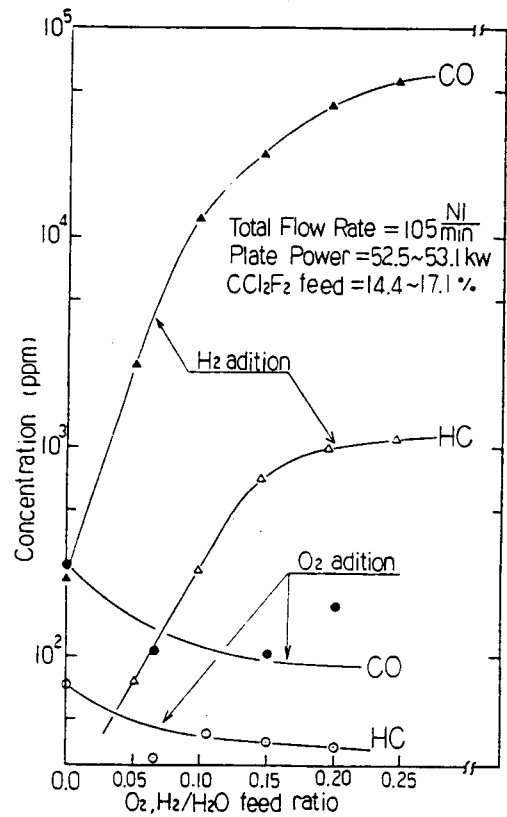


図6 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>と副生成物挙動 (35 kW)