

## A-6 フロン等の分解技術に関する研究

### (4) 超臨界水法に関する研究

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 物質工学工業技術研究所

化学システム部

神澤千代志・大久保倂二

化学システム部 システム解析研究室

佐藤眞士・菅田 孟・中澤宣明

佐古 猛

平成2-4年度合計予算額 23,912千円

【要旨】 超臨界水は反応性が高いのみならず、温度あるいは圧力を変えることにより反応選択性を制御することも可能である。本研究ではこの超臨界水を用いた特定フロン等の加水分解について検討を行った。まず、回分式のSUS316製のマイクロリアクターを使用して、四塩化炭素、CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-13の分解性を検討したところ、超臨界水の密度が大きいほど分解率が高くなること、分解のし易さは前記の順番で後のものほど分解し難くなるが、特定フロンではないCFC-13以外はほぼ分解できることが分かった。次に流通式の反応装置を使用して、CFC-11の分解速度について検討した。温度380℃では、反応速度は圧力とともに上昇し、超臨界水の密度あるいは誘電率との相関が強いことが分かった。超臨界水だけを使用した場合には生成するハロゲン化水素による反応器の腐食が大きいので、ハロゲン化水素の中和無害化と腐食抑制及びフロンの分解促進を図るために水酸化ナトリウムを添加したところ、腐食が大幅に低下するとともに、水酸化ナトリウムの添加量に比例して分解率が向上した。

【キーワード】 フロン、破壊技術、超臨界水、加水分解

#### 1. はじめに

フロンはきわめて安定で人間や生物、環境に対して無害な物質として、冷媒や洗浄剤、発泡剤などとして広く使用されてきたが、大気中に放出されたフロンによる成層圏オゾン層の破壊が科学的に明らかになり、さらに地球温暖化にも関与することから、その生産・消費量は国際的に規制されている。そのため不用となったフロン等を安全に分解・無害化する適切な処理技術の確立は国際的な急務となっている。

フロンは非常に安定であるが、わずかながら水中で加水分解されること、金属（触媒作用）が存在することにより分解が促進されることは知られている<sup>1)</sup>。そして高温になるほど当然分解速度は大きくなる。しかし高温下での熱分解反応においては生成物分布が広くなり、有害なハロゲ

ン化有機物の生じる可能性も高くなる。従って触媒を使用して選択的に反応を進めるか、極めて高温で力づくで分解することが必要となる。また、フロンを分解すれば有害な塩化水素とフッ化水素が生成するので、分解技術としてはその処理も含めて検討する必要がある。このようなフロンの分解特性を考慮すると、超臨界水を用いるフロンの分解法はプロセス的に優れた方法となる可能性を有している。そこで超臨界水によるフロン分解の可能性についての検討を実施してきた。

臨界温度・圧力 (647.3 K, 22.12 MPa) を超える状態の水、すなわち超臨界水は非常に反応性が高いのみならず、温度あるいは圧力をわずかに変えることにより、その熱物理化学的特性を大幅に変化させて反応の選択性を制御することも可能である。そこで本研究ではこの超臨界水を用いて、400℃程度の比較的穏和な温度条件でフロンを加水分解するとともに、生成するハロゲン化水素を反応器内で中和無害化し、有害物質を排出しないフロン分解プロセスの開発を目的として、基礎的な検討を行った。超臨界水法では高圧力下で反応が進行するため、ポンプにより容易に加圧できる液体フロンの分解に適用し易いと考えられる。

## 2. 超臨界水の性質とフロンの分解

図1に文献(2,3)より計算した400℃における水の誘電率とイオン積の圧力による変化を示す。図1から明らかなように高温・高圧(すなわち高密度)の超臨界水は常温の液体水や高温・低圧の水蒸気とは非常に異なった性質を有している。高温・低圧の水蒸気は誘電率が非常に小さく ( $\epsilon < 2$ )、イオンの性質をほとんど持たない。しかしながら、この水蒸気を圧縮していくと誘電率、イオン積ともに臨界圧力を越えてから急激に増大し、35 MPaでは誘電率は約9で、イオン積は室温の水 ( $10^{-14}$ ) よりも7倍、50 MPaでは2

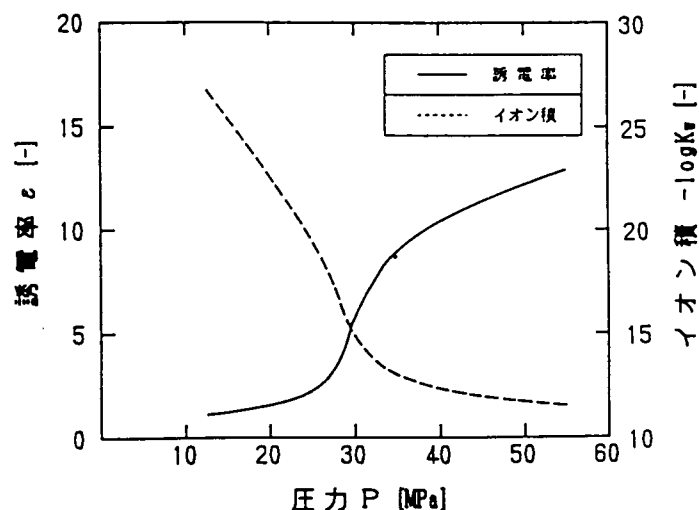


図1 誘電率とイオン積の圧力依存性

桁以上も大きくなる。すなわち圧力の高い高密度の超臨界水は、極性溶媒としての性質が強まるため、イオンの反応機構で進行する加水分解を促進するものと予想される。また、このような物性を持つ超臨界水中では無機物質もイオンに解離して溶解するので、触媒としてアルカリ等の無機物を添加することも可能である。この領域では超臨界水の密度は室温の水の半分程度であり、極性有機溶媒なみの極性であるためフロンも含めて有機物はよく溶解する。

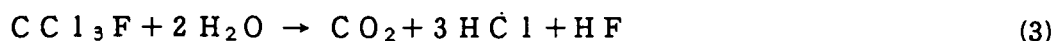
このように超臨界水は加水分解能力が強く、しかも疎水性の強い有機物質との間でも均一相を形成することができ、かつ無機触媒も溶解できるといように、フロンの分解にとっては極めて望ましい性質を有しているわけである。

フロンの高温高圧における加水分解に関しては、Hagenら<sup>4)</sup>の報告があるだけであるが、それによると、温度300℃、圧力20~400 MPaの条件下で式(1)、(2)に示すように、脱塩素反応のみが生じ、CFC-11、CFC-12の一部は塩素原子の1個がフッ素原子に置換したフロン

CFC-12、CFC-13に転化し、CFC-13は反応しなかったと報告している。



彼らの実験は温度が十分高くないこと、水/フロン比が小さいこと等により完全分解が起きなかったと考えられる。密度の高い大量の超臨界水中で反応させることにより、次式のような完全な加水分解ができると考えられる。



さらに、アルカリ等を添加すれば加水分解の触媒として分解を促進すると共に、生成したハロゲン化水素を反応場で中和して、反応器の腐食を抑制できると考えられる。

### 3. 実験装置及び方法

#### (1) マイクロリアクターによる分解

各種フロンの分解条件を予備的に検討するために、内容積約16mlのステンレス鋼製のマイクロリアクターにより分解実験を行った。反応器内をアルゴンガスでパージした後、所定量のフロンと脱気したイオン交換水を充填し、所定温度に保った電気炉にセットする。一定時間後反応器を取り出して氷水で冷却し、凝縮した反応生成物を水で洗浄回収した。これをイオンクロマトグラフにより分析して、生成した塩素及びフッ素イオンの量から分解率を求めた。気相も一部サンプリングし、TCD検出器付きのガスクロマトグラフで定性分析した。本実験では表1に示す試料を使用して、超臨界水密度と分解率の関係について検討し、CFC-11及びCFC-113については反応時間の影響についても検討した。

表1 分解実験に使用した試料

試料	純度[%]	メーカー
四塩化炭素	99以上	上野化学㈱
トリクロロメタン(CFC-11)	99.9以上	ダイキン工業㈱
ジクロロメタン(CFC-12)	99.9以上	ダイキン工業㈱
クロロトリメタン(CFC-13)	99.999以上	昭和電工㈱
1,1,2-トリクロロ1,2,2-トリフルオロエタン(CFC-113)	99.9以上	ダイキン工業㈱

#### (2) 流通式反応装置による分解

マイクロリアクターによる実験結果を基に、図2に示す流通式反応装置を試作した。反応管は外径6.35mm、肉厚1.24mm、材質はハステロイC-276である。加熱部長さは約90cmで、4分割温度制御された電気炉により反応温度に保持される。フロン導入管には白金チューブを使用し、その他の部分の材質はSUS316である。水及びフロンはそれぞれ液体クロマトグラフ用高圧ポンプで加圧し、水は予熱器で反応温度まで加熱して、フロンは予熱せずにそのまま反応器に供給した。それぞれの流量は電子天秤とパソコンにより測定した。水はイオン交換水を脱気して使用し、フロンは市販のものをそのまま使用した。まず水だけを所定流量で流通させ、所定の温度圧力に達したらフロンの供給を開始する。反応生成物は冷却器で冷却した後、保圧弁で大気

圧まで減圧して気液分離し、それぞれ一定時間毎に試料を採取し、液相はイオンクロマトグラフにより分析して生成したハロゲンイオンの量を求め、気相はガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフ質量分析計により分析した。

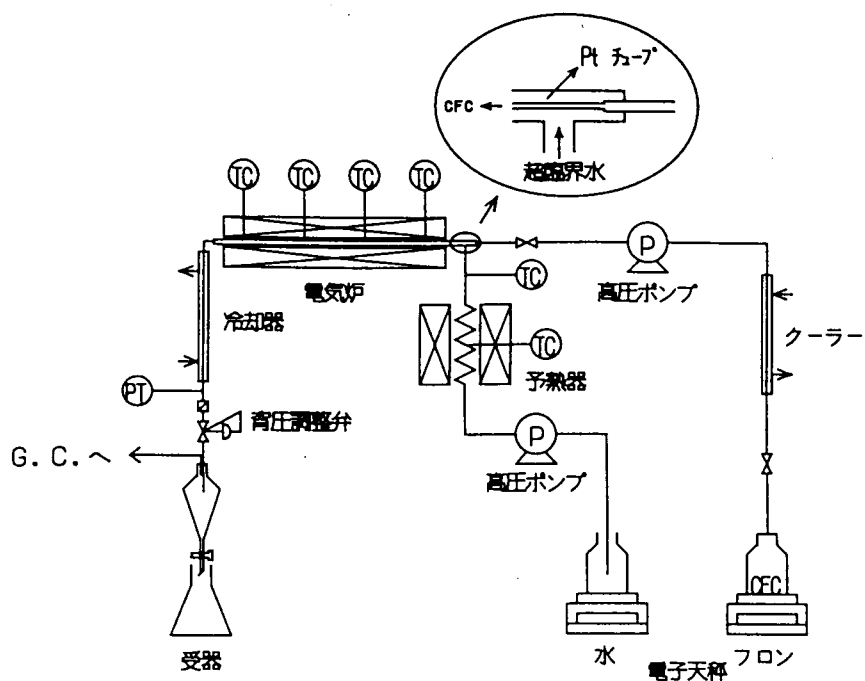


図2 流通式分解装置概略

#### 4. 結果及び考察

##### (1) マイクロリアクターによる分解結果

図3～7に超臨界水密度とハロゲンイオンの収率の関係を示す。反応時間は四塩化炭素を除き全て45分、フロン充填量は0.3～0.5gである。いずれの場合にも密度の増加と共に収率は増大する。フッ素を含まない四塩化炭素(図3)はフロンに比べて容易に分解され、密度 $100\text{kg/m}^3$ (20MPa計算値以下同じ)で98%、密度 $200\text{kg/m}^3$ (26.5MPa)以上では完全に加水分解された。CFC-11(図4)、CFC-113(図5)は密度 $100\text{kg/m}^3$ では半分程度しか分解されなかったが、密度 $200\text{kg/m}^3$ 以上ではほとんど完全に脱塩素された。いずれの場合もフッ素は塩素に比べて離脱し難いが、CFC-11の場合、密度 $400\text{kg/m}^3$ (31.5MPa)以上ではほとんど完全に分解され、気相中にも二酸化炭素以外の生成物は検出されなかった。密度の小さいときには分解率が低だけでなく、気相中に微量のCFC-12やHCFC-21等のハロゲン化メタンが検出された。一方CFC-113の場合は、密度 $400\text{kg/m}^3$ でも脱フッ素は90%程度で、完全に分解するためには $500\text{kg/m}^3$ (37MPa)以上の密度が必要であることが分かった。CFC-12はCFC-11に比べて分解しにくいと予想されたが、図6に示すように密度 $400\text{kg/m}^3$ ではほぼ分解された。しかしCFC-13(現在は規制対象外)は図7から分かるように、他に比べ非常に分解しにくいことが分かった。

CFC-11、CFC-113がほぼ完全に分解する密度条件において、反応時間の影響を検討した。すなわち温度 $400^\circ\text{C}$ で、CFC-11は超臨界水密度 $400\text{kg/m}^3$ 、CFC-113では密度 $500\text{kg/m}^3$ で、保持時間を変えて反応時間と脱塩素・脱フッ素率の関係を調べた。結果を図8、

9に示す。図中の破線はあらかじめ水だけを充填して測定した反応器内の温度変化を示しており、約6分で水の臨界温度に達し、約8分で設定温度400℃に到達する。CFC-11は350℃程度でもかなり分解が進み、臨界温度を越えるときわめて速やかに分解することが分かる。従って温度上昇に要する時間を考慮すると、400℃では数分以下の短い滞留時間で分解できると推察される。CFC-113では水の臨界温度を越えるまではほとんど分解が始まらないが、400℃ではCFC-11と同様急速に分解する。これらの実験では反応器内は攪拌していないので、濃度分布が生じていることも考えられ、これを考慮するとさらに短い滞留時間で分解できる可能性がある。

これらの実験を通じて、反応器自身が触媒作用を果たしている可能性が認められたので、その影響を調べるため内面を金ライニングした反応器による実験を行った結果が、図4、5に比較のため示してある。CFC-11の場合には、密度が小さいときにはステンレス製の反応器に比べて分解しにくくなっているが、400kg/m<sup>3</sup>以上では完全に分解されている。これに対してCFC-113の場合は、分解率が極端に低下した。すなわちフロンからのハロゲン原子の引き抜きに、カチオンが大きな作用を果たしているものと考えられる。従って、超臨界水へのアルカリ添加は分解促進に効果があることが期待される。

## (2) 流通式分解装置による分解結果

マイクロリアクターによるバッチ式分解実験から対象フロンの超臨界水による分解が可能な結果を得たので、実用化のための連続式分解装置に関するデータ、特に分解速度に関するデータを得るために流通式分解装置を試作して実験を行った。ただ、入手可能な反応管の制約から実験上限温度は水の臨界温度を少し上回る380℃に抑えざるを得なかった。

図10に温度380℃、圧力30MPa、水/フロン流量比約150の時の、反応管滞留時間とハロゲンイオンの収率及び生成ガス中の未分解フロンの濃度の関係を示す。滞留時間は反応管の温度、圧力における水の比容積と反応管容積から計算した。収率は、フロン中に含まれているハロゲン原子に対する生成したイオンの割合である。生成ガス中には二酸化炭素、未分解のCFC-11の他に、一酸化炭素及び微量のジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、ジクロロフルオロメタン(HCFC-21)及びさらに微量ながらクロロフルオロエテンも検出された。CFC-11は主として(1)式のように加水分解し、二酸化炭素が酸性雰囲気下で還元されて一酸化炭素が生成したのと考えられる。そのほかの生成物は非常に微量であり、ハロゲンイオンの収率と未分解フロン濃度の関係はほぼ対称であるので、この収率をフロンの分解率としてよい。

図11に温度380℃の時の滞留時間と分解率の関係を圧力をパラメータとして示す。各圧力ごとにほぼ直線で示されるので、1次反応として直線の傾きから反応速度定数を求め、圧力との関係を図12に示した。反応速度は圧力20MPa以下では非常に小さく、亜臨界圧力の20MPaと超臨界の25MPaの間で大幅に増大する。一方図1に示したようにこの圧力範囲で誘電率も急激に増加する。そこで速度定数を誘電率に対してプロットすると、図13に示すように誘電率とともに反応速度が直線的に増大することが分かる。このことは圧力の上昇とともに誘電率が増大して、イオンの反応機構で進行するフロンの加水分解が促進されるためと考えられる。

圧力30MPaの時の反応速度定数kと温度の関係を図14に示す。温度とともに反応速度は増大するが、さらに温度を上げると超臨界水の誘電率は急激に低下するため、加水分解の選択性が低下し、前述の副生成物が増える可能性がある。従って温度が高くなれば、副反応を抑制するために圧力も高くすることが必要となるかもしれない。従って実用的な分解条件としては380~400

℃と考えられる。圧力30MPa温度380℃では、反応速度定数は $0.020s^{-1}$ で、数分以下の滞留時間で99%以上分解できることが分かる。

### (3) アルカリ添加による分解促進効果

これまでの検討により、フロン-11は超臨界水により加水分解できることは明らかになった。しかし分解にともなって腐食性の強い塩化水素及びフッ化水素が発生するため、反応器の腐食が大きな問題となる。またそのような雰囲気下ではハロゲン化水素とフロンとの反応等により、ハロゲン化炭化水素が生成することも考えられる。ハロゲン化水素は最終的にはアルカリ等で中和して固定化する必要がある。そこで超臨界水にアルカリを添加して加水分解を促進するとともに、ハロゲン化水素を中和して反応器の腐食を抑制することを目的に、水酸化ナトリウムを添加した超臨界水による実験を行った。実験には図3に示した流通式分解装置を使用し、純水の代わりに所定濃度の水酸化ナトリウム溶液を調整して使用した。

図15にCFC-11の分解結果を示す。分解率は水酸化ナトリウムの濃度にはほぼ比例して増大し、フロン中のハロゲンと等量以上(0.12N)加えると、分解率は加えない場合のほぼ2倍になった。この時の回収液は中性であり、金属の溶出量も大幅に減少し、アルカリの添加が反応促進と腐食抑制に大きな効果があることが分かった。

CFC-113の分解結果を表2に示す。金ライニングのマイクロリアクターによる結果から予想されるように、反応時間が短いため超臨界水だけではほとんど分解しなかったが、0.1molの水酸化ナトリウムを加えることにより塩素は70%脱離した。分解条件をさらに検討すれば、完全分解も可能と考えられる。

表1 超臨界水によるCFC-113の分解

温度 [℃]	圧力 [MPa]	NaOH	滞留時間 [sec]	イオンの収率[%]	
				塩素	フッ素
360	250	—	38	0.1	0.2
380	250	—	27	0.1	0.2
380	250	—	54	0.1	0.2
380	300	—	68	0.2	0.4
360	250	0.1N	76	43	68
380	300	0.1N	69	51	72

## 5. まとめ

超臨界水の特性を利用してフロンを加水分解的に分解し、生成するハロゲン化水素を水中に捕捉し、有害物質を排出しないフロン分解プロセスを構築するための基礎データを得ることを目的に、まずマイクロリアクターによる予備検討を行い、つぎに流通式の分解実験装置を試作して、常温で液体であるCFC-11及びCFC-113の分解条件について検討し、以下の知見を得た。

- (1) 四塩化炭素はフロンに比べて容易に加水分解でき、フッ素原子が多くなるほどフロンは分解しにくい。
- (2) フロンの加水分解には超臨界水の密度が重要な因子であり、密度とともに加水分解は促進される。これは密度が大きくなるに従って誘電率やイオン積が増大し、イオンの反応機構で進行するフロンの加水分解が促進されるためである。

(3) 温度380℃、圧力30MPaでCFC-11の加水分解の速度定数は $0.020s^{-1}$ で、数分以下の滞留時間で99%以上分解できる。

(4) フロンの分解生成物である塩化水素とフッ化水素は非常に腐食性が強いが、アルカリ（水酸化ナトリウム）を添加した超臨界水を用いることにより、反応と同時にこれらを中和して抑制し、加水分解を大幅に促進することができる。

(5) これらの結果から、超臨界水法は常温で液体のフロンの有力な分解法となり得ることが分かった。

## 6. 参考文献

- 1) 例えば「フロンノートー冷媒編」, 三井フロロケミカル社編
- 2) Uematsu, M., Franck, E. U. : J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, 1291 (1980)
- 3) Marshall, W. L., Franck, E. U. : *ibid.*, 10, 295 (1981)
- 4) Hagen, A. P., Elphinstone, A. E. : J. inorg. nucl. Chem., 36, 509 (1974)

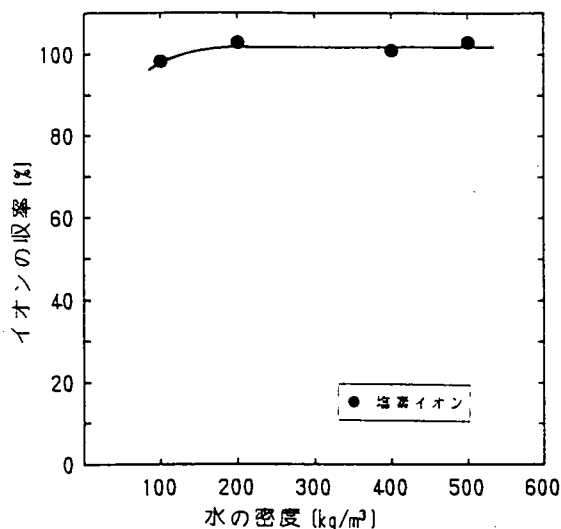


図3 密度と四塩化炭素分解率の関係(400℃)

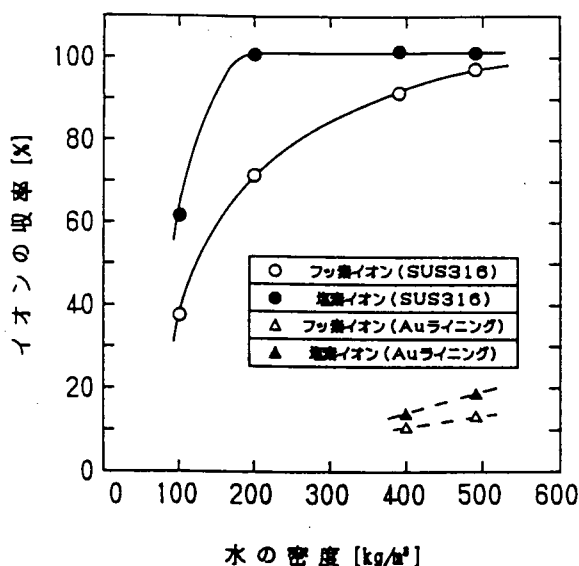


図5 密度とCFC-113の分解率の関係(400℃)

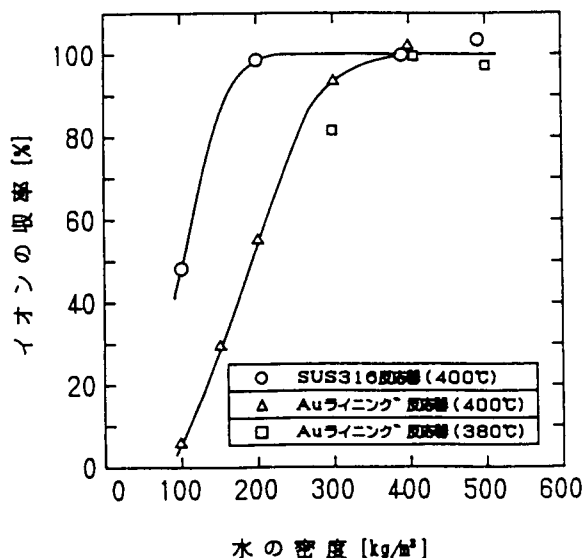


図4 密度とCFC-11の分解率の関係(400℃)

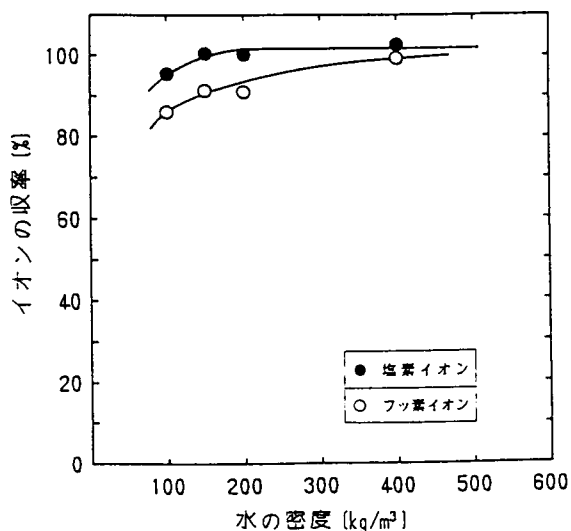


図6 密度とCFC-12の分解率の関係(400℃)

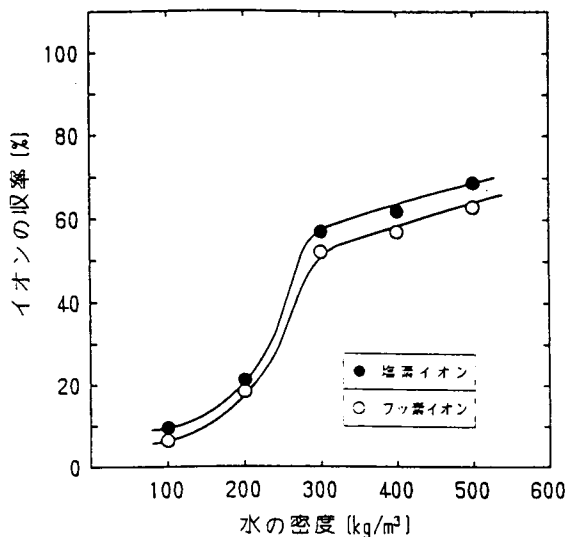


図7 密度とCFC-13の分解率の関係(400°C)

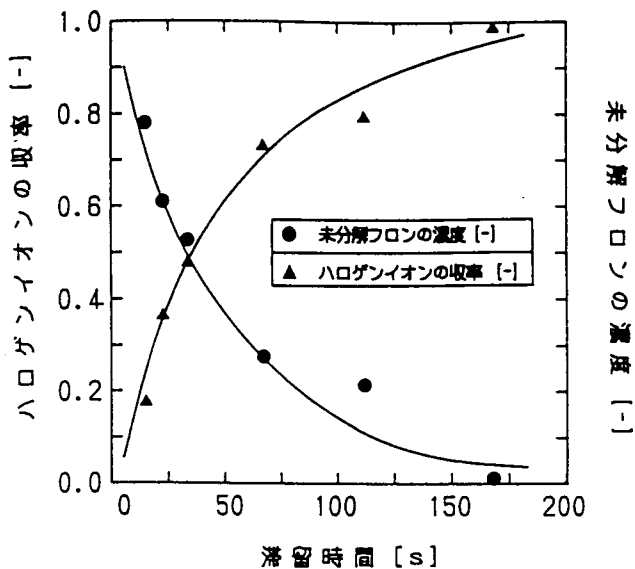


図10 滞留時間と分解率の関係(380°C, 30MPa)

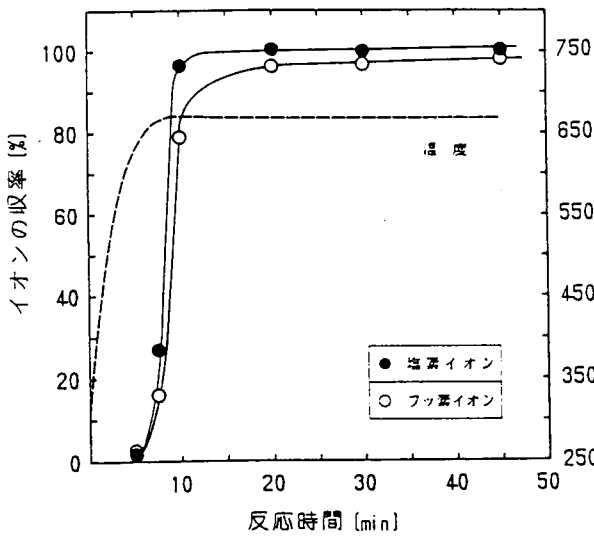


図8 反応時間と分解率の関係(CFC-11)

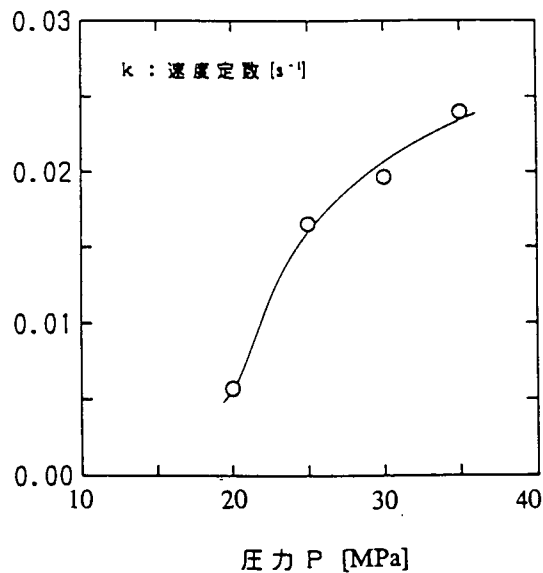


図11 圧力の影響(380°C)

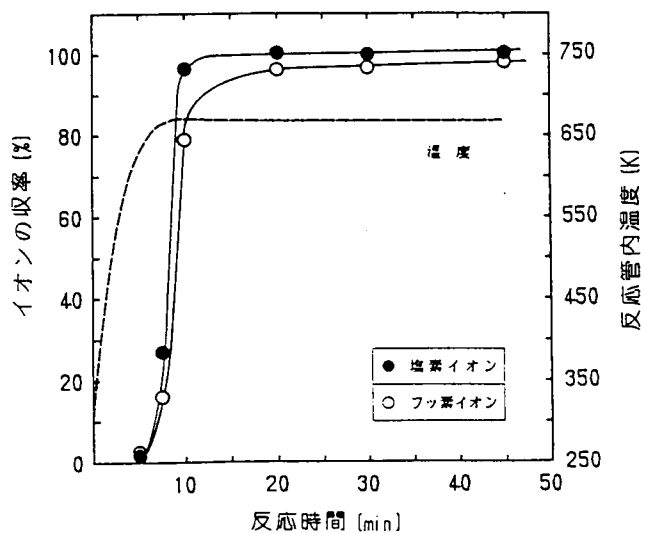


図9 反応時間と分解率の関係(CFC-113)



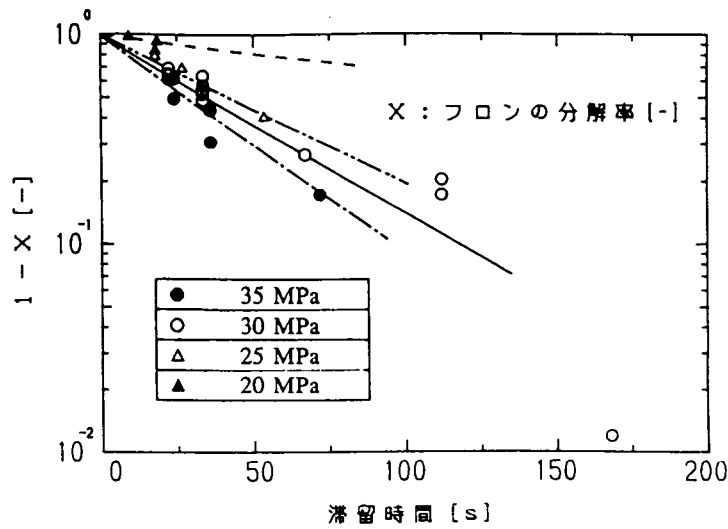


図 1 2 反応速度定数の圧力依存性 (380℃)

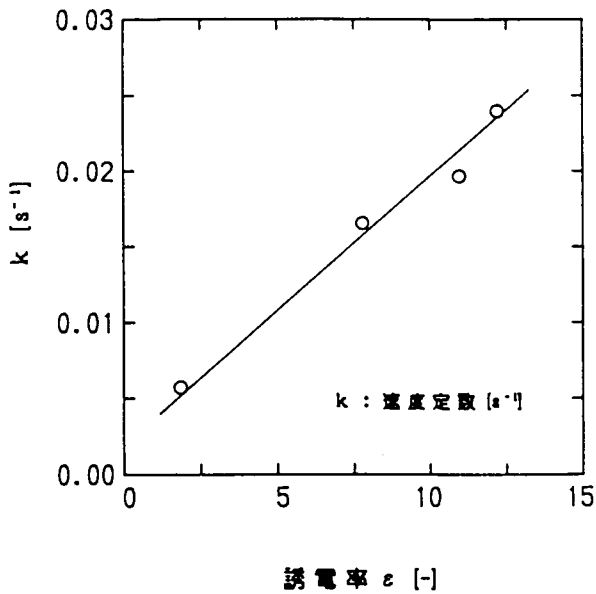


図 1 3 誘電率と反応速度定数の関係 (380℃)

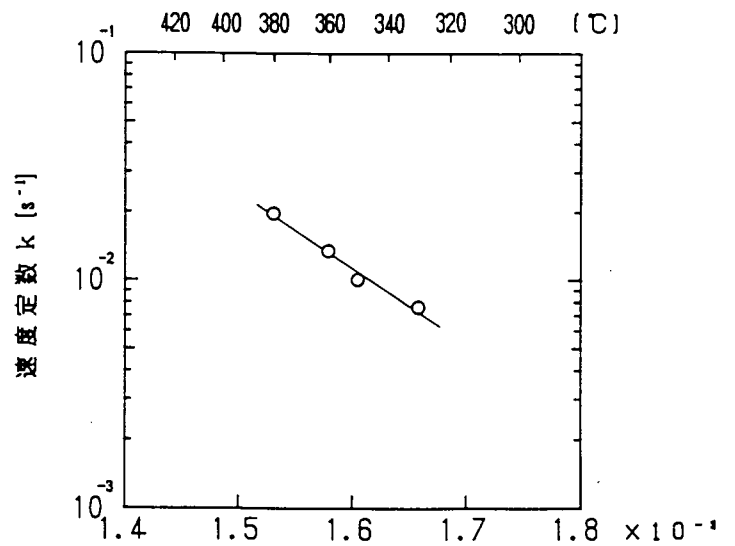


図 1 4 温度と反応速度定数の関係 (30MPa)

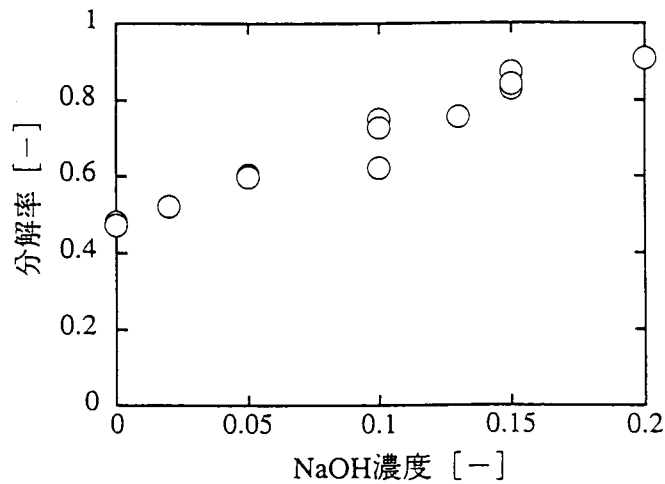


図 1 5 水酸化ナトリウムの効果 (380℃, 30MPa)

## 研究発表の状況

### 誌上発表

- 1) 菅田孟、「フロン（CFC）の破壊技術」、熱エネルギー消費と地球環境保護の方法論（日本機会学会）、p. 131-137(1990)
- 2) 菅田孟、「フロン（CFC）の破壊技術」、熱エネルギー消費と地球環境の熱工学的検討研究分科会成果報告書（日本機会学会）、p. 139-146(1990)
- 3) 菅田孟、「フロンの破壊技術」、ケミカルエンジニアリング、36, 69-73(1991)
- 4) 菅田孟、佐藤眞士、「超臨界水による分解処理」、HCFC等過渡的物質の削減方策検討調査報告書(1991)
- 5) T. Sugeta, M. Sato, "Supercritical Water Hydrolysis of CFC", Destruction Technologies of Substances that Deplete the Stratospheric Ozone Layer, p. 81(1991)
- 6) T. Sugeta, "Destruction Technology of CFCs", Global Environment Protection Strategy Through Thermal Engineering, Hemisphere, p. 167-174(1991)
- 7) 菅田孟、佐藤眞士、「超臨界水によるフロンの分解」、化学工業、42(6), 446-470(1991)
- 8) 菅田孟、佐藤眞士、「超臨界水による分解処理」、HCFC等過渡適物質の削減方策検討調査報告書（未来工学研究所）、p. 104-114(1991)
- 9) 菅田孟、「フロンの加水分解」、JETI, 39(11), 118-120(1991)
- 10) 佐古猛、「超臨界水によるフロンの加水分解」、超臨界流体高度利用特別研究報告書（化学工学会）(1992)

### 口頭発表

- 1) 菅田孟、佐古猛、中澤宣明、佐藤眞士、大久保悌二、「超臨界水によるフロンの分解」、化学工学会第22回秋期大会
- 2) 菅田孟、佐古猛、中澤宣明、佐藤眞士、大久保悌二、「超臨界水による特定フロンの分解」、化学工学会第24回秋期大会(1991)
- 3) 菅田孟、佐古猛、中澤宣明、大竹勝人、佐藤眞士、「超臨界水によるフロンの分解—アルカリの添加効果」、化学工学会第59年会発表予定(1994, 3)