

## A-7 フロン等代替物質の開発と環境影響評価に関する研究

### (1)-② フロン代替物質の分解過程に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所 指宿堯嗣

通商産業省工業技術院 資源環境技術総合研究所

温暖化物質循環制御部 大内 日出夫

温暖化物質循環制御部 光利用研究室 竹内 浩士

石谷 治

小池 和英

忽那 周三

平成2-4年度合計予算額 30,466千円

[要旨] フロン代替物質の環境受容性を評価するために、対流圏除去機構について気相反応と固体粒子や水滴が関与する不均一反応を検討した。OHラジカルとの速度定数、気相反応生成物、および不均一反応速度・生成物を測定し、対流圏におけるフロン代替物質の大気寿命および2次反応生成物を推定するために必要な基礎的データを得た。

[キーワード] フロン代替物質、環境受容性、大気寿命、2次反応生成物

#### 1. 序

フロン規制強化により、フロン代替物質としてヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC)、ヒドロフルオロカーボン (HFC) などの合成、開発が進められている。これら代替物質が生産、使用されるには、物理的・化学的特性の評価、毒性評価、さらに環境に対する影響 (環境受容性) の評価が必要である。

環境に対する影響としては、地球環境への影響 (成層圏オゾン層破壊、地球温暖化) と広域・地域環境への影響 (酸性化、光化学大気汚染など) の両者を評価する必要がある。そのためには、種々のフロン代替物質の対流圏および成層圏における寿命、さらにフロン代替物質が対流圏で変換・分解して生成する物質の寿命と化学的変換過程を明らかにする研究が求められている。

#### 2. 目的

本研究の具体的な内容は、対流圏における反応条件を考慮したフロン代替物質の大気環境における化学反応のシミュレーション実験であり、

##### (1) フロン代替物質の気相均一化学反応

主として、ヒドロキシルラジカル (OH) による水素引き抜き反応、

(2) フロン代替物質 / 反応生成物と固体粒子状物質または水滴 (雲霧雨) との不均一化学反応を検討する。

それぞれについて、フロン代替物質の消失速度、反応生成物、分解生成物の生成速度、さらに反応のメカニズムを明らかにし、大気環境中のフロン代替物質の化学的変換過程を記述できる基礎データを取得し、代替物質の環境受容性を判断することを目的とする。

### 3. 研究方法

#### (1) 気相均一化学反応の研究手法

HCFCおよびHFC の対流圏における主要な除去機構は、OHによる水素引き抜きにより開始される分解反応であるといわれており、OHとの反応について、a. 反応速度定数の測定、およびb. 生成物の同定（プロダクトアナリシス）を行った。それぞれについて、研究方法を示す。

##### a. OHラジカルとの反応速度定数の測定

OHラジカルとの反応速度定数の測定方法は、大きく絶対測定法と相対測定法に分けられる。相対測定法は、反応系に速度定数既知の物質を標準として加えて、標準物質に対するフロン代替物質の相対的な減少速度を測定することにより、OHとの反応速度定数を求める方法である。絶対測定法に比べ、簡便な装置で行える利点があるが、反応装置器壁の影響や分解過程で生成する塩素原子との反応の影響を除きにくい点が短所である。また、相対測定法では、反応速度定数の温度依存性を評価するのが困難である。以上の点から、本研究では、絶対速度定数測定を行った。

絶対速度定数測定は、OHラジカルの生成方法およびOHラジカル濃度の検出方法によりいくつかの方法に分類されるが、本研究では、レーザー光分解レーザー誘起蛍光測定法を用いた。この方法では、 $H_2O_2$ の光解離によりOHラジカルを生成し、OHラジカルの308nmの共鳴蛍光を用いてレーザー誘起蛍光（LIF）測定を行う。この方法は、OHラジカル以外のラジカルがほとんど生成しないので、マイクロ放電によるOHラジカル生成方法に比較して、NO等の他の気体成分の影響を考慮しなくてよい利点をもつ。また、LIF測定は、高感度であるから、OH並びにフロン代替物質について比較的低濃度で実験が行える。そのため、吸収測定法等に比較して、2次反応の影響等を小さくできる。

図1に、本研究で整備したレーザー光分解レーザー誘起蛍光測定システムの概略を示す。本システムは、OH生成用光源、OHラジカル励起光源、試料気体調製部、流通式石英製気体セルおよびLIF発光強度測定部から構成される。試料ガスは、OHラジカル源となる $H_2O_2$ とフロン代替物質およびヘリウム（He）を、マスフローコントローラーにより流量を調節しながら混合して調製した。OHラジカルは、KrFエキシマーレーザー（Lambda Physik LPX-100, 248nm, 10ns FWHM, 150mJ/pulse）による $H_2O_2$ の直接光分解で生成させた。反応は、温度調節した石英製反応セルで行った。OHラジカルの濃度変化は、ラジカル発生から適当な遅延時間をおいて、 $Nd^{3+}$ YAGレーザー励起色素レーザー（Continuum YG-680-10, DSP-530）の第2高調波（306-309nm, 10ns FWHM, 2mJ/pulse）照射によるOHラジカルのLIF強度から求めた。蛍光は、分光器（Jobin-Yvon HR-320）で分光した後、光電子増倍管（浜松ホトニクス, R-666S）で電気信号に変換し、パソコン（Macintosh II cx）で制御されたストレージスコープ（Tektronix SCD-1000 digitizer, 1GHz bandpass）で積算・解析した。試料ガス中のフロン代替物質濃度は、試料ガスの一部をバイレックスガラス製の1Lの真空瓶に採取後、合成空気で大気圧に希釈し、FID付ガスクロマトグラフで定量した。

図2に、レーザー光分解レーザー誘起蛍光測定によるOHラジカル濃度の経時変化の追跡方法を示す。生成したOHラジカルは、反応セル壁面で失われたり、フロン代替物質と反応して減衰する

と考えられるから、時間に対して1次で減衰すると予想される。実際、図2のようにして測定したOHラジカル濃度は、ほとんどのフロン代替物質に対してほぼ時間に対して1次に減衰しており、これより1次反応速度定数 $k_{obs}$ が求められる。試料ガス中のフロン代替物質濃度を変えて $k_{obs}$ を求め、Stern-Volmerプロットからフロン代替物質とOHラジカルの反応速度定数を求めた。

#### b. OHラジカルとの反応のプロダクトアナリシス

図3に、本研究で用いたプロダクトアナリシス実験装置の概略を示す。石英ガラス製長光路セル (Infrared Inc. Model-100、150mm  $\phi$  x 1.5 m、ミラー間隔1.37 m、内容積25 L、最大光路長 200 m)、それに付設したフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR、日本電子JIR-100) および試料ガス調製・循環装置から構成される。石英ガラス製長光路セルの周囲には、40 Wブラックライト (波長範囲300-400nm、最大強度360nm 付近) 8本を設置し、光照射可能である。長光路セルおよびブラックライトは、アクリル製容器内にあり、冷風機および投げ込みヒーターにより、15~35°Cの範囲で温度調節可能である。

フロン代替物質および塩素を所定濃度だけ長光路セルに導入し、合成空気で希釈して全圧を740 Torrとして実験を行った。ガラス製循環ポンプで約30分ガスを混合しながら、反応前の赤外スペクトルを測定後、ブラックライトによる光照射を行い、塩素ラジカル (Cl) を生成させてフロン代替物質の分解反応を開始させ、反応によるフロン代替物質の減少および生成物の増加を一定時間間隔で赤外スペクトルを測定して追跡した。長光路セルの光路長は30 m、分解能は、 $0.5 \text{ cm}^{-1}$ とした。

大気環境中では、フロン代替物質の分解は、OHラジカルとの反応により開始されるが、本研究でClを用いたのは、ClによりOHと同様なフロン代替物質の水素引き抜き反応が起こり、かつClはOHに比べて簡便に多量に生成することができるからである<sup>1)</sup>。フロン代替物質は、ClによりHを引き抜かれた後、空気中の酸素と反応しアルキルパーオキシラジカル ( $\text{RO}_2$ ) を経てアルコキシラジカル (RO) を生成する<sup>2)</sup>。大気環境中では、アルコキシラジカルは、アルキルパーオキシラジカルと一酸化窒素との反応 ( $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$ ) から生成するが、本実験ではアルキルパーオキシラジカル同士の反応 ( $2\text{RO}_2 \rightarrow 2\text{RO} + \text{O}_2$ ) から生成する。アルコキシラジカルは、その種類により、①ClまたはFの解離、② $\text{O}_2$ によるHの引き抜き、③C-C結合の開裂、の反応により分解する。例えば、HFC134a ( $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ ) の分解反応の中間体のアルコキシラジカル ( $\text{CF}_3\text{CFHO}$ ) では、①、②、③の反応が起きれば、それぞれ $\text{CF}_3\text{CHO}$ 、 $\text{CF}_3\text{COF}$ 、 $\text{COF}_2$ とCOHFが生成する。これらは、大気中の反応性が著しく異なるから、HFC134aの環境受容性評価のためには、これら2次反応生成物を推定することが必要である。プロダクトアナリシスの結果から、①②③の反応の分岐比を推定した。

### (2) 固体粒子状物質または水滴 (雲霧雨) との不均一化学反応の研究手法

#### a. 固体粒子状物質との不均一化学反応の研究手法

図4に、用いた流通式光反応装置の概略を示す。反応管は長さ1.3m、内径35mmのパイレックスガラス管で、内部にはパイレックスガラス棒に支持された石英ガラス管 (外径20mm、長さ200mm) が6本設置されている。石英ガラス管の表面には石英ガラス粉末を焼結させ、固体粒子状物質を担持した。反応ガスは、標準ガスと高純度合成空気をマスフローコントローラーで混合して所定濃度に調整し、石英ガラス管と反応管の間を流通させた。流量は、毎分 300mL~1200mLの範囲で

調整した。必要に応じて合成空気の一部を純水をいれた市ノ瀬式吸収瓶に通して加湿した。反応温度は、反応管に巻いたヒーター線で25～80℃とした。また、反応管の周囲に設置したブラックライトにより光照射を行った（波長域300～400nm）。

本実験では、1,1,1-トリクロロエタン（ $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ）の不均一化学反応を土壌等に含まれる二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）および鹿沼土について検討した。 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 等の濃度は、反応の前後において反応ガスをガスタイトシリンジで採取し、FID付ガスクロマトグラフ（FID-GC）で測定した。一酸化炭素および二酸化炭素は、メタナイザーを通してメタンに変換してFID-GCで定量した。塩素は、反応後のガスをo-トリジン塩酸溶液に通し、比色計により定量した。塩化水素は、反応後のガスから純水に吸収して塩化物イオンをイオンクロマトグラフで測定することにより定量した。

#### b. 水滴（雲霧雨）との不均一化学反応の研究手法

図5に、気液接触反応実験装置の概略を示す。反応セルは、パイレックスガラス製であり、ジャケット部に恒温水を循環させ、系の温度を一定にすることができる。反応セルは、気相部分と液相部分に分かれ、それぞれに回転数を制御できる4枚板のかくはん翼（パイレックスガラス製）が取り付けられており、気液のかくはん速度を独立して調節することができる。気相部分と液相部分は、64個の直径6mmの穴のある厚さ3mmのパイレックスガラス製の板により仕切られており、気相と液相はこの穴の部分（面積 $18.1\text{cm}^2$ ）のみで接触している。この仕切り板を交換することにより、気液の接触面積をかえることができる。

4(1)bで示すように、フロン代替物質の分解により $\text{CF}_3\text{COCl}$ 等の酸ハライドの生成することが知られている。これらの化合物はフロン代替物質に比べてOHとの気相化学反応性は低いので、対流圏における主要な除去機構は水への溶解ではないか、と推定されている。そのため、水との不均一化学反応について、2次反応生成物である酸ハライド等の反応性の検討がまず求められている。本実験では、テトラクロロエタンの分解等から生成するトリクロロアセチルクロライド（ $\text{CCl}_3\text{COCl}$ ）について水への移動係数を測定するとともに、 $\text{CF}_3\text{COCl}$ 等の測定実験のための装置の整備を行った。

実験では、液相部分に純水を流通させながら、気相部分に反応ガス（窒素希釈）を流通させて、反応セルの入口、出口でガスタイトシリンジで反応ガスを採取し、ECD付ガスクロマトグラフまたはFID付ガスクロマトグラフで $\text{CCl}_3\text{COCl}$ のピーク面積をそれぞれ3回以上測定した。反応セル入口および出口でのピーク面積の平均値を求め、以下のようにして総括移動係数を計算した。

反応セルにおける物質移動の概略を図6に示す。流入ガス、流出ガス、流入液、流出液中の $\text{CCl}_3\text{COCl}$ 濃度をそれぞれ $[\text{C}_a]_{\text{in}}$ 、 $[\text{C}_a]_{\text{out}}$ 、 $[\text{C}_l]_{\text{in}}$ 、 $[\text{C}_l]_{\text{out}}$ で表し、それぞれの流入速度を $v_a$ 、 $v_l$ 、気相と液相の接触面積を $a$ 、気相の体積を $V_a$ 、気相から液相への単位面積当りの物質移動係数を $J$ とすると、

$$\frac{v_a [\text{C}_a]_{\text{in}}}{V_a} - \frac{a J}{V_a} = \frac{v_a [\text{C}_a]_{\text{out}}}{V_a}$$

$$J = K \{ [\text{C}_a]_{\text{out}} - [\text{C}_l]_{\text{out}} \}$$

$$1/K = H/k_1 + 1/k_a$$

ここで、 $K$ は系全体の物質移動係数、 $H$ はHenry定数、 $k_a$ と $k_1$ はそれぞれ気相および液相の物質移動係数を表す。液相に移動した $\text{CCl}_3\text{COCl}$ は直ちに $\text{CCl}_3\text{COOH}$ に変化すると考えられるから、

$$[\text{C}_l]_{\text{in}} = [\text{C}_l]_{\text{out}} = 0, \quad k_1/k_a \gg H \quad \text{であり、}$$

$$K = k_a = \frac{V_a}{a} \left\{ \frac{[C_a]_{in}}{[C_a]_{out}} - 1 \right\}$$

となり、 $\{[C_a]_{in}/[C_a]_{out}\}$ を測定すれば、 $K$ が求められる。ガスクロマトグラフのピーク強度が濃度に比例して変化する領域では、 $\{[C_a]_{in}/[C_a]_{out}\}$ はピーク強度比に等しい。よって、ガスクロマトグラフの応答の直線性を確認した濃度範囲で実験を行うことにより、ピーク強度から、総括移動係数 $K$ が計算できる。

#### 4. 結果および考察

##### (1) 気相均一化学反応の研究

##### a. OHラジカルとの反応速度定数の測定

図7に、OH生成後のLIF強度の経時変化をHCFC123 ( $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ )のいくつかの濃度について示す。LIF強度の対数は、時間に対し直線的に減少しており、OHが $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ と擬1次で反応して消失することが確認できた。図8に、直線の傾きから得られる擬1次反応速度定数 $k_{obs}$ をOHと共存する $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ 濃度についてStern-Volmerプロットした結果を示す。 $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ とOHの298Kにおける反応速度定数は、図8の直線の傾きから、 $5.7 \pm 1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められた。文献値とは実験誤差の範囲内で一致することが確認された。表1に、このようにして求めた298KにおけるOHとの反応速度定数をフロン代替品として考えられているいくつかのハロゲン化炭化水素について示す。表には、Atkinsonらの方法<sup>3)</sup>により求めた推算値、および他の実験値<sup>4-7)</sup>をあわせ示した。本研究で測定された298KにおけるOHとの反応速度定数は、 $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$ の場合には、Atkinsonらの推算値および他の観測例とよく一致している。 $\text{CF}_3\text{CHBrCl}$ では、得られた反応速度定数はAtkinsonらの推算値の約2~3倍となっている。これは、Atkinsonらの計算では、 $\text{CF}_3$ 基やBr基の電子の非極化化に対する寄与が十分に評価されていないためと考えている。今後フロン代替物質の速度定数をAtkinsonらの方法により推算する上で留意しなければならない点である。

##### b. OHラジカルとの反応のプロダクトアナリシス

図9に、HCFC141b ( $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ )の反応前(a)、反応後68分(b)の赤外スペクトルを示す。 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ が減少し、HCl等の生成物の吸収が測定された。生成物は、3(1)bで示したように中間体である $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{O}$ の反応により、 $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ 、 $\text{COClF}$ 、 $\text{HCHO}$ 等が予想される。 $\text{C}=\text{O}$ 基の特性吸収は、 $1875\text{cm}^{-1}$ 近傍のみにみられることから、 $\text{COClF}$ の生成が推定された。この推定は、 $\text{C}=\text{O}$ 基の特性吸収は $1800\text{cm}^{-1}$ 近傍にみられ、吸収位置は $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ 結合が存在すると低波数側に、 $\text{O}=\text{C}-\text{F}$ 結合が存在すると高波数側にシフトすることによった。このようにして、表2に示すように8種類のフロン代替物質について分解反応生成物を推定することができた。表2に、これら生成物の $\text{C}=\text{O}$ 基の赤外吸収位置を示す。

3(1)bで示したフロン代替物質の反応機構について、生成物から推定される機構を表2にあわせ示した。表2のように、これらの反応機構は、1つの炭素原子に結合した水素数を指標として整理された。すなわち水素数が1の場合は①が、2の場合は②および③が、3の場合は③または②→③が起きている。これらの結果から、HCFC22、123、225ca、225cbの気相分解反応ではほとんどがそれぞれ $\text{COF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{COCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COCl}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ に変換すると推定される。これらは、分子内に水素原子を含まないので、OH等との反応性が低く長い大気寿命をもつと推定されて

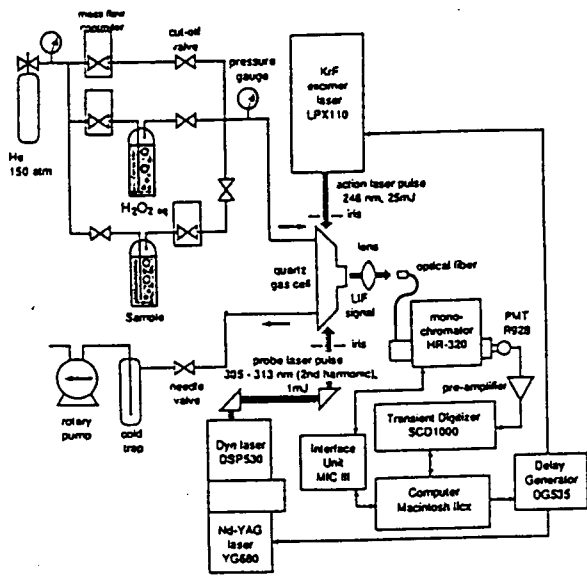


図1. OHとの反応速度定数測定用レーザー光分解レーザー誘起蛍光測定システム

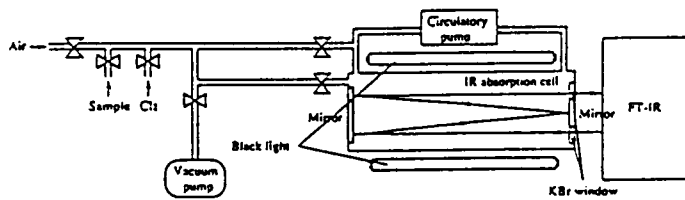


図3. プロダクトアナリシ装置

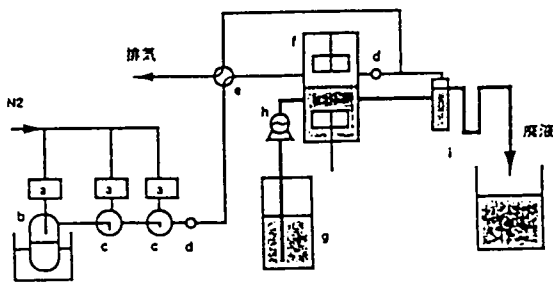


図5. 気液接触反応実験装置

a: マスフローコントローラー b: 原料セル c: ガス混合管  
d: サンプルング口 e: 四方コック f: 反応セル g: 純水タンク  
h: ポンプ i: 液面調節用Uシール

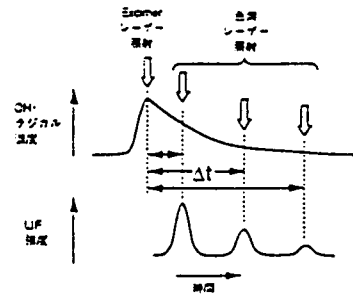


図2. レーザー誘起蛍光を用いたOH濃度の経時変化測定の原理

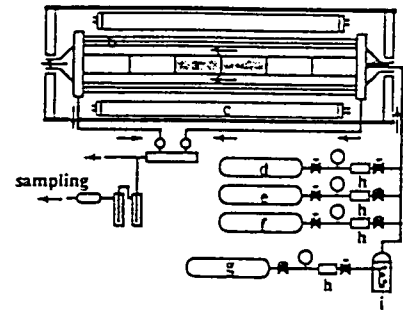


図4. 流通式光反応装置  
a: 固体粒子状物質、b: 反応管  
c: フラウイト、d-g: ガス類  
h: マスフローコントローラー、i: 加湿器

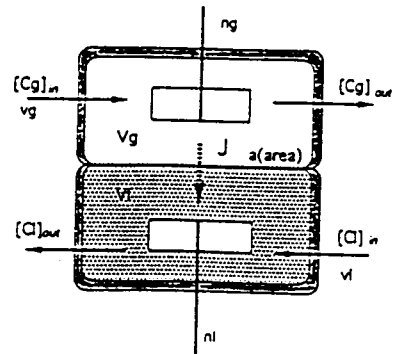


図6. 反応セルにおける物質移動の模式図

$[Cg]_{in}, [Cg]_{out}$ : 流入, 流出ガス中の  $CCl_3COCl$  の濃度  
 $[Cl]_{in}, [Cl]_{out}$ : 流入, 流出液中の  $CCl_3COCl$  の濃度  
 $v_g$ : 反応ガスの流速  $v_l$ : 反応液の流速  
 $V_g$ : 気相の体積  $V_l$ : 液相の体積  
 $n_g$ : 気相の攪拌速度  $n_l$ : 液相の攪拌速度  
 $a$ : 気相と液相の接触面積  
 $J$ : 単位面積あたりの物質移動速度

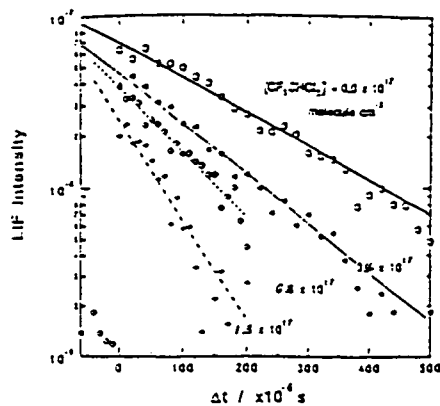


図7. OH+HCFC123(CHCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)反応によるOH濃度(LIF強度)の時間変化: He雰囲気69Torr、反応温度298K、HCFC123濃度0.0, 0.4x10<sup>17</sup>, 0.8x10<sup>17</sup>, 1.6x10<sup>17</sup> molecule cm<sup>-3</sup>

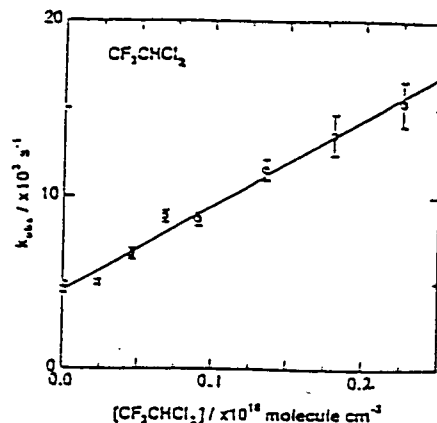


図8. OH+HCFC123(CHCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)反応におけるStern-Volmerプロット: He雰囲気69Torr、反応温度298K

表1. OHとの反応速度定数測定結果と文献値の比較

試料	k <sub>OH</sub> / 10 <sup>13</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> at 298K		
	測定結果	計算値 <sup>3)</sup>	文献値
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.3 ± 0.24	1.2	1.55 ± 0.34 <sup>4)</sup>
			1.45 ± 0.20 <sup>5)</sup>
			1.16 ± 0.05 <sup>6)</sup>
CH <sub>3</sub> Br	0.48 ± 0.06	0.4	0.35 ± 0.08 <sup>4)</sup>
			0.414 ± 0.04 <sup>6)</sup>
CF <sub>3</sub> CHBrCl	1.2 ± 0.06	0.2	
CF <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	0.57 ± 0.10	0.2	0.36 ± 0.04 <sup>7)</sup>

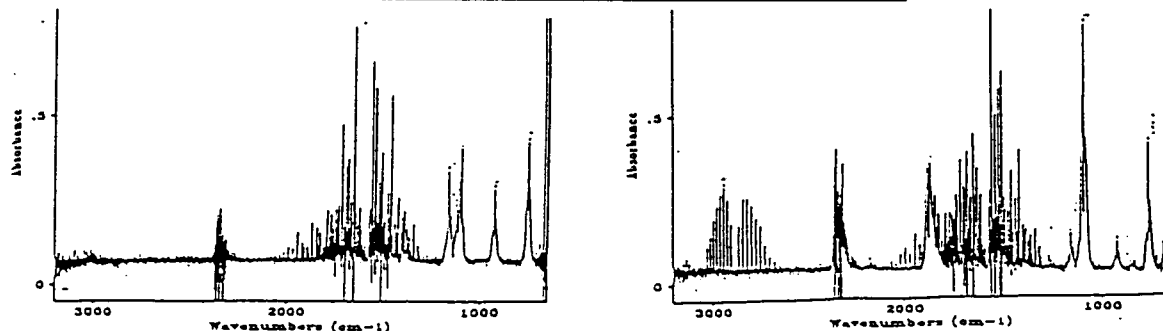


図9. HCFC141b(CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F)-Cl<sub>2</sub>-air系の光照射前(左図)および光照射後68分(右図)の赤外スペクトル: HCFC141b濃度10ppmv、Cl<sub>2</sub>濃度20ppmv、全圧740Torr、反応温度298K

表2. Clを反応開始剤とするHCFCおよびHFCの分解反応生成物とアルコキシラジカルの反応機構

HCFCおよびHFC	反応生成物	C=O吸収波数 / cm <sup>-1</sup>	743nmでの反応機構*
HCFC22(CHClF <sub>2</sub> )	COF <sub>2</sub>	1930	①
HCFC123(CHCl <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	COClCF <sub>3</sub>	1812	①
HCFC124(CHClFCF <sub>3</sub> )	COFCF <sub>3</sub>	1899	①
HFC134a(CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub> )	COF <sub>2</sub> , COHF, COFCF <sub>3</sub>	1930, 1835, 1899	②および③
HCFC141b(CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> F)	COClF	1883	(②-③)または③
HCFC142b(CH <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> )	COF <sub>2</sub>	1930	(②-③)または③
HCFC225ca(CHCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	COClCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1816	①
HCFC225cb(CHClFCF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> )	COFCF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	1837	①

\* : ①Clの脱離、②O<sub>2</sub>によるHの引き抜き、③炭素-炭素(C-C)結合の開裂

おり、地球温暖化への影響やClを含む生成物では成層圏オゾン層への影響が懸念される。そのため、これら生成物の大気寿命を決定することが重要であり、これら生成物の雲霧雨滴または海洋による吸収や土壌等の固体粒子による不均一化学反応性を検討することが重要になると考えられた。HCFC134aでは、②と③がほぼ1 : 1の分岐比で起きると推定された。

水素数3の場合、③と②→③の反応の分岐比が得られないのは、②により生成するアルデヒドがClとの反応性が高く、速やかに分解して③と同一の反応生成物を与えるからである(図10)。そこで、追加実験を $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ について行った。

追加実験では、アルデヒド生成濃度に対し $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ 濃度が大過剰の条件で、アルデヒドの検出を試みた。図10に推定される $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ の分解機構を示す。 $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ とClの反応速度定数 $k_9$ は、 $5.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (at 298K) であり<sup>8)</sup>、 $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ とClの反応速度定数 $k_2$ の約2700倍である。Clと反応した $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ から生成する $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ の割合を $a$ とすると、 $a = k_{4b}/k_4 + k_{4a}k_{5a}/(k_4k_5)$ であり、 $d[\text{CCl}_2\text{FCHO}]/dt = a k_2 [\text{CCl}_2\text{FCH}_3][\text{Cl}] - k_9 [\text{CCl}_2\text{FCHO}][\text{Cl}] - k_{10} [\text{CCl}_2\text{FCHO}]$ より、 $k_9[\text{Cl}] \gg k_{10}$ の場合、観測される $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ の最大値は、 $a k_2 [\text{CCl}_2\text{FCH}_3]/k_9 \dots (i)$ と推定される。( \*  $k_9[\text{Cl}] \gg k_{10}$  の確認 :  $[\text{Cl}]$ 濃度はわからないが、 $[\text{Cl}]$ は $2k_1[\text{Cl}_2]$ のオーダーであると考えられるから、 $k_9[\text{Cl}]/k_{10} \sim 2k_1k_9[\text{Cl}_2]/k_{10}$ となる。ブラックライト光の波長領域では、 $\text{Cl}_2$ の光吸収量は、 $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ の $10^2$ 倍以上であり、 $\text{Cl}_2$ の光分解の量子収率は1だから、 $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ の光分解の量子収率を1としても $k_1/k_{10} > 10^2$ である。 $[\text{Cl}_2] = 20 \text{ ppmv}$ より、 $k_9[\text{Cl}_2] \sim 10^3$ だから、 $k_9[\text{Cl}]/k_{10} > 10^5$ 、すなわち $k_9[\text{Cl}] \gg k_{10}$  )

図11に、 $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ の初期濃度をそれぞれ5000ppmv、24ppmvとして行った実験で得られた生成物の赤外スペクトルを示す。反応後2分で、 $1834 \text{ cm}^{-1}$ および $1783 \text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収が観測された。 $1834 \text{ cm}^{-1}$ 近傍の吸収は、反応時間55分まで変化しないので反応ガス中の不純物から生成したホスゲンの吸収と推定された。 $1783 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は、 $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ の吸収と推定した。この吸収位置は、 $\text{HCOC1}$ と一致するが、反応20分まで増加後ほぼ一定値となることおよび $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ から $\text{HCOC1}$ が生成しないことから、 $\text{HCOC1}$ の吸収とは考えられない。 $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ のC=O吸収の吸光係数はわからないので、ホスゲン、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの吸光係数を用いると、 $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ から $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ への転化率 $a$ は、(i)式より1.3 ~ 4.8と求められた。これらの値は、1を越えており、物理的に矛盾するが、試料ガス中の不純物から生成した $\text{HCOC1}$ 等の吸収との重なりや吸光係数の不確かさを考慮すると、この結果は、 $a$ が1に近いことを示しており、 $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ の分解反応で②の過程が主に起きる可能性を示唆している。 $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ の吸収位置については、調べた範囲では四塩化炭素溶液中のデータしかなく、そのC=O吸収位置は $1773 \text{ cm}^{-1}$ である。②の過程が主として起きることを確認するためには、さらに $\text{CCl}_2\text{FCHO}$ の赤外吸収スペクトル並びに吸光係数の確定、また反応4aと4bの分岐比を調べる追加実験を行うことが必要である。

## (2) 固体粒子状物質または水滴(雲霧雨)との不均一化学反応の研究

### a. 固体粒子状物質による $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ の不均一化学反応実験

図4の流通式光反応装置に二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ 、日本アエロジルP25、BET表面積 $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )粒子4.0gを設置し、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ を含む反応ガス(空気希釈)を導入した結果、光照射を行わない条件で、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ の塩化水素脱離反応が進行し、1,1-ジクロロエテン( $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ )が生成した。図12に、この反応の温度依存性を示す。 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ の減少量と $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ 生成量が等しいことから、光



照射を行わない条件では、塩化水素脱離反応のみが起きていることがわかる。光照射を行うと、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の減少量はわずかに増加し、一方 $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  は急激に消失して二酸化炭素、塩素等が生成した(図13)。これより、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  は光照射下、2段階(塩化水素脱離反応と生成した $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  の光分解)の不均一化学反応により無機化されることがわかった。また、図13から塩化水素の生成率は光照射により減少しており、塩化水素から塩素への変換が起きていることが示唆された。塩化水素脱離反応は、著しい相対湿度依存性を示し、10%RH 以上では反応は進行しなかった。簡単なモデル計算から、本実験で得られた反応速度は、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の寿命およびOH濃度の推定値を1割程度かえる可能性のあることがわかった。

さらに、実際の土壌である鹿沼土(岩本鉦産物、BET 表面積 $105\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )を細かくしたもの3.3gについて、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  を含む反応ガス(空気希釈)を導入した場合にも、塩化水素脱離反応の起きていることがわかった。図14に、光照射を行わない場合の反応ガス導入開始時からの $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  減少濃度と $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  生成濃度の経時変化を示す。反応の初期に両者が一致しないのは、鹿沼土に対する $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  または $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  の吸脱着が平衡に達していないからで、反応開始1時間以降は両者が一致し、塩化水素脱離反応のみが起きていることがわかった。反応活性は経過時間とともに減少する傾向がみられた。光照射を行うと、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  はわずかに減少し、 $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  は消失し、わずかに一酸化炭素と二酸化炭素が生成した。反応活性の低下の原因は、生成した塩化水素が表面に沈着し反応を阻害することといわれている。反応後の鹿沼土に純水を加えて塩化水素を抽出した結果、生成した塩化水素の約7割が鹿沼土に吸着していると推定された。もし、 $\text{TiO}_2$ で観測された塩化水素から塩素への反応が鹿沼土でも起きれば、鹿沼土の反応活性は維持されと考えられ、このような不均一過程が $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の重要な対流圏除去機構になる可能性が示唆された。

#### b. $\text{CCl}_3\text{COCl}$ の水への総括移動係数の測定

図15に、 $v_a=1100\text{ ml min}^{-1}$ 、 $n_1=100\text{ rpm}$ において、ガスかくはん速度をかえて得た $\text{CCl}_3\text{COCl}$ の総括移動係数 $K$ の実験値を示す。横軸のガスかくはん係数はレイノルズ数を用いて無次元化した。レイノルズ数は、かくはん速度を $n$ 、かくはん翼の直径を $D_a$ 、窒素の動粘度を $\nu$ とすると、 $nD_a/\nu$ である。反応セルの物理的制約は、反応セルの深さ(高さ)を $L$ 、気液界面からかくはん翼までの距離を $D$ としたときに、 $D/L$ をかけることにより除去される。本実験で使用したセルでは、 $D_a=5\text{cm}$ 、 $D=6\text{cm}$ 、 $L=14\text{cm}$ であった。

図15の結果を、既に報告されている $\text{NH}_3$ の結果<sup>9)</sup>と比較すると、絶対的な値は若干低いだけであった。また、かくはん速度を4倍にすると、 $K$ の値がほぼ100%増加するという同じ傾向がみられ、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$ と $\text{NH}_3$ は同様なかくはん速度依存性を示すと考えられた。

本実験中、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$ のガラス製反応セル表面への吸着が、実験結果に大きく影響することがあった。これは、反応セルの内壁をシラン化し、ガラス表面の-OH基をアルキルシリル基に置換することにより、影響を小さくできることがわかった。本実験装置により、 $\text{CF}_3\text{COF}$ 等の水への移動係数を測定することが十分可能であることがわかった。

## 5. まとめ

フロン代替物質の環境影響評価を行うために、対流圏除去機構について気相反応と固体粒子や雲霧雨滴が関与する不均一反応を検討した。

気相反応では、OHとの反応速度定数決定に必要なレーザー光分解レーザー誘起蛍光測定システ

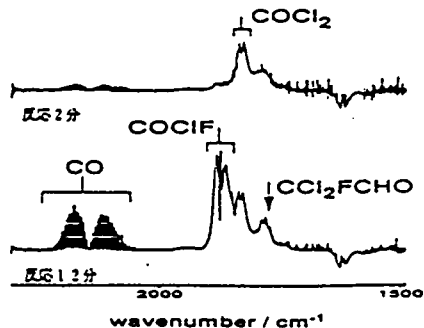


図11. HCFC141b(CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F)-Cl<sub>2</sub>-air系の  
光照射による反応生成物の赤外スペクトル：  
HCFC141b濃度5000ppmv、Cl<sub>2</sub>濃度24ppmv、  
全圧740Torr、反応温度298K

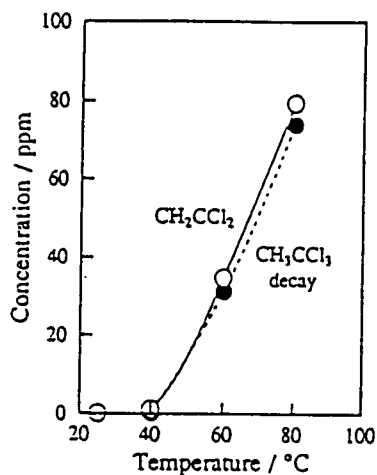


図12. 二酸化チタンによる1,1,1-トリクロロエタン  
(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)の不均一化学反応の温度依存性  
(暗反応) : CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>濃度90ppmv、反応時間1.3分

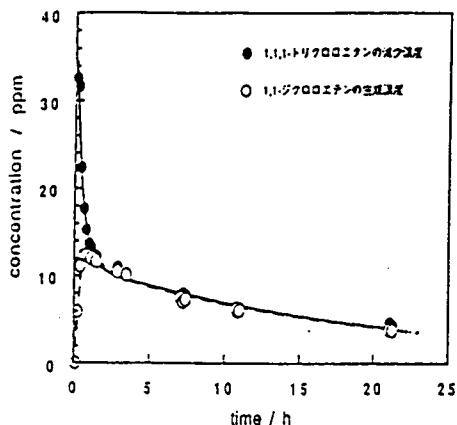


図14. 鹿沼土による1,1,1-トリクロロエタン(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)  
の不均一化学反応の活性の時間変化：  
反応時間1.0分、反応温度313K

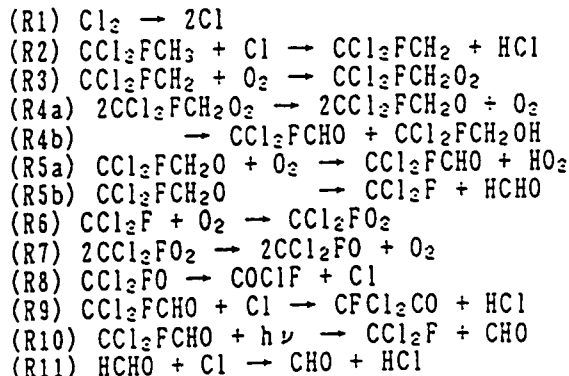


図10. 光照射下のHCFC141b(CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F)-Cl<sub>2</sub>-air系で  
推定される反応機構

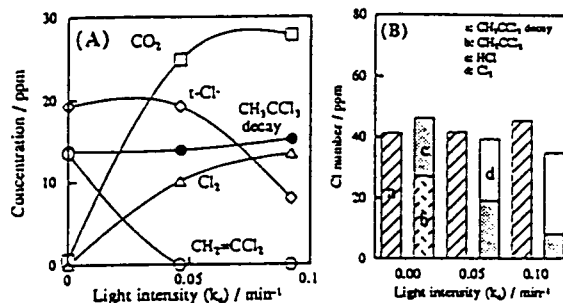


図13. 二酸化チタンによる1,1,1-トリクロロエタン(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)の  
不均一化学反応の光強度依存性 : CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>濃度30ppmv、  
反応時間1.3分、反応温度333K

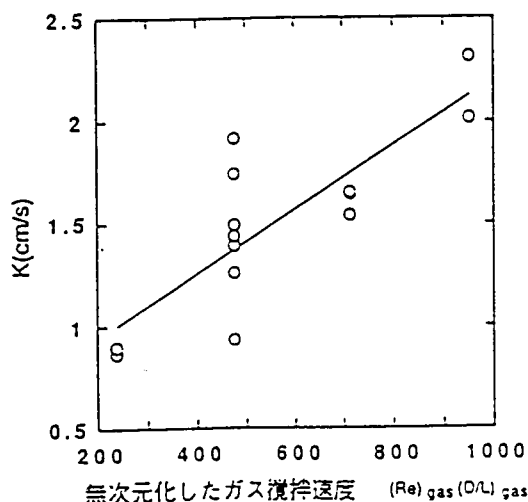


図15. トリクロロアセチルクロライド(CCl<sub>3</sub>COCl)の水への  
総括移動係数の無次元化したガスかはん  
速度依存性 : 反応温度298K

ムを完成し、それを用いて、フロン代替物質とOHの反応速度定数を得た。一方、Clを反応開始剤として多くのフロン代替物質についてプロダクトアナリシスを行った。フロン代替物質の環境影響評価では、中間生成物の環境影響評価も重要であり、これらの実験方法により今後開発されるフロン代替物質の反応生成物の生成速度等を見積り、検討すべき中間生成物を明らかにすることが可能となった。気相化学反応等による反応生成物には水への溶解、反応性が高いと考えられるものがあり、その大気寿命の評価を進める必要性が明らかになった。

不均一反応では、粒子状物質と1,1,1-トリクロロエタンの反応が気相反応に対して無視できない速さで進む可能性が示唆された。また、水への物質移動係数を測定する実験装置並びに手法を確立し、トリクロロアセチルクロライドの水への総括物質移動係数を得た。不均一反応過程の研究は、再編新規課題に引き継がれ、寿命推定に必要な反応確率および付着係数の測定方法を確立しながら、より多くの化合物について対流圏の種々の反応条件を考慮しながら反応性を検討することになった。

## 6. 参考文献

- 1) Wallington, T. J. and Hurley, M. D., Chem. Phys. Lett., 189, 437 (1992)
- 2) Atkinson, R., Cox, R. A., Lesclaux, R., Niki, H., and Zellner, R., WMO report no. 20, 159 (1989)
- 3) Atkinson, R., Chem. Rev., 85, 69 (1985)
- 4) Howard, C. J. and Evenson, K. M., J. Chem. Phys., 64, 197 (1976)
- 5) Perry, R. A., Atkinson, R., and Pitts Jr., J. N., J. Chem. Phys., 64, 1618 (1976)
- 6) David, D. D., Machado, G., Conawa, B., Oh, Y., and Watson, R. T., J. Chem. Phys., 65, 1268 (1976)
- 7) Watson, R. T., Ravishankara, A. R., Machado, G., Wagner, S., and David, D. D., Int. J. Chem. Kinet., 11, 187 (1979)
- 8) Scollard, D. J., Treacy, J. J., Sidebottom, H. W., Balestra-Gracia, C., Laverdet, G., LeBras, G., MacLeod, H., and Teton, S., J. Phys. Chem., 97, 4683-4688 (1993)
- 9) Ibusuki, T. and Aneja, V. P., Chem. Eng. Sci., 39, 1143-1155 (1984)

## 7. 研究発表の状況

### 誌上発表

- ・指宿, 「特定フロンなどによる環境破壊とその対策」, 材料と環境, 40, 261-270 (1991)
- ・指宿, 「フロン問題」, 環境技術, 20, 596-599 (1991)
- ・指宿, 「フロンによる成層圏オゾン層の破壊」, 油化学, 41, 867-871 (1992)
- ・Ibusuki, et al., "Determination of mass transfer coefficients of carbonyl and halo-carbonyl halides into water", Proceedings of AFEAS Workshop on atmospheric wet and dry deposition of carbonyl and haloacetyl halides, 62-68 (1992)
- ・Kutsuna, et al., "Transformation and decomposition of 1,1,1-trichloroethane on titanium dioxide in the dark and under photoillumination", Atmos. Environ., in press (1994)

## 口頭発表

- ・ 指宿, 「フロン代替物質の大気中分解生成物の湿性および乾性沈着」, 大気汚染研究協会関東支部大気化学部会講演予稿集, 5 (1992)
- ・ 小池他, 「臭素原子を含むハロゲン化炭化水素と水酸ラジカルの反応速度」, 第34回大気汚染学会講演要旨集, 281 (1993)
- ・ 忽那他, 「ジハロメトキシラジカル (CHXX'O) の分解反応機構」, 第34回大気汚染学会講演要旨集, 282 (1993)
- ・ 忽那他, 「HCFC141bおよび142bの気相酸化分解反応によるアルデヒド類の生成」, 第34回大気汚染学会講演要旨集, 283 (1993)