

A-2 オゾン層保護対策技術の開発と評価に関する研究

(5) ハロン及びフロン等代替物質の環境影響(寿命)評価に関する研究

② ハロン及びフロン代替物質等の不均一化学反応に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所温暖化物質循環制御部
光利用研究室 竹内浩士

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 光利用研究室 小池和英・忽那周三

平成5-7年度合計予算額 35,335千円

(平成7年度予算額 11,523千円)

[要旨] ハロン代替候補物質である3種類のフルオロアミン($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}=\text{CF}_2$)について、環境中の粒子状物質上の不均一反応による除去過程を評価するために、種々の粒子状物質上の不均一反応の速度と生成物を検討した。その結果、いくつかの粒子状物質上で $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ または $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}=\text{CF}_2$ の不均一光分解の進行することがわかった。しかし、いずれの反応も気相反応による除去に比べて重要でない、と推定された。 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ では、検討した粒子状物質のいずれについても気相濃度の減少は認められなかったが、対流圏寿命が非常に長いことを考慮すると、実験誤差のために固体粒子上の不均一反応の寿命への寄与を否定できない。検討した3種類のフルオロアミンの光分解反応性の高さは、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}=\text{CF}_2 > (\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{H} > \text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ の順であった。分解生成物が $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ と $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ で検出された。

[キーワード] ハロン代替物質、大気寿命、不均一化学反応、フルオロアミン

1. はじめに

ハロンおよびフロン代替物質の大気寿命は、成層圏オゾン層破壊¹⁾、地球温暖化²⁾等の影響を決定する重要な要素である。大気寿命は、気相の均一反応だけでなく、土壌粒子や水滴等の関与した不均一過程の除去速度によっても決定される可能性がある^{3) 4)}。しかし、これら不均一過程の関与する大気寿命の評価方法は、気相均一反応に比較して研究が遅れており、実験方法の確立および基礎データの収集が求められている⁵⁾。

本研究では、ハロンおよびフロン代替物質等の固体粒子の関与する不均一化学反応の反応速度および生成物を検討した。

2. 実験方法

図1に実験に用いた閉鎖循環式気固反応装置を示す。この反応装置を用いて、ハロン代替候補物質のフルオロアミンと種々の粒子状物質の反応速度と生成物を調べた。

検討したフルオロアミンは、パーフルオロエチルアミン (I : $N(C_2F_5)_3$)、N,N-ビストリフルオロメチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルアミン (II : $(CF_3)_2NCF_2CF_2H$)、パーフルオロ-N,N-ジメチルピニルアミン (III : $(CF_3)_2NCF=CF_2$) の3種類で、名古屋工業技術研究所で合成・精製された試料を用いた。

環境中の粒子状物質は多様であるので、モデルとして、粘土鉱物であるAllophane (栃木県鹿沼市産)、Montmorillonite (Na型、山形県阿寺沢産)、主成分金属の酸化物である SiO_2 (特級)、 Al_2O_3 (特級)、 Fe_2O_3 (特級)、光触媒活性を持つ TiO_2 (P25 およびCS-W) およびNaCl (特級)、KCl (特級)、 H_2SO_4 (特級) および活性炭GSについて検討した。NaClおよびKClは海塩粒子のモデルとして、 H_2SO_4 は硫酸エアロゾルのモデルとして検討した。これら試料の BET表面積および入手先を表1にまとめて示す。

H_2SO_4 以外の粒子状物質は、0.1 g を反応装置に設置し、反応装置を真空排気後、高純度空気 (740Torr) 雰囲気下で 350℃で1時間焼成し、真空排気しながら350℃で1時間加熱後、室温まで放冷してから反応に用いた。 H_2SO_4 は液体窒素で冷却して真空排気後反応に用いた。

このような前処理をした粒子状物質に、所定濃度に調製したフルオロアミン試料ガス (空気希釈) を導入し、70分後からは300Wキセノンランプとフィルターにより 300nm以上の光を照射した (光強度、365nm近傍で $\sim 8mW\ cm^{-2}$)。一定時間間隔でフルオロアミンの気相濃度をFID-GCで測定して、気相濃度の経時変化を求めた。また、GC-MS を用いて生成物を分析した。

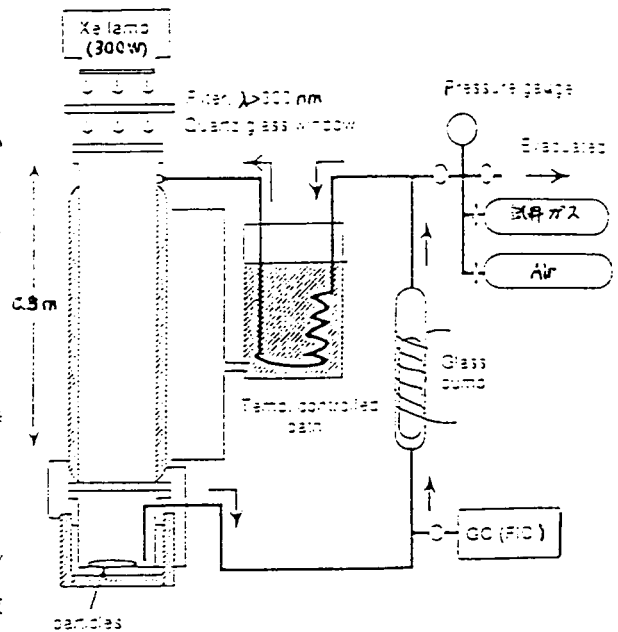


図1 閉鎖循環式気固反応装置

表1 実験に用いた粒子状物質の BET表面積と入手先

particle	BETarea/ m^2g^{-1}	入手先
Allophane	105	岩本鉱産物商会
Montmorillonite	11	同上
SiO_2	200	西尾工業
Al_2O_3	86	和光純薬工業
Fe_2O_3	8	関東化学
TiO_2 (P25)	50	日本エアロゾル
TiO_2 (CS-W)	330	石原産業
NaCl	<10	和光純薬工業
KCl	<10	関東化学
H_2SO_4		和光純薬工業
活性炭GS	1350	クラレコール

3. 実験結果および考察

3-1. 吸着量および不均一光反応速度の評価方法

図2に、Allophane（鹿沼土）上の不均一化学反応によるパーフルオロエチルアミン（I）の気相濃度の経時変化を示す。反応ガス導入時の圧力から計算した値と、反応40分後に測定した値の差をRとした。Rは、鹿沼土への吸着または接触分解反応によるIの気相濃度の減少（ppmv）を示している。照射開始後の気相濃度変化を直線近似して、傾きをIの気相濃度の不均一光反応による反応速度 k_L

（ $\%h^{-1}$ 、負の値が気相濃度の減少を示す）とした。これらRと k_L の値を3種類のフルオロアミン毎に種々の粒子状物質について求めた。 k_L については、最小自乗法により95%信頼区間を考慮した。図2の場合には、 $k_L = -0.04\%h^{-1}$ と気相濃度の減少が示されているが、95%信頼区間（ $\pm 1.0\%h^{-1}$ ）を考慮すると $-1.0\%h^{-1} < k_L < 1.0\%h^{-1}$ であり、この実験からは鹿沼土上の不均一光分解による $N(C_2F_5)_3$ の減少は確認できない。

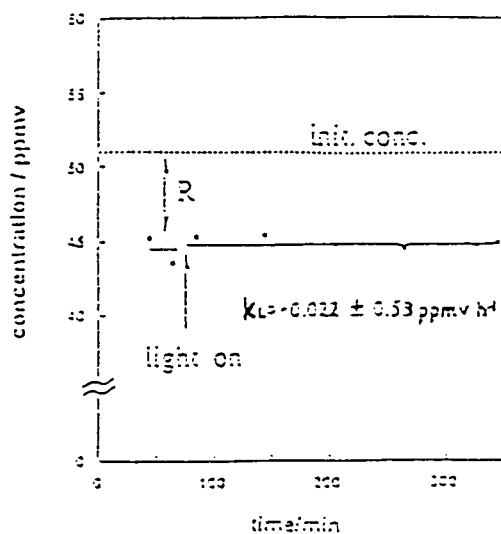


図2 $N(C_2F_5)_3$ -air-Allophane系の $N(C_2F_5)_3$ 気相濃度経時変化（初期濃度50ppmv、温度25°C）

3-2. パーフルオロエチルアミン（I）の反応速度および生成物

Iについて得た結果を表2にまとめて示す。吸着量Rは、粒子状物質のBET表面積とほぼ対応した。減少速度は、95%信頼区間を考慮すると、検討した粒子状物質いずれについても不均一光反応による濃度減少は認められなかった。減少速度絶対値の上限は Al_2O_3 の場合の $3.4\%h^{-1}$ であり、いずれの粒子状物質の光反応も数年以下の寿命は与えないと推定された。しかしながら、 $N(C_2F_5)_3$ の対流圏寿命は ∞ 年と推定されており、成層圏の光分解を考慮しても大気寿命は数百年なので、10年程度の大気寿命に相当するわずかの不均一反応速度でも大気寿命に影響を与える可能性がある。本実験ではAlyeaらの簡単なモデル⁹⁾によれば、 $1\%h^{-1}$ 以上の反応速度を示せば、数十年程度の寿命を示す可能性がある。したがって、表2のように不均一光反応による減少は認められなかったが、実験誤差が大きいため、NaClおよびKClを除くすべての粒子で数十年程度の寿命をもつ可能性は否定できなかった。以上のように、本実験では不均一過程の重要性を示すことも否定することもできなかった。今後、実験精度を一桁

表2 各種固体粒子による $N(C_2F_5)_3$ の気相濃度減少率(R)と減少速度(k_L)

particle	R/%	$k_L/\%h^{-1}$
Blank		0.12 ± 0.33
Allophane	12	-0.043 ± 1.0
Montmorillonite	6	0.082 ± 1.2
SiO_2	10	0.22 ± 1.7
Al_2O_3	4	$-0.18 \pm 3.2 *$
Fe_2O_3	6	-0.18 ± 1.9
$TiO_2(P25)$	4	0.084 ± 1.6
$TiO_2(CS-W)$	14	-0.14 ± 0.86
NaCl	0	$0.32 \pm 1.0 *$
KCl	1	0.050 ± 0.71
H_2SO_4	7	-0.41 ± 0.94
活性炭GS	93	-2.4

$N(C_2F_5)_3$ 初期濃度50ppmv、
反応温度25°C

あげて検討することが必要である。

表の*をつけた粒子状物質では、生成物が検出された。図3に、ブランク、 Al_2O_3 および $NaCl$ の暗反応時、光照射時のFID-GCクロマトグラムを示す。反応生成物Aが Al_2O_3 、 $NaCl$ 上の暗反応で、反応生成物Bが $NaCl$ 上の暗反応で生成した。生成物Aは光照射により減少し、5時間の光照射で消失した。生成物Bは光照射により減少するが、5時間の光照射後も検出された。図4、5に生成物A、Bのマスペクトルを示す。生成物Aについては同定できていないが、生成物Bは図のマスペクトルから、 CF_2CF_3 基の隣合ったC原子からFがとれて生成する $(C_2F_5)_2NCF=CF_2$ と推定している。

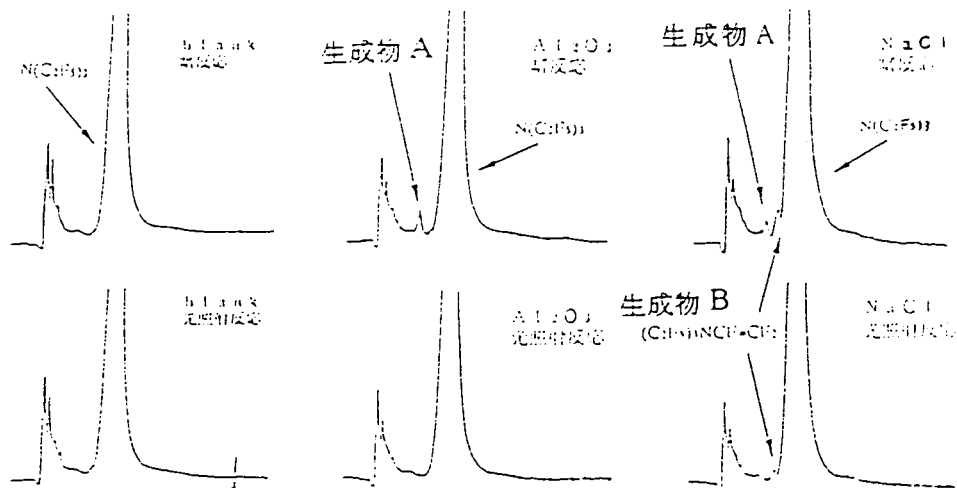


図3 $N(CF_2CF_3)_3$ -air系および Al_2O_3 、 $NaCl$ 共存下の暗反応後および光反応後のFID-GCクロマトグラム

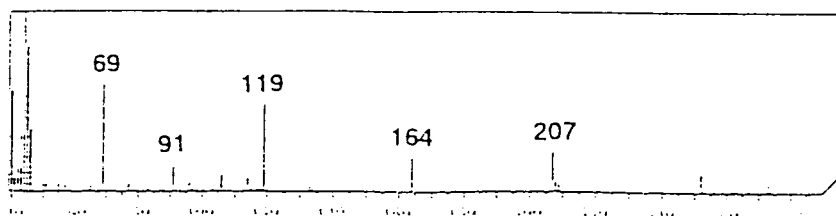
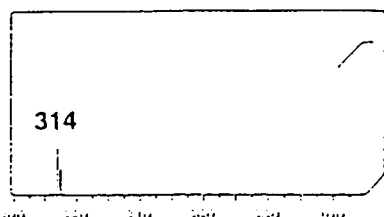


図4 生成物A (図3) のマスペクトル



図5 生成物B (図3) のマスペクトル



3. 3. N,N-ビストリフルオロメチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルアミン (II) の 反応速度と生成物

IIについて得た結果を表3にまとめて示す。Montmorillonite、Fe₂O₃、TiO₂、NaCl、H₂SO₄で、不均一光反応の進行が確認された。最大の減少速度を示したのは、二酸化チタンであった。地面の約1%が検討した二酸化チタンと同じ反応活性をもつとして大気寿命を計算すると、寿命は約70年となる。OHとの反応による(CF₃)₂NCF₂CF₂Hの大気寿命は10年以下であるから、最大の活性を示した二酸化チタンでも大気寿命への寄与は小さいと推定された。

生成物は二酸化チタンの場合のみ測定された。図6に、IIの反応前後の試料ガスのマスクロマトグラム(m/z = 69)を示す。生成物C、D、E、Fが検出された。これらのマススペクトルを図7~10に示す。マススペクトルのm/z=40と44のピークはそれぞれ不純物のアルゴンと二酸化炭素のピークである。生成物C~Fは同定できなかった。前節で示したIの反応性との違いから、二酸化チタン上の不均一光反応でIIの分子内のH原子が攻撃される反応機構が推定された。そこで、生成物としてHが引き抜かれた後空気酸化がすすんだ、(C₂F₅)₂NCF₂COFのような化合物の生成を推定している。また、図11に反応前のIIのm/z=51, 69, 101のマスクロマトグラムを示す。IIは、このように多くの不純物を含んでおり、生成物はこれらの不純物から生成した可能性も考えられた。

表3 各種固体粒子による
(CF₃)₂NCF₂CF₂Hの気相濃度減少率(R)
と減少速度(k_L)

particle	R/%	k _L /h ⁻¹
Blank		-0.39 ± 0.43
Allophane	12	-0.33 ± 0.34
Montmorillonite	6	-0.70 ± 0.29
SiO ₂	10	-0.37 ± 0.43
Al ₂ O ₃	4	-0.36 ± 0.44
Fe ₂ O ₃	6	-0.59 ± 0.26
TiO ₂ (P25)	4	-8.5 ± 5.6 *
NaCl	14	-0.45 ± 0.38
H ₂ SO ₄	0	-0.41 ± 0.29

(CF₃)₂NCF₂CF₂H初期濃度200ppmv.
反応温度25°C

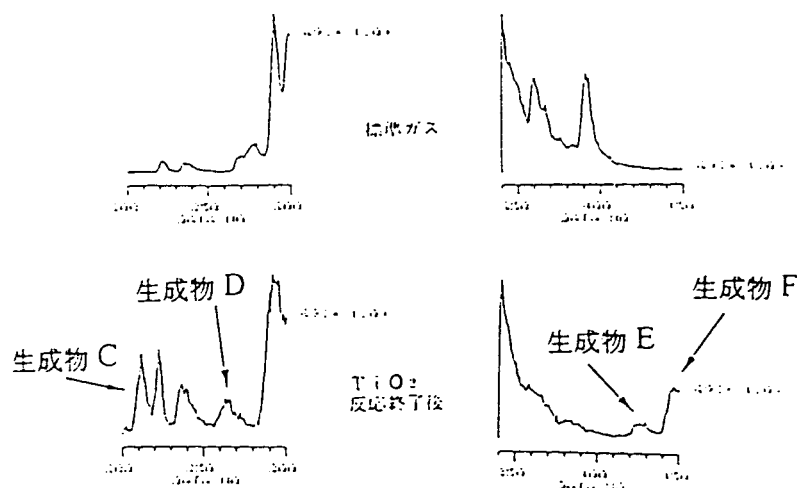


図6 (CF₃)₂NCF₂CF₂H-air系およびTiO₂共存下光反応後の
FID-GCクロマトグラム

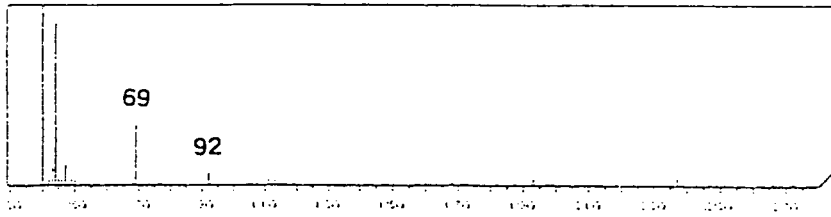


図7 生成物C (図6) のマススペクトル

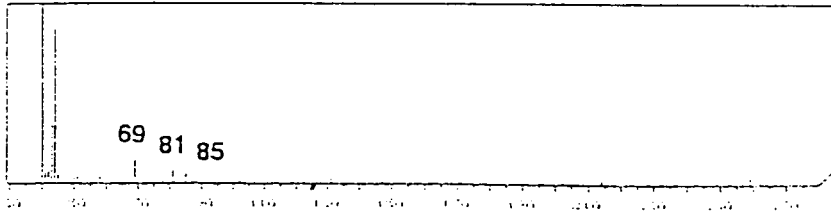


図8 生成物D (図6) のマススペクトル

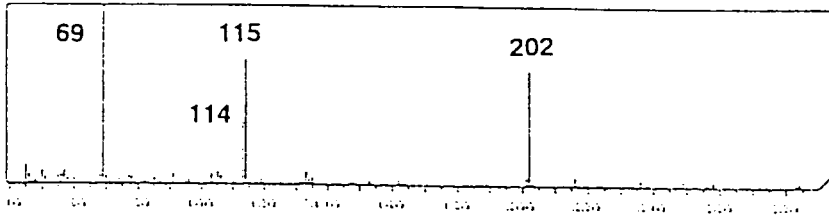


図9 生成物E (図6) のマススペクトル

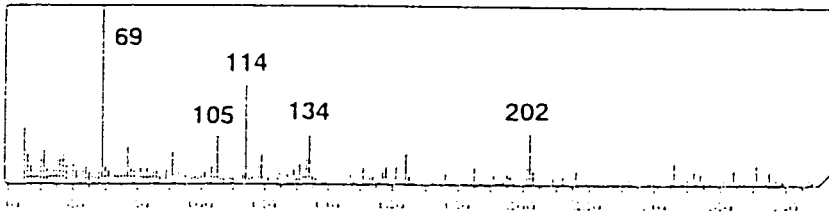


図10 生成物F (図6) のマススペクトル

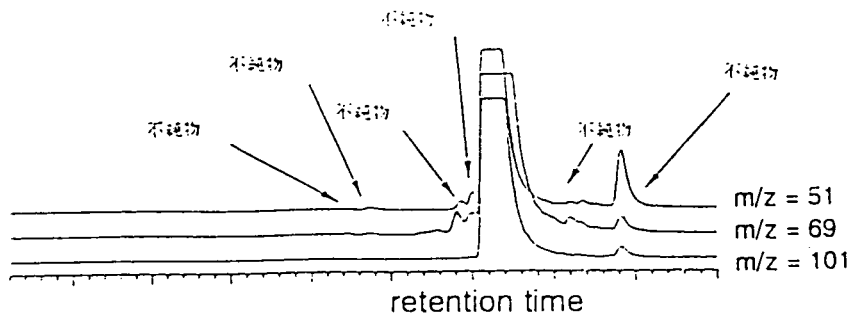


図11 $(CF_3)_2NCF_2CF_2H$ -airのマスクログラム

3. 4. パーフルオロ-N,N-ジメチルビニルアミン (Ⅲ) の反応速度と生成物

Ⅲについて得た結果を表4にまとめて示す。
 Montmorillonite、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂(P25)、
 H₂SO₄で不均一光反応の進行が確認された。最大の
 減少速度は二酸化チタンで測定され、その大きさは
 (CF₃)₂NCF₂CF₂Hより大であった。生成物は、いずれ
 の場合も検出されなかった。 図12に反応前のⅢ
 のTIC およびm/z=50, 69, 84, 86のマスクログラム
 を示す。不純物としてジクロロメタン (CH₂Cl₂)
 が含まれていることがわかった。ジクロロメタン
 は、光照射下で減少したことから考えて、Ⅲに不純
 物として含まれるジクロロメタンが不均一分解して
 Clを生成することが推定された。一般的に二重結合
 をもつⅢのような化合物はClに対して高い反応性を
 持つので、ClによりⅢが分解された結果、Ⅲの気相
 濃度が減少した可能性がある。Ⅲに対するCH₂Cl₂濃度を見積もったところ、約1%であった。
 Montmorillonite、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、H₂SO₄では4時間の光照射によりCH₂Cl₂はすべて
 消失しており、Ⅲの減少速度に最大1 %h⁻¹程度の影響を与える可能性がある。そのため、有意な
 減少を与えた粒子についてもClの影響を小さくして追実験を行う必要があると考えられたので、
 k_Lの値からⅢの寿命の推定を行わなかった。

表4 各種固体粒子による
 (CF₃)₂NCF=CF₂の気相濃度減少率(R)
 と減少速度(k_L)

particle	R/%	k _L /%h ⁻¹
Blank		0.099 ± 0.55
Allophane	0	-0.13 ± 0.34
Montmorillonite	6	-0.32 ± 0.29
SiO ₂	n. d.	-0.41 ± 0.43
Al ₂ O ₃	n. d.	-0.31 ± 0.44
Fe ₂ O ₃	n. d.	-0.25 ± 0.26
TiO ₂ (P25)	n. d.	<-10
NaCl	n. d.	-0.43 ± 0.70
H ₂ SO ₄	n. d.	-1.3 ± 0.71

(CF₃)₂NCF=CF₂ 初期濃度200ppmv、
 反応温度25°C

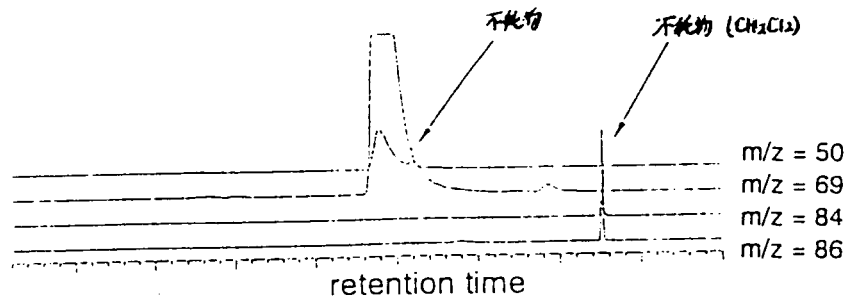


図12 (CF₃)₂NCF=CF₂-airのマスクログラム

4. 結論

ハロン代替有力候補物質である3種類のフルオロアミンについて、種々の固体粒子状物質上の不均一反応を検討し、以下の結果を得た。

・パーフルオロエチルアミンの粒子状物質上の反応は、検討した粒子状物質のいずれについても数年以下の寿命は与えないと推定された。

・N,N-ビストリフルオロメチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルアミンでは、いくつかの粒子状物質で不均一光反応の進行することがわかった。しかし、OHとの反応による大気寿命を考慮すると、粒子状物質上の不均一反応は大気寿命にあまり寄与しないことがわかった。

・パーフルオロ-N,N-ジメチルビニルアミンでは、いくつかの粒子状物質で不均一光反応の進行することがわかった。しかし、共存する不純物から生成するClとの反応により分解している可能性もあり、その寄与を見積もる必要がある。

・パーフルオロエチルアミンおよびN,N-ビストリフルオロメチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルアミンで、接触分解反応の起きる可能性が指摘された。

5. 引用文献

- 1) Molina, M. J. and F. S. Rowland. "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone". *Nature*, 249, 810-812(1974)
- 2) Ramanathan, R., R. Cicerone, H. Singh and J. Kiehl. "Trace gas trends and their potentials role in climate change". *J. Geophys. Res.*, 90, 5547-5566(1985)
- 3) Prinn, R., D. Cunnold, P. Simmonds, F. Alyea, R. Boldi, A. Crawford, P. Fraser, D. Gutzler, D. Hartley, R. Rosen and R. Rasmussen. "Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978-1990". *J. Geophys. Res.*, 97, 2445-2461(1992)
- 4) Kutsuna, S., Y. Ebihara, K. Nakamura, and T. Ibusuki. "Heterogeneous photo-chemical reactions between volatile chlorinated hydrocarbons (trichloroethene and tetrachloroethene) and titanium dioxide". *Atmos. Environ.*, 27A, 599-604(1993)
- 5) Jayne, J. T., S. X. Duan, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, and C. E. Kolb. "Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces". *J. Phys. Chem.*, 95, 6329-6336(1991)
- 6) Alyea, F. N., D. M. Cunnold, and R. D. Prinn. "Meteorological constraints on tropospheric halocarbon and nitrous oxide destructions by siliceous land surfaces". *Atmos. Environ.*, 12, 1009-1011(1978)

[国際共同研究等の状況]

なし

〔研究発表の状況〕

・ Kutsuna. S., T. Kasai, K. Takeuchi, and T. Ibusuki, "Heterogeneous degradation of fluorinated amines on particulated matters". 投稿準備中