

CFC12の光分解速度

大谷, 久美 / OTANI, Kumi

(発行年 / Year)

2005-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2005-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2004 年度修士論文

指導教授 西海英雄

CFC12 の光分解速度

PHOTE-DECOMPOSITION RATE OF CFC12

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻

03R2109 オオタニ クミ
大谷 久美

Kumi OTANI

ABSTRACT

CFC12 difluorochloromethane has been widely used as a refrigerant for cars due to its high chemical stability, but production had been prohibited in 1996 because of its high ozone depleting potential and green house effect. In this research ,experiments on photo-decomposition of CFC12 bubbled in alkaline alcoholic solution were carried out in a photochemical reactor irradiated by a 32W low-pressure mercury lamp. We found that decomposition rate of CFC12 was proportional to square root of light intensity, 1.5th power of part of pressure of CFC12 and concentration of NaOH.

Chain reaction mechanism was consistant with the experimental results.

目 次

第 1 章 緒言	---	1
第 2 章 フロン	---	2
2.1 フロンとは		
2.1.1 フロンの命名法		
2.1.2 フロンに対する対応		
2.1.3 特性と用途		
2.2 オゾン層		
2.2.1 オゾン生成と森林		
2.2.2 オゾン層破壊のメカニズム		
2.2.3 オゾン層が破壊されるとどうなるの？		
2.3 地球温暖化		
2.4 対策		
2.4.1 フロンの回収		
2.4.2 フロンの規制		
2.5 代替物質		
2.5.1 フロン類の分解性生物		
2.5.2 代替物質の開発		
第 3 章 検量線	---	16
3.1 流量計の校正		
3.2 UV ランプの光強度の検量線		
3.3 実験方法		
3.4 Mohr 法		
第 4 章 実験	---	23
4.1 実験装置		
4.2 実験方法		
4.3 Mohr 法		
第 5 章 実験結果	---	27

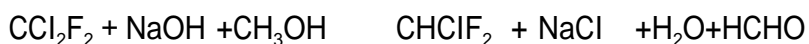
5.1	流量の影響	
5.2	CFC12 の分圧の影響	
5.3	NaOH 初濃度の影響	
5.4	入射光強度の影響	
第 6 章	初期反応機構	---42
6.1	実験からの反応速度式	
6.2	初期反応機構の仮定	
6.3	反応機構と実験結果の比較	
第 7 章	結言	---49
	参考文献	---50
	謝辞	---51

第 1 章 緒言

含塩素化合物 CFC 類は冷媒として広く使われていたが、塩素原子を含んでいるため、オゾン層破壊を引き起こす化合物として現在は製造が禁止されている。しかし、大量の CFC 類が現在も使われており、やがて放棄される。この放棄 CFC 類を処理する方法を開発することが必要である。西海・佐藤らは、含塩素化合物を分解する方法の一つとしてアルカリ性アルコールによる光分解法を提唱している。

本研究では CFC12(CCl_2F_2)の光分解速度に影響を及ぼす因子である入射光強度、CFC12 の分圧、NaOH 初濃度の影響について定量的に探求した。

CFC12 は、NaOH のメタノール溶液に溶解させ、紫外線を照射させることにより、次のように反応する。



反応としては、さらに CHClF_2 は脱塩素してフロロエーテル CH_3OCHF_2 と NaCl を生じるが、本研究では初期反応について研究した。初期反応では CFC12(CCl_2F_2)の脱塩素モル数と NaCl の生成モル数が同じであることに注目し、生成物である NaCl の生成速度を測定し、これを CFC12の脱塩素反応速度とし、速度式を決定することを目的とする。

第2章 フロン

2.1 フロンとは

フロンとはメタンやエタンの水素原子が、フッ素原子(F)や塩素原子(Cl)で置きかわった化合物の総称でいろいろな種類があります。フロンという言葉は、国際的に通用しない和製語であり本当の名称はクロロフルオロカーボンといい、塩素を含む炭素とフッ素の化合物です。世界では組成によってCFC(ChloroFluoroCarbon),HCFC(HydroChloroFluoroCarbon),HFC(HydroFluoroCarbon)などの呼称が用いられている。

1928年にアメリカのジェネラルエレクトリック社(GE)のトーマス・ミジェリーによって家庭用電気冷蔵庫の冷媒として発明され、1930年に米国で開発に成功し、そこで、デュポン社とGEは共同で1931年からフレオン12,フレオン11の商標で販売を開始した。これがフロンの歴史の始まりです。従来冷媒として使用されていたアンモニア,二硫化炭素は腐食性,毒性が強かったのです。それに反してフロンは不燃性,熱に安定,物を溶かしやすい,圧力によって液化しやすいということばかりでなく,無味無臭,毒性が少ないなど多くの優れた性質をもっていることから、「夢のガス」とよばれ、冷媒、洗浄剤、発泡剤、噴射剤、消火剤として幅広く用いられてきました。

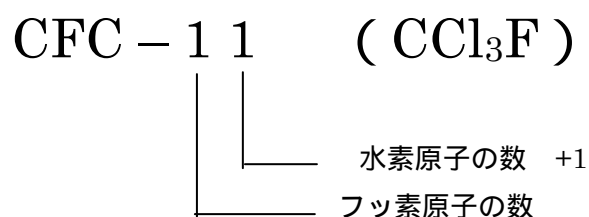
2.1.1 フロンの命名法

フロン (flon) とは、フッ素を含むハロゲン化炭化水素の日本における総称であり、JIS や高圧取締法にも採用されているが、国際的には通用しない和製語である。正式にはクロロフルオロカーボン (chlorofluorocarbon, CFC)、ヒドロクロロフルオロカーボン (hydrochlorofluorocarbon, HCFC)、ヒドロフルオロカーボン (hydrofluorocarbon, HFC) などと呼ぶ。また、臭素とフッ素を含むハロゲン化炭素をハロン (halon) と総称する。ハロンは国際的な名称で日本でも消化剤として使用する場合はこの名称が用いられている。消防法及びその関連法規は、ハロンの名称を使用している。フロンはこの、CFC、HCFC、HFC、halon の全部を含んだ広い名称である。以下にフロンの番号のつけ方を示す。

〔例1〕



〔例2〕



炭素原子が1個だけの場合、呼称番号は2桁になる。

Fig2.1 Naming convention of chlorofluorocarbons

2.1.2 フロンに対する対応

- 1928 フロン開発 (GM の技師ミッジリー)
- 1930 工業生産開始 (デュポン社)
- 1974 ローランドとモリーナ「ネイチャー」フロンによる成層圏オゾンの破壊
- 1980 EC フロン 30%使用削減勧告
- 1995 モントリオール議定書が何度も見直され、CFCs、四塩化炭素などの生産が全廃(先進国)となった
- 1985.3 オゾン層保護のためのウィーン条約、採択
- 1987.9 オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書
- 1992.11 オゾン層を破壊しやすい特定フロンを全廃決議
- 1995 特定フロン、生産への使用は全廃
- 1996.1 日本もフロンガスの製造を規制する法律が発効
- ・フロンの増加は鈍化した、オゾン層の減少は過去最大
- 1996.9 南極上空で面積 2600 万 km^2 (南極大陸 $\times 1.9$ 倍)のオゾンホール 97.8.19
- 1997.4 オゾンの量は過去最低を記録、北極上空で 30%減少
- ・20 年間に 6.2%減少。
 - ・10 年間で札幌 3.3%、筑波 0.9%、鹿児島 0.4%、那覇 0.1%減少
- 1998.4 日本上空では 2%減少
- 1998.6 空気中のフロン濃度 26.1ppm / 環境庁 98.7.1
- 1999.9 南極上空のオゾンホールは 9/3 に大陸の 1.5 倍の大きさに発達。 / 気象庁
- ・オゾンホール面積は 2155 万 km^2 、去年 98 年は 2724 万 km^2
 - ・オゾン破壊量は 6292 万ト、去年 98 年は 8324 万ト \pm 533 万ト
- 2000.3 オゾン層の破壊を促進する「極域成層圏雲」を NASA の観測衛星がとらえた
- ・93 年以来最大規模。CO₂ が増え成層圏の温度が -78 以下で発生。
- 2000.9 オゾンホールは南極上空で面積 2830 万 km^2 (南極大陸から南米の端) 00.9.5
- 2001.4 地球温暖化で成層圏の水分量や温度が変化、フロンによるオゾン層破壊を加速 NASA 4.20
- 2001.9 オゾンホールは南極上空で面積 2493 万 km^2 (南極大陸の大きさ)
- ・オゾン破壊量は 7264 万ト、去年 00 年は 9622 万ト
- 2002.8 オゾンホールはオーストラリア、スマタマまで広がる。02 年は過去 10 年で最小
- 2003.9 オゾンホールは急拡大している。 / NASA 03.9.1
- ・オゾン破壊量は 9960 万ト、面積 2868 万 km^2 、上空 15~20km オゾン無 / 気象庁 10.8
- 2003.11 地球温暖化で 20km~25km の水蒸気量が増え温度は 3 低く、ピンク色の雲(極域成層圏雲)が大きくできて、オゾン層が急速に破壊される。

2.1.3 特性と用途

- 1) 不燃性
- 2) 極めて毒性が低い
- 3) 化学的に極めて不活性であり、熱的にも極めて安定
- 4) 金属に対する腐食性がほとんどない
- 5) 選択的溶解性
- 6) 熱伝導率が低く、断熱性に優れている
- 7) 電気絶縁性が良好

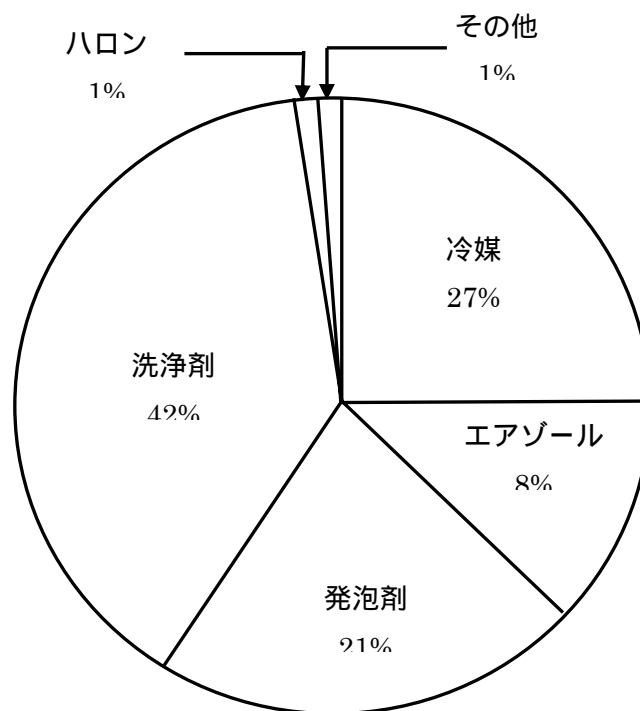


Fig2.1 Examples of CFCs, HCFCs, HFCs and others

フロンは常温で液体または気体ですが、圧力をかけると容易に液体になり、圧力を下げると液体から気体になるという優れた性質があります。限られた空間の中で液体と気体の間を往復させることによって熱を吸収したり放熱したりします。

この性質を利用し、冷媒：冷蔵庫，カーエアコンなどの冷凍機の冷媒として利用されています。また，無味，無臭，不燃性，毒性がない，液体であっても速やかに気化するなどの性質を利用し，エアゾール：化粧品，殺虫剤などのスプレー製品の噴射剤，発泡剤：クッション，断熱剤などの製造に用いる発泡剤として使われます。さらに，表面張力が著しく低いので細かい間隙にも浸透する，容易に気化する，比重が水よりも重く，水分を含んだものを洗浄しても液面のう上に水をはじきだして除去できることから，洗浄剤：半導体，光学レンズなどの洗浄剤として利用されています。

しかし 1970 年代になって、放出されたフロンガスが地球全体の環境に悪影響を与えていることが分かってきます。80 年代後半からは、フロンガスに対する国際的な規制が行われるようになりました。では、フロンガスは地球環境にどのような影響を与えるのでしょうか？それは「オゾン層の破壊」と「地球温暖化」の 2 つです。

Table.2.1 Environmental assessment of CFCs, HCFCs, HFCs and others

	化合物	化学式	大気中寿命		ODP ^(a)	GWP ^(b)
			沸点[°C]	[年]		
	CFC11	CCl ₂ F	23.8	46 ~ 71	1	1
	CFC12	CCl ₂ F ₂	-29.8	95 ~ 154	0.87 ~ 1.0	2.90 ~ 3.50
CFCs	CFC113	CCl ₂ FCClF ₂	47.6	79 ~ 117	0.76 ~ 0.89	1.40 ~ 1.50
	CFC114	CClF ₂ CClF ₂	3.6	197 ~ 319	0.56 ~ 0.82	4.50 ~ 5.40
	CFC115	CClF ₂ CF ₃	39.1	393 ~ 690	0.27 ~ 0.45	8.20 ~ 13.00
	HCFC22	CHClF ₂	-40.8	12.7 ~ 20	0.032 ~ 0.071	0.29 ~ 0.49
	HCFC123	CHCl ₂ CF ₃	27.6	1.2 ~ 2.1	0.013 ~ 0.027	0.015 ~ 0.026
HCFCs	HCFC124	CHClFCF ₃	-12	5.3 ~ 10	0.013 ~ 0.030	0.08 ~ 0.145
	HCFC141b	CCl ₂ FCH ₃	32	5.8 ~ 11	0.065 ~ 0.140	0.073 ~ 0.120
	HCFC142b	CH ₃ CClF ₂	-9.8	15.1 ~ 28	0.035 ~ 0.077	0.29 ~ 0.51
	HFC125	CHF ₂ CF ₃	-48.5	19 ~ 43	0	0.42 ~ 0.84
HFCs	HFC134a	CH ₂ FCF ₃	-26.5	12.5 ~ 24	0	0.22 ~ 0.39
	HFC143a	CH ₃ CF ₃	-47.6	40 ~ 73	0	0.63 ~ 0.97
	HFC152a	CHF ₂ CH ₃	-25	1.3 ~ 2.7	0	0.024 ~ 0.045
Others	CC10	CCl ₄	77	40 ~ 73	0.95 ~ 1.20	0.36
	HCC140a	CH ₃ CCl ₃	74	4.7 ~ 7.8	0.092 ~ 0.200	0.022 ~ 0.026

(a) Ozon Depletion Potentials: CFC11 を基準とした単位質量あたりのオゾン破壊能力の相対値

(b) Global Warming Potentials: CFC11 を基準とした単位質量あたりの温室効果の相対値

2.2 オゾン層

「オゾン層」というのは、ジェット旅客機が飛ぶ高度よりもさらに上空で、地球をすっぽりと覆っている大気のことです。この層にはオゾンという物質が多く含まれるため、オゾン層と呼ばれます。地球上の大気はいくつかの層に分けられます。地表から対流圏，成層圏，中間圏，熱圏です。オゾンは主として成層圏に存在します。成層圏では太陽からの強い紫外線が存在し，大気中の酸素(O_2)を分解し，できた酸素原子(O)と酸素分子(O_2)からオゾン(O_3)ができます。一方，オゾンが光を吸収して分解し，酸素原子と酸素分子に戻る反応も起こります。この時いわゆる有害紫外線と呼ばれている光を吸収します。このように成層圏のオゾンが，生物に対して有害な影響を持つ紫外線を吸収し，地上に届かないようにしているわけです。

2.2.1 オゾン生成と森林

太古(45億年前)の地球に酸素はなく(97% CO_2)、40億年前に誕生した海の小さな生物が海水中の二酸化炭素を吸収し光合成して酸素 O_2 をつくった。20億年後、酸素は大地をうるおし大気の上層まで広がり、太陽の高エネルギー線(紫外線)で酸素原子に分解され $O_2 \rightarrow O_3$ 反応してオゾン層ができた。

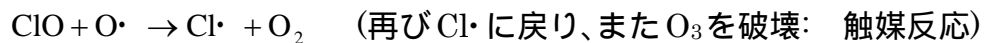
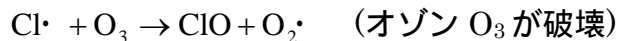
オゾン層は生物に有害な太陽の紫外線(200-350nm)をくい止め、20億年前には地上に雌雄の生物が誕生した。植物(森林)が大気中の二酸化炭素を吸収し酸素をつくり、炭水化物(栄養分)をうるおした。酸素は6億年前に現在の1/10、3.5億年前には現在の O_2 、 CO_2 の比率となって、生き物が生存できる環境ができた。

オゾン層は20億年前の地上生命の誕生以来、太陽の紫外線から植物や生き物の生命を守っている。ここ数年、オゾン層は異常なまでに減少し、南極や北極の上空オゾン層に穴がぽっかりと開いて大きく広がっている。(大切なオゾンの量は約12.4億ト、地上で厚さ3mmほど)

2.2.2 オゾン層破壊のメカニズム

地球の成層圏におけるオゾン層破壊の問題はアメリカ、カリフォルニア大学ローランド教授らによるオゾン層破壊のメカニズムが提唱され、定着して、UNEP（国連環境計画）を中心に全世界的な対応が実行されつつある。そのオゾン層破壊のメカニズムは次による。

- 1) 地上で放出されたフロン(CFCs)の大部分は、対流圏に滞留しやがて分解されることなく成層圏に到達する。
- 2) 成層圏に到達したフロン(CFCs)は、太陽からの強い紫外線によって光分解され、塩素ラジカル(Cl·)を放出する。
- 3) この塩素はオゾン(O₃)と反応し、オゾンが分解(破壊)される。



- 4) オゾン層が破壊されると、これまでオゾン層に吸収されていた有害な紫外線が地表面により多く到達することになり、その結果、皮膚がんの増加、生態系の変化等の悪影響が生じる。

2.2.3 オゾン層が破壊されるとどうなるの？

- ・皮膚がんの発生が増加する。
- ・視力障害の発生率が増加する。
- ・作物の収穫量が減少する。
- ・生態系に影響が出る。
- ・病気に対する抵抗力が無くなる。
- ・気候の変動が起こる。
- ・酸性雨が降る。
- ・光化学スモッグの悪化。などなど

2.3. 地球温暖化

もうひとつのフロンガスの悪影響は、地球温暖化を進めることです。よくいわれるように、地球温暖化のおもな原因は二酸化炭素ですが、実はフロンガスは二酸化炭素の数千倍も温暖化を進める超強力な温暖化物質です。二酸化炭素に比べれば排出量が少ないため、最近まであまり問題にされなかったのですが、地球温暖化の深刻化にともない、その強力な温暖化の力が問題になってきました。

2.4 対策

フロンガスの問題は、地球環境問題としては比較的早くに発見されたため、国際的な対策が他よりは進んでいます。

具体的には「モントリオール議定書」と呼ばれる国際条約が柱です。この議定書により「特定フロン」と呼ばれる従来から使われてきたフロンガスは、1995年までに先進国での生産が廃止されました。現在フロンガスの中心になっているのは、特定フロンに換わって登場した「代替フロン」と呼ばれる新しい種類のフロンガスです。

代替フロンはオゾン層を破壊しません。ただ、強力な温暖化物質であることは特定フロンと同じで、空気中に放出すれば、やはり地球環境に影響を与えます。将来的には、代替フロンの規制も必要といえます。

フロンガス問題の理想的な対策はフロンガスの全廃ですが、現状では、エアコンや冷蔵庫などの冷却機器にフロンガスが欠かせません。そこで、フロンガス以外の冷媒で働く冷却機器の開発も進められています。代替冷媒としては、二酸化炭素やアンモニア等が有力視され、冷蔵庫やカーエアコンでは実用化もそう遠くはなさそうです。

2.4.1 フロンの回収

特定フロンは生産中止になりましたが、特定フロンを利用するエアコンはまだ使われています。たとえば、マイカーのボンネットを開けて、カーエアコンに「R12」と表示されていれば特定フロンを使っています。

これ以上のオゾン層の破壊を防ぐためには、それら特定フロンを大気中に出さないことが非常に重要です。また代替フロンについても、温暖化の面から、やはり大気中への放出を抑える必要があります。冷却機器にフロンガスを使わざるを得ないうちは、せめて確実に回収する必要があります。

そこで、カーエアコンのフロンガスを回収する制度としてフロン券が生まれました。他のエアコンや冷却機器のフロンガス回収についても、別の制度ができています。

2.4.2 フロンの規制

UNEP によるフロンの国際的に規制のために、1985 年にオゾン層保護のためのウィーン条約が採択、1987 年にはモントリオール議定書が署名された。国際的にフロンの生産、消費が規制され、その後段階的に規制強化されてきている。

Table.2.2 Enforce a restriction of CFCs, HCFCs and others

物質名	削減スケジュール	
特定フロン ^(a)	1996 年以降	全廃
ハロン ^(b)	1994 年以降	全廃
その他の CFC ^(c)	1996 年以降	全廃
四塩化炭素	1996 年以降	全廃
1,1,1-トリクロロエタン	1996 年以降	全廃
HCFC ^(d)	1996 年以降	基準量 ^(e) 比 100%以下
	2004 年以降	65%以下
	2010 年以降	35%以下
	2015 年以降	10%以下
	2020 年以降	全廃
HBFC	1996 年以降	全廃
臭化メチル	1995 年以降	全廃

(a) CFC-11, 12, 113, 114, 115

(b) Halon-1211, 1301, 2402

(c) CFC-13, 111, 112, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217

(d) HCFC-21, 22, 31, 121, 122, 123, 124, 131, 132, 133, 141, 142, 151, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 231, 232, 233, 234, 235, 241, 242, 243, 244, 251, 252, 253, 261, 262, 271

(e) 基準量 = HCFC の 1989 年消費量算定値

+ CFC の 1989 年消費量算定値 × 0.031

2.5 代替物質

2.5.1 フロン類の分解生成物

本研究に用いたアルカリ性アルコールによるフロンの光脱塩素法は、法政大学工学部物質化学科の西海・佐藤らにより提案されている。フロンをアルコール溶液中で様々な波長の紫外線を照射して、フロンを脱塩素化し、溶媒のアルコールから水素を供給することで塩素を含まないフロンの合成ができる。低圧水銀灯(極大波長: 253.7nm)を用いたフロンの光分解による生成物を Table2.3 に示す。

Table.2.3 Products of chlorofluorocarbon photodecomposition using low pressure mercury lamp

Chlorinated compounds	Solvent		
	Methanol + NaOH	2-Propanol + NaOH	2-Propanol
CFC11	HCFC21	HCFC31	
CFC12	CHF ₂ OCH ₃	CHF ₂ OCH(CH ₃) ₂	HCFC22
CFC112	CClF=CClF	CClF=CClF	HCFC132
	CHF=CClF	CHF=CClF	
	CHClFCF ₂ OCH(CH ₃) ₂		
CFC113	CHClFCF ₂ OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHOCHFCHF ₂	HCFC123a
		HFC143	
CFC114	Not reacted	HCFC124a	HCFC124a
CFC115	Not reacted	HFC125	Not reacted
HCFC22	CHF ₂ OCH ₃	CHF ₂ OCH(CH ₃) ₂	Not reacted
HCFC123	HCFC133a	HFC143a	HCFC133a
	CHClFCF ₂ OCH(CH ₃) ₂		
HCFC123a	CHClFCF ₂ OCH ₃	(CH ₃) ₂ CHOCHFCHF ₂	Not reacted
		HFC143	
HCFC141b	HCFC151a	HCFC151a	Not reacted

2.5.2 代替物質の開発

Fig.2.2 にフロンの推移を示す。

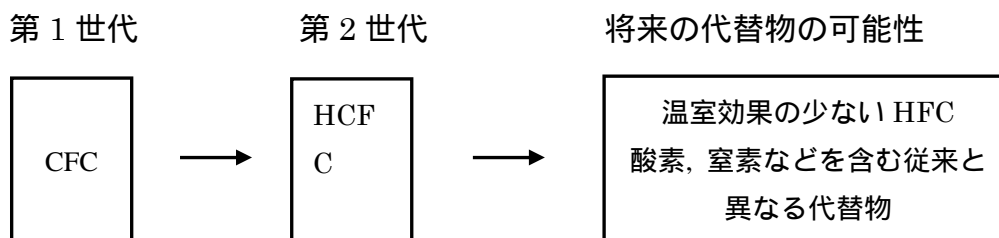


Fig.2.2 Development of alternatives for chlorofluorocarbons

これまで使用されてきた CFC を”第1世代のフロン”と呼び、これに変わる現在のフッ素系代替物質である HCFC と HFC を”第2世代のフロン”と呼ぶ。

HCFC 類は分子内に水素原子を含んでいるため、対流圏で水酸ラジカルなどの化学反応によって分解するため寿命が比較的短く、成層圏まで達するのは一部に過ぎない。よって CFC の代替物候補として注目され、開発が進められてきた。しかし、塩素原子を含む化合物なので、オゾン層の可能性はゼロではなく、2020 年以降全廃することが決定している。

HCFC 類のより無害な化合物の1つに、塩素原子を含まない HFC 類への転換があげられる。例えば、HCFC22 の代替物候補である HFC125 は国産化が具体化しており、ダイキン工業が2001年3月に本格生産に踏み切ったのに続いて、旭硝子工業も昭和電工との提携関係を拡大する形で2002年10月に生産を開始した。現状では、HFC125 の内需は2003年に4000トン以上になっている。

また、高機能なフッ素系の化合物に酸素、窒素、硫黄、ケイ素などのヘテロ原子を導入した化合物を”第3世代のフロン”として検討する動きがある。もちろん、第3世代のフロンは塩素原子を含まず、大気寿命を短くするために水素原子を導入した構造が基本となることはいうまでもない。またこれらの化合物は、フッ素原子の特性を利用した CFC に近い性質を示すフッ素系の化合物にヘテロ原子を導入することで CFC 中の塩素原子の果たしてきた新油性を補うことができる。また塩素原子の果たしてきたもう1つの役割である沸点の調節については分子量を大きくすることで対応しようというものである。

第3世代のフロンを開発するためには可能性のある種々の化合物を合成し、

これらの化合物の基本物性や環境影響、毒性などの安全性について検討する必要があり、この中で優れた代替物候補が明らかになっても工業化するまでには長い時間を要するが、これらの開発研究は早期に行う必要がある。

第3章 検量線

3.1 流量計の校正

まず、実験を行う前に流量計を N_2 、CFC12 ガスに適応させるために、湿式実験用ガスメーター（一周期排出量 1L、耐圧 1000[mmH₂O]、測定範囲:最小 5 ~ 300[L/hr]、(株)品川製作所）を用いて測定値に校正を行った。

なお、流量計の目盛は玉の上端で読み取るものとする。

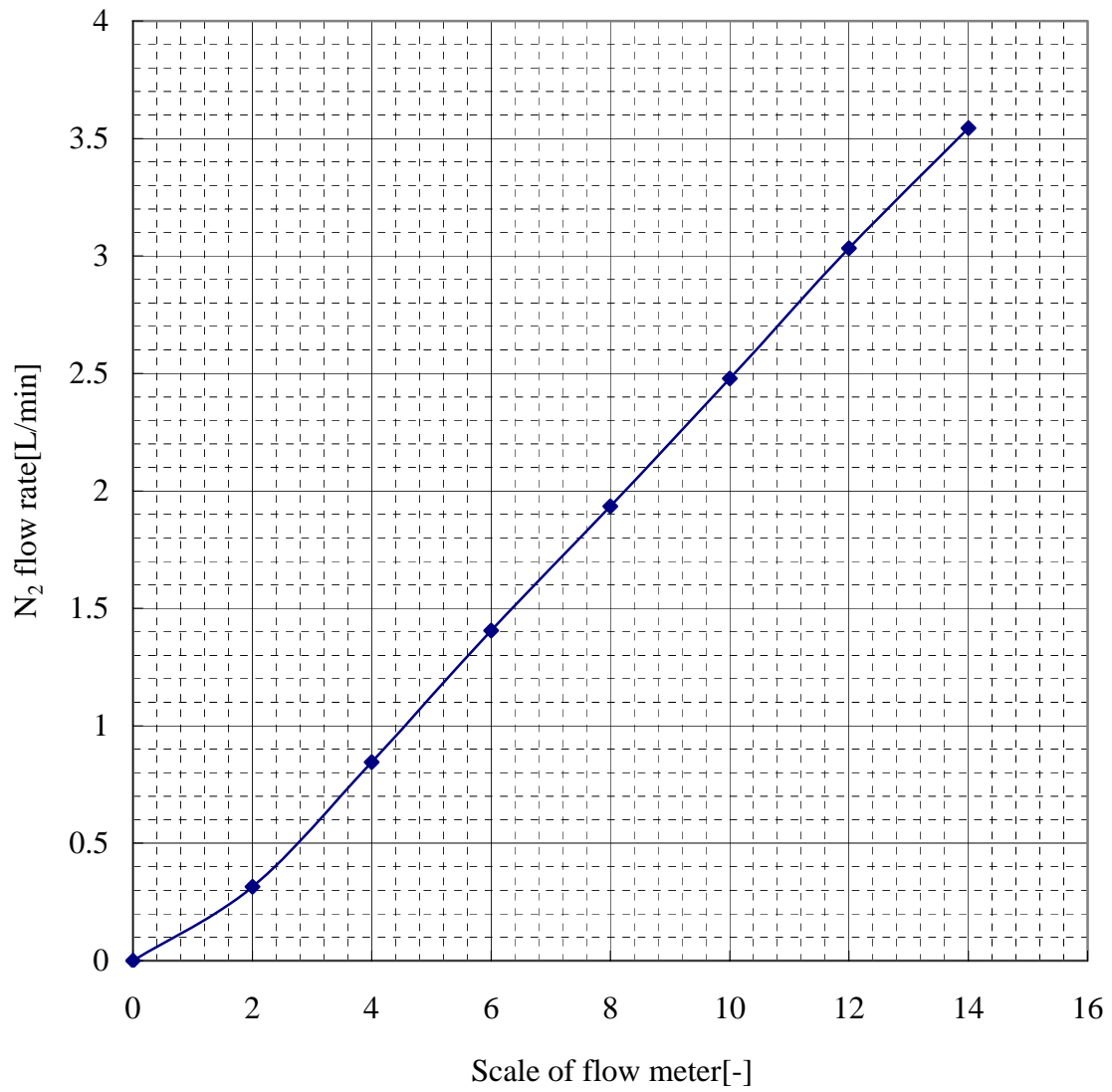


Fig.3.1 Calibration of N₂ flow rate at room temperature

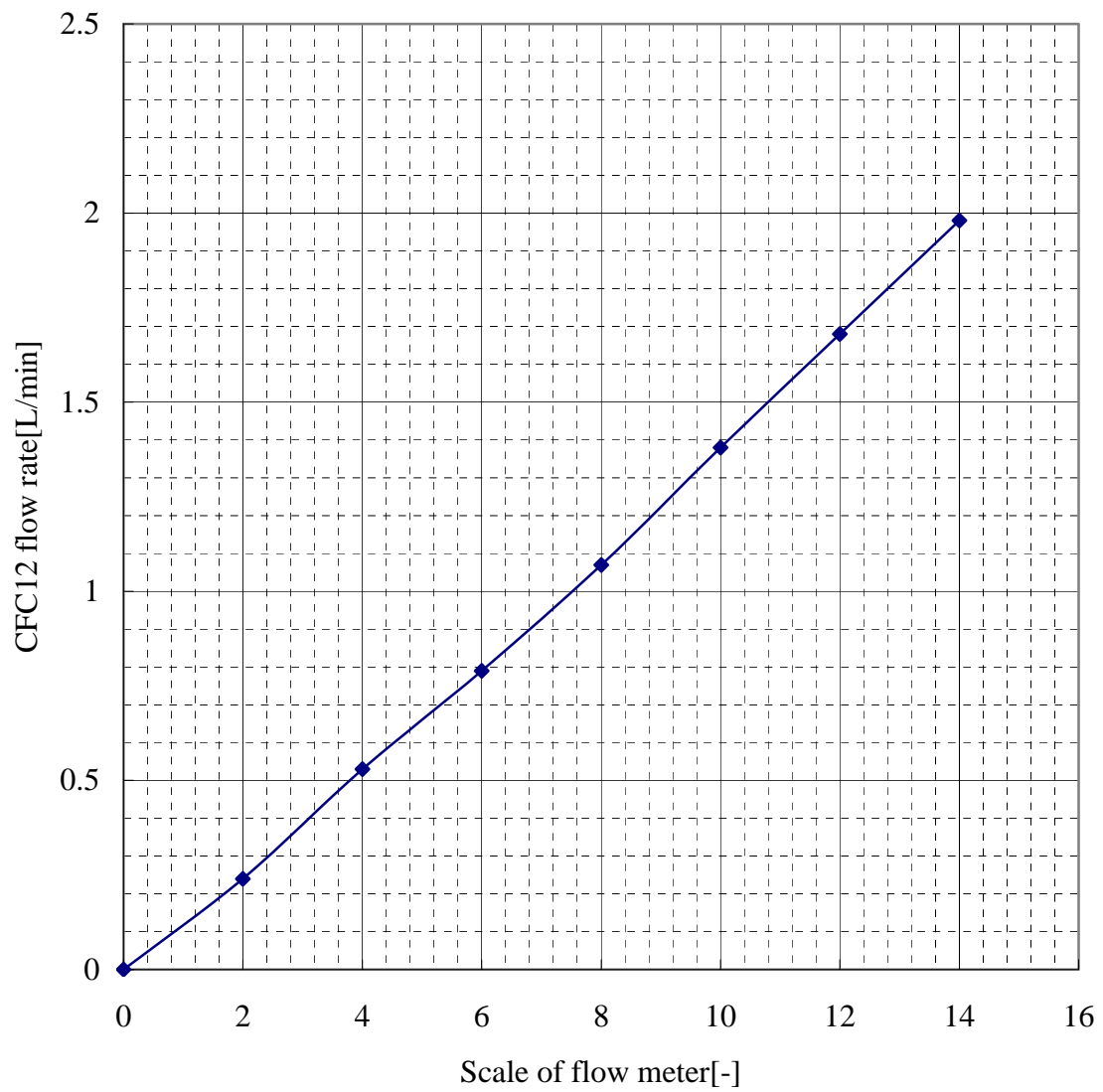


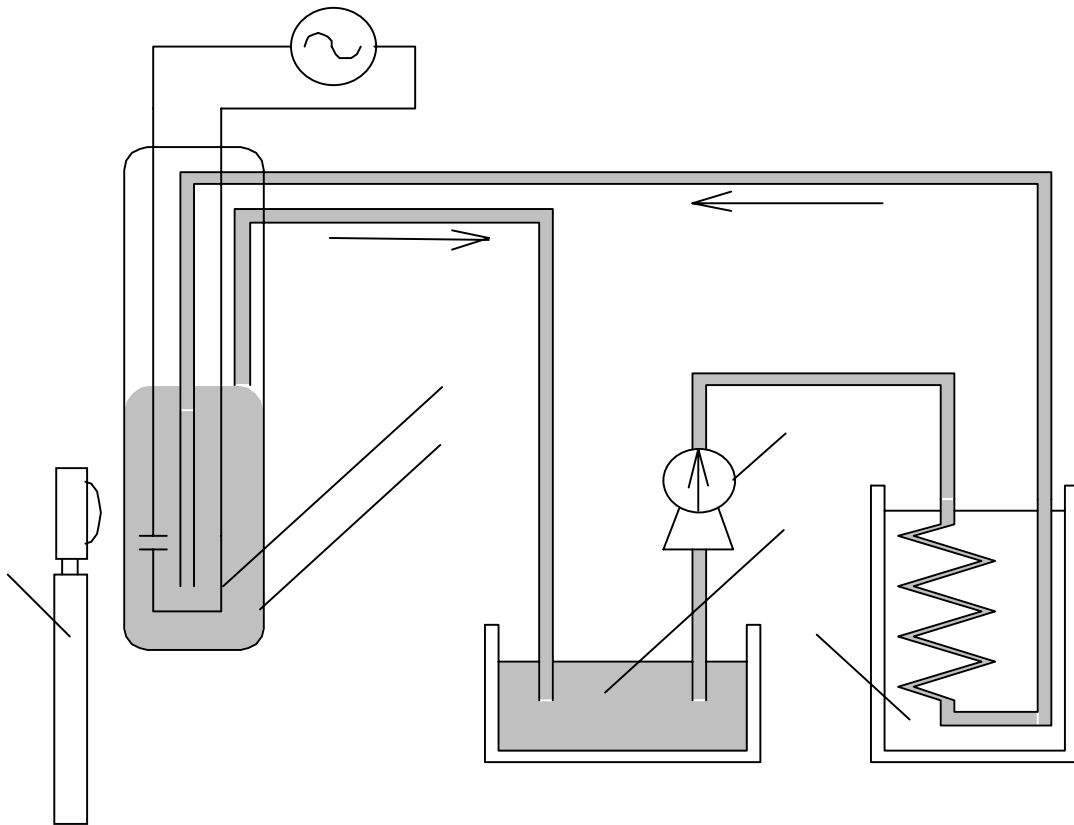
Fig.3.2 Calibration of CFC12 flow rate at room temperature

3.2 UV ランプの光強度の検量線

CFC12 の光分解反応は 253.7[nm]の波長によって起こる反応である。本実験では、反応液に入射する光強度を変えるために、253.7[nm]の波長の光を吸収する硫酸銅水溶液（硫酸銅 5 水和物 + 蒸留水）を UV ランプの冷却管内に流入し、光源から出る光を減少させるフィルター溶液として使用する方法を用いた。この方法であれば、蒸留水に溶解させる硫酸銅 5 水和物の量を調節することによって光強度を調節することができる。

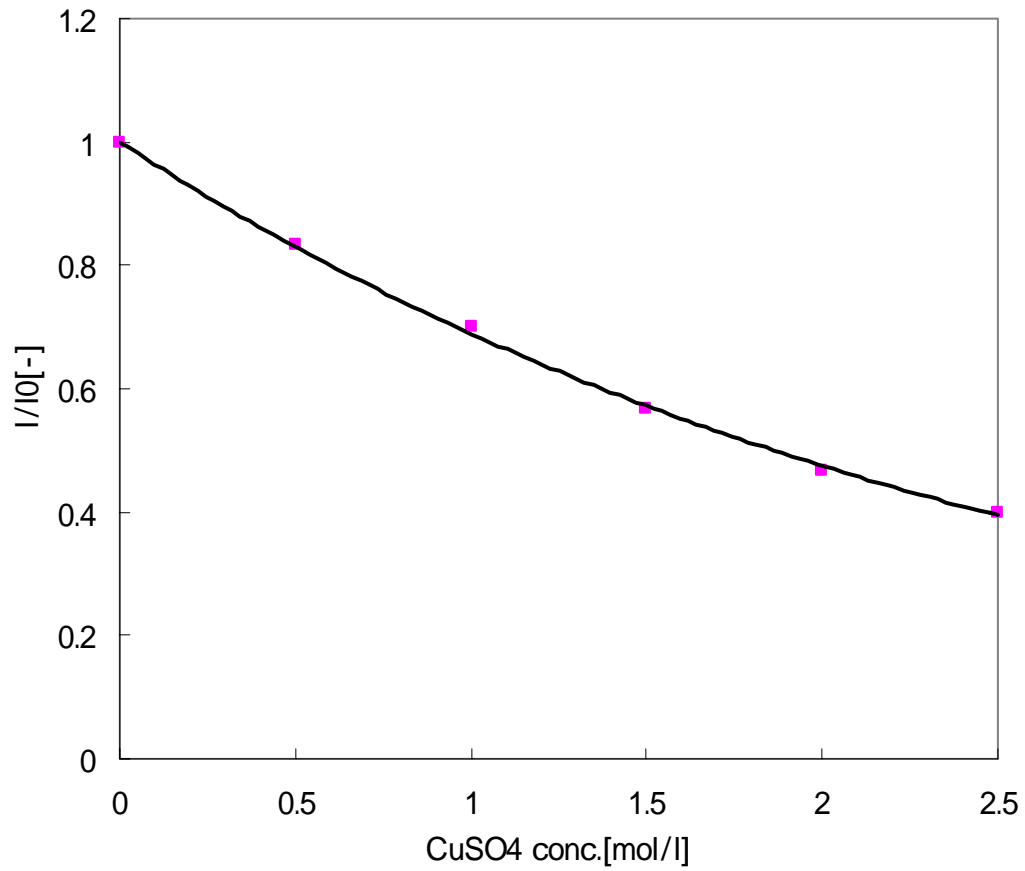
まず、UV ランプはフィルター溶液の水温によって光強度が変化することがわかったため、フィルター溶液に蒸留水のみを用いて、水温の変化に伴う光強度の変化を調べた。測定は以下のように行った。Fig.3.3 に測定の様子を示す。ここで光強度として重要なのは、光源を出てすぐの光強度ではなく、光源を出てフィルター溶液及び冷却管を通過して実際に反応液に入射する光強度である。照度計は、UVR-25(253.7[nm]用受光部、TOPCON 社製)を使用した。受光部は冷却管から 0.5[cm]離して設置する。また、測定位置により異なるので、実験ごとに測定位置が異ならないように十分注意する。硫酸銅水溶液は温度により吸光度が変化するので、Fig.3.3 のように恒温槽とポンプを用いて循環させることにより、フィルター溶液の温度を一定に保っている。

次に、フィルター溶液内の硫酸銅濃度と光強度の関係を測定した。ここで測定したフィルター溶液内の硫酸濃度と任意の場所での入射光強度の関係を Fig.3.4、Fig.3.5 に示す。



- Illumination photometer
- Low pressure mercury lamp
- Cooling jacket
- Pump
- Water+CuSO₄(Filter solution)
- Water bath[56.0]

Fig.3.3 Filter solution on system



I/I_0 : 相对光强度

Fig.3.4 Relationship between concentration of CuSO_4 and relative light intensity

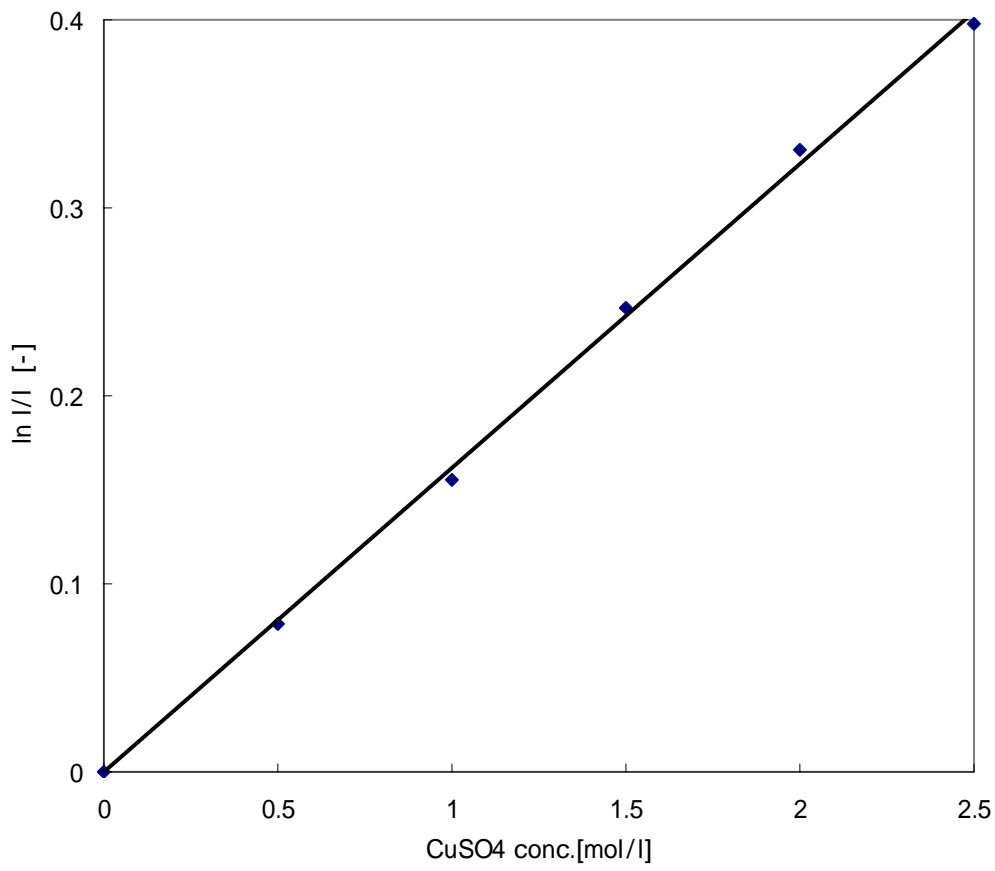


Fig.3.5 Relationship between concentration of CuSO_4 and relative light intensity

第4章 実験

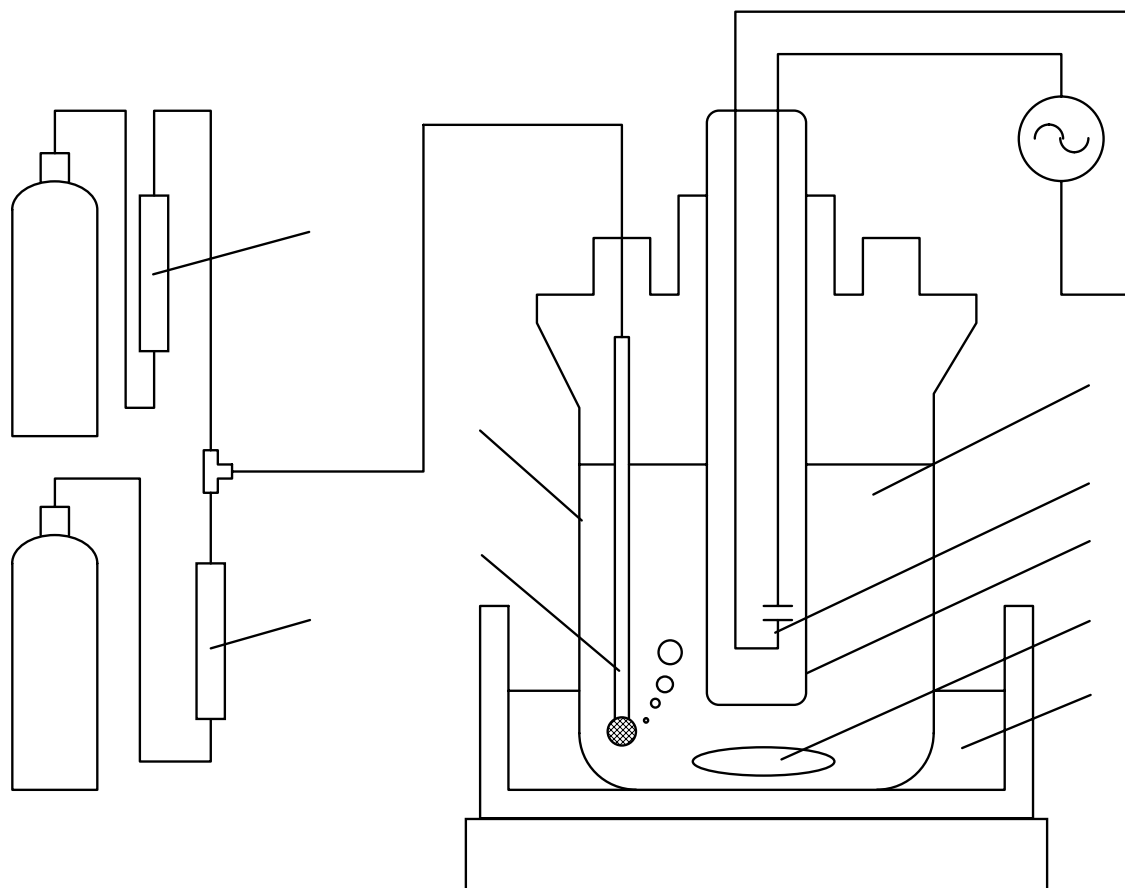
4.1 実験装置

実験装置を Fig.4.1 に示す。NaOH を溶解あるいは飽和の状態としたメタノールを 反応容器に入れる。空冷されたランプが安定してから 窒素ガスで希釈した CFC12 を ガラスボールフィルター(木下理化工業製, 501G)で気泡として連続的に吹き込み紫外線放射するセミバッチ方式で実験を行った。光源には 32W 低圧水銀灯(理化学産業製 UVL-32LB, 最大強度波長 253.7nm)に石英ガラスの冷却管(半径 2cm)を組み込んだものを使用し、これを半径 4.5cm の反応容器に浸漬する。入射光強度を変えるため、一定温度の硫酸銅水溶液を冷却水兼フィルター液として循環できるようになっている。

4.2 実験方法

反応容器にメタノール 500ml と NaOH を入れ、脱酸素のため窒素を 30 分通泡する。UV ランプは実験開始 10 分前に点灯し、安定させておく。反応槽は、反応熱による急激な温度変化を押さえるため、0℃ の水に浸しておく。

反応液の攪拌は マグネチックスターラーを用い、完全混合とする。ここにあらかじめ点灯しておいた UV ランプを反応液に浸漬し、窒素で希釈した CFC12 をバブリングさせ、このときを実験開始とする。CFC12 および 窒素は 流量計により流量を測定し、これより分圧を求めた。5 分ごとに反応溶液をホールピペットで採取し、硝酸銀による滴定(Mohr 法)を用いて NaCl 濃度を分析した。



CFC-12 N₂ gas Flow meter Reactor

Glass ball filter Methanol+NaOH

Low pressure mercury lamp

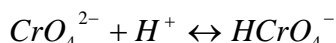
Cooling jacket(Water or Filter solution)

Stirring magnet Water (0)

Fig.4.1 Apparatus

4.3 Mohr 法

Mohr 法とは、クロム酸カリウム(K_2CrO_4)を指示薬として用いる硝酸銀による沈殿滴定である。Mohr 法は、溶液の pH が 6.5 ~ 10.5 でなければならない。酸性であると



の平衡が右へ進み、クロム酸銀が溶解してしまう。またアルカリ性が強いと Ag_2O が沈殿して、これもよくない。よって、反応液は強アルカリ性であるため 2N- HNO_3 で中和させなければならない。

試薬：2N- HNO_3

0.1N- $AgNO_3$ (99.8[%]硝酸銀 $AgNO_3$ (分子量 169.89[g/mol])17.023[g]を蒸留水 1000[ml]に溶解させた液)

指示薬：フェノールフタレイン 1%エタノール溶液(フェノールフタレイン 0.1[g]を 10[ml]のエタノールに溶解させた溶液)
5%クロム酸カリウム水溶液

器具：ビュレット、100ml コニカルビーカー、2ml 及び 5ml ホールピペット、

方法： サンプルングした反応液から正確にホールピペットで 2[ml]を採り、メスフラスコに移す。

蒸留水を加えて 25[ml]にする。(12.5 倍に希釈)

よく攪拌した後、5[ml]づつビーカーに 2 つに分ける。

中和させるために、フェノールフタレイン 1[%]エタノール溶液を反応溶液に 1 滴加える。

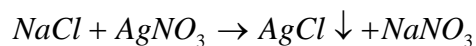
2N- HNO_3 を滴下して鮮やかな赤褐色が消えた瞬間に滴下を止める。

正確に中和した反応溶液にクロム酸カリウム溶液を 1 ~ 2 滴滴下する。

0.1N- $AgNO_3$ を滴下し、黄色が褐色に変化した時点で滴下を止め、滴下した硝酸銀の量を読み取る。

黄色の反応溶液は、生成した $AgCl$ の沈殿で徐々に白く濁っていき、その後全体が黄白色となる。さらに滴下を続けると褐色となる。

Mohr 法による NaCl の生成量は以下の化学式から得られる。



AgNO₃ の量を x[ml] , NaCl の濃度を y[mol/l] とする。

また Mohr 法を行った 5[ml] の反応溶液は、全反応溶液から 2[ml] を採取して、これを 12.5 倍に希釈して 25[ml] したのから採取したものであることから NaCl の濃度は 1/12.5 倍となる。0.1N-AgNO₃ の濃度は 0.1[mol/l] であり上の反応式より AgNO₃ は 1[mol/l] につき NaCl 1[mol] と反応するので以下の式が成り立つ。

$$0.1[\text{mol}/l] \times \frac{x[\text{ml}]}{1000[\text{ml}]} = y[\text{mol}/l] \times \frac{1}{12.5} \times \frac{5[\text{ml}]}{1000[\text{ml}]}$$

この式から NaCl の濃度 y[mol/l] は、AgNO₃ の量 x[ml] から以下の式で求められる。

$$y[\text{mol}/l] = x \times 0.25[\text{mol}/l]$$

第 5 章 実験結果

CFC12 の光分解反応において反応速度に影響を及ぼす因子として、窒素と CFC12 の混合気の流量、反応溶液への入射光強度、混合気内の CFC12 の分圧、反応容器内の NaOH の濃度の影響が考えられる。

本実験では、これらの因子と脱塩素反応との関係を、前述の装置・方法を用いて定量的に探求した。

5.1 流量の影響

CFC12 の分圧を 5kPa に保ち、混合気全体の流量を変化させ、CFC12 の初期反応速度 r_{CFC12} に与える影響を測定した。NaOH はメタノール 500ml の中に 20g(0.5mol/l)溶解している。その結果を Fig. 4.1 に示す。この装置では、窒素流量 Q_a が 2.0[l/min]以上であれば Q_a の影響はなくなり、反応律速になることがわかる。

真の反応速度を得るためには、反応律速状態での測定が不可欠であり、これ以後の実験は全て $Q_a = 2.0$ [l/min]で行った。

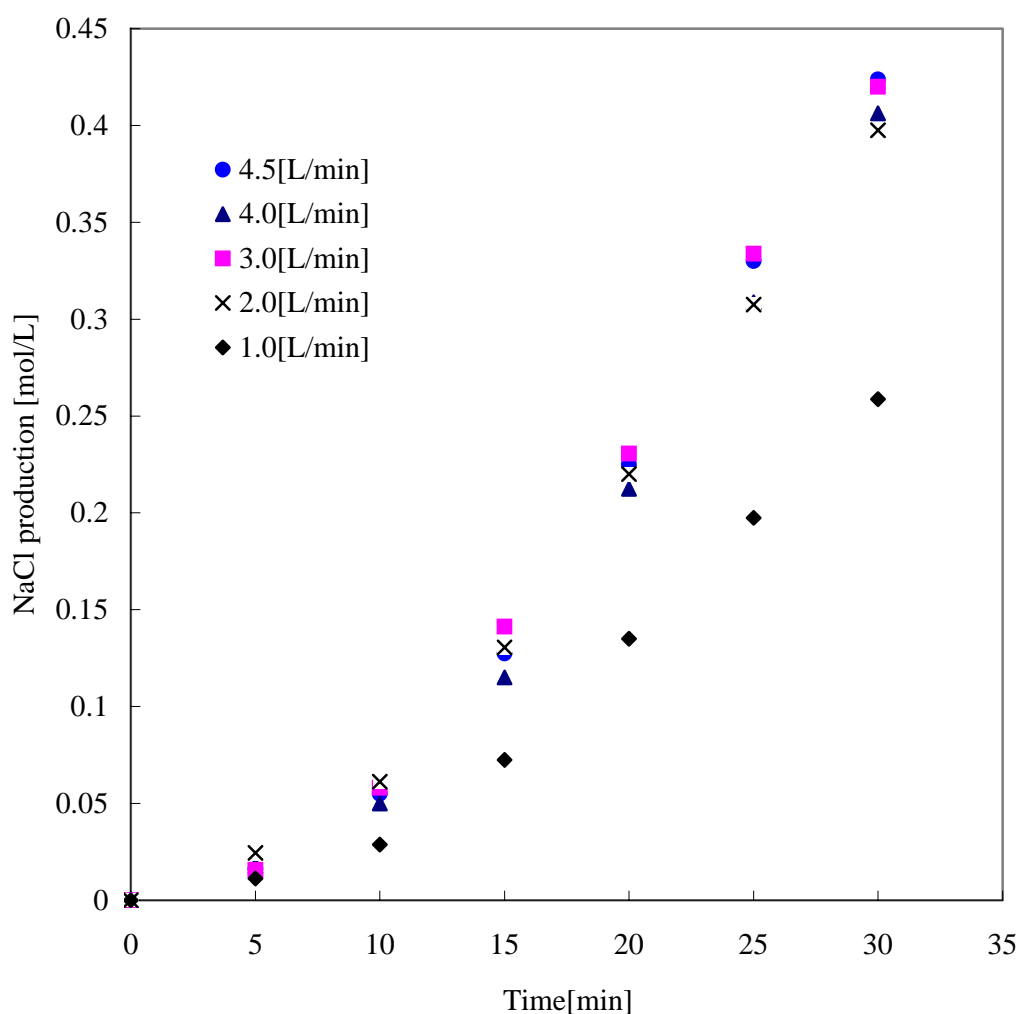


Fig.5.1 Effect of flow rate on NaCl production ($Q_a=2.0$ [l/min], NaOH conc.=0.5mol/l)

5.2 CFC12 の分圧の影響

流量を 2.0l/min にし、CFC12 の分圧を 5 ~ 30kPa に変化させ、CFC12 の初期反応速度 $-r_{\text{CFC12}}$ に与える影響を測定した。NaOH はメタノールの中に 60g(1.5mol/l)溶解している。

Fig.5.2 は生成する NaCl 濃度の時間経過を分圧を変化させた図である。この図からわかるように分圧が大きくなるにつれて、反応速度も大きくなる。Fig.5.2 より求められる直線の傾きが初期反応速度 $-r_{\text{CFC12}}$ なので、CFC12 の分圧と反応速度について Fig.5.3 に示した。直線とならなかったため、両辺に対数を取り、Fig.5.4 にプロットし直す。よって、反応速度が分圧の $3/2$ 乗に比例していることが確認できた。

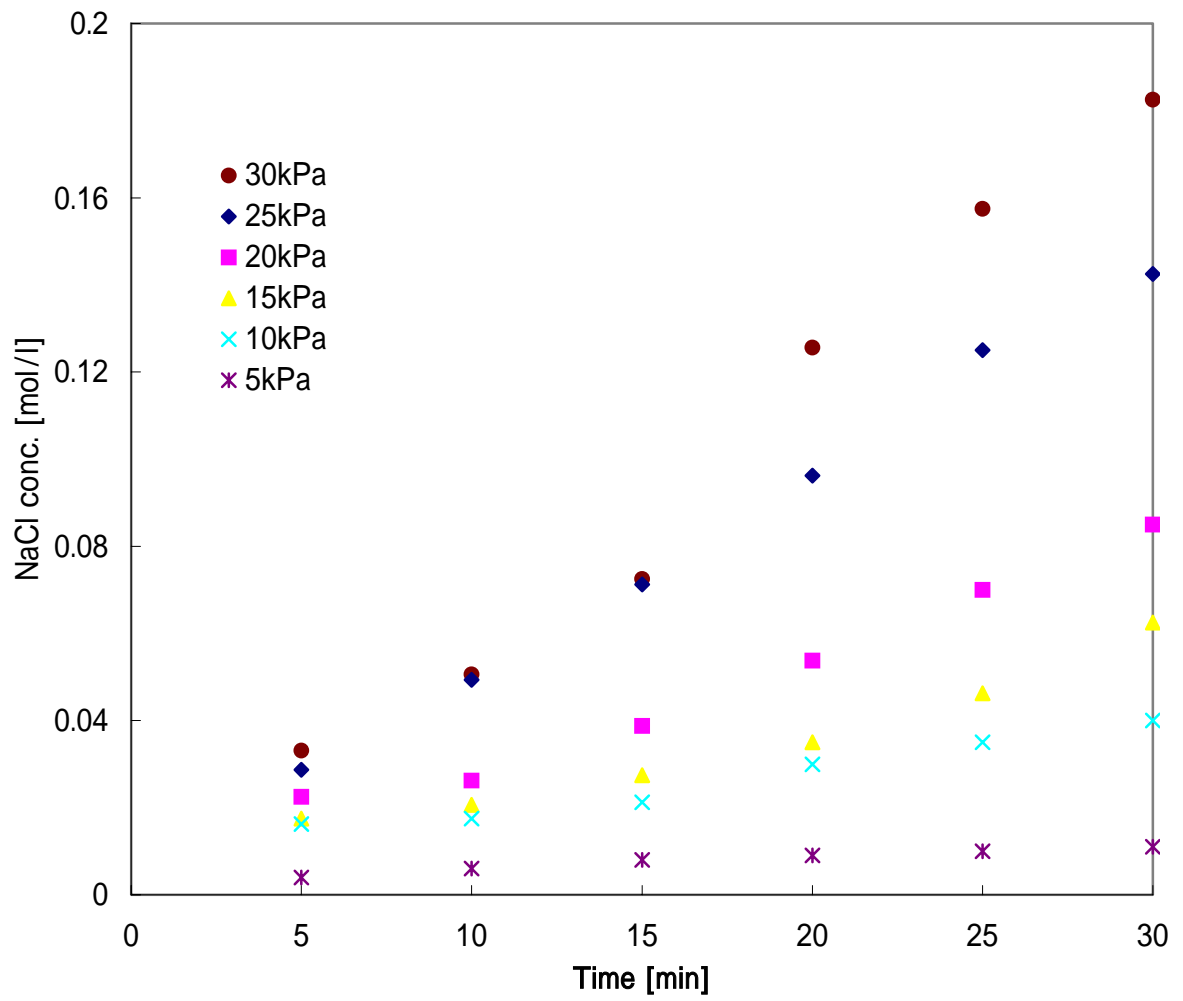


Fig.5.2 Effect of partial pressure on NaCl production ($Q_a=2.0$ [l/min], NaOH conc.=1.5mol/l)

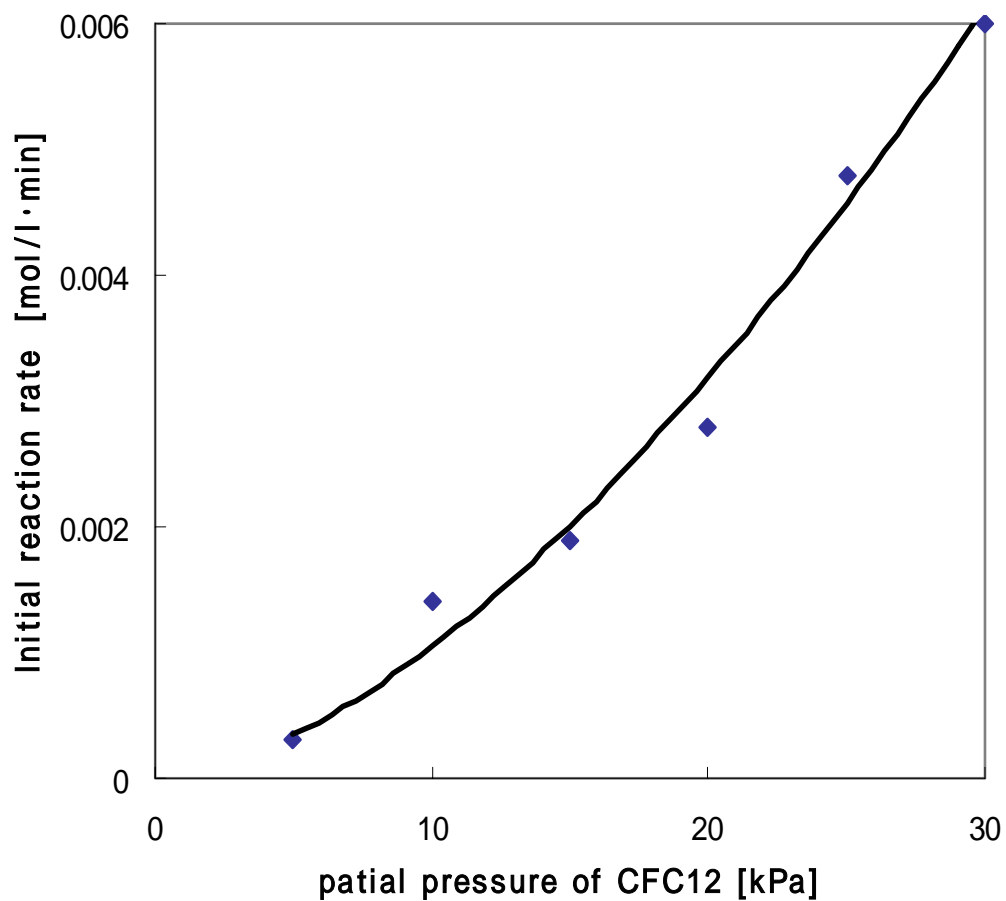


Fig.5.3 Relationship between partial pressure and initial reaction rate

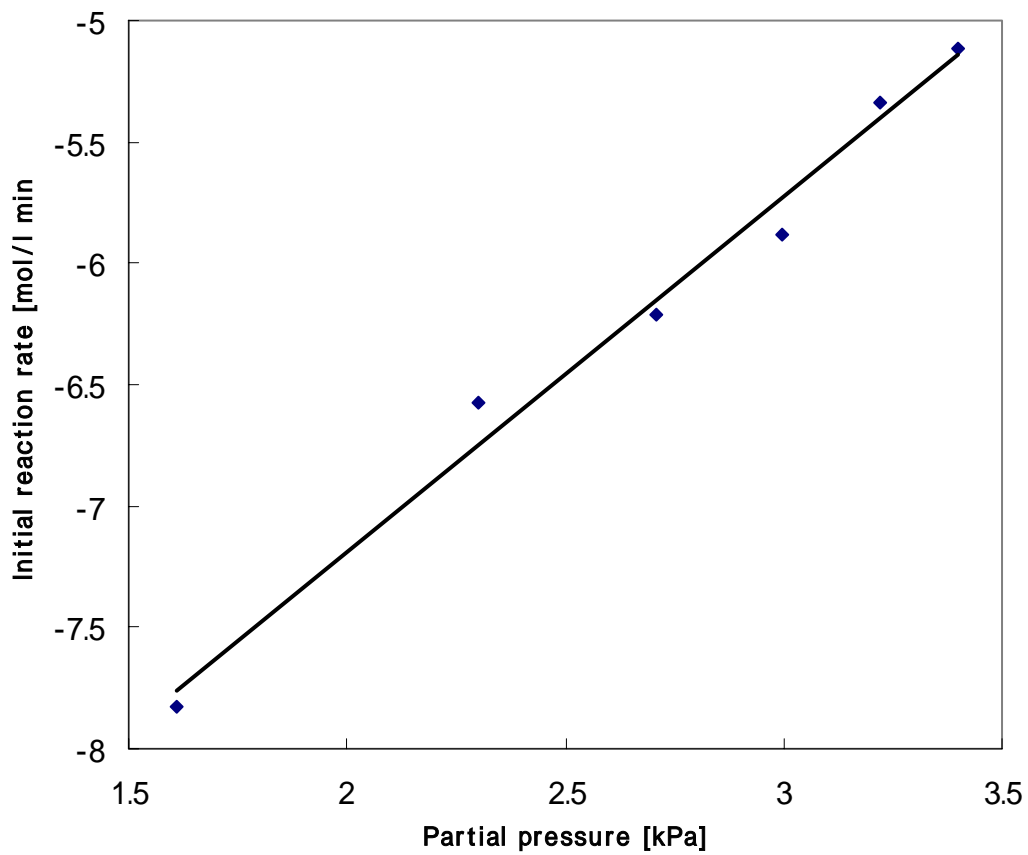


Fig.5.4 Relationship between partial pressure and initial reaction rate

5.3 NaOH 初濃度の影響

吹き込み流速を反応律速の 2.0l/min に、CFC12 の分圧を 5kPa に保ち、NaOH 初濃度[NaOH]を 0.1 ~ 2.5[mol/l]で変化させて、初期反応速度 r_{CFC12} に与える影響を測定した。結果を Fig.5.5 に示す。Fig.5.5 からわかるように、NaOH 初濃度が大きくなるにつれ、生成する NaCl 量も増加することがわかる。よって、Fig.5.5 の直線の勾配より得られる初期反応速度 r_{CFC12} と NaOH 初濃度との関係を Fig.5.6 に示す。これより、初期反応速度が NaOH 初濃度に比例していることがわかる。当研究室では既に同じ実験がされており、その結果もあわせて、Fig.5.7 に示す。

Fig.5.7 からわかるように、それぞれ分圧が異なっている。しかし、初期反応速度 r_{CFC12} は CFC12 の分圧の 3/2 乗に比例していることが、前節よりわかっているので、初期反応速度 $r_{CFC12}/[CFC12]^{3/2}$ と NaOH 初濃度の関係を Fig.5.8 に示す。このグラフの大野と大谷のデータより初期反応速度 r_{CFC12} は NaOH 初濃度の 1 乗に比例していることがわかる。

なお、大野は本研究と同じく反応律速であると考えているが、平嶋は物質移動律速であると考えているため、データの取り扱いが異なるために実験結果にこのような誤差がでたと考えられる。

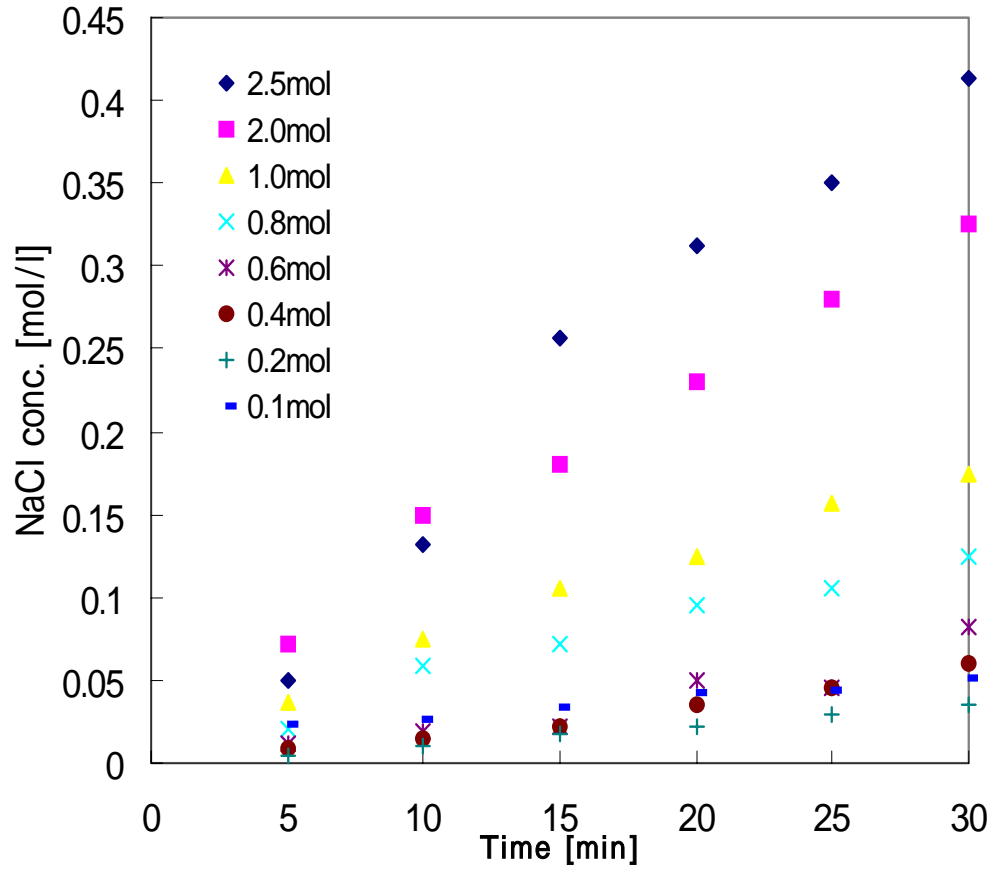


Fig.5.5 Effect of NaOH concentration on NaCl production (Qa=2.0[l/min],p=5[kPa])

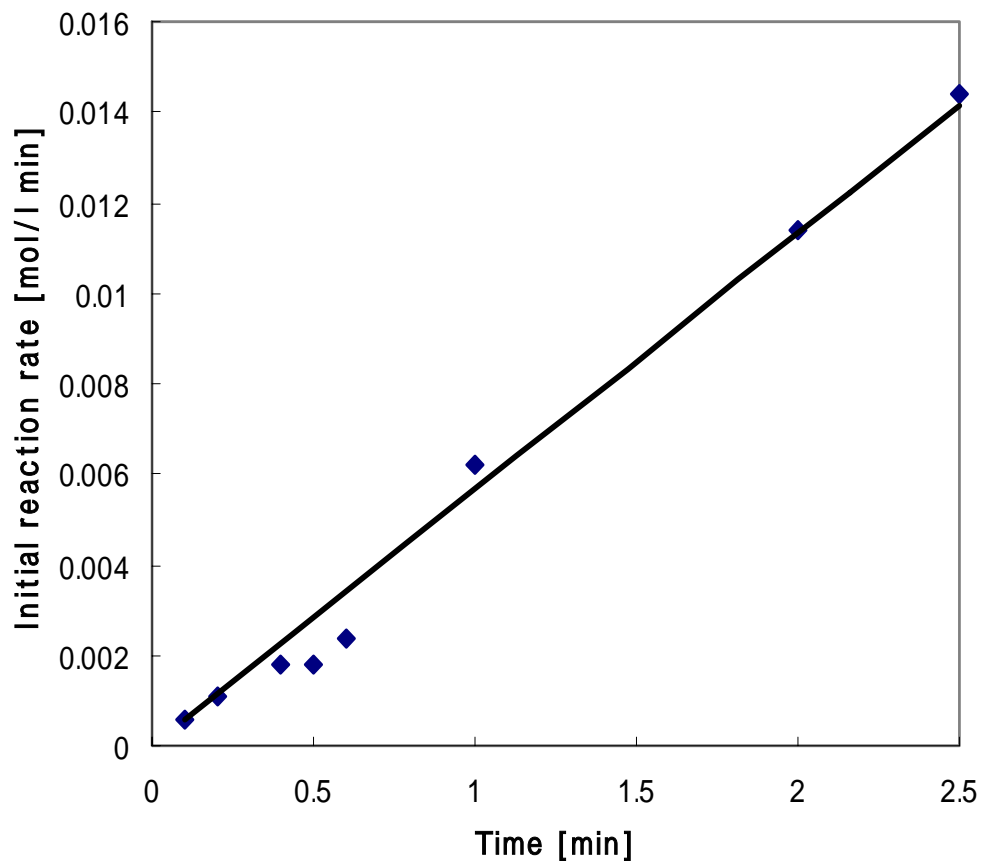


Fig.5.6 Relationship between NaOH concentration and Initial reaction rate 2.0[l/min]

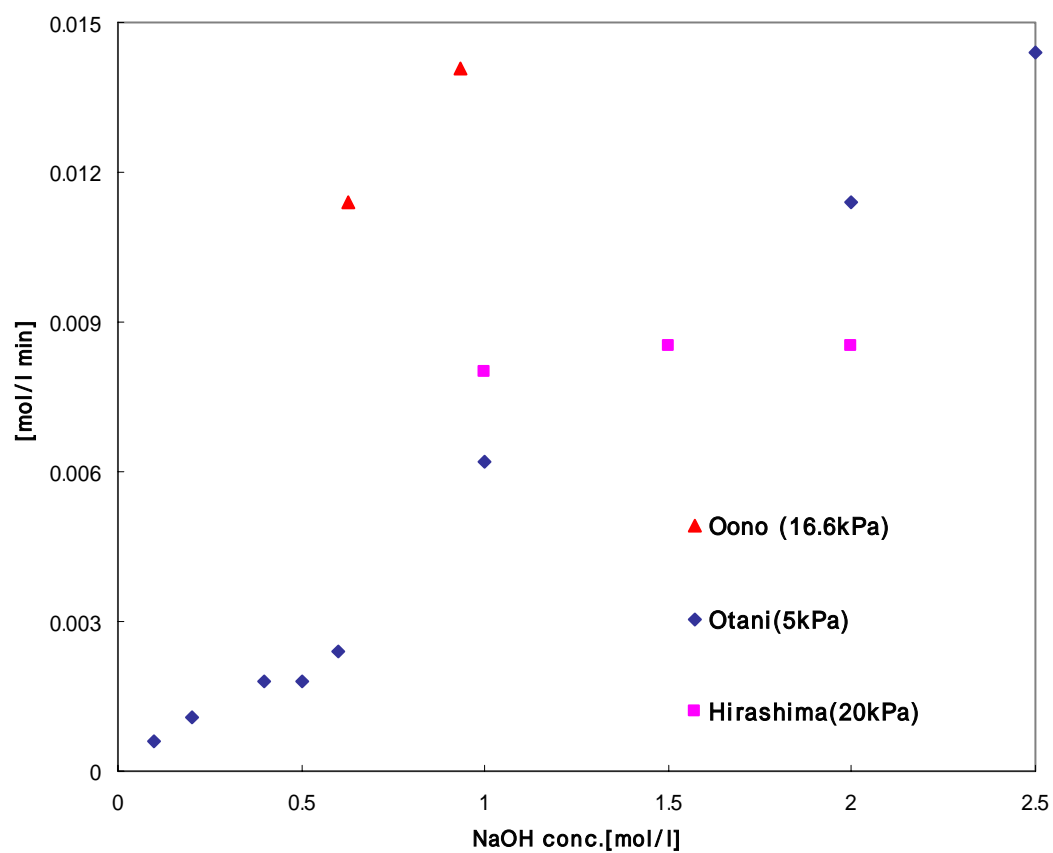


Fig.5.7 Relationship between NaOH concentration and Initial reaction rate 3.0[l/min]

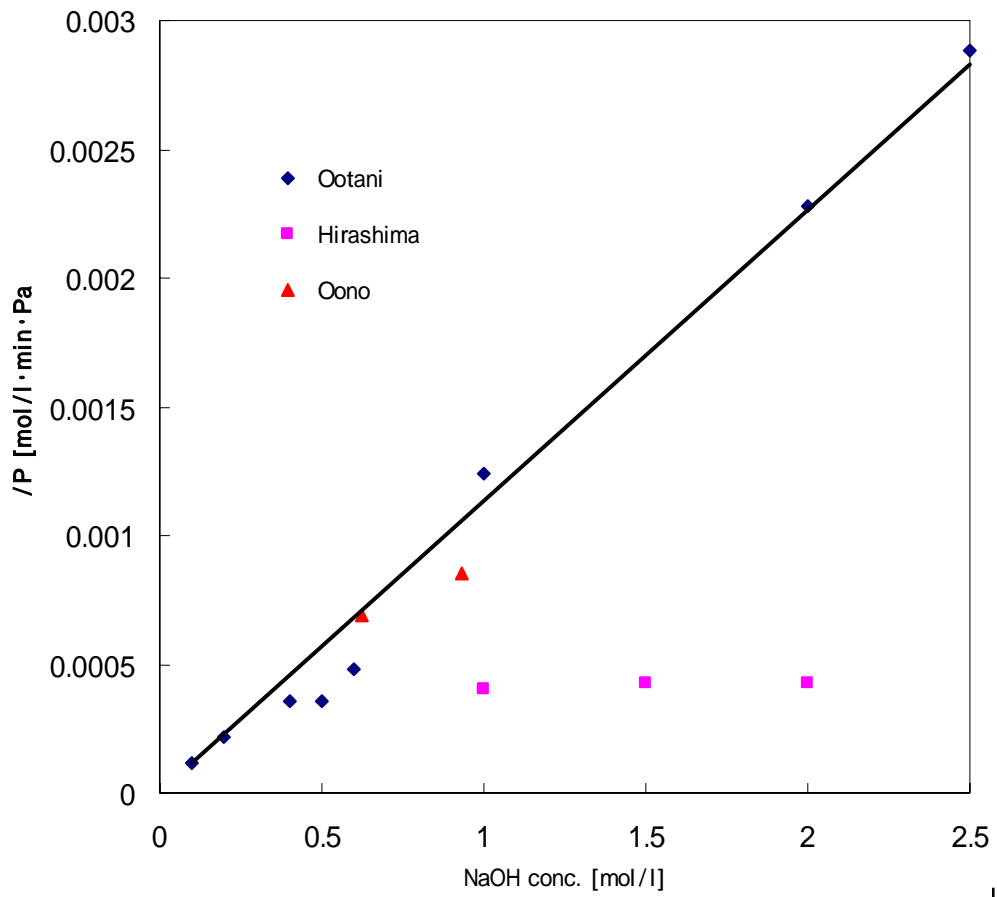


Fig. 9.3 Relationship between NaOH concentration and Initial reaction rate 2.0[l/min]

5.4 入射光強度の影響

初期反応速度 r_{CFC12} と入射光強度の関係を測定するために、Fig.5.9 に示す実験装置を用いた。基本的には前章に示した Fig.4.1 と変わらないが、入射光強度を変化させるため、冷却管内にフィルター溶液が流動循環する仕組みになっている。窒素流量 $Q_a = 2.0$ [l/min]、CFC12 分圧 $p = 10$ [kPa]、NaOH 濃度を飽和状態に保ち、入射光強度 $I_{0,S}$ を変化させたときの初期反応速度 r_{CFC12} に与える影響を Fig. 5.10 に示した。なおこの実験では、5 種類の硫酸銅濃度を式 (4.2) で相関した 5 種類の光強度で測定したが、図中では、入射光強度を比較しやすくするため、フィルター溶液内の硫酸銅濃度 $C_S = 0.0$ [g/l] (蒸留水のみ) の時の入射光強度 $I_{0,0}$ を 1 とした相対入射光強度 $I_{0,S}/I_{0,0}$ で示した。

Fig.5.10 の実験データを用い、初期反応速度に与える相対入射光強度の影響を示したのが Fig.5.11 である。この図に示された通り、入射光強度が増加しても初期反応速度は直線的には増加しない。そこで、実験データを両対数を用いてプロットし直すと (Fig. 5.11)、原点を通らないが、初期脱塩素反応速度 r_{CFC12} は入射光強度 I の $1/2$ 乗に比例していることがわかる。

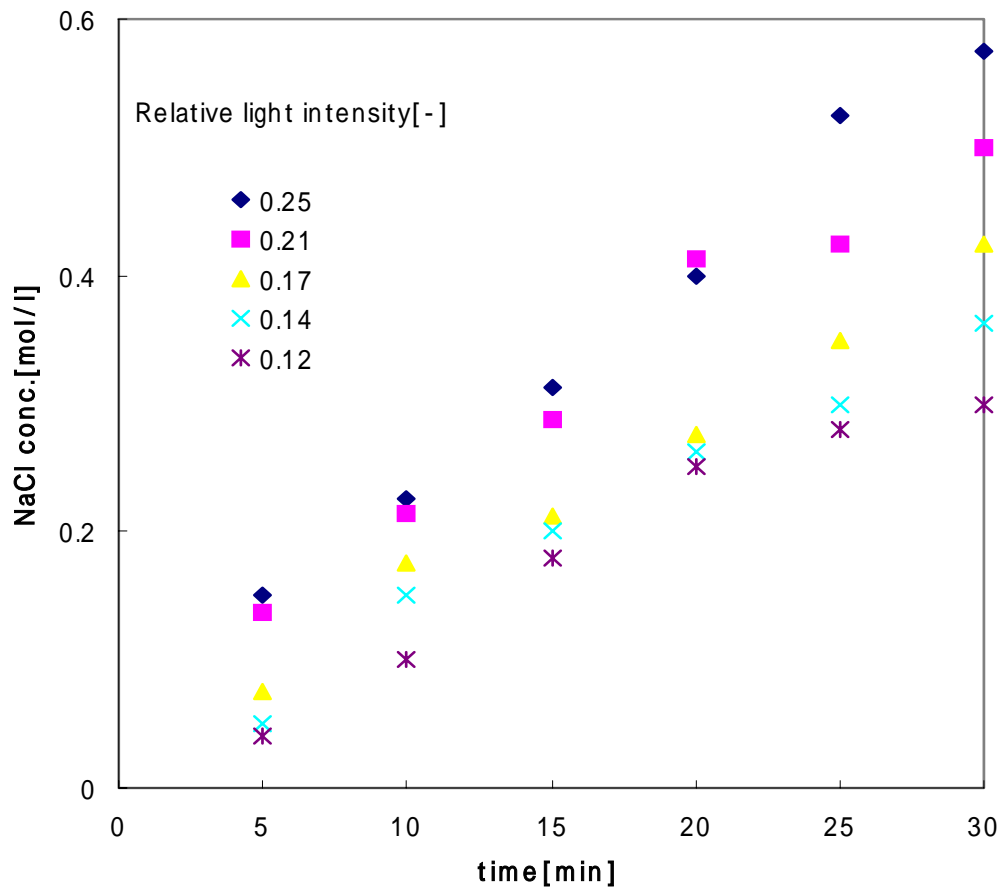


Fig.5.10 Effect of light intensity on NaCl production

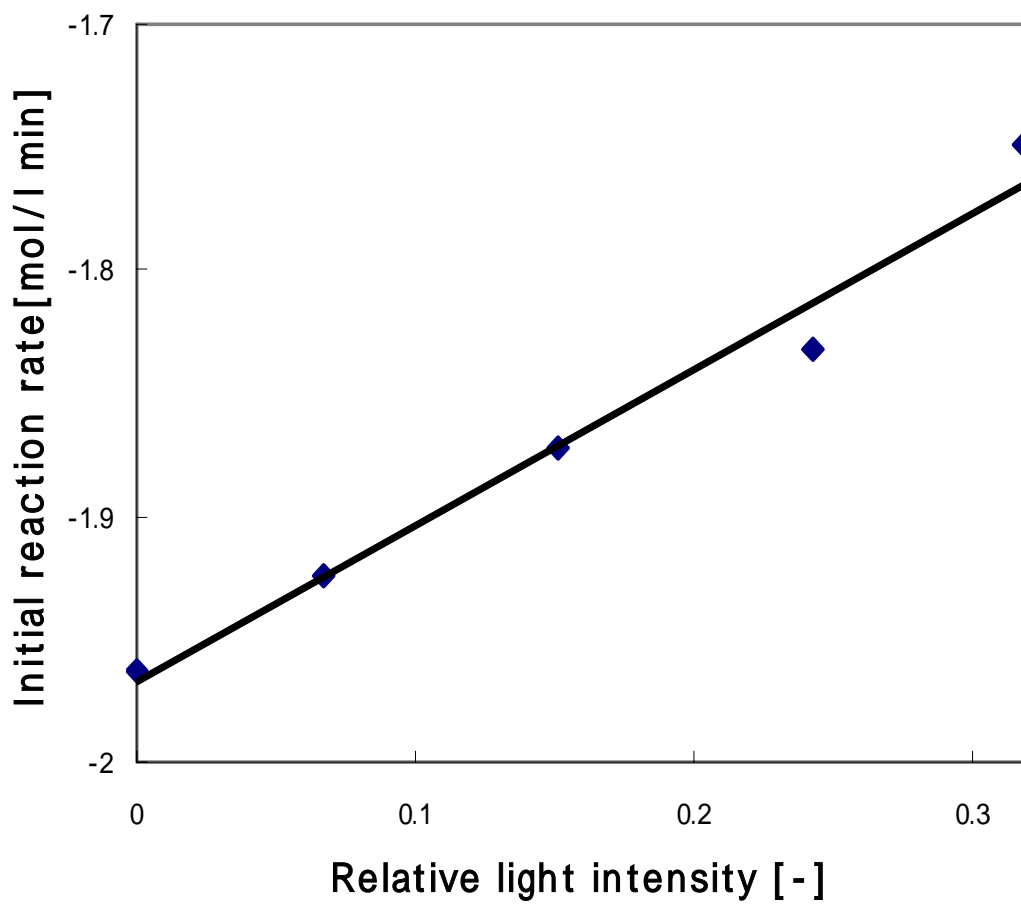


Fig.5.11 Relationship between light intensity and reaction rate

第 6 章 初期反応機構

6.1 実験からの反応速度式

前章までで得た知見は、次の通りである。

- () 入射光強度の 1/2 乗に比例する。
- () CFC12 の分圧の 3/2 乗に比例する。
- () NaOH 初濃度に比例する

前節の実験結果を満足する CFC12 の初期反応速度は、次式で表されると考えた。

$$-\Omega_{CFC12} = -\frac{d[CFC12]}{dt} \propto I_0^{1/2} p_{CFC12}^{3/2} [NaOH]$$

として表すことができる。

なお、本研究では反応律速、気液平衡が成り立っているため、Henry の法則 (6.1.1 Henry の法則参照)を用い、

$$-\Omega_{CFC12} = -\frac{d[CFC12]}{dt} \propto I_0^{1/2} [CFC12]^{3/2} [NaOH]$$

と書き換えることができる。

ここで I_0 : 入射光強度(波長 253.7nm)、[] : []内の物質の濃度、 t : 反応時間

6.1.1 Henry の法則

溶質濃度の小さい希薄溶液では、液濃度は気体の分圧に比例する。これを Henry の法則という。

$$\frac{Py_i}{x_i} = \frac{p_i}{x_i} = \frac{p_i}{C_i} = H_{ij} \quad (3.6)$$

P:全圧[atm] p_i:成分 i の分圧[atm] y_i:成分 i の気相のモル分率[-]
 x_i:成分 i の液相のモル分率[-] C_i:成分 i の液濃度[mol/l]
 H_{ij}: Henry 定数[atm]or[atm/(mol/l)]

ここで HCFC22 の Henry 定数は当研究室の過去の実験値をもとに、Valentiner 式により決定した。

Valentiner によれば、気体の溶解度の温度による変化は、圧力一定のもとでは、次式で表されることを示している。

$$\ln x_1 = a + \frac{b}{T} + c \ln T \quad (3.7)$$

T: 温度[K]

ここで a, b, c は系の種類によって定められる定数である。

また同様にして、式(3-1)と式(3-2)より、Henry 定数の温度による変化は次式表される。

$$\ln H = a' + \frac{b'}{T} + c' \ln T \quad (3.8)$$

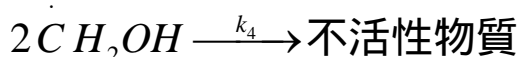
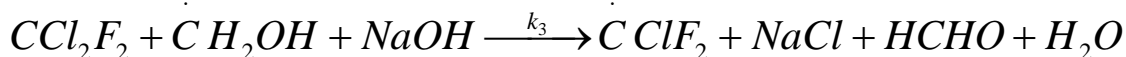
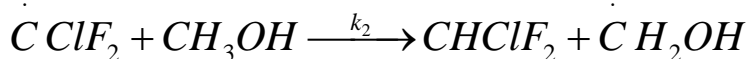
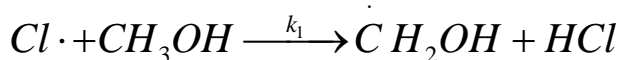
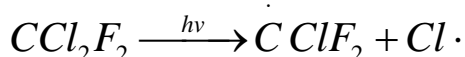
ただし、a', b', c' は系の種類によって定められる定数である。

Table.3.1 Valentiner coefficients

System	a'	b'	c'
CFC12-methanol	94.805	-5869.633	-12.501
HCFC22-methanol	33.367504	-3825.818549	-3.539452

6.2 初期反応機構の仮定

荒井・松井・森口・今村は、ハロゲン化アルキルを含むアルカリ性アルコール溶液に、紫外線を照射し脱塩素化する光化学的脱塩素反応について反応機構を提出している。この反応機構を CFC12 の光脱塩素反応に当てはめると以下のような連鎖反応になる。



連鎖はメタノールラジカル $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ によって進行し、停止過程は $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 同士の反応から成る。この反応機構を元に CFC12 の脱塩素反応速度式を求めると、まず連鎖長は十分に長いので、開始過程による CFC12 の消失速度は無視できる。したがって、

$$-\frac{d[\text{CCl}_2\text{F}_2]}{dt} = k_3[\text{CCl}_2\text{F}_2][\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}] \quad (6.6)$$

また、

$$\frac{d[\dot{\text{C}}\text{ClF}_2]}{dt} = \phi Q - k_2[\text{CH}_3\text{OH}][\dot{\text{C}}\text{ClF}_2] + k_3[\text{CCl}_2\text{F}_2][\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}] \quad (6.7)$$

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = \phi Q - k_1[\text{CH}_3\text{OH}][\text{Cl}\cdot] \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}]}{dt} &= k_1[\text{CH}_3\text{OH}][\text{Cl}\cdot] + k_2[\text{CH}_3\text{OH}][\dot{\text{C}}\text{ClF}_2] \\ &\quad - k_3[\text{CCl}_2\text{F}_2][\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}] - k_4[\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}]^2 \end{aligned} \quad (6.9)$$

ここで、 ϕ : (5.1)式での CFC12 に関する一次量子収量 (総括量子収量とは一般に異なる)、 Q : 光吸収速度、 k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 : (6.2), (6.3), (6.4), (6.5), (6.6)式の反応速度定数を示す。

反応中間体 $\text{CClF}_2, \text{Cl}\cdot, \text{CH}_2\text{OH}$ に定常状態法を適用し、
(6.7)式=(6.8)式=(6.9)式=0 と置くと

$$[\text{CH}_2\text{OH}] = \left(\frac{2\phi}{k_4} \right)^{1/2} Q^{1/2} \quad (6.10)$$

(6.10)式を(6.6)式に代入すると CFC12 の脱塩素反応速度として

$$-\frac{d[\text{CCl}_2\text{F}_2]}{dt} = k_3 \left(\frac{2\phi}{k_4} \right)^{1/2} Q^{1/2} [\text{CCl}_2\text{F}_2] \quad (6.11)$$

を得る事ができる。

6.2.1 総括量子収量

光エネルギーが吸収された結果光反応を生じ物質の消失あるいは生成が観察されたとき、光吸収と反応効果の間に成り立つ関係は、次式で定義される注目成分 J の総括量子収量 Φ_J を用いて表される。

$$\begin{aligned}\Phi_J &= \frac{\text{生成(あるいは消失)した成分Jの分子数}}{\text{吸収された光量子の数}} \\ &= \frac{\text{成分Jの反応速度}\Omega \quad [\text{mol/l}\cdot\text{min}]}{\text{光吸収速度}Q \quad [\text{molqu}/\text{l}\cdot\text{min}]}\end{aligned}$$

本実験では初期反応速度 - Q_{CFC12} は求めることができた。しかし、実験装置の性能上、UV Lamp から反応溶液に照射される光エネルギー等も正確に求めることが不可能のため、光吸収速度 Q_{CFC12} は求めることができなかった。そこでやむを得ず、UV Lamp から照射された光量子の全てを CFC12 が吸収し反応を開始するとして、総括量子収量 Φ_{CFC12} が取りうる最小の値を求めた。

・光吸収速度について

波長 253.7 [nm]における UV Lamp の平均入射光強度は 9.99×10^{-3} [W/cm²]である(測定装置は「4.4 平均光強度の影響」を参照)。UV Lamp を直径 4 [cm]、長さ 12 [cm]の筒とみなすと UV Lamp 全体から単位時間当たりに照射される光エネルギーは、

$$9.99 \times 10^{-3} \times 4 \times \pi \times 12 = 1.507 \text{ [W]}$$

よって 1 分間当たりの光量子の数は、

$$3.01 \times 10^{-5} \div 60 \times 253.7 \times 1.507 = 1.91 \times 10^{-4} \text{ [mol qu}/\text{min}]$$

これが 500 [ml]の反応溶液全てに吸収されるので、

$$1.91 \times 10^{-4} \div 0.5 = 3.82 \times 10^{-4} \text{ [mol qu}/\text{l min}]$$

これが、 Q_{CFC12} が取りうる最大の値である。

・反応速度について

上記の UV Lamp を用いた場合の初期反応速度 - CFC_{12} は「4.2 分圧の影響」より、 CFC_{12} の分圧が 3 [kPa]の場合には、

$$- \text{CFC}_{12} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ [mol/l min]}$$

よって反応初期(0 ~ 30 [min])における総括量子収量 $\Phi_{\text{CFC}_{12}}$ は、 CFC_{12} の分圧が 5 [kPa]の場合には、

$$\Phi_{\text{CFC}_{12}} = \frac{-\Omega_{\text{CFC}_{12}}}{Q_{\text{CFC}_{12}}} = \frac{2.2 \times 10^{-3} \cdot p}{3.82 \times 10^{-4}} = 5.1 \quad [\text{mol/molqu}]$$

先程も述べたとおり、ここで求めた総括量子収量とは UV Lamp から照射された光量子の全てを CFC_{12} が吸収し反応を開始するとして考えた最小の値である。実際は UV Lamp から反応溶液に照射される光エネルギー及びメタノールに溶解した CFC_{12} のモル吸光係数はかなり小さいものと考えられるため、実際の総括量子収量は少なくとも数十に達する。つまり、

$$\text{CFC}_{12} \quad 1$$

この結果は、 CFC_{12} の光脱塩素反応が連鎖反応であることを示唆している。

6.3 反応機構と実験結果の比較

本実験で用いた光反応装置は浸漬型回分式光反応装置であり、上式の光吸収速度 Q は Beer 則が成り立つと次式で表される。(Nishiumi,1972,1973)。

$$Q = \frac{2\pi R_1 L I_0}{V} \{1 - \exp(-\varepsilon [CFC12](R_2 - R_1))\}$$

ここで、 I_0 :浸漬されたランプ外側での反応槽入射光強度、 V :反応溶液体積、 R_1, R_2 :冷却管及び反応溶液半径、 L :反応容器の液深を示す。

ここで、メタノール溶液に溶解した CFC12 の光吸収が非常に小さいと考え Taylor 展開し、第 2 項まで取ると、次式となる。

$$-\frac{d[CFC12]}{dt} = -k_3 \left(\frac{4\pi L R_1 (R_2 - R_1) \varepsilon \phi}{V k_4} \right)^{1/2} I_0^{1/2} [CFC12]^{3/2} [NaOH]$$

仮定した反応機構から導いた上式と、実験結果から得られた式を比較すると、両式は一致していることがわかる。

第7章 結言

NaOH を溶解したメタノール溶液内で紫外線を用いて CFC12 の光分解反応を行い、分解する反応を行った。

その結果、以下のような知見を得た。

- (1) 反応速度は入射光強度の 1/2 乗に比例する。
- (2) 反応速度は CFC12 の分圧の 3/2 乗に比例する。
- (3) 反応速度は NaOH 濃度に比例する。
- (4) 反応は連鎖反応である。

これらの実験結果を説明する初期反応機構を提案し、光強度の 1/2 乗、CFC12 の分圧の 3/2 乗、NaOH の濃度に比例する式

$$-\Omega_{CFC12} = -\frac{d[CFC12]}{dt} \propto I_0^{1/2} [CFC12]^{3/2} [NaOH]$$

で表され、実験結果もほぼ説明できた。

参考文献

- 1) 日本化学会編, “ フロンの環境化学と対策技術[季刊 化学総説 No.11] ”, p.6, 13, 94-95, 学会出版センター, 1991.
- 2) 環境庁地球環境部編, “ 改訂 地球環境キーワード辞典 ”, p.51, 中央法規出版社, 1990.
- 3) 化学工業日報, 2001/1/24.
- 4) フロン対策委員会, “ 特定フロンの消費削減対策 ”, p.1-24, 社団法人 日本冷凍協会, 1991.
- 5) K.Tominaga, M.Karasawa, K.Suzuki, N.Ishikawa and M.Morita, “ フロン-世界の対応 技術の対応 ”, p.139, 日刊工業新聞社, 1989.
- 6) MOL 編集部, “ 地球環境問題と保全対策 ”, p.90, オーム社, 1989.
- 7) 西海英雄, 佐藤耕一, 化学工学会, “ 第 55 年会講演要旨集 ”, p.210, 1990.
- 8) 西海秀雄, 城塚正 共著, “ 反応工学演習[1]基礎と応用 ”, 昭晃堂.
- 9) 西海秀雄, 城塚正 共著, “ 反応工学演習[2]基礎と応用 ”, 昭晃堂.
- 10) 有賀久道, “ CFC115 の光分解と反応機構 ”, 平成 8 年度修士論文, 1996.
- 11) 大野賢宏, “ CFC12 の光分解 ”, 平成 12 年度修士論文, 2000.

謝辞

本研究を行うにあたり終始御指導してくださいました物質化学科 西海 英雄教授に、心より深く感謝いたします。

実験に御協力して下さった技術委託 須山右石氏に深く感謝いたします。また、数々の助言をくださった修士2年 天野文貴 氏、修士2年 矢野智裕 氏、修士1年 三枝悠 氏、修士1年 平嶋隆伯 氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、西海研究室の4年生の皆さんにも感謝し、厚く御礼を申し上げます。