

フロン代替物等の環境影響評価 - OHラジカルとの反応速度 -

Environmental assessment of CFC alternatives - Reaction rate constant against OH radicals -

フッ素系等温暖化物質対策テクノロジー研究センター
Research Center for Developing Fluorinated Greenhouse Gas Alternatives

概 要

地球環境保護のため、新規なフロン代替物を実用化するには温暖化係数(GWP)が小さいことが求められている。温暖化係数は、その化合物が大気中に存在する時間(大気寿命)と赤外域での吸収強度から推定することができる。ここで、大気中におけるフロン代替物の主要な分解経路はOHラジカルとの反応であることから、大気寿命はOHラジカルとの反応速度から推定できる。このため、新規なフロン代替物を実用化するにはOHラジカルとの反応速度の値を明らかにすることが不可欠となっている。我々は、種々の新規フロン代替物とOHラジカルとの反応速度の高精度な測定を行っており、ここではその一端を紹介する。

Abstract

GWP (global warming potential) of CFC (chlorofluorocarbon) alternatives is estimated from the atmospheric lifetime and the infrared absorption intensities. In general CFC alternatives are expected to be oxidized by OH radicals in the atmosphere. Therefore, study of the reactivity against OH radicals is indispensable for the evaluation of atmospheric lifetime of these molecules. We report the kinetic measurements for the reactions of OH radicals with CFC alternatives.

1 はじめに

フロン(CFC-12(CF₂Cl₂)等の特定フロン)等の化学物質は、冷媒、発泡剤、洗浄剤、半導体のエッチング剤、半導体CVDチャンバーのクリーニングガス等、わが国の多くの産業分野で重要な役割を果たしてきた。しかし、これらの化学物質は、大気中に放出されるとオゾン層の破壊や地球温暖化の原因となることが明らかになったことから、より地球環境に優しい代替物質の開発が必要になっている。

オゾン層の破壊は、成層圏に達したフロンが紫外線で分解して塩素原子(Cl)を放出し、放出された塩素原子がオゾンと反応することに起因する。このため、オゾン層を破壊しない代替物の条件としては塩素原子を含んでいないことが必要であり、HFC-134a(CH₂FCF₃)等のハイドロフルオロカーボン(HFC)類はこの条件に合致することから、既に代替物として実用化されている。しかしながら、これらの代替物も地球温暖化には影響を及ぼすことが知られており、

京都議定書では地球温暖化の度合いが大きい一部の化合物は削減の対象に指定されたことから、その代替技術の開発が急がれている。新規なフロン代替物としては種々の化合物が検討されているが、中でもエーテルの水素原子の一部をフッ素原子で置換したハイドロフルオロエーテル(HFE)類は代替物の有力な候補と考えられており、各用途で盛んに研究開発が行われている。

温暖化効果はその化合物が大気中に存在する時間(大気寿命)に大きく依存する。HFCやHFE等、水素原子を含んだ化合物や分子内に二重結合等を有する不飽和化合物の大気中における主要な分解経路は大気中に微量存在するOHラジカルとの反応であることから、大気寿命はOHラジカルとの反応速度から求めることができる。このため、新規な化合物を実用化するには、物性・毒性等のデータの他にOHラジカルとの反応速度の値も不可欠となっている。しかしながら、反応速度の測定値は、測定方法・測定条件等々

の影響を受け易く、文献等で報告された値の中には信頼性に疑問を抱かざるを得ない例も見受けられ、精度の高い値を得ることが重要となっている。

我々は、(財)地球環境産業技術研究機構等と共同で含フッ素エーテルを始めとする種々の新規フロン代替物とOHラジカルとの反応速度の高精度な測定を行っており、ここではその一端を紹介する。

2. OHラジカルとの反応速度の測定方法

反応速度の測定方法は、反応速度の絶対値を直接求める絶対法と、基準となる化合物に対する反応速度の比を求める相対法に大別できる。相対法で得た値から反応速度の絶対値を求めるためには、基準となる化合物の反応速度の絶対値が必要であることから、得られた値には相対法自身の誤差に加えて基準となる化合物の誤差も含まれるため、精度の点では絶対法が有利であるとされている。一方、絶対法では後述するように、試料中に反応性の高い不純物が含まれていると過大な測定値が得られるため、測定に際しては高純度の試料が必要となる。このように、各々の手法には一長一短があることから、信頼性の高い値を得るためには両者の手法を併用する必要がある。当センターでは、絶対法、相対法の両者の手法を用いてOHラジカルと種々のフロン代替物との反応速度の測定を行い、信頼性の高いデータを提供する予定であるが、ここでは絶対法による測定方法の概略と測定結果¹⁻⁴⁾の一例を紹介する。

絶対法では、OHラジカル生成法として、フラッシュフォトリシス法(FP法)、レーザーフォトリシス法(LP法)及び放電流通法(DF法)の3種類の異なる手法を交互に用い、各々の手法で得た値が誤差範囲程度で一致し測定値に予期せぬ誤差が含まれていないこと確認しながら測定を進めることで、信頼性の高い値を得るようにしている。図1にFP法の実験装置の概略図を示す。反応器はガラス製であり、分解光(パルスXeフラッシュランプ光)と励起光(レーザー誘起蛍光法(LIF法)の光源、約308nm)の入射用の窓、及びOHラジカルの蛍光を観測するための窓が相互に直角な方向に3組取り付けられている。反応器には、フロン代替物、水、及びキャリアーガスを数十～数百torr程度の圧力で連続的に流す。OHラジカルは、分解光で水を直接分解して生成し、反応によって変化したOHラジカルの濃度はLIF法で測定する。反応はOHラジカルの初濃度に対してフロン代替物の濃度が大過剰の擬一次反応条件下で行い、得られたOHラ

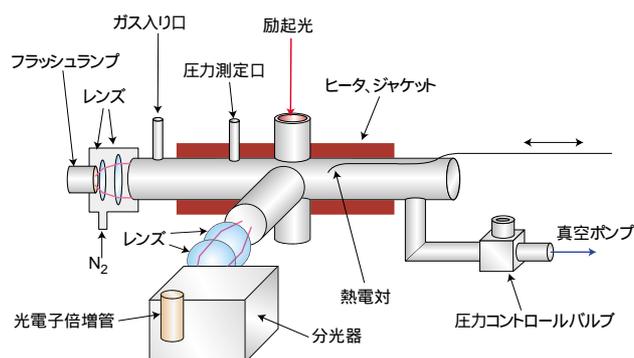


図1 フラッシュフォトリシス/レーザー誘起蛍光法反応器

ジカルの濃度変化から擬一次速度定数を求める。次いで、フロン代替物の濃度を種々変えて同様の測定を行い、擬一次速度定数とフロン代替物濃度の関係から反応速度の絶対値を求める。ここで、擬一次速度定数はOHラジカルの相対濃度の時間変化から求めるため、ラジカル濃度のキャリブレーションは不要である。従って、反応速度の測定値にはキャリブレーションに伴う誤差が含まれないことから、精度の高い値を得ることができる利点がある。

一方、絶対法ではOHラジカルの初濃度に対してフロン代替物の濃度が大過剰の条件下で反応を行うため、フロン代替物中に反応性の大きな不純物が含まれていると不純物との反応によってもOHラジカルの濃度が減少し、結果として過大な値が得られる場合がある。例えば、反応速度が3桁大きな不純物であれば0.1%含まれているだけで、主成分との反応によるOHラジカルの濃度減少と不純物との反応による濃度減少は同じになり、真の値に対して2倍の測定値が得られることになる。実際、過去に報告された測定値の中には不純物の影響を受けていると指摘された例も少なからず見受けられる。この点に関して、我々は入手した試料をガスクロで分取精製し、十分な純度の試料を用いて測定を進めている。これまでの測定では、精製することで数十%程度反応速度が低下する例³⁾もあり、測定方法・測定条件等と同様に、試料の純度に関しても細心の注意を払って測定を行っている。

3. 含フッ素エーテルとの反応速度と大気寿命

OHラジカルと含フッ素エーテルとの反応速度の測定結果の一例²⁾を図2に示す。表1には得られた反応のアレニウスパラメータと大気寿命の値を示す。測定は、250～430Kの温度域においてFP、LP、DF法を

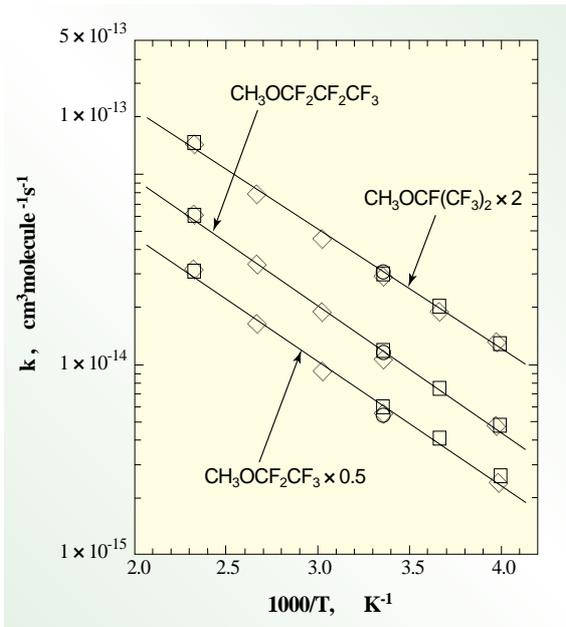


図2 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ とOHラジカルとの反応のアレニウスプロット (□), FP-LIF; (○), LP-LIF; (△), DF-LIF.

用いて行った。図から分かるように各々の手法で得た値は良好に一致し、各々の手法に特有の誤差は無視小であることが分かる。OHラジカルとの反応による大気寿命 (τ) は、大気平均温度 (277K) における1,1,1-トリクロロエタン (CCl_3CH_3 、以下MCと略す) の反応速度定数 ($k_{\text{MC},277\text{K}}$) とMCの大気寿命 (τ_{MC}) との比から、次式を用いて求めることができる。

$$\tau = k_{\text{MC},277\text{K}} / k_{277\text{K}} \cdot \tau_{\text{MC}}$$

ここで、 $k_{\text{MC},277\text{K}}$ は $6.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 τ_{MC} はMCの大気寿命 (5.4年) に海洋による寄与分 (85年) と成層圏による寄与分 (40年) を考慮すると6.6年である。表に示した3種類の含フッ素エーテルは、(財)地球環境産業技術研究機構が実用化に向けた試験を行っている化合物であるが、これら3種類の含フッ素エーテルの大気寿命は冷蔵庫等の冷媒として広く用いられているHFC-134aの大気寿命 (OHラジカルとの反応による大気寿命は約16年) の1/3以下であり、

表1 250-430Kの温度域におけるOHラジカルとフッ素エーテルとの反応アレニウスパラメータ²⁾

試料	$A \times 10^{12}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	E/R K	$k_{277\text{K}} \times 10^{15}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	大気寿命 年
$\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$	$1.90^{+1.90}_{-0.61}$	1510 ± 120	8.25	5.4
$\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$2.06^{+0.58}_{-0.45}$	1540 ± 80	7.96	5.5
$\text{CH}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$	$1.94^{+0.48}_{-0.38}$	1450 ± 70	10.5	4.2

$k = A \cdot \exp(-E/RT)$. 誤差範囲は95%信頼限界.

大気寿命の点では代替物として有望であることが分かる。

4 おわりに

新規なフロン代替物を実用化するには、代替物としての物性を満足する必要があると同時に、持続可能社会の構築のためには温暖化係数が小さく大気寿命が適度に短いことが求められている。温暖化係数を求めるためには大気寿命の値が必要であり、大気寿命はOHラジカルとの反応速度の値から求めることができる。このため、OHラジカルとの反応速度の値は新規化合物の実用化に際して不可欠であり、信頼性の高い値が必要となっている。しかしながら、反応速度の測定値は試料の純度、測定装置・測定条件等々に影響され易く、不確かな値が報告されている例も見受けられる。我々は、信頼性の高い値を得ることに細心の注意を払い、種々のフロン代替物とOHラジカルとの反応速度の測定を進めており、その結果が地球環境保護の一助となることを願っている。

また、平成13年4月からは産業技術総合研究所の中に新しくフッ素系等温暖化物質対策テクノロジー研究センターを設立し、本センターの中でこれらの研究を重点化して進めて行く。

<参考文献>

- 1) K. Tokuhashi, H. Nagai, A. Takahashi, M. Kaise, S. Kondo, A. Sekiya, M. Takahashi, Y. Gotoh and A. Suga: J.Phys.Chem.A 103, 2664 (1999)
- 2) K. Tokuhashi, A. Takahashi, M. Kaise, S. Kondo, A. Sekiya, S. Yamashita and H. Ito: Int.J.Chem.Kinet. 31, 846 (1999)
- 3) K. Tokuhashi, A. Takahashi, M. Kaise, S. Kondo, A. Sekiya, S. Yamashita and H. Ito: J.Phys.Chem.A 104, 1165 (2000)
- 4) K. Tokuhashi, A. Takahashi, M. Kaise, S. Kondo, A. Sekiya and E. Fujimoto: Chem.Phys.Lett. 325, 189 (2000)

徳橋 和明 (Kazuaki Tokuhashi)

e-mail:k.tokuhashi@aist.go.jp

関屋 章 (Akira Sekiya)

e-mail:akira-sekiya@aist.go.jp

フッ素系等温暖化物質対策テクノロジー研究センター (Research Center for Developing Fluorinated Greenhouse Gas Alternatives)