

## 代替フロン分解処理

今井 潤\*、小向隆志\*\*

代替フロンは、オゾン層を破壊しないが、地球温暖化係数が非常に高いため、使用量の削減が求められている。フロン回収破壊法が施行されたが、回収は十分に進んでいるとは言えない。簡便なフロン分解装置の開発の基礎研究として、摩擦化学反応による代替フロンの分解の実験を行った。アルミナについて条件依存性を測定したが、十分に反応が早い条件を見つけることができなかった。他の金属および金属酸化物を用いて摩擦反応を行った結果、アルミニウムが高い反応性を示すことがわかった。  
キーワード：代替フロン、摩擦反応、アルミナ、アルミニウム

## The decomposition of hydrofluorocarbon by tribochemical reaction

IMAI Jun and KOMUKAI Takashi

Hydrofluorocarbons (HFC) have no Ozone Depletion Potential (ODP) but very high Global Warming Potential (GWP). The reduction of the amount of use of HFC is suggested by the Kyoto Protocol. Furon-kaisyuu-hakai-hou was carried into effect, but the amount of recover was not sufficient. The fundamental experiment of the tribochemical reaction between HFC's and metals and metal oxides were carried out for the development of simple HFC decomposition machine. The reaction of HFC-134a and alumina was analysed under various experimental conditions, but the reactivity was not sufficiently high. Aluminum showed relatively high activity for the decomposition of HFC-134a.

**key words : hydrofluorocarbon, tribochemical reaction, alumina, aluminum**

### 1 緒 言

代替フロンとは、オゾン層を破壊する塩素を含む(HCFC類)と塩素を含まない(HFC類)の2種類のフロンの総称である。塩素を含み、特にオゾン層破壊係数の高い特定フロンについては、すでに使用が禁止されており、塩素を含む代替フロンについては、2020年までには、先進国では全廃が予定されている。近年フロンガスによる地球温暖化への影響が懸念され始めている。オゾン層を破壊しないHFC類も、1997年の地球温暖化防止会議京都議定書において、排出削減対象物質にあげられている。昨年、家電リサイクル法の施行および2004年に予定されている自動車リサイクル法の施行により、エアコンなどの冷媒に使用されている代替フロンが大気中に放出されるのを防ぐため、昨年6月フロン回収破壊法が制定された。これによりフロン類を大気中に放出する事が禁じられ、回収が進められる。しかし回収されたものは、不純物が含まれる場合が多いため、分解されることになる。フロンは、非常に安定な物質であるため、燃焼するためには、非常に高温の焼却炉が必要であり、また排ガス中に腐食性の高い、フッ化水素や塩化水素が発生することが問題となってきた。フロンの分解の研究は、NEDOをはじめ様々な機関で、廃棄物混焼法、セメントキルン法、高温水蒸気法、プラズマ分解法、触媒分解法、紫外線分解法、リアクタークラッキング法などの研究が進められている。<sup>1,2)</sup>いずれの場合にも問題点があり最善の方法とはいえない。また設備が大規模になり、分解施設の数に限られるため、実際に運び込まれるフロンの量はまだまだ多くはない。フロン類の大気開放を防ぐには、貯蔵回収による

のではなく、フロンを抜き取ったその場で分解するのが最善の方法であると考えられる。

本研究では、既往の研究とは異なる摩擦化学反応を利用して、代替フロンの分解の実験を行い、小型フロン分解装置の開発の可能性について検討した。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料

代替フロンとしては、自動車エアコンの冷媒として主に使われているHFC-134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ )を用いた。摩擦材としては、Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ (ルチル、アナターゼ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{ZrO}_2$ , Sn, Wの粉末を用いた。110℃乾燥機中で1時間加熱前処理後、デシケータ中で放冷し、実験に使用した。

#### 2-2 実験装置

図1に示すガラス製真空ラインを作成した。摩擦材を1g導入した後、ロータリーポンプで真空排気した。その後HFC-134aを導入し、室温でガラスコート攪拌子とスターラーで攪拌し(荷重約10g)摩擦実験を行った。摩擦実験後の試料の表面をXPS(ULVAC-PHI ESCA5600)、気相成分の変化を赤外分光光度計(JASCO, FT/IR8900)で分析した。

#### 2-3 分析

試料は、インジウムに埋め込み、XPSスペクトルを測定した。帯電を防ぎ、分解能の良いスペクトルを得るために単色光化AlK $\alpha$ 線源を使用した。得られたスペクトルより元素の組成比を

\* 化学部(現在 岩手大学地域共同研究センター)

\*\* 化学部

計算し、摩擦材の金属元素に対するフッ素の割合を計算し、フロン分解の指標とした。

一方、実験終了後の気体を赤外分光光度計で測定したが、分解生成物に由来すると思われるスペクトルは得られなかった。

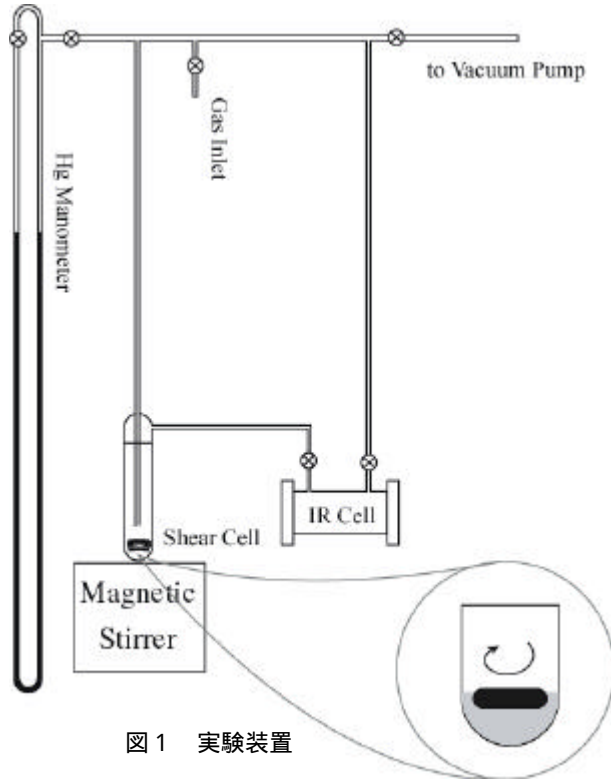


図1 実験装置

### 3 実験結果および考察

#### 3-1 アルミナ上での摩擦反応

既往の研究により<sup>3-5)</sup>、摩擦条件下でHFC-134aと反応性が高いアルミナで最初に実験をおこなった。

真空ライン中に前処理したアルミナを入れ、HFC-134a 90kPa、攪拌子回転数 400rpm で60分間摩擦をおこなった。図2に摩擦前後のアルミナのXPSワイドスキャンスペクトルを示した。

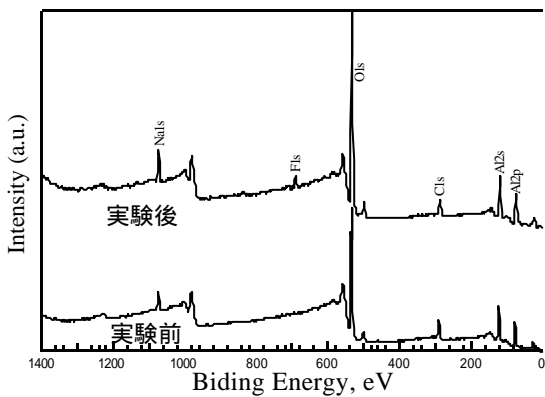


図2 XPSワイドスキャンスペクトル  
HFC-134a 90kPa, 回転数 400rpm, 摩擦時間 60分

摩擦前には、炭素、酸素、アルミおよび不純物のナトリウムの

ピークのみ確認できるが、摩擦後にはこれらのピークに加えて、フッ素のピークが確認できる。摩擦をせずに、HFC-134aを導入のみの場合の試料からは、フッ素のピークは確認できないことから、このフッ素は、摩擦によりアルミナとHFC-134aが反応し導入されたものであることが確認された。図3, 4に摩擦前後のフッ素および炭素のXPSナロースペクトルを示した。摩擦後

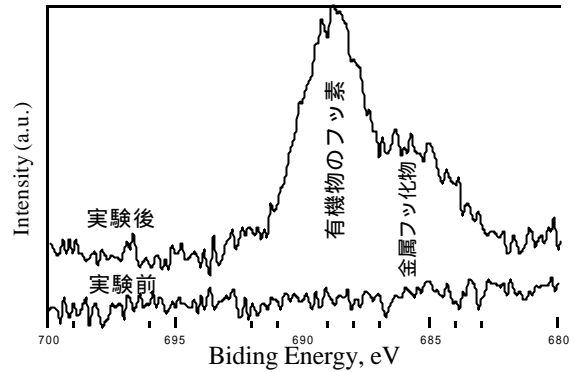


図3 F1s XPS スペクトル

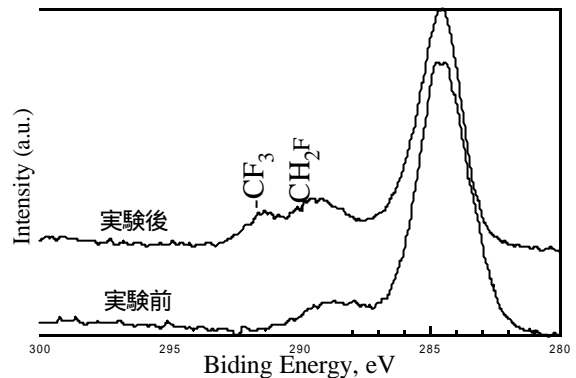


図4 C1s XPS スペクトル

のフッ素のピークは、1つではなく2つのピークが重なっていることがわかった。ピーク分離した結果、有機物のフッ素に由来するピーク(689eV)と金属フッ化物に由来するピーク(686eV)に帰属することができた。図4の摩擦後の炭素のXPSピークには292eV付近にピークがみられる。これは、CF<sub>3</sub>の炭素に由来するピークである。フッ素を含む有機物が表面に存在することが確認された。また金属フッ化物の金属はアルミニウムであり、表面にフッ化アルミニウムが生成していることが、アルミニウム(Al2p)のXPSスペクトルからも確認された。

#### 3-2 フロン分解反応の条件依存性

##### 3-2-1 摩擦時間依存性

図5にHFC-134aとアルミナの反応の摩擦時間依存性の結果を示した。有機物由来のフッ素も、金属フッ化物のフッ素も摩擦時間の増加とともに直線的に増加しており、60分の摩擦では、アルミナが十分にあるために、直線的に反応が進行していることがわかった。

##### 3-2-2 摩擦回転数依存性

図6に摩擦回転数（摩擦速度）を変化させたときのフッ素量の変化を示した。有機物由来のフッ素および金属フッ化物のフッ素ともに回転数の増加につれ、増加する結果となった。しかし400rpm程度までの回転数の上昇は効果が大きいが、それ以上、回転数を増加させても、あまり大きな反応性の向上はみられなかった。

3-2-3 導入圧力依存性

図7にフッ素量の圧力依存性を示した。圧力増加に伴い、有機物由来のフッ素および金属フッ化物のフッ素も増加する結果となった。圧力を増加させても、著しく反応性を向上させることはできなかった。また有機系のフッ素と金属フッ化物の生成割合もどの様な条件でもあまり変化がなかった。

以上の結果、いずれの場合においても、実用化するには反応性が低すぎる。このため、アルミナ以外の摩擦材について検討した。

3-3 摩擦材の種類による摩擦反応の変化

摩擦材を変えた場合の表面のフッ素量を図8に示した。試みた試料のなかでは、アルミニウム粉末のみがHFC-134aと反応した。アルミナを摩擦した場合よりも反応性が高くなった。また反応生成物も、アルミナを摩擦した場合には、有機物のフッ素の割合が多かったが、アルミニウムを摩擦した場合には、フッ化アルミニウムの方が多く生成した。

4 結 言

新しい代替フロン分解方法について検討するために、アルミナを初めとして、10種類の金属及び金属酸化物を用いて、摩擦化学反応実験をおこなった。アルミナとの反応について、摩擦反応条件を詳しく検討したが、反応性は高くないことがわかった。他の摩擦材を検討した結果、アルミニウムが比較的高い反応性を示すことが分かった。今後は、アルミニウムの摩擦反応によるフロンの分解について、摩擦条件や温度条件を変えて検討する予定である。

文 献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 HP (<http://www.nedo.go.jp/>)
- 2) 特許庁 HP 代替フロン・フロン無害化技術 (<http://www.jpo.go.jp>)
- 3) P-H. Cong, N. Kashihara, J. Imai, and S. Mori, Wear Vol. 247, No. 2, pp. 202-207, 2001
- 4) P. Cong, J. Imai and S. Mori, Wear, Vol. 249, pp. 143-149, 2001
- 5) J. Imai, W. Shimamoto and S. Mori, Wear, to be submitted.

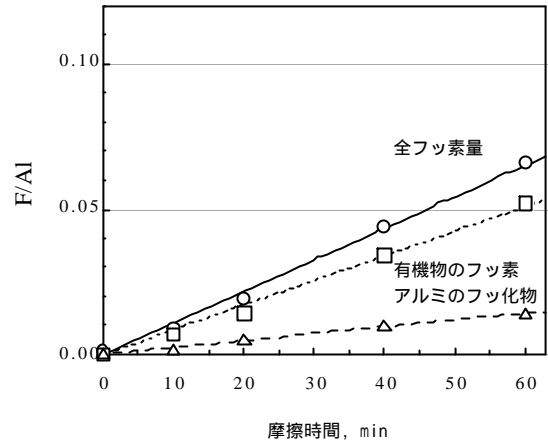


図5 摩擦時間依存性  
HFC-134a 90kPa, 回転数 400rpm

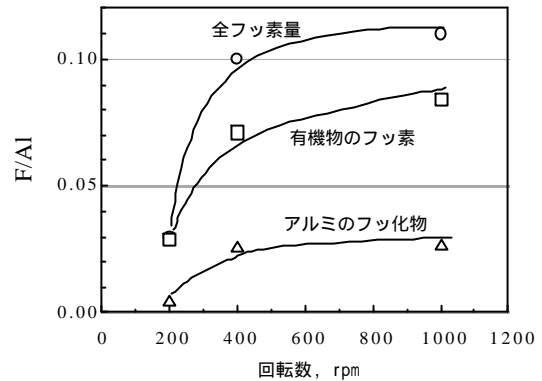


図6 回転数依存  
HFC-134a 90kPa, 摩擦時間 60分

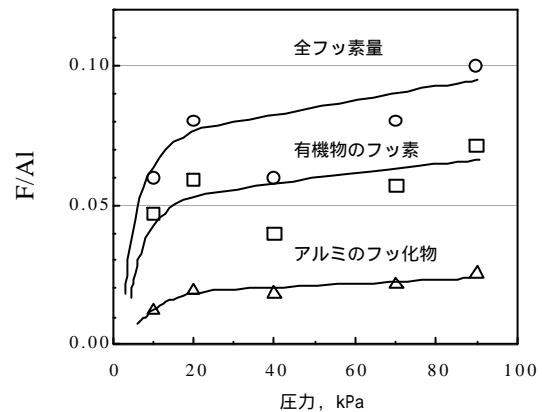


図7 圧力依存性  
回転数 400rpm, 摩擦時間 60分

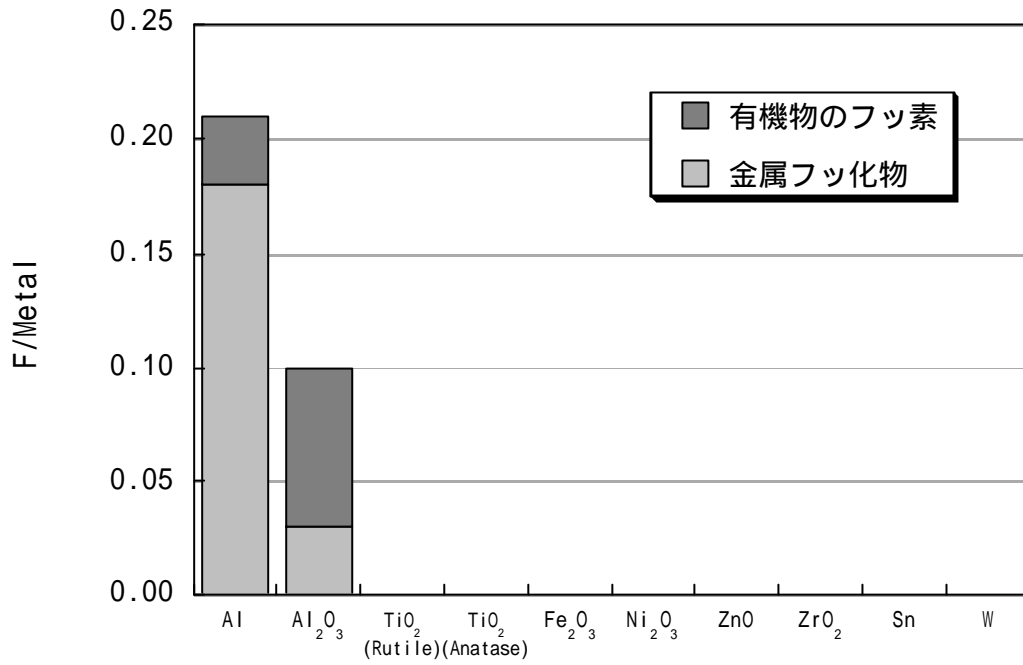


図8 各種金属および金属酸化物上での反応性  
HFC-134a 90kPa, 回転数 400rpm, 摩擦時間 60分