

3. 解 説

フロン問題の現状と今後の対応

昭和電工(株) 高 市 侃

1. は じ め に

成層圏、すなわち地表からの高度20～50Kmの領域には、オゾン(O₃)の濃度の高い層が存在する。このオゾン層は太陽からの光のうち、生物に有害な強いエネルギーをもった紫外線を吸収し、地表へ到達させない働きをしている。

1974年に米国のカリフォルニア大学のRoland教授とMolina教授によって、フロンガスによるオゾン層破壊の仮説が発表された。

フロンガスは安定なため対流圏では分解しないで、拡散により成層圏に到達する。そこで強い太陽光線の照射により分解し、塩素原子を遊離する。この塩素原子はオゾンと連鎖反応を起してオゾン層を破壊し、地表に到達する有害な紫外線の量が増加する。

そして有害な紫外線量の増加により、皮膚ガンの発生が増加するという仮説である。

研究の進展により、オゾン層における化学反応は非常に複雑であり、オゾンの生成、消滅にも多くの要因が関与していることが判明してきた。現在はオゾン層において、40種類の化学物質による150種類の反応があり、1日当りのオゾンの生成・分解は3億トンと言われている。

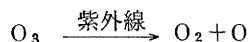
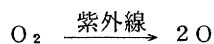
そのオゾンの生成・消滅のバランスに対して、フロンガスの影響は無視できないとの見方が強くなり、1987年9月にUNEP(国連環境計画)はモントリオール外交会議で「オゾン層を減少させる物質に関するモントリオール議定書」を採択した。

そして日本国内でもこの議定書に沿って、フロン等の規制を円滑にするための体制の整備が進められ、1988年5月20日に「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」が施行された。

2. フロンガスによるオゾン層破壊のメカニズム

大気中に存在するオゾン(O₃)はその90～95%が成層圏にあって次式で示される光化学反応によって動的バランスを保っている。

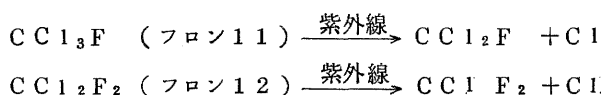
1) 成層圏における紫外線によるオゾンの生成と消滅



成層圏において酸素分子は、太陽からの強力な紫外線により解離して酸素原子になる。この酸素原子は他の酸素分子と反応してオゾンを生ずる。次にこのオゾンは紫外線により酸素分子と酸素原子に解離する。

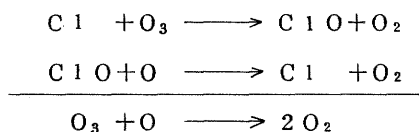
この動的バランスにより成層圏には常に一定量のオゾンが存在し、生物に有害な紫外線（波長280～320 nmのUV-B）を吸収することにより、地表への照射を防ぐシールドの作用をしている。

2) フロンガスの光分解による塩素原子の遊離



フロンガスは安定なため対流圏ではほとんど分解せず、拡散により成層圏に到達して強力な紫外線により分解して塩素原子を遊離する。

3) 塩素原子によるオゾンの分解



遊離された塩素原子はオゾンと反応し、オゾンを酸素分子に変える。そして塩素原子は消費されることなく触媒作用を繰返すので、理論的には1個の塩素原子で無限のオゾンを分解することが可能である。

成層圏の化学反応はこの他にも、共存するCO₂、CH₄等の炭素化合物、N₂O等の窒素化合物、水、塩化水素等の極めて複雑な多数の反応があり、コンピュータにより処理されている。

3. フロンの種類とオゾン破壊能

フロンがオゾン層を破壊するとの仮説は、成層圏で放出された塩素または臭素原子が原因であって、フッ素は無関係である。またフロンを分解し易くして、対流圏で分解するようにすれば分解生成物の塩素や臭素は雨により吸収されて地表に戻ってくるので、成層圏に到達しオゾン層を破壊することはなくなる。

対流圏で分解するためには、フロンの分子中に水素原子を入れればよい。フロンは分子中に水素が存在すると、他の電子吸引性の強いハロゲン原子のために電子が吸引され水素原子が脱離しやすくなり、フロン分子の分解が容易になる。このようにして分子内に水素を入れることによりフロンはライフタイムが短くなり、対流圏で分解してしまって成層圏には到達しなくなる。

このような分子設計により、オゾン層破壊の可能性のあるフロンすなわちクロロフルオロカーボン(CFC)の代替物として、オゾン層破壊の可能性のないハイドロフルオロカーボン(HFC)および可能性の少ないハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)が検討された。

そして物性および毒性テストの結果をふまえてHFC134a (CF₃CH₂F)とHCFC123 (CF₃CHCl₂)がそれぞれフロン12およびフロン11の最も有望な代替品としてあげられている。

HCFC123は沸点27.1℃の液体で、エアゾールの噴射剤、プラスチックの発泡剤、ターボ冷凍機の冷媒等の分野でフロン11の代替品としての使用が可能である。

HFC134aは沸点が-26.3℃の気体で、エアゾールの噴射剤および家庭用冷蔵庫やカーエアコン用の冷媒として、フロン12の代替品として有望である。

この他には硬質ポリウレタンの発泡用にHCFC141b (CH₃CCl₂F)がフロン11の代替品

表2 各種フロンのライフタイムとオゾン破壊能

名 称	化 学 式	沸点(℃)	ライフタイム(年)	オゾン破壊能
フロン 11	CClF ₃	23.8	65	1.0
フロン 12	CCl ₂ F ₂	-29.8	130	1.0
フロン 22	CHClF ₂	-40.8	20	0.05
フロン 113	CCl ₂ FCClF ₂	47.6	90	0.8
フロン 114	CClF ₂ CClF ₂	3.6	180	1.0
フロン 115	CClF ₂ CF ₃	-38.7	380	0.6
フロン 123	CHCl ₂ CF ₃	27.1	2	<0.05
フロン132b	CH ₂ CClCClF ₂	46.8	5	<0.05
フロン134a	CH ₂ FCF ₃	-26.3	10	0
フロン141b	CH ₃ CCl ₂ F	32	32	<0.05
ハロン1211	CBrClF ₂	3.9	25	3
ハロン1301	CBrF ₃	57.8	110	10
四 塩 化 炭 素	CCl ₄	76.8	50	1.0
塩 化 メ チ レ ン	CH ₂ Cl ₂	39.8		0.1
1,1,1-トリ クロロエタン	CH ₃ CCl ₃	74.0	7	0.1

* フロン11を1.0とした場合の比較

として検討されているが、日本で使用量の多いフロン113の代替品は現時点では見付かっている。

表1に各種フロンの沸点、ライフタイムおよびオゾン破壊能を示す。

4. フロンガス規制

1985年3月にUNEPで「オゾン層の保護に関するウィーン条約」が採択された。そしてこの条約に基づいて、1987年9月に「オゾン層を減少させる物質に関するモントリオール議定書」が採択され具体化された。

この議定書によって、日本国内でのフロン等の規制を円滑にするために体制の整備が進められ、19

88年5月20日に「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」が施行された。

表2にモントリオール議定書に定められた主な規制内容を示す。

表2 モントリオール議定書によるフロンガス規制内容

対象物質	規制開始日時	年間消費量	年間生産量	用途
フロン (11, 12, 113 114, 115)	1989年7月1日	100%以下	110%以下	エアゾール,
	1993年7月1日	80%以下	90%以下	冷媒, 発泡剤,
	1998年7月1日	50%以下	65%以下	洗浄溶剤
ハロン (1211, 1301, 2402)	1992年1月1日	100%以下	110%以下	消火剤

注1. 1986年の量を基準とする。

2. 消費量=生産量+輸入量-輸出量

3. 生産量=実際の生産量-破壊量

4. フロン年度 7月1日～6月30日

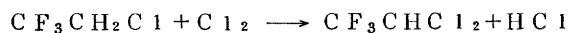
5. ハロン年度 1月1日～12月31日

5. フロン代替品の製造方法

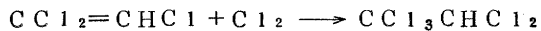
モントリオール議定書の規制対象のフロン11, フロン12の有力代替品候補である, HCFC123およびHFC134aの製造法は, 次の様な種々の方法が報告されている。

1) HCFC123の製造方法

① トリクロロエチレン法I



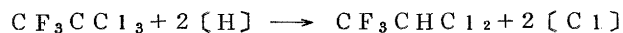
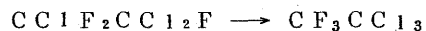
② トリクロロエチレン法II



③ パークロロエチレン法



④ フロン113法



これらの製造法において, 原料のコストおよび安定供給を考慮するとトリクロロエチレンまたはパー

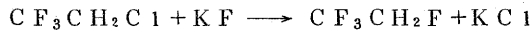
クロロエチレンを原料とする①②③等の方法が有利である。

2) HFC 134aの製造方法

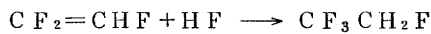
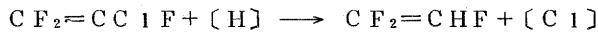
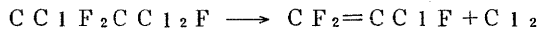
① トリクロロエチレン法Ⅰ



② トリクロロエチレン法Ⅱ



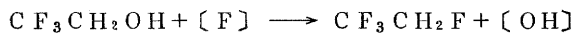
③ フロン113法



④ フロン114法



⑤ トリフルオロエタノール法



これらの製法の中では、原料面からみて安価なトリクロロエチレンとフッ酸を使用する①の製法が最も有利である。この方法の問題点は、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ のフッ素化の工程で $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ と HCl の逆反応が存在し、しかも逆反応の方が速く平衡が左にかたよっている点にある。

このため収率は最大で約30%にすぎない。また通常のフッ素化反応と較べて触媒の寿命が極めて短い。

フロンガスの製造は通常、クロロカーボンの塩素をフッ酸を用いて、触媒の存在下でフッ素化するスワルツ法で行はれる。

この工業プロセスには、原料を液体のままですべて反応を行はせる液相法と、原料をガス化し反応を行はせる気相法の2つのプロセスがある。フッ素化の困難な高次のフッ素化合物を製造する場合は、通常気相法が採用されている。

これらの反応には触媒が必須であり、液相法ではアンチモン系触媒が、また気相法ではクロム、鉄、アルミ等またはこれらの混合系の触媒が使用される。

6. 代替フロンの毒性テスト

世界の主要なフロンガスメーカー14社による代替フロンの共同安全性試験(PAFT Programme

for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing)が現在進行している。

H C F C 1 2 3 および H F C 1 3 4 a の 2 種類 の 代 替 フ ロ ン に つ い て ， 計 約 1 0 億 円 の 費 用 を か け て ， 急 性 毒 性 ， 亜 急 性 毒 性 ， 慢 性 毒 性 (2 年 間) そ の 他 を 実 施 す る 予 定 で あ る 。

こ れ だ け の 毒 性 試 験 を す る に は サ ン プ ル と し て 各 フ ロ ン が 7 0 ~ 1 0 0 ト ン 必 要 で あ り ， 試 験 期 間 も 5 ~ 6 年 か か る と さ れ て い る 。

代 替 フ ロ ン が 実 用 化 さ れ る た め に は 早 急 に 毒 性 テ ス ト の 結 論 を だ す 必 要 が あ り ， 関 係 会 社 は そ の た め に サ ン プ ル の 提 供 等 を 含 め て で き る だ け の 努 力 を し て い る 。

毒 性 試 験 の 報 告 は ， こ れ ま で に 米 国 の デ ュ ポ ン 社 ， ア ラ イ ド シ ン グ ナ ル 社 お よ び 英 国 の I C I 社 か ら そ れ ぞ れ な さ れ て い る 。

そ れ に よ れ ば H C F C 1 2 3 の 毒 性 は ， L C 5 0 は ラ ッ ト ， 4 時 間 吸 入 で 35,000 ppm ， 亜 急 性 毒 性 は ラ ッ ト の 9 0 日 間 吸 入 で 500 ppm で 影 響 な し と 報 告 さ れ て お り ， 暫 定 許 容 濃 度 は 100 ppm と さ れ て い る 。

ま た H F C 1 3 4 a の 毒 性 は ， L C 5 0 は ラ ッ ト の 4 時 間 吸 入 で 500,000 ppm ， 亜 急 性 毒 性 は ラ ッ ト の 2 8 日 間 吸 入 で 10,000 ppm で 影 響 な し と 報 告 さ れ て お り ， 暫 定 許 容 濃 度 は 1,000 ppm と さ れ て い る 。

7. 代 替 フ ロ ン の 物 性 試 験

代 替 フ ロ ン が 実 用 化 さ れ る た め に は ， そ の 基 本 物 性 の 正 確 か つ 詳 細 な デ ー タ が 必 要 と さ れ る 。

こ れ に つ い て は 現 在 国 の 予 算 で ， フ ロ ン 類 の 物 性 測 定 に 経 験 の あ る 国 内 の 各 大 学 に 依 頼 し て い る 。

こ の 研 究 計 画 と そ の 内 容 お よ び テ ス ト 条 件 を 表 3 ， 表 4 に 示 す 。

表 3 フ ロ ン 代 替 物 質 の 研 究 開 発 計 画

研 究 項 目	6 3 年 度	6 4 年 度	6 5 年 度	6 6 年 度	6 7 年 度
1. フ ロ ン 代 替 物 質 の 諸 特 性 研 究					
1-1 基 本 物 性 評 価 研 究	(イ) P-V-T 関 係 測 定 試 験 (ロ) 臨 界 温 度 測 定 試 験 (ハ) 表 面 張 力 測 定 試 験 (ニ) 粘 度 測 定 試 験	(イ) P-V-T 関 係 測 定 試 験 (ロ) 臨 界 温 度 測 定 試 験 (ハ) 表 面 張 力 測 定 試 験 (ニ) 粘 度 測 定 試 験			
1-2 応 用 物 性 評 価 研 究		(イ) 化 学 安 定 性 (ロ) 熱 安 定 性 (ハ) 電 気 的 特 性	(イ) 燃 焼 性 (ロ) 溶 解 度 (ハ) K B 値	(イ) 耐 材 料 性 (ロ) 透 過 性 (ハ) 熱 電 導 率	
1-3 安 全 性 評 価 研 究		(イ) 急 性 毒 性 試 験 等	(イ) 急 性 毒 性 試 験 等	(イ) 急 性 毒 性 試 験 等	(イ) 急 性 毒 性 試 験 等

表4. 代替フロン物性試験参考資料テスト条件など

日本フロンガス協会

研究項目	温度範囲 (°C)		圧力範囲 (Kg/cm ²)		備考
	R-123	R-134a	R-123	R-134a	
1-1 基本物性 評価研究					
(イ) P-V-T関係	20~200	bp~200	40迄	40迄	
(ロ) 臨界温度	—	—	—	—	
(ハ) 表面張力	} 0~110	} bp~90	} 大気圧&飽和圧力 *	} 同左	*但しR-123につ いては0°C-bpは 飽和圧力
(ニ) 粘度					
(ホ) 熱伝導率					
1-2 応用物性 評価研究					
(イ) 化学安定性 (熱安定性)	} 125~200	} 同左	} 常温で封管長の 約1/2の液が存在 することが前提	} 同左	
(ロ) 電気的特性					
(ハ) 燃焼性	20~200 標準試験法による	同左	飽和圧力迄	同左	
(ニ) 溶解度 (KB値)	0~110	bp~90	飽和圧力迄	同左	} to water, 水のフロン への溶解度, スニソ3GS etc
(ホ) 耐材料性	20	—	飽和圧力迄	—	
(ロ) 透過性	0~150	bp~90	} 飽和圧力迄	同左	} 金属, 樹脂, ゴム, パッキン, 絶縁材
	0~150	bp~90			

8. お わ り に

フロンのおゾン破壊説はまだ仮説の段階であり、成層圏のおゾン濃度の測定等種々努力されてはいるが、まだ完全には証明されていない。

成層圏の化学反応は複雑であり、40種類の化学物質による約150種類の反応があり、1日の時刻、緯度、季節等によってもそれぞれ約25%変動し、高度によっても大きく変動する。

また火山の爆発や太陽の黒点周期によっても変動する等種々の変動要因があり、実測データによる証明は困難を極める。

これまでも検討結果が発表されるたびに、その数値は大きく変動しており、除々に精度は上昇しているがこの仮説についてはまだ問題点が多い。

しかし地球は有限であり、そこに完全に無害が証明されていない非常に安定で寿命の長い物質を無制限に大気中に放出するのはやはり問題である。

現在はおゾン問題が騒がれているが、その他に、炭酸ガスとフロンガス等による温室効果による地球の温暖化が問題になりつつある。

更に将来には現在予想もされないことが起るかも知れない。

このような観点から、大気中に蓄積しない、寿命の短いフロンの開発は大きな意味がある。フロンが我々の文化生活に必須な物質である以上その機能面を受継ぎ、有害となり得るその他の特性をもたないフロンの開発は重要である。

ただフロンは冷媒として使用した場合は10年以上の安定性を要求されている。これから開発される代替フロンは、冷凍サイクルの中では10年以上の安定性もち、大気中に放出された場合は10年以下で分解しなければならない。

このような特性をもった代替フロンの開発は、毒性テストも含めて多額の開発費用と長期の開発期間を必要とする。

しかしすでに規制のスケジュールは決定しているのだから、大至急その開発を完成させる必要がある。