環境保全のための難分解性ハロゲン化合物の省エネルギー触媒分解装置の開発

佐藤　壱・谷口秀樹・滝田祐作*・石原達己*・西口宏泰*
工業化学部・*大分大学

Development of practical scale plant for catalyticdecomposition of halogen-containing compounds

Atsushi SATO・HIdeki TANIGUTI・Yuusaku TAKITA*・Tatsumi ISIHARA*・Yasuhiro NISIGUTI*
Industrial Chemical Division・*Oita University

要旨

難処理環境汚染物質には分子自体が非常に安定で分解しにくいものと，環境問題に特有な非常に濃度が低い化合物を高い転化率で分解する場合の困難さがある．一般的に前者は高いエネルギーを供給すると分解することが出来る．環境問題を考えるときには後者を指すことが多い．NOx, SOx を初め，地球温暖化の原因物質であるメタンなどの場合がその例である．本稿では特にハロゲン元素を含む化合物の分解触媒について紹介する．

フロンを初めとするハロゲン化合物はオゾン層を破壊するばかりでなく，温暖化効果も大きいので安全，安価な分解法が待望されていた．触媒法は400℃程度の穏和な条件で水蒸気によって分解することが出来るので，ダイオキシンを生成することがなく，安全で省エネルギー，インテリジェントな分解法である．しかし，これまではフロン類を分解すると生成するフッ化水素のために，触媒物質が変質し長時間使うことが出来なかった．我々はリン酸アルミニウム($AlPO_4$ 窯業原料で極めて安価)が350～450℃の温和な反応条件下で，自動車用エアコンの触媒として使用されてきたフロン12(C-1.H+1.F)をほぼ100%の選択率でCO_2へ分解出来，しかも寿命が極めて長いことを見いだした．本研究はこれを実用化するため大型の反応装置を作成し，スケールアップに伴う諸問題の解決を目的とした．

1．　はじめに

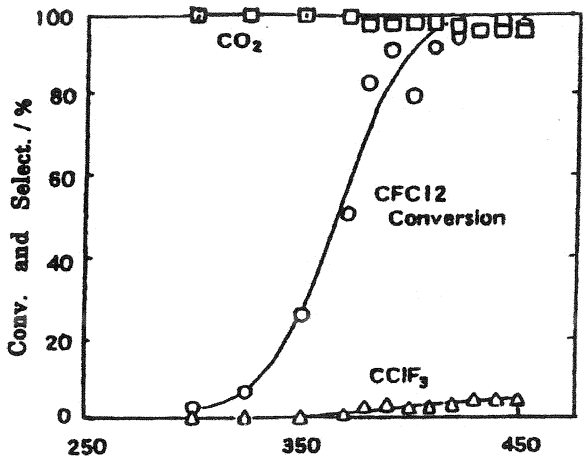
フロンの分解法については種々の方法が提案されている．表1に分解法の例を示した．熱分解法は火炎中にフロンを少量ずつ吹き込み高温で熱分解する方法である．この方法は燃料に何を使用するかにもよるが，完全に分解しなかった化合物があると排ガスが300から470℃付近に冷却されたときに猛毒のダイオキシンを生成すると言われている．また分解によって生成するフッ化水素によってケイ酸塩の炉材が消耗するため厚い炉材に変えることが必要といわれている．セメントキルン法はセメント製造用のロータリーキルンにフロンを導入する方法で，フロンは分解されてハロゲン化カルシウムとなってセメントの中に入ってしまうので安全であるが，セメントに塩素が入ると固化速度に影響を与えるとともに，鉄筋を腐食するので鉄筋コンクリートには使用できず，処理できる塩素量には制限がある．プラズマ分解法は1万度のプラズマでフロンを加水分解しアルカリでハロゲンを回収するものであるが，分解装置の建設費が非常に高い．紫外線，放射線，超音波で分解する方法は操作が危険であったり，分解効率が問題である．水熱分解法，超臨界水法は高い温度と圧力でフロンを加水分解する方法であり，実用には装置的な問題がある．さらにナトリウムナフタレニドという化合物とフロンを反応させる方法があるが，取り扱いの難しい試薬を扱うことになり現実的な大量の分解法とはなりえない．触媒による分解法は触媒上にフロンと酸素または水蒸気，またはフロンと両者を通じて分解する方法で，比較的低温度で行うことができる，大量処理が可能であるという特長を有しているが，これまでは反応活性と触媒寿命の点で実用可能なものが無かったが，最近，充分な活性と充分な耐久性を備えた触媒が見出され，実用が可能と見られている．

2．　実験及び結果

2.1　$AlPO_4$触媒によるフロンの分解

フロンの加水分解反応では，副生するフッ化水素の触媒をフッ化し活性低下させるので[酸化物＋HF→フッ化物＋H_2O]の反応の生成自由エネルギー変化を計算しフッ化しにくいものとして$AlPO_4$を選択した．その$AlPO_4$上でのCCl_2F_2の反応結果をFig.1に示す．

反応は300℃で開始し400℃でほぼ100%となっている．高温部で数%の$CClF_3$の副生が見られるが原料ガスの濃度が1.43%と高いためである．この様に非常に穏和な条件下でフロン12を分解することが出来た．



$AlPO_4$上でのCCl_2F_2の分解反応
触媒4.50g, CFC 1.43mol%, O_2 9.3%, H_2O 54.0%, N_2 balance, 35.0 cm^3/min

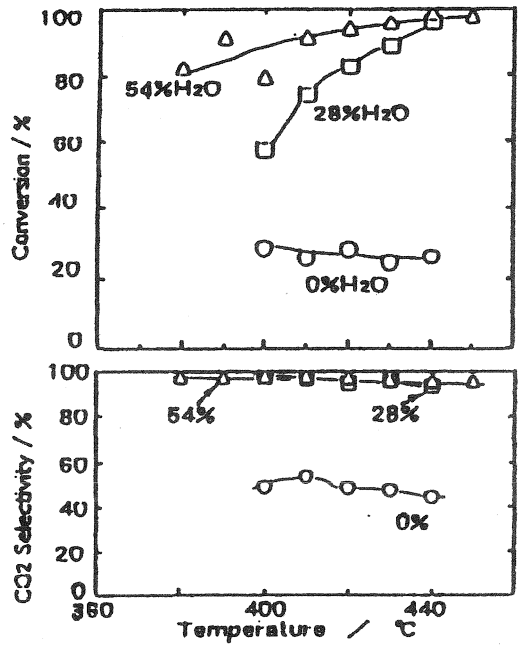
Fig.1　フロン12の分解

2.2　触媒調整方法

金属硝酸塩に85%リン酸を加え10%アンモニア水を滴下しHp4.5に調整し沈殿を生成する.
室温で17時間熟成，水で3回洗浄し120℃で20時間乾燥する．それをペレット化し1000℃で焼成する.

2.3　フロンの分解に及ぼす水蒸気の影響

フロン分解反応には44.5mol%の空気，54mol%もの水蒸気を存在させている．酸素の影響について調べてみたが，酸素を供給しないと，400℃で20%，425℃で10%転化率が減少したが450℃では100%に達した．また酸素を共存させなくてもCO_2への選択性にはほとんど影響は見られなかった．Fig. 2に水蒸気の影響を示した.



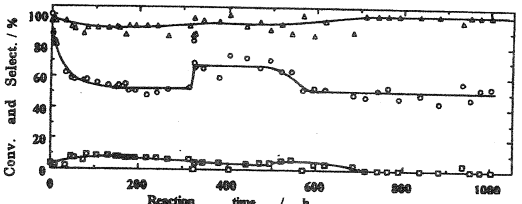
水蒸気濃度の影響

Fig.2　水蒸気の影響

反応ガス中の水蒸気の濃度を28%にすると，低温部の活性が著しく低下したが温度の上昇とともに転化率及びCO_2選択率に対する影響は見えなくなった．ところが水蒸気を添加しないと転化率は著しく低下し，25%程度にとどまっている．しかも水蒸気が存在しないとCO_2の選択率は50%程度になり，残りは$CClF_3$となった．この様に水蒸気が存在しないとCCl_2F_2の一部が燃焼してCO_2を生成し，表面に生成したCl及びFイオンがCCl_2F_2分子のClとハロゲン交換反応を行って，$CClF_3$が生成するものと考えられる．高濃度の水蒸気の存在により触媒表面には多量の水酸基が存在し，これが生成したFと反応して表面からFを除去しているものと考えられる.

2.4　触媒の劣化について

フロン分解反応を実用するためには触媒の寿命が長いことが必要である．Fig.3はフロン12の分解反応の経時変化を示したものである．触媒の劣化が観察しやすいように反応温度は転化率の高すぎない400℃で行ったものである．反応開始50時間までに転化率は60%に低下し，その後55%で一定となった．315時間経過後にフロンの濃度を0.80%に低下させると，転化率は一時的に80%まで上昇したが65%程度で一定になった．そして反応を続けると600時間で50%となりその後400時間も一定となった.



The effect of reaction time. Catalyst: $AlPO_4$(1000℃) 4.50g, Feed gas (mol%): CCl_2F_2 1.25 (0-315 h) 0.80 (315-1000h), O_2 7.5, H_2O 57.6, N_2 balance, 40 cm^3/min, 400℃; ○ Conversion, △ CO_2 selectivity, □ $CClF_3$ selectivity.

Fig.3　触媒の劣化

選択率の方を見るとCO_2は初期に96%だったものが，原料フロン濃度の変動にも関係なく，徐々に上昇し700時間後からは100%となった．反応後の触媒のXRDには反応前に見られた$AlPO_4$に帰属される回折ピークの他にAlF_3の小さいピークが観察された．しかし非常に純粋な$AlPO_4$で反応を行ったところ100時間反応後も全くAlF_3は観察されなかったことから，700時間反応した触媒には微量のAl_2O_3が混在していて，それがフッ化されたものと思われる．この様に$AlPO_4$は長時間反応を行うことが出来，しかもHFに耐え，構造が変化しない優秀な触媒であることがわかる.

2.5　助触媒の効果

ICの製造過程で使用されるCF_4は極めて難分解性であることが知られている．そこでCF_4の分解について検討を行った Fig.4は$AlPO_4$触媒と10mol%のCeを含む$AlPO_4$触媒でのCF_4分解反応結果である.
$AlPO_4$触媒では600℃で分解反応が進行し始め，700℃で40の転化率を示した．Ceを10%加えて改良した触媒は550℃から反応し始め700℃で転化率は100%に達した．700℃までの

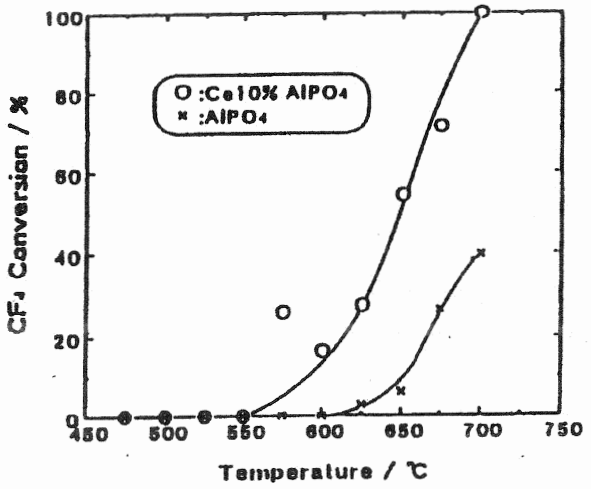


Fig. 4　助触媒(Ce)の効果

反応を行った後の触媒をXRDで調べたがAlF_3は全く生成していなかった．この様に$AlPO_4$は非常に耐久性の高い触媒であることがわかった．

次にフロン12の代替品であるHFC134a (CH_2FCF_3)の分解反応を調べた結果をFig.5に示す．

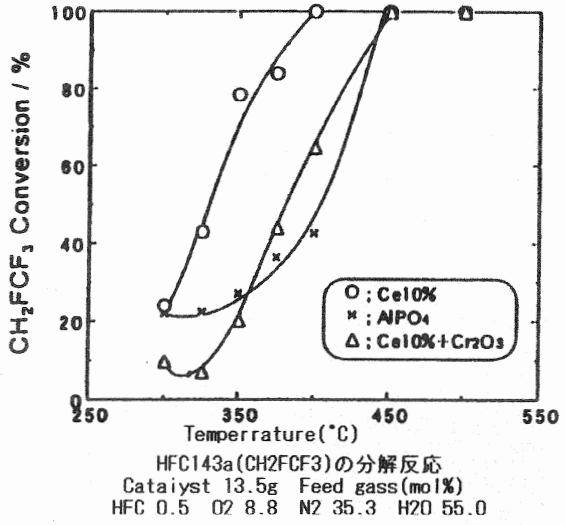


Fig.5　　HFC134a (代替フロン)の分解

この物質も300℃程度の温度から反応し，400℃程度で完全に転化した．Ceを10%加えた$AlPO_4$触媒では，CO_2の他にCOが約50%の選択率で生成したので，触媒の10wt%を酸化触媒であるCr_2O_3で置き換えると100%CO_2に転化した．この様に$AlPO_4$系触媒を用いると代替フロンの分解も可能であることがわかった．

2.6　大型装置による実験

前項で紹介してきたように$AlPO_4$系触媒を用いると，今まで使用されてきた特定フロン，特に自動車用クーラーの冷媒として使用されてきたフロン12を効率よく分解できることがわかった．この触媒は寿命が長いことから，低いコストでフロン分解が可能であり，実用化できると社会へ貢献する事が出来る．そこで，この触媒を用いるフロン12の分解装置を設計してみた．実験室ではフロン12の分解速度は触媒1g当たり1時間あたり0．84cm^3となった．これを操作のしやすい，触媒約400リットルの大型の装置にすると，1時間あたり約7.2kgのフロンを処理できることになる．その装置の概略図をFig.6に示す．実験室では触媒量10cm^3の反応装置を使用して実験を行っている．400リットルの装置は実験室の装置の4万倍も大きい．この様に装置を大きくすると，小さい装置では見えていなかった様な問題点が生じる場合がある．そこで，NEDOの地域コンソーシアムプロジェクトに応募したところ，採用になり500リットルの触媒を充填した中型反応器を製作し，実際にデータを取った．

実験には純粋なフロン12の他に，大分県で自動車解体業あるいは自治体が回収したフロンガスを用いて実験を行った．この装置は平成11年10月末に完成をした．触媒を用いた加水分解法は反応原理的にはダイオキシンを生成する可能性が最も低い．この点についても，測定を行った結果ダイオキシンは生成しないことが実証できた．

この様に触媒法は環境保全のためには有効な手段である．

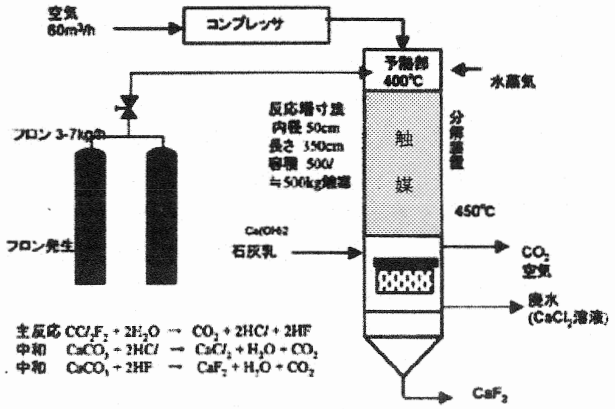


Fig.6　フロン分解装置の概略図

4．　まとめ

本研究では直径50cm，高さ10mの触媒反応器に500リットルの触媒を充填した反応装置を設計，製作してフロンの分解反応を行った．1時間あたり空気を750リットル，水蒸気を750リットル，フロンを2リットル供給して550℃で分解反応を行うと全量のフロンが分解し，生成物はCO_2とフッ酸，塩酸となった．フッ酸は消石灰($Ca(OH)_2$)で中和してフッ化カルシウムとして回収した．反応温度を650℃まで上昇させるとフロンの分解速度を大きくできた．

大分市が冷蔵庫から回収したフロンの分解も試みた．回収したフロンの中には分解しにくいフロン115等も含まれていたが反応温度を600℃以上にすると全量が分解された．反応後のガス，中和した後の液体からはダイオキシンは検出しなかった．この様に触媒反応器は安全，安価な分解装置として実用出来ることが分かった．