

A-6 フロン等の分解技術に関する研究

(2) 触媒法に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所 水野 光一

通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所

大気圏環境保全部

保全技術研究室

温暖化物質循環制御部

(委託先)

九州大学

田森行男

水野光一・櫛山 暁・小林 悟・

相澤玲司・尾形 敦・肥沼 豊

大内日出夫

若林勝彦・長田秀夫

平成2-4年度合計予算額 28,882千円

[要旨] フロンなど成層圏オゾン層を破壊する有機ハロゲン化合物に対する触媒による分解技術を開発する目的で、加水分解反応及び酸化的分解反応を促進する各種酸化物触媒を検討した。反応機構、触媒物性、触媒プロセスの最適化などについても研究を行った。

[キーワード] 触媒、加水分解、酸化的分解、フロン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、

1. 序

近年、成層圏オゾン層を破壊するフロン等の物質は大気への放出を抑制することが要望されており、(1)代替物質や代替プロセスなどの代替化技術と(2)回収・再利用や分解による放出抑制技術などの研究開発が緊急の課題となっている。このうちで最も研究が遅れている分野は、安全な方法によるフロンの分解技術であり、今後廃棄される多くの機器から排出されるフロンの最終的な処理として早急に確立しなければならない。

2. 研究目的

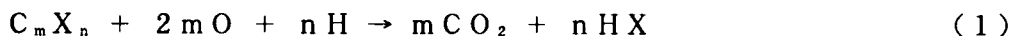
フロンなどの分解方法のうちで温和でエネルギーをあまり消費しない手法は、固体触媒を用いた分解技術である。この方法には、加水分解反応、酸化的分解反応、並びに水素化分解反応が知られている。いずれも大気圧下で連続的な分解を低温で進行させることができその実用化が期待されている。本研究では、これらの反応のうち加水分解反応と酸化的分解反応について触媒の性能を検討する。

触媒を用いたフロン等の分解反応は数百度の低温で進行するため、投入するエネルギーが少なく、しかも大気圧で操作できる簡単な反応となる。本研究では、水蒸気を反応相手とした触媒的加水分解法(担当:資源環境技術総合研究所)、並びに炭化水素の触媒燃焼を利用した触媒的酸化分解法(担当:九州大学)を検討することを目的とする。

3. 触媒的加水分解法

(1) はじめに

フロンを固体触媒を用いて分解させた成果は殆ど報告されていないが、従来の石油化学で使われてきた触媒反応から類推すると、加水分解、酸化分解、水素化分解など様々な反応ルートが考えられる。フロンの分解でハロゲン原子を安定にかつ後処理を容易にする方法の一つには、ハロゲン化水素(HX)へ転化する方法であり、フロンに含まれる残りの炭素原子を酸化炭素へ変えることを同時に考慮すると、分解に必要な反応相手物質には水素原子と酸素原子が含まれることになる。



加水分解反応では、水素原子と酸素原子で構成された水分子を反応相手物質に用いるため、上記の目的に最もかなった物質となり、以下の検討を行った。

(2) 実験方法

反応は固定床常圧流通式反応装置で行った。フロン濃度は通常1000 ppm、水蒸気は400 ppm、バランスは乾燥空気とした。石英製管型反応管(内径約9 mmφ)に触媒1 gを充填し、反応前1時間、500℃にて空気気流下で前処理を行ってからフロンの分解反応に供した。触媒には、各種の単独酸化物の外、複合酸化物やゼオライト系結晶酸化物などを採用し、反応に供した。反応後のテイルガスはNaOH水溶液に通して生成した酸性物質を中和処理したが、反応後のテイルガス分析用試料は中和前の反応管通過直後にサンプリングした。未反応原料及び生成物は2台のガスクロマトグラフにて分析した。未反応のフロンについてはクロモソルブ-102を充填したカラムで分離後FIDにて定量した。また、CO₂とCOは活性炭カラムで分離した後、Ru/SiO₂触媒で水素化してメタンへ転化し、これをFIDにて定量した。

触媒に用いた単独酸化物及び複合酸化物は概ね市販品であったが、TiO₂-ZrO₂触媒は塩化チタン(TiCl₄)とオキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl₂)をメタノール溶媒中にてアンモニアにより中和して調製した。試料は洗浄・乾燥したあと、600℃にて2時間焼成して複合酸化物触媒に使用した。

(3) 結果と考察

①各種触媒によるフロン-113の分解活性

表1には、代表的な固体触媒によるフロン-113(C₂Cl₃F₃)の加水分解反応について反応開始2時間後の初期活性を示す。ゼオライトについて見られるように、プロトンがあるため表面酸性の高いHY型の分解活性が酸性のないNaY型よりも高い活性を持った。このことはフロンの分解に具備すべき触媒の物性に対する第一の要因は触媒表面に酸性を持つことであることが理解される。H-モルデナイトはHY-ゼオライトよりも強い酸性をもつため、分解活性も高い。単独の酸化物については、表にあるように、酸性が強いとされるγ-Al₂O₃以外は分解活性が低いという事実は触媒表面上の酸性が反応を支配するという結論を支持する。

触媒開発で重要な研究要素の一つは、触媒の寿命である。これまで活性の高かった2種類の触媒について中程度の時間、フロン-113の分解反応を継続した場合の活性変化を調べた結果、H-モルデナイト触媒は数十時間で活性が半減するのに対して、TiO₂-ZrO₂触媒では殆ど活性低下をきたさない。H-モルデナイトは250℃でのCCl₄の分解に対しては活性低下しないことから、反応物質のうちでフッ素原子が触媒性能の劣化に密接に係わることが推察される。

②表面酸特性と触媒活性

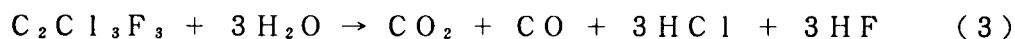
金属酸化物を化学的に混合した複合酸化物はそれぞれの単独の酸化物に比べて様々な新しい性質が現れるが、特に強い酸性が表面に発現することが報告されている。不均一とされる固体表面の酸性質の中で最大の酸強度H₀は、それぞれの金属イオンχ_iの電気陰性度の平均値χ_{av}とよい相関を持つことが知られている。

$$H_0 \propto \chi_{av} = \{ \chi_i (\text{金属A}) + \chi_i (\text{金属B}) \} / 2 \quad (2)$$

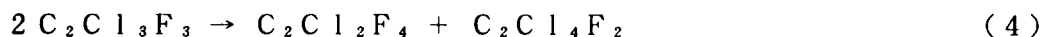
この仮説に従って多くの複合酸化物の活性を整理すると、SiO₂-TiO₂とTiO₂-ZrO₂がよい活性を持つことが判明した。なお、酸強度は同程度である両触媒でも活性が異なるのは、表面積などの相違が原因と考えられており、この点についてさらに詳細な研究を行う必要がある。

③反応経路

フロン-113を分解するとCOとCO₂がほぼ1:1で生成することから分解反応は式(3)で記述できる。水蒸気を加えないとフロンの分解が直ちに低下すること、また、HClが検出されたことから、反応に水分子が関与することは明かである。

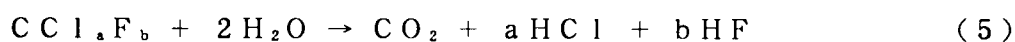


しかし、触媒によっては不均化反応によるC₂Cl₂F₄及びC₂Cl₄F₂が生成した。特にこの副生物はγ-Al₂O₃触媒で著しかったが、H-モルデナイト、SiO₂-TiO₂、及びTiO₂-ZrO₂では殆ど認められなかった。



不均化反応で2分子のフロン-113から等量のC₂Cl₂F₄とC₂Cl₄F₂が生成するはずであるが、γ-Al₂O₃触媒では後者よりも前者が多く検出された。このことは、副生したC₂Cl₄F₂の方がC₂Cl₂F₄よりも二次的な分解を受け易いためと思われる。

炭素数1のフロンについては系統的に分解反応を行い、式(5)の反応が進行することが判明した。



$$(a + b = 4 ; \quad 0 \leq a , b \leq 4)$$

最も活性の高い触媒としてH型モルデナイトや TiO_2-ZrO_2 が見いだされていたので、炭素数1の各種フロン、四塩化炭素、各種塩化炭化水素の合計6種類について活性を測定した。図1にあるように、フッ素の原子数の多いフロンほど50%を分解される反応温度は高くなり、フロン分子の反応性が $CCl_4 > CCl_3F > CCl_2F_2 > CClF_3$ となることが分かった。従って、 CCl_4 は反応温度200℃で完全に分解するのに対して、 CF_4 は800℃以上の温度でも全く分解しなかった。従って、分子中のC-C1結合の解離エネルギーと分解活性とが直線関係にあることがわかる。このことは、加水分解反応の律速段階にC-C1結合が密接に関係していることを示唆している。

④活性劣化の原因

これらの触媒について触媒劣化の様子を調べた。図2はフロン-113について比較的長時間分解を連続的に行った場合の反応の様子である。活性の高かったH型モルデナイトは反応開始後10時間程度で大幅に活性低下した。

この原因を調べるため、活性低下する前後の触媒をXPSで測定した結果が表2であり、劣化した触媒では表面のAl/Si原子比が著しく小さくなっていることがわかる。また、図3にあるように、表面の酸特性を吸着ピリジンの赤外スペクトルで観測すると 1542 cm^{-1} 及び 1488 cm^{-1} の酸点に吸着した化学種が劣化後には殆ど消失していた。従って、フロンとの反応により結晶を構成しているAl原子が触媒から抽出されていることが理解される。この触媒は四塩化炭素との反応では活性劣化しない事実から、Alの抽出は遊離したフッ素原子によると推察される。

一方、図2から分かるように、 TiO_2-ZrO_2 触媒では著しい活性低下が認められず、今後の改良により実用性の高い触媒となる可能性が認められた。 Ti と Zr の原子比を変えて調製した触媒に対する活性の変化を図4に示す。最適な比は $Ti / (Ti + Zr)$ で0.6~0.9の幅広い分布を持っていた。X線回折法により結晶構造を詳細に調べると、この比にある触媒は Ti と Zr の混合酸化物微結晶が存在することが確認された。また、触媒の焼成温度650℃~850℃で最適となった。

⑤1,1,1-トリクロロエタンの分解反応

活性の高かった TiO_2-ZrO_2 触媒を用いて1,1,1-トリクロロエタン(CH_3CCl_3)の分解性能を測定した。触媒は TiO_2-ZrO_2 単独の外にこれを担体として各種の遷移金属を担持した触媒を調製し焼成したあとを使用した。代表的な触媒を図5に示すように、反応生成物は CO_2 や CO の外に1,1-ジクロロエチレン(DCE)やトリクロロエチレン(TCE)であった。反応温度が低い場合、DCEやTCEの生成が多く、温度を上げて行くとトリクロロエチレンが全て消失してDCEやTCE生成量が低下するとともに CO_2 と CO が増加したことから、DCEとTCEが反応中間体であることが示唆される。

TiO_2-ZrO_2 をベースとした各種の触媒の活性を反応温度400℃について調べると、表3のように、Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Au, PなどはDCEとTCEの生成割合が多か

った。特に、TCEは遊離した塩素がDCEと反応して得られるものと推察され、オキシクロリネーション反応に使われるCu担持触媒でTCE生成が著しいことは理解できる。V, Mo, Cr, Pd担持触媒ではCO₂やCOの生成割合が大きく、トリクロロエチレンを無害化するためには有望な触媒であることが注目される。

加水分解を促進するTiO₂-ZrO₂系担持遷移金属触媒の活性と遷移金属のMetal-Clの生成標準エンタルピーをプロットすると、図6のように、生成エンタルピーに対して活性が火山型の序列となり分解反応中に生成するであろうMetal-Cl結合が反応を左右することが判った。しかし、この図のプロットは必ずしも全ての金属が当てはまる訳ではないので、今後さらに詳細を検討する必要がある。

4. 触媒的酸化分解法

(1) はじめに

通常燃焼によるフロン分解をよりマイルドに行い、省エネルギー、装置の小型化、反応器材質の保護、生成物の制御などを可能にするのは触媒的酸化分解、すなわち触媒燃焼である。この方法では、燃焼を促進する固体触媒上に炭化水素とフロンを同時に導入して反応を進行させる。

(2) 実験方法

反応は固定床常圧気相流通式反応装置で行った。フロン、助燃剤の炭化水素、乾燥空気はポンベより供給した。全体流量は150 ml/minとし、原料ガス組成はフロン：炭化水素：空気=1：2：140（容積比）であった。生成ガスはアルカリトラップを通したあと、大気に放出した。分析はガスクロマトグラフで行った。触媒の調製は、金属の硝酸塩水溶液を担体に含浸させ蒸発乾固したあと550℃で1時間半焼成して行った。担持量は担体10 gに対して金属酸化物0.01 molとした。

(3) 結果と考察

①フロン-115の分解性能

まず、最も分解が困難と思われるフロンとして、特定フロンではないが、フロン-115 (C₂ClF₅)について検討を行った。助燃剤としてメタンを選び反応温度600℃で金属を担持しない各種担体の活性を調べたところ、反応開始3時間後においてフロンの転化率は、γ-Al₂O₃で33.0%、SiO₂-Al₂O₃で27.2%、H-モルデナイトで12.9%、モルデナイトで12.9%、SiO₂で0%となった。この結果から、酸性を持たない担体はフロン-115の分解には殆ど活性を示さないことが分かった。

次に、最も活性の高かったγ-Al₂O₃を担体として各種金属酸化物を担持させて反応を行った。その結果を図7に示す。ZnO/γ-Al₂O₃は転化率が46.1%へ向上したが、他の金属酸化物を担持させても25~35%の低い転化率に留まり、担体のγ-Al₂O₃と同程度かむしろ性能劣化をきたした。

以上のように触媒的酸化法でフロンが分解できる見通しが得られたので、特定フロンの中でもオゾン層破壊係数が高いとされるフロン-12 (CCl₂F₂)の分解反応を検討した。予想通りフロン-115に比べてフロン-12はかなり分解し易く、γ-Al₂O₃を触媒として助燃剤に

メタンを用いると、反応温度450℃で82.7%の転化率となった。

触媒の活性は、フロン-115の分解中に反応時間とともにわずかではあるが低下する傾向が認められたが、フロン-12の分解では殆ど活性低下が見られなかった。

②助燃剤の効果

ZnO/ γ -Al₂O₃触媒について助燃剤を変えて反応を行い、結果を図8に示す。フロン-115の分解反応性は助燃剤にエチレンやプロピレンを用いた場合はメタンの場合と大きく変わることはなかったが、ブタンではフロンの転化率が73.1%に向上した。また、炭化水素分圧を上げると活性が増加する傾向があった。

③触媒への金属添加効果

触媒への金属添加効果はZnO, V₂O₅, Cr₂O₃に認められた。ZnO/ γ -Al₂O₃触媒についてはさらに異種金属を添加して活性の向上を図った結果、表4の結果が得られた。この表から分かるように、Li₂Oのような塩基性金属は触媒表面の酸点を消失させるため活性が劣化した。一方、V₂O₅やWO₃のような5価以上の遷移金属の添加で活性が向上した。

ブタンの酸化反応中にCFC-115 (C₂ClF₅)を分解する酸化的分解反応に効果的な触媒を探索した。担体としてAl₂O₃、ZrO₂、及びAl₂O₃-ZrO₂を用いた場合、V₂O₅、WO₃、ZnO、Cr₂O₃、並びにMoO₃をそれぞれ担持した触媒の中ではWO₃/Al₂O₃-ZrO₂が最も高い活性を持っていることが判明した。Al₂O₃-ZrO₂単身とWO₃/Al₂O₃-ZrO₂について活性の変化を反応時間に対してプロットすると図9の結果を得、WO₃の添加で触媒性能が数時間維持されることが判る。

④触媒表面特性と活性の関係

酸化的分解反応では、Al₂O₃-ZrO₂とWO₃/Al₂O₃-ZrO₂について吸着アンモニアの昇温脱離を行い、後者の触媒は分解反応の前後で吸着アンモニア量が同程度であることが判った。このことはWO₃/Al₂O₃-ZrO₂の活性点が表面酸点であることを示している。

5. まとめ

フロンなどの有機ハロゲン化合物の触媒分解反応を行い以下の結果を得た。

触媒的加水分解反応では、

- (1) フロン-113が約450℃で分解することがわかり、高性能な触媒として、H-モルデナイト、TiO₂-ZrO₂触媒が高い初期活性を与えた。
- (2) 中期的な耐久性試験の結果、TiO₂-ZrO₂触媒は安定した活性を維持したが、H-モルデナイト触媒は活性低下した。
- (3) フロンの種類による反応性の序列はフロン-10 > フロン-11 > フロン-12 > フロン-13となり、分子に結合したフッ素の原子数が反応性の指標となることが判明し、C-Cl結合の解離と加水分解反応の活性がよい相関関係をもつ。
- (4) また、活性低下が著しいH型モルデナイト触媒について、劣化の原因は結晶中のAl原子を遊離フッ素が抽出するためと判明した。一方、TiO₂-ZrO₂触媒は劣化があまり認

められず、最適組成比、最適焼成温度、結晶構造などを検討した。

- (5) 1,1,1-トリクロロエタンの分解反応に有効な TiO_2-ZrO_2 担持触媒を検討した結果、反応は1,1-ジクロロエチレンを経由して CO_2 を生成することが判った。

酸化的分解反応については、

- (1) メタンを助燃剤としてフロン-115が600℃にて分解した。
(2) 助燃剤にはメタン、エチレン、プロピレンよりもブタンの方が良好な分解性能を与え、 $\gamma-Al_2O_3$ 触媒では450℃でフロン-12を82.7%分解できた。
(3) $\gamma-Al_2O_3$ に ZnO , V_2O_5 , Cr_2O_3 を添加した触媒の活性が向上し、 $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ 触媒に V_2O_5 や WO_3 を加えるとさらに良好な活性を与えた。
(4) CFC-115の酸化的分解反応では、 $WO_3/Al_2O_3-ZrO_2$ 触媒の活性が比較的長時間維持されることが判明し、この理由は活性点である表面の酸点を変質させないためと考察された。

7. 研究発表の状況

誌上発表

- 1) K. Mizuno et al., "Catalytic Decomposition of Chlorofluorocarbons", Proc. Fukuoka Internat'l Symp. '90, 1990.11.20. (Fukuoka).
- 2) Koichi Mizuno and Makoto Misono, "Assessment of Catalytic Technology for the Reduction of CO_2 and Other Greenhouse Gases", Proc. Internat'l Symp. Chemical Fixation of Carbon Dioxide, December 2-4, 1991, Nagoya.
- 3) Koichi Mizuno, "Emission Control of Ozone Depleting Substances -Recovery and Destruction of CFCs-", Thailand-Japan Seminar on the Ozone Layer Protection, Feb. 27, 1992, Bangkok/Thailand
- 4) 水野光一、「環境問題の対策に係わる結晶性物質の役割」、粘土科学、32, (1), 23 (1992).
- 5) 小林悟、水野光一、「吸着技術ハンドブック」(株)エヌ・ティー・エス、1993.2. 第IV編第4章第5節2. ゼオライトによるフロンの吸着回収と分解反応
- 6) 水野光一、「フロンの放出抑制技術」、触媒、37(7), 452 (1992).
- 7) Satoru Kobayashi, Koichi Mizuno, Satoshi Kushiya, and Hideo Ohuchi, "Emission Control of Chlorofluorocarbons by Adsorption" Proc. 9th World Clean Air Congress.
- 8) 水野光一、「フロンの回収技術」、分離技術、22(5), (1992).
- 9) Koichi Mizuno, "Catalysis and Surface Chemistry of Chlorofluorocarbons" Proc. International Forum on Environmental Catalysis, Feb. 4-5, 1993 (Tokyo)

口頭発表

- 1) 田島政弘、小林悟、肥沼豊、相澤玲司、櫛山暁、大内日出夫、水野光一、「フロン分解におけるゼオライト触媒の物性」、日本化学会第59春季年会、1990. 4. 神奈川
- 2) 田島政弘、小林悟、肥沼豊、相澤玲司、櫛山暁、水野光一、大内日出夫、「ゼオライトによるメタン系フロンの分解」、平成2年度触媒研究発表会(触媒討論会A)、1990. 10. 広島

- 3) 藤井保士、田島政弘、田倉博彰、小林悟、肥沼豊、相澤玲司、櫛山暁、水野光一、大内日出夫、「1,1,1-トリクロロエタンの複合酸化物による分解」、第31回大気汚染学会、1990. 11. 金沢
- 4) 水野光一、肥沼豊、相澤玲司、櫛山暁、小林悟、大内日出夫、「固体触媒によるフロンの分解反応」、第16回産業公害研究総合推進会議研究発表会、1990. 12. 14.
- 5) 水野光一、「最近のフロン対策について」、大気汚染研究協会 関東支部 発生源・防止技術部会講演会(第19回)、1990. 12. 25. (国立公衆衛生院)
- 6) 水野光一、「触媒によるフロンの分解反応」、第4回環境触媒フォーラム、1991. 4. 24.
- 7) 水野光一、「有機ハロゲン化合物の分解反応」、シンポジウム「触媒研究 産学の接点を探る」日本化学会関東支部、1991. 9. 13.
- 8) 水野光一、「環境問題の対策に係わる結晶性物質の役割」、第35回粘土科学討論会シンポジウム、1991. 10. 17. つくば.
- 9) 水野光一、「これからのフロンの動向 -フロンの破壊技術の進展について-」、触媒学会フロン関連触媒研究会主催第1回フロン関連触媒研究発表会、1992. 1. 17. つくば
- 10) 高倉泰次郎、長田秀夫、水野光一、田森行男、若林勝彦、「フロンの接触燃焼分解」、化学工学会第57年会、1992. 4. 2-4. 大阪
- 11) 水野光一、J. S. Sharma、櫛山暁、大内日出夫、「フロン等の触媒分解反応」、第10回環境触媒フォーラム研究発表会、1992. 10. 29. (上智大)
- 12) 高倉泰次郎、長田秀夫、岸田昌浩、水野光一、田森行男、若林勝彦、「各種固体酸によるCFC-115の接触燃焼分解」、化学工学会第58年会、3. 29-31. 1993. 鹿児島

表1 フロン-113の触媒分解性能

触媒	転化率%	CO ₂ , COへの選択性%
HY-ゼオライト	85	99
NaY-ゼオライト	15	97
H-モルデナイト	98	99
H-ZSM-5	88	99
γ-Al ₂ O ₃	85	85
SiO ₂ -TiO ₂	40	100
TiO ₂ -ZrO ₂	100	100
Fe ₂ O ₃	16	100
SiO ₂	8	100
ZrO ₂	1	99
TiO ₂	0	---

表2 ゼオライト表面の元素組成比

	Si	Al	F	Cl
反応前	1	0.1	0	0
反応後	1	0.03	0.2	0

表3 400°Cでの1,1,1-トリクロロエタン分解反応

触媒	1,1,1-TCE 转化率 (%)	生成率 (%)				
		1,1-DCE	TCE	CO	CO ₂	Other
TiO ₂ -ZrO ₂	100	85.5	0	6.5	8.0	0
Al ₂ O ₃	100	94.5	0	1.8	3.7	0
H-mordenite	100	72.0	0	5.8	4.2	18.0
Cu/TiO ₂ -ZrO ₂ ¹⁾	100	21.6	45.3	9.5	21.4	2.2
Cu/TiO ₂ -ZrO ₂ ²⁾	100	10.0	39.1	0.5	28.6	21.8
Co/TiO ₂ -ZrO ₂	100	87.8	0	1.5	1.9	8.8
Ni/TiO ₂ -ZrO ₂	100	92.9	0	1.7	3.9	1.5
Zn/TiO ₂ -ZrO ₂	100	90.4	0	0.8	2.9	5.9
Mn/TiO ₂ -ZrO ₂	100	83.5	0	9.0	5.9	1.6
Au/TiO ₂ -ZrO ₂	100	85.4	0	8.4	6.1	0.1
P/TiO ₂ -ZrO ₂	100	88.9	0	2.7	4.8	3.6
V/TiO ₂ -ZrO ₂	100	45.6	0	32.4	20.7	1.3
Mo/TiO ₂ -ZrO ₂	100	61.2	0	23.9	14.9	0
W/TiO ₂ -ZrO ₂	100	53.1	0	16.1	30.0	0.8
Cr/TiO ₂ -ZrO ₂	100	0	0	55.0	41.0	4.0
Pd/TiO ₂ -ZrO ₂	100	0	0	0	89.9	10.1

反応条件: 1,1,1-TCE = 1000PPM, H₂O = 4000PPM 1) 乾燥調 2) 研砕調
WHSV = 30 L·h⁻¹·g⁻¹·cat⁻¹

表4 ZnO/Al₂O₃に対する助触媒効果

助触媒	CFC分解率 [%]	助触媒	CFC分解率 [%]
non	52	Cr ₂ O ₃	48
Li ₂ O	17	Ga ₂ O ₃	52
Ag ₂ O	35	V ₂ O ₅	56
CaO	37	WO ₃	65

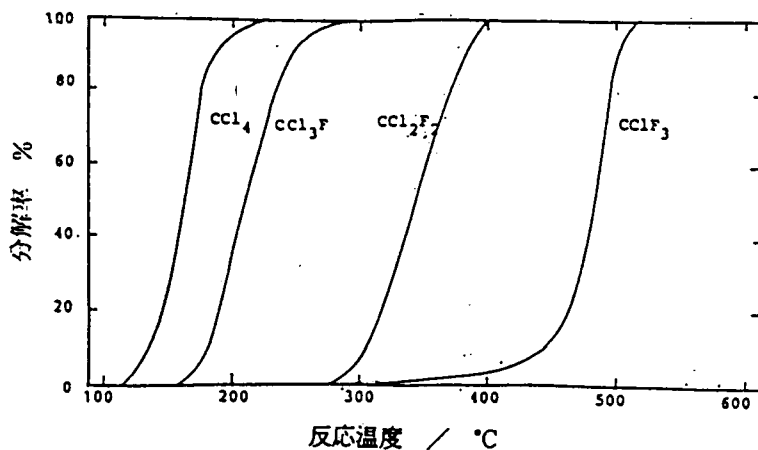


図1 H-モルデナイト触媒でのフロン分解性能

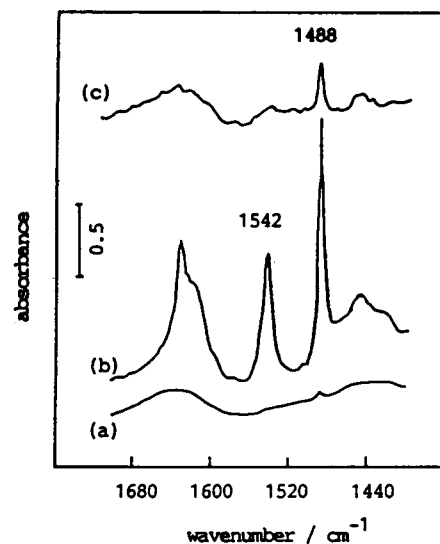


図3 吸着ピリジンの赤外スペクトル
(a)バックグラウンド、(b)反応前、(c)反応後

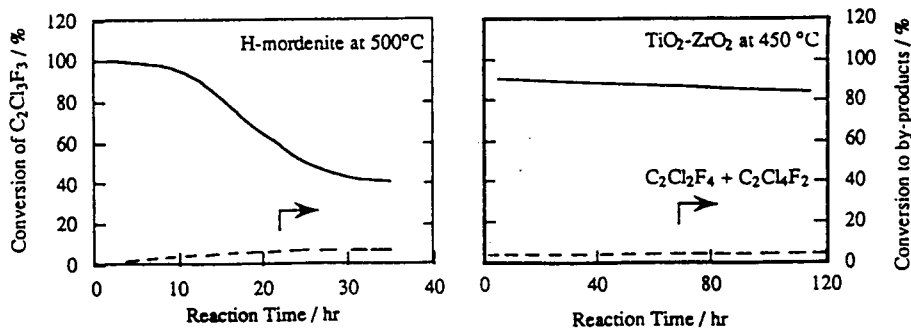


図2 フロン-113分解反応の経時変化

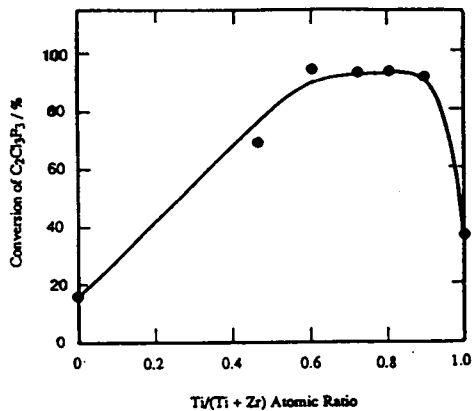


図4 450°Cにおけるフロンー113に対するTiO₂-ZrO₂の触媒活性

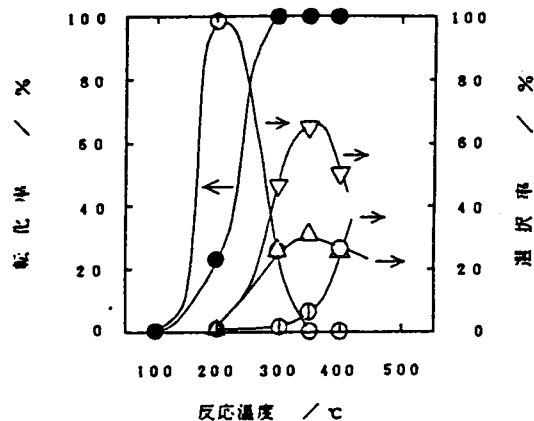


図5 Cr/TiO₂-ZrO₂のトリクロロエタン分解特性

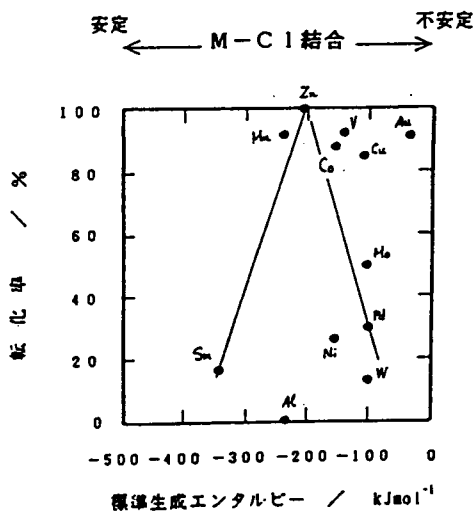


図6 分解活性と触媒の塩化物の標準生成エンタルピー

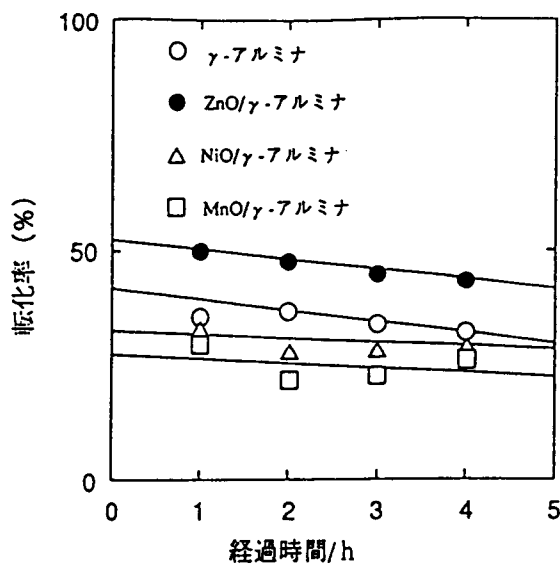


図7 フロンー115分解活性

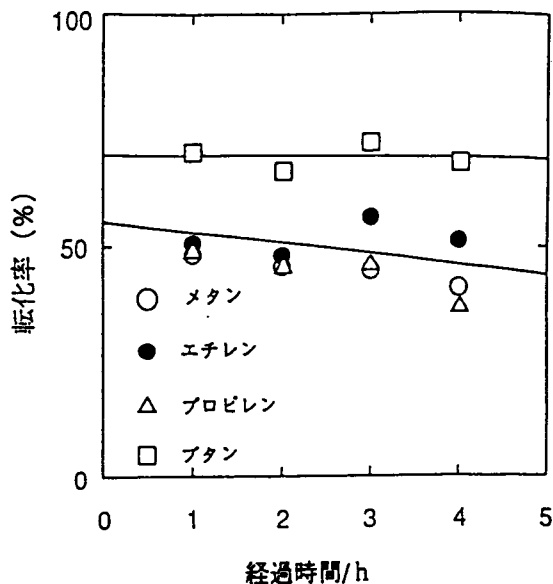


図8 フロンー12分解に対する助燃剤の効果

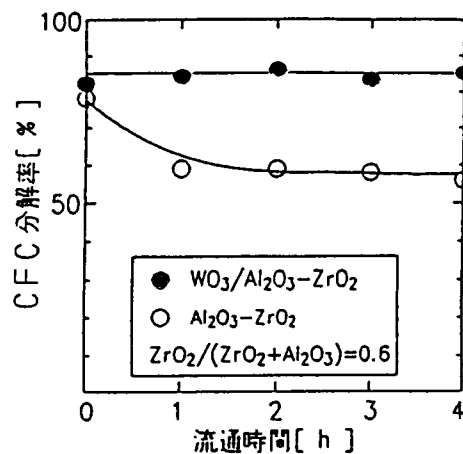


図9 WO₃/Al₂O₃-ZrO₂触媒のフロンー115分解性能