

A-2 オゾン層保護対策技術の開発と評価に関する研究

(1) フロン等分解技術の開発と評価に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所統括研究調査官 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	田森行男	
	保全技術研究室	水野光一・櫛山 暁・小林 悟・尾形 敦
水圏環境保全部	水質計測研究室	富永 衛・今川 隆
熱エネルギー利用技術部	燃焼システム研究室	城戸伸夫・竹内正雄
通商産業省 工業技術院 物質工学工業技術研究所		
基礎部	立矢正典	
	反応化学研究室	近藤重雄・徳橋和明
化学システム部	佐藤眞士	
	システム解析研究室	中根 堯・菅田 孟・佐古 猛・中澤宣明 大竹勝人
	プロセス構成研究室	田中啓一・久永輝明
(委託先)	九州大学	若林勝彦・長田秀夫・岸田昌浩

平成5-7年度合計予算額 97,643千円
(平成7年度当初予算額 32,726千円)

[要旨] 成層圏オゾン層を保護する目的で、フロン、ハロン等のオゾン層破壊物質(ODS)を分解する技術について開発と評価を行った。家庭用冷蔵庫等の少量で分散的に使用するODSについて簡易で小型の分解技術を開発すべく、放電プラズマ、触媒、並びに熱分解により四塩化炭素、CFC-12、及びCFC-11の分解を行い、システム性能の解析、生成物並びに副生物の組成、実用的耐久性などを検討した。また、回収の進められたODSについては、効率よく集中的に分解するための燃焼法、光分解法、並びに超臨界水法を適用し、分解パラメータの詳細解析、分解効率の比較、反応機構の解析、メタノール添加による反応促進など検討した。燃焼法では、CFCの外にHCFC、HFCなど多種類の代替フロンも分解するとともに、実用焼却炉での試験も行った。

[キーワード] フロン、プラズマ、触媒、熱分解、燃焼、光分解、超臨界水

1. 序

予想以上に成層圏オゾン層の破壊が進行しているため、対策技術のより一層の推進が望まれるとともに、従来から対策が進められてきたフロン、ハロン、トリクロロエタン、四塩化炭素の外に臭化メチル並びに代替物質の一群であるHCFCについても排出抑制すべき状況となった。

2. 研究目的

本研究では、安全で確実なODS分解技術の実用化を目指して、分散的発生源並びに集中的発生源にそれぞれ最適な分解プロセスを開発し、各プロセスにおける技術評価を行う。

3. 分散的発生源に対するフロン等の分解技術

本研究で試みた分解技術は、放電プラズマ、熱分解、並びに触媒と多岐にわたっているが、フロン等の分解装置は大規模な大量処理の他に、中小規模で可搬型の処理も必要となるため、3種類の分解技術を試みた。

3. 1 放電プラズマによる分解

原子または分子が電子を放出し陽イオンと陰イオン（電子）の混在した物理状態をプラズマと呼ぶ。様々なプラズマの発生方法がある中で、パルス放電、沿面放電、無声放電、部分放電（パッドベッド放電）など常圧にて発生する手法がある。本研究では、このような放電によるプラズマを利用してフロン分解を試みた。

3.1.1 オゾンと触媒による分解反応

オゾンは活性な酸素種であるためフロン等の分解を室温付近で行わず可能性があり、プラズマにより発生したオゾンを用いてこれを触媒上でフロンの分解に活用した。

(a) 実験

四塩化炭素のオゾンによる反応実験は常圧固定床流通式触媒反応装置により行った。オゾンはコロナ放電式発生機（日本オゾン（株）製：モデルOT-31R-2）より酸素気流下で発生させ、酸素気流中の四塩化炭素と水蒸気に合流させた混合ガス（ $\text{CCl}_4\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ）を触媒反応器へ通過させた。触媒は通常約 1 g を円筒型石英製反応器（内径 9 mmφ）に充填し、反応は 0°C より 200°C の範囲で行った。生成物及び未反応原料はガスコロマトグラフにより分析し、オゾンは紫外線吸収式モニター（荏原実業（株）製：モデルEG-2001）にて連続測定した。なお、モニターが四塩化炭素からの生成物で腐食することを避けるため、オゾン濃度の測定は四塩化炭素のない系（例えば $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ）で行った。

(b) 結果および考察

H型モルデナイトを触媒とした場合の $\text{CCl}_4\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系反応における CCl_4 の分解挙動を調べた結果、主生成物の CO_2 の他に一部 CO も副生し、両生成物を合わせてほぼ100%の物質収支が得られた。図3-1-1にあるように、反応の温度依存性は 70°C で極小をとるV字型曲線となり、 0°C という低温でも顕著な分解反応が認められた。 100°C 以上の温度では O_3 のない $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系でも反応するので、 O_3 は低温側で効果的であることがわかった。 H_2O のない $\text{CCl}_4\text{-O}_3$ 系でも反応は進行したが、活性は $\text{CCl}_4\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系よりも低かった。 $\text{CCl}_4\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応について O_3 濃度を変化させると低濃度から活性が比較的高いが4000 ppm を越える O_3 を加えると活性が低下した。 CCl_4 のない $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系では O_3 濃度の増加とともに O_3 分解活性は直線的に増加するが、4000 ppm 以上で活性が急速に低下した。

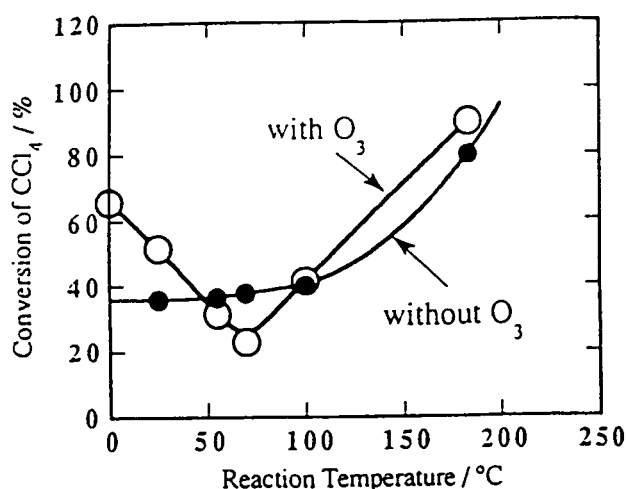


図3-1-1 H-モルデナイト触媒によるオゾン(O₃)によるCCl₄の分解活性

3.1.2 放電プラズマによる分解

オゾン-触媒反応の発展として、誘電体を充填したパックドベッド型のコロナ放電装置により四塩化炭素の分解反応を試みた。この方法もフロン等の分解を室温付近で行わせるため、エネルギー的に有利であるとともに、電気的操作だけで起動と停止が出来る利点がある。

(a) 実験

パックドベッド型放電プラズマ実験装置は、内径約2.5 cmの円筒型容器に球状の誘電材料を充填し両側から電極で押さえた構造である。電極間隔は約2.5 cmとし、交流電流を通電してプラズマを発生し、これに四塩化炭素などの反応物質の含まれる乾燥空気を流通させて分解実験を行った。反応システムを図3-1-2に示すが、通常は(a)の配置で実験を行った。誘電材料には主に球形のBaTiO₃ビーズを用いた。分析は主にガスクロマトグラフを用い、微量生成物は質量分析計で分析した。

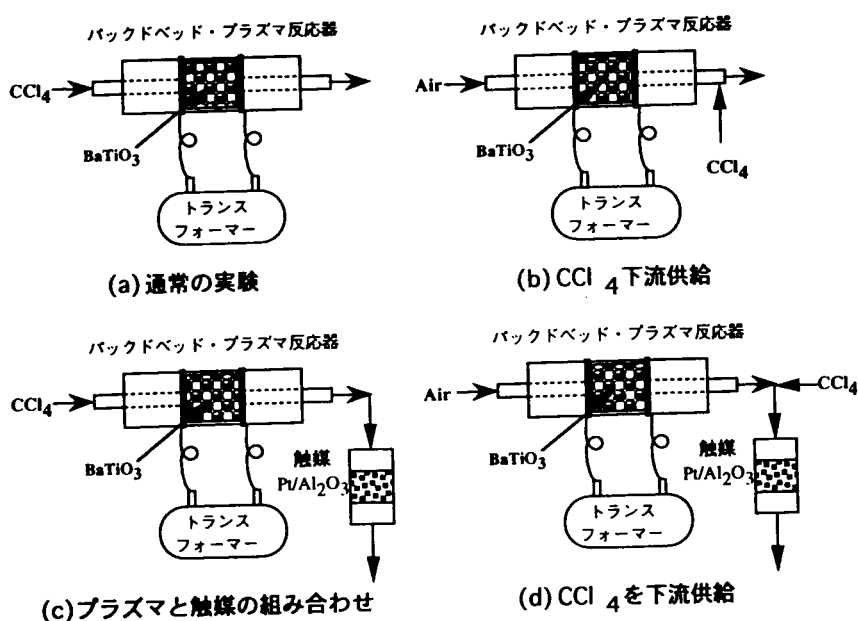


図3-1-2 パックドベッド・プラズマと触媒の組み合わせによるCCl₄の分解システム

(b) 結果と考察

表3-1-1には上記反応器を用いた結果を示す。BaTiO₃ビーズの場合、Test 1と2の比較から、四塩化炭素の分解は水蒸気が存在すると多少低下し、Test 3より四塩化炭素の濃度を下げると分解率が向上する。Test 1と5を比べると、周波数を50Hzから18kHzに上げた方が分解率も向上する。Test 7では従来のMnやCaが入ったビーズと純粋のBaTiO₃を比べると純物質は活性が低くなり、誘電率の低下がこの原因と思われる。同様にビーズの粒径を1 mmから3 mmに上げると活性が低下する (Test 5と8)。Test 9に示すように、BaTiO₃のかわりにSrTiO₃を用いると分解率が向上し、この物質は特に低圧で活性が発現した。なお、Test 4に示すように、BaTiO₃によるコロナ放電の後にCCl₄を供給しても分解反応は起こらなかった (図3-1-2の(b))。

誘電材料のBaTiO₃そのものに触媒としてPtを付与させることを試みたが、材料の比表面積が小さいため、わずか0.2wt%しか担持することができない上、調製した試料及び水素還元した試料でもTest 10と11にあるように分解性能は悪かったが、他の遷移金属触媒の付与で促進効果もある。

表3-1-1 放電プラズマ及び触媒による四塩化炭素の分解

Test No.	誘電体と粒径	印加電圧 kV	周波数 Hz	湿分 ppm	分解効率 %	備考
1	1-mm BaTiO ₃	11.7	50	0	67	
2	1-mm BaTiO ₃	11.7	50	1500	64	
3	1-mm BaTiO ₃	11.7	50	0	80-88	CCl ₄ 180 ppm
4	1-mm BaTiO ₃	11.7	50	0	0	CCl ₄ fed after BaTiO ₃
		11.7	50	1500	0	CCl ₄ fed after BaTiO ₃
5	1-mm BaTiO ₃	4.24	18000	0	100	
6	non	11.7	50	0	9.8	
		4.24	18000	0	38.8	
7	pure 2-mm BaTiO ₃	9.68	50	0	60.4	BaTiO ₃ no impurity
		3.14	18000	0	87.2	
8	3-mm BaTiO ₃	7.4	50	0	36.5	
		3.34	18000	0	93.3	
9	2-mm SrTiO ₃	3.76	18000	0	93-100	
10	0.2%Pt on 1-mm BaTiO ₃	11.7	50	0	40.1	calcined Pt
		13.6	50	0	57.0	
		11.7	50	1500	28.6	
		13.6	50	1500	51.7	
11	0.2%Pt on 1-mm BaTiO ₃	2.26	50	0	5.3	reduced Pt
		2.1	18000	0	14.6	
12	1-mm BaTiO ₃ +1%Pt/Al ₂ O ₃ (Upstream) (Downstream)	11.7	50	0	59.7	sample after BaTiO ₃
			50	0	64.6	sample after Pt/Al ₂ O ₃
			50	1500	56.4	sample after BaTiO ₃
			50	1500	54.4	sample after Pt/Al ₂ O ₃
13	1-mm BaTiO ₃ +1%Pt/Al ₂ O ₃ (Upstream) (Downstream)	3.78	18000	1500	100	sample after BaTiO ₃
			18000	1500	100	sample after Pt/Al ₂ O ₃
14	1-mm BaTiO ₃ +1%Pt/Al ₂ O ₃ (Upstream) (Downstream)					CCl ₄ fed between BaTiO ₃ and Pt/Al ₂ O ₃
		11.7	50	0	0	sample after BaTiO ₃
			50	0	17.7	sample after Pt/Al ₂ O ₃
		5.14	18000	0	0	sample after BaTiO ₃
			18000	0	16.7	sample after Pt/Al ₂ O ₃

実験条件： CCl₄ 450-560 ppm; flow rate 188-201 mL/min

3.1.3 放電プラズマと触媒による分解

放電プラズマ法によるフロン分解では、誘電体のBaTiO₃などの粒子を充填した反応層を電極ではさみ、交流（50Hz並びに18kHz）の電流を通すことで非平衡プラズマが誘起し、フロンなどが分解する現象を利用している。前節の3.1.2では、粒子径が1 - 3 mmのBaTiO₃, SrTiO₃だけを用いて四塩化炭素の分解反応を行い、1 mmのBaTiO₃粒子の場合、約500ppmの四塩化炭素を含む空気約200ml/minを流して反応させると、67%の分解率（50Hz）及び100%の分解率（18kHz）がそれぞれ得られたが、COが165ppm及び292ppm副生した。この副生物発生を改良すること、並びに四塩化炭素の分解率を向上するために、プラズマと触媒とを組み合わせるシステムを試みた。

第1の方法は、四塩化炭素の分解で上流にBaTiO₃を設置し、その下流に1%Pt/Al₂O₃触媒を置いてプラズマで励起状態を作り、下流の触媒で反応を促進するシステムを考え四塩化炭素の分解実験を行った結果を表3-1-1のTest 13と14に示す。Test 13では、図3-1-2(c)の配置で18kHzを印加するとほぼ100%の分解率が得られた。また、Test 14では、図3-1-2(d)の配置でプラズマ装置の後、触媒装置の前でCCl₄を供給しても四塩化炭素が17.7%（50Hz）及び16.7%（18kHz）分解した。触媒効果があるとともに、空気をプラズマで活性化したあと触媒作用も現れている。

第2の方法として、システムの配置を図3-1-2(a)として、BaTiO₃誘電体の粒子そのものに触媒金属を付与し、プラズマによる分解特性を向上することを試みた。現段階ではBaTiO₃自体が表面積の小さな粒子であるため、あまり大量の触媒金属を担持することができなかったが、CoやNiを担持すると低電圧での分解率が向上することを見いだした。他の金属としてCu, Cr, 並びにVは無担持に比べて同等か低い活性であった（図3-1-3）。しかし、COの生成率は無担持に比べてCuで13%、Vで35%、Coで24%、Crで27%、Niで60%まで低下できることが分かった。以上の結果から、触媒を誘電材料に添加することで分解活性の向上と同時に有害なCO副生率を抑制できる可能性があることが判明した。

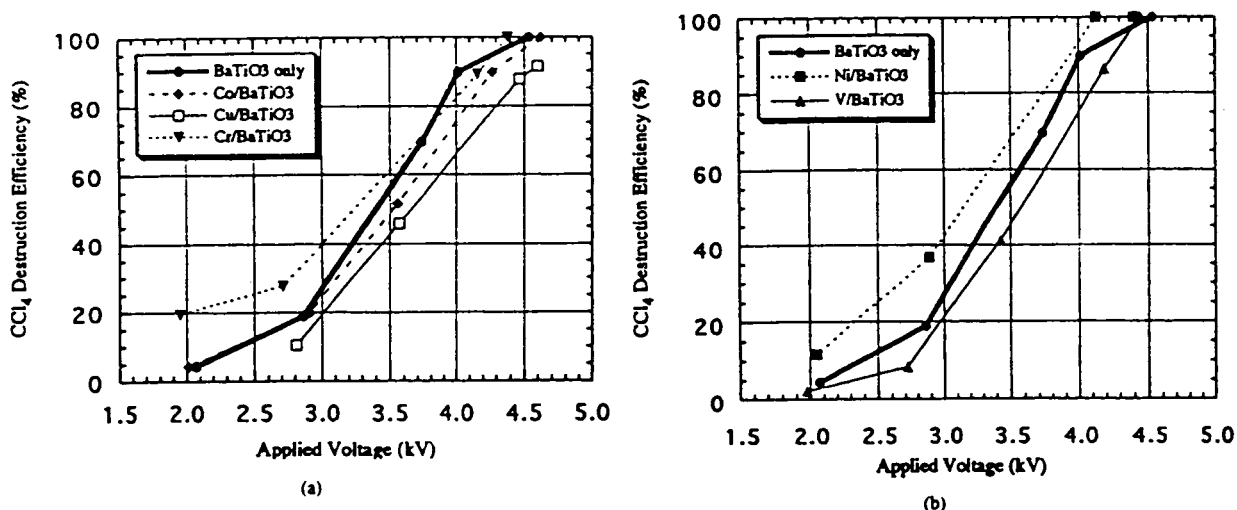


図3-1-3 CCl₄分解に対する触媒物質を(Co, Cu, Cr, Ni, V)転化したBaTiO₃誘電体材料の性能

3. 2 熱分解反応の研究

3.2.1 はじめに

クロロフルオロカーボン（以下CFCs）等の回収物は、必ずしもガス状とは限らず、しばしば廃油などに含まれて排出される。また、発泡剤では固形物に封入された状態になっているなど廃棄物の形態も様々である。従って、全ての廃棄物を処理するためには焼却は避けて通れない手段である。これらの廃棄物焼却においては、CFCsの完全な分解が要求されると同時にダイオキシン類等の生成に関しても安全性の確保が欠かせない。

ここでは、CFCsを中心に、その焼却においてどのような反応が起こるか検討し、ダイオキシンや関連物質の生成反応経路について考察する。

3.2.2 実験

(a) 無酸素条件でのフレオン11の分解

CFCsの熱による分解性については、前テーマにおいて検討した結果¹⁾、CFCs自体からは、芳香族化合物は生成しにくいこと、不均化反応などにより他のCFCsが生成する場合もあること、高い分解率（例えば99.9%以上）を得るためには相当の高温が必要であることなどが分かっている。しかし、実際の焼却では、炭化水素等可燃性の物質と混合される場合がほとんどであり、燃焼時には部分的に酸素不足条件での熱分解が起こると想定される。このような反応生成物がどのような物質であるか知っておくことは安全管理上重要であるため、有機塩素化合物またはフロン11と炭化水素の混合物を窒素中で熱分解させる実験を行い、生成物の種類を調べることにした。

本実験では、フレオン11および同様の構造を持つ有機塩素化合物のクロロホルムについて無酸素条件分解による生成物の種類を調べた。

実験は図3-2-1に示すような、温度、滞留時間、分解対象物質組成、酸素濃度等をコントロールできる反応装置を用いて行った。分解用電気炉予熱用と分解用の二つの連続した部分からなり、ここに水平に石英管を設置し、その予熱炉側から空気を一定流速で供給した。分解対象物質が常温で液体の場合は、予熱炉の前に蒸発・混合用フラスコを置き、その中に高速液体クロマトグラフ用ポンプで供給した。気体の場合はマスフローコントローラーで流量制御した。流通系で分解させた後、管出口で生成物を捕集、分析する方法で実験を行った。石英管は内径12mmで、炉内の高温部分のうち長さ約80cmの部分が、 $750 \pm 5^\circ\text{C}$ になるよう制御されている。この条件での滞留時間は約2.3秒である。

生成物の捕集系には水酸化ナトリウム水溶液、粒状塩化カルシウムを入れた捕集瓶のあとに、フロリジル充填管を接続したものをを用いた。捕集系のうち湿式の部分は中和後器壁のメタノール洗浄のあと、n-ヘキサンで3回以上抽出し、20mlのヘキサン溶液試料とした。フロリジル管で捕集された物質については、アセトンで溶出し10mlの定容とした。生成物は、GC/MS (Varian Saturn 3) により同定、定量した。

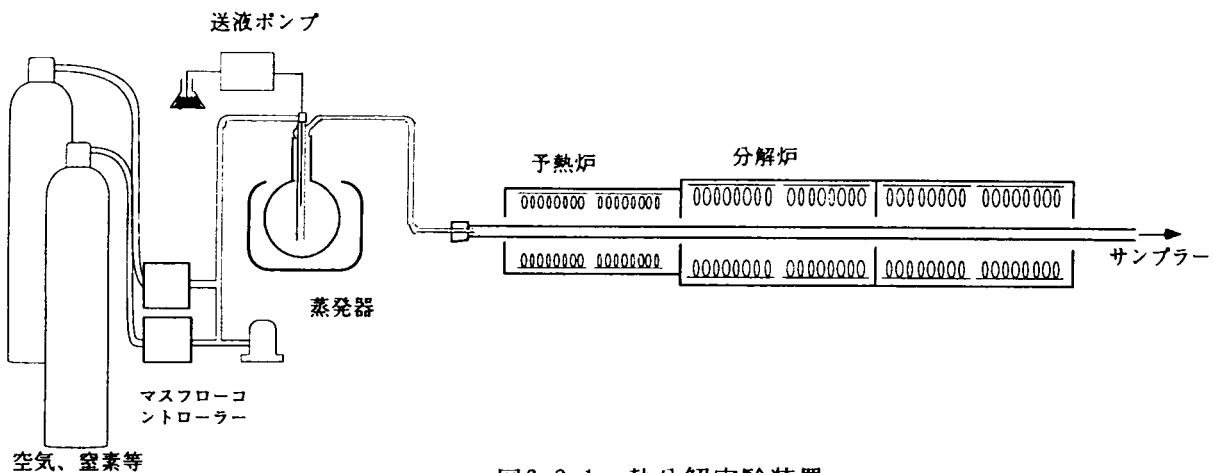


図3-2-1 熱分解実験装置

(b) 無酸素分解後の酸化実験

実験には、図3-2-2のように実験(a)の熱分解装置の反応管を二重管に変えて改造したものをを用いた。熱分解領域を二段階持つ装置を用いた。熱分解対象物は、内側の管内で窒素気流中で気化し、装置の高温炉内で熱分解を受ける。内管と外管の間を通して、高温域の後半の系内に空気が供給される。熱分解を受ける物質の初期濃度は、CFC-11では0.18%、クロロホルムでは0.22%で実験した。無酸素域、酸化域での滞留時間はともに1秒内外とした。火炎の生成は目視では認められなかった。

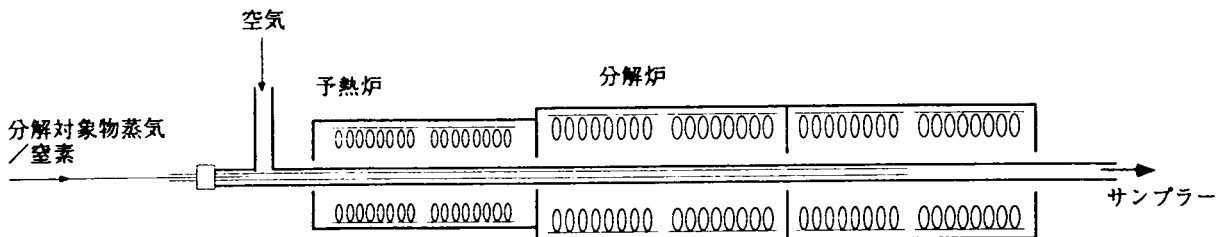


図3-2-2 窒素中分解後酸化分解を行う実験装置

(c) プロモフルオロカーボンの分解性

ハロン1301は消火剤として日本全国で広く使われ、その貯蔵は分散している。また、消火作用があるため燃焼法では処理時に希釈しなければならないことから、熱分解のように簡単な破壊技術の適用が期待される。そこで、ハロン1301の熱分解についても分解効率を上げる方法について検討した。まず、水素源としてn-ヘキサン、メタン、水の3種類を用い、添加の影響を調べた。ハロン1301の濃度は1%で一定とし、850℃、滞留時間2秒の条件で、水素源の濃度を変化させた。ハロン1301の分解に伴い、フッ素化炭化水素の生成が顕著に認められたため、分解温度と副生成物量の関係も2通りの組成で求めた。

3.2.3 結果と考察

(a) 無酸素条件での反応生成物

両化合物を窒素中で熱分解させた場合の生成物を表3-2-1に示す。クロロホルムの場合は芳香族

化合物に塩素が置換した物が主な生成物であるが、フロン11では水素がフッ素に置き換わっただけで生成物ががらりと変わる。塩素置換された生成物は少なく、芳香族フッ素化合物がほとんどになっている。

なお、化学量論量の酸素が供給されるような空気量では、塩素の結合した有機物は検出されずベンゼン、トルエンが確認された。空気を必要量の40%しか供給しない場合でも顕著な芳香族塩素化合物の生成はなく、有機塩素化合物としては、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンがそれぞれ0.16および0.024ppm 検出されたのみであった。

表3-2-1 窒素中熱分解におけるクロロホルムとCFCでの生成物の相違
(750°C、2秒、初期濃度約2500ppm)

クロロホルム/ヘキサン分解生成物(ppm)		CFC-11/ヘキサン分解生成物(ppm)	
Benzene	50	Benzene	1250
Chlorobenzene	14	Fluorobenzene	1130
Dichlorobenzene	12	Difluorobenzene	745
Trichlorobenzene	5	Trifluorobenzene	220
Tetrachlorobenzene	0.35	Toluene	1200
Toluene	51	Fluorotoluene	640
Styrene	17	Styrene	250
Naphthalene	79	Naphthalene	60
Chloronaphthalene	5.7	Fluoronaphthalene	50
Dichloronaphthalene	0.5	Difluoronaphthalene	22
Trichloronaphthalene	0.06	Chlorofluoronaphthalene	11
Biphenyl	0.54	Chloronaphthalene	7

(b) 無酸素分解後の酸化反応生成物

無酸素条件での熱分解の後、高温で酸化を受けるような反応系にした場合は、表3-2-2に示すような物質が生成した。ダイオキシン類との関連が深いクロロフェノール類や、塩素化ジベンゾフランが生成していることが注目される。これらの濃度はクロロホルムでもCFCsでも大差なく、CFCsも塩素化合物同様注意が必要な物質であることを示していて、このような生成物は無酸素条件での分解実験では予知できないことから、焼却装置での条件を実験で再現することの重要性が分かる。また、表にはないがクロロフェノール類は明らかなオルト、パラ配向性を示していた。安定同位体を用いたトレーサー実験の結果²⁾と併せて、はじめにフェノールが生成したあとそれに対して塩素化反応が起こっていると推定される。

表3-2-2 窒素中での分解後酸化を行った場合の反応生成物

	CFC-11	CHCl ₃
	Conc(ppm)	Conc(ppm)
CFC-11	8.2	0
Benzene	24.5	140
Fluorobenzene	17	0
Difluoro-	5.1	0
Chlorofluorobenzene	0.4	0
Chlorobenzene	0.92	28
Dichloro-	ND	7.1
Trichloro-	ND	0.8
Tetrachloro-	ND	0.07
Toluene	0.06	0.7
Naphthalene	3	6.9
Fluoro-	2.5	0
Difluoro-	0.9	0
Chloronaphthalene	0.2	1.7
Dichloro-	ND	0.6
Chlorophenol	0.5	0.42
Dichlorophenol	0.66	0.14
Trichlorophenol	0.2	0.023
Dibenzofuran	0.52	0.83
Fluorodibenzofuran	0.32	0

(c) ハロン1301の分解性

トリクロロエチレン等有機塩素化合物やフロン113等クロロフルオロカーボンの分解では、炭化水素や水など水素を含む化合物を反応系に加えることにより、分解が大きく促進された。しかし、ハロン1301の分解実験では、炭化水素を添加しても850℃における残存率は下げることができなかった。それぞれの場合のハロン1301の残存率を対数表示で図3-2-3に示す。炭化水素の添加量が増えると、ハロン1301そのものの分解率はかえって低下していきことが分かる。その程度はメタンでもヘキサンでも同程度である。

副生成物のフッ素化炭化水素は地球温暖化の問題を考えると無視できない。その生成率をハロンのみ分解した場合及びメタンを同濃度添加した場合について図3-2-4、図3-2-5に示す。ハロン1301のみを分解させた場合、図3-2-4に示すようにテトラフルオロメタンの生成が温度に関係なく1000ppmオーダーに達している。しかし、メタン1%添加時は図3-2-5に示すようにこの濃度は1ppm以下に抑制できることが分かった。従って、副生成物まで含めて考えれば、炭化水素添加は必ずしも分解率を低下させるわけではない。

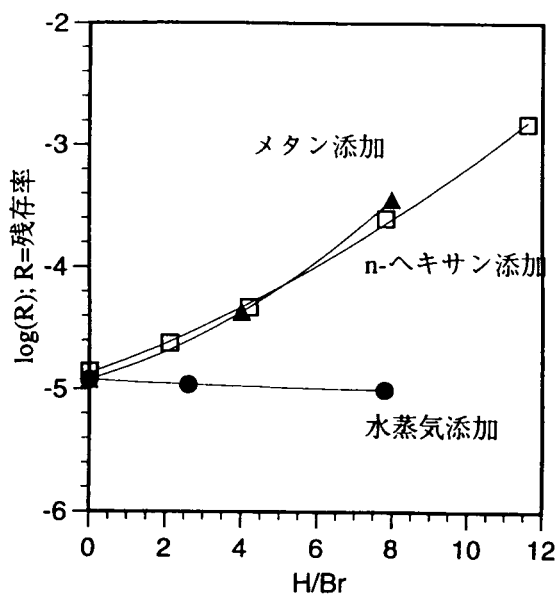


図3-2-3 ハロン1301の分解に対する水素源の影響

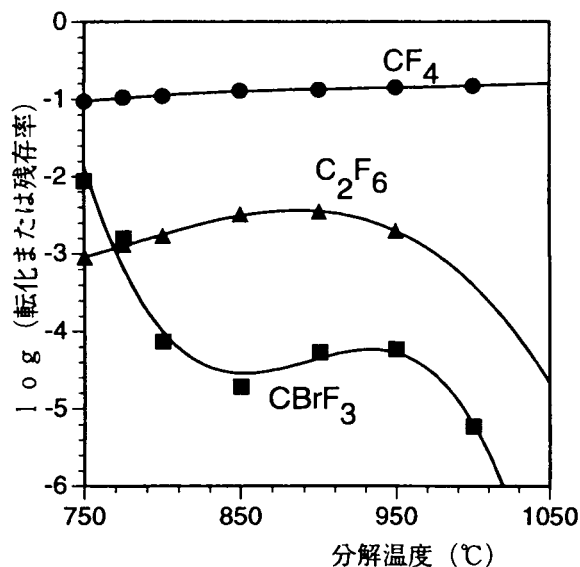


図3-2-4 ハロン1301のみを空气中で分解させた場合の副生成物

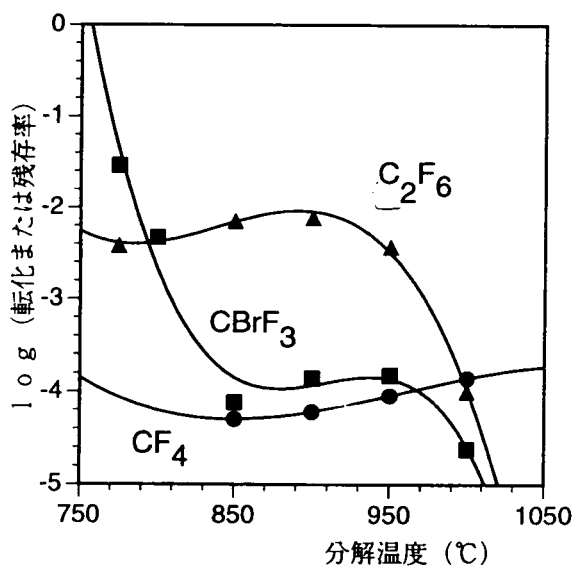


図3-2-5 ハロン1301をメタン共存下で空气中で分解させた場合の副生成物

3.2.4 EPAにおけるクロロフルオロカーボン焼却試験結果との比較

実際に操業している廃棄物焼却プラントでは、廃棄物の燃焼室よりもむしろ燃焼排ガスが集塵機などで冷却されて行く過程でダイオキシン類が生成することが知られている。特に集塵機では排ガス温度やフライアッシュの触媒作用等の条件によって、ダイオキシン生成反応が起りやすいと報告されている。

クロロフルオロカーボンの焼却を主目的として行った場合のダイオキシン類については、研究した例は少ないが、米国EPAでは次のような研究を行っている。

初期の燃焼実験³⁾では、クロロフルオロカーボン自体は良好に(99.999%以上)分解したが、多種類の不完全燃焼生成物が生成し、ダイオキシン類の濃度もCFC-12濃度8.3%の条件で24 μg/

Nm³という高レベルであった。R. E. Hallらは第1火炎での燃焼状態と後流側の吹き抜けが原因であると推定し、燃焼排ガスが金属配管中を通過する際の壁面での触媒反応の可能性も指摘している。これらの要因を改善したパイロットプラント試験⁴⁾では燃料油に3%のCFC-12または11、または50%のCFC-11を加えた条件で行われ、CFCsの良好な分解が達成され、ダイオキシン類の濃度レベルも100ng/Nm³程度以下と通常の廃棄物焼却炉レベルの値に抑制された。ダイオキシン類生成の一因としての銅の作用を明らかにするため、新型のベンチスケール装置を用いた回収CFCs(主にCFC-

11)の焼却実験⁵⁾が、300ppmの銅を添加した場合としない場合の比較が行われた。銅を添加しない場合はダイオキシン類の総濃度は10ng/Nm³以下で検出下限程度のレベルであった。銅を添加した実験でも、火炎直後では不検出であったが、スクラバー直後では約200ng/Nm³のダイオキシン類が検出され、銅が関与していることが明らかになったとしている。

EPAで観測された燃焼後の反応による生成現象は、当所での実験で、CFCsが分解する際、直接は芳香族塩素化合物は生成しにくい、熱分解後酸化を受けるような反応でCFCsからでもクロロフェノールが生成した事実や、それらがダイオキシンへと変換され得るといった過去の報告と矛盾しない。

参考文献

- 1) 竹内ら：公害、**25**, (2), 97-104 (1990).
- 2) T. Imagawa, et. al. : *Chemosphere*, **25**, (7-10), 1399-1402 (1992).
- 3) U.S. EPA, Air and Energy Engineering Research Laboratory: 'Experimental Investigation of PIC Formation in CFC Incineration', EPA-600/S7-91/010.
- 4) U.S. EPA, Air and Energy Engineering Research Laboratory: 'Characterization of the Organic Emissions from the Thermal Destruction of CFCs', EPA-600/SR-93/103.
- 5) U.S. EPA, Air and Energy Engineering Research Laboratory: 'Experimental Investigation of PIC Formation during the Incineration of Recovered CFC-11', EPA-600/R-94-163.

3. 3 固体触媒による分解

3.3.1 序

成層圏のオゾン層破壊物質であるフロンに対する対策として、(1)代替物質や代替プロセス等による代替化、(2)回収・再利用および分解による放出抑制があり、これらを推進するために各種の技術開発が行われている。このうち最も研究が遅れている分野はフロンの分解技術である。先進国では、1995年末を以て特定フロンの製造が禁止されたが現在もフロンを使用した機器は多数存在する。従ってこれらから排出されるフロンの処理法として分解技術は早急に確立されなければならない。

3.3.2 研究目的

フロンは熱力学的に非常に安定な物質であり、分解には多量のエネルギーを必要とする。これを穏和かつ安価に行う方法として固体触媒を用いる方法がある。固体触媒を用いた分解法としては加水分解、酸化分解および水素化分解が知られている。本研究ではフロンを炭化水素などの助

燃剤と共に分解する接触燃焼分解の検討を行った。

3.3.3 研究方法

反応は固定床常圧流通式反応装置を用いて行い、原料ガスおよび生成ガスの分析はガスクロマトグラフを用いて行った。各反応に用いた原料ガスの組成および流量は表3-3-1の通りである。なお、加水分解反応では原料ガスを所定の温度に保った蒸留水に通して水蒸気を添加し、反応に用いた。

WO₃/Al₂O₃-ZrO₂触媒は従来法¹⁾にて調製し、断らない限りAl₂O₃-ZrO₂担体のAl₂O₃とZrO₂の比は3:1、WO₃担持量は0.25mmol/gとした。

表3-3-1 各種分解法における原料組成ガス流量

燃焼分解	CFC=1cc/min,	Air=150cc/min,	C ₄ H ₁₀ =1.2cc/min
酸化分解	CFC=1cc/min,	Air=150cc/min	

3.3.4 実験結果および考察

(a) CFC-115の接触燃焼分解反応に関する検討

一般に触媒を用いた分解ではフロン分解時に生成するフッ素により触媒がフッ素化され、活性劣化を生じる。本研究ではCFC-115の接触燃焼分解において、触媒の固体酸に着目し各種の検討を行った結果、WO₃/Al₂O₃-ZrO₂触媒が優れた性能を有することを前年度までに見いだした。この触媒は3成分系であるため、成分組成比により反応特性が異なる可能性がある。そこで、担体であるAl₂O₃-ZrO₂の組成および触媒金属であるWO₃の担持量が活性に及ぼす影響について検討を行った。

まず、担体の組成比が異なるWO₃/Al₂O₃-ZrO₂触媒を調製し、担体の組成比がCFC-115の接触燃焼分解反応特性に及ぼす影響を調べた。その結果、Zr/Al比0.125~2.0間ではCFC-115転化率の値にそれほど大きな差異は認められなかった。次にAl₂O₃-ZrO₂担体に担持するWO₃の量を変化させ、WO₃担持量がCFC-115の接触燃焼分解反応特性に及ぼす影響を調べた。WO₃未担持では59%であったCFC-115転化率は、WO₃の担持により80%まで向上したが、WO₃担持量を増やしてもCFC-115転化率の増加は認められなかった。以上の実験結果から、WO₃/Al₂O₃-ZrO₂触媒は触媒成分の組成比の活性への影響はそれほど大きくないことが明らかになった。

(b) CFC-12の接触燃焼分解反応に関する検討

WO₃/Al₂O₃-ZrO₂触媒の反応特性をさらに詳しく調べるために、対象フロンをCFC-115からより分子構造が単純であるCFC-12に変え、以下の検討を行った。

燃焼分解における反応温度依存性

CFC-12の接触燃焼分解における反応温度依存性を図3-3-1に示す。CFC-12が100%転化する反応温度は400℃以上であるのに対し、ブタンのそれは500℃以上であった。従って、WO₃/Al₂O₃-ZrO₂触媒はフロンを分解する能力には優れるものの、炭化水素燃焼能力はそれほど優れていないことがわかる。また、反応温度300℃~400℃において活性の経時変化が認められ、その度合いは反応温

度が低いほど顕著であった。この反応温度条件下では、反応前には白色であった触媒の色が反応後には黒色に変化しており、この経時変化はコークが触媒の活性点に付着したために生じたものと推察される。従って、より低い反応温度で高いフロン転化率を維持するには $WO_3/Al_2O_3-ZrO_2$ 触媒の炭化水素燃焼能力を高める必要がある。

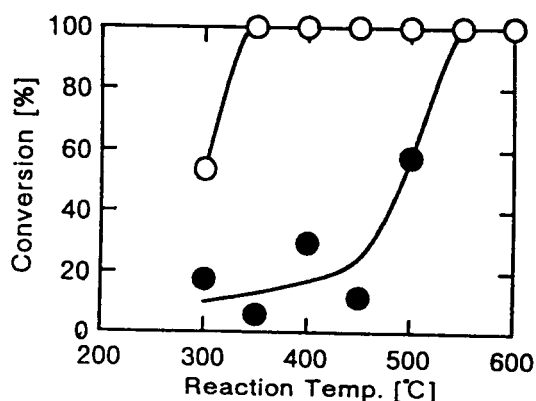


図3-3-1 CFC-12燃焼分解反応における反応温度と転化率の関係

○ : CFC-12 ● : C₄H₁₀

金属担持効果に関する検討

炭化水素燃焼能力を高めるため、 $WO_3/Al_2O_3-ZrO_2$ 触媒に各種金属を担持した触媒を調製し、これらの触媒を用いて反応温度350°CでCFC-12の燃焼分解を行い、その反応特性を調べた。検討に用いた金属は $\gamma-Al_2O_3$ に担持してフロンの燃焼分解を行った際に高いブタン転化率を示したCu, Ru, Rh, Pd, Pt, Auを用い、金属担持量は0.5wt%とした。ブタンおよびCFC-12に対して活性の向上が認められたのはPt担持触媒のみであった。同触媒のCFC-12転化率の向上の度合いはブタンのそれよりも著しいことから、Ptはフロンの分解に直接関与していると推察される。

そこで、Ptのフロン分解への関与を確認するためにCFC-12と空気による酸化分解反応を行い、その反応特性を調べた。図3-3-2に示すようにPt未担持触媒では著しい活性劣化が認められたがPt担持触媒においては活性劣化がほとんど認められず、反応4時間目でも100%のCFC-12転化率を示した。したがって、Ptはフロンの直接酸化に関与していることが明らかになった。

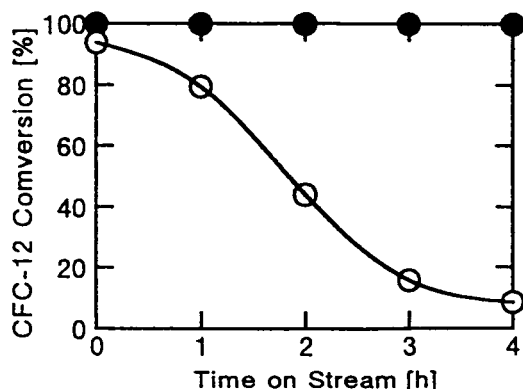


図3-3-2 $WO_3/Al_2O_3-ZrO_2$ 触媒に対するPt添加の影響（反応温度350°C）

○ : none ● : Pt

4. 集中的発生源でのガス状フロン等の分解技術

4. 1 燃焼分解法

4.1.1 はじめに

燃焼法による分解処理では、既に前期のバーナー実験により、処理条件を適当に制御すれば、CFC-12をはじめとする特定フロンが完全に分解可能であることが示されている。本研究では、処理化合物の範囲を大幅に拡張し、特定フロン以外のCFC、HCFC、HFC、四塩化炭素、1, 1, 1-トリクロロエタン、及びハロン等について実験を行い、分解条件の詳細を検討した。

4.1.2 実験装置と方法

バーナーは内径約10mmφの円筒状であり、これをステンレス製燃焼筒内に設置して実験を行った。バーナーにはフロン/メタン/空気予混合ガスを流した。各々のガスはマスフローコントローラで流量の制御と測定を行い供給した。常温で液体のものについては、供給する空気の一部にフロンの蒸気を同伴させて供給した。燃焼ガスは、冷却し水トラップで酸を除去した後ガスクロで分析した。

4.1.3 実験結果と考察

いずれの場合にも、フロン濃度の増加と共に火炎が安定に存在しうる流量範囲が狭くなり、背の低い火炎でないと安定しなくなった。また、フロン濃度が大きくなると火炎の縁が上方にめくられた様な形状を呈した。これらの様子はフロン-12等の場合と同様である。いずれの場合も、分解率はフロン濃度の増加と共に減少するが、 CCl_4 、CFC-13の場合には規格化されたODS/メタン比(α)が0.2以下、 C_2F_6 の場合には α が0.3以下の範囲内でフロンは完全に分解できた。 CF_3Br は燃焼抑制効果が大きいため、 CF_3Br 濃度の増加と共に燃焼速度が急激に低下するが、 α が0.06以下の範囲内で完全に分解できた。 CF_4 の場合には、 α が0.02の場合でも分解率は50%以下であり、分解が極めて困難なことが分かった。

水素原子を含んだHFC、HCFC等のフロン代替物の中で、HCFC-22及びHCFC-123は α がおおよそ0.2以下の範囲内ではほぼ完全に分解できた。HFC-134aは、 α が0.5以下の範囲内では完全に分解できたが、 α が0.5になると火炎が不安定になりそれ以上で実験を行うことはできなかった。また、HFC-141b、HCFC-142bではHCFC/(HCFC+メタン)比が0.3以下、 CH_3CCl_3 では0.2以下の範囲内で完全に分解できた。HFC-152aは分解が容易であり、燃料が存在しなくても完全に分解できた。

α を一定として化学量論比を変化させてみたところ、ほとんどのODSについて量論比がおおよそ1.0~1.05の範囲で分解率が最も高かった。HFC-152aの場合には、量論比がおおよそ0.9~1.3の範囲内でほぼ完全に分解できることが分かった。

また、以上のような燃焼法による基礎実験を実用技術につなげる目的で、産業廃棄物用の流動床焼却炉を用いて、一連のODS中でもっとも分解に対する抵抗の高いと目されるCFC-12の分解処理を試みた。その結果、木質系を主とした廃棄物に対してCFC-12の供給速度を重量で2%以内に抑え流動空気とともに炉内に供給すれば、メタン等の追加燃料なしでも分解率99.99%を達成できることが分かった。また、流動床内に消石灰を混合しておくことで特にフッ化水素の発生を低く抑えることができた。また、その他の有害物質についてもUNEPのガイドラインをクリアできることが分かった。

4. 2 フロンの光分解

4.2.1 はじめに

フロンは真空紫外光 ($\lambda < 200\text{nm}$) により分解することが知られている。この反応はオゾン層で起っている反応であるが、実験室での空気との混合状態での光分解では、オゾン層におけるような連鎖反応は起こらない。しかし分解の効率は大きく、光量子収率は1であると言われている。この反応を応用して効率の良いフロン破壊法を開発するのが、本研究の目的である。

4.2.2 実験

光照射の光源には主として低圧水銀灯を用いた。低圧水銀灯のスペクトルには254nmと185nmに輝線があり、ランプの管球を合成石英製とすることで、185nm光を透過させることができる。光分解にはこの185nm光を用い、光触媒分解には低圧水銀灯の254nm光と高圧水銀灯を用いた。光触媒は片山化学製のルチル型 TiO_2 と富士チタン製 TiO_2 のTP-2 (アナターズ) を用いた。

4.2.3 結果と考察

いくつかの特定フロン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン等を空気の存在下で185nm光により分解した。分解反応はフロンの濃度に対して反応速度の一次式に従った。その結果、塩素化合物はフッ素化合物 (CFC) より分解しやすく、CFCではフッ素の数が少ないほうが分解しやすいことが分かった。分解によりほぼ計算量だけの CO_2 、F、 Cl_2 が生成した。しかし微量には各種の同定できない上記以外の分解生成物が検出された。

次に、光触媒上でのフロンの分解性を調べた。特定フロンの TiO_2 および ZnO 上での分解は非常にわずかであった。しかし代替フロン (HCFC, HFC) は光触媒により分解して、 CO_2 、HF、HClとなり、完全に無機化された。フロンの分解と CO_2 の生成速度はほぼ対応しており、中間体の生成が少ないことが示された。分解速度の大きいフロンは TiO_2 を光触媒とすると反応が急激に進む場合があり、ラジカルの生成が示唆された。代替フロンの光触媒分解性を定量的に表すために、365nm光による分解の量子収率を求めた。この値は0.1~0.01にあり、比較的効率よく分解することが示された。量子収率の値を、OHラジカルとの反応速度より決定されている代替フロンの大気中での平均寿命と比較すると、相関関係があることが示された。

更に、当所等で開発したエーテル型の代替フロン ($\text{CF}_3\text{F}_2\text{OCH}_3$) の真空紫外光 (185nm) と光触媒による分解性を調べた。光源には10W低圧水銀灯を用いた。1700ppmの上記フロンは、185nm光のみでは100%分解するのに約70分が必要であり、 TiO_2 と254nm光では約25分間であった。50%分解する時間 ($t_{1/2}$) で比較すると TiO_2+254 による分解速度は185nmの3.5倍速かった。また CO_2 の生成も185nm光のみでは、完全分解の計算量に達するのに90分以上かかるのに対して、 $\text{TiO}_2+254\text{nm}$ では分解に対応してこれと相当量の CO_2 が生成し、計算量に達するのに約30分であった。また $\text{TiO}_2+254\text{nm}$ では水分の影響があり、0、50、90%の相対湿度では、50%で分解速度が最大であった。

5. 集中的発生源での液状フロン等の分解技術に関する研究

5. 1 はじめに

超臨界水は非常に反応性が高いのみならず、温度あるいは圧力をわずかに変えることにより、その熱物理化学的特性を大幅に変化させて反応の選択性を制御することが可能である。そこで、本研究では、流通式反応装置を使用してフロンの超臨界水中で分解反応を行い、また、水酸化ナトリウム、メタノール等の添加効果を検討した。

5. 2 実験装置及び方法

反応管は内径4.4mmで長さは90cmおよび180cmの二種類で、材質はハステロイC-276である。反応管の加熱は電気炉により行った。フロン導入管には白金チューブを使用し、その他の部分の材質はSUS316である。水及びフロンはそれぞれ高圧プランジャーポンプ及びシリンジポンプにより加圧供給した。水の流量は電子天秤により測定し、フロンの流量はシリンジ移動量から求めた。フロンと水の流量比はほとんどの実験で約4.8gフロン/1L水とした。反応生成物は冷却後大気圧まで減圧して気液分離し、液相はイオンクロマトグラフにより、また、気相はガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフ質量分析計により分析した。

5. 3 結果及び考察

代表的な液状フロンとしてCFC-12について分解圧力の影響とアルカリの添加効果について検討した。反応速度は亜臨界圧力の20MPa以下では非常に小さいが、圧力の増加とともに急激に増大する。通常、分解反応では圧力が高いほど分解は抑制されるが、この場合は反応場の物性の変化の効果が大きく圧力により分解が促進される。

CFC-11は超臨界水だけでも加水分解できるが、同時に生成する塩化水素及びフッ化水素による腐食が非常に激しく、金属の触媒作用によると考えられる非常に多種類の副生成物が生じる。そこで、超臨界水にアルカリを添加したところ、分解率は水酸化ナトリウムの濃度にほぼ比例して増大し、フロン中のハロゲンと等量以上加えると、分解率はほぼ2倍まで増大した。この時の回収液は中性であり、金属の溶出量も大幅に減少した。

CFC-113は、純水だけではほとんど分解しなかったが、フロン中のハロゲンと当量以上の水酸化ナトリウムを添加すると60%以上の分解率が得られ、反応管を長くして滞留時間を増すことにより95%の分解率が得られた。次に、メタノールの分解促進効果について検討したところ、メタノールを約0.6%（水酸化ナトリウムとほぼ当量）以上添加することにより、分解率は99.5%以上に増大した。

フロンの分解にともなって気相中には多種類のハロゲン化炭化水素が検出された。しかし、分解率が高くなるにつれて減少した。CFC-113の分解時には、ハロゲン化炭化水素の他、微量の水素とメタンが検出された。また、炭素数2より大きい成分は検出されなかった。

フロンにタービン油を微量加えて分解を行ったところ、分解率にはほとんど影響はなく、加えた油分は分解されなかった。酸化的雰囲気はフロンの加水分解には必ずしも好ましくなく、腐食性も強くなる。従って、反応器内で分解が終了した適当な位置に、酸素等の酸化剤を導入して超臨界水中燃焼により油分を分解するのが適当であろう。

6. 研究発表の状況

誌上発表

- 1) H. Nagata, T. Takakura, M. Kishida, K. Mizuno, I. Tamori, K. Wakabayashi, *Chemistry Letters*, **1993**, (9), 1545-1546.
- 2) 田中啓一、久永輝明、有機ハロゲン化合物ガスの光分解、*環境技術*, **22**, 247(1993)
- 3) 水野光一、*化学と教育*, **41**, (8), 530 (1993).
- 4) 水野光一、*静電気学会誌*, **17**, (4), 251 (1993).
- 5) 水野光一、*ソーダと塩素*, **44**, (8), 325 (1993).
- 6) 水野光一、*J T T*, **16**, (8), 23 (1993).
- 7) Koichi Mizuno, *Proc. Tsukuba Ozone Workshop*, pp.154-155 (開催1994.2.17.) .
- 8) H. Nagata, T. Takakura, S. Tashiro, M. Kishida, K. Mizuno, Y. Tamori, K. Wakabayashi, *Journal of The Japan Petroleum Institute*, **37**, (2), 209-212 (1994).
- 9) H. Nagata, T. Takakura, M. Kishida, K. Mizuno, I. Tamori, K. Wakabayashi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1994**, **5**, (1-2), 23-31.
- 10) K. Tanaka, T. Hisanaga, "Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide", *Solar Energy*, **52**, 447 (1994).
- 11) T. Sugeta, T. Sako, N. Nakazawa, K. Otake, M. Sato, "Decomposition of CFCs(Freon) with Supercritical Water", *Proc. 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids*, **2**, 517 (1994).
- 12) 水野光一、*日化協月報*, **47**, (10) 6 (1994).
- 13) 大内日出夫、水野光一ら、*季刊環境研究*, 第95号, p.6 (1994).
- 14) 若林孟茂、水野光一ら、*大気汚染学会誌*, **29**, (5), 235 (1994).
- 15) Toshiaki Yamamoto, Koichi Mizuno et al., *Proc. the 1994 IEEE- IAS, Annual Meeting*, October 3-6, 1994.
- 16) Koichi Mizuno et al., *Proc. 1994 Internat'l CFC and Halon Alternatives Conf.*, pp.854-864 (1994).
- 17) 植松信行、竹内順、水野光一、*環境管理*, **31**, (1), 33 (1995).
- 18) 久永輝明、田中啓一、短波長紫外光と光触媒による有害気体の分解、*Denki Kagaku*, **63**, 212 (1995).
- 19) M. Sato, T. Sugeta, T. Sako, K. Otake, "Application of Supercritical fluids to Chemical Processes and Waste Treatment", *Proc. Workshop on Solvothermal and Hydrothermal Reactions*, **24** (1995).
- 20) Koichi Mizuno et al., *U. S. -Japan Seminar on Thermal Engineering for Global Environmental Protection*, J-6: 1995.7.10-12.
- 21) Sunao Takeuchi et al., *Proc. 12th Internat'l Symp. Plasma Chem.*, (1995).
- 22) Michihiko Suzuki, Koichi Mizuno et al., *Proc. the 1995 Internat'l CFC and Halon Alternatives Conf.*, pp.490-499 (1995).
- 23) Koichi Mizuno et al., *Thermal Sci. and Eng.*, **3**, (3), 141 (1995).
- 24) Toshiaki Yamamoto, Koichi Mizuno et al., *IEEE Transactions on Industry Applications*, **32**, (1), 100 (1996).

口頭発表

- 1) 水野、日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会、1993.4.
- 2) 水野、日本学術会議化学研究連絡委員会第1回「環境と化学」講演会、1993.6.
- 3) 水野ら、平成5年度触媒研究発表会、1993.9.
- 4) 高倉、長田、岸田、水野、田森、若林、化学工学会第8回年会研究発表、1993
- 5) 長田、高倉、田代、岸田、水野、田森、若林、日本化学会第66回秋季年会、1993.
- 6) 岸田、田代、高倉、長田、水野、田森、若林、第72回触媒討論会(A)、1993.
- 7) 田代、長田、岸田、高倉、水野、田森、若林、化学工学会第26回秋季大会、1993.
- 8) 岸田、田代、長田、水野、田森、若林、第23回石油化学討論会、1993.
- 9) 水野、1994年度第1回静電気学会研究会、1994.1.
- 10) 近藤、徳橋、"フロンの安定性と分解"、F & F講演会、1994.2.
- 11) 久永、田中、"真空紫外光と光触媒による有害気体の分解"、日化第67春季年会、1994.3.
- 12) 菅田、佐古、中澤、大竹、佐藤、"超臨界水によるフロンの分解—アルカリの添加効果"、化学工学会第59年会、1994.3.
- 13) 水野、第24回安全工学シンポジウム、1994.7.7.
- 14) 水野ら、化学工学会つくば大会、1994.7.27-28.
- 15) 菅田、佐古、中澤、大竹、大久保、佐藤、"超臨界水によるオゾン層破壊物質の分解"、化学工学会つくば大会、1994.7.27-28.

- 16) 菅田、"超臨界水による特定フロンの分解"、公開シンポジウム「有機資源・エネルギー循環プロセスへの水熱化学の展開」、1994. 10.
- 17) 水野ら、静電気学会／伝熱学会「放電プラズマ応用の現状とその将来展望」、1994. 12. 14.
- 18) 水野、'94環境技術シンポジウム－地球環境と保全技術－(Japan-China-Canada Joint Symp. on Earth's Environment and Preservation Technology)、1994. 12. 16.
- 19) 水野、第10回環境工学連合講演会、講演論文集、pp. 67-72、1995. 1. 24-25.
- 20) 近藤、徳橋、松村、内田、宮村、"内部循環型流動床焼却炉によるフロンの燃焼分解"、日化第69春季年会、1995. 3.
- 21) 田代、長田、岸田、若林、第4回フロン関連物質触媒研究会、1994.
- 22) 久永、田中、"光触媒による有害気体の分解"、環境技術研究総会推進会議、1995. 1.
- 23) 田代、長田、岸田、水野、田森行男、若林勝彦、化学工学会第60回年会研究発表、1995.
- 24) 菅田、"超臨界水によるフロン等難分解廃棄物の分解技術"、化学工学会主催講演会「超臨界水を用いる廃棄物処理、再資源化およびエネルギー回収技術」、1995. 5. 31.
- 25) S. Tashiro, H. Nagata, M. Kishida, K. Mizuno, I. Tamori, K. Wakabayashi, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, 1995.
- 26) 水野ら、日本機械学会第5回環境工学総合シンポジウム、1995. 10. 4.
- 27) 菅田、佐古、中澤、大竹、佐藤、"超臨界水によるフロン等の分解"、工業技術院集中型移動研究室「超臨界流体テクノロジーの新展開」、1995. 11. 20-21.
- 28) 水野、先端技術応用シンポジウム、1995. 11. 29.
- 29) S. Kondo, K. Tokuhashi, C. Matsumura, R. Uchida, A. Miyamura, "Destruction of CFCs by a burner method and its application to an internally-circulated-fluidized-bed incinerator", 1995 Pacific Basin Chemical Congress, 1995. 12.
- 30) S. Kondo, K. Tokuhashi, C. Matsumura, R. Uchida, A. Miyamura, "Destruction of ODSs by premixed incineration and the application to a fluidized-bed incinerator", International Workshop on Chemical Safety Research, 1996. 1.
- 31) 田中、久永、"フロンの光触媒分解"、環境技術研究総会推進会議、1996. 1.