

## 助成年度：平成5年度

[所属] 京都工芸繊維大学 工芸学部

[役職] 教授

[氏名] 今村誠一郎 (他計2名)

[課題]

### フロンを含む有機ハロゲン化合物の接触分解無害化処理プロセスの開発

[内容]

フロンを含む有機ハロゲン化合物の接触分解燃焼法では第一段階で有機ハロゲン化合物を耐ハロゲン性の酸触媒により分解し、後階で生じた無機ハロゲンを塩基性物質により吸収固定化、残存炭素質を完全燃焼する多段階接触分解プロセスが有効である。第一段階で使用する酸触媒は無機ハロゲン、特にフロン分解で生じる無機フッ素に対する耐久性を持たねばならない。本研究では比較的耐久性のあるリン酸ホウ素、リン酸担持ジルコニアなどの耐久性を増大されるために、フロン12の分解における触媒再生剤としての水の添加効果を検討した。

チタニアシリカ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )、リン酸担持ジルコニア( $\text{P0}_4/\text{ZrO}_2$ )を用いて1%の水存在下および非存在下でフロン12の分解を行った。水非存在下ではいずれの触媒も反応中に失活し、最も耐久性の良い $\text{BP0}_4$ ですら30時間後にはフロン12の転化率は20%程度となった。1%の水の存在下で反応を行うといずれの触媒の活性も長時間維持された。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ では30時間後にやや活性低下が見られたが、 $\text{BP0}_4$ と $\text{P0}_4/\text{ZrO}_2$ では100%の転化率を維持した。水存在下で使用した各触媒の反応前後のX線分析の結果から $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ および $\text{P0}_4/\text{ZrO}_2$ で形態変化が起こっていることが認められ、したがって、見かけは活性を保っているが、これらの触媒は水存在下でも実用的ではない。 $\text{BP0}_4$ の場合には触媒の形態はX線的には反応前後で全く変化せず、30時間後の触媒活性の維持を考え合わせると、 $\text{BP0}_4$ に関しては、水はこの時間スケールでは完全に触媒を保護することが認められた。なお $\text{BP0}_4$ の活性の原因である酸強度を測定した結果、反応後で全く酸強度の低下も起こっていなかった。他の触媒では酸も強度の低下が認められた。

使用済みの廃フロン類は他の有機溶媒に含まれている場合があり、これらの有機溶媒も同時に処理をする必要がある。有機溶媒はまた水素源として作用すると考えられるので、この場合を想定して水素源としてメタノールを用いて $\text{BP0}_4$ の耐久性におよぼすその影響を検討した。メタノール無添加の場合と比較して初期の活性は維持されるが、後期においては急速な失活が起こることが認められ、メタノールは良好な水素源としては働かなかった。メタノールは使用した反応温度(550℃)では完全に酸化分解を受け水を生成するが、その水が有効に使用されないものと思われる。そこで反応床を二段として前段階で $\text{CO}_3\text{O}_4$ によりメタノールを低温(275℃)で酸化分解し、生成した水を後段の $\text{BP0}_4$ によるフロン12分解床で利用する方式について検討を行った。この結果、第一段反応床においてメタノールは275℃で完全に分解するが、フロン12の分解は10%程度であり、 $\text{CO}_3\text{O}_4$ の無機フッ素による被毒も緩やかなことが認められた。反応ガスを第二触媒床(550℃)に導入するとフロン12は完全分解を受け、100%転化率は30時間以上も持続した。反応後のX線分析で $\text{BP0}_4$ の形態変化は認められず、またその酸強度の低下も認められなかった。したがって、メタノールから生成した水が触媒再生剤として有効に働くことがわかった。メタノールの水素が直接触媒を保護する水素源として働かない理由については不明であるが、本研究の結果から系内に常に水を供給することによりフロン分解触媒の失活が防がれることがわかり、接触的フロン分解処理プロセスの開発に前進が見られた。