Technical Paper

Catalytic Decomposition of Chlorofluorocarbons
with Directly Induced Heating SystemToshihiko OKADA^{*1}, Minoru ASANUMA^{*1}, Toshio TAKAOKA^{*1}, Jun ISHII^{*1}, Tatsuro ARIYAMA^{*1},
Ichiro UENO^{*2}, and Kazumasa WAKIMOTO^{*3}

(Received June 12, 2003)

直接誘導加熱型触媒によるフロン類の分解

岡田敏彦^{*1}, 浅沼 稔^{*1}, 高岡利夫^{*1}, 石井 純^{*1}, 有山達郎^{*1}, 上野一郎^{*2}, 脇元一政^{*3}

Decomposition of Chlorofluorocarbons by a honeycomb packing with Pt/WO₃/TiO₂ catalyst heated directly with an electromagnetic induced heating system was investigated at temperature of 400 °C. The decomposition of CFCs in the heating system was found to give higher conversion than in a conventional heating method, which can be attributed to a higher controllability of reaction temperature in the system. The characterization of catalysts showed that the amount of coke formed on the catalyst after the reaction in the system was lower than in the conventional heating system.

Key Words

Chlorofluorocarbons, Induced heating, Catalysis

1. 緒 言

フロン類はオゾン層を破壊し、地球生態系に大きな影響を与える物質である¹⁾。このため、その影響が大きい特定フロンについては既に生産が禁止されており、我が国では冷媒用フロン類については回収し、適正に分解処理することが義務付けられている²⁾。さらに、冷蔵庫に使用されている断熱用ポリウレタンに含有されるフロン類についても同様な処理が義務付けられる予定である。

廃棄物混焼法、他製品製造工程混入法、液中燃焼法、プラズマ法と触媒による接触分解法がフロンの分解処理法として認定されているが²⁾、この中で触媒法は低温処理が可能なことから、効率的な処理方法と考えられている。フロン類の分解触媒に関してはMn/γ-Al₂O₃³⁾やWO₃/MxOy⁴⁾によるCFC-12分解、活性炭に担持した鉄系触媒によるCFC-112、およびCFC-113の分解⁵⁾、TiO₂系触媒によるCFC-113分解⁶⁾⁷⁾、AlPO₄触媒の分解性能⁸⁾、等が研究されており、いずれも250℃～400℃の温度領域で高い分解率でフロン類の分解が可能であることが報告されている。なお、我が国では特定フロンの破壊技

術としてTiO₂系触媒とAlPO₄系触媒を用いた触媒分解法が既に認定されている²⁾。また、一般に、工業的な触媒反応では反応に必要な熱源の供給手段として、電気加熱、あるいは燃料燃焼による外熱方式や原料ガスを間接的に加熱し、これを反応系に導入する方法が用いられている。これらの加熱方法では、触媒の局所的な過熱に起因する活性金属種の飛散、コーキングや触媒担体細孔の閉塞が発生し、この結果、触媒劣化が起こることが知られている。

本研究では触媒劣化対策や装置の安定運転が特に要求される触媒法によるフロン類の分解法において、触媒層内温度を均一化することが可能であり、かつ加熱応答性が極めて速く、触媒活性の変動を軽減できる加熱方式を開発した。この方式は触媒を直接誘導加熱（触媒誘導加熱型フロン分解法）するものであり、加熱部が触媒層のみであるため、触媒層内温度を均一化することが可能となり、触媒の寿命延長が期待できる。また、従来の外部加熱型に比べ、熱容量が小さいため省エネルギーが可能である。さらに、腐食性ガスの発生を伴う反応では反応に用いる金属材料の腐食速度が雰囲気温度によ

* 1 Steel Research Laboratory, JFE Corporation
1 Kawasaki-cho, Chiba 260-0835, Japan

* 2 Recycle Business Center, JFE Corporation
2-2-3 Uchisaiwaicho, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0011, Japan

* 3 Environment Solution Center, JFE Holdings, Inc.
1-1-2 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005, Japan

* 1 JFE スチール(株) スチール研究所 製鉄・環境プロセス研究部
〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町1

* 2 JFE スチール(株) 総合リサイクル事業センター
〒100-0011 東京都千代田区内幸町2-2-3

* 3 JFE ホールディングス(株) 環境ソリューションセンター
〒100-0005 東京都千代田区丸の内1-1-2

り大きく変化するため⁹⁾、腐食を制御するためにも均一な温度管理が重要な因子である。

本報では、 WO_3/TiO_2 系触媒を充填した金属ハニカムを直接誘導加熱する触媒誘導加熱型フロン分解法について、フロン類の分解特性や触媒性状の変化について報告する。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

触媒は混練法により調製した。硫酸チタン水溶液にアンモニア水を滴下し、水酸化チタンを調製し、一昼夜乾燥後、金属塩を混練し、触媒を調製した。

2.2 触媒性能試験方法および試験条件

触媒性能試験には流通式反応装置を用いた。内径10mmの金属製反応管内に触媒を充填し、所定濃度に調整されたフロン含有ガスを触媒が充填された反応管に供給する。フロン標準ガス(CFC-11またはCFC-12)、空気および窒素はマスフローコントローラーにより流量調整し、水はマイクロフィーダーにより供給した。反応温度は触媒層内温度を熱電対で計測し、所定温度になるように電気炉温度を調整した。反応後、ガスは苛性ソーダ水溶液、シリカゲルを充填したトラップを通気し、中和・脱水後、残留する排ガス中フロン濃度をガスクロで分析した。

標準的なフロン分解条件を以下に示す。反応ガス中フロン濃度は窒素ガスで希釈して調整した。

- ・フロン濃度：3%（供給する水を含まず）
- ・酸素/フロン比：3 モル比
- ・水/フロン比：30 モル比
- ・総ガス基準空間速度：7300h⁻¹
- ・フロン基準空間速度：125h⁻¹
- ・触媒量：2 ml (1.2g)

2.3 直接誘導加熱型触媒フロン分解装置および試験条件

Fig. 1に直接誘導加熱型触媒フロン分解装置の試験フローを示す。本試験に用いたフロン(CFC-11)含有ガスは冷蔵庫断

熱材の熱処理で発生したものであり、その性状をTable 1に示す。触媒誘導加熱型フロン分解装置は脱タール塔、予熱器、触媒充填金属ハニカムが設置されている高周波誘導加熱炉(Fig. 2)、分解後排ガスの冷却器および発生したHCl、HFの中和装置(25%苛性ソーダで中和し、pHを管理)から構成されている。なお、排ガス処理能力は20Nm³/hである。また、分解後の排ガス中のフロン濃度を経時的に把握するためにガスクロマトグラフィーを設置した。

分解試験は以下のとおりの条件で実施した。すなわち、フロン含有ガス量を20Nm³/hとし、以下の試験条件を設定した。

- ・空気/フロン比：58 モル比
- ・水/フロン比：30 モル比
- ・空間速度：5860h⁻¹（総ガス基準で、触媒3段充填）
- ・処理温度：400℃（高周波加熱温度、触媒層内）

触媒を金属ハニカムに充填し、石英製反応管内に装入了。フロン含有ガス導入前に空気を所定量供給しながら、予熱器を105℃に設定、高周波加熱炉を400℃に設定する（内部触媒温度で制御）。触媒層内温度は石英製反応管下端から30cmに設置した熱電対により計測した。反応管内が所定温度に達したら、水を供給した後フロン含有ガスを導入し、フロン分解試験を開始した。

なお、加熱方法の比較として、反応管に石英管の代わりに金属製反応管(SUS310S)を用い、これを誘導加熱する触媒の外熱方法も実施した。また、触媒の性状については、元素分析、X線回折、比表面積測定、熱天秤測定を実施した。

Table 1 Property of CFCs containing gas used

Component	Concentration
Water	2.8 Vol%
Tar	0.38 g/Nm ³
CH ₄	420 ppm
C ₂	230 ppm
C ₃	570 ppm
C ₄	47 ppm
CFC-11	1800 ppm
N ₂	> 99 Vol%

Fig. 1 Flow sheet of experimental equipment with direct induction heating system

Fig. 2 Feature of Honeycomb for the catalytic decomposition of CFCs

3. 試験結果および考察

3.1 触媒によるフロン分解反応

触媒を用いたフロン分解反応として、酸化分解、水素化分解や水蒸気分解反応が報告されているが、水蒸気分解反応が反応制御や安全性の観点から実用的である⁷⁾。本反応の機構はFig. 3に示したように固体酸触媒上の反応と金属酸化物触媒で再酸化を考慮した場合の2種類が考えられる。すなわち、

- ① 金属酸化物固体酸点上へのフロン吸着、脱ハロゲンおよび加水分解
- ② 金属酸化物上での脱ハロゲン、金属酸化物のハロゲン化、

加水分解（再酸化）

いずれの場合においても、本反応ではフロンの吸着と金属塩化物、フッ化物の再酸化が容易な触媒系が高いフロン分解率を与えることが予想される。また、本反応では、塩化水素やフッ化水素が生成するため、長い触媒寿命を保持するためには触媒活性種および担体としてはハロゲンとの親和性が少ないものが望まれる。

Fig. 4に金属ハロゲン化物生成エンタルピーと融点/分解温度の関係を示すが、上記要求性能を考慮すると、以下の担体および活性金属種が有利であることが分かる。

Fig. 3 Mechanism in the catalytic decomposition of CFCs

Fig. 4 Relation between formation enthalpy and decomposition temperature of metal halides

Table 2 Catalytic activity of WO_3/TiO_2 in the decomposition of CFC-12

Catalyst	WO_3/TiO_2			Pt- WO_3/TiO_2		
Temperature (°C)	300	350	400	300	350	400
CFC Conversion (%)	9.0	53.0	100	21.2	47.9	100

Conditions ; space velocity 6800h^{-1} , concentration of CFC-12 2 vol%, molar ratio of air/CFCs 20, molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{CFCs}$ 27

Table 3 Catalytic activity of WO_3/TiO_2 in the decomposition of CFC-11

Catalyst	WO_3/TiO_2			Pt- WO_3/TiO_2		
Temperature (°C)	300	350	400	300	350	400
CFC Conversion (%)	97.9	100	100	99.5	100	100

Conditions ; space velocity 6800h^{-1} , concentration of CFC-11 2 vol%, molar ratio of air/CFCs 20, molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{CFCs}$ 27

・触媒担体： TiO_2 , Al_2O_3

・活性金属種：Fe, Ni, Co, Cu, V, W, Mo

本研究では、これらの担体や金属種のなかで、本反応の反応温度などの特性を把握するため、菅野らが既に報告している WO_3 系触媒⁶⁾を用い、これを触媒系とするCFC-12およびCFC-11の分解試験を行った。触媒としては WO_3/TiO_2 およびPt- WO_3/TiO_2 の2種を用いた。結果をTable 2とTable 3に示す。CFC-12の分解では、100%のフロン分解率を達成するには400℃の反応温度が必要であり、反応温度が50℃低下するとその分解率は著しく低下し、分解率は53%となり、本反応は温度制御が極めて重要な因子であることが分かる。CFC-12に比べてその影響は低いが、CFC-11の場合も同様な傾向を示す。Pt- WO_3/TiO_2 触媒はPtを担持していない触媒よりも高い触媒性能を有するが、これは触媒表面に付着し、触媒性能を低下させる有機物をPtが酸化除去するためと考えられる。

3.2 直接誘導加熱型触媒フロン分解装置を用いた分解試験

フロン分解試験に先立ち、直接誘導加熱型触媒の昇温特性について調査した。比較のための外熱式としては、石英製反応管のかわりにSUS反応管を設置し、これを誘導加熱する方法を用いた。金属ハニカムを3段充填した分解装置にフロン分解試験と同様のガス量（空気：43.4L/min, 窒素：300L/min）を供給して、予熱器を105℃に設定し、触媒層内の昇温特性を検討した。金属製反応管の場合、反応管が誘導を受け加熱され、反応管内部の触媒に熱が供給され、石英製反応管を用いた場合では金属ハニカムが直接誘導を受け加熱される。

Fig. 5に昇温開始からの経過時間と触媒層内温度推移を示す。昇温速度はいずれの加熱方式とも10℃/minに設定した。金属ハニカムを直接加熱した場合は、金属製反応管に比較して極めて加熱が速く、応答性がきわめて良好であった。

フロン分解触媒としてPt- WO_3/TiO_2 触媒を用い、金属ハニカムを直接誘導加熱した場合のフロン分解における分解率と排ガス中のフロン濃度の経時変化をFig. 6に示す。

約25時間のフロン分解試験を実施した結果、加熱直後にフロン分解率、フロン残存濃度ともに安定した値を推移するこ

Fig. 5 Heating profiles in two types of heating methods
Conditions; setting temperature 400 °C, gas flow rate 20 Nm^3h

Fig. 6 Decomposition of CFCs with honeycomb catalysts heating by electromagnetic induction heating system
○ : concentration of CFCs, ● : conversion of CFCs
Conditions; space velocity 6000h^{-1} , molar ratio of gas/air 5.87, molar ratio of gas/ H_2O 9.12

Fig. 7 Decomposition of CFCs with SUS tube heating by electromagnetic induction heating system
○ : concentration of CFCs, ● : conversion of CFCs
Conditions; space velocity 6000h^{-1} , molar ratio of gas/air 5.87, molar ratio of gas/ H_2O 9.12

とが明らかとなり、フロン分解率は99%以上を示した。

比較のために、金属製反応管を用いた外熱方式で分解した結果をFig. 7に示す。試験時間約20時間内においてフロン分解率は90%以上を推移したが、触媒活性に大きな変動が認められた。これは触媒層温度の応答性が低い上に、温度変動が大きいためと推定される。

本反応はフロン分解に伴い、触媒として用いた金属および金属酸化物が発生する塩化水素およびフッ化水素と反応し、金属ハロゲン化物に変換されるため、触媒の性能低下が懸念される。そこで、その影響を調査するため、触媒の性状変化について解析を行った。

Table 4 Properties of catalyst after the decomposition of CFCs containing gas (SUS reactor tube heating, after 20h)

Catalyst	Surface Area m ² /g	Approximate analysis (wt%)		
		C	Cl	F
Fresh	86	Trace	—	—
Upper layer	77	5.29	<0.01	0.03
Middle layer	80	2.36	<0.01	0.01
Bottom layer	45	0.09	<0.01	Trace

Table 5 Properties of catalyst after the decomposition of CFCs containing gas (Honeycomb heating, after 25h)

Catalyst	Surface Area m ² /g	Approximate analysis (wt%)				C/H
		C	H	Cl	F	
Fresh	83	Trace	—	—	—	
Upper layer	78	3.47	0.27	<0.01	0.03	1.07
Middle layer	73	0.65	0.15	<0.01	Trace	0.36
Bottom layer	41	0.02	0.11	<0.01	Trace	0.02

金属製反応管を用い、外熱方式で分解反応を行った後の触媒の元素分析結果および比表面積測定結果をTable 4に、石英製反応管を用い、直接誘導加熱したものをTable 5にそれぞれ示す。使用後触媒にはいずれの場合も炭素、塩素、フッ素が検出されたが、フロンの分解で発生し、触媒と反応して残存するものと推定される塩素、フッ素の量は微量であった。また、反応管上段から下段における炭素発生量を比較すると直接誘導加熱方式の方が外熱方式よりもいずれも少ない。一方、触媒の比表面積は使用前触媒、上段使用済み触媒、中段、下段の順に減少する傾向はあるが、両方式で大きな差異は認められなかった。Fig. 8には触媒の細孔分布を示す。金属製、石英製反応試験の反応管上段触媒において、使用前の触媒に比べ120Å以上の細孔の減少が認められ、下段触媒においては逆に200Å以下の細孔が減少し、それ以上の細孔径の増加が認められた。石英製反応試験使用後の各層触媒の水素分析結果からC/H(原子比)を算出したところ(Table 5)、触媒層により大きく異なり、下部ほどC/Hが低い傾向を示した。これは、各触媒層に吸着あるいは析出する物質が異なることを示す。すなわち、上部の触媒ではすぐにタールなどの熱分解で炭化が

進行し、炭素析出が起こるのに対し、中部、下部では上部の熱分解で生成した低分子等が200Å以下細孔に吸着、分解するものと推察される。また、外熱加熱方式に比べ、誘導加熱方式では中部の細孔分布が大径側にシフトしているので、その熱分解が抑制されているものと考えられる。

以上のように、金属製反応管を用いた場合に比較して石英製反応管を用いた直接誘導加熱方式では、生成する炭素量が少ないなどの特徴が明らかとなった。これは金属製反応管に比べて石英製反応管を用いた直接誘導加熱方式が均一加熱に有利なためと考えられる。炭素析出量を削減できれば、触媒寿命も長くなり、触媒再生までの時間を延長できるので、本知見は装置運転上、非常に有益である。なお、使用後触媒にCl, Fが微量検出されたことから、X線回折測定を実施したが、ハロゲン化物の生成は認められなかった。次に、反応後の触媒に析出した炭素の除去、すなわち、触媒の再生条件を検討するため、空気雰囲気での熱重量測定を行った。Fig. 9に示すように重量は200℃まで単調に減少し、その後400℃付近まで急激に減少し、400～450℃でその重量減少が終了する。減少量が元素分析の炭素量とほぼ一致し、400℃強で重量減少が終了することから、200℃までの重量減少は主に吸着水の減少、400℃までの減少は触媒中の炭素の燃焼によるものと考えられる。触媒担体として用いたTiO₂は600℃程度からアナターゼ型から比表面積、細孔構造が小さく、触媒活性に乏しいルチ

Fig. 9 Thermogravimetric analysis of catalyst after the reaction

(a) SUS reactor tube heating

(b) Honeycomb heating

Fig. 8 Change in pore distribution of catalyst after the reaction

ル型に転移するため¹⁰⁾、再生は500℃の温度が必要条件であるが、本結果から500℃以下で再生が可能であることがわかる。触媒性状については今後、さらに詳細な解析が必要であるが、直接誘導加熱する本法によれば従来の外部加熱方式による触媒分解プロセスに比べ、長時間の触媒寿命が期待できる。

4. 結 論

直接誘導加熱型触媒分解法によるフロン分解技術を検討した結果、WO₃/TiO₂系触媒を用い、触媒を充填した金属ハニカムを誘導加熱する方法は、ほぼ100%のフロン分解率を達成し、長時間の安定した連続分解が可能であった。これは、触媒誘導加熱方式が外熱方式と比べ、急速加熱、均一加熱が可能なためと推察された。

文 献：References

- 1) Molina, M. J., and Lawland, F. S., *Nature*, **249**, 810(1974)
- 2) 通産省, 冷凍空調設備, **27**, 30(2000)
- 3) Fai Ng, C., Shan, S., and Lai, S. Yin, *Appl. Catal. B: Environmental*, **20**, 919(1998)
- 4) Ma, Z., Hua, W., Tang, Y., and Gao, Z., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **159**, 335(2000)
- 5) Okazaki, S., and Kurosaki, A., *Chem. Lett.*, **1989**, 1901(1989)
- 6) Kanno, S., Arato, T., Kato, A., Yamashita, H., Azuhata, S., and Tamata, S., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1996**, 129(1996)
- 7) Tajima, M., Niwa, M., Fuji, Y., Koinuma, Y., Aizawa, R., Kushiyama, S., Kobayashi, S., Mizuno, K., and Ohuchi, H., *Appl. Catal. B: Environmental*, **14**, 97(1997)
- 8) Takita, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **44**, 92(2001)
- 9) 芝川重博, 産業機械, 413(1985)
- 10) DeVries, R. C., and Roy, R., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **33**, 370(1954)