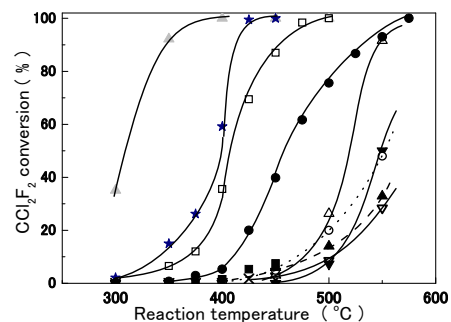


ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	4. 環境保全技術・リサイクル
中項目	4-1. 環境保全
小項目	4-1-3. フロン類の分解

概要（200字以内）

フロン類は使用量の約 20%が回収され主に燃焼によって分解されている。燃焼は 1,000°C以上の高温を必要とするエネルギー多消費のプロセスであり、分解により生成した HF が耐火煉瓦を腐食する。ところが世界唯一の AlPO_4 触媒がわが国で開発され、フロンの加水分解の実用化が始まった。これは 620°Cで十分であり、省エネな方法である。フロン回収の規制が強まれば、この効率的な触媒分解の需要が高まるだろう。

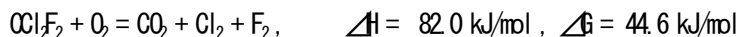


各種リン酸塩による CCl_2F_2 の分解反応

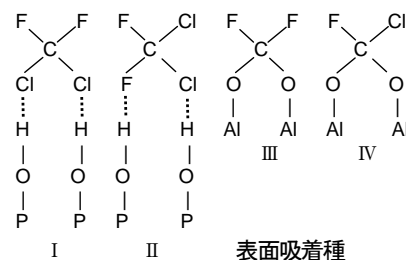
- ▲ $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, ★ AlPO_4 , □ GaPO_4 ,
- CePO_4 , △ BPO_4 , ▼ BiPO_4 ,
- FePO_4 , ▲ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, ▽ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
- CrPO_4 , × $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

現状と最前線

フロン類の分解は燃焼よりも加水分解が熱力学的に有利である。



酸化物より塩化物、フッ化物の方が熱力学的に安定である。これは反応中に生成した HF と触媒が反応してフッ化物へ変化することを意味する。金属のリン酸塩、硫酸塩の中にはフッ化物より安定なものが存在する。リン酸塩、硫酸塩はフロンの加水分解に触媒作用を示した。正リン酸もピロリン酸も活性はほぼ等しかった。



表面吸着種

反応活性は触媒の水酸基量とは比例せず、水酸基の濃度と相関があった。これより、表面に 2 座配位した中間体が予想された。低温焼成した触媒より高温焼成して比表面積が低下した触媒のほうが活性が高かった。表面に吸着した CCl_2F_2 に水蒸気を導入すると吸着 HF が現れた (XPS)。これは、XPS、 H_2^{18}O トレーサー実験などによって確かめられ、計算化学的にも妥当であった。

現在のところ、リン酸塩と硫酸塩触媒が開発されたが、HF と熱力学的に反応しない化合物の探索という手法でさらに新しい触媒が開発される可能性がある。NF₃は

$2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + 6\text{HF}$, $\Delta G = -633 \text{ kJ}$
 の様に 250°C くらいから容易に NO と NO₂ に分解される。

PFC, SF₆ は難分解性で 500°C 以上の温度を必需とする。PFC の場合には CF₄ の分解が最も容易で $\text{CF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{HF}$ で分解する。C-C 結合を有する C₂F₆ は $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + 6\text{HF}$ なる反応が進行する。C₃F₈ では $\text{C}_3\text{F}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{CO} + 8\text{HF}$ のようにいずれも加水分解反応の ΔG は負であり加水分解が進行し、酸化活性を有する触媒では生成した CO の酸化が進行する。

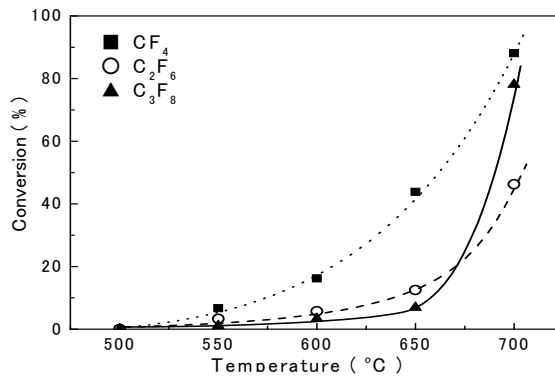
このように、非常に大きな温暖化効果を有するガスの分解には触媒法が適していて助触媒などの選択によってさらなる高活性触媒の開発研究が可能であろう。

PCB については触媒研究は少ないが、酸化分解すれば水が生じ、加水分解も進行するので、基本的にはフロン分解と同様に考えることができる。

文献：

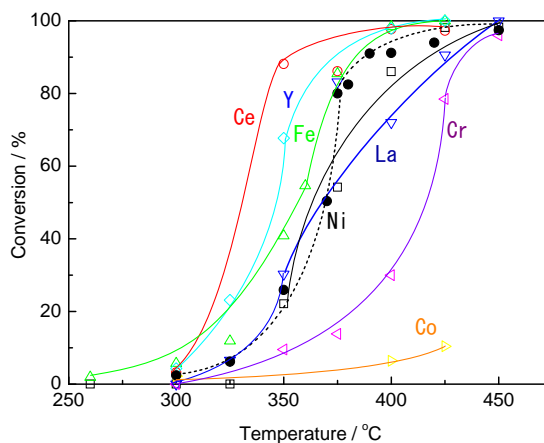
特集「フロン問題と触媒の役割」、*触媒* **34** (1992).

滝田祐作, *触媒* **41**, 284 (1999).



PFC の加水分解

Feed (mol%): PFC 0.50, O₂ 20.0, H₂O 4.2, N₂ 75.3,
 Feed rate: 69.8 cm³/min, Catalyst: 9.0g.



AlPO₄ への助触媒効果

10 atomic% : ○ Ce, ◇ Y, △ Fe, × Co, ● AlPO₄,
 ▽ La, □ Ni, + Cr.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ PFC, SF₆ など難分解性フッ化物の 500°C 以下での分解
- ・ 水素を含むハロゲン化炭素の反応機構の解明

キーワード

フロン・PCB・加水分解・触媒・金属リン酸塩

(執筆：瀧田 祐作)