

# γ-アルミナ担持触媒を用いたテトラフルオロメタン (PFC-14) の加水分解反応\*

貞富善喬\*\*, 長田秀夫\*\*\*, 森 晴樹\*\*\*

Hydrolysis of Tetrafluoromethane (PFC-14) over γ-Alumina-Supported Catalysts

Yoshitaka Sadatomi, Hideo Nagata, Haruki Mori

## 1. 緒言

地球温暖化は基本的にすべてのフッ素化合物が対象になるが、1997年に京都で開催された気候変動枠組条約第3回締約国会議 (COP3) では、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素のほかに、ヒドロフルオロカーボン (HFC)、パーフルオロカーボン (PFC) および六フッ化硫黄という3種類のフッ素化合物がその対象となった。

PFCガスは、半導体製造の主要工程であるドライエッチングなどに用いられている。しかし、温室効果が大きく、大気中での推定寿命も極めて長い<sup>1)</sup>ため、早急な破壊技術の開発やその普及が求められている<sup>1)</sup>。

PFCの分解方法には燃焼方式、触媒方式、プラズマ方式などがあり、燃焼方式では1100℃以上でPFC-116 (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) を90%程度破壊できるとされるが、PFC-14 (CF<sub>4</sub>) はさらに高温が必要とされる。しかし、可燃性ガスで燃焼させて分解する燃焼方式に比べて触媒方式は、比較的低温で分解可能であり、排ガス量が少なく、窒素酸化物の発生がないため、環境にやさしく、しかも低コストである。さらに、可燃性ガスを使用しないので、安全性に優れているなどの特長をもつ<sup>1)</sup>。

これまでの研究で、オゾン層破壊の原因物質であるCFC-115 (CF<sub>3</sub>-CClF<sub>2</sub>) のブタン共存下での接触燃焼分解においてγ-アルミナが高い分解活性を示すことがわかっている<sup>2)</sup>。さらに、酸化タングステンや酸化バナジウムを担持したγ-アルミナは著しい活

性の向上が認められた<sup>2)</sup>。そこで、種々の金属および金属酸化物を担持したγ-アルミナ触媒を温室効果ガスであるテトラフルオロメタン (PFC-14) に適用し、ブタン共存下での接触燃焼分解および加水分解について検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 触媒調製

各種金属および金属酸化物のγ-アルミナへの担持は含浸法を用いて行った。これを650℃で3時間空気焼成し、得られたものを破碎し10~16メッシュにそろえ、触媒とした。

### 2.2 酸性質測定

触媒の酸強度と酸量を吸着アンモニアの昇温脱離法<sup>2)</sup>により測定した。試料を熱天秤にセットし、窒素気流 (流速: 50 ml/min) 中 873 K まで 10 K/min で加熱し、同温度で試料の重量が変化しなくなるまで保持した。その後温度を100℃まで下げ、アンモニア (5%アンモニア-95%窒素、流量: 50 ml/min) を吸着させた。試料の重量が変化しなくなったところで、窒素ガス (流量: 50 ml/min) を流し物理吸着しているアンモニアを除去した。物理吸着のアンモニアが除去された後、試料を873 K まで10 K/min で加熱し、試料の重量変化を測定した。

### 2.3 反応方法

PFCの分解反応は固定床常圧流通式反応装置を用いて行った。触媒充填量は0.5 g、反応温度は873~1073 Kとした。供給ガス流速は、PFC-14の接触燃焼分解ではPFC-14 3.0 ml/min、ブタン 1.0 ml/min、空気 30 ml/min、PFC-14の加水分解ではPFC-14 3.0 ml/min、空気 30~150 ml/minとし、水は室温

\* 原稿受付 平成16年9月30日

\*\* 佐世保工業高等専門学校 専攻科 物質工学専攻

\*\*\* 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

および328 Kに保持した飽和器から供給した。原料および生成ガスの分析はガスクロマトグラフを用いて定量した。充填剤としては、Porapak-QS（炭化水素分析用）、Porapak-Q（PFC-14および二酸化炭素分析用）およびMS-5A（酸素、窒素および一酸化炭素分析用）を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 PFC分解活性に対する各実験条件の影響

##### 3.1.1 反応温度の影響

PFC分解活性に対する反応温度の影響を調べるため、反応温度を873、973および1073 Kとして、PFC-14の加水分解を行った。結果を図1に示す。100 K上げることにより初期転化率は約10%上がることがわかった。また、反応開始30分後から転化率はほぼ安定し、これも100 Kごとに約10%高くなった。

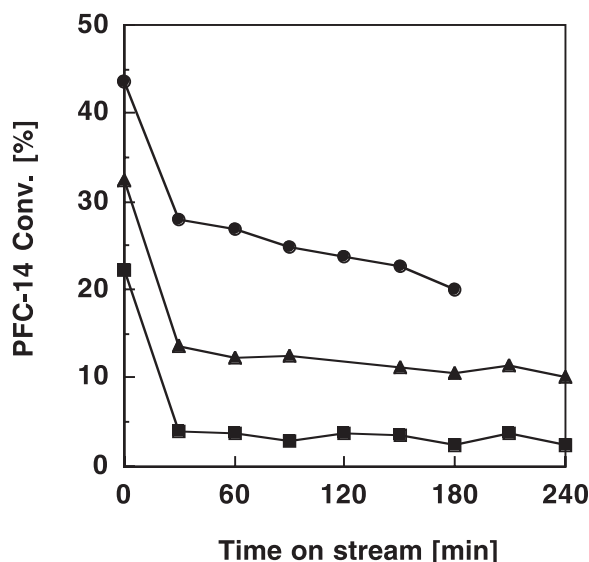


図1 PFC-14転化率に対する反応温度の影響。  
触媒量: 0.5 g, PFC-14流量: 3.0 ml/min, 空気流量: 30 ml/min, 飽和器温度: 室温, 流通時間: 4 h.  
●: 1073 K, ▲: 973 K, ■: 873 K.

##### 3.1.2 触媒量の影響

PFC分解活性に対する触媒量の影響を調べるため、 $\gamma$ -アルミナを0.5、1および1.5 gとしてPFC-14の

加水分解を行った。結果を図2に示す。 $\gamma$ -アルミナの量が増えるほど初期転化率は向上したが、反応開始30分後から転化率はほぼ安定し、 $\gamma$ -アルミナの量による転化率の差はほとんど見られなかった。これは、反応初期では触媒量の差による反応ガスとの接触時間の差があるため転化率に差がついたが、触媒の失活が速いために触媒量による差が現れなくなったと考えられる。

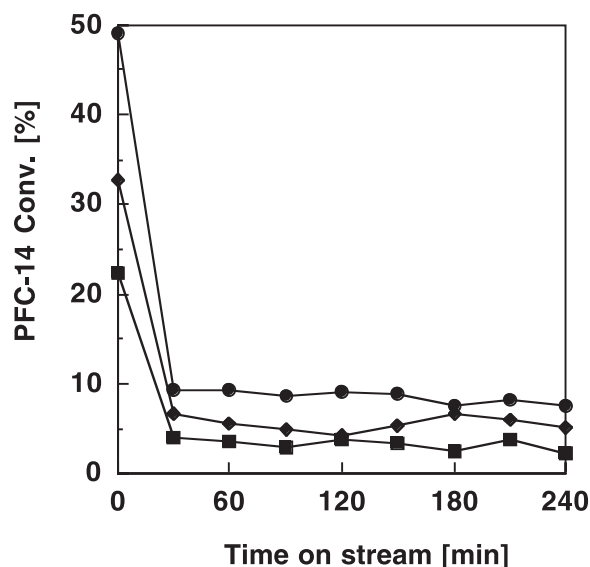


図2 PFC-14転化率に対する触媒量の影響。  
反応温度: 873 K, PFC-14流量: 3.0 ml/min, 空気流量: 30 ml/min, 飽和器温度: 室温, 流通時間: 4 h.  
●: 1.5 g, ▲: 1.0 g, ■: 0.5 g.

##### 3.1.3 水蒸気量の影響

加水分解でのPFC分解活性に対する水蒸気量の影響を調べるため、飽和器の温度を室温（水蒸気流量: 1.06 ml/min）および55℃（水蒸気流量: 6.07 ml/min）として、PFC-14の加水分解を行った。この結果を図3に示す。初期転化率、安定後の転化率ともに大きな差が見られなかった。これは、水の触媒表面への吸着が速く、触媒表面は常に水で飽和状態にあるため、水蒸気量による差が現れなかったと考えられる。

##### 3.1.4 空気流量の影響

PFC分解活性に対する空気流量の影響を調べるため、空気流量を30、90および150 ml/minとして

$\gamma$ -アルミナ担持触媒を用いたテトラフルオロメタン (PFC-14) の加水分解反応\*

PFC-14の加水分解を行った。結果を図4に示す。初期転化率は空気流量が少ないほど高くなった。しかし、転化率の安定後は流量による転化率の差はほとんど見られなかった。

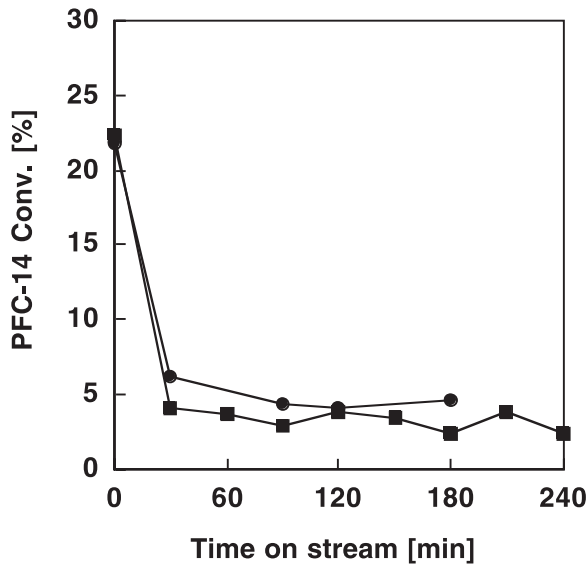


図3 PFC-14転化率に対する水蒸気量の影響。  
反応温度：873 K, 触媒量：0.5 g, PFC-14流量：  
3.0 ml/min, 空気流量：30 ml/min, 流通時間：4 h。  
●：飽和器温度 室温, ■：飽和器温度 55°C。

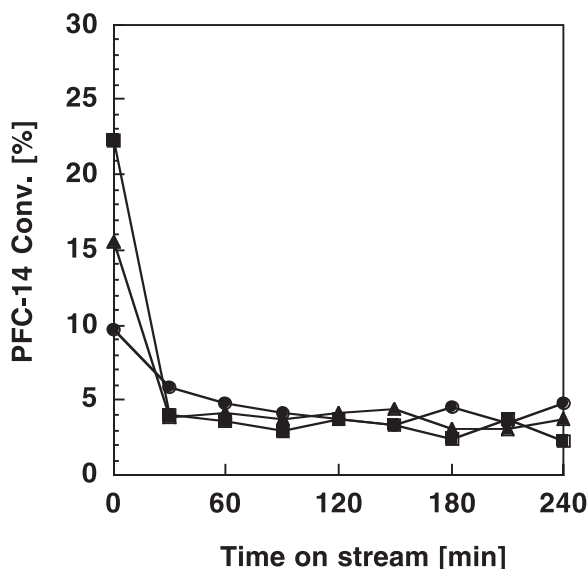


図4 PFC-14転化率に対する空気流量の影響。  
反応温度：873 K, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量：0.5 g, PFC-14流量：  
3.0 ml/min, 飽和器温度：室温, 流通時間：4 h。  
●：150 ml/min, ▲：90 ml/min, ■：30 ml/min。

### 3.2 PFC分解活性に対する金属および金属酸化物の影響

#### 3.2.1 金属および金属酸化物の担持量の決定

金属および金属酸化物の担持量を定めるため、担体中の $\gamma$ -アルミナのモル分率が0.9、0.8、0.7となるように調整し、PFC-14の加水分解を行った。結果を図5に示す。ニッケル担持 $\gamma$ -アルミナ触媒で反応を行ったところ $\gamma$ -アルミナのモル分率0.9で転化率は最大となり、 $\gamma$ -アルミナ含有率が減るほど活性も下がることがわかった。また、亜鉛、コバルトでも同じような傾向となったのですべての触媒の担持量を $\gamma$ -アルミナモル分率0.9とした。

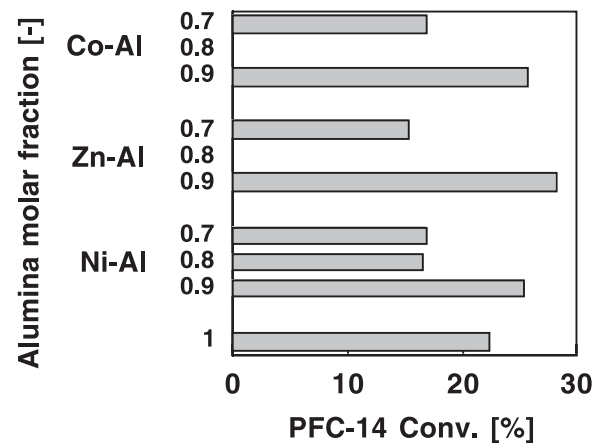


図5 PFC-14加水分解における担体中の $\gamma$ -アルミナモル分率の影響。

反応温度：873 K, 触媒量：0.5 g, PFC-14流量：3.0 ml/min, 空気流量：30 ml/min, 飽和器温度：室温。

#### 3.2.2 PFC-14の分解

本反応系では触媒の活性は経時的に低下する。そこで、初期転化率に注目し各添加物の影響を調べた。結果を図6に示す。この結果から、接触燃焼分解よりも加水分解の方が高い活性を示すことがわかった。また、 $\gamma$ -アルミナ単独触媒よりも活性の向上が認められたものは、接触燃焼分解では亜鉛、ニッケル、加水分解では亜鉛、ニッケル、コバルトとなり、両方法とも亜鉛担持 $\gamma$ -アルミナ触媒で最大の活性を示した。

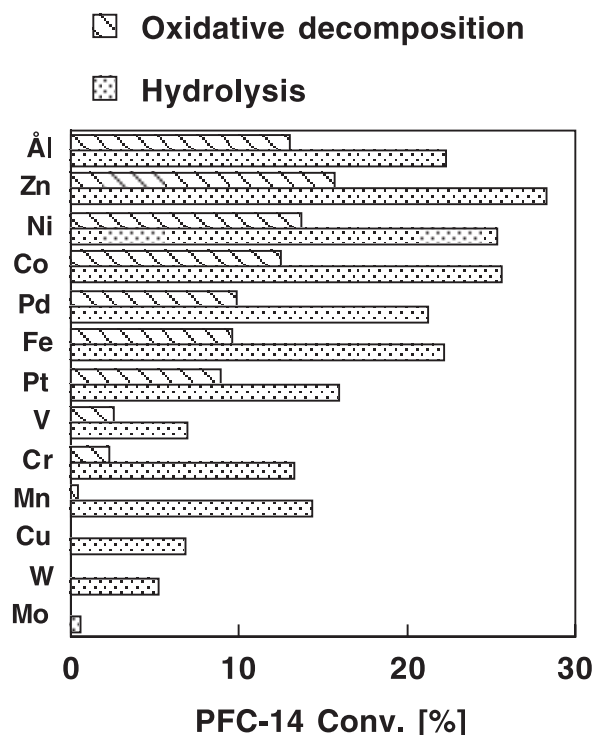


図6 PFC-14初期転化率に対する各添加物の影響.  
 反応温度：873 K, 触媒量：0.5 g, 添加物のモル分率：0.1, PFC-14流量：3.0 ml/min, ブタン流量：1.0 ml/min, 空気流量：30 ml/min, 飽和器温度：室温.

### 3.3 触媒の酸性質

PFCの分解でそれぞれ異なる活性を示した亜鉛、白金、モリブデン担持 $\gamma$ -アルミナと $\gamma$ -アルミナ単独触媒について、酸強度および酸量を吸着アンモニアの昇温脱離法により求めた。結果を図7に示す。この昇温脱離プロフィールではどの触媒も同じ温度でピークを持つことから、触媒間で酸強度に差がないことがわかった。また、PFC-14の加水分解では亜鉛担持 $\gamma$ -アルミナの初期転化率は26.21%、白金担持 $\gamma$ -アルミナは15.99%、モリブデン担持 $\gamma$ -アルミナは0.59%、 $\gamma$ -アルミナ単独では22.3%となり、このプロフィールの面積からわかる触媒の酸量と同じ傾向になることから、触媒の酸量とPFC分解活性との間に相関関係があることがわかった。

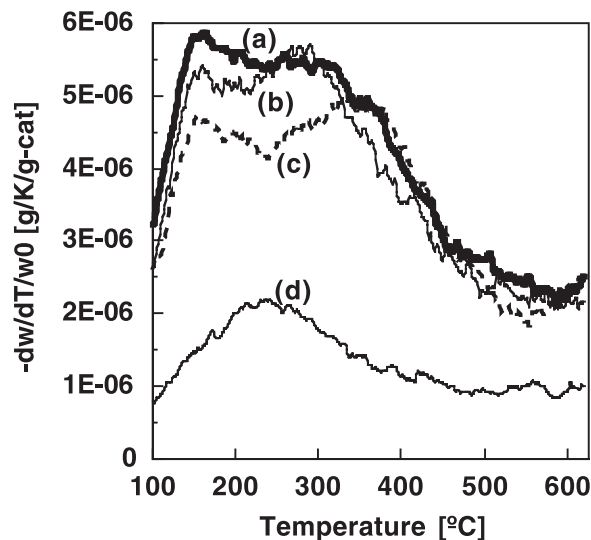


図7 吸着アンモニア昇温脱離プロフィール.  
 (a)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)Zn-Al (c)Pt-Al (d)Mo-Al

### 4. 結言

以上の研究の結果以下のことがわかった。

- ・PFC-14のブタン共存下での接触燃焼分解および加水分解を行ったところ、両方法で同じ金属添加効果の傾向を示した。
- ・触媒の酸量とPFC分解活性に相関関係が認められた。

### 文献

- 1) 水野光一, ECO INDUSTRY, (1), 14 (2001) .
- 2) H. Nagata et al., Appl. Catal. B, 5, 23 (1994).