


## 学位論文の要旨

専攻名	物質生産工学専攻	ふりがな氏名	かしわざい だいしん 柏木 大心 
学位論文題目	六フッ化硫黄分解のためのリン酸塩触媒の開発に関する研究		
<p>本研究では、<math>\text{CCl}_2\text{F}_2</math>の分解において高い活性を示したリン酸塩触媒を用いて <math>\text{SF}_6</math>の分解を行い、その反応特性、反応機構解明を通して新規触媒反応システムの開発を試みた。また、既存の触媒法方式フロン破壊装置を使用し、実プラントにおいて <math>\text{SF}_6</math>の破壊処理性能について検討した。</p> <p>その結果、次のことを明らかにした。</p> <p>水蒸気と空気が共存する時、<math>\text{SF}_6</math>の分解では加水分解が熱力学的に有利であり、事実、金属リン酸塩は <math>450^\circ\text{C}</math>以上の温度で <math>\text{SF}_6</math>の分解に対して活性を示した。<math>\text{SF}_6</math>の分解反応は以下の二つの過程からなり、金属リン酸塩に比べて希土類リン酸塩は選択率が高く、特に <math>\text{CePO}_4</math>の選択性は100%であった。</p> $\text{SF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2 + 4\text{HF} \quad (1), \quad \text{SO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3 + 2\text{HF} \quad (2)$ <p>触媒活性は触媒の酸性や比表面積とは無関係であり、表面水酸基の濃度に依存しており、分解反応が二座配位中間体を經由して進行することが示唆された。<math>\text{AlPO}_4</math>の <math>650^\circ\text{C}</math>での活性および <math>\text{SO}_3</math>選択率は反応初期にやや低下したが、定常状態に到達し、触媒が長寿命であることを示唆した。</p> <p>希土類リン酸塩は <math>\text{SF}_6</math>分解に有効な触媒で活性の順序は、<math>\text{CePO}_4 \gg</math>重希土類と中希土類リン酸塩 <math>&gt;</math>軽希土類リン酸塩となった。<math>\text{CePO}_4</math>が特異的に高い活性、選択率を示した。希土類リン酸塩の触媒活性は、触媒の比表面積、酸点量、酸点濃度とは無関係であった。</p> <p><math>\text{AlPO}_4</math>に対する希土類元素の添加効果について調べ、10%の希土類を添加した触媒の活性序列は、<math>\text{Ce, Pr, Y} &gt; \text{none} &gt; \text{La, Nd} &gt; \text{Gd} &gt; \text{Yb}</math> であること。おおむね、軽希土類 <math>&gt;</math> 中希土類 <math>&gt;</math> 重希土類となること、<math>\text{Gd, Pr, Nd}</math>の添加が <math>\text{SO}_3</math>の選択率を向上させること、触媒活性は触媒表面の水酸基濃度の上昇とともに上昇することを見出した。これは <math>\text{SF}_6</math>分子の2つのF原子が2つの表面水酸基と相互作用し二座配位の中間体を形成することを支持した。希土類リン酸塩は酸性を持たず、塩基性を有するので、反応過程で生成する <math>\text{SO}_2\text{F}_2</math>がやや強く吸着するため <math>\text{SO}_3</math>選択性が高いと推量できた。しかし、さらに塩基性が強いと生成した酸性のHFが強吸着して、触媒毒となり反応の進行を阻害する。アルカリ土類金属リン酸塩の活性が低いことはこれに起因するのであろう。</p> <p>触媒法方式フロン破壊装置試験機を設計、製作して、実機レベルの <math>\text{SF}_6</math>破壊処理について検討を行い、次のような結果を得た。実機装置では、実験室レベルより約 <math>100^\circ\text{C}</math>程度活性が低かった。これは単管の反応器では反応管の中心から管壁方向に大きな温度勾配が生じたこと、触媒筒3段目の温度を <math>700^\circ\text{C}</math>まで上昇させると、分解率が94.9%まで向上した。この実用機では燃焼ガスの入り口温度が最も高く、ガスの出口方向に向かって温度は単調に低下した。そこで今後の改良点として、不活性な粒子と触媒の混合比の調整により、反応管内の温度勾配を調整すること、最適な接触時間を選定すること、水蒸気濃度の最適化などによって <math>600 \sim 650^\circ\text{C}</math>程度の温度で完全分解を達成することができそうであることがわかった。</p>			

## 学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	柏木 大心
論文題目	六フッ化硫黄分解のためのリン酸塩触媒の開発に関する研究		
主査	瀧田祐作		
審査委員	秋鹿研一		
審査委員	宇田泰三		
審査委員	井上高教		
審査委員	永岡勝俊		
審査結果の要旨 (1000 字以内)			
<p>本研究では、10900 もの地球温暖化係数を持つ SF<sub>6</sub> の分解に有効な触媒の開発を金属リン酸塩を中心に行った。また、既存の触媒方式フロン破壊装置を使用し、実装置において SF<sub>6</sub> の破壊処理性能について検討し、次のことを明らかにした。</p> <p>SF<sub>6</sub> の分解では加水分解が熱力学的に有利であり、金属リン酸塩触媒上で 450-650°C で加水分解反応が進行した。SF<sub>6</sub> の分解反応は <math>SF_6 + 2H_2O \rightarrow SO_2F_2 + 4HF</math> (1), <math>SO_2F_2 + H_2O \rightarrow SO_3 + 2HF</math> (2) の逐次反応よりなり、金属リン酸塩では SO<sub>3</sub> への選択率が 80% 程度であったが、比較的高い塩基性を有する希土類リン酸塩は分解活性が高く、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の吸着が強いため(2)式が促進され SO<sub>3</sub> 選択率が高かった。希土類リン酸塩の触媒活性は、触媒の比表面積、酸点量、酸点濃度とは無関係であり、表面水酸基の濃度に依存しており、分解反応が二座配位中間体を經由して進行することが示唆された。</p> <p>AlPO<sub>4</sub> を選択率の高い CePO<sub>4</sub> と二元化したところ、活性、選択率に相乗効果が認められたが、二元系では 100% の選択率は得られなかった。</p> <p>AlPO<sub>4</sub> に対する希土類元素の添加効果については、10% の希土類を添加した触媒の活性序列は、Ce、Pr、Y &gt; none &gt; La、Nd &gt; Gd &gt; Yb であり、おおむね、軽希土類 &gt; 中希土類 &gt; 重希土類となること、酸化物の塩基性と一致すること、Gd、Pr、Nd の添加が SO<sub>3</sub> の選択率を向上させること、触媒活性は触媒表面の水酸基濃度の上昇とともに上昇することを見出した。AlPO<sub>4</sub> を用いて 650°C で長時間反応試験を行ったところ、活性および SO<sub>3</sub> 選択率は反応初期にやや低下したが、25 時間経過すると定常状態に到達し、触媒が長寿命であることが示唆された。</p> <p>触媒方式フロン破壊装置試験機を用いて、実機レベルの SF<sub>6</sub> 破壊処理について検討を行ったところ、触媒層を 3 段とし、3 段目の触媒層の温度を 650°C にすると 94.9% もの高い分解率が得られた。これより、反応条件の最適化により実用化は可能であることを明らかにした。</p> <p>以上、本研究はいまだ報告されていない SF<sub>6</sub> 分解に有効な金属リン酸塩触媒を開発し、反応機構を明らかにし、実用の可能性を検証したもので、触媒化学、材料化学、化学工学に寄与するところが大きい。よって本研究は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。</p>			