

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655048

研究課題名（和文） 効率的な芳香族ハロゲン化合物の電解無害化処理およびハロゲン回収システムの開発

研究課題名（英文） Development of Efficient Electrolytic Systems for Dehalogenation of Aromatic Halogen Compounds and Recovery of Halogen

研究代表者

瀧上 壽雄 (FUCHIGAMI TOSHIO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：10016701

研究成果の概要（和文）： 強い発癌性を示すPCBやダイオキシンなどの有害な芳香族塩素化合物の効率的無害化処理技術や難燃性電子材料、X線造影剤からの臭素、ヨウ素などの有価物を非焼却法により回収する技術開発が望まれている。本研究では、水素吸蔵金属であるパラジウムを管状に加工した電極を陰極とし、管内を芳香族ハロゲン化合物を含む溶液を流通させながら電解するだけで連続的に脱ハロゲン化でき、脱離した臭素、ヨウ素などの有価物が回収できる画期的な電解脱ハロゲン化システムの開発を行った。さらに、本システムは不飽和有機物の水素化や染料廃液の処理にも適用可能なことを示すことができた。

研究成果の概要（英文）： Highly efficient degradation systems of harmful chlorinated aromatic compounds such as carcinogenic PCBs and dioxins and recovery systems of bromine and iodine from nonflammable bromine-containing electronic materials and X-ray contrast agents are strongly demanded. Therefore, we have developed a highly efficient circulating electrolytic system, which uses a cathode made of a palladium tube coated on the inside with Pd black. A solution containing only substrate was circulated through the Pd tube during electrolysis in an acidic aqueous solution. Thus, even in a single pass, the system achieved a 100% dechlorination efficiency for an aqueous stream containing *p*-chlorophenol. Electrocatalytic debromination and deiodination of various bromo- and iodobenzenes were also successful. Deiodination of polyiodobenzene derivatives like iopamidol as a X-ray contrast agent proceeded smoothly, and iodine was recovered efficiently. The scale up was successfully carried out using multiple Pd tubes. Moreover, this system was successfully applied to electrocatalytic hydrogenation of different unsaturated compounds as well as treatment of waste dyestuff solutions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学・環境関連化学

キーワード： 電解水素化・環境浄化・電解還元・脱ハロゲン化・リサイクル・パラジウム電極・流通式電解・脱色

1. 研究開始当初の背景

社会の持続的発展を維持する上で、高効率の物質変換や有害物質の無害化処理/有価物回収の技術革新が強く望まれている。強い発癌性を示すPCBやダイオキシンなどの有害な芳香族塩素化合物の処理技術は発展途上にあり、いずれもエネルギー多消費かつ特殊な装置が必要なため処理コストや安全性の面から問題があった。そのため安価かつ温和な条件で安全に無害化できる処理システムの開発は社会的急務といえる。加えて、近年、臭素系難燃材を含むプリント配線材料などの廃プラスチックやX線造影剤であるトリョードベンゼン誘導体の合成・生成過程から多量に排出される廃液からの臭素やヨウ素などの有価物回収技術の開発が強く望まれている。現在、両者とも焼却処理により臭素、ヨウ素を回収しているが、臭素化ダイオキシン発生のほか、焼却炉の劣化や有用な炭素資源の損失といった問題があった。一方、有機電解反応は酸化剤や還元剤を必要とせず、常温で反応が進行する環境調和型の有機反応プロセスといえるが、電解液にイオン電導性を付与するために支持電解質が必須であり、電解液から生成物を単離する際に大きな障壁となっていた。また、電解反応は電極界面で起こる不均一反応であり、物質移動が反応律速となることが多い。

そこで、本研究では電解法の特徴を活用し、なおかつ欠陥を補える革新的な電解水素化/脱ハロゲン化システムの開発を行おうとした。これまでに、パラジウム板を陰極兼隔膜とした流通式電解システムが知られているが、目的反応達成のために大過剰の通電が必要であり、電流効率が極端に低く、実用的観点から大きな問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、電流効率向上のために水素吸蔵金属であるパラジウムを管状に加工した電極を陰極とし、管内を芳香族ハロゲン化合物を含む溶液を流通させながら電解するだけで連続的に脱塩素化、脱臭素化、脱ヨウ素化ができ、しかも脱離した臭素やヨウ素などの有価物が回収できる画期的な電解脱ハロゲン化システムの開発を行おうとした。さらに、本研究では、脱ハロゲン化のみならず有機化合物の高効率的水素化や染料廃液の浄化など幅広い応用を図るとともに、実用化への可能性をも検討することとした。

3. 研究の方法

まず、本研究で提案した新規流通式電解システムを試作し、これを用いて試験運転を行い、システムの妥当性の検証を行うとともに最適化に向けた改良設計を行うこととした。

ついで、下記の目的反応への応用を試みた。

1) ハロゲン化芳香族化合物類の電解脱ハロゲン化およびハロゲンの回収

有害な芳香族塩素化合物の脱塩素化処理と最適条件の導出と塩素以外のハロゲン化合物の脱ハロゲン化(脱臭素化、脱ヨウ素化)を行う。ついで、新規臭素およびヨウ素回収技術を検討する。

2) 様々な触媒還元プロセスへの応用とスケールアップの検討

オレフィン類の安全かつ高効率的水素化や染料廃液の処理など様々な触媒還元プロセスへの応用を図る。また、実用化を見据えたスケールアップについても検討を行おうとした。

4. 研究成果

(1) 新規流通式電解還元装置の開発

本研究で新たに開発した電解脱ハロゲン化システムの概略を図1に示す。水素吸蔵金属であるPd(パラジウム)を管状に加工した電極(陰極)(厚さ0.2mm, 内径3mm, 長さ10cm, 表面積:8cm²)を使用し、その周りを短絡しないように白金線を螺旋状に配置した。Pd管外部は電解室となり、1モル濃度の硫酸水溶液で満たした。一方、反応室にあたるのはPd管内部であり塩素、臭素あるいはヨウ素化合物を含む溶液が送液循環ポンプにより管の内側を循環できる流通式反応システムを構築した。

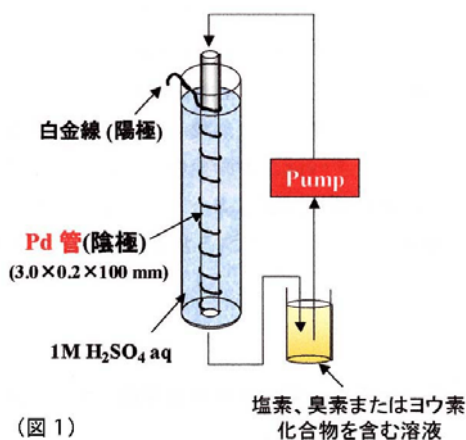


図1. 流通式電解還元装置図

管内壁には脱ハロゲン化反応を速やかに進行させるために予めパラジウムブラック触媒を担持させており、さらに反応効率を上げるために管内部に同触媒を担持させた炭素繊維を充填させた。管の外側で水の電気分解を行うと水素吸蔵金属である Pd 内に水素が吸蔵され、管の内側まで透過して、そこを流れるハロゲン化合物が脱塩素化、脱臭素化、あるいは脱ヨウ素化（ハロゲン原子と水素原子が置き換わることで脱ハロゲン化）する仕組みである。また原子状水素 (H) の状態で電極内壁に保持されずに気体となった水素 (H₂) によっても管内で脱ハロゲン化反応は進行する (図 2)。脱ハロゲン化により生成した臭化水素およびヨウ化水素は、アルカリ溶液と中和させることで、塩として回収することが可能である。

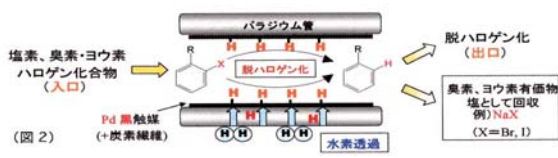


図 2. 脱ハロゲン化メカニズム

触媒の担持は PdCl₂ 塩酸溶液を循環させ、水電解によって生成し管内に透過した原子状水素による Pd イオンの還元反応を利用して行い、管内壁および充填した炭素繊維を Pd 黒で修飾した。

上記流通電解システムに、0.1~0.01 M の芳香族ハロゲン化合物水溶液または有機溶液 10 ml を流通させながら、定電流電解を行った。用いた。この電解脱ハロゲン化システムを用いて、調製した溶液を圧送ポンプにより Pd 管内に流速 0.8 cm³/min で数回流通させて脱ハロゲン化を行った。Pd 管を流通させる回数をサイクル数とし、サイクル数と残存する芳香族ハロゲン化合物の残存量を測定した。脱塩素化、脱臭素および脱ヨウ素化における定量分析は HPLC（高速液体クロマトグラフィー）により行った。

(2) 芳香族塩素化合物の脱塩素化への応用

2-クロロフェノールはパルプ工業や繊維工業における副産物として排水中に含まれ、人体に有毒であり、しかもダイオキシンの前駆体の一つとして問題となっている。そこで、これをモデル化合物として、脱塩素化を検討した。まず、脱塩素化に対する溶媒の影響をまず調べたところ、水溶液がメタノール溶液や含水メタノール溶液に比べ、格段に優れていることが分かった。ついで、同じ塩素化合物を用いて、種々の濃度条件下で、脱塩素化を調べたところ、0.01M ではパラジウム管に 1 回流通させただけで、ほぼ 100% 脱塩素化した。濃度が 10 倍の 0.1M でも約

80% が脱塩素化できることが分かった。

さらに、0.1M の 4-クロロフェノール、4-クロロトルエン、4-クロロアニソール、4-クロロトルエンなどの様々な芳香族塩素化合物について脱塩素化を検討したところ、上記の順に脱塩素化が効率よく起こり、パラジウム管への溶液の流通を 2 サイクルから 4 サイクルさせるとほぼ 100% 脱塩素化が進行することが判明した。

(3) 芳香族臭素化合物の電解脱臭素化への応用

脱ハロゲン化の適用範囲を調べるために、まず難燃性臭素化エポキシ樹脂の主要構成モノマーであるテトラブロモビスフェノール A の単純化されたモデル化合物として (a) 4-ブロモトルエン、(b) 4-ブロモアニソール、(c) 4-ブロモフェノールを選定し、電解還元的脱ブロモ化反応を検討した。その結果、図 3 に示すように選定した全ての芳香族臭素化合物について、サイクル数の増加と共に効率的に脱臭素化反応が進行した。また生成物として対応する脱臭素化された化合物と臭化水素の生成が確認された。このことから本システムにより様々な芳香族臭素化合物の脱臭素化処理が可能であることが実証された。

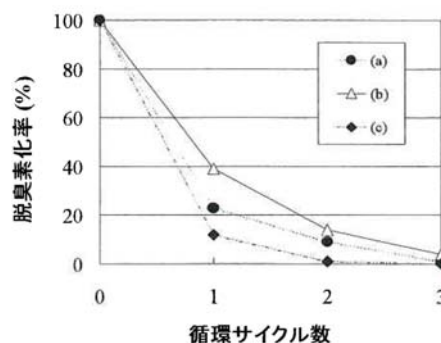
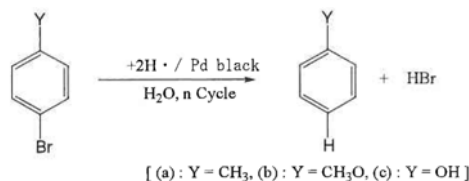


図 3. 芳香族臭素化合物の脱臭素化率と循環サイクル数との関係

臭素化合物濃度: 0.1 M, 溶媒: メタノール(a, b), 水(c), 電流密度: 50 mA/cm², 流速: 0.8 cm³/min

特にテトラブロモビスフェノール A に最も近いモデル化合物であるパラブロモフェノールが水溶液中で最も効率的に脱臭素化されたことから、次にテトラブロモビスフェノール A の脱臭素化を試みたところ僅かな

がら脱臭素化が進行したが効率が極めて低かった。さらに種々条件を変え脱臭素化を試みたが脱臭素化の効率は向上しなかった。これは、基質の立体障害のためと考えられる。

(4) 芳香族ヨウ素化合物の脱ヨウ素化への応用

脱ヨウ素化のモデル基質としてヨードベンゼン、4-ヨードトルエンを選定し、脱臭素化処理の場合と同様に電解脱ハロゲン化システムを用いて脱ヨウ素化を試みた。両化合物ともに水に不溶のためメタノールに溶解させ脱ヨウ素化を行った。図4に示すように両基質ともパラジウム管を一回通すだけで90-95%が脱ヨウ素化され、対応する脱ヨウ素化された化合物とヨウ化水素の生成が確認された。脱臭素化の場合と比べて、脱ヨウ素化のほうが効率的に反応は進行することが分かったが、これはC-I結合の結合解離エネルギーがC-Brのそれより小さいためと思われる。

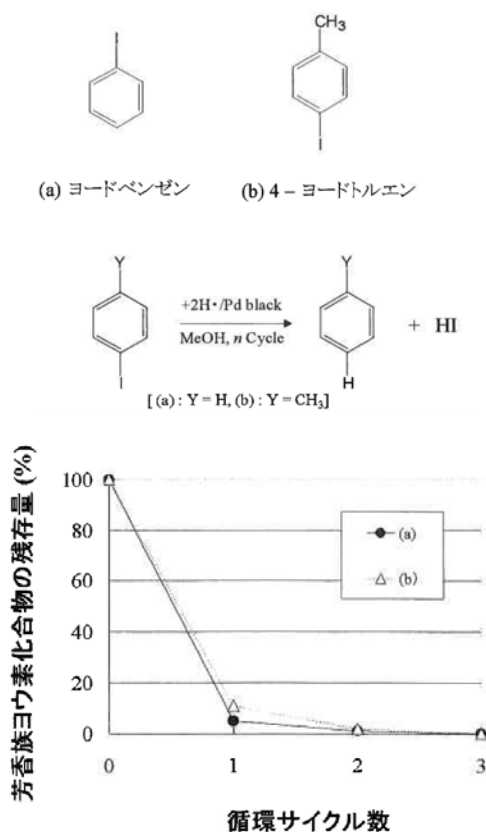


図4. 芳香族ヨウ素化合物の脱ヨウ素化率と循環サイクル数との関係

ヨウ素化合物濃度:0.1 M, 溶媒:メタノール, 電流密度:50 mA/cm², 流速:0.8 cm³/min

アルカリを添加した溶液は脱ヨウ素化を繰り返しても高い脱ヨウ素化効率を維持したが、アルカリ無添加の溶液においては、サ

イクル数とともに、急激に反応効率が低下し、3サイクル目で20%程度しか脱ヨウ素化は進行しなかった。このことから本システムによる脱ヨウ素化においては、アルカリ添加によってパラジウム触媒の失活が抑制されることを見出した。また生成するヨウ化水素は反応溶液中のアルカリと速やかに中和反応し、ヨウ化物塩として回収できることも分かった。

(5) X線造影剤、トリヨードベンゼン誘導体の電解脱ヨウ素化への応用

現在、非イオン性尿路・血管造影剤として主に利用されているものとしてイオパミドール (iopamidol) とイオヘキソール (iohexol)、イオメプロール (iomeprol) などがある。いずれも類似した分子構造をしており、3ヨード置換芳香環を基本構造としている。そこで、最も複雑な分子構造を持つ最終生成物である実際のX線造影剤のうちイオパミドールを選定し、脱ヨウ素化試験を行った。

アルカリKOHを水溶液に添加し通電をしない場合には殆ど脱ヨウ素化は起らなかった。一方、基質に対しやや過剰量のKOHを添加し通電を行うと、脱ヨウ素化が円滑に進み、通電時間とともに脱ヨウ素化率(脱離したヨウ化物イオンの量)は向上し、15時間で43%の脱ヨウ素化が起り、30時間後には80%以上の脱ヨウ素化が見込めることが判明した。

(6) 電解水素化/脱ハロゲン化システムの改良による効率確認およびスケールアップ

大幅なスケールアップを実現させるためには電解システム、特に電解槽の改良が必要である。これまでは陰極パラジウム管の周りに陽極の白金線をらせん状に配置していたが、振動等により短絡する恐れがあった。そこで、短絡しないようにパラジウム管の外側に直径1.5 mmの穴を開けた同心円状のプラスチック(塩化ビニル製)を配置し、その上に白金線をらせん状に巻きつけるようにした。これにより振動などによる陽陰極間での短絡を防止することが可能となった。

本装置を用いて電解脱臭素化および脱ヨウ素化実験を行ったが、改良前の装置とほぼ同等の結果が得られた。

さらに、パラジウム管陰極を積層することによりスケールアップが図れる可能性を示すことができた。

(7) 不飽和有機化合物の電解水素化への応用

新規に開発した流通循環式電解水素化システムを用いて、様々な不飽和有機化合物の水素化について、バッチ式電解システムと旧

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
教授

研究者番号：10016701

来のパラジウム板を陰極兼隔膜とする流通式電解水素化システムとの比較を行った。その結果、 α -メチルスチレン、ケイ皮酸エチル、ケイ皮アルコールのいずれの基質においてもバッチ式電解システムでは収率が極めて低く、また旧来の流通式電解水素化システムでは電流効率が低かったが、新規電解水素化システムでは収率、電流効率とも95%以上と極めて高い結果が得られた。本結果は危険な水素ガスを使用する化学的な接触水素化に比べ、安全性・効率性ともに格段に優れた方法であることが実証された。

(8) アゾ染料廃液の脱色への応用

染料排水の処理における効率的な脱色技術の開発が求められていることから本研究では、考案した流通循環式電解水素化システムがアゾ染料の脱色にも適用可能かどうかについて検討した。0.1mMのメチルオレンジ水溶液ではパラジウム管に連続循環させることにより10分後には完全に脱色が達成された。同濃度のアマランスでは2時間を要したが、完全脱色に成功した。これに対して、NBB（ナフトールブルーブラック）では、発色団であるジアゾ基が二つ存在することから脱色に長時間かかることが判明した。これらの結果から、本流通循環式電解水素化システムが染料廃液の処理にも有効であることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Y. Shen, S. Inagi, M. Atobe, T. Fuchigami, Electro-catalytic Debromination of Open-Chain and Cyclic Dibromides Using Cobalt(II)salen Complex Mediator in Ionic Liquids, *Research on Chemical Intermediates*, in press.

[学会発表] (計1件)

① T. Fuchigami, Development of Highly Efficient Electro-catalytic Hydrogenation and Dechlorination System, Pacificchem 2010, December 16, 2010, Hawaii Convention Center, Honolulu, HI, USA

[その他]

ホームページ等

<http://www.echem.titech.ac.jp/~fuchi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

淵上 壽雄 (FUCHIGAMI TOSHIO)