

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26281035

研究課題名(和文) キーエレメントの化学構造に基づいた有機ハロゲン化合物の生成機構と排出制御法の確立

研究課題名(英文) Reactions of Hydrogen Halides with Carbonaceous Materials during High Temperature Processes and the Formation of Halogenated Organic Compounds

研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI, Naoto)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90333898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：炭素系資源の加熱時に発生するHClの二次的反応を理解するため、フェノール樹脂由来の純炭素をO₂賦活後、K、Ca、CuおよびZnをドーブしたモデル炭素質物質を100 ppm HCl/N₂中500℃で保持した。その結果、炭素は金属の有無に依らずHClと容易に反応し、その量は金属無しでは炭素活性サイトの増加で増大し、また、Ca、Cu、Zn存在下で大きくなった。さらに、これらの金属種共存下では、炭素単独に比べ、塩素化芳香族のXPSピークの強度が増大した。以上より、高温プロセス由来の有機塩素化合物は、HCl、炭素質物質(未燃炭素等)、金属種(Ca、Cu、Zn等)が関与する反応で生成することが見出された。

研究成果の概要(英文)：To elucidate secondary reactions of HCl during high-temperature industrial processes, a model carbon prepared from phenol resin is first O₂-activated at 500℃ and then impregnated with CH₃COOK, (CH₃COO)₂Ca·2H₂O, (CH₃COO)₂Cu or (CH₃COO)₂Zn·2H₂O. When the sample is exposed to a stream of 100 ppm HCl/N₂ at 500℃, HCl can readily react with all carbon samples to produce surface chlorine species, and the extent of the reaction increases by metal doping. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements of the HCl-treated samples exhibit the distinct Cl 2p spectra, which can be identified to organic chlorine with pure carbon and to organic and inorganic chlorine with the Ca-, Cu- and Zn-doped carbons. These observations suggest that HCl evolved during high-temperature industrial processes may react secondarily with carbon active sites and mineral components (for example, Ca, Cu and Zn) in carbonaceous materials (for example, unburned carbon) to form organic and inorganic chlorine.

研究分野：環境化学

キーワード：炭素系資源 高温プロセス ハロゲン化水素 炭素活性サイト 金属種 二次的反応 有機ハロゲン化合物

1. 研究開始当初の背景

本研究者は、炭素系資源利用時のハロゲンケミストリーの解明のため、熱分解・ガス化過程でのハロゲン化水素の生成挙動、フライアッシュやガス化残渣中のハロゲンの存在状態、鉄鉱石焼結・電気炉製鋼工程におけるダイオキシン類やヘキサクロロベンゼンの発生制御などに係る研究に取り組んでいる。これらの高温プロセスでは、発生した HCl の一部が未燃炭素やチャーと二次的に反応し、有害な有機塩素化合物(前駆体)に転換される。それ故、HCl と炭素質物質の反応を決定する要因を解明することは、有害有機 Cl 化合物の生成機構・発生制御に関連して重要であるが、炭素、特に反応に直接関与する活性サイトの役割は殆ど理解されていない。

既往の研究に基づく、炭素活性サイトは芳香族網面中の基底面炭素より 100~1000 倍高い反応性を有するので、C-Cl 生成に対する役割を分子レベルで明らかに出来れば、今後予想される厳しい規制にも対応可能な技術基盤を与えると同時に、開発途上国を中心に環境問題として顕在化しつつある『石炭利用プロセスで排出される微量の有機ハロゲン化合物や水銀』を制御できる方法の開発にも発展すると着想した。

2. 研究の目的

本研究は、HCl と炭素質物質の反応をオンラインで精度よく分析するとともに、反応に関与する炭素活性サイトを直接定量し、更に金属種の触媒作用を検討し、これらの結果を総合して有機 C-Cl 結合の生成メカニズムを明らかにすることを主な目的とする。

具体的には、フェノール樹脂から調製した純炭素を用い、HCl との反応に及ぼす O₂ 賦活処理や金属塩担持の影響を調べるとともに、生成塩素形態の組成を明らかにして、塩素化芳香族構造の生成機構を検討した。

3. 研究の方法

フェノール樹脂を高純度 He(99.99995%) 中 950°C で 1h 加熱して純炭素を調製し、これを 20 vol% O₂/He 中 500°C で所定時間賦活した。金属塩の担持では、100min 賦活処理した炭素(比表面積: 630 m²/g)と K、Ca、Cu、Zn の酢酸水溶液あるいはエタノール溶液を室温にて混合した。担持量は金属基準で 0.4wt% である。炭素活性サイト数の定量では、試料を純 He 中 2°C/min で昇温脱離(TPD)し、発生する CO₂ と CO を高速 GC でオンライン分析した。HCl と炭素の反応では、所定温度に保持した試料の表面に、100 ppm HCl/N₂ を流通し、HCl の濃度変化を IR で連続分析した。反応後、高純度 N₂ (99.9995%) 気流下で試料を急冷し、TPD 法で脱離する HCl を測定した。HCl 反応後の表面塩素種の形態は X 線光電子分光(XPS)法にて調べ、Cl 2p 線の結合エネルギーは In₂O₃ の In 3d_{5/2} (444.9 eV) で補正した。また、Shirley 法でバックグラウンドを除去した。

4. 研究成果

(1) HCl と炭素質物質の反応: 図 1 に、500°C で HCl 処理した時の HCl の反応速度と反応量の時間依存性を表わす。炭素単独(C alone)での速度は、6min で極大値に達したのち急減した。この傾向は、賦活時間に依らなかったものの、反応量は賦活時間とともに増加した。

図 1 は、金属塩の添加効果も併せ表わす。K 担持炭素(K/C)では、炭素単独と殆ど同じ時間変化曲線が観測された。一方、Ca、Cu、Zn 担持炭素(それぞれ Ca/C、Cu/C、Zn/C)では、速度の極大が 7~8 min にシフトし、それ以降の速度減少も緩やかとなり、40 min 後における HCl 反応量は、各々、40(元素分析値: 41)、35(34)、70(70) μmol/g となり、炭素単独下の 3~6 倍に達することが明らかとなった。

次に、HCl と炭素の反応に及ぼす温度の影響を検討した。その結果、100~300°C では、HCl が炭素表面に物理的に吸着し、反応量は低温ほど大きくなった。

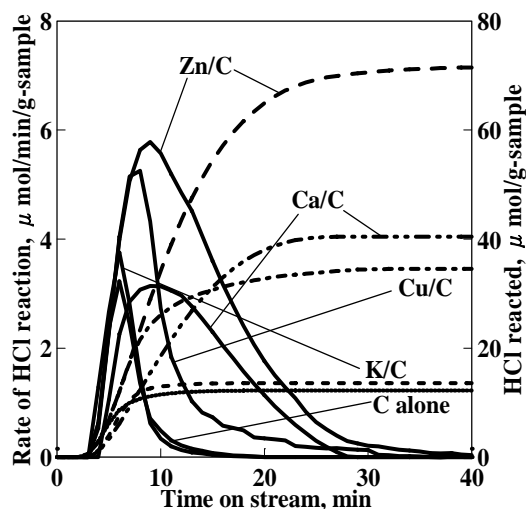


図 1 HCl と炭素質物質の反応挙動

(2) 炭素活性サイト数: 炭素表面に存在する含 O 官能基は、加熱時に CO₂ や CO を放出して炭素活性サイトに变化するので、TPD 手法を使い HCl と炭素の反応の温度 (500°C) までに脱離する CO₂+CO 量 (炭素活性サイト数) を測定した。その結果、サイト数は炭素単独では賦活時間が長い試料ほど多く、180~600 μmol/g の範囲にあった。

図 2 は、金属塩担持炭素の TPD 時における CO₂ の脱離速度の温度変化曲線を示す。炭素単独との比較から明白なように、Cu/C では約 350°C、K/C、Ca/C、Zn/C では 350~450°C での速度が増加する一方、CO の生成速度も増大し、活性サイトの数は、100min 賦活した場合には、C alone (420 μmol/g) < K/C (480 μmol/g) < Zn/C (590 μmol/g) < Ca/C (630 μmol/g) < Cu/C (660 μmol/g) の序列となった。このように、添加した金属カチオンは含酸素官能基の分解反応を促進することから、担持した K、Ca、Cu、Zn は表面 O 種と強い相互作用(例えば、イオン交換状態)を有して存在すると推測される。

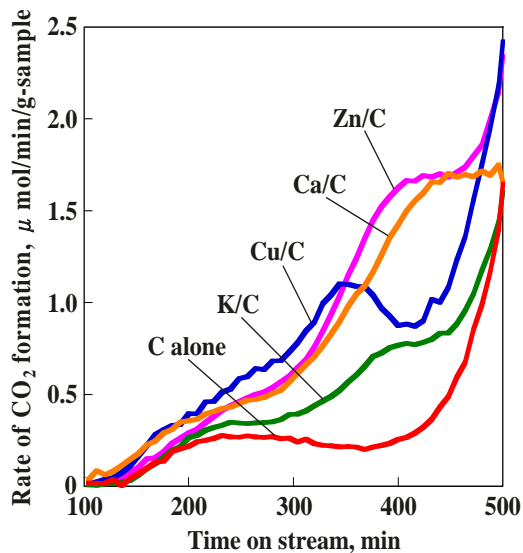


図2 TPD時のCO₂脱離速度の温度変化曲線

図3は、炭素活性サイト数とHCl反応量の関係を示す。炭素単独では、反応量はサイトの数が増加するとほぼ直線的に増した。既往の研究に依ると、500°Cまでに脱離するCO₂とCOの主ソースは、カルボキシル基・ラクトン・酸無水物に基因するので²、これらのO種から形成された炭素活性サイトがHClとの反応サイトとして機能することが明白となった。これに対し、Ca/C、Cu/C、Zn/Cでの反応量は、同程度のサイト数を有する炭素単独より2~3倍大きくなったが、その序列はサイト数の順と異なった。これは、反応量の一部には担持金属塩由来の無機Cl化合物の生成の寄与が含まれているためと考えられる。

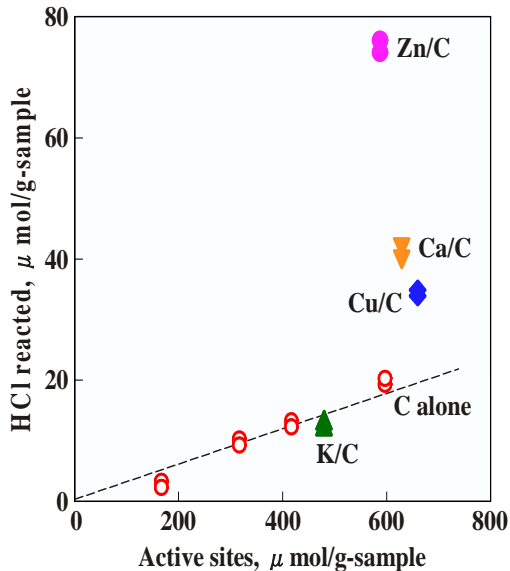


図3 炭素活性サイト数とHCl反応量の関係

(3) 表面塩素種の化学組成：図4に、反応後の炭素質物質のCl 2p XPSスペクトルを表わす。炭素単独とK/Cでは、類似したスペクトルが観測され、Cl/C原子比は $2.1 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-3}$ でほぼ同じであった。これに対して、Ca/C、Cu/C、

Zn/Cでは、XPS強度が増大し、Cl/C原子比は、それぞれ、 7.3×10^{-3} 、 7.7×10^{-3} 、 10.5×10^{-3} となり、これらの値の序列(C alone \approx K/C $<$ Ca/C \approx Cu/C $<$ Zn/C)は、HCl反応量の順と同じであった。また、炭素の種類に依らず、表面のCl/C比は元素分析で求めた値($0.6 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$)より大きく、約3.5倍に上ったことから、反応したHClの多くは表面に存在した。

そこで、生成塩素種の組成を定量するため、Clスペクトルの波形分離を行った。ここでは、K/C、Ca/C、Cu/C、Zn/C中の無機塩化物を各々KCl、CaCl₂、CuCl₂、ZnCl₂と仮定し、これらの塩化物と塩素化芳香族構造のCl 2p_{3/2}の結合エネルギーは、それぞれ、 198.3 ± 0.1 、 198.5 ± 0.1 、 199.3 ± 0.1 、 198.5 ± 0.1 、 200.5 ± 0.5 eVとした。

図4にピーク分離の結果を表わす。本波形分離法は実測のプロファイルを比較的よく再現し(破線)、Cl 2p_{3/2}の面積より求めた有機塩素の割合は42~85%となり、炭素の種類に依らず、HClの一部は炭素との反応で塩素化芳香族に転換されることが明らかとなった。一方、無機塩化物の割合は、HCl反応量の多い試料ほど大きく、その形態は、K/CではK2pとC 1sのシグナルが重なり確認できなかったが、Ca/CではCaCl₂のCa 2p_{3/2}とCa 2p_{1/2}の二つのピーク(各々、348.0 eVと351.5 eV)が出現し、Cu/CとZn/CでもCuCl₂(Cu 2p_{3/2}, 934.4 eV; Cu 2p_{1/2}, 954.5 eV)とZnCl₂(Zn 2p_{3/2}, 1023.1 eV)由来ピークが現れた。したがって、図3に表わした

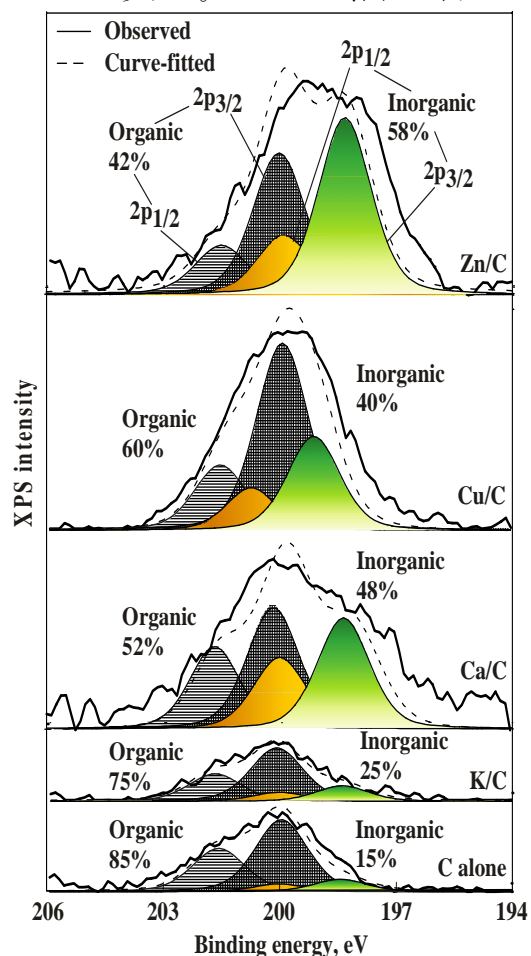


図4 反応後の試料のCl2p XPSスペクトル

HCl 反応量の中には原料塩の分解で生成する酸化物または炭酸塩と HCl の反応の寄与が含まれていると解釈すべきである。

上記の XPS 測定の結果に基づき、有機 Cl/C 原子比を算出した。その結果、その値は、炭素単独と K/C では、各々、 1.9×10^{-3} と 1.6×10^{-3} で殆ど同じであったが、Ca/C、Cu/C、Zn/C では増し、各々、 3.8×10^{-3} 、 4.6×10^{-3} 、 4.4×10^{-3} となり、炭素単独下の約 2.0~2.5 倍に上った。つまり、Ca、Cu、Zn の塩化物は、有機塩素種の生成を促進することが明らかとなった。

図 5 に、XPS で求めた塩素化芳香族濃度と TPD で測定した 500°C までに生成する炭素活性サイト数の関係を表わす。炭素単独との比較から明白なように、添加した Ca、Cu、Zn は活性サイト数を増加させ、HCl と炭素の相互作用による有機塩素種の生成を促進し、この効果の順は、重量基準では $\text{Cu} < \text{Ca} < \text{Zn}$ となる一方、原子数基準では $\text{Ca} < \text{Cu} < \text{Zn}$ であった。

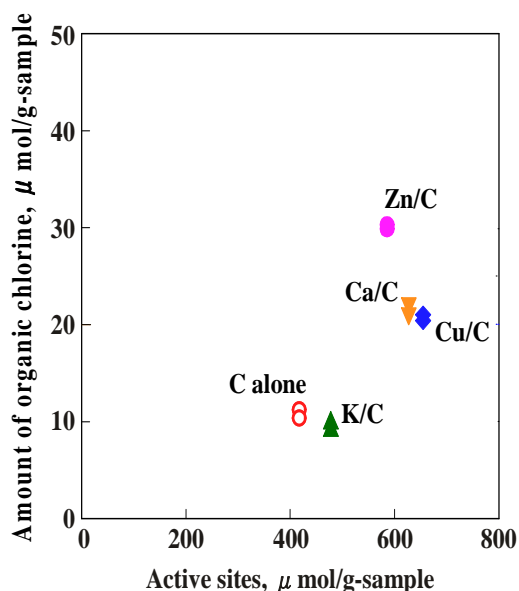
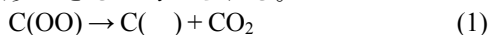


図 5 活性サイト数と有機塩素生成量の関係

(4) 有機塩素の生成機構: 先に記載したように、HCl は金属の有無に関わらず炭素と反応して塩素化芳香族に変化した(図 1 と図 4)。加えて、炭素質物質上には HCl と炭素の反応の温度 (500°C) までに CO_2 や CO を放出して活性な炭素サイトに変化する反応性の高い含酸素官能基が存在し、炭素単独では、活性サイトの数が多い試料ほど HCl 反応量も多かった(図 3)。従来研究に基づく、そのような酸素種はカルボキシル基/ラクトン/酸無水物であると思われる²、これらの含 O 官能基と活性サイトをそれぞれ、 $\text{C}(\text{OO})$ (もしくは $\text{C}(\text{O})$) と $\text{C}(\)$ で表記すると、前者の分解反応は以下のように表現できると考えられる。



興味深いことに、K、Ca、Cu、Zn の存在下では CO_2 (図 2) と CO の脱離量が増したが、これは表面酸素形態と相互作用(例えば、イオン交換

状態)した金属イオンが CO_2 と CO の生成を促進し、活性サイトの数を増加させることを強く指摘する(図 6)。

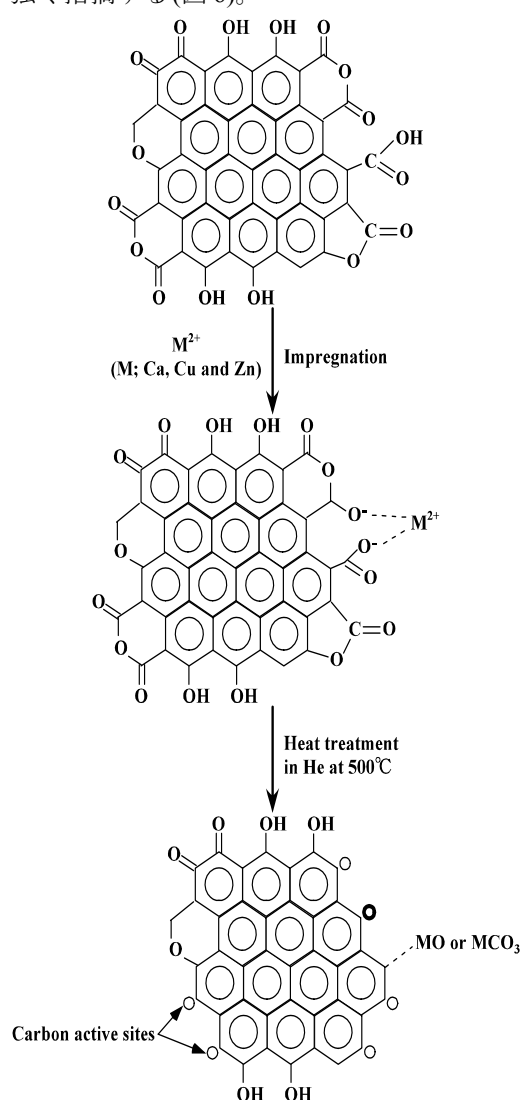
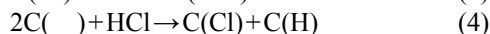
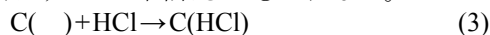


図 6 金属塩の添加による炭素活性サイトの増大の機構

既往の研究に基づく、炭素活性サイトは芳香族網面中の基底面炭素より 100~1000 倍高い反応性を有すると報告されているので¹、HCl との反応サイトとして有効に機能すると思われる。HCl と $\text{C}(\)$ の反応は、(3)~(4) 式で表わすことが出来るかもしれない。



$\text{C}(\text{HCl})$ は活性サイトに化学吸着した HCl を示し、(4) 式は HCl が解離して異なるサイトに取り込まれることを表わす。これらが、塩素化芳香族として XPS で観測されたと思われる。Ca、Cu、Zn 存在下では、塩素化芳香族構造が増加したが(図 5)、これは、Ca、Cu、Zn が無機塩化物に変化することにより HCl の解離が促進され、(4) 式が起こりやすくなったため、あるいは、生成した金属塩素化合物が塩素の供給ソースとして効率的に作用したためと推測される(図 7)。より詳細な機構の解明が、今後の重要な課題である。

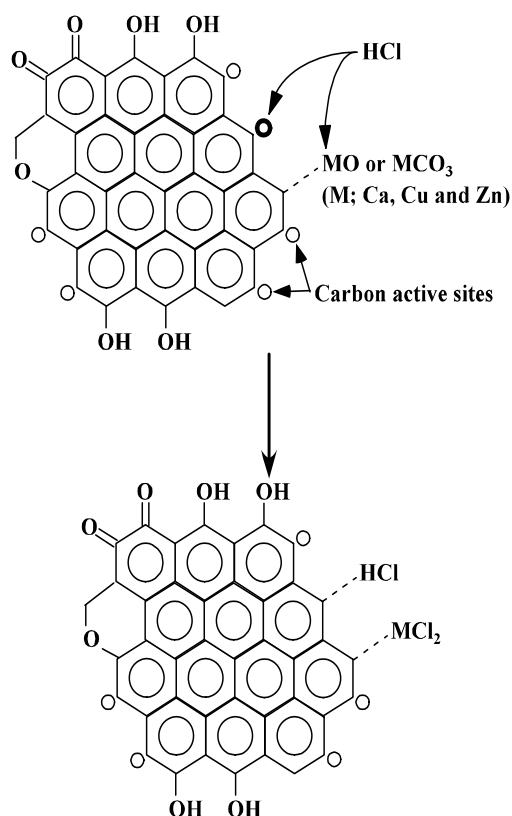


図7 HClと炭素の反応による塩素化芳香族構造の生成機構

<引用文献>

- ① Radovic, L. R.; Lizzio, A. A.; Jiang, H. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, ed by J. Lahaye and P. Ehrburger, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 235 (1991).
- ② Zhuang, Q. L.; Kyotani, T.; Tomita, A. The Change of TPD Pattern of O₂-Gasified Carbon upon Air Exposure, *Carbon* **1994**, 32, 539-540.

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8件)

- ① Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Iwabuchi, N.; Akama, Y.; Ohtsuka, Y. Significant Evolution of Hydrogen Fluoride from Coal Chars after Apparently Complete Release of Carbon Dioxide, *Energy Fuels* **2016**, 30, 4381-4383. 査読有り, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00591
- ② Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Akama, Y.; Ohtsuka, Y. Fluorine Release and Retention in the Fixed Bed Combustion of Pyrolyzed Chars, *Proceedings of the 11th European Conference on Coal Research and Its Applications* **2016**, II, USB. 査読有
- ③ Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Iwabuchi, N.; Akama, Y.; Ohtsuka, Y. Fluorine Release and Retention during Fixed Bed Combustion of Pyrolyzed Coal Chars, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2016**, 61, 750-751. 査読有り, <http://web.anl.gov/PCS/ENFL/index.html>
- ④ Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Reactions of Hydrogen Chloride with Carbonaceous Materials and the

Formation of Surface Chlorine Species, *Energy Fuels* **2016**, 30, 2320-2327.

査読有り, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00015

- ⑤ Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Iwabuchi, N.; Akama, Y.; Ohtsuka, Y. Evolution of Hydrogen Fluoride during Coal Pyrolysis and Subsequent Char Combustion, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2015**, 60, 583-584. 査読有り, <http://web.anl.gov/PCS/ENFL/index.html>
- ⑥ Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y.; Hashimoto, H.; Yamada, T.; Hashimoto, H. Chemical Characterization of Unburned Carbon in Coal Fly Ashes by Use of TPD/TPO and LRS Methods, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 5189-5194. 査読有り, DOI: 10.1021/es506023r
- ⑦ 坪内直人, 塩化水素と炭素質物質の反応による表面塩素種の生成, 日本化学会北海道支部 2015年夏季研究発表会講演要旨集, p. 72 (2015). 査読無し
- ⑧ Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Functional Forms of the Unburned Carbon Present in Coal Fly Ashes: Role of Surface Oxygen Species in the Formation of Organic Fluorine Forms on the Carbon Surface, *Abstract of Papers of the American Chemical Society* **2015**, 249, WEB. 査読有り, <https://ep70.eventpilot.us/web/page.php?page=Home&project=ACS15spring>

[学会発表](計7件)

- ① Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Akama, Y.; Ohtsuka, Y. Fluorine Release and Retention in the Fixed Bed Combustion of Pyrolyzed Chars, The 11th European Conference on Coal Research and Its Applications, Sheffield (UK) (2016. 9. 5).
- ② Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Iwabuchi, N.; Akama, Y.; Ohtsuka, Y. Fluorine Release and Retention during Fixed Bed Combustion of Pyrolyzed Coal Chars, The 252nd American Chemical Society National Meeting (Division of Energy & Fuels), Philadelphia (USA) (2016. 8. 22).
- ③ 坪内直人, 石炭利用時の窒素と塩素の挙動, 日本鉄鋼協会製鉄部会発表会, 新日鐵住金株式会社鹿島製鐵所人材育成センター(茨城県・鹿嶋市)(2016. 7. 14).
- ④ Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Iwabuchi, N.; Akama, Y.; Ohtsuka, Y. Evolution of Hydrogen Fluoride during Coal Pyrolysis and Subsequent Char Combustion, The 250th American Chemical Society National Meeting (Division of Energy & Fuels), Boston (USA) (2015. 8. 18).
- ⑤ 坪内直人, 塩化水素と炭素質物質の反応による表面塩素種の生成, 日本化学会北海道支部 2015年夏季研究発表会, 北海道教育大学函館校 (北海道・函館市) (2015. 7. 18).
- ⑥ Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Functional Forms of the Unburned Carbon Present in Coal Fly Ashes: Role of Surface Oxygen Species in the Formation of Organic Fluorine Forms on the Carbon Surface, The 249th American Chemical Society National Meeting (Division of Environmental Chemistry), Denver (USA) (2015. 3. 25).
- ⑦ Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Functional Forms of the Unburned Carbon Present in Coal Fly Ashes: Role of Surface Oxygen Species in the Formation of Organic Fluorine Forms on the Carbon Surface, The 249th American

Chemical Society National Meeting (Sci-Mix), Denver
(USA)(2015.3.25).

[図書](計0件)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHINAOTO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90333898

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

望月 友貴 (MOCHIZUKIYUUKI)

北海道大学・大学院工学研究院・特任助教

研究者番号：90546087

(4) 研究協力者