

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550177

研究課題名(和文)水熱酸化法とフェントン型促進酸化による有機塩素化合物分解の反応機構の解明と応用

研究課題名(英文) Reaction mechanism of the decomposition of organochlorine compounds with a combination of hydrothermal oxidation and Fenton-like method

研究代表者

米谷 紀嗣 (Kometani, Noritsugu)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80295683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、酸化銅(Ⅰ)触媒を用いた水熱酸化法による難分解性有機塩素化合物の処理における触媒作用と反応機構の解明を目的としている。滞留時間を正確に制御可能なフロー式の水熱酸化反応装置を作製してクロロフェノールの分解を行い、酸化活性種であるヒドロキシラジカルの半定量や反応の経時変化を測定した。その結果、触媒によるフェントン型反応が水熱条件で加速され、温度166℃付近でラジカル生成量が最大になることを見出すとともに、分解率は10秒で98%に達する、シュウ酸が中間体として生成し完全分解を阻害することなどを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to understand the catalytic action and reaction mechanism of the catalytic hydrothermal oxidation of persistent chlorinated organic compounds with cuprous oxide catalyst. We manufactured the flow-type reactor for the hydrothermal oxidation experiment which allowed for the accurate control of the residence time and conducted the treatment of chlorophenol. The semi-quantitative detection of hydroxyl radicals acting as active oxidation species and the evaluation of the temporal change in the reaction revealed that the Fenton-like reaction by catalyst was accelerated under the hydrothermal condition and the production of hydroxyl radicals was peaked at 166 °C. It was also found that the conversion reached 98% at about 10 sec. and the complete decomposition was hindered by the generation of intermediate oxalic acid.

研究分野：工業物理化学

キーワード：水熱酸化 有害物質処理 触媒 酸化銅 フェントン型反応 有機塩素化合物 反応機構

1. 研究開始当初の背景

近年、難分解性有機塩素化合物による地下水、河川、土壌の汚染が深刻な社会問題となっている。先端技術デバイスを製造する工場等からも有機塩素系化合物を含む廃棄物・廃液・排水は多量に排出されており、これらを安全かつ低コストで高度処理する技術が求められている。数年前、研究代表者は亜臨界～超臨界状態の高温高压水中において酸化チタンが高い光触媒作用を示すことを発見した (N. Kometani, et al., J. Chem. Eng. Jpn. 2007)。この研究成果を元に、科学研究費補助金・基盤研究 C (平成 20～23 年) の支援を得て、既存の水熱ガス化技術と光触媒技術の複合プロセスの研究開発を行っていたところ、水熱酸化法をベースに Cu ドープ酸化タングステンに触媒として用いることで、既存技術よりも反応温度を大幅に下げ、有機塩素化合物の分解処理が可能であることを見出した (有機ハロゲン化合物の処理法、特願 2011-072548)。H22 年度には「研究技術シーズの実用化検証支援事業 (大阪科学技術センター)」の支援を受け、この技術の実用化に向けた初歩的な研究に取り組んだところである。

直近の研究成果では、酸化タングステンまたは酸化チタンに Cu を担持した触媒材料が有望であることを見出している。酸化剤に過酸化水素を使用し、モデル物質であるクロロベンゼンを含む汚染水を分解処理したところ、暗所中、温度 200、圧力 23 MPa の反応条件において約 3 分で完全分解することを確認した。さらに、触媒に対し近紫外光を照射すると、クロロベンゼンの分解速度が約 20% 向上することを見出した。

2. 研究の目的

(1) 反応機構の解明: 早急に解決すべき課題は、分解処理プロセスにおける反応機構の解明である。分解促進の主要因は、触媒表面に吸着した Cu イオンが水熱条件下でフェントン触媒として機能し、分解活性種のヒドロキシラジカルが酸化剤である過酸化水素から大量に生成したためであると推測されるが、光照射による促進効果も見られることから、担体 (酸化チタンまたは酸化タングステン) の光触媒作用や熱触媒作用も関わっていると考えられる。しかし、詳細な反応機構は不明であり、触媒改良などによって本技術のさらなる処理性能向上を図るためには、反応機構の解明は不可欠である。

まずは、触媒によってフェントン型反応が進行し、生成したヒドロキシラジカルが分解促進の主要因であることを突き止めるため、触媒や反応条件を変えた対照実験を行うことを考えている。ドープ元素の有無や、酸化剤の違いによる分解速度の変化を比較することで、反応の有無を明らかにしたい。また、XPS 法によってドープされた金属 (Cu や Fe) の化学状態を明らかにし、反応前後の変化

からフェントン型反応の進行を判断する材料とする。さらに、速度論的解析による反応機構の推定を行う。処理物質や生成物の濃度の経時変化を測定し、推定した反応機構に基づく速度式を用いて解析する。これらのデータは、反応諸条件の最適化において有用であると期待される。

(2) 触媒の改良: 処理能力の向上を目指し、触媒の改良を行なう必要がある。触媒改良の指針として、ドープ元素の改良、担体の改良、ドープ法の改良、の 3 パターンを検討する。特に、ドープ元素の種類を変えることでフェントン型反応の速度が大きく左右されると予想されるので、Cu や Fe と同じ第 4 周期遷移金属を中心にドープ元素のスクリーニングを行ない、触媒活性との関連を明らかにする。常温常圧でフェントン触媒として作用するのは Fe のみであるが、水熱条件下で活性を示す元素の発見が期待される。次に、酸化チタン、酸化タングステン以外の担体の採用を検討する。ゼオライトやアルミナなどは比表面積が大きいので、光触媒作用はないものの、フェントン型反応の活性向上が期待される。最後に、ドープ法についても検討を行う。含浸法や光蒸着法など多様なドープ法を検討し、触媒の比表面積や分散度との関連を明らかにする。

3. 研究の方法

初年度は反応機構の解明に注力する。触媒によるフェントン型反応が関与していることを明らかにするため、反応前後におけるドープ Cu の XPS 法による分析、ドープ金属の有無や酸化剤の違いによる反応性の変化などについて検討する。さらに、反応の経時変化観測用に新たな反応装置を作製する。2 年目以降は、反応物や中間体などの経時変化を詳細に分析し、反応機構の速度論的解析を試みる。さらに、触媒性能の向上を目指して、既に高活性であることが判明している Cu 以外の金属をドープすることを検討する。また、触媒調整法として含浸法や光蒸着法などを取り上げ、それらが触媒の分散度、比表面積、結晶径などへ与える影響を明らかにし、その結果に基づいて触媒性能の向上を図る。最後に、実用化を見据えた研究として、多様な有機ハロゲン化合物への応用などについて検討する。

4. 研究成果

まず始めに、反応溶液の滞留時間、すなわち反応時間を正確に制御可能なフロー式の水熱酸化反応装置を作製した。図 1 に装置概略図を示す。試料溶液と予熱水を反応器 (内容積 1 ml) の手前で合流することで所定の反応温度へ瞬時に昇温させた。さらに、反応後の溶液を反応器出口で冷水と合流することで反応を急停止させることで反応時間の正確な制御を可能とした。なお、装置製作にあたって、設備備品として購入した HPLC 部

ンプを反応溶液の送液用に使用した。

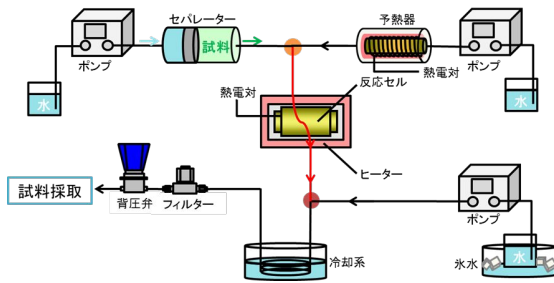


図1 フロー式水熱酸化反応装置の概略図

本装置を用い、水熱酸化の活性種であるヒドロキシラジカルの生成量の測定を試みた。安息香酸がヒドロキシラジカルを補足しサリチル酸を効率よく生成することを利用して、ラジカル生成量の半定量的な測定を行った。安息香酸 1 mM、過酸化水素 10 mM、触媒として酸化銅 (I) 39.15 μM を含む反応溶液を、圧力 30 MPa、反応温度 100~200、流速は 1.0~4.0 mL/min (反応時間は 13~60 sec に相当) で処理した際に生じたサリチル酸の生成量を図 2 に示す。

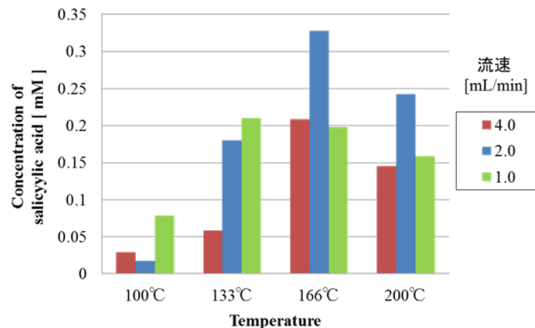


図2 水熱酸化で生じたサリチル酸生成量の反応温度、流速による変化

無触媒と比較してサリチル酸の生成量は全体に約 10 倍増加した。すなわち、ヒドロキシラジカルの生成量が大幅に増大したことを意味しており、酸化銅 () 触媒に含まれる Cu イオンと過酸化水素のフェントン型反応が水熱条件で加速され、酸化活性種のヒドロキシラジカルが多量に生じた結果、有害物質の分解が促進されることを裏付けた。また、反応温度 166 でサリチル酸生成量は最大となり、この温度で触媒作用が最大になると予想された。なお、酸化銅 () でもラジカル生成量は増大するものの、酸化銅 () より促進効果は小さかった。

安息香酸濃度の経時変化を測定し、水熱酸化反応の速度論的解析も試みた。反応条件を触媒作用が最大となった圧力 30 MPa、温度 166 に設定し、反応時間を 3 sec~55 sec の範囲で変化させて安息香酸濃度 [C] の経時変化を測定した。図 3 に $1/[C]-1/[C]_0$ ($[C]_0$ は安息香酸の初期濃度) の対数を反応時間に

対してプロットした。プロットが良い直線性を示すことから水熱酸化による安息香酸の分解は見かけ上、擬二次反応であることが分かった。また、反応速度定数は $k=0.0129$ ($\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) となった。

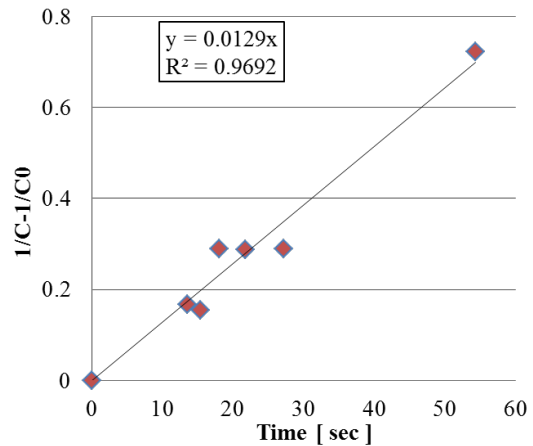


図3 安息香酸の分解の二次反応プロット

次に有機塩素汚染物質のモデルとして 4-クロロフェノール (以下、CP) を含む反応溶液を調整し、酸化銅 () 触媒を併用した水熱酸化処理を行い、最適反応条件の探索と反応機構の解明を試みた。酸化剤 (過酸化水素) の濃度を変えて処理を行い、処理後の溶液の全有機炭素量 (TOC) を測定したところ、CP と酸化剤の濃度比 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CP}] = 14$ で TOC 分解率はほぼ最大となり、これ以上の酸化剤濃度の増加による TOC 分解率の上昇は無視できるほど小さかった。これは過酸化水素自体がヒドロキシラジカルを補足し失活させてしまうことを示唆している。また、触媒量を 39.15 μM 以上に増加させても、TOC 分解率の向上は認められず、本濃度が最適であると結論付けた。

CP の水熱酸化の反応機構を解明するべく、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分解生成物の同定と定量を行った。分解生成物としてシュウ酸とヒドロキノンが検出され、CP はヒドロキシラジカルの攻撃を受けてヒドロキノンを生じ、さらにシュウ酸を経由して分解が進むと推測された。シュウ酸の残存量は残存 TOC とほぼ一致した。

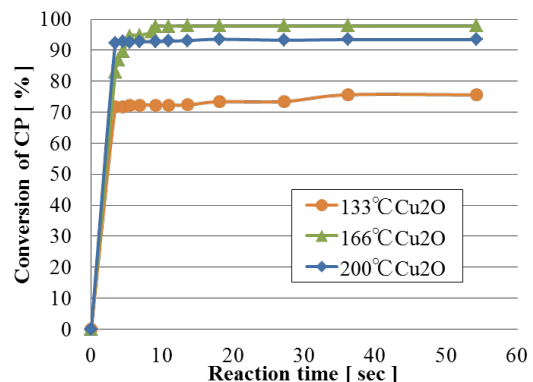


図4 水熱酸化による CP 濃度の経時変化

CPの水熱酸化処理におけるCP濃度の経時変化を追跡した結果を図4に示す。CPは反応開始後10 secで急激に分解が進行し、その後の約30 secまでゆっくりと分解が進行することが分かった。また、CP分解率と分解速度は反応温度166で最大となった。これは図2で示したサリチル酸生成量が最大となる温度と一致しており、ヒドロキシルラジカルの生成量の増大がCP分解促進の主な要因であることを裏付けた。

ヨウ素法を用い、CPの水熱酸化処理における過酸化水素濃度の経時変化についても測定を行った。過酸化水素の分解速度は1次反応式で近似することができ、各反応条件で得られた速度定数を図5にまとめた。

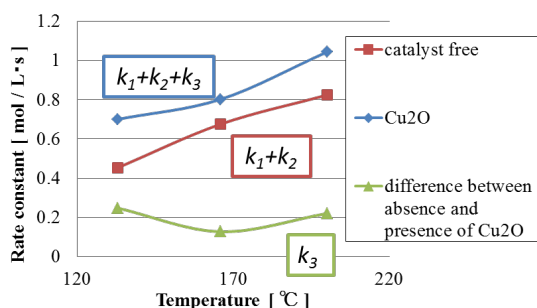
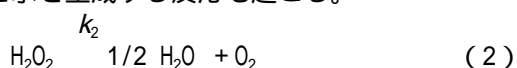


図5 各反応条件におけるH₂O₂分解の速度定数

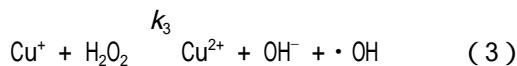
過酸化水素の分解には3つの反応経路が考えられる。まず一つ目に、過酸化水素の熱分解である。ここで生じる・OHはCPの分解に大きく寄与する。



同時に副反応として過酸化水素から酸素と水を生成する反応も起こる。



上記の反応は無触媒条件でも起きるが、酸化銅(Ⅱ)触媒を使用した条件では、銅イオンによるフェントン型反応によっても過酸化水素が消費される。



この反応もまた、ヒドロキシルラジカルを生成しCPの分解に大きく寄与する。以上より、H₂O₂分解の速度定数は無触媒条件ではk₁+k₂となり、触媒を使用した場合はk₁+k₂+k₃と表されるため、両者の差からk₃が求まることになる。図5の結果より、反応(2)の速度は温度上昇にともない加速されるが、フェントン型反応の速度定数k₃の温度にほとんど依存しないことが明らかとなった。

触媒としてCu以外に、V、Ni、Co、Crの塩化物を用いて比較を行った。その結果、いずれの触媒も酸性条件下ではある程度の触媒作用を示すものの、中性・アルカリ条件下ではCuのみが高い触媒作用を示すことが明ら

かとなった。これはCuのみが1価のイオン状態でフェントン型反応を進行させることと関連しているものと思われる。

これまでの結果から酸化銅(Ⅱ)触媒を用いた水熱酸化によるCP分解の反応機構を提案する(図6)。まず、CPの分解は、フェントン型反応と過酸化水素の熱分解によって生じたヒドロキシルラジカルによって開始する。そして、ヒドロキノンや4-カテコール、1,4-ベンゾキノン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼンといった分解生成物が生成すると予想される。これらはさらにヒドロキシルラジカルの攻撃を受けてシュウ酸やコハク酸といった直鎖カルボン酸を生成する。この反応もまた、触媒によって加速される。その後、シュウ酸はヒドロキシルラジカルによって、また200℃以上では熱分解してCO₂やH₂Oへと完全分解するという経路が予測される。

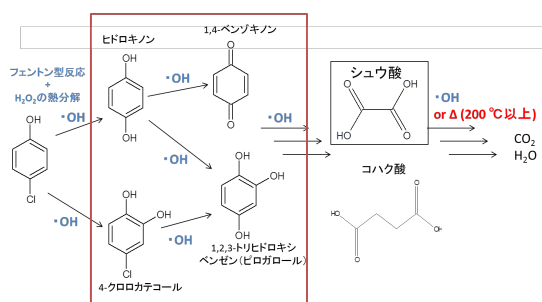


図6 水熱酸化法によるCP分解の反応機構

最後に実用化を見据えた試みとして、触媒充填床反応装置によるCPとトリクロロエチレン(TCE)の分解処理を行った。反応温度200℃、圧力10 MPaの条件で分解率はほぼ100%に達し、24時間に及ぶ連続処理を実施しても分解率の低下は確認されなかった。以上より、本技術は難分解性有機塩素化合物を含む多様な汚染水の処理に有用であることが実証された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

- (1) 米谷紀嗣・中尾恭平・本田弘樹, クロロフェノールの水熱酸化分解に及ぼす酸化銅の触媒作用, 材料, Vol.63, pp.674-678 (2014). 査読有
- (2) N. Kometani, Y. Sumiyoshi, Enhancement of Hydrothermal Oxidation of Chlorobenzene by the Fenton-type Reaction Using Cu(II)-grafted Tungsten Trioxide Catalyst, Chemistry Letters, Vol.42, pp.804-806 (2013). 査読有
- (3) A. Shimokawa, H. Honda, K. Nakao, N. Kometani, Catalytic Hydrothermal Oxidation of p-Chlorophenol with Cu or Fe-Grafted TiO₂. Enhanced Decomposition by Fenton-Type Reaction, Journal of Chemical Engineering of

Japan, Vol. 46, pp. 821-826 (2013).
査読有

〔学会発表〕(計 25 件)

- (1) 竹内柁平・米谷紀嗣, 難分解性有機塩素化合物の水熱酸化反応を促進するフェントン型触媒の開発, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26~29 日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市)
- (2) 米谷紀嗣・高見玲奈・南谷直貴・中尾恭平・本田弘樹, 亜臨界水中のフェントン型反応による有機塩素化合物の酸化分解, 化学工学会第 46 回秋季大会, 2014 年 9 月 17~19 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)
- (3) 米谷紀嗣・本田弘樹・中尾恭平・高見玲奈・南谷直貴, フェントン-水熱酸化ハイブリッド法による汚染水処理法の開発, 第 55 回高压討論会, 2014 年 11 月 22~24 日, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県・徳島市)
- (4) 高見玲奈・米谷紀嗣, 酸化銅触媒による水熱酸化の促進と反応機構の解明, 化学工学会第 79 年会, 2014 年 3 月 18~20 日, 岐阜大学(岐阜県・岐阜市)
- (5) 米谷紀嗣・高見玲奈・本田弘樹・中尾恭平, クロロフェノールの水熱酸化分解のフェントン型反応による促進, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16~18 日, 岡山大学(岡山県・岡山市)
- (6) 本田弘樹・米谷紀嗣, クロロフェノールの水熱酸化分解における銅担持酸化チタンの触媒作用, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22~25 日, 立命館大学草津キャンパス(滋賀県・草津市)
- (7) 中尾恭平・米谷紀嗣, 酸化銅()および酸化銅()を触媒とするクロロフェノールの水熱酸化分解, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17~19 日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)
- (8) 中尾恭平・米谷紀嗣, クロロフェノールの水熱酸化分解における銅担持酸化チタンの触媒作用の解明, 第 53 回高压討論会, 2012 年 11 月 7~9 日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)
- (9) 本田弘樹・米谷紀嗣, 高温高压水中での銅担持酸化チタンによるクロロフェノールの高度分解処理, 第 53 回高压討論会, 2012 年 11 月 7~9 日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)
- (10) 米谷紀嗣, 水熱法をベースにフェントン型促進酸化触媒を用いた難分解性有機化合物の処理, 日本材料学会第 61 期通常総会・学術講演会, 2012 年 5 月 25~27 日, 岡山大学(岡山県・岡山市)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 有機ハロゲン化合物の水熱酸化処理方法及びその触媒
発明者: 米谷紀嗣

権利者: 公立大学法人大阪市立大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-254011

出願年月日: 2012 年 11 月 20 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米谷 紀嗣 (KOMETANI NORITSUGU)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80295683