

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01891

研究課題名(和文) 残留性有機ハロゲン化合物の低温再合成機構の解明と排出量極小化原理の確立

研究課題名(英文) Formation Mechanism and Emission Control of Persistent Organohalogen Compounds at Low Temperatures

研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI, Naoto)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90333898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：HClと炭素質物質の反応による有機塩素化合物の生成メカニズムを解明するため、高い塩素化能を有するZnをドーピングした炭素のモデル構造に対して分子軌道計算を行った。その結果、ZnOの存在によりHClが化学的に吸着する活性な炭素サイト数が増加する可能性が示唆された。また、ZigzagサイトではZnOはHClの吸着安定性に寄与しないと推論された。くわえて、ZnOは炭素質物質全体の電子状態に大きな影響を与えることも見出した。次に、有機塩素化合物のClソースであるHClの除去を目的に、天然ソーダ灰をハニカムに担持した吸収剤を製造したところ、除去剤として非常に有望なことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、分子軌道計算法を用いZnをドーピングした炭素のモデル構造の電子状態を調べ、Znにより電子が局在化する部分を特定する一方、HCl吸着種の安定性を明らかにし、また、有機塩素種の塩素源の1つであるHClの除去を目的に、安価で資源量が豊富な天然ソーダ灰をハニカムに担持したNaベース吸収剤を製造し、その高いHCl除去性能を見出した。本成果により、HClによる未燃炭素粒子からの有機塩素化合物の発生を防止する手法の開発や有害化合物を発生させない添加剤などの開発が可能となり、学術的にも社会的にも意義の高い研究と言える。

研究成果の概要(英文)：To understand the formation mechanism of organic chlorides by the reaction of HCl with carbonaceous particles, we used molecular orbital calculations for three carbon active site models (Armchair, Zigzag, and Tip types) to examine the effect of Zn doping on HCl adsorption. The molecular models of the carbon materials with or without Zn doping showed that the presence of Zn element increased the number of carbon active sites available for the chemical adsorption of HCl. Furthermore, Zn doping changed the electronic state of the active site of the carbon particle in the direction in which HCl was readily adsorbed. We also examined the HCl removal performance of cheap natural soda ash loaded on a honeycomb support as a hot gas cleanup method. The honeycomb-supported soda ash improved HCl removal extent at the 1-ppm breakthrough time compared to the result without the support. Under the present conditions, the removal extent was maximized at 500 .

研究分野：環境化学

キーワード：環境技術 環境対応 有害化学物質 表面・界面物性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

平成13年に、残留性有機汚染物質 (POPs) に関するストックホルム条約が締結され、残留性有機塩素化合物の排出インベントリーの作成や行動計画の策定が規定された。環境省によると、我が国のダイオキシン類の発生量は、排ガス処理設備の新設および高性能化などにより大幅に減少したが、ダイオキシン類を含む難分解性有機塩素化合物の生成挙動に関する基礎的知見は不足しており、今後予想される厳しい規制 (ゼロエミッション) に対応するためにも生成機構の解明や排出抑制法の確立などの詳細な検討が必要である。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では、炭素質物質の熱分解・燃焼・ガス化といった高温プロセス由来の有機塩素化合物の生成機構の解明と生成制御法の構築を最大の目的とする。具体的には、HCl による炭素の表面塩素化実験や高い塩素化能を持つ Zn をドーブした炭素モデル構造の電子状態を推察し、Zn の導入により電子が局在化する部分の特定や HCl 吸着種の安定性を評価し、その結果を総合して有機塩素化合物の生成メカニズムを解明する。また、有機塩素種の塩素源の1つである HCl の除去を目的に、安価で資源量が豊富な天然ソーダ灰をハニカム担体に担持し、その調製した Na ベース吸収剤の HCl 除去性能を決定する因子を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 塩化水素と炭素質物質の反応

炭素質物質には、フェノール樹脂を He 気流中 950°C で 1 h 熱処理後、500°C で酸素賦活して得た活性炭 (AC) を使用した。HCl と炭素の反応に及ぼす金属の影響を検討するため、AC と (CH₃COO)₂Zn·2H₂O のエタノール溶液を室温下で混合し、次いで溶媒を蒸発させて、Zn ドープ炭素質物質を調製した (Zn/AC)。HCl 反応実験は 100°C または 300°C で行い、さらに N₂ 中での昇温実験 (TPD) で脱離する HCl をオンラインで測定した。本研究では、HCl 流通時に減少した HCl 量と TPD で脱離した HCl 量の差を HCl 反応量とした。

(2) 分子軌道計算

炭素質物質のモデル構造

炭素質物質のモデルとして、18個もしくは24個のベンゼン環からなる構造を作成した。吸着サイトには種々の形態が考えられるが、本研究では代表的な3種のサイト (Armchair、Zigzag、Tip) の評価を行った¹。図1に、使用したモデル構造を示す。いずれも HCl が2つ吸着できるサイトを持っており、ここでは Zn 存在下での HCl の吸着状態を求めた。尚、実験により Zn は酸化物形態で存在することが示唆されており²、吸着状態は ZnO として計算した。ベンゼン環の末端は水素原子でキャップしたが、実際の反応では周囲から電荷が供給されるため、モデル構造全体の電荷は中性とし、下図を基本モデルとした。

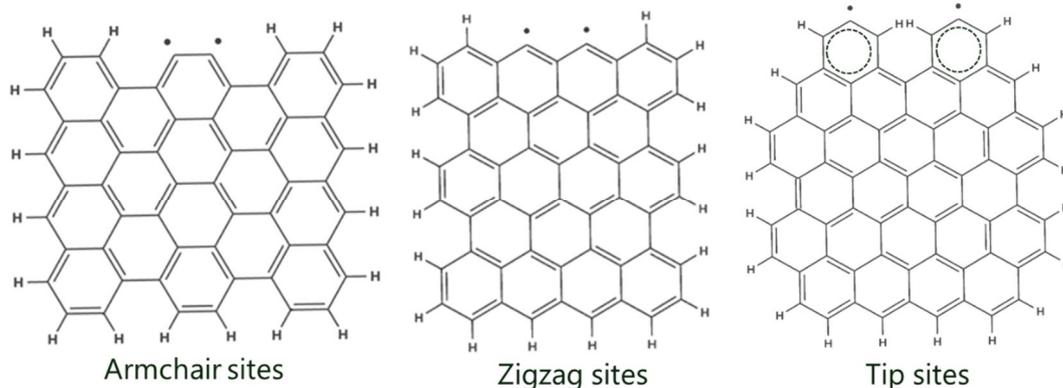


図1 使用した炭素質物質のモデル構造

構造最適化と電子状態の推定

計算は、Wavefunction 社製の Spartan'16 V2.0.7 で行った。まず、このソフトウェアを用い上記3種の炭素質物質モデルに対し RHF/3-21G* で構造の最適化を行った³。次に、HCl を吸着させた状態や ZnO と HCl を吸着させた状態で分子力学的 (MMFF) 配座解析を行い、その結果からエネルギーの低い構造を幾つか選択し、RHF/3-21G* で構造を最適化した。さらに、計算精度を上げるため、最適化後の構造を入力データとし、RHF/6-31G* を用いた計算も行った³。

(3) ハニカム担持天然ソーダ灰を用いる塩化水素ガスの除去

HCl 吸収剤調製では、天然ソーダ灰 (>99 mass% Na₂CO₃) と 2-プロパノール (C₃H₈O) の混合溶液にコーディエライト (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) 製ハニカムを 1 min 浸したのち自然乾燥させ、この操作を繰り返すことにより Na₂CO₃ を目的量まで担持させた。HCl 除去実験では、吸収剤を石英製固定床空間充填し、He 気流中で所定の温度まで加熱 (10°C/min) した後、主に 2030 ppm

HCl/N₂ ガスを流通させ、反応器出口ガス中の HCl 濃度を IR 分析計でオンライン分析した。空間速度は 7800 h⁻¹ である。キャラクタリゼーションは X 線回折 (XRD) により行った。

4. 研究成果

表 1 は、100°C と 300°C における HCl 反応量に及ぼす Zn の影響を表わす。この量は各温度で試料表面に HCl を流通させたときに減少した HCl 量 (全吸着量) から TPD 過程で脱離した HCl 量 (物理吸着量) を差し引くことにより算出した。表 1 から明白なように、Zn が存在すると、HCl は 300°C では約 7.5 倍、100°C では約 21 倍多く炭素質物質と反応した。つまり、Zn は HCl と炭素質物質の反応を促進することが明らかとなった。

表 1 100°C と 300°C における HCl と炭素質物質の反応のまとめ

Sample	Temperature (°C)	HCl decreased (μmol/g)	HCl physisorbed (μmol/g)	HCl reacted	
				(μmol/g)	(atomic Cl/Zn)
AC	300	8.7	2.6	6.1	-
Zn/AC ^{a)}	300	77	30	46	0.76
AC	100	17	11	6.1	-
Zn/AC ^{a)}	100	170	36	130	2.2

^{a)} Zn ドープ量 : 66 μmol/g

そこで、図 1 に示した 3 種の炭素構造に対し、HCl を 1 分子、ZnO を 1 分子あるいは HCl と ZnO を 1 分子ずつ吸着させたモデルを作り、分子軌道計算を行った。図 2 に、一例として Armchair サイトの結果を示す。このサイトでは、塩素が炭素表面に存在する構造を最適化すると、HCl は遠く離れた位置で安定化する (図 2 の B) ため、吸着は起こらないと考えられる。一方、亜鉛が存在すると、二つの安定な構造 (図 2 の D1 と D2) が認められた。そこで、系のエネルギーを調べたところ、D1 の方が安定であり、このような状態で HCl は吸着すると思われる。以上より、HCl は ZnO が存在すると安定化することが明らかとなった。

表 2 に、全サイトの結果をまとめた。ただし、HCl の吸着が明らかに進行しない場合は、生成エネルギーの値を示さなかった。表 2 に見られるように、Armchair サイトと Tip サイトでは、ZnO が無い場合、HCl は炭素上に吸着しないことが判明した。一方、Zigzag サイトでは、ZnO の有無に依らず、吸着が進行した。これらの結果より、炭素質物質に ZnO をドープすると HCl が安定的に吸着できるサイトが増え、その結果、HCl 反応量が增大すると考えられる。また、静電ポテンシャルマップによる解析 (図 3) によると、ZnO をドープすると、ZnO 無しに比べ炭素質物質全体の電子状態が大きく変化するため、HCl との反応性が高まると推測され、これが有害な有機塩素化合物の前駆体として機能すると考えられる。

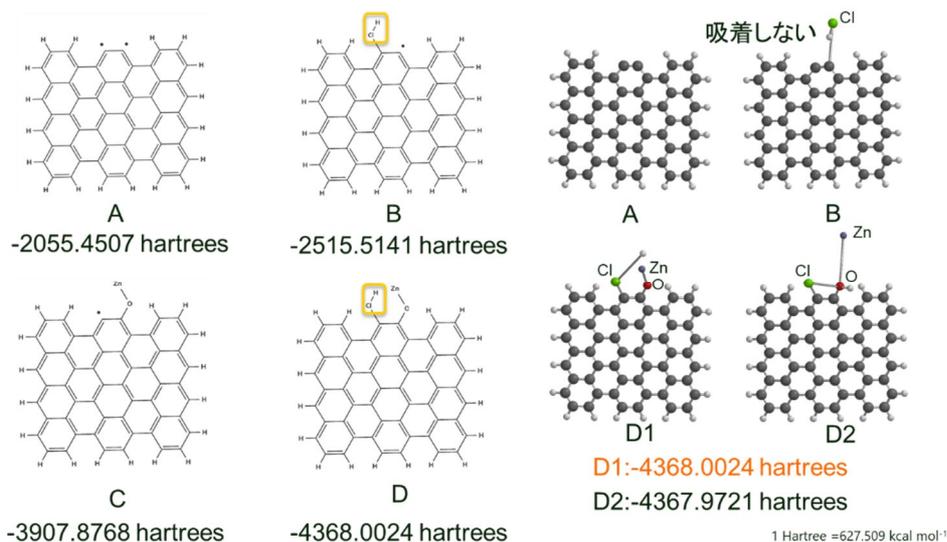


図 2 ZnO 存在時における HCl の吸着安定性に関する検討 : Armchair サイトのケース

表 2 HCl 吸着安定化エネルギーに及ぼす ZnO の影響

Site	Carbon	Carbon+HCl	Carbon+ZnO	Carbon+HCl+ZnO	HCl 生成エネルギー	HCl 吸着安定化エネルギー	ZnO 存在時の HCl 吸着安定化エネルギー
Armchair	-2055.4507	-	-3907.8768	-4368.0024	-	-	-0.0656
Zigzag	-2055.4188	-2515.6515	-3907.9245	-4368.0037	-460.0600	-0.1727	-0.0192
Tip	-2586.8857	-	-4439.3030	-4899.4804	-	-	-0.1174

単位 : Hartrees

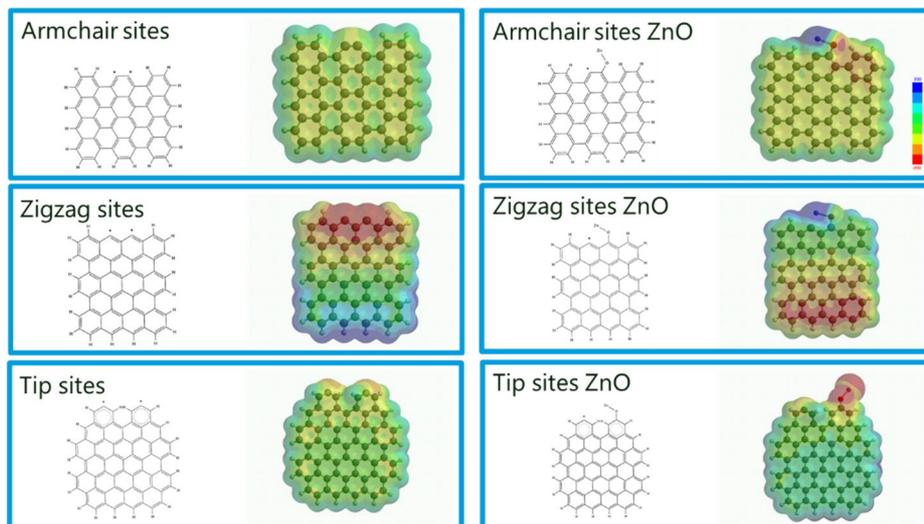


図3 図1に示した3種の炭素構造の静電ポテンシャルマップに及ぼす ZnO の影響 (赤は負電荷、青は正電荷)

次に、難分解性有機塩素化合物の Cl 源の 1 つである HCl の除去に関する研究に取り組んだ。図4に、本研究で調製した八ニカム担持天然ソーダ灰の HCl 除去能に及ぼす温度の影響を示す。八ニカム担体のみでのブランク実験(500°C)では、HCl 濃度は反応開始後直ちに 1 ppm を越え、2030 ppm の供給 HCl 濃度に戻った。これに対し、八ニカム担持試料は 300~600°C で HCl を 1 ppm 以下に低減できた。300~500°C では、HCl が 1 ppm を上回る破過時間は温度の上昇にともない増加し、その吸収剤は 500°C では 340 min 間 1 ppm 以下の低濃度を維持した。一方、600°C での破過時間は 230 min に低下した。次に、1 ppm 破過時における HCl 吸収量を求めたところ、500°C (12.6 mmol/g- Na_2CO_3) までは温度の上昇で増大した。また、HCl 吸収率が HCl と Na_2CO_3 間の反応で NaCl が生成する式 ($\text{HCl} + 0.5\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 0.5\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$) に基づき見積もられたとき、その値は 500°C で 65% 以上に上った。一方、温度が 600°C に上昇すると、吸収量と吸収率は各々 7.2 mmol/g- Na_2CO_3 と 38% に減少した。

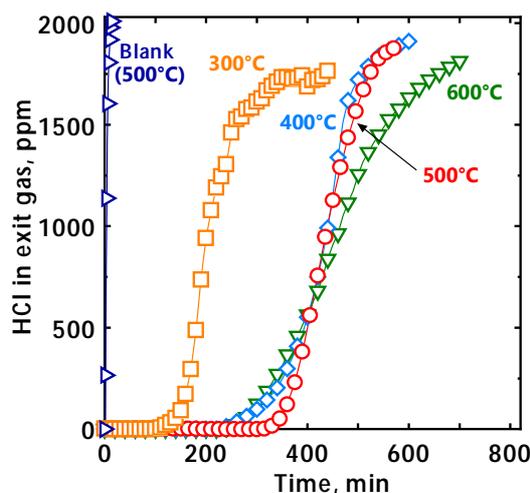


図4 八ニカム担持ソーダ灰 (55 mass% Na_2CO_3) の HCl 除去性能に及ぼす温度の影響

八ニカム担持なしの天然ソーダ灰粉末が 500°C での HCl 除去実験に供されたとき、破過時の HCl 吸収率は約 10% と低く、また、HCl 濃度は破過後ゆるやかに上昇して、飽和(供給した HCl 濃度の 90%)までに要する時間は八ニカム担体ありの約 2 倍であった。これは天然ソーダ灰を八ニカムに担持すると Na_2CO_3 粒子の分散性が増し、その結果、HCl 吸収剤としてのソーダ灰の利用効率が著しく向上することを強く示唆する。

調製した八ニカム担持ソーダ灰はコーディエライトと Na_2CO_3 に帰属される XRD シグナルを与えた。これに対し、図4に示した実験後の試料では、 Na_2CO_3 の回折線がほぼ完全に消失する一方、NaCl ピークが現れ、後者の回折強度は温度が高いほど強かった。NaCl の平均結晶子径は Debye-Scherrer 法では定量できない (> 100 nm) ほど大きかった。また、コーディエライト由来ピークは実験後も消失せず、これはコーディエライト種が HCl 除去に殆んど関与しないことを意味する。従って、本 HCl 除去は $\text{HCl} + 0.5\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 0.5\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$ 反応で進行することが明らかとなった。熱力学的計算に従うと、本反応の 300~600°C での標準ギブス自由エネルギー変化は -19~-20 kcal/mol であり、NaCl 生成は本条件下では起こり易い。

八ニカム担持ソーダ灰の HCl 除去能に及ぼす供給 HCl 濃度の影響を図5に示す。本図では、

各 HCl 濃度 (500 ~ 2030 ppm) における破過挙動を比較するため、縦軸と横軸は、各々、反応器出口 HCl 濃度 (C_i) を供給 HCl 濃度 (C_0) で割った値ならびに測定時間 (t) を空間時間 (τ) で割った値とした。興味深いことに、観測された破過挙動は HCl 濃度に殆んど依存せず、非常に類似していた。また、HCl の吸収量と吸収率は、いずれの場合も、低い供給 HCl 濃度で大きく、それらの値は 500 ppm HCl では各々 15.0 mmol/g- Na_2CO_3 と 79 % に達した。石炭のガス化過程で形成される燃料ガス中の HCl の濃度は通常 50 ~ 700 ppm の範囲にあると報告されているので⁴、本吸収剤は実条件により適しているのかもしれない。

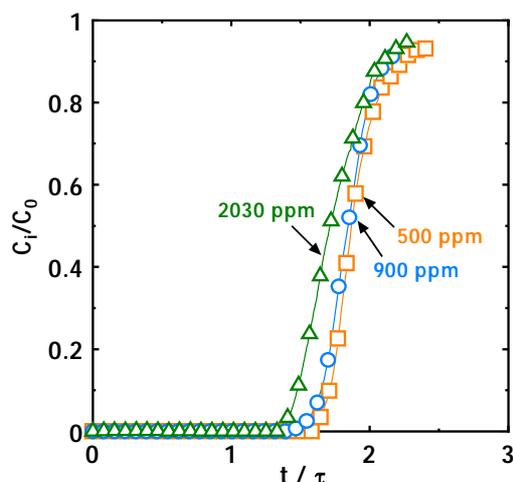


図 5 500°C での八ニカム担持ソーダ灰 (55 mass% Na_2CO_3) の HCl 除去性能に及ぼす供給 HCl 濃度の影響

八ニカム担持ソーダ灰の HCl 除去能に及ぼす Na_2CO_3 担持量の影響を調べたところ、33 ~ 65 mass% の範囲では、1 ppm 破過時間は Na_2CO_3 量の増加にともない長くなり、65 mass% では 510 min となった。これに対し、HCl の吸収量と吸収率は、いずれの場合も担持量に大きく依存せず、それらの値は各々 11 ~ 13 mmol/g- Na_2CO_3 と 60 ~ 65 % であった。加えて、観測された破過挙動を図 5 と類似の方法で比較したところ、 C_i/C_0 と t/τ の関係は担持量で変化しなかった。

上記の結果と考察に基づくと、天然ソーダ灰は HCl 除去用の吸収剤原料として有望であると考えられる。よく知られているように、石炭ガス化で形成される燃料ガスの主成分は合成ガス (CO と H_2 から成る混合ガス) である。また、その燃料ガスは少量の CO_2 と H_2O および微量の H_2S と NH_3 を含む^{4, 5}。本八ニカム担持ソーダ灰の HCl 除去性能に及ぼす燃料ガス成分の影響を調べるのが今後の重要な研究課題である。また、Na の存在状態の詳細な解明が HCl 吸収率の更なる向上のため必要である。

以上、金属なしの炭素質物質および Zn ドープ炭素質物質のモデル構造に対し分子軌道計算を行った結果、ZnO が存在すると HCl を化学的に吸着できるサイト数が増加する可能性が示唆された。また、ZnO の有無に関わらず HCl は Zigzag サイト上に吸着可能であると推測された。さらに、ZnO は炭素質物質全体の電子状態に大きな影響を与えることが見出された。吸着状態における電子の状態解析は、今後の重要な研究課題である。

次に、資源量が豊富で安価な天然ソーダ灰を八ニカムに担持した HCl 吸収剤の性能を調べた結果、八ニカム担持ソーダ灰は担体なしに比べ 1 ppm 破過時の HCl 吸収率が著しく増し、担体利用は非常に有効であることが明らかとなった。また、八ニカム担持ソーダ灰の HCl 除去能は温度に依存し、本実験条件では 500°C で 1 ppm 破過時の吸収率が最大となった。その吸収率は供給ガス中の HCl 濃度が低いほど大きくなり、実条件により適していると推測された。 Na_2CO_3 担持量が 33 ~ 65 mass% の範囲では、吸収率は 60 ~ 65 % に上ることが見出された。

< 引用文献 >

- Stein, S. E.; Brown, R. L. π - Electron Properties of Large Condensed Polyaromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3721-3729.
- Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Shinohara, Y.; Kawashima, A.; Ohtsuka, Y. Low-Temperature Reactions of HCl with Metal-Doped Carbon. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 6970-6977.
- Szabo, A.; Ostlund, N. S. "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover Publications, 1996.
- Mitchell, S. C. *Hot Gas Cleanup of Sulfur, Nitrogen, Minor and Trace Elements*; IEA Coal Research: London, UK, 1998; CCC/12.
- Suzuki, E. *Proceedings of 2003 Gasification Technologies Conference*; Gasification Technologies Council: Arlington, 2003, 11 pp.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinohara Yuji, Tsubouchi Naoto	4. 巻 19
2. 論文標題 Quantum chemical study on adsorption of hydrogen chloride on Zn-doped carbon materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Environmental Technology & Innovation	6. 最初と最後の頁 In press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eti.2020.100883	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Naoto Tsubouchi, Natsumi Matsuoka, Ken Fukuyama, Yuuki Mochizuki	4. 巻 156
2. 論文標題 Removal of Hydrogen Chloride Gas Using Honeycomb-Supported Natural Soda Ash	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Research and Design	6. 最初と最後の頁 138 ~ 145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cherd.2020.01.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Naoto Tsubouchi, Yuuki Mochizuki, Yuji Shinohara, Akiyuki Kawashima, Yasuo Ohtsuka	4. 巻 246
2. 論文標題 Formation of Surface Chlorine Species by Low Temperature Reaction of HCl with Metal-Doped Carbon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 51-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuel.2019.02.084	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Naoto Tsubouchi, Yuuki Mochizuki, Yuji Shinohara, Akiyuki Kawashima, Yasuo Ohtsuka	4. 巻 32
2. 論文標題 Low-Temperature Reactions of HCl with Metal-Doped Carbon	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 6970-6977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.8b01165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naoto Tsubouchi, Yuuki Mochizuki, Enkhsaruul Byambajav, Satoko Takahashi, Yuu Hanaoka, Yasuo Ohtsuka	4. 巻 31
2. 論文標題 Catalytic Performance of Limonite Ores in the Decomposition of Model Compounds of Biomass-Derived Tar	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 3898-3904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.7b00192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Naoto Tsubouchi, Natsumi Matsuoka, Ken Fukuyama, Yuuki Mochizuki
2. 発表標題 High Performance of Honeycomb-Supported Natural Soda Ash in the Removal of Hydrogen Chloride Gas
3. 学会等名 The 259th American Chemical Society National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuji Shinohara, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Quantum Chemical Study on Adsorption of Hydrogen Chloride with Zn-Doped Carbon Materials
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoto Tsubouchi, Yasuo Ohtsuka
2. 発表標題 Some Factors Controlling the Formation of Hexachlorobenzene in the Process of Electric Arc Furnace Steelmaking
3. 学会等名 The 256th American Chemical Society National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoto Tsubouchi, Natsumi Matsuoka, Yuuki Mochizuki
2. 発表標題 Removal of Hydrogen Chloride Gas Using Natural Soda Ash
3. 学会等名 The 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Halogen Chemistry in Coal Utilization
3. 学会等名 The 2nd ISIJ-VDEh-Jernkontoret Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Release and Retention of the Chlorine in Coal during Pyrolysis and Gasification Processes
3. 学会等名 The 17th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

エネルギー変換システム設計研究室ホームページ
<https://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/carem/lcec/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	篠原 祐治 (Shinohara Yuji)		
連携研究者	望月 友貴 (Mochizuki Yuuki) (90546087)	北海道大学・工学研究院・特任助教 (10101)	