

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550179

研究課題名(和文) 硫酸含有酸化チタンを用いた塩素化エタンの分解とエチレン、塩化ビニルへの物質変換

研究課題名(英文) Photocatalytic Degradation of Gaseous Chlorinated Ethanes on TiO₂ and sulfated TiO₂ - Effect of Surface Acidity and Conversion to Useful Alkenes -

研究代表者

山崎 鈴子 (YAMAZAKI SUZUKO)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80202240

研究成果の概要(和文)：有機塩素化合物は産業界で広く用いられており、地下水や土壌の汚染が問題となっている。これらを分解・無害化する技術として、酸化チタン光触媒が有望視されているが、塩素化エタン類の分解では、反応の進行とともに光触媒活性が大きく低下するという問題点がある。本研究では、光触媒活性の低下の原因を明らかにし、分解に適した光触媒表面に関する指針を得た。さらに、酸素を除去した条件では、塩素化エタン類をエチレンや塩化ビニルなどの有用な工業原料へと物質変換できることを見出し、変換に適した反応条件を探索した。

研究成果の概要(英文)：Volatile chlorinated organic compounds (VCOCs) have been serious environmental problems because they are toxic and carcinogenic to animals. Titanium dioxide photocatalysts have been good candidates as the remediation technique for the degradation of VCOCs. However, the photocatalytic activity decreases during the photocatalytic degradation of gaseous chlorinated ethanes. This study has clarified the degradation mechanism of the chlorinated ethanes and the reason for the deactivation of the photocatalysis. Furthermore, we found that in the absence of oxygen in the reactant gas stream, the photocatalytic degradation of chlorinated ethanes formed ethylene and ethylene chloride which are useful alkenes for chemical industries. Conversion to these alkenes from the chlorinated ethanes was studied under various experimental conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒、反応機構、ブレンステッド酸点、ルイス酸点、有機塩素化合物、物質変換

1. 研究開始当初の背景

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレ

ンなどの揮発性有機塩素化合物は脱脂洗浄溶剤として使用され、地下水や土壌への汚染

が問題視されている。これらが無害化できる技術として、酸化チタン光触媒が有望とされていたが、少量ではあるもののホスゲン、クロロホルム、四塩化炭素などの有害な副生成物を生じるという問題があった。このような状況の中で、申請者の研究室では、酸化チタン光触媒上でのトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、塩化ビニルガスの分解反応機構を解明し、有害な副生成物抑制のための指針を得、その抑制効果を実験室で実証した (*J. Phys. Chem. A* **108** (2004), 5183 および *Appl. Catal. B: Environ.*, **61** (2005), 346)。これにより、塩素化エチレン類の分解技術として光触媒を実用する際に改良すべき点が明確になった。このような研究を進める中で、塩素化エチレン類についての研究報告が多いにもかかわらず、ガス状の塩素化エタン類の光触媒分解に関する研究例がほとんどないことに気づいた。1,2-ジクロロエタンやクロロエタンも大気への排出量が多く、H17年度データでは、それぞれ475トンと883トンと報告されている(環境省公表のPRTRデータ)。特に、1,2-ジクロロエタンは土壤汚染においても第1種特定有害物質の一つとして問題視されている。光触媒を有機塩素化合物の無害化技術として開発するためには、塩素化エタン類の分解についても研究する必要があると考えられた。

2. 研究の目的

クロロエタンや1,2-ジクロロエタンなどの飽和有機塩素化合物の分解・無害化に適した光触媒表面の構築、さらに、エチレンや塩化ビニルなどの有用な化合物への変換に適した反応系の確立、という2点を目的とする。

(1) ゼルゲル法で合成した多孔質な酸化チタンペレットを用いて、クロロエタン、1,2-ジクロロエタンを分解すると、光触媒活性は時間とともに著しく低下することを見出している。このような現象は塩素化エチレン類では観察されず、両グループで分解反応機構が異なることを意味する。一方、反応ガス中の水蒸気を除いて実験を行うと、塩素化エタン類の場合でも光触媒活性の低下はなく、一定の活性が保持された。さらに、ゼルゲル法の初期段階で用いる酸を硫酸に変えて硫酸含有酸化チタンを合成し、これをクロロエタン、1,2-ジクロロエタンの光触媒分解実験に用いると、反応ガス中に水蒸気が存在しているにもかかわらず触媒活性の低下は起こらなかった。分解・無害化技術として光触媒を用いる場合には、光触媒活性の低下の原因を明らかにし、活性が保持できる触媒表面の構築が必要である。そこで本研究では、硫酸含有酸化チタンを用いて塩素化エタン類の分解を行い、通常の酸化チタンの場合と比較することによ

り、酸化チタン表面での水分子の反応に及ぼす影響や硫酸根の存在による影響について明らかにする。これらの結果に基づいて、クロロエタン、1,2-ジクロロエタンの分解・無害化に適した光触媒表面についての指針を得る。

(2) さらに、反応ガス中の酸素を除いて実験すると、塩素化エタン類から塩化ビニルやエチレンなどの有用な物質が生成する反応経路があることも既に見出している。酸化チタンによる反応では生成物は二酸化炭素になるのが通常であるが、二酸化炭素は温室効果ガスであり、また安定なために他の有機物へ変換・利用しにくいことを思うと、利用価値の高い塩化ビニルやエチレンへの変換には大きな期待が持てる。そこで、この物質変換に適した触媒表面や反応条件を明らかにすることも目標とする。

3. 研究の方法

(1) 硫酸含有酸化チタンの合成と物性：ゾルゲル合成法の第一段階であるペプチゼーション(強酸性下で加水分解し、さらに解膠させる過程)に用いる酸を硫酸にして硫酸含有酸化チタンを作製した。基本的な合成法は、既に公表済みである(S. Yamazaki *et al.*, *Appl. Catal. A:General*, **210**(2001), 97-102)。BET比表面積や細孔分布の測定、X線回折法によるアナターゼやルチルなどの結晶型の決定、触媒表面上の硫酸イオン量の測定(触媒を水に浸して溶出する硫酸イオンをイオンクロマトグラフィーで定量する)を行った。また比較のために、ゾルゲル法で合成した酸化チタンを硫酸水溶液に浸して、表面のみを硫酸イオンで修飾した酸化チタンも合成した。

(2) 光触媒分解反応の実験：流通型気相反応装置を用いて、酸化チタンおよび硫酸含有酸化チタン上で塩素化エタン類(クロロエタン、1,2-ジクロロエタン)の分解実験を行った。塩素化エタン類の分解量と二酸化炭素生成量は水素炎イオン化検出器と熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフにより定量した。反応ガス中に水蒸気を含む場合と含まない場合のそれぞれについて、塩素化エタン類や酸素のモル分率、反応温度、流速、触媒量を変化させて速度論的研究を行った。反応後の触媒表面上の吸着種はメタノールで抽出後、ガスクロマトグラフ/質量分析計で同定および定量した。また、触媒表面にピリジンやルイス酸点、ブレンステッド酸点の生成に関するデータを得た。さらに、反応機構や表面酸点の影響を明らかにする目的で、エタンやトリクロロエチレンの光触媒分解実験も行

った。

塩素化エタン類からのエチレンや塩化ビニルなどへの物質変換を調べる場合には、酸素を除いた反応ガス中で光触媒分解実験を行った。

4. 研究成果

(1) 塩素化エタン類の光触媒分解反応機構の解明：酸化チタン上での光触媒分解実験において、反応ガス中に水蒸気が共存する場合、エタンの分解効率は定常状態を示すが、クロロエタン (CA)、1,2-ジクロロエタン (DCA) の分解効率は照射時間とともに著しく減少し、光触媒活性の低下が見られた (図1)。

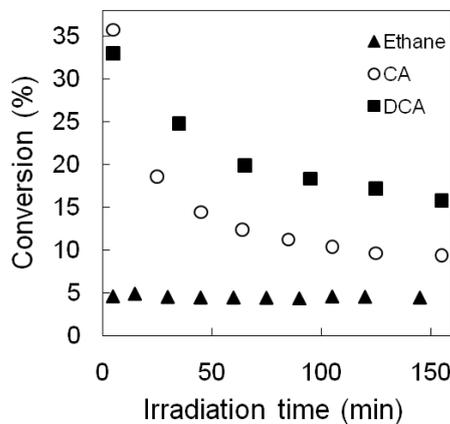


図1 水蒸気共存下での分解効率の変化

一方、水蒸気が共存しない場合には、塩素化エタン類でもエタンと同様に、分解効率が定常状態を示した。そこで本研究では、定常状態が得られる場合には反応速度を算出し、触媒活性が低下する場合には、照射下で塩素化エタン類の濃度減少を追跡して、一定時間内の実験データを積分することで総分解量を見積もり、これらを指標として光触媒分解の起こりやすさを評価した。その結果、塩素化エタン類の分解は、①反応ガス中の水蒸気モル分率が増えるにつれて大きく減少する、②塩素化エタン類のモル分率の増加とともに起こりやすくなる、特に水蒸気を含まない場合には、反応速度の逆数を塩素化エタン類のモル分率の逆数に対してプロットすると切片を有する直線関係が得られる、③反応温度が高いほど分解反応が起こりやすい、ことがわかった。また、二酸化炭素生成量から求めた完全分解率 (無機化率) はエタンで約90%、クロロエタンは82%、ジクロロエタンでは57%であり、これらの値は水蒸気の有無の影響をほとんど受けなかった。実験後の酸化チタンを水に浸して溶出する塩化物イオンを定量したところ、クロロエタン、ジクロロエタンともに脱塩素化率は約90%であり、

副生成物としてギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などが触媒表面上に吸着していることが明らかとなった。

これらの結果に基づいて、クロロエタン、ジクロロエタンの酸化チタン上での分解反応機構を解明できた。

(2) 水蒸気共存下で塩素化エタン類の分解効率が低下する原因の解明：光触媒分解実験前後の酸化チタンにピリジン吸着させて拡散反射 FTIR (DRIFT) スペクトルを測定したところ、①酸化チタン表面にはルイス酸点のみが存在し、塩素化エタン類の分解後にはブレンステッド酸点の生成が確認できた (図2)、②光触媒分解実験に使用した酸化チタンを水洗し乾燥後、再び分解実験に用いると、分解効率が回復した、③触媒表面に吸着した生成物や副生成物の中で、ブレンステッド酸点の生成に主に寄与しているのは塩化水素である、ことがわかった。

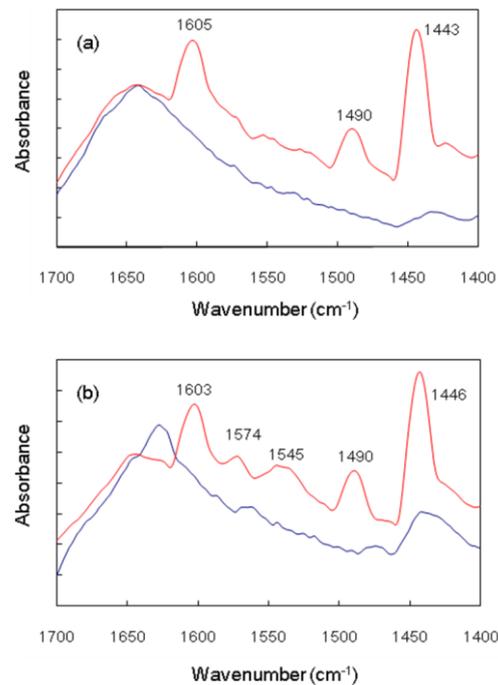


図2 クロロエタンの光触媒分解実験前(a)と後(b)のピリジン処理後の酸化チタンの DRIFT スペクトル。1545 cm^{-1} のピークがブレンステッド酸点の生成を示す。1574 cm^{-1} のピークは TiO_2 上に塩化水素が吸着している場合に観察できるピークである。

図3 (a) に示すように、ピリジン吸着後の DRIFT スペクトルから、硫酸含有酸化チタン上にはブレンステッド酸点が存在していることがわかった。硫酸含有酸化チタン上で塩素化エタン類を光触媒分解しても、分解効率は低下せずほぼ一定値を保った。ゾルーゲル

法で作製した硫酸含有酸化チタンと酸化チタン表面を硫酸イオンで修飾しただけの硫酸含有酸化チタンはアナターゼやルチルなどの結晶型や比表面積は異なるものの、塩素化エタン類の光触媒分解に対する反応性に違いはなく、表面上の硫酸イオンの存在のみが反応に影響していることがわかった。そこで、酸化チタンと表面を硫酸イオンで修飾した酸化チタン ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) を用いてクロロエタンの分解を行ったところ、照射直後の酸化チタン上での分解効率は $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ の場合よりも3倍大きい、その後減少し、照射3時間では $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ とほぼ同じ活性を示すことがわかった (図3 (b))。すなわち、酸化チタン上での分解効率の低下は、触媒表面にブレンステッド酸点が生じることが原因であると判明した。

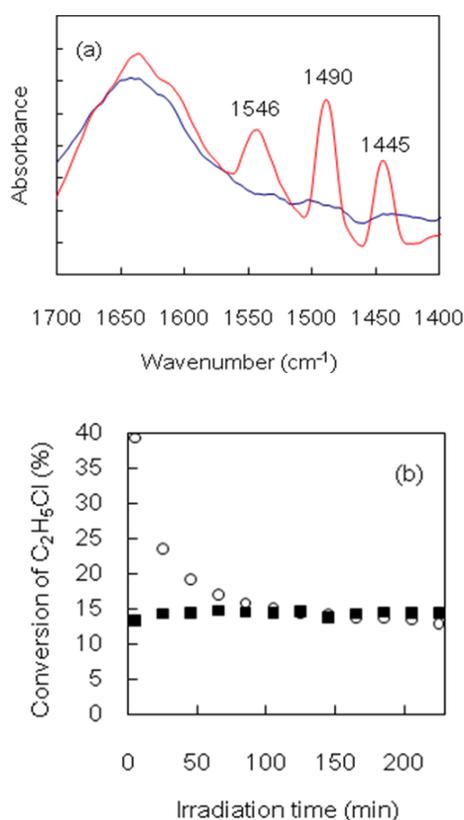


図3 (a)ピリジン処理した $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ の DRIFT スペクトル、(b) TiO_2 (○) と $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (■) でのクロロエタンの分解効率の経時変化

一方、トリクロロエチレンなどの塩素化エチレン類の場合には、水蒸気の有無にかかわらず分解効率は常に定常状態を示す。ピリジン吸着後の DRIFT スペクトルの測定から、トリクロロエチレン分解後の酸化チタン表面にもブレンステッド酸点が生じていることがわかった。もともとブレンステッド酸点を

有する硫酸含有酸化チタン上でもトリクロロエチレンの分解効率が高かったことから、塩素化エチレン類はブレンステッド酸点の影響を受けないが、塩素化エタン類ではブレンステッド酸点の生成により分解反応が大きく阻害されることが判明した。未使用の酸化チタンと分解実験に使用したことによってブレンステッド酸点が生じている酸化チタンを用いて、クロロエタンの吸着量を調べたところ、ブレンステッド酸点存在下では吸着量が減少することが確かめられた。シリカ-アルミナのような固体酸には、ブレンステッド酸点上のプロトンを受容してアルケン類が化学吸着するが、メタンやエタンなどのアルカン類は吸着しないことが報告されている。同様な違いが、塩素化エタン類と塩素化エチレン類のブレンステッド酸点への吸着においても考えられ、そのために光触媒分解反応の挙動が異なると結論することができた。

光触媒反応の反応速度論的解析では、吸着サイトの数は反応中一定と仮定する Langmuir-Hinshelwood 速度式を用いるのが一般的である。本研究では、反応生成物の蓄積による表面酸性度の変化が、吸着サイトを減少させ光触媒活性の低下を招くことを初めて明らかにすることができた。

(3)エチレン、塩化ビニルへの物質変換：反応ガス中に酸素を含まない場合、クロロエタンからエチレンと塩化ビニルが、ジクロロエタンからは塩化ビニルが生成した (図4)。これらは上記(1)で明らかにした反応機構からも説明することができた。酸素が存在するとエチレンや塩化ビニルがさらに酸化されて酢酸やクロロ酢酸類へ変換されてしまうので、酸素を除去することがアルケン類への物質変換にとっては不可欠であった。

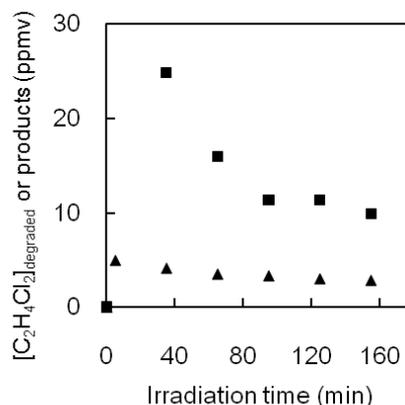


図4 ジクロロエタン(■)の分解量と塩化ビニル(▲)の生成量の経時変化

これら有用なアルケン類への変換効率の増加を目的に反応条件を種々に変化させて実験を行ったが、物質変換に最も大きく影響したのは反応温度であった。クロロエタンやジクロロエタンの総分解量は反応温度の影響をほとんど受けなかったが、生成するアルケン類の濃度は反応温度が高いほど大きくなった(図5, 6)。しかし、クロロエタンからのエチレン、塩化ビニルへの変換効率の最大値はそれぞれ4.8%、1.2%であり、ジクロロエタンからの塩化ビニルへの変換効率は20%と低かった。このことは、酸素のない条件下でアルケン類への変換過程以外の反応経路があることを示唆する。今後は、反応生成物を同定して反応経路を明らかにし、アルケン類への変換過程を優先的に起こさせるための方策を探求する必要がある。

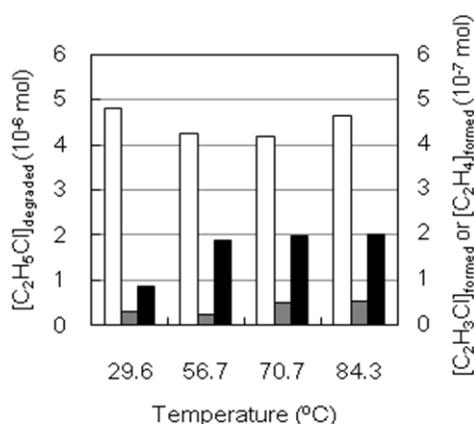


図5 クロロエタン分解量(□)、塩化ビニル生成量(■)、エチレン生成量(■)への反応温度の影響

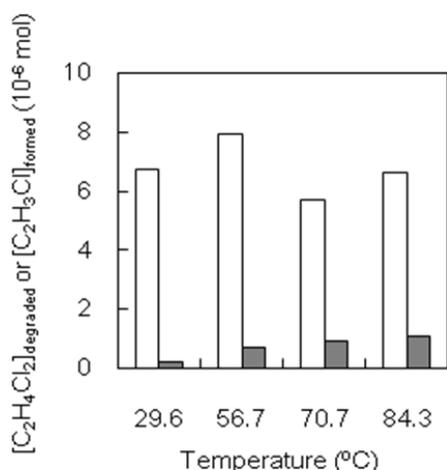


図6 ジクロロエタン分解量(□)、塩化ビニル生成量(■)への反応温度の影響

(4)今後の展望：(2)の結果に基づくと、触媒表面でのブレンステッド酸点の生成を抑制することができれば、塩素化エタン類の光触媒分解効率の低下を防止できると期待される。そこで、酸化チタン表面の酸性度をコントロールすることを目的に、シリカや酸化タングステンなどの酸化物半導体をゾルゲル法を用いて酸化チタンと複合させた光触媒を合成し実験に用いたが、複合化による優位性はまだ見出せていない。表面酸性度をコントロールするための複合化の手法を確立する必要がある。今後さらに研究を進め、ブレンステッド酸点の生成を抑制して塩素化エタン類の触媒表面への吸着を促進し、塩化ビニルやエチレンへの変換効率を増加させていきたいと考えている。

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 S. Yamazaki, K. Ichikawa, A. Saeki, T. Tanimura, K. Adachi, Photocatalytic degradation of chlorinated ethanes in the gas phase on the porous TiO₂ pellets—Effect of surface acidity—, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010), 5092–5098. (査読有)

〔学会発表〕(計2件)

① 山崎鈴子、酸化タングステン光触媒による揮発性有機塩素化合物の分解反応、光化学討論会、2010年9月9日、千葉、千葉大学

② 山崎鈴子、有機塩素化合物の光触媒反応における触媒表面上の酸点の影響、光化学討論会、2009年9月18日、群馬、桐生市市民文化会館

〔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〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

山崎 鈴子 (YAMAZAKI SUZUKO)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80202240

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし