

活性炭による芳香族塩素化合物の触媒分解に関する基礎的研究

Catalytic Decomposition of Polychlorinated Aromatics on Activated Carbon

横川弘武 (Hiromu Yokokawa)

論文要旨：活性炭の芳香族塩素化合物への触媒分解能を評価するために、活性炭の種類、温度、雰囲気などのパラメーターを変化させ、芳香族塩素化合物の分解率に与える影響を検討した。活性炭は過酸化水素水、硝酸処理することにより、性質を制御したものをを用いた。硝酸で24時間処理した活性炭はフリーラジカルの数が増大することが、ESR分析によりわかった。また、FT-IR、ESCAによる分析から、カルボキシル基やアミノ基のような官能基が活性炭表面上に生成していることが推測された。パルス式流通実験装置により、ペンタクロロベンゼンおよびPCBs (IUPAC No. #70、#153) の分解実験を行うと、空気雰囲気および窒素雰囲気に関わらず、硝酸で24時間処理した活性炭は350℃ではほぼ100%近い分解率を示した。分解生成物の分析結果から、脱塩素化物はほとんどなく、ベンゼン環の開環をともなう酸化分解が主な分解機構であることが推定された。

キーワード：活性炭、芳香族塩素化合物、触媒分解、硝酸処理、フリーラジカル、酸化分解

Abstract: This study is investigated in order to evaluate the effect of parameters such as a kind of an active carbon, temperature, atmosphere on the catalytic decomposition of polychlorinated aromatics on activated carbon. The characteristic of activated carbon was controlled by nitric acid or hydrogen peroxide treatment. According to ESR, the number of free radicals on activated carbon was found to increase by nitric acid treatment for 24 hours. Also, it was presumed that some types of function group such as carboxyl and amino group were formed on the surface of activated carbon as the results of FT-IR and ESCA. Using a pulse type packed bed reactor, the catalytic decomposition experiments of pentachlorobenzene and polychlorinated biphenyls (IUPAC No. #70, #153) were conducted. Using the activated carbon treated by nitric acid for 24 hours, they were decomposed completely at the temperature of 350℃ irrespective of air or nitrogen atmosphere. Major mechanism of the degradation was assumed to be oxidative decomposition.

Key words: activated carbon, polychlorinated aromatics, catalytic decomposition, nitric acid treatment, free radical, oxidative decomposition

はじめに

本研究では、活性炭による芳香族塩素化合物の触媒分解に関する研究を行った。活性炭自身に処理を加え、5つの種類（ソックスレー抽出後、H2O2-3時間処理後、H2O2-24時間処理後、HNO3-3時間処理後、HNO3-24時間処理後活性炭）を作成し、その分解特性を検討した。以下に得られた知見を示した。

活性炭のキャラクタリゼーションより、

- (1) ESRによるラジカル測定において、ソックスレー抽出後活性炭では、ラジカルは検出されなかったが、硝酸で3時間、24時間処理をおこなうことにより、ラジカルが検出されるようになった。g値はそれぞれ2.000、2.0003であり、フリーラジカルによるものと考えられた。空気雰囲気では150℃に加熱してスピン数を測定した結果、HNO3-3時間処理後活性炭で $9.19 \times 10^{18}/g$ 、HNO3-24時間処理後活性炭で $9.58 \times 10^{19}/g$ であり、硝酸で24時間処理することにより多量のフリーラジカルがみられるようになった。
- (2) FT-IRによる表面官能基測定では、過酸化水素水で24時間、硝酸で3時間、24時間処理することにより、カルボニル基、アミノ基と思われる官能基が生成していた。特に硝酸24時間処理ではスペクトル強度が強かった。
- (3) ESCAによる表面分析では、HNO3-24時間処理後活性炭の表面酸素含有率が5種類の活性炭の中で最も高く、TG-DTAによる熱的安定性の検討においても、HNO3-24時間処理後活性炭の重量減少率が他の活性炭に比べて大きかった。
- (4) スピン数、最表面の炭素に対する酸素の割合、重量減少率の間には高い相関がみられた。

触媒分解実験より

- (5) HNO3-24時間処理後活性炭は、検討した5種類の活性炭の中で最も高い触媒分解能を示し、300℃の窒素雰囲気では、P5CBzを約85%、PCBsを約98%分解し、空気雰囲気では、P5CBz、PCBsともに約99%分解した。350℃では雰囲気によらず、P5CBz、PCBsともにほぼ100%分解した。
- (6) HNO3-24時間処理後活性炭の主要分解機構として、脱塩素化だけでなく酸化分解も考えられた。
- (7) CBzs、PCBsの脱塩素化経路が示され、PCBsの主要脱塩素化経路においては、オルト位の塩素が脱離しにくかった。
- (8) 雰囲気による違いにおいては、NH₃、C₃H₈は水素供給源となる可能性があることが示唆され、水蒸気に関しては、芳香族塩素化合物の脱着を促した。

触媒分解実験と活性炭のキャラクタリゼーションより、

- (9) PCBsの分解率とスピン数の対数値との間には、寄与率0.98以上の高い相関がみられた。
- (10) ソックスレー抽出後活性炭、硝酸処理後活性炭において、P5CBzの分解率とスピン数の対数値の間には、寄与率0.98以上の高い相関がみられた。