

塩化プロペン類の光触媒分解

錦織広昌¹, 佐藤洋平¹, 沖 恭一², 藤井恒男³¹ 信州大学工学部環境機能工学科² ミヤマ株式会社³ 長野県工科短期大学校

Photocatalytic degradation of chlorinated propenes

Hiromasa Nishikiori¹, Yohei Sato¹, Kyoichi Oki², Tsuneo Fujii³¹Department of Environmental Science and Technology, Faculty of engineering,
Shinshu University²Miyama Co., Ltd³Nagano Prefectural Institute of Technology,

キーワード：チタニア，光触媒，塩化プロペン，塩化ブテン，分解

Keywords: Titania, Photocatalysis, Chlorinated propene, Chlorinated butene, Degradation

1. はじめに

脱脂力が強い洗剤・溶剤として過去に使用されたトリクロロエテン(TCE)は、不適切な処理により地下水や土壌の汚染を引き起こした。様々な浄化技術により無害化処理が行われるようになったが、汚染はいまだ深刻な問題として残っている。光触媒を用いた TCE ガスの分解は、効果的な浄化法の一つとして広く研究されている。しかし、TCE の分解の際には、ジクロロアセチルクロリド(DCAC)やホスゲン(COCl₂)といった有害な中間生成物が発生する¹⁻²⁴。COCl₂ は水の存在下で HCl と CO₂ に分解されるが、DCAC の分解にはさらなる光照射が必要となる。このような汚染物質を完全に無害化するためには、光触媒上での吸着と分解の機構を解明し、適切な特性をもつ光触媒を設計しなければならない。チタニア光触媒を用いた TCE の分解機構については、OH ラジカル、Cl ラジカルや吸着酸素種などの活性種によって進行する機構が提案されている^{3,5-17}。DCAC や COCl₂ 等の中間生成物の吸着構造については、FTIR 分析や固体 NMR 分析によって研究されている^{8-10,21-26}。しかし、反応物質の吸着構造を含めた詳細な反応機構については明らかになっていない。

塩化エテンの分解については、図 1 に示すようにチタニアに吸着した酸素分子上に二重結合炭素が結合し開裂する。この際に 2 つの Cl 原子が

結合した C 原子から COCl₂ が生成する機構が提案されている^{18-20,27,28}。TCE から DCAC が生成することから、片方の二重結合 C 原子上の Cl 原子はもう片方の C 原子上に移動することが予想される。本研究では、塩化オレフィンの光触媒分解機構を解明するため、塩化プロペンおよび塩化ブテンの分解反応過程における生成物を FTIR 分析によって調べた。図 1 の分解機構を証明するため、反応過程に及ぼすこれらの分子構造の影響について議論する。

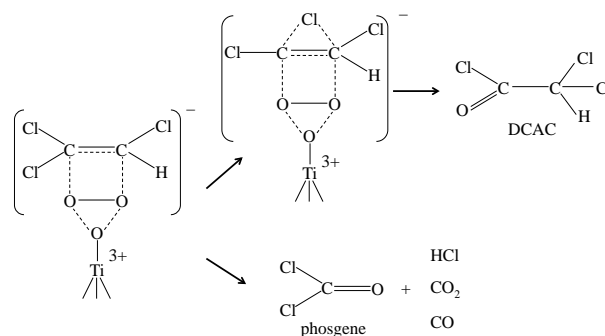


図 1 チタニア上における TCE の分解機構

2. 実験

(1) 試薬

チタンテトライソプロポキシド (和光純薬工業, 試薬一級), エタノール (和光純薬工業, 試薬特級), 硝酸 (和光純薬工業, 試薬特級) はそのまま研究に使用した。分解対象物質として塩化プロペン (1-ク

ロロ-1-プロペン, 2-クロロ-1-プロペン, 3-クロロ-1-プロペン) および塩化ブテン (3-クロロ-1-ブテン) (東京化成工業) をそのまま使用した.

(2) 光触媒試料の調製

チタンテトライソプロポキシド 6.35 cm^3 , エタノール 33.10 cm^3 , 水 0.14 cm^3 , および硝酸 0.14 cm^3 を窒素雰囲気化で混合してゾルゲル反応溶液を調製した. ガラスウールをエタノールで洗浄, 乾燥後にゾルゲル反応溶液に浸漬し, 10 mm min^{-1} で引き上げ, 大気中 500°C で 1 時間焼成した.

(3) 光触媒分解

KBr 窓板付きのガラス製赤外ガスセルに光触媒試料を入れた. パーミエーター (ガステック PD-1B) を用いて, ガスセル内の空気を乾燥空気で希釈した反応ガスに置換した. 4W のブラックライト (東芝 FL4BLB) を用いて, 試料に紫外線照射を行った. フーリエ変換赤外分光光度計 (島津 FTIR-8300) を用いて, 紫外光照射時間とともに IR スペクトルの変化を観測することにより, 反応物質および生成物の濃度変化を調べた.

3. 結果と考察

(1) 塩化プロペンの反応解析

図 2 に紫外光照射時間とともに気相 3-クロロ-1-プロペンの IR スペクトル変化を示す. 照射前には, 3100 と 2970 cm^{-1} にそれぞれ C-H 逆対称と対称伸縮, 1680 cm^{-1} に C=C 伸縮, 1421 と 935 cm^{-1} に C-H₂ 変角, 1259 cm^{-1} に C-H 変角, 757 cm^{-1} に C-Cl 伸縮の各振動ピークが観測される. これらのピーク強度は照射時間とともに減少した. これに代わって 3037 – 2723 cm^{-1} に HCl, 2398 – 2280 cm^{-1} に CO₂, 2231 – 2066 cm^{-1} に CO の各ピークが観測され, その強度は増加した. また, 1750 と 1105 cm^{-1} にそれぞれギ酸(HCOOH)の C=O と C-O 伸縮振動に帰属されるピークが観測され, 時間とともにその強度が増加した. 照射の最終段階において, H₂O の O-H 伸縮と変角振動に帰属される弱いピークがそれぞれ 3900 – 3500 と 1700 – 1500 cm^{-1} にみられた.

図 3 は紫外光照射とともに気相 3-クロロ-1-プロペンおよびその分解生成物 HCl, CO₂, CO, H₂O, および HCOOH の濃度変化を示す. CO₂, CO, および HCOOH の濃度は照射開始直後に増加した. これに対して, HCl 濃度の立ち上がり

は遅れている. 生成した H₂O の多くはチタニア表面に吸着されるため, 気相中で観測される量はわずかであった.

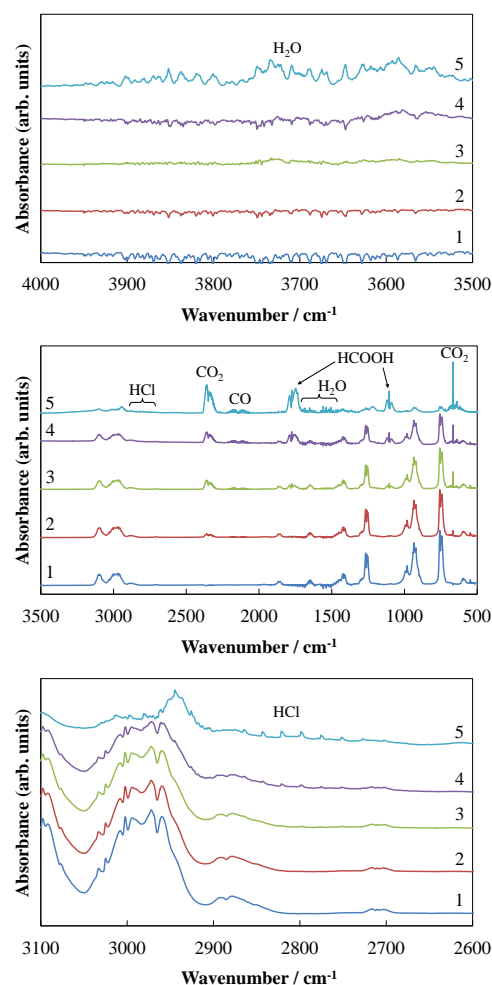


図 2 紫外光照射時間とともに気相 3-クロロ-1-プロペンの IR スペクトル変化

図 4 および 5 にそれぞれ 1-クロロ-1-プロペン および 2-クロロ-1-プロペンの光触媒分解における紫外光照射とともに反応物質とその分解生成物の濃度変化を示す. 1-クロロ-1-プロペンの分解については, HCOOH 濃度の立ち上がりが他の生成物に比べて遅れている. 3-クロロ-1-プロペンの分解の初期段階では, HCOOH は 2 つの H 原子が結合している二重結合 C 原子から生成すると考えられる. 1-クロロ-1-プロペンにはそのような C 原子が存在しない. Cl 原子が結合した二重結合 C 原子は優先的に分解され, 塩素化合物を生成し, さらに分解されて HCl, CO₂, および CO を生成する. 2-クロロ-1-プロペンは 2 つの H 原子が結合した二重結合 C 原子をもつが, HCOOH の生成速度が 3-クロロ-1-プロペンの分解に比べて遅い.

これは、二重結合の開裂の前に、一方の二重結合 C 原子上の Cl 原子がもう一方の二重結合 C 原子上に移動したためであると考えられる。この反応は図 1 に示した TCE の分解機構に似ている。1,1-ジクロロエテン、TCE、テトラクロロエテンでは 2 つの Cl 原子が二重結合 C 原子に結合しているため、これらの光触媒分解では、 COCl_2 が容易に生成することがわかっている²⁰⁾。1-クロロ-1-プロペンと 2-クロロ-1-プロペンの分解の初期段階では、Cl 原子が結合した二重結合 C 原子がクロロギ酸 (CICOOH) またはホルミルクロリド (CICHO) を生成し、即座に分解されて HCl と CO_2 または CO を生成すると考えられる²⁹⁾。一方、3-クロロ-1-プロペンの分解では、初期段階に HCl を生成することはできない。

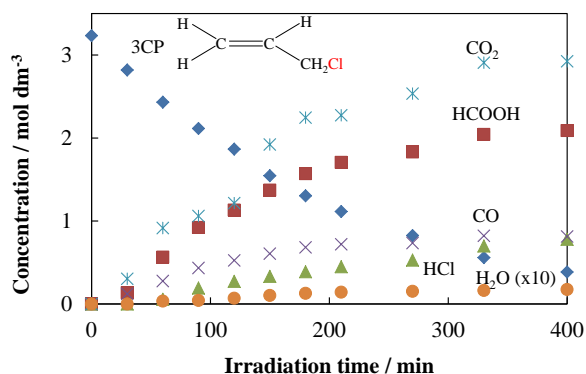


図 3 紫外光照射時間ともなう気相 3-クロロ-1-プロペンおよびその分解生成物の濃度変化

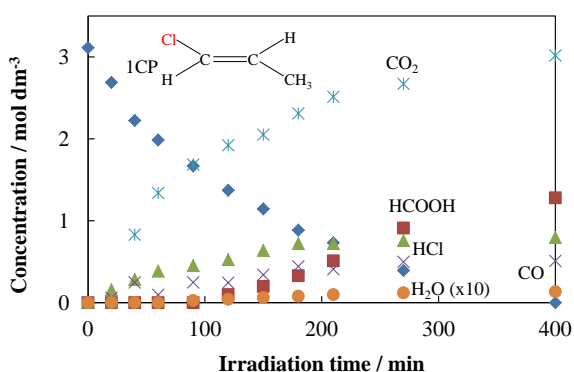


図 4 紫外光照射時間ともなう気相 1-クロロ-1-プロペンおよびその分解生成物の濃度変化

HCOOH の生成過程を確かめるため、3-クロロ-1-ブテンの光触媒分解も行った。紫外光照射ともなう反応物質とその分解生成物の濃度変化を図 6 に示す。この分子も 2 つの H 原子が二重結合

C 原子に結合しているため、光照射開始直後に HCOOH の生成がみられた。

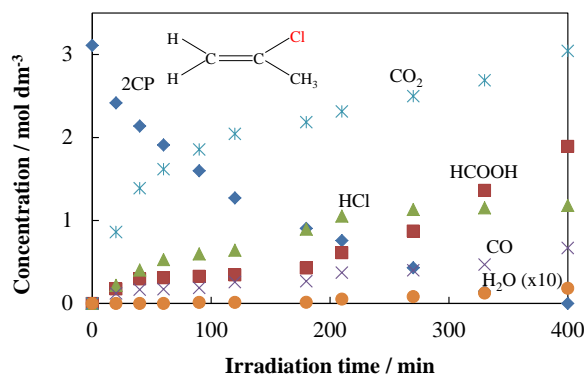


図 5 紫外光照射時間ともなう気相 2-クロロ-1-プロペンおよびその分解生成物の濃度変化

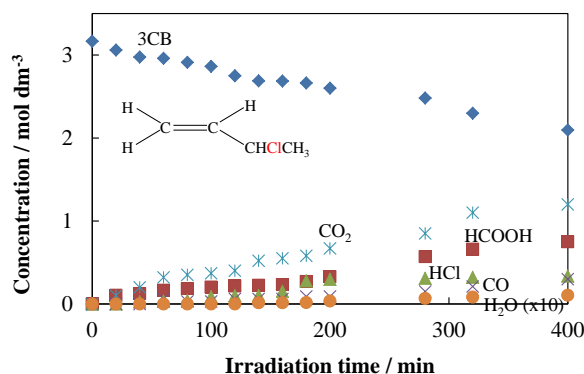


図 6 紫外光照射時間ともなう気相 3-クロロ-1-ブテンおよびその分解生成物の濃度変化

(2) チタニア表面上における塩化プロペンの分解機構

酸素分子と塩化エテンを吸着したチタニア表面では、光励起により電荷移動種 ($[\text{Ti}^{3+}-\text{O}]^*$) が形成され、光触媒反応が進行する^{20,27,28)}。提案されている TCE の分解機構は図 1 に示したとおりである。TCE は DCAC および COCl_2 を経由して HCl, CO_2 , および CO へと分解される。 COCl_2 は TCE の 2 つの Cl 原子と結合した二重結合 C 原子から生成すると予想される。DCAC は TCE の酸化の際に、一方の二重結合 C 原子に結合した 1 つの Cl 原子がもう一方の二重結合 C 原子に移動することによって生成する。

塩化プロペンの分解機構を図 7 のように提案する。酸素分子がチタニア表面に吸着され、塩化プロペンはその酸素分子上に吸着される。二重結合炭素が O 原子と結合することによって、二重結

合は弱められる。反応の初期段階において、2つのH原子に結合した二重結合C原子が分解され、HCOOHを生成する。一方、Cl原子に結合した二重結合C原子からは、反応の初期段階でClCOOHが優先的に生成されるが、即座にHCl、CO₂、およびCOへと分解される。プロペンの方の二重結合C原子に結合したCl原子は、TCEの分解と同様に、紫外光照射時にもう一方のC原子上に移動する。HCOOHまたはClCOOHが生成すると、残りの部分は再びチタニア表面に吸着した酸素分子上に吸着される。この段階でも、HCl、CO₂、およびCOと同時にHCOOHまたはClCOOHが生成される。3-クロロ-1-プロペンの分解では、残部の塩素化合物が後の段階で分解されるために、HClの生成は遅れる。これに対して、1-クロロ-1-プロペンの分解では、後の段階でHCOOHが生成される。

表1は本研究における塩化プロペンと塩化ブテンの光触媒分解の擬似一次反応速度定数を示したものである。2-クロロ-1-プロペンと3-クロロ-1-プロペンの分解速度は1-クロロ-1-プロペンより速かった。3-クロロ-1-ブテンの分解速度は最も遅かった。分解速度定数は各分子におけるCl原子の反応性を示している。Cl原子に結合している二重結合C原子はO原子によって活性化されるため、速く分解される。この現象は速いHClの生成をもたらす。単結合C原子に結合したCl原子は後の段階で反応する。このため、HClの生成は遅れる。

表1 本研究における塩化プロペンと塩化ブテンの光触媒分解の擬似一次反応速度定数

Compound	Rate constant / min ⁻¹
1-chloro-1-propene	7.2×10^{-3}
2-chloro-1-propene	8.0×10^{-3}
3-chloro-1-propene	5.2×10^{-3}
3-chloro-1-butene	9.5×10^{-4}

TCEの光触媒分解における中間生成物であるカルボニル化合物は、チタニア表面に吸着される^{8-10,21-26}。本研究の系でも、多くの中間生成物がチタニア表面に吸着されていると考えられる。検出された生成物の濃度は、反応物質の初期濃度から予想される濃度より低いからである。

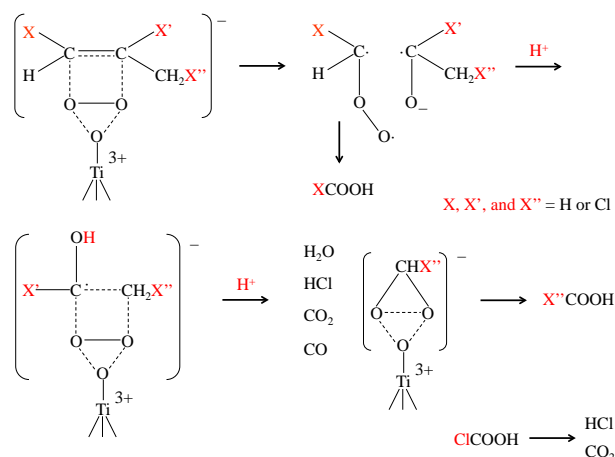


図7 チタニア上における塩化プロペンの分解機構

4. まとめ

チタニア上の塩化プロペンおよび塩化ブテンの光触媒分解における重要な過程について、FTIR測定によりTCEの分解過程と比較して検討した。これらの分子の主な分解機構を理解するため、反応過程に及ぼす分子構造の影響について議論した。塩化プロペンは紫外光照射下で分解され、HCl、CO₂、CO、H₂O、およびHCOOHを生成する。3-クロロ-1-プロペンの分解では、CO₂、CO、およびHCOOHの濃度が光照射開始直後から増加したが、HCl生成の立ち上がりは遅れた。一方、1-クロロ-1-プロペンの分解では、HCOOHの濃度の立ち上がりが遅れた。2-クロロ-1-プロペンの分解におけるHCOOHの生成速度は、3-クロロ-1-プロペンの分解と比較すると遅かった。これらの結果は、初期段階において、反応物質がチタニア表面上に吸着した酸素分子に結合し、2つのH原子に結合した二重結合C原子からHCOOHが生成することを示している。これは、2つのCl原子と結合した二重結合C原子からCOCl₂が生成するTCEの分解過程に似ている。Cl原子と結合している二重結合C原子からは、反応初期段階において、ClCOOHのような塩素化合物が優先的に生じ、即座にHCl、CO₂、CO、H₂O、およびHCOOHへと分解される。HCOOHまたはClCOOHが生成すると、残りの部分は再びチタニア表面に吸着した酸素分子上に吸着され、さらにHCl、CO₂、およびCOと同時にHCOOHまたはClCOOHを生成する。また、プロペンの方の二重結合C原子に結合したCl原子は、TCEの分解と同様に、紫外光照射時にもう

一方の C 原子上に移動する。結果として、2-クロロ-1-プロペンの反応初期段階では、2つの H 原子に結合している二重結合 C 原子に Cl 原子が結合し、さらに HCl, CO₂, および CO へと分解される。

【参考文献】

- 1) G. M. Zuo, Z. X. Cheng, M. Xu, X. Q. Qiu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **161**, 51 (2003).
- 2) M. Mohseni, *Chemosphere* **59**, 335 (2005).
- 3) M. R. Nimlos, W. A. Jacoby, D. M. Blake, T. A. Milne, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 732 (1993).
- 4) W. A. Jacoby, M. R. Nimlos, D. M. Blake, R. D. Noble, C. A. Koval, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1661 (1994).
- 5) S. Yamazaki-Nishida, S. Cervera-March, K. J. Nagano, M. A. Anderson, K. Hori, *J. Phys. Chem.* **99**, 15814 (1995).
- 6) S. Yamazaki, H. Tsukamoto, K. Araki, T. Tanimura, I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* **33**, 109 (2001).
- 7) S. Yamazaki, H. Abe, T. Tanimura, Y. Yamasaki, K. Kanaori, K. Tajima, *Res. Chem. Intermed.* **35**, 91 (2009).
- 8) J. Fan, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4686 (1996).
- 9) M. D. Driessen, A. L. Goodman, T. M. Miller, G. A. Zaharias, V. V. Grassian, *J. Phys. Chem. B* **102**, 549 (1998).
- 10) S. J. Hwang, C. Petucci, D. Raftery, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4388 (1998).
- 11) K. H. Wang, H. H. Tsai, Y. H. Hsieh, *Appl. Catal. B: Environ.* **17**, 313 (1998).
- 12) K. H. Wang, H. H. Tsai, Y. H. Hsieh, *Chemosphere* **36**, 2763 (1998).
- 13) K. H. Wang, J. M. Jehn, Y. H. Hsieh, C. Y. Chang, *J. Hazardous Mater.* **B90** 63, (2002).
- 14) J. S. Kim, K. Itoh, M. Murabayashi, *Chemosphere* **36**, 483 (1998).
- 15) P. B. Amama, K. Itoh, M. Murabayashi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **176**, 165 (2001).
- 16) P. B. Amama, K. Itoh, M. Murabayashi, *Appl. Catal. B: Environ.* **37**, 321 (2002).
- 17) S. Ozaki, L. Zhao, T. Amemiya, K. Itoh, M. Murabayashi, *Appl. Catal. B: Environ.* **52**, 81 (2004).
- 18) K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, *Intern. J. Photoenergy* **5**, 11 (2003).
- 19) K. Oki, S. Yamada, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.* **29**, 827 (2003).
- 20) T. Fujii, N. Tanaka, *Photochem.* **34**, 176 (2003).
- 21) S. K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, R. Cai, K. Itoh, *Surf. Sci.* **598**, 174 (2005).
- 22) S. K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Chem. Eur. J.* **12**, 5526 (2006).
- 23) S. K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **184**, 273 (2006).
- 24) M. D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, S. Suárez, R. Portela, B. Sánchez, J. M. Coronado, *Catal. Today* **206** 32 (2013).
- 25) A. C. Lukaski, D. S. Muggli, *Catal. Lett.* **89**, 129 (2003).
- 26) H. Nishikiori, M. Tagahara, L. Mukoyama, T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.* **36**, 947 (2010).
- 27) M. Anpo, Y. Kubokawa, T. Fujii, S. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **88**, 2527 (1984).
- 28) M. Anpo, T. Shima, T. Fujii, S. Suzuki, *Chem. Lett.* **1987**, 1997.
- 29) M. J. Backes, A. C. Lukaski, D. S. Muggli, *Appl. Catal. B: Environ.* **61**, 21 (2005).

(原稿受付 2014. 3. 10)