

II-337 クロロベンゼンとo-クロロフェノールの触媒分解に関する研究

0李宇根 学生員（京都大学 衛生工学科 大学院生）

平岡正勝 正 員（京都大学 衛生工学教室）

武田信生 正 員（京都大学 衛生工学教室）

1. はじめに

都市ごみの焼却炉から猛毒物質であるダイオキシン類をはじめとする有機塩素化合物が生成し、排ガスや灰として排出されていることは今日広く知られている。最近ダイオキシン類を中心に抑制方法に関する研究がいろいろと行われており、本研究ではハニカム型触媒を用いてクロロベンゼンやクロロフェノールを酸化分解させることを目的として行ったものである。

2. 実験方法

本実験はクロロベンゼンとo-クロロフェノールを触媒を用いて分解させる実験であり、分解実験に先立ち、捕集サンプルの前処理中の濃縮操作による回収率の確認実験を行った。実験には白金を担持させたハニカム型の触媒を用い、クロロベンゼンと2-クロロフェノールを試料として用いた。

2.1. 回収率実験

捕集したサンプルはベンゼンで超音波抽出した後、KD濃縮と窒素濃縮操作により2 mLまで濃縮し、GC/FID分析に用いる。この濃縮操作による回収率の確認が必要であり、回収率実験は標準溶液と濃縮後のサンプルを用いてGC/FID分析を行い、濃縮操作による回収率を検討した。

2.2. 分解実験

実験はそれぞれクロロベンゼンとクロロフェノールの分解実験を行った。分解実験に用いた実験装置は図1に示す。

(1) クロロベンゼン

実験はクロロベンゼンを気化器へ入れ、温度を30°Cとした。触媒反応器は200-400°Cの間で一定とした。試料ガスは空気ポンベから空気を流し、クロロベンゼンを気化させて、空気とともに反応器へ流した。触媒分解による分解率は反応器の入口と出口でガスを捕集し、比較した。前処理は反応ガスをXAD-2樹脂で10分間捕集させ、ベンゼンを溶媒として超音波抽出(30分 X 3回)し、KD濃縮と窒素濃縮により2 mLまで濃縮した後 HP-5890 GC/FIDで分析した。

(2) o-クロロフェノール

実験方法はほぼクロロベンゼンの実験と同じであるが、クロロベンゼンよりo-クロロフェノールの沸点が高いため、気化器の温度を40°Cとした。反応ガスはインピンジャー（空+ジエチレングリコール 100 mL+空）を使い、10分間捕集した。捕集液とメタノールで空インピンジャーと流路を洗浄した液を併せてベンゼンを溶媒とし、振とう抽出（10分 X 3回）し、KD濃縮と窒素濃縮した後、HP-5890 GC/FIDで分析した。

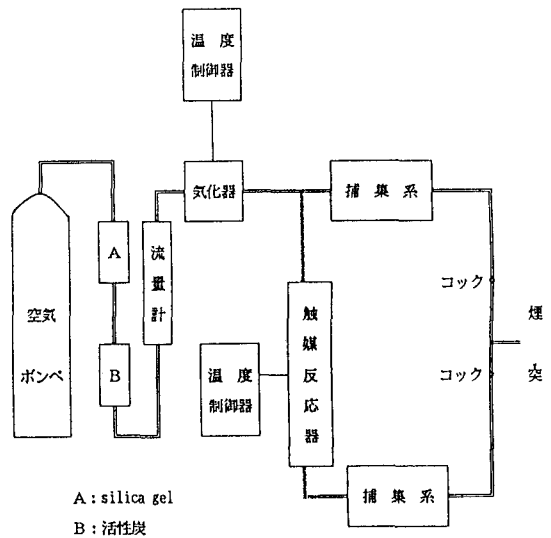
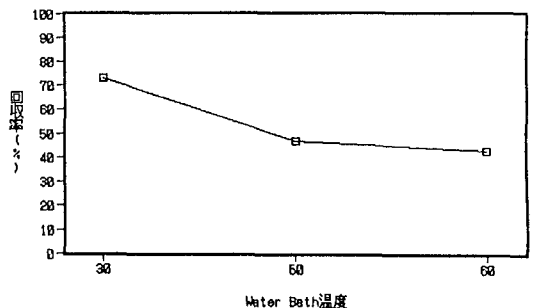


図1 クロロベンゼンとクロロフェノールの分解実験の装置図

図2 KD濃縮操作によるPCBの回収率



3. 実験結果

3.1. 回収率実験

(1) クロロベンゼン

回収率実験の結果は表1と図2にまとめた。クロロベンゼンのKD濃縮操作による回収率がかなり低かった。図2に示したようにWater Bathの温度が60°Cと50°Cの場合は回収率が50 %くらいしか得られなかったため、温度を30°Cまで下げた。30°Cでの回収率は70-80%くらいであったので本実験ではWater Bathの温度を30°Cとして濃縮を行った。

(2) クロロフェノール

クロロフェノールの場合は Water Bathの温度を60°Cとしても 80 %以上のかなりよい回収率が得られたのでKD濃縮器のWater Bathの温度を60°Cとして濃縮を行った。

表1 MCBとO-CPの回収率 (%)

KD濃縮器のWater Bathの温度(°C)	MCB			O-CP	
	30	50	60	30	60
1	83.7	85.4	82.6	86.1	
2	72.7	57.4	52.3	75.6	
3	69.2			82.0	
4	67.2			84.1	
平均	73.2	66.4	62.4	84.5	

3.2. 分解実験

クロロベンゼンとo-クロロフェノールの分解実験の結果は図3-図5に示した。図3-図5は反応温度が200-400°Cで一定の場合での空間速度の変化に伴う分解率の変化を示したものである。この図によればo-クロロフェノールの場合は空間速度 1200 hr⁻¹でほぼ分解されることと比べ、クロロベンゼンの分解率は 80 %以下であった。クロロベンゼンの空間速度の変化に従う分解率の変化は反応温度 400°Cで 20 %くらいであり大きくなかったが、図4と5に示されているように反応温度が300°Cと200°Cと低くなると空間速度の変化に従う分解率の変化はかなり大きくなり、300°Cの場合は最大 50 %くらい、200°Cでは 60 %くらいの差があった。クロロフェノールの場合も反応温度の変化に従う分解率の変化はあったが、20 %以下であった。図3-図5によればクロロベンゼンの分解率は空間速度が10000と4700 hr⁻¹のは反応温度が上がると高くなったが、空間速度がその以下に下がると400°Cより200°Cでの分解率が高くなった。クロロフェノールの場合はその傾向はみられなく、反応温度が上がると分解率も高くなった。

<参考文献>1) Lei Jin and Martin A. Abraham, Low-Temperature Catalytic Oxidation of 1,4-Dichlorobenzene, Ind. Eng. Chem. Res., 1991, Vol 30, No 1
2) J.R. Kittrell, C.W. Quinlan, J.W. Eldridge, Direct Catalytic Oxidation of Halogenated Hydrocarbons, J. Air Waste Manage. Assoc., 1991, Vol 41, No 8

図3 400°CでのMCBとo-CPの分解率

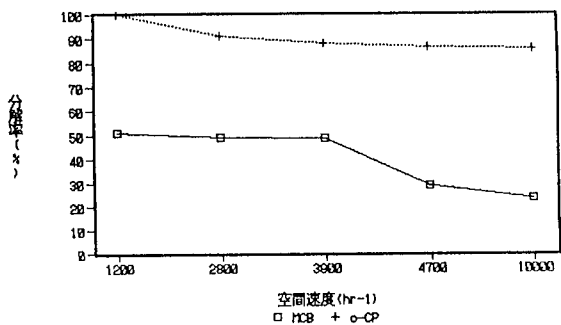


図4 300°CでのMCBとo-CPの分解率

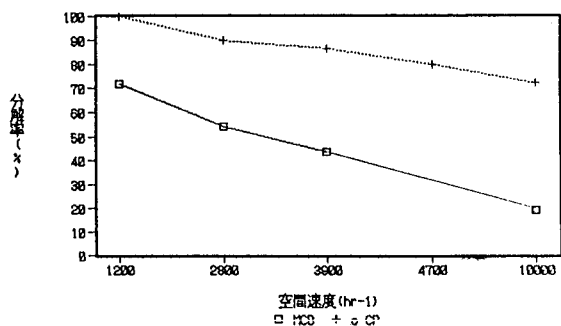


図5 200°CでのMCBとo-CPの分解率

