



# 炭素材の低温酸化に伴うダイオキシン類生成反応

葛原 俊介\*・葛西 栄輝\*

Formation of PCDD/Fs during Oxidation of Carbonaceous Materials at Low Temperatures

Shunsuke KUZUHARA and Eiki KASAI

**Synopsis :** Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) are unintentionally formed and emitted from various industrial thermal processes. So far, many researchers have examined formation/emission behavior and inhibition of PCDD/Fs. Generally, following three routes were pointed out as major formation pathways of PCDD/Fs: (I) through aromatic precursors such as chlorobenzenes and chlorophenols, (II) decomposition reaction of organic compounds having large molecular sizes such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and (III) via *de novo* synthesis from macromolecular carbon. In the incineration and other thermal processes, *de novo* synthesis is now regarded as an important route for PCDD/Fs formation. This reaction occurs on macro structural carbon under oxidation atmosphere at relatively low temperature. Especially, the properties of a small quantity of residual carbon particles, "soot" which suspended the exhaust gas and metallic chlorides seem to have large effect on formation of PCDD/Fs.

The present paper introduces the topics concerning PCDD/Fs formation and carbon oxidation. The mechanism of PCDD/Fs formation, the effect of metallic chlorides and various reactions relating to PCDD/Fs formation are reviewed. Further, the mechanism of carbon oxidation at low temperature and the effect of metallic compounds are discussed.

**Key words :** dioxins; PCDD/Fs; oxidation of carbon; soot; catalysts; formation mechanism; metallic chloride.

## 1. はじめに

1999年7月に成立した「ダイオキシン類対策特別措置法」によって、一般および産業廃棄物焼却炉以外にもいくつかの金属製精錬プロセスが新たに特定施設に指定された。また、2002年12月には、ダイオキシン類排出基準の暫定期間が終了し、既設施設に対しても厳しい排出基準の適用が開始された。現在、これらの施設においては急速冷却塔、活性炭吹込み、ダイオキシン類分解触媒塔などの排ガス処理施設設置を含む高度なダイオキシン類排出制御法による対応が行われている。しかしながら、これに伴うプロセスコスト上昇、エネルギー効率低下、原料選択自由度の低下も懸念され、ダイオキシン類発生抑制を狙う抜本的な技術開発とそれに必要な基礎情報蓄積が望まれている。

従来、高温プロセスにおけるダイオキシン類生成および生成抑制に関する研究報告は少なくない。ダイオキシン類はクロロフェノールなどの直接的な前駆物質を経由しなくても、炭化水素分子の縮合反応などによって気相から析出した未燃炭素粒子“すす(soot)”の部分酸化反応に伴うルートでも生成すると考えられている。この反応は一般的に *de novo* (デノボ) 合成反応と呼ばれており、排ガス中に浮遊、懸濁する“すす”の性状が大きく影響することが指摘されている。“すす”は排ガスと共に排出されるダ

トに含まれており、その性質と量は燃焼物と燃焼履歴に大きな影響を受ける。さらに、“すす”は酸化物、塩化物を含む種々の金属化合物を含有した複雑な構造を有するためその性状把握は極めて困難であり、また燃焼プロセスにより共存する金属化合物の組成・濃度等が異なるため、統一的な整理が難しい。また、*de novo* 合成は主に200~500°Cの比較的低温でかつ酸化雰囲気において進行するが、同時に進行する炭素酸化反応に対する共存金属化合物や雰囲気ガスの影響の定量的把握はまだ不十分と言わざるを得ない。このような理由から、*de novo* 合成ルートによるダイオキシン類の生成メカニズムの詳細は明らかになっていない。

本報では、高温プロセスにおけるダイオキシン類の生成、および炭素粒子の酸化反応に関する報告を中心として、従来の知見を整理する。ダイオキシン類関連研究としては、*de novo* 生成反応機構、金属塩素化合物添加の影響、およびダイオキシン類と関連した諸反応について、また、炭素酸化反応関連としては、低温での炭素酸化反応機構、金属化合物添加の影響、金属塩素化合物による炭素酸化反応促進機構等について概説する。

## 2. ダイオキシン類の生成

### 2.1 ダイオキシン類の化学構造と排出インベントリー

ダイオキシン類対策特別措置法においてダイオキシン類は polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), および coplanar-polychlorinated biphenyl (co-PCB)と定義されている。これらの化学構造を Fig. 1 に示す。それぞれ、塩素数とその結合位置により多くの同族体や異性体が存在し、またそれらの毒性は大きく異なる。現在、最も高い毒性を持つとされる 2,3,7,8-T4CDD および 1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDD の毒性を 1 と定め、毒性等価量 (TEQ: Toxicity Equivalency Quantity) により、ダイオキシン類全量の毒性評価が行われている。なお、毒性評価の対象となる毒性異性体は PCDDs で 7 種類、PCDFs で 10 種類、co-PCBs で 12 種類である。しかし、co-PCBs は構造中に酸素を持たないなど PCDDs および PCDFs と異なる性質を持ち、毒性排出量総量中の割合も通常 10% 以下と低いことから、本報では PCDDs と PCDFs を中心に述べる。また、以後、これらをまとめて PCDD/Fs と表記する。

Table 1 に我が国のダイオキシン類の排出インベントリーを示す。毒性排出総量は年々顕著に減少している。

### 2.2 PCDD/Fs の生成ルート

竹内ら<sup>1)</sup>によって提案された炭素 (炭化水素) 系物質燃焼プロセスにおける PCDD/Fs の生成ルート模式図を Fig. 2 に示す。これによると、PCDD/Fs の生成ルートは大きく以下の 3 つのパターンに分類できる。

- (1) クロロフェノール、クロロベンゼンなどの前駆物質を經由する生成
- (2) 多環芳香族など比較的分子量の大きな有機化合物の分解開裂反応による直接生成
- (3) 気相中の未燃炭素や炭化水素成分が凝集・析出したマクロカーボン構造を持つ炭素系粒子 “すす(soot)”

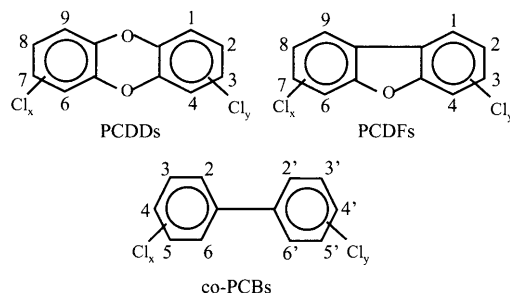


Fig. 1. Chemical Structure of PCDDs, PCDFs and co-PCB.

Table 1. Inventory for TEQ emissions of PCDDs, PCDFs and co-PCBs in Japan.

Source	Emissions (g-TEQ/year)				
	1997	1998	1999	2000	2001
* Release to air (total)	7,335 - 7,589	3351 - 3605	2,652 - 2,857	2,194 - 2,214	1,738 - 1,757
Municipal waste incinerators	5,000	1,550	1,350	1,019	812
Industrial waste incinerators	1,500	1,100	690	555	533
Small waste incinerators	368 - 619	368 - 619	307 - 509	353 - 370	185 - 202
Electric arc furnace (steel)	228.5	139.9	141.5	131.1	95.3
Iron ore sintering	135.0	113.8	101.3	69.8	65.0
Secondary zinc production	47.4	25.4	21.8	26.5	9.2
Secondary aluminum production	21.3	19.4	13.6	12.8	15.0
Others	35.1 - 37.7	34.5 - 37.2	26.8 - 29.5	27.2 - 29.9	23.9 - 26.6
*Release to water (total)	12.75	12.28	12.39	8.56	4.59
Total	7,348 - 7,602	3,363 - 3,617	2,664 - 2,869	2,203 - 2,223	1,743 - 1,762

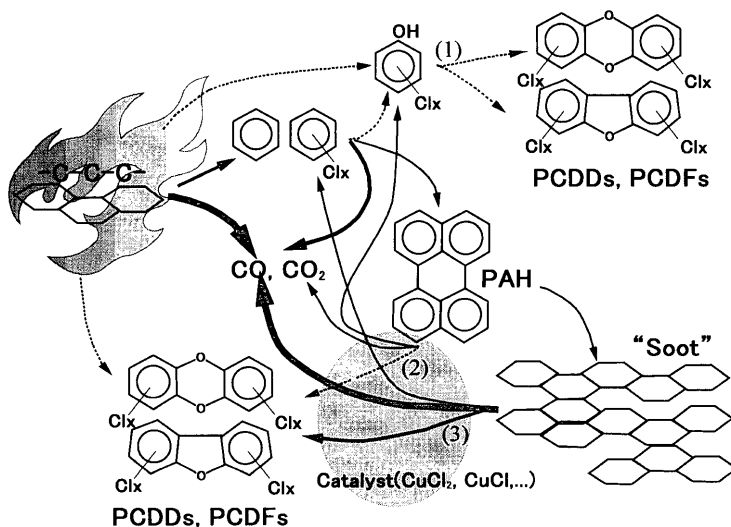


Fig. 2. Formation route of PCDD/Fs in the combustion process proposed by Takeuchi<sup>1)</sup>.

からの生成

(1)に関して、Millganら<sup>2)</sup>は300°Cに加熱した予備洗浄済みの廃棄物焼却飛灰（フライアッシュ）0.1 gに、2,3,4,6-テトラクロロフェノールを400 ng/cm<sup>3</sup>の濃度で随伴させたN<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (10%)混合ガスを80 cm<sup>3</sup>/minで流通させた。その結果、排出ガスと共に排出されるPCDDsの積算量は時間と共に直線的に増加した。また、PCDFs濃度はPCDDsに対して1/100以下であったことから、クロロフェノールからはPCDDsが選択的に生成すると報告している。

(2)のルートは、ピレン(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)、ペリレン(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>)、コロネン(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>)などの多環芳香族化合物(PAH)からのPCDD/Fs生成を含み、これらの反応の詳細はIino, Weberら<sup>4,6)</sup>によって報告されている。ここでは、コロネンからのPCDFsの生成を例に挙げる。N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (10%)の流通下(200 cm<sup>3</sup>/min)、グラファイト、コロネン(0.1 mass%)、CuCl (5 mass%)の混合試料を400°Cで2h加熱し、生成したT<sub>4</sub>CDFs(塩素数が4のdibenzofuran同族体)について詳細な異性体解析を行った。得られたT<sub>4</sub>CDFの約60%は1,2,8,9-T<sub>4</sub>CDFであり、次いで1,4,6,9-T<sub>4</sub>CDFが特異的に生成した。これらの結果から、Fig. 3のようなT<sub>4</sub>CDFsの生成メカニズムを提案した。Fig. 3(a)では、コロネン構造の外側から酸素が組み込まれることにより1,2,8,9-T<sub>4</sub>CDFが生成し、Fig. 3(b)ではコロネン構造の内側から酸素が組み込まれることにより1,4,6,9-T<sub>4</sub>CDFが生成する。

(3)のルートで重要であるすすは廃棄物焼却フライアッシュ中にも多く観察され、当初、これを加熱する際のPCDD/Fs生成現象を*de novo*合成と呼んでいた。この意味では、*de novo*合成は単に原因物質を特定しているだけであり、ダイオキシン類の生成ルートについては何の情報も示していないことになる。*de novo*合成反応が顕著に進行する温度域は一般的に200~500°Cとされるが、多くの高温プロセスにおける排ガス冷却過程では、程度の差はあれ、このような温度域を通過する。

Stieglitzら<sup>3)</sup>は600°C程度の低温酸化により、炭素成分を除去したカーボンフリーフライアッシュ(<0.2 mass% C)にアモルファス状の<sup>12</sup>Cおよび<sup>13</sup>Cカーボン粉末を、それぞれモル比で1:1, 1:2, 2:1で混合し、水蒸気(150 mg/l-Air)を含んだAir (50 cm<sup>3</sup>/min)流通下で350°Cで2h加熱した。排出ガスから得られたPCDDsとPCDFsそれぞれを構成する<sup>12</sup>C<sub>6</sub>, <sup>13</sup>C<sub>6</sub>(ベンゼン骨格)の構成モル比をTable 2に示す。いずれの<sup>12</sup>C:<sup>13</sup>Cモル比でも、PCDFsの98%以上が<sup>12</sup>C<sub>6</sub>-<sup>12</sup>C<sub>6</sub>または<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>と同じ同位体炭素からなる6員環から分子骨格が構成されるが、PCDDsの場合ではそれが70~85%にすぎない。したがって、PCDFsの生成過程では、カーボン表面から脱離した炭素骨格がそのまま生成起源となるのに対して、PCDDsではフェニル基を持つ中間生成物等を経由して生成するルートを指摘している。この結果は、前述したMillganらの結果と整合する。

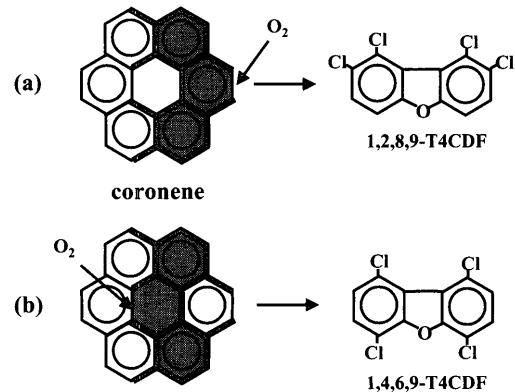


Fig. 3. Illustration of T<sub>4</sub>CDFs formation from coronene. Incorporation of oxygen occurs from (a) outside of coronene frame to form 1,2,8,9-T<sub>4</sub>CDF, and (b) inside to form 1,4,6,9-T<sub>4</sub>CDF<sup>5)</sup>.

Table 2. Ratios of the PCDD/Fs frames formed by <sup>12</sup>C<sub>6</sub> or <sup>13</sup>C<sub>6</sub><sup>3)</sup>.

<sup>12</sup> C- <sup>13</sup> C ratio		Molar fraction formed (%)		
		<sup>12</sup> C <sub>6</sub> - <sup>12</sup> C <sub>6</sub>	<sup>12</sup> C <sub>6</sub> - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
1:1 (0.5:0.5)	Experimental (PCDD)	30.9	29.1	40.0
	(PCDF)	30.2	1.9	67.9
1:2 (0.33:0.66)	Experimental (PCDD)	25.4	15.3	60.5
	(PCDF)	29.0	1.0	69.9
2:1 (0.66:0.33)	Experimental (PCDD)	53.0	21.9	25.2
	(PCDF)	56.7	0.9	42.4

### 2.3 PCDD/Fs生成に対する金属塩素化合物添加の影響

金属塩素化合物はPCDD/Fs生成の際の塩素源としてばかりでなく、PCDD/Fsの分子構造骨格生成反応や炭素酸化反応に対する触媒的な役割を果たすと考えられている。

Stieglitzら<sup>7)</sup>は遷移金属の塩化物の添加量を一定としてPCDD/Fs生成に対する触媒能を比較した場合、SnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, <FeCl<sub>3</sub>, PbCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub><<CuCl<sub>2</sub>であり、CuCl<sub>2</sub>が極めて高い触媒能を持つことを報告している。また、その他の金属塩素化合物ではNaCl<sup>8)</sup>, KCl<sup>9)</sup>, CaCl<sub>2</sub><sup>9)</sup>にも触媒作用を認めている。Addinkら<sup>8)</sup>は添加する銅の形態の影響について報告している。彼らはあらかじめ蒸留水およびトルエンによる洗浄を行ったフライアッシュ(<210 μm) 0.5 gに対し、Cu, CuCl, CuCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>OをCu濃度基準で110~240 μmol/g添加した。塩化物以外の化合物の場合は、塩素源としてNaClをCl濃度基準で1.1 mmol/g添加することにより調整した。これをN<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (10%, 100 cm<sup>3</sup>/min)混合ガス流通下で、350°Cで60 min加熱した。結果をTable 3に示す。銅と塩素の添加濃度が各試料で異なるため一概に比較するのは困難であるが、CuCl, CuCl<sub>2</sub>添加におけるPCDD/Fs生成量は、塩化銅

Table 3. PCDD/Fs formation potential of various copper compounds<sup>8)</sup>.

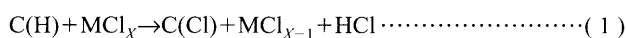
Compounds	Copper concentration (μmol/g)	PCDDs (nmol/g)	PCDFs (nmol/g)
Cu	220	0.07	0.34
CuCl	160	0.66	3.41
CuCl <sub>2</sub>	160	0.48	4.06
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	160	0.02	0.14
Cu <sub>2</sub> O	240	-	0.48
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	110	-	0.52

以外の形で添加したケースと比較して極めて高い。この実験はCuCl, CuCl<sub>2</sub>添加以外の場合は、一次的な塩素源はNaClとなる条件で行われている。de novo合成温度域においてNaClは熱力学的に安定であり、塩素放出が起こりにくいことから、PCDD/Fs生成量が少ないと考えられる。また、この結果は、CuCl, CuCl<sub>2</sub>が塩素源としてばかりでなく、PCDD/Fsの骨格生成を促進する可能性を示唆するが、その他の銅化合物においても塩素を化しない分子の生成も否定できない。一方、Fermoら<sup>10)</sup>はCuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CuOの比較において、CuCl<sub>2</sub>が炭素酸化反応に対する触媒能が最も高く、CuSO<sub>4</sub>, CuOを添加した場合は、炭素材のみの場合と大きな違いは認められないことを報告している。

以上、低温酸化雰囲気における実験報告を中心にまとめたが、HClガスを含む雰囲気の場合はCuO添加試料の挙動は大きく異なってくる。Conesaら<sup>11)</sup>は、雰囲気がAirおよびAir-HClの両者について、炭素の酸化開始温度に対するCuO, CuCl<sub>2</sub>添加の影響を調査した。Airのみの場合はCuO添加の影響は小さいものの、HClガスを供給することにより炭素酸化開始温度が顕著に低下し、AirのみにおけるCuCl<sub>2</sub>添加の場合に近づく。これは、気相中に存在するHClがCuOを塩素化し、酸化反応に対する触媒能を増加させたものと考えられることができる。

**2・4 炭素と金属塩素化合物間の反応によるC-Cl結合形成**

de novo合成ルートによるPCDD/Fs生成反応において炭素と金属塩素化合物との反応により生成するC-Cl結合は、PCDD/Fsの塩素化を考える上で極めて重要である<sup>12)</sup>。(1)式に反応の概略を示す。



C(H): macromolecular carbon with H

MCl<sub>x</sub>, MCl<sub>x-1</sub>: metallic chloride

C(Cl): macromolecular carbon with Cl

Weberら<sup>13)</sup>は以下の実験により、金属塩素化合物の塩素放出反応によって炭素材中にC-Cl結合が形成される可能

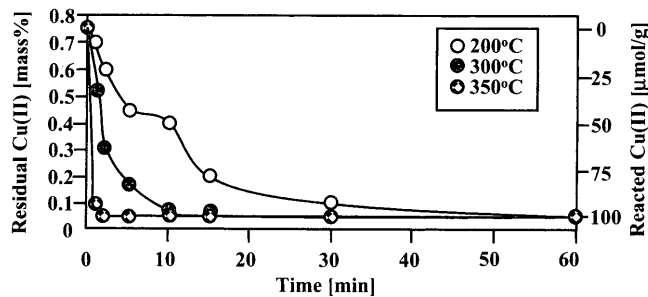


Fig. 4. Residual and reacted Cu(II) concentrations in the thermal experiments at 250, 300 and 350°C<sup>13)</sup>.

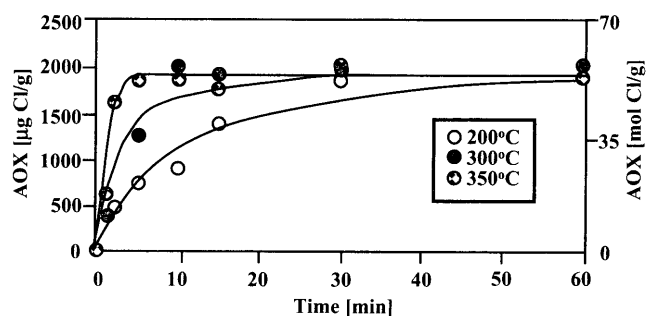
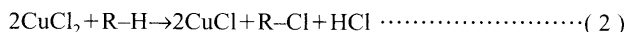


Fig. 5. AOX in thermal experiments at 250°C, 300°C and 350°C<sup>13)</sup>.

性を示した。モデルフライアッシュ中にCuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2 mass%), KCl (8 mass%), charcoal (8 mass%)を混合し、ヘリウム雰囲気中で250~350°Cに加熱した。Fig. 4にフライアッシュ試料に残留したCu<sup>2+</sup>の割合 (他はCu<sup>+</sup>で存在)、および反応したCu<sup>2+</sup>の量、Fig. 5には排ガスに含まれる有機化合物中の塩素 (以下、AOX) 量の時間変化を示す。

300, 350°Cにおける加熱では、ガス流通後10min前後でCu<sup>2+</sup>, AOX量がほぼ一定値となっている。300°Cの場合、AOX (式(2)中ではR-Cl)/Cu(II)反応量のモル比が、ガス流通開始後1および5min後ではそれぞれ0.31および0.38であるが、10~60minでは0.51~0.53である。このことはガス流通開始から10minで、(2)式の反応が化学量論的に進行し、C-Cl結合が形成されたことを示唆する。



しかし、炭化水素 ((2)式中におけるR-H) の塩素化が、炭素材表面で進行するのか、あるいは表面でベンゼンなど比較的分子の物質が形成した後に進行するのか、については明確ではない。

**2・5 金属を触媒とした炭素酸化反応に伴うマクロ炭素分子構造の分解**

上述したC-Cl結合の形成と、金属化合物を触媒とした炭素酸化反応に伴うマクロ炭素分子構造の分解はPCDD/Fs生成メカニズムを考える上で重要である<sup>14)</sup>。Hellら<sup>15)</sup>はマクロ構造を持つ炭素分子にC-Cl結合が形成した状態をシミュレートするために2,4,6-クロロフェノール

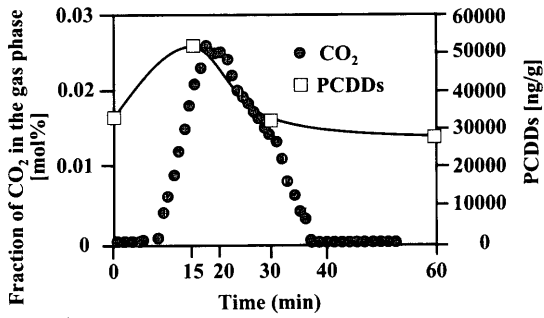
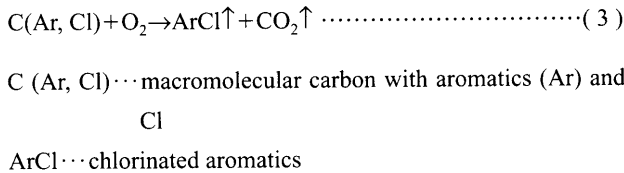


Fig. 6. Changes in CO<sub>2</sub> fraction of outlet gas and the total amount of PCDDs in outlet gas and solid residue with time<sup>15)</sup>.

(CPh)を用いた加熱実験を行った。彼らは、モデルフライアッシュ (SiO<sub>2</sub> (71.1 mass%), MgO (12.6 mass%), KCl (14.7 mass%), CuCl<sub>2</sub> (1.1 mass%), 2,4,6-CPh (0.5 mass%)) に He-O<sub>2</sub> (20%) を 50 cm<sup>3</sup>/min で流通させながら 300°C に加熱、保持した。Fig. 6 に排ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度と固体および排ガスに含まれる PCDDs 全量の時間変化を示す。PCDDs 量および CO<sub>2</sub> 濃度のピークはほぼ一致していることがわかる。この結果は、反応イメージ(3)式に示すように、*de novo* 合成においても主反応は炭素酸化反応であり、副次的な反応として PCDD/Fs などの有機塩素化合物が生成されることを示す。



### 3. 炭素酸化反応

#### 3.1 はじめに

以上、*de novo* 合成による PCDD/Fs 生成を中心に概説したが、金属塩素化合物は PCDD/Fs の塩素源であると同時に、PCDD/Fs の炭素骨格形成にも関与している。PCDD/Fs の炭素骨格形成には欠陥を有するマクロ炭素構造が寄与すると考えられ、炭素酸化反応とも深く関連すると考えられる。酸化反応は炭素粒子の表面で進行することは容易に想像できる。その中でも Fig. 7 に示すように、アームチェア面 (arm chair face) とジグザグ面 (zig-zag face) から成るエッジ部と呼ばれる部分の反応性が高い。また、*de novo* 合成反応が進行する温度と通常の燃焼過程の温度域においては異なる反応機構が提案されている。

以下、比較的低温での炭素酸化反応に関連した従来の報告について整理する。

#### 3.2 炭素酸化反応機構

Crick<sup>16)</sup>, Zhuang<sup>17)</sup>らは、<sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O を用いて 200~500°C における炭素ガス化反応機構について詳細な検討を行った。両

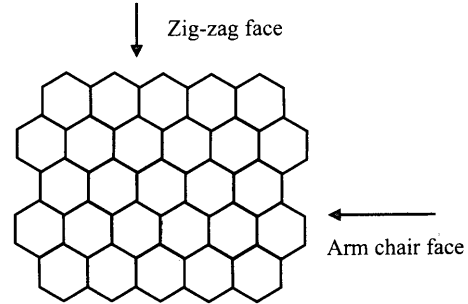


Fig. 7. Zig-zag and arm chair faces existing edge faces of carbon.

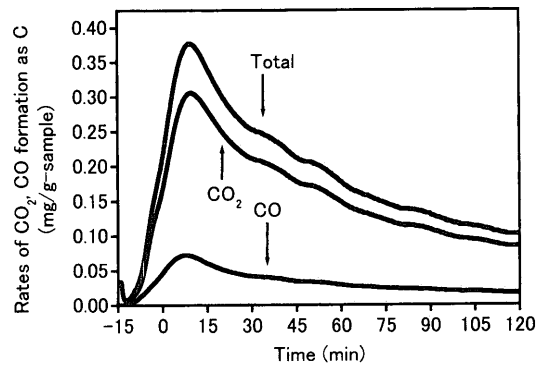
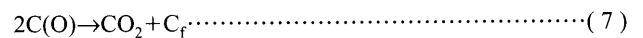
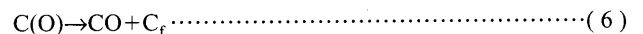
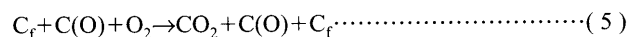
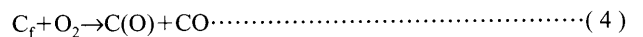


Fig. 8. Changes in the rates of CO and CO<sub>2</sub> formation with time<sup>18)</sup>.

者の提案した共通の反応機構を以下に示す。式中の C<sub>f</sub> はエッジ面の不飽和結合をもつフリーな炭素を示し、C(O) はカルボキシル基、ラクトン基やエーテル結合を持つ含酸素化合物である。



これらの式から、CO は酸素が C<sub>f</sub> に吸着した場合か C(O) が脱離した場合に発生し、CO<sub>2</sub> は C(O) と酸素の反応または C(O) 同士の反応により発生することがわかる。

これに関連して、著者ら<sup>18)</sup>は CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O を添加した塩素濃度 1 mass% のグラファイト粉末試料を作成し、Ar-O<sub>2</sub> (2.5 mol%) 雰囲気において 300°C で 120 min 保持する実験を行った。炭素ガス化速度の経時変化を Fig. 8 に示す。図中の負の時間表示は 300°C までの昇温時間 (15 min) を表している。保持時間 120 min を通して CO<sub>2</sub> 発生が炭素酸化反応による生成ガスの大部分を占めており、(5)、あるいは (7) 式の反応が支配的である可能性を示す。しかし、塩化銅が添加されていることを考慮すると、これが触媒となり、いったんガス化した CO が再度酸化され、CO<sub>2</sub> が生成することも否定できない<sup>19)</sup>。

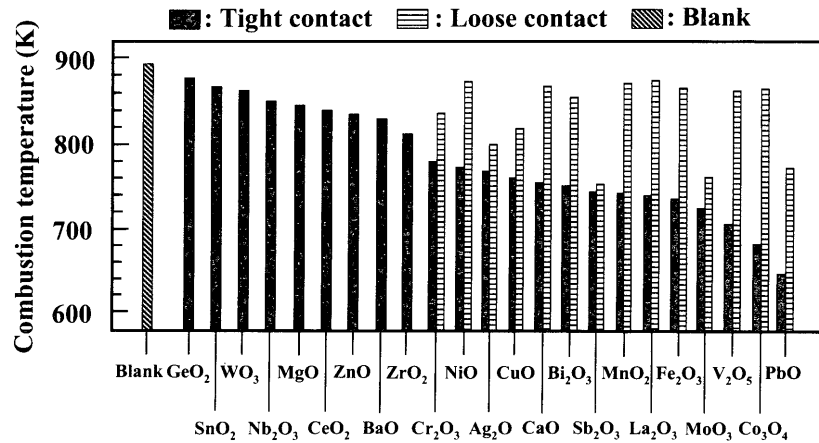


Fig. 9. Effect of metal oxide catalysts in tight and loose contact modes on the combustion temperatures of model soot<sup>20)</sup>.

Table 4. Relative activities of single-component oxides for oxidation of carbonaceous material<sup>20-27)</sup>.

Ref.	Ranking of catalysts
[20]	Pb>Co>V>Mo>Fe>La>Mn>Sb>Bi>Ca>Cu>Ag>Ni>Cr >>Zr>Ba>Zn>Ce>Mg>Nb>W>Sn>Ge
[21]	Pb>Mn>Ag>Cu>V>Au>Ba>Ni>Mg>Ca>Al
[22]	V>Mn>Cr>Mo>Fe>Co>Ni>W
[23]	V>Ce>La>Ti>Zr>Al>Si
[24]	Cu>Cr>Zn>Ag>Mn>V>Au>Co>Zr>Fe=Nb>Ti>Ni>W
[25]	Pb>Cr>Co>Mn>Ag>Cu>Ba>Ni
[26]	Pb>V>Mn>Co>Cr>Cu>Mo>Ag>Fe>Ni>Ce>Zn>W>Sn
[27]	Cu>>Cr>Co=Mn>Ni=Zn>Fe

### 3.3 炭素酸化反応に対する触媒物質

#### 3.3.1 金属酸化物種の影響

従来より、炭素酸化反応に対して炭素と触媒物質との接触状態が大きな影響を及ぼすことが指摘されている。Neefら<sup>20)</sup>は、種々の金属酸化物を触媒試料として炭素材との接触状態が燃焼温度に及ぼす影響を評価した。彼らは“loose”および“tight”という2つの炭素-触媒物質との接触状態を定義した。“loose”とは、炭素-触媒物質を葉さじで十分に混合した状態を示す。一方、“tight”とは、メノウ製ボールミルで混合粉碎を行い、接触状態が“loose”の場合と比較して密であることを示す。結果をFig. 9に示す。ほとんどの金属酸化物添加において“loose”に比べて“tight”の場合に燃焼温度の低下が認められる。また、金属酸化物に関する炭素ガス化触媒作用についての従来の知見を整理すると、Table 4 のようになる<sup>20-27)</sup>。Pb, Co, V, Mo, Mnの触媒性が高く、逆にZr, Ba, Zn, Mg, Nb, Wが低いことは、一致した結果と言える。

#### 3.3.2 金属の化合状態の影響

Mulら<sup>28)</sup>は、種々の金属の酸化物、塩化物、およびそれらの混合試料を加熱することにより調製したオキシクロライド(酸塩化物)について、すす(soot)の酸化反応に対する影響を検討した。彼らは、炭化水素5 mass%、硫黄0.2~0.4 mass%を含有する比表面積96 m<sup>2</sup>/gのカーボンブラックをモデル sootとして用いた。金属の塩化物およびオキシクロライドについては、sootとの接触状態を“loose”と

し、金属酸化物については、“tight”と“loose”の両ケースについて調査した(ここでの“tight”と“loose”な状態とは、3.3.1と同様である)。Fig.10に結果を示す。燃焼温度低下に対する化合物形態の影響の大きさに基づき、検討対象とした金属をおおよそ以下の3グループに分類した(T: tight, L: loose)。

- (1) Cu, Pb  
オキシクロライド(L)>塩化物(L)>酸化物(T)>酸化物(L)
- (2) Fe, Mo, Bi  
オキシクロライド(L)≡塩化物(L)≡酸化物(T)>酸化物(L)
- (3) Co, Ni, Ca  
酸化物(T)>塩化物(L)>酸化物(L)

PbCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuClなど一部の塩化金属では、接触状態が“loose”でも、高い触媒性を有する。その理由として、大きな飽和蒸気圧とそれに伴う高い移動性を指摘している。これにより、初期の接触状態に関らず、触媒と炭素の接触状態が結果的に“tight”な状態となると考察した。また、各化合物の触媒作用と融点(一部、変態または分解温度)の関係をFig.11のように整理している。炭素燃焼温度と塩化金属の融点の関係は、図中の実線に示すように高い相関を持つ。ただし、HgCl<sub>2</sub>の場合は揮発性が極めて高く、触媒として機能する温度になる前に蒸発してしまうため、上記相関関係から大きく外れる。

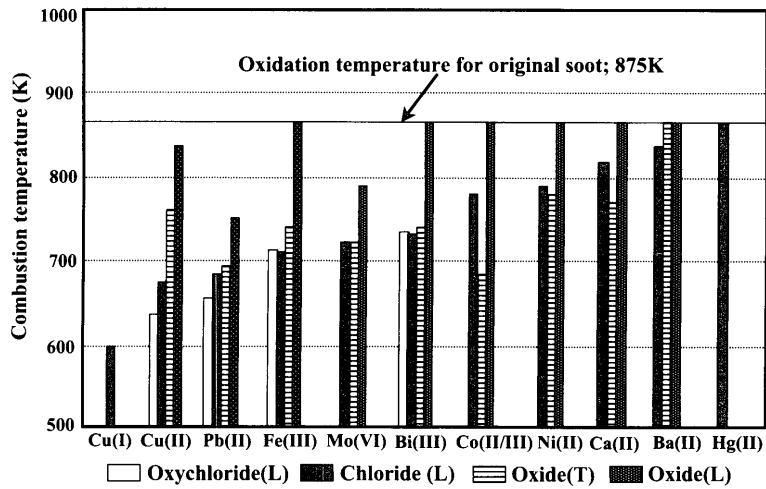


Fig. 10. Soot combustion temperatures as determined for several metal chlorides and metal oxychlorides (“loose contact”) and their corresponding metal oxides (“tight contact” (T) and “loose contact” (L))<sup>28)</sup>.

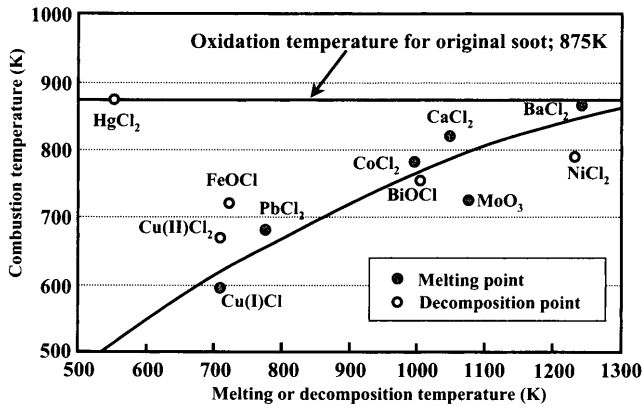


Fig. 11. Correlation between melting or decomposition temperature of metal chlorides and determined soot combustion temperature<sup>28)</sup>.

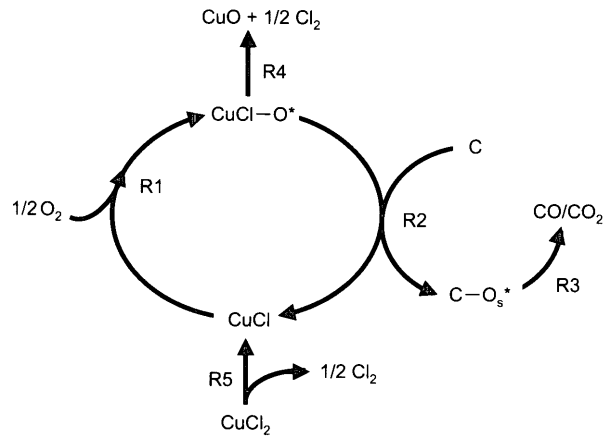
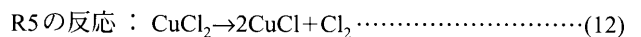
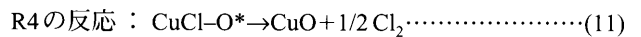
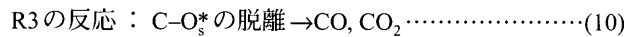
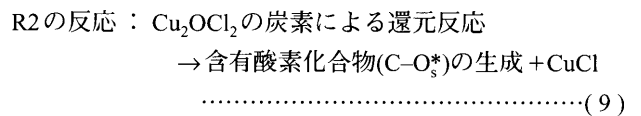
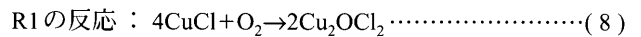


Fig. 12. A scheme for catalytic mechanism of CuCl<sub>2</sub> in soot oxidation proposed by Mul<sup>28)</sup>.

3・3・3 炭素酸化反応に対する触媒機構

金属酸化物による炭素の酸化（ガス化）反応促進機構は、炭素表面における酸化還元(redox)サイクルによるものと考えられている。第1は炭素による金属化合物の還元，第2は雰囲気中酸素による金属の酸化であり，このサイクルの繰り返しにより反応が進行するとされる。また触媒による活性酸素の供給（酸素移動機構）も重要と考えられる。これは，金属化合物表面で活性化された酸素が炭素粒子表面に供給され，酸素含有化合物の生成，脱離等の一連の機構により酸化反応が促進するというものである。

一方，金属塩化物による反応促進機構は，CuCl<sub>2</sub>を例に活性酸素の移動機構を用いてMul<sup>28)</sup>によるFig.12が提案されている。図中の経路において，R1はCuCl表面上での酸素活性化によるCuCl-O\*（反応式中ではCu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>）の生成，R2は活性酸素の移動による酸素含有化合物(C-O<sub>s</sub>\*)の生成，R3は酸素含有化合物の脱離反応（CO，CO<sub>2</sub>の生成），R4はCuCl-O\*のCuOとCl<sub>2</sub>への分解反応，R5はCuCl<sub>2</sub>のCuCl，Cl<sub>2</sub>への分解反応を示す。



以上のように，共存する金属化合物の種類およびその賦存状態によって，炭素材酸化反応に対する促進機構や効果が大きく異なる。これは融点や飽和蒸気圧など金属化合物としての物理化学的性質に加え，金属種の酸素および塩素との親和性の影響が大きいことを示している。

#### 4. おわりに

以上、高温プロセスにおけるPCDD/Fs生成と炭素酸化反応に関する従来の報告について整理、概説した。ダイオキシン類問題は近年の排出規制強化を受けて一般的には沈静化してきているが、今後も継続した検討を続ける必要があると考える。例えば、低温での炭素酸化速度、クロロベンゼン類などの有機塩素化合物やダイオキシン類そのものの各生成速度の定式化は、効率的なダイオキシン類排出抑制法開発のために重要である。さらに、これらの有機化合物の中には内分泌かく乱化学物質（環境ホルモン）としての影響が懸念されるものが数多く存在し、個々の物質に対する検討も必要であろう。また、本報では触れなかったが、ダイオキシン類生成の抑制物質とされる窒素化合物、硫化物等が示す効果の発現機構解明も重要な課題である。

#### 文 献

- 1) M.Takeuchi: *Chem. Eng. Jpn.*, **64** (2000), 121.
- 2) M.S.Milligan and E.R.Altwicker: *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996), 225.
- 3) L.Stieglitz, H.Bautz, W.Roth and G.Zwick: *Chemosphere*, **34** (1997), 1083.
- 4) F.Iino, T.Imagawa, M.Takeuchi, M.Sadakata and R.Weber: *Chemosphere*, **39** (1999), 2749.
- 5) F.Iino, T.Imagawa, M.Takeuchi and M.Sadakata: *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999), 1038.
- 6) R.Weber, F.Iino, T.Imagawa, M.Takeuchi, T.Sakurai and M.Sadakata: *Chemosphere*, **44** (2001), 1429.
- 7) L.Stieglitz, H.Vogg, G.Zwick, J.Beck and H.Bautz: *Chemosphere*, **23** (1991), 1255.
- 8) R.Addink and E.R.Altwicker: *Environ. Eng. Sci.*, **15** (1998), 19.
- 9) S.Kuzuhara, E.Kasai and N.Takashi: Proc. 12th Annual Conf. Japan Soc. Waste Manag. Exp., JSWME, Tokyo, (2001), 704.
- 10) P.Fermo, F.Cariati, S.Santacesaria, S.Bruni, M.Lasagni, M.Tettaman- ti, E.Collina and D.Pitea: *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000), 4370.
- 11) J.A.Conesa, A.Fullana and R.Font: *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002), 263.
- 12) L.Stieglitz, J.Beck, G.Zwick, W.Roth and H.Vogg: *Chemosphere*, **18** (1989), 1219.
- 13) P.Weber, E.Dinjus and L.Stieglitz: *Chemosphere*, **42** (2001), 579.
- 14) G.Schwartz and L.Stieglitz: *Chemosphere*, **25** (1992), 277.
- 15) K.Hell, L.Stieglitz, E.R.Altwicker, R.Addink and R.Will: *Chemo- sphere*, **42** (2001), 697.
- 16) T.M.Crick, P.L.Silveston, K.Miura and K.Hashimoto: *Energy Fuels*, **7** (1993), 1054.
- 17) Q.Zhuang, T.Kyotani and A.Tomita: *Energy Fuels*, **9** (1995), 630.
- 18) 葛原俊介：東北大学修士論文，(2002)，38.
- 19) M.S.Milligan and E. Altwicker: *Carbon*, **31** (1993), 977.
- 20) J.P.A.Neeft, M.Makkee and J.A.Moulijn: *Chem. Eng. J.*, **64** (1996), 295.
- 21) H.Amariglio and X.Duval: *Carbon*, **4** (1966), 323.
- 22) R.T.Backer and J.J.Chludzinski, Jr.: *Carbon*, **19** (1981), 75.
- 23) J.van Doorn, J.Varloud, P.Meriaudeau, V.Perrichon, M.Chevrier and C.Gauthier: *Appl. Catal. B: Environ.*, **1** (1992), 117.
- 24) E.A.Heintz and W.E.Parker: *Carbon*, **4** (1966), 473.
- 25) P.Magne and X.Duval: *Bull. Soc. Chim. France*, **A5** (1971), 1593.
- 26) D.W.Mckee: *Carbon*, **8** (1970), 623.
- 27) C.Moreno-Castilla, J.Rivera-Utrilla, A.Lopez-Peinado, I.Fernandez- Morales and F.J.Lopez-Garzon: *Fuel*, **64** (1985), 1220.
- 28) G.Mul, F.Kapteijn and J.A.Moulijn: *Appl. Catal. B: Environ.*, **12** (1997), 33.