

## 有機塩素化合物の気相光触媒分解反応

## Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Organic Chlorocompounds

村林 眞行\*・伊藤 公紀\*・金 宗淳\*

Masayuki MURABAYASHI\*, Kiminori ITOH\*, Jong-Soon KIM\*

## Synopsis

Photocatalytic degradation of trichloroethylene was studied. The reaction was carried out in the batch reactor, which could be combined with FTIR spectrometer. Titaniumdioxide films coated on glass plates and those coated on the surface of glass fiber cloth were used as the photocatalyst. The reactor was illuminated with one or eight blacklight fluorescent lamps of 20W. Water vapor had remarkable effects on the reaction with  $\text{TiO}_2$  coated glass plates, while it had little effects on the reaction with  $\text{TiO}_2$  coated glass fiber cloth. Considerable amounts of intermediates such as dichloroacetyl-chloride (DCAC), phosgene and carbon monoxide were found in the reaction with  $\text{TiO}_2$  coated glass plates but no DCAC was detected in the reaction with  $\text{TiO}_2$  coated glass fiber cloth and phosgene was decomposed very soon. When eight fluorescent lamps were used, the reaction with both types of the catalyst was accelerated on the whole but the difference in the composition of the intermediate between the reactions with two types of the catalyst remained.

## 1. はじめに

地下水、河川水、さらには水道水中の有機塩素化合物による汚染が大きな問題となっている。環境基準も1993年に見直しが行われ、多くの有機塩素化合物が新たに規制の対象として、追加されることとなった。これらの有機塩素化合物は、主として次の2つの経路により水中に混入して来ると考えられている。

- 1) 浄水場における塩素による滅菌の際の副生成物として生成する(トリハロメタン等)。
- 2) 電子材料工業や機械工業などで工業的に溶剤として用いられた有機塩素化合物(トリクロロエチレン等)が排水系などから漏洩する。

このような有機塩素化合物は比較的安定であるため、通常の水処理技術では除去が困難であり、現在は主と

して、次の方法によって処理されている。

- ① 活性炭による吸着法、
  - ② 空気を吹き込んで、空気中に蒸散させる曝気法、
- しかし、これらの方法ではいずれも有機塩素化合物を移動させているだけで、本質的な解決にはなっておらず、二次的汚染の可能性がある。すなわち、活性炭による吸着法では、飽和吸着した活性炭の処理に問題が残し、曝気法では大気中に蒸散した化合物の処理が問題である。

このような状況から、水中の有機塩素化合物を光触媒を用いて分解、無害化するための研究が1980年代以降多く行われるようになった。我々もこれまでに、粉末状の二酸化チタン光触媒を用いてクロロフォルムなどの有機塩素化合物が、紫外線の照射下で、完全に分解することを確認した<sup>1)</sup>。さらに、グラスファイバー製の布の繊維表面に二酸化チタン(アナターゼ型)を薄膜状にコーティングする方法を開発し、これを用いて水中のトリクロロエチレンやクロロフォルムを連続的に光触媒分解するシステムの開発を行い、基礎データとして好結果を得た<sup>2)</sup>。ただし、水中での光触媒分解法では、一般に反応速度が十分には大きくない。

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境計測工学研究室

Department of Environmental Physical Chemistry,  
Institute of Environmental Science and Technology,  
Yokohama National University, Yokohama 240,  
Japan

(1994年12月15日受領)

この点について、一つの有力な解決策として、我々は有機塩素化合物の気相中での光触媒による分解法を提案してきた<sup>2), 3)</sup>。一般に水中に存在する有機塩素化合物は蒸気圧が高く、曝気により容易に空気中に移行させることができるため、気相中での光触媒分解が可能となる。また、現在多く行われている（水中又は気相中からの）活性炭による吸着と組み合わせた場合も、水蒸気等による活性炭の賦活化処理に際して、発生する気相中の有機塩素化合物も、この気相中の光触媒分解反応の対象となり得る。勿論、有機塩素化合物を取り扱う工場等で、始めから気相中に存在する有機塩素化合物はこの反応の対象となる。

しかしながら、水中での反応に比べて、気相中での反応については、まだデータが少なく、不明の点が多い。これまでに反応速度および反応の中間生成物について2～3の報告がある<sup>4)~9)</sup>が、詳細なデータは得られていない。本研究では、試料として有機塩素化合物の中でも、地下水汚染などの事例の多いトリクロロエチレン（TCE）を選び、さし当てるの目標を以下の点に絞って研究を進めることとした。

1) 気相中での光触媒反応の簡便な測定系を開発すること。

- 2) 気相光触媒分解の種々の反応条件下での反応速度を求めること。
- 3) 気相光触媒分解反応の中間生成物について調べる

## 2. 実験

気相中での光触媒反応を調べるために、Fig.1のようにFTIRの測定室中に組み込む反応装置を開発した<sup>2), 3)</sup>。光触媒としては、これまで用いてきたガラスファイバークロスにコーティングしたTiO<sub>2</sub><sup>1)</sup>およびスライドガラス上にコーティングしたTiO<sub>2</sub>を使用した<sup>3)</sup>。反応装置は硬質ガラス管製、バッチ式で赤外光束通過のための窓材にはシリコン板を使用した。空気中のトリクロロエチレン（TCE）初濃度は、さし当って4.6 mg/lとした。光照射はブラックライト蛍光灯1本あるいは8本を用いて行った。FTIRにより反応物質・生成物を定量するに当たって、TCEとジクロロアセチルクロライド（DCAC）は標準物質により検量線を作成したが、フォスゲン（COCl<sub>2</sub>）と一酸化炭素については検知管を用いて検量線を作成した。

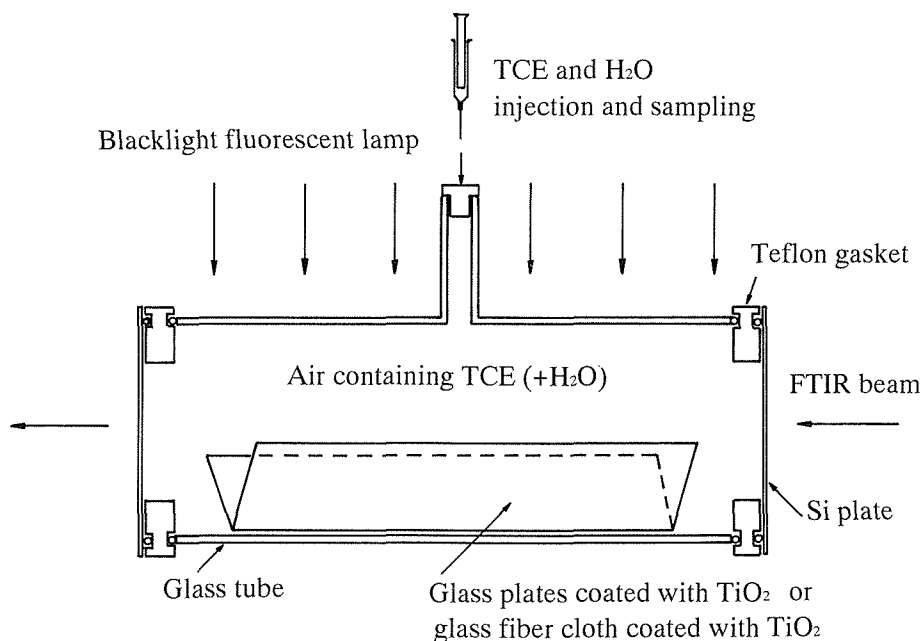


Fig. 1 The batch reactor for the measurement of the reactant and products of the photocatalytic reaction of TCE by means of FTIR.

### 3. 結果および考察

上記の装置を用いることによりサンプリングをすることなく、反応の経時変化を精度よく追跡することが可能となった。気相中での光触媒反応に対する水分の影響を示す実験結果を Fig.2 と Fig.3 に示す。Fig.2 は光触媒として、ガラス板上にコートした  $\text{TiO}_2$  を使用した場合で、Fig.3 はグラスファイバークロス表面にコートした  $\text{TiO}_2$  を使用した場合である。いずれの場合も照射光はブラックライト蛍光灯1本でかなり弱い。Fig.2 では Fig.3 に比べると、光触媒活性が余り高くないために、水分の影響が顕著に現れたと考えられる。この点については、先ず水分のない場合、反応は Kutsuna ら<sup>4)</sup> が TCE の低濃度領域 (<30 ppm ~0.16 mg/l) で指摘したのと同様に  $\text{O}_2^-$  が TCE を攻撃することが考えられる。ただし、本研究のように TCE の高濃度領域では反応に対する  $\cdot\text{OH}^-$  ラジカルの関与も考えられる。光触媒は予め反応管ごと 120 °C の乾燥器中で乾燥したものの、大気中で装置に戻すため、多少の水分の吸着はあると思われる。従って、光触媒表面で  $\cdot\text{OH}^-$  ラジカルの生成が考えられる。水分量を 0 から相対湿度 25% まで増すと、反応はやや遅くなった。この点は Kutsuna らの TCE の低濃度領域の結果と部分的に傾向が似ており、 $\text{O}_2^-$  が水分と反応して減少したためと思われる。水分量を相対湿度 50% にまで増すと、反応速度は増大するが、光触媒表面での  $\cdot\text{OH}^-$  ラジカルが増し、これが反応を促進したと考えられる。さらに水分量が増すと (75~100%)、反応は次第に遅くなった。これは光触媒表面への TCE の吸着に対して水分の吸着が競合して、反応速度が小さくなったと考えられる。Fig.3 の場合は、Fig.2 に比べ表面積も大きく、光触媒活性が強いため水分の影響が現れなかったと考えられる。

Fig.4 では、Fig.2 と同じ条件でブラックライトを 8 本に増やし、照射光強度を増した。その結果反応は全般に加速され、相対湿度 0% から 50% までは水分の影響は現れず、水分量を更に増やしたら、反応速度は小さくなった。これは Fig.2 の場合と同様、TCE の吸着に対して、水分の吸着が競合したためと思われる。

Fig.5 は Fig.3 の反応条件の内、ブラックライトを 8 本にして照射光強度を増した場合で、全般に反応速度が増大した。反応速度が増し、反応時間が短くなったため、測定結果のばらつきが増したが、Fig.3 同様水分の影響は現れなかった。

次に、FTIR によって測定した反応生成物について

みると、Fig.6 は Fig.2 の実験の内、相対湿度 50% のものに対応するが、中間生成物として DCAC の生成が顕著で、その他フォスゲンと一酸化炭素が生成した。

Fig.7 は Fig.3 の実験の内、相対湿度 50% に対応する。この場合 TCE の分解速度は Fig.6 の場合とほとんど変わらないのに、中間生成物の DCAC が検出されないこと、フォスゲンの生成も少なく、反応開始後 70 分程で検出されなくなる点が注目される。

これは、Fig.6 と Fig.7 では、いずれも光触媒表面での反応速度はほぼ最大に達し、大体等しいが、他の要因、例えば拡散などが律速になって、反応はこれ以上速くならない。ところが、吸着力などが違うため、光触媒の活性が異なり中間生成物に違いが生じたものと考えた。

Fig.8 は Fig.6 の実験でブラックライトを 8 本にした場合で、反応は全般に加速されるが、中間生成物は Fig.6 の場合と同様に生成している。ただし、DCAC は沸点が高く (= 110°C) 検量線作成に無理があったため、Fig.6 と Fig.8 の DCAC の値は実際よりかなり高くなっていると思われる。一方、Fig.9 は Fig.7 の実験で光照射を強くした場合で、フォスゲンの消失も含めて、反応は加速された。

### 4. まとめ

以上の結果をまとめると以下の通りになる。

- 1) FTIR 測定用反応槽の開発により、反応の経時変化、中間生成物について、サンプリングをすることなく測定が可能となった。
- 2) ガラス板上にコートした  $\text{TiO}_2$  光触媒を用いて、緩やかな反応を行うことにより、反応の中間生成物を明瞭に捕らえることができた。この場合、反応速度に対する水分の影響はやや複雑で、これまでに TCE の低い濃度領域について報告されたものとは違う傾向を示した。
- 3) グラスファイバークロスにコートした  $\text{TiO}_2$  を用い、光照射強度を強くした場合、中間生成物は比較的短時間の内にほぼ全部分解した。この場合、反応速度に対する水分の影響は、あまりなかった。

### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、試料の作製に協力いただいた日本無機㈱に深く謝意を表する。

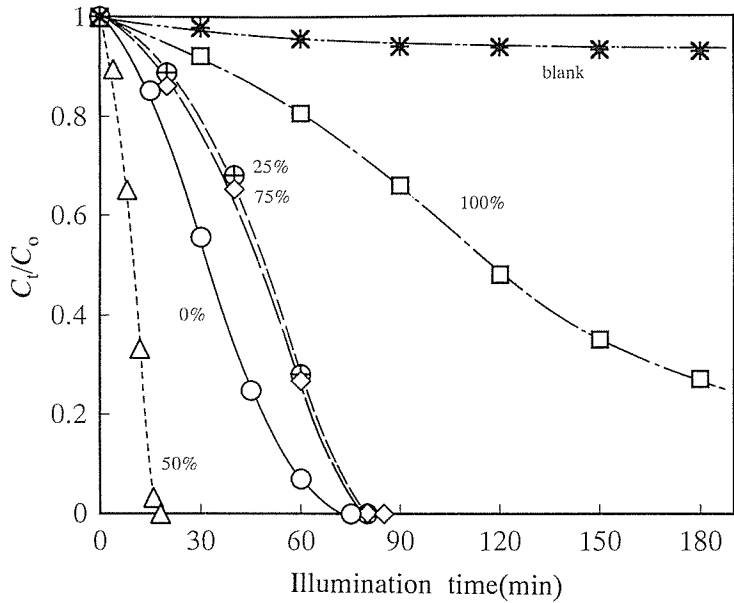


Fig. 2 Effect of water vapor on the photocatalytic reaction rates of TCE in gas phase (1). Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst : TiO<sub>2</sub> coated on slide glass plates, Illumination : a piece of blacklight fluorescent lamp.

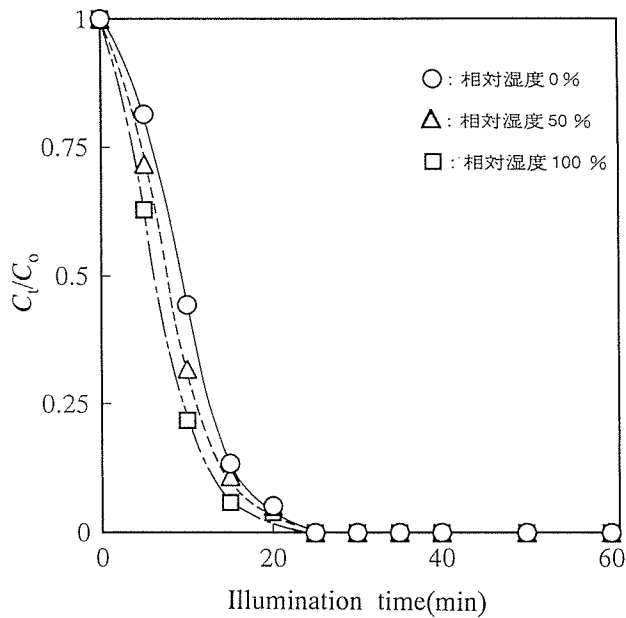


Fig. 3 Effect of water vapor on the photocatalytic reaction rates of TCE in gas phase (2). Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst : TiO<sub>2</sub> coated on glass fiber cloth, Illumination : a piece of blacklight fluorescent lamp.

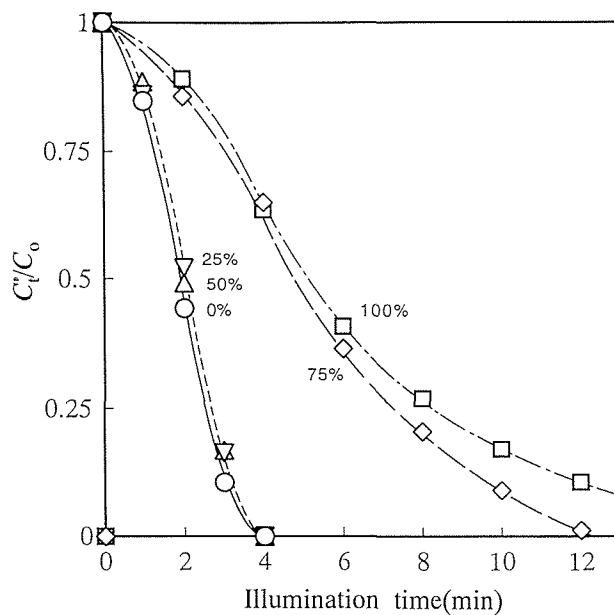


Fig. 4 Effect of water vapor on the photocatalytic reaction rates of TCE in gas phase (1). Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst : TiO<sub>2</sub> coated on slide glass plates, Illumination : 8 blacklight fluorescent lamps.

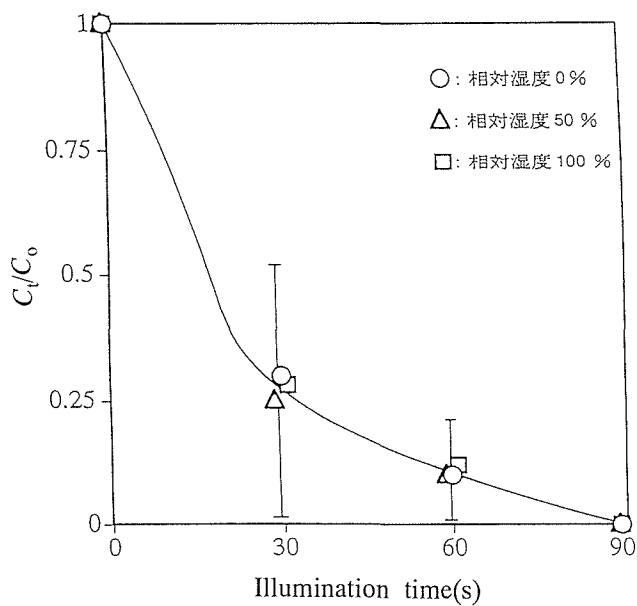
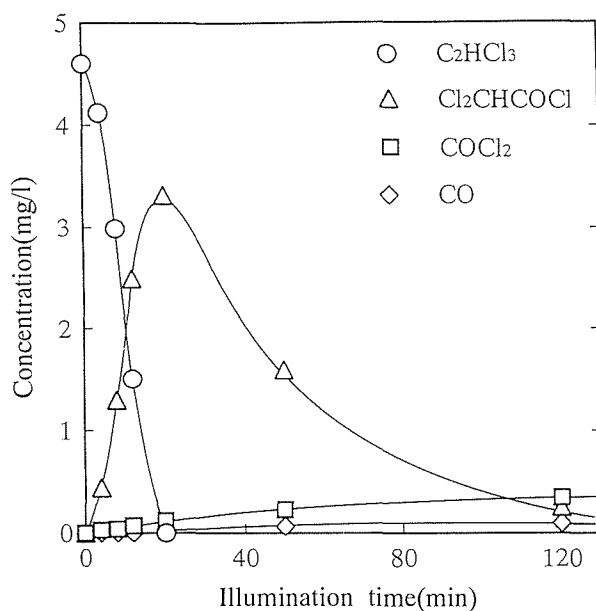
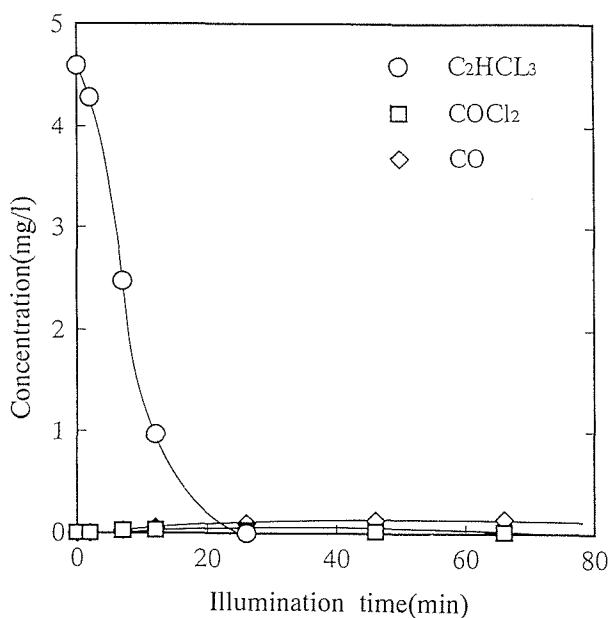


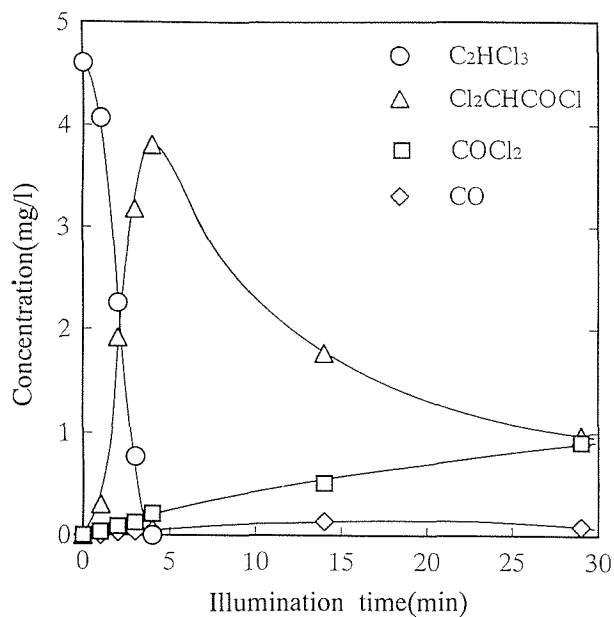
Fig. 5 Effect of water vapor on the photocatalytic reaction rates of TCE in gas phase (2). Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst : TiO<sub>2</sub> coated on glass fiber cloth, Illumination : 8 blacklight fluorescent lamps.



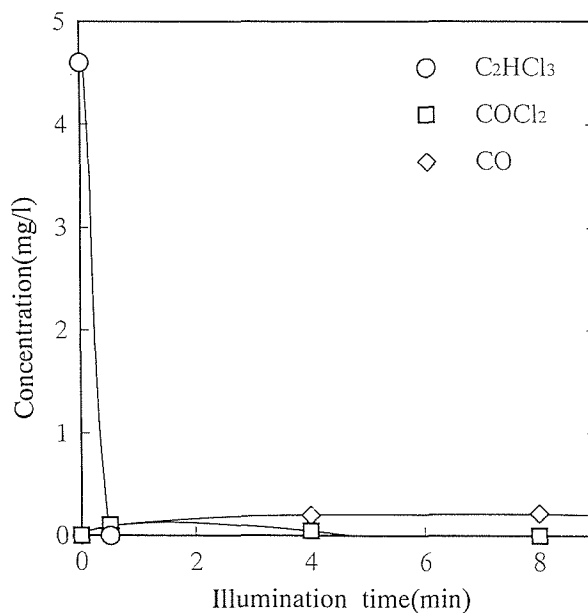
**Fig. 6** Changes of the concentration of TCE and products with time in the gas phase photocatalytic degradation reaction of TCE (1).  
Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst : TiO<sub>2</sub> coated on slide glass plates, Illumination : a piece of blacklight fluorescent lamp.



**Fig. 7** Changes of the concentration of TCE and products with time in the gas phase photocatalytic degradation reaction of TCE (2).  
Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst : TiO<sub>2</sub> coated on glass fiber cloth, Illumination : a piece of blacklight fluorescent lamp.



**Fig. 8** Changes of the concentration of TCE and products with time in the gas phase photocatalytic degradation reaction of TCE (3).  
Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst :  $TiO_2$  coated on slide glass plates, Illumination : 8 blacklight fluorescent lamps.



**Fig. 9** Changes of the concentration of TCE and products with time in the gas phase photocatalytic degradation reaction of TCE (4).  
Initial concentration of TCE : ca. 4.6mg/l, Photocatalyst :  $TiO_2$  coated on glass fiber cloth, Illumination : 8 blacklight fluorescent lamps

## 参考文献

- 1) M.Murabayashi, K.Itoh, Y.Ohya, and K. Kamata, "Photocatalytic Degradation of Chloroform on Platinized TiO<sub>2</sub> Powder", DENKI KAGAKU, **57**, 1221 (1989).
- 2) M.Murabayashi, K.Itoh, S.Kuroda, R. Huda, R.Masuda, W.Takahashi and K. Kawashima, "Photocatalytic Degradation of Chloroform with TiO<sub>2</sub> Coated Glass Fiber Cloth", DENKI KAGAKU, **60**, 741 (1992).
- 3) 岡村和雄, 吉田克彦, 平野浩二, 井口潔, 伊藤公紀, 村林眞行, 「水中のトリクロロエチレンの気相における光酸化」, 第27回水環境学会年会講演要旨集 p. 218 (1993).
- 4) 村林眞行, 伊藤公紀, 金宗淳, 「トリクロロエチレンの気相光触媒分解」, シンポジウム—光触媒反応の最近の展開 (1994. 11. 1 ~ 2.) — 予稿集, 1-03, p. 5, 東京 (1994).
- 5) S.Yamazaki-Nishida, K.J.Nagano, L.A. Phillips, S.Cervera-March, M.A.Anderson, "Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas Phase Using Titanium Dioxide Pellets", J. Photochem. Photobiol. A : Chem., **70**, 95-99 (1993).
- 6) M.A.Anderson, S.Yamazaki-Nishida, S. Cervera-March, " Photodegradation of Trichloroethylene in the Gas Phase Using TiO<sub>2</sub> Porous Ceramic Membrane", in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.f.Ollis and H.Al-Ekabi, Eds., 405-420 (1993).
- 7) M.A.Nimlos, W.A.Jacoby, D.M.Blake, T. A.Milne, " Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 2. Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene over TiO<sub>2</sub> : Products and Mechanisms", Environ. Sci. Technol. **27**, 732-740 (1993).
- 8) M.R.Nimlos, W.A.Jacoby, D.M.Blake, T. A.Milne, "Detection of Intermediates from the Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene", in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.f. Ollis and H.Al-Ekabi, Eds., 387-392 (1993).
- 9) W.Holden, A.Marcellino, D.Valic, A.C. Weedon, " Titanium Dioxide Mediated Photochemical Destruction of Trichloroethylene Vapours in Air", in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.f.Ollis and H.Al-Ekabi, Eds., 393-404 (1993).