

熱水を用いた含ハロゲン化合物からの脱ハロゲン化反応

Hydrothermal dehalogenation from halogenated compounds

応用化学専攻 遠藤純
ENDO jun

1. 研究背景

含ハロゲン化合物はハロゲン原子の電子吸引性により、特異な化学的な性質を有し、さまざまな化合物として、化学原料、工業製品や生活用品などに利用されており、それに伴って、含ハロゲン化合物の廃棄物も膨大に排出されている。しかし、強いハロゲン-炭素結合を持ち、化学的に安定な化合物であるため、その処理技術については多くの問題を抱えている。従来、含ハロゲン化合物の廃棄処理は焼却処理が最も一般的であるが、高い温度が必要であり、大量の二酸化炭素や有害ガスの発生や、それらによる反応器の腐食および環境汚染の問題がある。1977年にごみ処理場からダイオキシン類の発生が、オランダで報告されて以来、焼却代替技術を早急に開発することが求められた [1, 2]。熱分解、電気化学、光触媒、化学、超音波、プラズマまたは生分解を用いた、さまざまな含ハロゲン化合物の処理方法が提案されている [3]。焼却代替技術として求められた要素は、高い分解能力と処理のクローズド性、この両面を解決することが出来る技術であり、その一例として多量の有機溶媒を必要とせず経済性を持つ処理技術として超臨界・亜臨界水（熱水）の利用が注目されてきた [4]。

水は温度または圧力を変化させることで各種物性を大きく変化させることが出来る。中でも、特に化学反応に関係する物性として重要視されているのは、イオン積と誘電率である。臨界点付近の温度および圧力条件、つまり熱水条件下の水は、圧力および温度上昇に伴い、イオン積の増大および誘電率の減少することで、塩の溶解度は低下し低極性物質である有機物も可溶になる。このような特徴が、水にイオン的な反応、または有機物に対する反応を有利にさせる。熱水を用いた反応技術は高い分解能力を持ち、無害な水を溶媒として使用するため、地球に優しい技術であり、かつ生成物は処理水に捕捉させられるため閉鎖系プロセスにできる。以上の点から、反応への応用として含ハロゲン化合物を含む様々な有機系有害物質の処理技術に対して、熱水の利用が期待されている [4, 5]。

熱水を用いた含ハロゲン化合物からの脱ハロゲン化を多くの研究者が報告しているが、その報告の多くは、擬一次反応式による反応速度解析や、反応機構の解明がおこなわれていない。プロセスおよび装置設計に必要な不可欠な、速度定数の算出や反応機構の解明など、体系的な研究がされていないのが、熱水を

用いた脱ハロゲン化の問題であり、その解決が急務となっている。

2. 研究目的・内容

含ハロゲン化合物は人類が生活する中で必要不可欠な物質であり、その効率的な処理方法として熱水処理が有用であると考えられる。熱水を用いた含ハロゲン化合物の処理技術に関する研究が多くなされているが、含ハロゲン化合物の分解に焦点が当てられているものが多く、ハロゲンイオンや有用な有機構造を回収するという、再資源化についての研究やプロセス設計に必要な速度解析、反応機構解明の研究報告例がほとんどない。

そこで本研究では、熱水を用いた各種の含ハロゲン化合物の分解、つまり脱ハロゲン化をおこない、生成物の分析および反応条件の影響を調査した。ハロゲン原子の種類や炭素鎖長を変えて脱ハロゲン化をおこない、熱水中における含ハロゲン化合物からの脱ハロゲン化について、反応機構の理解とプロセス設計に必要な、速度データを測定し、汎用性のある処理技術の確立を目的とした。

本学位請求論文は以下の内容から構成される。

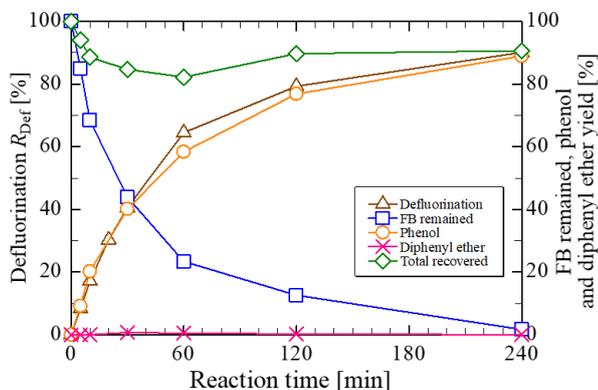
1. 含フッ素芳香族化合物からの脱フッ素化
2. 含ハロゲン芳香族化合物からの脱ハロゲン化
3. Perfluorocarboxylic acid (PFCA) からの脱フッ素化
4. 高温高压相平衡測定装置の開発および測定
5. 反応速度と気液分配の関係

3. 研究成果

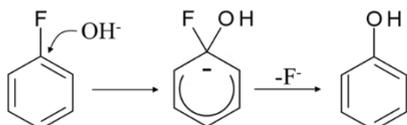
3.1 含フッ素芳香族化合物からの脱フッ素化

熱水を用いた含ハロゲン化合物の脱ハロゲン化反応の開発を目的とし、モデル物質として Fluorobenzene (FB) からの脱フッ素を回分式反応器 (内容積 0.59 mL) を用いておこなった。その際、反応機構を解明し、反応速度を算出した。反応液はイオンクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフ (HPLC) および核磁気共鳴装置 ($^1\text{H NMR}$) を用いて分析した。

FB からの脱フッ素化反応に与える添加物の影響を調査したところ、強塩基物質である NaOH や KOH が有効であることが明らかになった。熱水条件における NaOH 水溶液を用いた FB の脱フッ素化反応における生成物は、HPLC および $^1\text{H NMR}$

図1 R_{Def} および Y の経時変化

(a) The ipso substitution proceeding



(b) The substitution proceeding via the benzyne

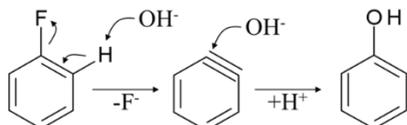


図1.2 予測される反応機構

を用いた分析より Phenol が主生成物で、わずかに Diphenyl ether が検出された。図 1.2 に反応時間に対する脱フッ素化率 R_{Def} および Phenol と Diphenyl ether の収率、残存する FB および有機化合物の全回収率を示す。反応条件は FB 10.4 mmol、NaOH 濃度 1.2 mol kg^{-1} および溶媒 0.3 g、反応温度 553 K である。主生成物である Phenol の収率は、各反応時間における反応溶液中の回収したフッ化物イオンの収率、つまり R_{Def} とほぼ同じであった。したがって、FB は脱フッ素化によって選択的に Phenol に変換されたことが分かる。有機化合物である Phenol + 残存する FB + Diphenyl ether の総回収量は 90% に達した。主要な生成物は、反応初期からすべての範囲で Phenol のみであり、他の主要なピークは検出されなかった。

以上のことから、NaOH 水溶液を用いた FB からの脱フッ素化反応では、FB の C-F 結合が OH⁻ によって分解され、Phenol が生成されることから、図 1.2 に示す反応が起きていると考えられる [6]。NaOH 水溶液を用いて、2-Fluorotoluene の脱フッ素化をおこない、反応液を HPLC および ¹H NMR を用いて分析した結果、生成物は *o*-Cresol のみであった。同様の実験を 3-Fluorotoluene および 4-Fluorotoluene に対してもおこなった結果、生成物はそれぞれ *m*-Cresol および *p*-Cresol であった。以上のことから、NaOH 水溶液を用いた FB からの脱フッ素化反応は図 1.2 (a) に示す ipso 位求核置換反応であることが明らかになった。

図 1.3 は、式 (1.1) で定義される FC_1 を示す。ここで、 $[F]$ と $[OH^-]$ はそれぞれ含フッ素芳香族

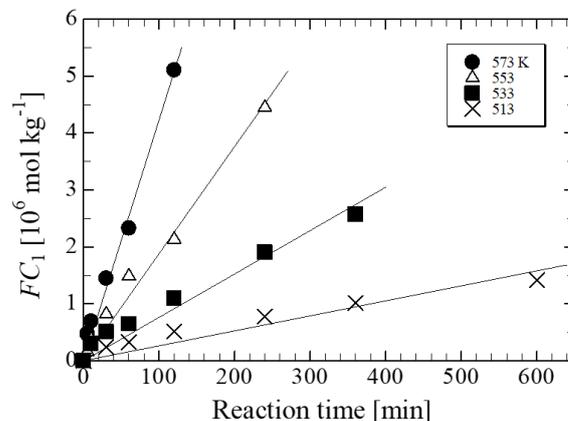


図1.3 二次反応速度論による速度解析 (FB)

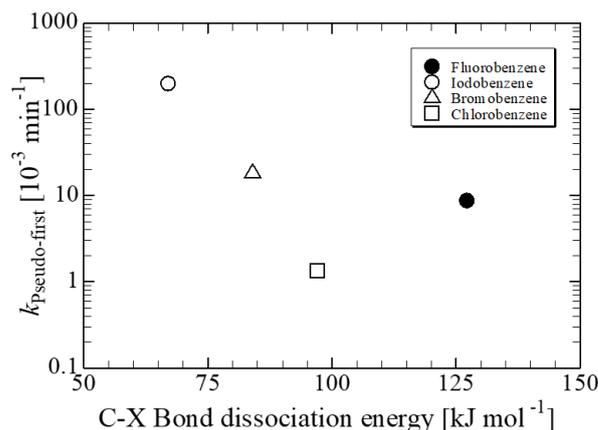


図2.1 速度定数と解離エネルギーの関係

化合物の濃度と NaOH 水溶液中の OH⁻ 濃度を示す。下付き文字 0 は初期条件を示し、 k_{sec} は $\text{mol kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 単位の二次反応速度定数である。また、 $[OH^-]$ は、式 (1.2) により得た。 $[Phenol]$ は反応液中の Phenol 濃度を示す。反応条件は FB 10.4 mmol、NaOH 濃度 1.2 mol kg^{-1} および溶媒 0.3 g、反応温度 533–573 K である。

$$FC_1 = \frac{1}{[FC]_0 - [OH^-]_0} \ln \frac{[F]_0 [OH^-]}{[F] [OH^-]_0} = k_{sec} t \quad (1.1)$$

$$[OH^-] = [OH^-]_0 - [Phenol] \quad (1.2)$$

図 1.3 が示すように、各反応温度において式 (1.1) により与えられるプロットは、広い範囲にわたって、直線、つまり、F と OH⁻ 両方の濃度に関して一次である二次反応速度論によって適切に表現されている。また、アレニウスプロットより、頻度因子と活性化エネルギーは、それぞれ $78.52 \times 10^{12} \text{ kg mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ と 113 kJ mol^{-1} である。

熱水条件における NaOH 水溶液を用いて Difluorobenzene からの脱フッ素反応をおこない、NaOH 水溶液を用いた熱水処理の有効性を確認、および式 (1.1) に示す二次反応速度式の有効性を確認し、その速度定数を算出した。

3.2 含ハロゲン芳香族化合物からの脱フッ素化

熱水条件における NaOH 水溶液を用いて Chlorobenzene (CB)、Bromobenzene (BB) および Iodobenzene (IB) からの脱ハロゲン化反応をおこ

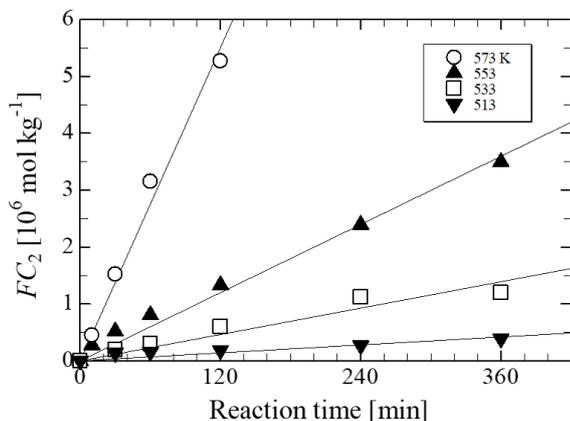


図3.1 二次反応速度論による速度解析 (PFOA)

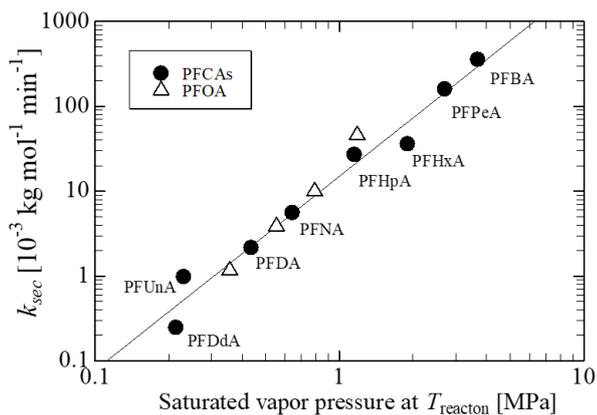


図3.2 速度定数と飽和蒸気圧の関係

なった。実験方法は 3.1 と同様である。含ハロゲン芳香族化合物からの脱ハロゲン化反応に対する、NaOH 水溶液を用いた熱水処理の有効性を確認した。3.1 と同様に反応機構を調査した結果、FB の場合とは異なり CB、BB および IB からの脱ハロゲン化反応は、図 1.2 (B) に示す Benzyne を中間体とする芳香族置換反応であることが明らかになった。

炭素-ハロゲン解離エネルギーに対する、含ハロゲン芳香族化合物の速度定数を図 2.1 に示す。反応条件は含ハロゲン化合物 10.4 mmol、NaOH 濃度 1.2 mol kg⁻¹ および溶媒 0.3 g、反応温度 553 K である。反応は擬一次反応速度論より良好に表現でき、速度定数を算出した。FB を除いて、解離エネルギー増加に伴い、速度定数は減少した。

3.3 PFCA からの脱フッ素化

熱水条件下の NaOH 水溶液を用いて、含フッ素直鎖炭化水素化合物からの脱フッ素化をおこなった。実験方法は 3.1 と同様であるが、反応器には 2.8 mL 回分式反応器を用いた。また、対象物質には Perfluorooctanoic acid (PFOA) を含む 9 種類の PFCA を用いた。熱水条件下における NaOH 水溶液は、PFOA からの脱フッ素化反応に有効な反応溶媒であった。また、反応条件に依らず、脱離したフッ素原子に対する、反応により消費された OH⁻ の物質質量比が 1.2 程度で一定であった。

図 3.1 は、式 (4.3) で定義される FC_2 を示す。ここ

で、 $[C-F]$ と $[OH^-]$ はそれぞれ PFCA 試料中の C-F 結合の濃度と NaOH 水溶媒中の OH⁻ 濃度を示す。下付き文字 0 は初期条件を示し、 k_{sec} は mol kg⁻¹ min⁻¹ 単位の二次反応速度定数である。反応条件は PFOA 72 μmol、NaOH 濃度 1.2 mol kg⁻¹ および溶媒 2.1 g、反応温度 553 K である。

$$FC_2 = \frac{1}{[C-F]_0 - [OH^-]_0} \ln \frac{[C-F]_0 [OH^-]}{[C-F] [OH^-]_0} = k_{sec} t \quad (3.1)$$

図 3.1 が示すように、各反応温度において式 (3.1) より与えられるプロットは、広い範囲にわたって、直線、つまり、PFOA と OH⁻ 両方の濃度に関して一次である二次反応速度式によって適切に表現されている。また、アレニウスプロットより、頻度因子と活性化エネルギーは、それぞれ 7.69×10^{11} kg mol⁻¹ min⁻¹ と 146 kJ mol⁻¹ である。

熱水条件下における NaOH 水溶液を用いて PFCA からの脱フッ素化をおこない、その有効性を確認した。PFOA と同様に式 (3.1) を用いて速度解析をおこない、各反応温度における PFCA の飽和蒸気圧に対する速度定数を図 3.2 に示す。反応条件は PFCA 72 μmol、NaOH 濃度 0.56–1.84 mol kg⁻¹ および溶媒 2.1 g、反応温度 553 K である。PFCA の速度定数は、553 K における PFCA の飽和蒸気圧および、異なる反応温度での PFOA の飽和蒸気圧と単一の直線によってよく相関している。NaOH 水溶液は、調査した反応条件下で蒸気と液体の二つの相を構成し、PFOA を含む PFCA は両方の相に分配させる。しかし、NaOH は主に液相に存在するため、反応は液相で起こると考えられる。炭素鎖が短い PFCA ほど気相に多く分配されるので、結果として炭素鎖が短い PFCA の液相濃度が低いほど、NaOH と PFCA の比率が高くなる。そのため、より高い反応速度を得ることができると考えられる。以上のことから、対象物質である含フッ素化合物 + 水系の相平衡データを調査することにより、NaOH 水溶液を用いた熱水脱フッ素化反応をより解明することが出来ることが示唆された。

3.4 高温高压相平衡測定装置の開発と測定

3.3 の結果より、反応器内における含ハロゲン化合物の気液相への分配が、反応速度におよぼす寄与が大きいことが示唆された。定量的な評価をおこなうためには、含ハロゲン化合物 + 水の相平衡データが必要であるが、報告例がないため、静置法に基づく相平衡測定装置を開発および測定を目的とした。

製作した測定装置の概略図を図 4.1 に示す。平衡セル⁴に対象物質を封入し、昇温した。平衡に達するまで静置し、微量調節バルブ¹⁰よりサンプルを回収した。気液相の組成分析には GC と HPLC を用いた。

まず、製作した測定装置の健全性を確認するため Naphthalene + Toluene 系の相平衡測定をおこなった。静置時間は 48 h とし、試料回収液には Ethanol を使用した。図 4.2 に本測定値と Lee ら [7] により報告

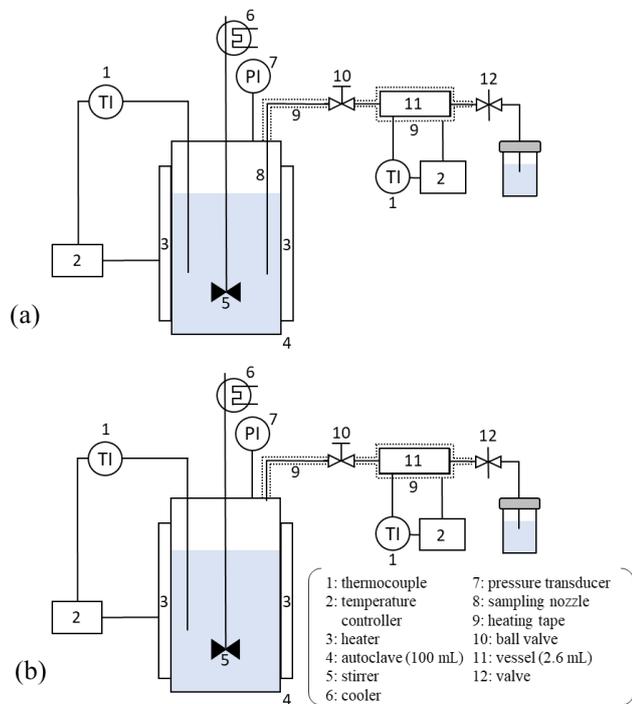


図4.1 相平衡測定装置 (a) 液相, (b) 気相

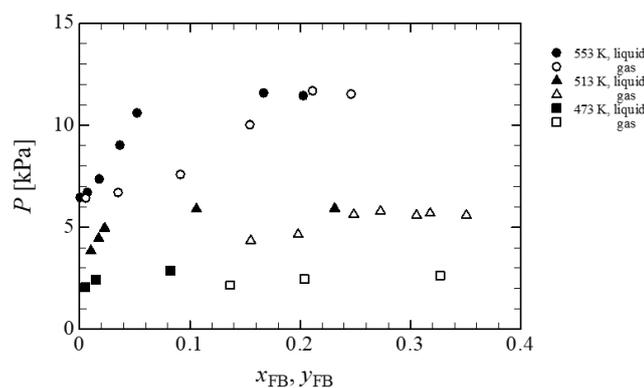


図4.3 FB + Water 系の気液平衡測定値

されている文献値を示す。測定値と文献値は良好な一致していることから、製作した相平衡測定装置および測定方法の妥当性が確認できた。

次に、目的である含ハロゲン化合物 + 水系の相平衡測定をおこなった。含ハロゲン化合物には FB を使用し、試料回収液には Methanol 水溶液 (80 v/v%) を使用した。装置内が平衡に到達したかどうかの確認のため、FB + 水系において静置時間依存性を確認した。静置時間 24 h 以上において、測定結果に依存性が確認されなかったため、含フッ素化合物 + 水系の相平衡測定における静置時間は 48 h とした。

FB + 水系において、513–553 K における相平衡測定結果を図 4.3 に示す。目的である相平衡データを蓄積できた。本研究における反応条件では、反応器内のほとんどの FB が気相に分配していることが明らかになった。

3.5.5. 反応速度と気液分配の関係

3.3 より脱フッ素化速度定数に対し、対象物質である含ハロゲン化合物の気液相への分配が大きく影響

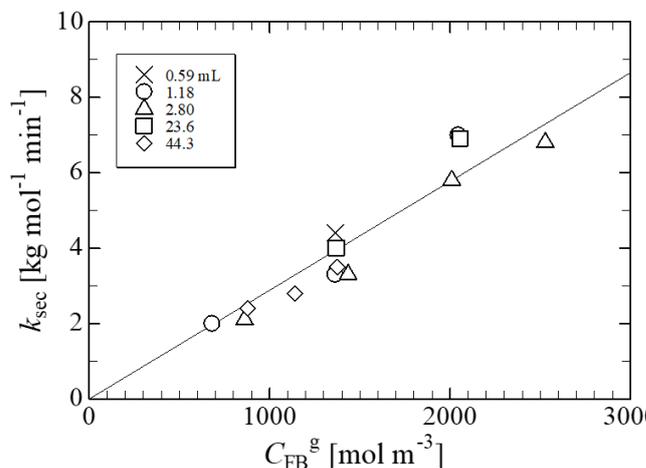


図5.1 速度定数と FB の気相濃度の関係

するので、反応速度へ与える気液分配の影響を調査した。容量の異なる 5 種類の反応器を自作し、FB からの脱フッ素化反応をおこなった。3.4 より得られた相平衡データを用いて、気液相での各成分濃度を算出し、反応速度定数との関係の調査を目的とした。

実験方法は 3.1 と同様であるが、反応器には 0.59–44.3 mL 回分式反応器を用いた。反応条件は反応温度 553 K、FB 1.04–49.95 mmol、NaOH 水溶液 1.2 mol kg⁻¹、0.3–22.4 g である。封入する FB と NaOH 水溶液は FB に対する OH⁻ の物質質量比が 2.23 で一定になるように調整した。

各反応条件において、式 (1.1) より速度定数を算出した。図 5.1 に、各反応条件における速度定数と、気相中の FB 濃度の関係を示す。気相中の FB 物質質量は 3.4 で実測した相平衡測定データより算出した。図 5.1 に示すように、反応条件に依らず、気相の FB 濃度増加に伴い、反応速度定数は線形的に増加した。反応速度は FB の気相から液相中への物質移動が寄与していることが示唆された。

4. 結論

熱水を用いた含ハロゲン化合物からの脱ハロゲン化反応をおこない、反応溶媒に NaOH 水溶液を用いる有効性を示した。各対象物質からの脱ハロゲン化において反応機構の解明および、反応速度解析をおこない、速度定数を算出した。また、高温高压相平衡装置の開発および測定をおこない、速度定数に与える物質分配の影響を明らかにした。

参考文献

- [1] 荒井康彦, 超臨界流体のすべて, 2002, テクノシステム. [2] 三宅祐一ら, 廃棄物学会論文誌, 2005, 16 (4), 245–255. [3] Li, F. *et al*, *Chem. Eng. J.* 2018, 336, 170–199. [4] 佐古猛, 超臨界流体 - 環境浄化とリサイクル・効率合成の展開 -, 2001, アグネ承風社. [5] 碓屋隆雄, 超臨界流体反応法の基礎と応用, 2004, シーエムシー出版. [6] Mallick, S. *et al*, *Angew. Chem.* 2018, 131, 289–293. [7] Lee, C.H. *et al*, *J. Chem. Eng. Data* 1998, 38, 320–323.