

o-ジクロロベンゼンとベンゼンとのトランス 塩素化反応

安田 賢生

Transchlorination of *o*-Dichlorobenzene between Benzene over Palladium Chloride Supported on Activated Charcoal

YASUDA Kensei

Transchlorination of *o*-dichlorobenzene (*o*-DCB) between benzene over palladium (II) chloride supported on activated charcoal was performed under various conditions. The pretreatment of the activated charcoal by alkali-acid washing or boiling water did not contribute to the elevation in catalytic activity. The catalytic activity was revitalized, when it used for the transchlorination again, after the used catalyst was extracted with benzene. This is considered to be due to accumulation of compounds having high boiling point such as biphenyls and terphenyls into catalyst. It was suggested that hydrogen donors such as 1-hexene, 2-hexene, and cyclohexene were effective in dechlorination of *o*-DCB. It was confirmed by computer simulation that the transchlorination of *o*-DCB between benzene was an equilibrium reaction.

KEY WORDS : Transchlorination / *o*-Dichlorobenzene / Benzene / Cyclohexene / Palladium Chloride / Activated Charcoal / Catalytic Activity / Simulation /

1. 緒言

PCB (ポリ塩化ビフェニル) は、熱に対する安定性および電気絶縁性に優れているため、変圧器やコンデンサなどの絶縁油として使用されていたが、昭和 40 年代に生態系を含む広範な環境汚染¹⁾やカネミ油症事件等の社会問題が顕在化し、昭和 47 年に製造が中止されるに至った物質である²⁾³⁾。PCB は現在、特別管理産業廃棄物として厳重に保管、そしてその状況に関し、知事等に毎年届けることが義務づけられており、事業者は平成 28 年までに自ら処分又は他人に委託処分しなければならないこととなっている³⁾。

現在、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」により、廃 PCB 等の処分又は再生は、焼却することにより、又は PCB を分解する方法として環境大臣が定める方法により行うこととなっている。環境大臣が定める方法として、脱塩素化分解、水熱酸

化分解、還元熱化学分解、光分解及びプラズマ分解の 5 つ方式が認められており、それらの方式にもいくつかの処理方法が提案されている。例えば、脱塩素化分解法には金属ナトリウム分散体法 (SD 法)、アルカリ触媒分解法 (BCD 法)、化学抽出分解法、有機アルカリ金属分解法 (*t*-BuOK 法) や触媒水素化脱塩素化法 (Pd/C 法) などが、水熱酸化分解法には超臨界水酸化分解法や水熱分解法が、還元熱化学分解法には気相水素還元法や溶融触媒抽出法 (CEP 法) が環境大臣より認められている^{4)~8)}。

しかし、殆どの方法は、回分式反応装置を用いる、あるいは PCB を二酸化炭素まで分解するという方法であり、反応効率や資源の有効利用の観点から優位ではない。

本研究はこのような現状に鑑み行われたものであり、これまで PCB は PdCl₂/CeCl₃/活性炭触媒を用いるベンゼンとのトランス塩素化反応によって、効率的にクロロベンゼンとビフェニルに転換できることを見出しているが、触媒寿命が短い

ことなどが問題となっている^{9)・13)}。今までの研究結果から、この触媒活性の低下はビフェニル類やターフェニル類などの高沸点の副生成物が触媒中に蓄積することに起因する事が明らかとなった。

そこで、本研究ではこれらの高沸点化合物の蓄積や副生成物を防ぐことを目的に、PCBのモデル化合物として *o*-ジクロロベンゼン (*o*-DCB) を用いて、以下のことを検討した。

- (1) 担体である活性炭の洗浄
- (2) 使用触媒の溶媒抽出
- (3) 塩化パラジウムおよび塩化セリウム の担持量の効果
- (4) ベンゼンに替わるプロトドナーの探索
- (5) コンピューターシミュレーション

2. 実験

2. 1 試薬

活性炭素（顆粒状）、水酸化ナトリウム、塩酸、塩化パラジウム（Ⅱ）、ベンゼンおよび *n*-ヘキサンは和光純薬工業（株）の特級試薬を、シクロヘキセンは一級試薬を用いた。1-ヘキセンと2-ヘキセンは東京化成工業（株）、塩酸（有害金属測定用）と塩化セリウム（Ⅲ）*n*水和物（99.9%）は和光純薬工業（株）から購入した。*o*-ジクロロベンゼン (*o*-DCB) は呉羽化学工業（株）の試供品を使用した。また、いずれの試薬も特に精製することなくそのまま用いた。

2. 2 活性炭の洗浄

2. 2. 1 アルカリ-酸洗浄

活性炭 65 g をカラムに入れ、0.5 M-NaOH 溶液 5 L を毎時 1 L で通した後、イオン交換水 5 L を同じ速さで通した。次に 0.5 M-HCl 5 L を同速で通した後、再びイオン交換水で同様に洗浄し、乾燥させた。

2. 2. 2 煮沸処理

活性炭 65 g とイオン交換水 500 mL をビーカーに入れ、30 分間沸騰させた。その後、水を取りか

え再び 30 分間沸騰させた後、乾燥させた¹⁴⁾。

2. 3 触媒調製

標準的な触媒は以下のように調製した。主触媒である塩化パラジウム（Ⅱ）1 g（5.6 mmol）と、助触媒である塩化セリウム（Ⅲ）七水和物 2.1 g（5.6 mmol）を希塩酸（4 M）60 mL に溶解し、顆粒状活性炭 30 g（110 °C、24 h 乾燥）に浸漬した後、ホットプレート上で、水分および HCl を揮散させ、触媒とした。

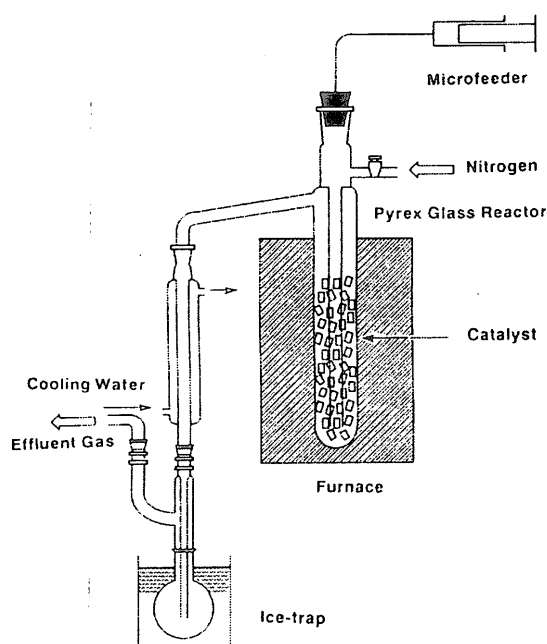


Fig. 1. Reaction apparatus.

2. 4 反応

反応に用いた装置を図 1 に示した。触媒を充填した二重円筒状のピアレックスガラス製の反応管を縦型管状炉に設置し、窒素ガスを 100 mL/min で 30 分通した後、100°C に昇温し 30 分保った。その後、200°C に昇温し、30 分保ったのち、300°C に昇温した。300°C に 1 時間保持したのち、窒素ガスの送入を停止し、原料（*o*-DCB とベンゼンを体積比 1:2 の割合で調製した混合溶液）をマイクロフィダーを用いて毎時 10 mL の速度で、反応管に送り込んだ。反応ガスはリービッヒ冷却器を通した後、氷浴中のトラップで凝縮させて捕集した。捕集は 1 時間毎に行った。反応開始後 1 時間

毎に得られた反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。

2. 5 ガスクロマトグラフィー

得られた反応混合物の組成は、ガスクロマトグラフィーで求めた。ガスクロマトグラフィーは(株)島津製作所のGC-8APF (FID 検出器)を用いて、充填剤には Celite 545 を担体とした PEG-6000 を使用した。Injection および Detector 温度は 220℃、カラム恒温槽は 5℃/min の昇温速度で 50℃から 190℃まで昇温という条件で分析した。

2. 6 抽出

反応後の触媒を *n*-ヘキサンまたはベンゼンを用いて、ソックスレー抽出器で抽出した。抽出後、溶媒を含んだ触媒は減圧下、十分に溶媒を留去した。

2. 7 シミュレーション

o-DCB とベンゼンとのトランス塩素化反応は、平衡反応であるという仮説の基に単純な衝突理論に従った反応モデルでコンピューターシミュレーションを行った。使用言語は BASIC であり、コンピューターは日本電気(株)の PC-98DO+を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 活性炭の前処理効果

担体である活性炭は天然物由来であり、微量の重金属を含むと考えられるので、これらを除くため、活性炭をアルカリ-酸洗浄および煮沸処理した。このような処理を行った活性炭を担体に用いて反応を行った結果を図 2 に示した。縦軸は反応溶液中のクロロベンゼンの組成割合(%)である。生成したクロロベンゼン量は未処理の活性炭とほとんど変わらず、活性炭に含まれる微量金属は触媒活性の低下に殆ど影響を及ぼさないと考えられる。

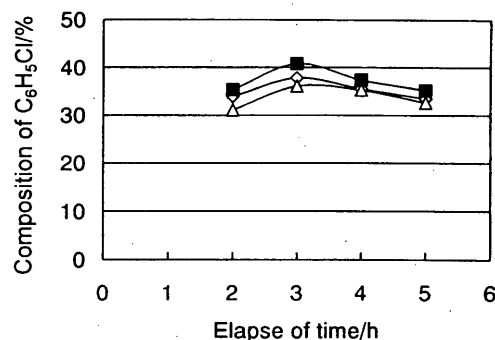


Fig. 2. Durability of catalytic activities on pretreatment of activated charcoal; (◇) none, (■) boiling water, (△) NaOH-HCl.

3. 2 抽出処理による触媒活性の復活効果

活性低下の原因が副生成物の高沸点化合物であることを確認するため、反応後の触媒を有機溶媒で抽出し、触媒に含まれている高沸点化合物を取り除き、再度反応に用いた。ソックスレー抽出器を用いて *n*-ヘキサンで抽出したが、抽出が完全に行われなかったため、ベンゼンを用いて抽出した。抽出処理した触媒を用いて *o*-DCB とベンゼンとのトランス塩素化反応を試みたところ、図 3 に示す通り、活性が回復したことから、触媒活性の低下原因は、副生するビフェニル類やターフェニル類等の高沸点化合物の蓄積であることが裏付けられた。

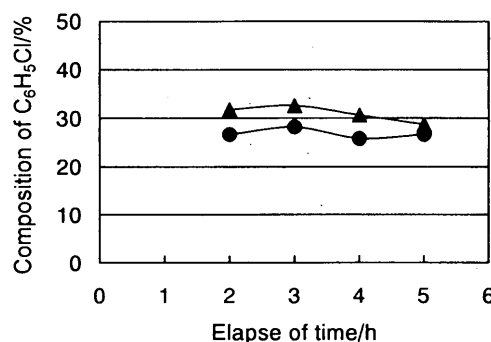


Fig. 3. Regeneration of catalytic activity and extraction of catalyst with benzene; (●) first use, (▲) after extraction.

また、同一の触媒を計 3 回使用した結果を図 4 に示した。1 度目の触媒活性が一番高く、2 回目、3 回目になるに従い触媒活性は低下していくことがわかった。これにより、失活の原因は高沸点化合物(ビフェニル類、ターフェニル類など)の蓄

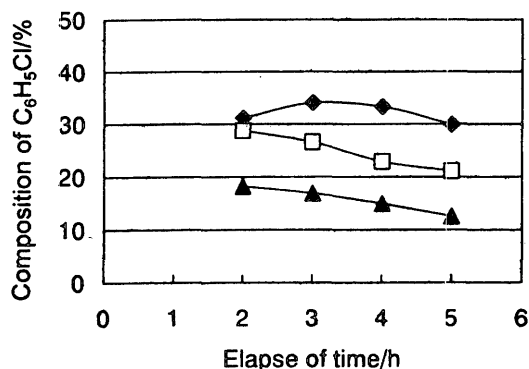


Fig. 4. Catalytic activities and reuse of catalyst; (◆) first use, (□) second use, (▲) third use.

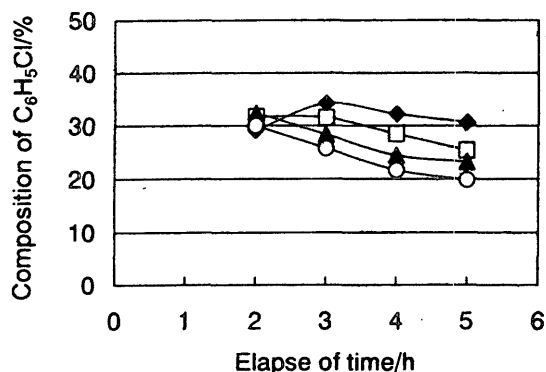


Fig. 5. Catalytic activities and durability under N_2 flow; (◆) 0 mL/min, (□) 20 mL/min, (▲) 42 mL/min, (○) 84 mL/min.

積によることが再確認できた。

高沸点化合物を反応系から除去するため、反応中窒素を毎秒 20 mL, 42 mL, 84 mL とそれぞれ反応管に送り込んだ結果を図 5 に示した。しかし、窒素ガス流量を 20 mL, 42 mL, 84 mL と増やすにつれて、クロロベンゼンの生成量は少なくなった。

これは窒素の送入によって、空間速度が速くなり反応が完全に進まなくなったためと考えられる。また、窒素の送入によって高沸点化合物を反応系から除去できると期待されたが、留出液中にはビフェニル類はあまり認められなかった。このことにより、図 5 に示すように時間経過とともに触媒中に高沸点化合物が蓄積し、クロロベンゼンの生成量が少なくなったと考えられる。

3. 3 塩化パラジウムおよび塩化セリウムの担持量の効果

活性炭に担持する塩化パラジウム ($PdCl_2$) と塩化セリウム ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) の担持量を 1/2, 1/4, 1/8 と減少させて、触媒活性の持続性に及ぼす効果を検討した。図 6 に各担持量におけるクロロベンゼン組成の経時変化を示した。 $PdCl_2$ 1.0 g と $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 2.1 g を担持させた触媒が最も活性が高く、

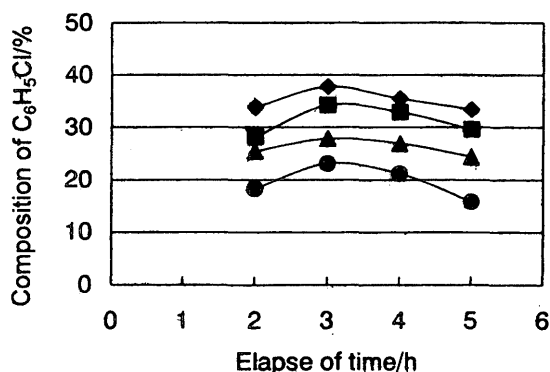


Fig. 6. Effect of amount of $PdCl_2/CeCl_3 \cdot 7H_2O$ supported on the formation of C_6H_5Cl ; (◆) 1.00 g/2.10 g, (■) 0.50 g/1.05 g, (▲) 0.25 g/0.53 g, (●) 0.13 g/0.26 g.

Table 1. Effect of amount of supported metal chlorides on the formation of biphenyls

Elapse of time/h	Composition of biphenyls in products/%							
	$PdCl_2$	1.0 g	$PdCl_2$	0.50 g	$PdCl_2$	0.25 g	$PdCl_2$	0.13 g
	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	2.1 g	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	1.05 g	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	0.53 g	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	0.26 g
1		0.05		0.01		0.01		ND
2		0.11		0.02		0.01		0.01
3		0.14		0.03		0.03		0.03
4		0.17		0.05		0.05		0.03
5		0.22		0.09		0.05		0.02

担持量を少なくするにつれて、触媒活性は低下した。また、いずれの担持量においても、触媒活性は反応時間 3 時間を経過したのち、しだいに低下した。各担持量におけるビフェニル類の生成量を比較したものを表 1 に示した。活性炭 30g に PdCl_2 1g と $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.1g を担持させた触媒の場合、0.1 % ~ 0.2 % のビフェニル類が留出液中に存在したのに対し、担持量を 1/2 にした場合、ビフェニル類の生成量は 0.1 % 以下になった。また、担持量をさらに 1/4, 1/8 とするに従いビフェニル類の生成量も減少した。これらのことより、塩化パラジウムの担持量が多いと、 σ -DCB のクロロベンゼンへの転化率は高いが、副生成物であるビフェニル類やターフェニル類の生成量も多くなることが明らかとなった。

上記の結果より、塩化パラジウムを 0.5g 担持した場合、比較的ビフェニル類の生成を抑制できたことから、塩化パラジウム担持量を 0.5g に固定し、塩化セリウムの担持量を 3.15g, 2.1g, 1.58g, 1.05g, 0.5g, 0.25g と変えて反応を行った。図 7 には塩化セリウムの担持量が 3.15g, 2.1g, 1.05g および 0.25g であるときのクロロベンゼン生成量を示した。塩化セリウムの担持量が 2~3g のとき、最も触媒活性が高く、かつ持続した。

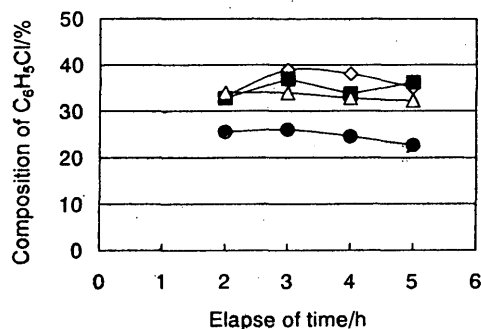


Fig. 7. Effect of amount of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on the formation of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; ($\diamond$) 3.15 g, ($\blacksquare$) 2.10 g, ($\triangle$) 1.05 g, ($\bullet$) 0.25 g.

3. 4 ベンゼンに替わるプロトンドナーの探索

3. 4. 1 1-ヘキセンと σ -DCB との反応

1-ヘキセンと σ -ジクロロベンゼン (σ -DCB) をモル比 2.5:1 に混合して調製した原料溶液を 10 mL/h の速度で反応管へ供給し、300℃でトランス塩素化反応を行った結果を表 2 に示した。反応開

Table 2. Reaction of σ -DCB with 1-hexene at 573 K^{a)}

Elapse of time/h	Composition of products/%				
	1-Hexene	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	σ -DCB	Others
1	56.3	41.5			2.2
2	51.2	39.3	0.2		9.3
3	48.8	33.3	0.9	0.1	16.9
4	50.2	26.1	2.4	1.2	20.1
5	56.8	14.0	4.8	6.6	17.8

a) Molar ratio of 1-hexene/ σ -DCB = 2.5/1.

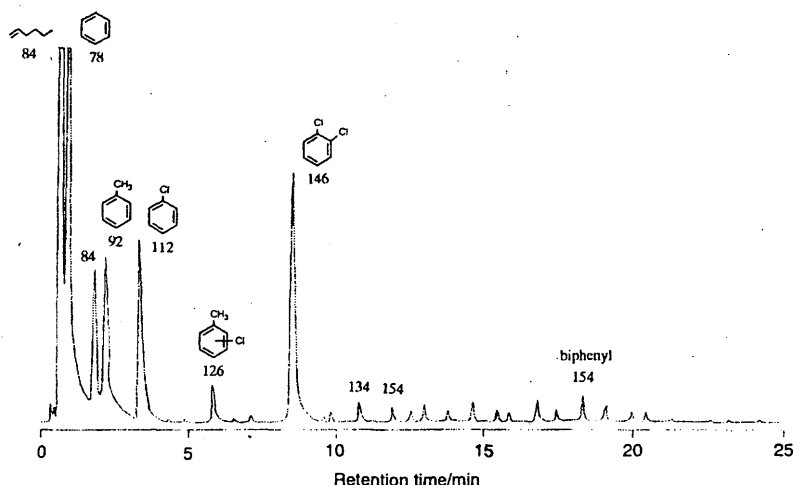


Fig. 8. Gas chromatogram for the condensate of effluent during four and five hours after the start of the reaction of σ -DCB and 1-hexene.

始4時間までは、*o*-DCBは殆ど反応して、ベンゼンに転化したが、5時間では反応率が低下し、未反応*o*-DCBが6.6%残った。図8に反応時間5時間のガスクロマトグラムを示したが、*o*-DCB、ベンゼン以外に多数のピークが認められたため、GC-MSによる分析を行った。マススペクトル(MS)から最初の2つの大きなピークの質量数(*m/e*)は84、78であり、これらのフラグメントピークの解析からそれぞれ1-ヘキセン、ベンゼンと同定した。また、リテンションタイム(Rt)2.2、3.3、5.8および8.5分のピークは、MSからそれぞれトルエン、クロロベンゼン、クロロトルエンおよび原料の*o*-DCBであることがわかった。Rt=1.9分のピークの*m/e*は84であったが、フラグメントから構造は推定できなかった。Rt=10~20分にかけて、量的には少ないが、多数のピークが認められ、これらはMSよりビフェニル類やアルキルベンゼン、脂肪族炭化水素類であると推定できた。しかし、詳しい解析は今後の課題である。

ベンゼンに替わるプロトンドナーとして2-ヘキセンを用いて、*o*-DCBと反応させたところ、1-ヘキセンの場合とほぼ同様の生成物組成となったことから、1-ヘキセンと同様の機構で反応が進行していると考えられるが、反応機構については現在不明である。

3. 4. 2 シクロヘキセンと*o*-DCBとの反応

シクロヘキセンと*o*-DCBを1.5:1に調製した原料溶液を10 mL/hの速度で反応管に供給し、300℃でトランス塩素化反応を行った5時間後の留出液のガスクロマトグラムを図9に示した。原料である*o*-DCBはほぼ完全に反応し、それに対応してベンゼンがリテンションタイム0.9分に現れている。*m/e*=84のピークはマススペクトルからヘキセンと推定した。また、*m/e*=92と106のピークはそれぞれトルエンとキシレンであると考えられ、1-ヘキセンの場合と同様にベンゼンのアルキル化が起きていると推定される。GC-MS分析から、捕集した生成物中には塩素原子を含む化合物が殆ど認められないことから、*o*-DCBの塩素はシクロヘキセンと反応し、塩化水素になったものと考えている。反応生成物の詳細な確認が必要であるが、3・4・1の結果を含めて、シクロヘキセン、1-ヘキセンおよび2-ヘキセンは、プロトンドナーとしてベンゼンより有効である可能性が示唆された。

3. 5 シミュレーション

o-DCBとベンゼンとのトランス塩素化反応は、平衡反応であるという仮定のもとに単純な衝突理論に従った反応モデルでコンピューターシミュレーションを行った。

図10にベンゼンとジクロロベンゼンのモル比が71.7:28.3(体積比2:1)の場合のシミュレーション

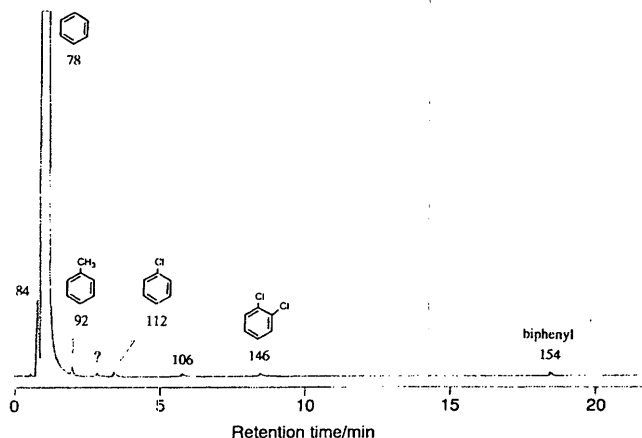


Fig. 9. Gas chromatogram for the condensate of effluent during four and five hours after the start of the reaction of *o*-DCB and cyclohexene.

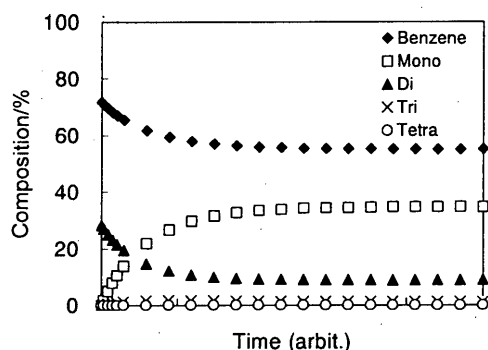


Fig. 10. Simulation of transchlorination of dichlorobenzene between benzene. Molar ratio of dichlorobenzene/benzene=28.3/71.7.

ン結果を示した。反応時間の経過とともに原料であるベンゼンとジクロロベンゼンは減少し、クロロベンゼンは増加していった。トリクロロベンゼンやテトラクロロベンゼンも生成したが、その生成量は1%以下とわずかであった。また、平衡

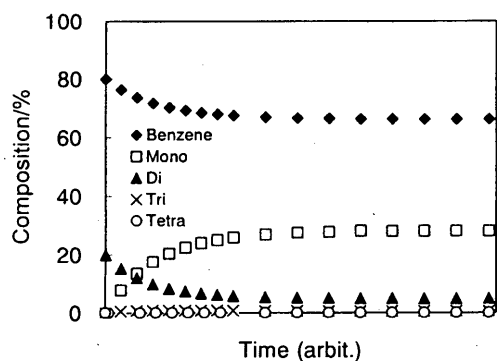


Fig. 11. Simulation of transchlorination of dichlorobenzene between benzene. Molar ratio of dichlorobenzene/benzene=20/80.

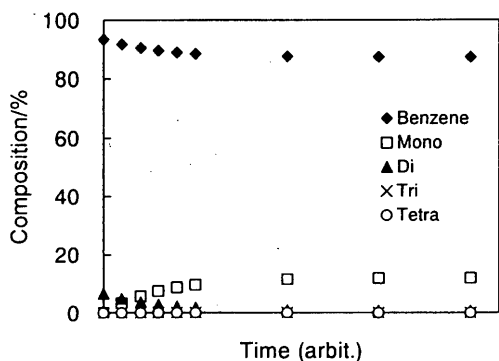


Fig. 12. Simulation of transchlorination of dichlorobenzene between benzene. Molar ratio of dichlorobenzene/benzene=6.6/92.4.

に達したときの反応液中のクロロベンゼン組成は34.7%になった。次にベンゼンとジクロロベンゼンのモル比が80:20および92.4:6.6の結果を図11および12に示した。図10と同様に、原料であるベンゼンとジクロロベンゼンは反応時間の経過とともに減少したが、平衡に達する時間はモル比71.7:28.3の場合に比べ長くなった。このことから、ベンゼン量が多くなるのに従い、平衡到達時間は長くなることが分かる。

表3にシミュレーションから得られた種々のモル比における平衡時の反応液中のクロロベンゼンの組成と収率を示した。ベンゼンの割合が上昇するにつれて、平衡時での反応液中のクロロベンゼンの組成は減少していくが、収率は向上していくことがわかる。3つのモル比(71.7:28.3, 85.2:14.2, 92.4:6.6)における実験結果を表3に併記したが、生成した σ -DCBの組成はシミュレーション結果とほぼ一致した。

Table 3. Composition and yield of chlorobenzene at equilibrium on the transchlorination of DCB between benzene

Molar ratio C_6H_6 :DCB	Simulation		Experimentation
	Composition/%	Yield/%	Composition/%
50:50	40.0	40.0	
66.6:33.3	37.3	55.9	
71.7:28.3	34.7	61.2	34.1 ^{a)}
75:25	32.4	64.8	
80:20	28.2	70.5	
85.2:14.2	22.4	78.4	21.4 ^{a)}
90:10	17.0	84.8	
92.4:6.6	12.0	89.7	10.8 ^{a)}
95:5	9.2	92.4	

a) σ -DCB was employed.

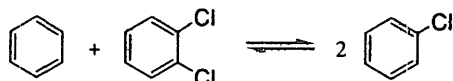
Table 4. Composition and yield of chlorobenzene at equilibrium on the transchlorination of trichlorobenzene between benzene

Molar ratio C_6H_6 :TCB	Simulation		Experimentation
	Composition/%	Yield/%	Composition/%
83.0:16.6	32.5	65.0	29.1 ^{a)}
81.1:18.9	34.8	61.4	

a) 1,2,4-Trichlorobenzene was employed.

また、トリクロロベンゼンの場合のシミュレーション結果と実験結果を表4に比較して示した。ジクロロベンゼンのときと同様に、シミュレーションと実験における反応液中のクロロベンゼン組

成はほぼ一致した。これらのことより、 σ -DCB とベンゼン、またはトリクロロベンゼンとベンゼンとのトランス塩素化反応は平衡反応であることが確認できた。



4. 結論

本研究で、以下のことが明らかとなった。

- (1) 活性炭のアルカリ-酸洗浄および煮沸処理による触媒活性の持続性改善効果は認められなかった。
- (2) 一度使用した触媒をベンゼン抽出処理することにより、触媒活性は元に復帰した。このことより、触媒活性の失活は高沸点化合物の触媒中への蓄積に起因することが裏付けられた。
- (3) 塩化パラジウムの担持量を 0.5 g、塩化セリウムの担持量を 2~3g とすることにより、触媒活性の持続性を改善できた。
- (4) ベンゼンに替わるプロトンドナーとして、シクロヘキセン、1-ヘキセンおよび2-ヘキセンがベンゼンより有効であることが認められた。
- (5) ジクロロベンゼンやトリクロロベンゼンのような芳香族塩化物とベンゼンとのトランス塩素化反応は平衡反応であることがコンピューターシミュレーションにより確認できた。

触媒活性の失活はビフェニル類やターフェニル類のような高沸点化合物の蓄積に起因することが確認できたこと、ベンゼンの代替物質としてシクロヘキセン、1-ヘキセンおよび2-ヘキセンが有効であることが示唆されたことより、高沸点化合物が触媒に蓄積しない形状の反応管を用いる、シ

クロヘキセンによる反応をさらに追及する、高沸点化合物を副生しない活性炭以外の担体や塩化セリウム以外の助触媒を探索するなどが今後の検討課題である。

本研究は、中部電力株式会社、北陸電力株式会社ならびに株式会社荏原製作所の絶大なる援助により行われたものであります。ここに付記して謝意を表します。

5. 文献

- 1) S. Jensen, A. G. Johnels, M. Olsson, and G. Otterlind, *Nature*, **224**, 247 (1969).
- 2) 平岡正勝, *INDUST*, **16**(1), 2 (2001).
- 3) 酒井伸一, 化学と教育, **51** (9), 524 (2003).
- 4) 産業廃棄物処理事業振興財団編, “廃棄物処理法新処理基準に基づくPCB処理技術ガイドブック”, ぎょうせい(2001).
- 5) 産業廃棄物処理事業振興財団ホームページ, <http://www.sanpainet.or.jp/>.
- 6) 環境事業団ホームページ, <http://www.jec.go.jp/>.
- 7) 環境省ホームページ, <http://www.env.go.jp/>.
- 8) 野馬幸生, 化学と教育, **51** (9), 536 (2003).
- 9) K. Shinoda, *Chem. Lett.*, **1987**, 2051.
- 10) K. Shinoda, K. Yasuda, and M. Ohta, *Chem. Lett.*, **1989**, 1265.
- 11) 篠田清徳, 安田賢生, 日化, **1989**, 1999.
- 12) 篠田清徳, 安田賢生, 日化, **1989**, 2006.
- 13) K. Yasuda, K. Shinoda, and T. Nakajima, *Organohalogen Compounds*, **28**, 487 (1996).
- 14) 須賀康友, 峯岸常之, 化学と教育, **43** (12), 812 (1995).

(2003. 11. 21 受理)