

## 1. 研究実施計画

課 題 名：燃焼におけるダイオキシン類の生成・分解機構に関する研究

研究機関名：独立行政法人産業技術総合研究所

任期付研究員氏名：椎名拓海

### ① 意義、目的、必要性

我が国の大気中におけるダイオキシン類の濃度は欧米に比べてかなり高いことが報告されている。さらに、都市ゴミを含む廃棄物焼却によるダイオキシン類の生成と大気中への排出が確認され、人間の健康に与える影響が懸念されている。当研究所は、燃焼に関する研究を行っている数少ない国立研究所として、燃焼によるダイオキシン類生成の抑制に貢献できる現象の解明と技術の開発に取り組む必要がある。

塩素を含んだ廃棄物を焼却するとそのほとんどは塩化水素となるが、微量ではあるがクロロベンゼンやクロロフェノールなどの有機塩素化合物が生成することが知られている。ダイオキシン類はこれら有機塩素化合物の一部である。焼却装置における現在のダイオキシン類排出抑制技術は、実炉での試験結果に基づく経験的なものであり、さらに高度な排出抑制を進めるためには生成機構の解明が不可欠である。ダイオキシン類の生成機構として、ダイオキシン類と比較的近い構造を持つクロロフェノールやクロロベンゼン等の塩素化芳香族から生成する経路や、化学構造的に比較的関連の薄い化合物から生成する DeNovo 合成と名付けられた経路が実験室レベルで提案されているが、生成速度や生成に影響する因子の解明が不十分であり、実際の燃焼条件下でダイオキシン類がどのような経路で生成しているかは依然として明らかとなっていない。本研究の目的は、燃焼におけるダイオキシン類の生成及び分解機構を速度論的に明らかにすることであり、抑制技術の開発に貢献できるものと考えられる。

### ② 研究の概要

#### (1) ダイオキシン類の生成及び分解機構の実験的解明

塩素化多環芳香族の定量分析にはガスクロマトグラフ-質量分析計が用いられてきた。これらの技術はダイオキシン類の定量分析には十分であるものの、反応の最終生成物の分析のみで複雑な化学反応機構を推定することは難しく、中間体であるラジカル種の測定を行い、そのダイオキシン類の生成・分解機構を調べる必要がある。高温における化学反応を追跡する実験装置として衝撃波管や流通反応装置がある。応募者はこれらの実験装置を使い、原子共鳴吸収法 (ARAS) 及びレーザー誘起蛍光法 (LIF) 等の検出法を用いて H

原子およびS原子濃度を時間分解的に測定し、H<sub>2</sub>Sの高温熱分解及び酸化反応およびS原子とO<sub>2</sub>ならびにC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の反応機構を明らかにした経験がある。本研究でも同様の手法を用いて塩素原子および塩化水素濃度を時間分解的に測定する技術を確立する。これらの方法により気相におけるダイオキシン類を含めた有機塩素化合物の生成と分解の反応機構を速度論的に調べる。

## (2) 量子化学計算による塩素化芳香族化合物の反応性の推定

ダイオキシン類を含めて塩素化芳香族は微量でも非常に有毒でその使用が規制されているためか、基礎的データである熱力学的諸量についてもほとんど測定されていない。そこで、燃焼によって生じるダイオキシン類の存在量に関する平衡論的な考察に必要なギブス自由エネルギーの値を量子化学計算によって求める。次に、ダイオキシン類を含めて塩素化芳香族の化学的性質、特に他のラジカル種との反応のエネルギー障壁の大きさ等、実験に対応した理論計算を行い、その反応性を明らかにする。

## ③ 研究目標

### (1) ダイオキシン類の生成及び分解機構の実験的解明

原子共鳴吸収法 (ARAS) 等を用いて微量の塩素原子や塩化水素、塩素化芳香族の時間分解 (マイクロ秒単位) 計測法を確立し、ダイオキシン類の生成機構を明らかとする。

### (2) 量子化学計算による塩素化芳香族化合物の反応性の推定

ダイオキシン類を含めた塩素化芳香族の化学的性質、特に化学反応の特徴を理論化学計算によって調べ、実験データの解析の一助とする。

## 2. 研究成果の概要

### ①研究成果

廃棄物焼却においてダイオキシンが生成する経路としては、ダイオキシンの骨格をなしている塩素化ベンゼンや塩素化フェノールを前駆体として生成する経路と、すすや多環芳香族の炭素骨格から生成する DeNovo 合成と呼ばれる経路の二つが主なものと考えられている。このうち燃焼状態をよくした場合に優位と考えられる前駆体経由の生成経路では、ベンゼン環を含まない燃料の燃焼からでも塩素化ベンゼンや塩素化フェノール等の前駆体が生成しているが、これら前駆体の生成過程における、塩素化の効果についてはよくわかっていない。

炭化水素の水素原子を塩素やフッ素などのハロゲンで置換した場合、元の炭化水素の炭素-水素結合の結合解離エネルギーは変化するが、このハロゲンによる置換基効果は複雑であることが知られている。置換したハロゲン原子がついている炭素原子の炭素-水素結合 ( $\alpha$  位) は結合解離エネルギーが弱くなり、ハロゲン原子がついている炭素原子の隣の炭素の炭素-水素結合 ( $\beta$  位) は結合解離エネルギーが強くなる。このような置換基効果はハロゲン原子の持つ  $\sigma$  電子吸引性と  $\pi$  電子供与性によって説明されるが、ハロゲンのこのような性質がハロゲン化炭化水素の反応性にどのような影響を与えるか検討するため、高温燃焼領域で重要な酸化反応開始過程である、ハロゲン化炭化水素と酸素原子との反応を、高温反応測定に優れた衝撃波管-レーザー光分解・原子共鳴吸収分光法を用い、およそ700度から1100度の温度領域で測定した。

測定によると、置換により明らかに結合解離エネルギーが弱くなっている  $\alpha$  位の炭素-水素結合をもつ分子との反応でも反応速度の増加や活性化エネルギーの低下は見られず、実験に用いたすべての分子で反応速度の低下や活性化エネルギーの増加が見られた。

このことは酸素原子による炭化水素の水素引き抜きの反応の遷移状態の構造を考えることにより説明できる。ハロゲン置換による  $\alpha$  位の炭素-水素結合の結合解離エネルギーの低下は、水素引き抜き後のラジカルの電子不足を、ハロゲン原子の非共有電子対からの  $\pi$  電子供与によって補うことによりラジカルが安定化することで得られているが、酸素原子による水素引き抜きの遷移状態では、ハロゲン原子の非共有電

子対からの $\pi$ 電子供与に適した $sp^2$ 混成軌道が形成されておらず、遷移状態のエネルギー低下、つまり反応の活性化エネルギー低下が起こっていないと考えられる。

この研究結果によると塩素化炭化水素では炭素-水素結合の結合解離エネルギーと水素引き抜き反応の活性化エネルギーの間には、炭化水素の場合に見られるような直線関係は成り立っていない。したがって塩素化炭化水素の反応速度や反応の活性化エネルギーの予想には結合解離エネルギーの検討では不十分であり、遷移状態のエネルギーを検討する必要がある。

また、塩素化により水素引き抜き反応の反応速度が低下することから、燃焼ガス内での塩素化炭化水素やそのラジカルの寿命が長くなることが予想される。この酸化されにくく長寿命の化学種はベンゼン環や多環芳香族と反応してすす生成に寄与する可能性がある。

## ②波及効果、発展方向、改善点等

塩素化炭化水素は炭化水素の骨格や塩素置換の位置、数によって非常にたくさんの種類が存在するため、燃焼ガス中に存在するすべての塩素化炭化水素に対して、様々な反応の遷移状態のエネルギーを高精度に計算することは困難である。そこである程度の実験事実をもとに反応速度や活性化エネルギーを推定する手段が必要だと考えられ、今後さらに多くの分子について反応速度が測定されることと、対応した遷移状態のエネルギーが高精度で求められることが必要である。

またこの研究においては酸素原子がどの水素原子を引き抜いているのか、引き抜き反応にサイト選択性があるのかどうかは確かめられておらず、これは反応性の情報としても生成物に関する情報としても、今後の重要な課題である。

さらに、これら気相の塩素化炭化水素の関与する反応機構と、すすや多環芳香族の反応機構からダイオキシン生成の機構が解明されることが期待される。