

2002

計算化学による PCB の Pd 金属触媒を用いた無害化処理の

反応機構解析

○大竹邦信、伊藤鋺一

東京電力(株) 技術開発研究所 (〒230-8510 神奈川県横浜市鶴見区江ヶ崎町 4-1)

[緒言] 当社は、PCB (ポリ塩化ビフェニル) が ppmオーダーで混入した変圧器の絶縁油 (鉱油) ならびに純粋な PCB を無害化処理する方法を開発した。無害化処理法は、イソプロピルアルコール(IPA)で処理液を希釈し、Pd 金属触媒を用いて、PCB を無害なビフェニルに化学変化させる処理法である。その全反応機構とその反応機構で問題となる溶媒 PCB クラスターの特徴を計算化学により解析したので報告する。

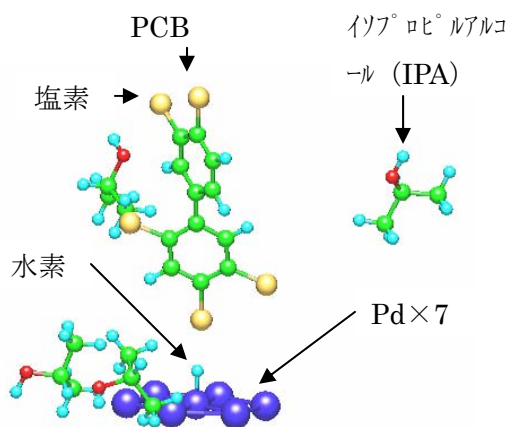


図 1. 反応解析計算モデル(B3LYP/LANL2DZ)

表 1. 各反応ステップと活性化エネルギー
Ea(kcal/mol, B3LYP/LANL2DZ)

| | Ea | 反応機構 |
|---|-------|------------------|
| ① | 23.13 | IPA の Pd への H 供出 |
| ② | 7.01 | IPA・の Pd への H 供出 |
| ③ | 26.68 | HCl と PCB・の生成 |
| ④ | 19.61 | Pd から HCl の離脱 |
| ⑤ | 0 | PCB・ + H・ → PCB |
| ⑥ | 2.50 | Pd から PCB の離脱 |

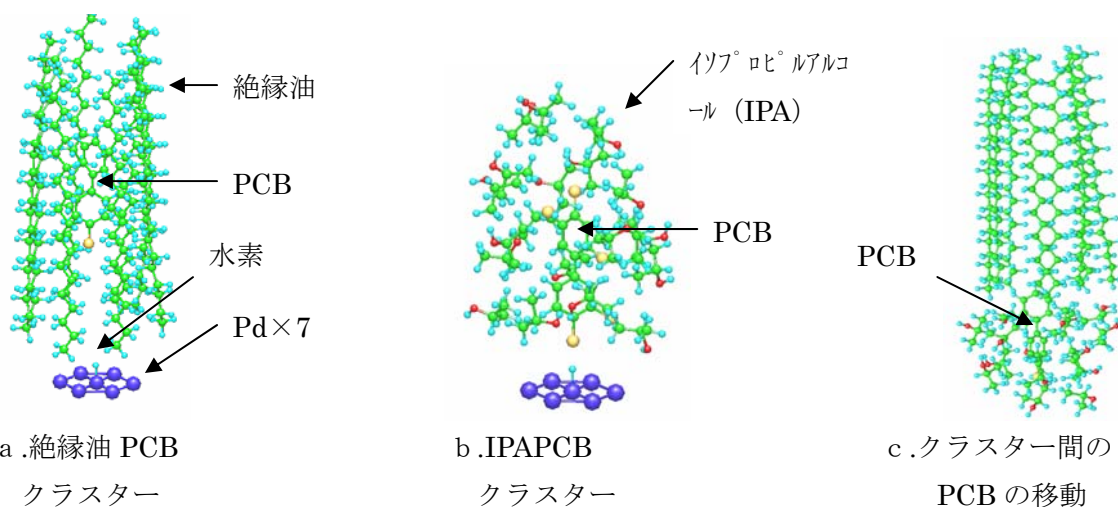


図 2. 溶媒 PCB クラスターを考慮した計算モデル (MOPAC、PM3法)

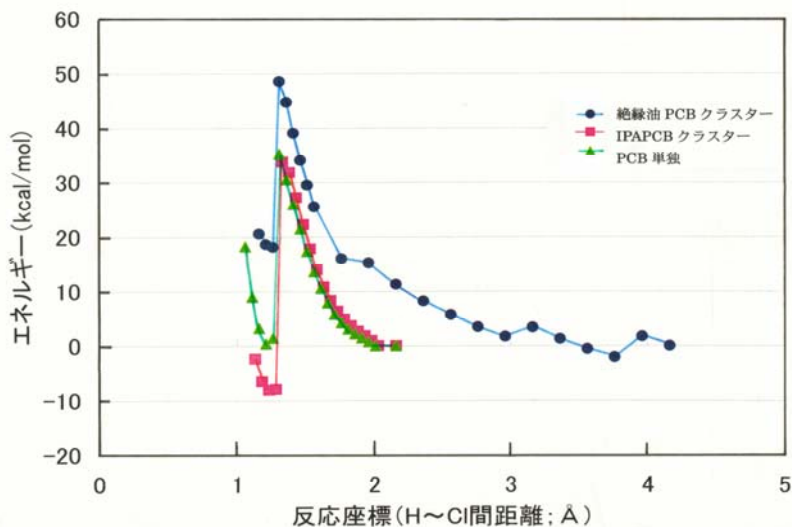


図 3. 律速段階③ステップの各計算モデルでの反応ポテンシャル曲線 (MOPAC、PM3)

[方法] 図 1. 及び図 2. のような反応機構を解析できる適切な計算モデルを作成し、反応に直接関与する 2 原子間距離 (反応座標) を変化させ、そのポテンシャルエネルギー曲線を算出する。その曲線から反応開始時とエネルギーの最も高い遷移状態とのエネルギー差である活性化エネルギーを求め、この活性化エネルギーが最小で、かつポテンシャルエネルギー曲線ならびに分子構造変化が妥当な反応経路をその反応機構とした。この方法により、次の内容を検討した。

- (1) Pd 金属触媒を用いた PCB 無害化処理法の全反応機構解析 (Gaussian03、B3LYP/LANL2DZ)。
- (2) 処理溶液中の絶縁油 PCB クラスタならびにイソプロピルアルコール PCB クラスタの安定性評価 (MOPAC、PM3)。
- (3) 律速段階の反応機構を溶媒 PCB クラスタ計算モデルで解析 (MOPAC、PM3)。

[結果] 無害化処理の全反応機構解析の結果は、表 1. にまとめた。律速段階の反応を溶媒 PCB クラスタ計算モデルから求めたポテンシャルエネルギー曲線は、図 3. にまとめた。

- (1) 無害化処理反応の反応機構は、6 ステップで、6 ステップを終えることにより PCB の塩素原子の数を 1 つ低下させ、その繰り返しにより PCB を無害なビフェニルに変化させることを解明した。
- (2) 律速段階は、③ステップで、活性化エネルギーは 26.7kcal/mol。ただし、実験結果より逆算した約 22kcal/mol よりも高い値となった。
- (3) 安定性を分子間結合エネルギーより比較したところ、イソプロピルアルコール PCB クラスタは、絶縁油 PCB クラスタよりも安定であることが判明した。
- (4) 律速段階の各溶媒 PCB クラスタでの活性化エネルギーは、IPAPCB クラスタと PCB 単独とはほぼ等しく、絶縁油 PCB クラスタよりも約 15kcal/mol 低い。絶縁油中の微量 PCB は、IPAPCB クラスタの形で無害化処理反応を受ける。