

学位論文題名

固体触媒を用いた水中硝酸イオン除去

学位論文内容の要旨

最近、地下水の硝酸イオン (NO_3^-) 汚染が世界中で顕在化しており、除去技術の開発が切望されている。 NO_3^- は、乳幼児のメトヘモグロビン血症を引き起こしたり、発ガン性物質であるニトロソアミンが生成するなど人体に有害であることが指摘されている。 NO_3^- の従来の処理法として微生物による生物処理法や吸着除去法などがあるが、処理コストが高いことや二次処理が必要であることなどの課題がある。それに対し、固体触媒を用いる除去法は安全性、経済性および操作性などで有利であり、新しい方法として注目されている。この方法は、1989年ドイツの Vorlop らが $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ を用いて実現し、注目を集めた。その後、地下水を飲料に用いるケースが多い欧州のグループを中心に精力的に研究が行われてきたが、いまだ活性や N_2 選択性が十分とは言えず、また反応経路や触媒活性種なども不明であるなどの問題を残している。本研究では、(I)飲料水浄化を目的とする低濃度硝酸の高選択的除去、および(II)工業廃水浄化を目的とする高濃度硝酸の高速除去を目指した。

高活性、高窒素選択性を持つ触媒として見出した活性炭(AC)担持 5 wt%Pd-0.6 wt%Cu 触媒を用い、反応経路を推察するために、接触時間と生成物の選択性の関係を調べた。その結果、 NO_3^- は NO_2^- を中間生成物として逐次的に N_2 、 NH_3 に還元されることが分かった。また、pH の低い条件では N_2O が検出され、 N_2O の水素化による N_2 生成の経路もとることが明らかになった。 NO_3^- は Pd-Cu 合金上でのみ反応するが、 NO_2^- 反応は Pd 単独でも進行する。 NO_3^- と NO_2^- の反応サイトが異なることが考えられ、それぞれの反応の特徴を知るために速度式を求めたところ、 NO_3^- 還元反応の反応次数は、 NO_3^- 濃度、 H_2 分圧に対してともに 0.2 次、 NO_2^- 還元では、 NO_2^- 濃度に対して 0.8 次、 H_2 分圧に対して 0.3 次であった。これらの反応次数の大きさと吸着測定の結果から、 NO_3^- は数の少ない Pd-Cu サイトに強く、 NO_2^- は Pd サイトに弱く吸着して還元が進行すると推測した。また、 H_2 分圧に対する反応次数が小さいことから、 H_2 は触媒表面で速やかに解離吸着することが示唆された。Pd-Cu/AC では、反応条件が選択性に大きな影響を与え、低濃度の NO_3^- を用いると N_2 選択性が低下したが、 H_2 分圧を下げると、 N_2 選択性が大きく向上した。このことから、この触媒は低濃度 NO_3^- (40 ppm) を、経済的にも有利である低圧 H_2 (0.1 atm)を用いることにより、約 80%の高い N_2 選択性で除去できることが明らかになった。しかも低濃度 NO_3^- 、低圧 H_2 であっても、反応速度を大きく落とすことなく除去でき、飲用水処理への適用の可能性が示された。ただし、飲用水処理に用いるにはより高い窒素選択性が必要となる。また、いまだ活性は不十分であり、特に高濃度 NO_3^- の処理には適用が難しい課題がある。さらに、Pd を含むことで触媒コストが高くなるということもあり、次のステップとして、新たな触媒の探索を安価な卑金属を中心に行った。

活性向上には金属の高表面積が鍵であると考え、微粒子金属に着目した。Fe、Co、Ni、Cu 微粒子と比較したところ、Ni が NO_3^- 還元反応に単独で高い活性を示すことが明らかになった。しかし、Ni を単独で用いた場合、触媒体積に対する NO_3^- 溶液の流通体積が大きい条件では反応開始直後から転化率が徐々に低下し、Ni の酸化や表面積の減少による失活が起こることがわかった。そこで、種々の卑金属を微量添加し定常活性の向上を試みた。その結果、微量の Zr を添加することにより、活性が大きく向上することが明らかになった。 NO_3^- 還元反応前後の触媒表面の酸化還元状態を XPS で観察すると、Zr の Ni への添加により、反応中の Ni の酸化が抑制されていることが分かった。また、 N_2 吸着測定により Zr の添加は表面積・細孔容積の減少を抑制する効果を持つことが明らかになった。Zr 担持量は活性に強く影響を与え、0.5 wt%で極大となる挙動を示した。活性な金属 Ni サイト数は限られており、またその活性サイト付近に選択的に Zr 種が付着するために、0.5 wt%とごく微量の添加で極大の活

性を示したと考えた。0.5 wt%Zr-Ni は、同条件で測定した Pd-Cu 触媒の倍以上の転化率を示し、貴金属を含まない組み合わせで NO_3^- を効率よく分解する触媒を、初めて見出した。

更なる活性の向上を目的に、微粒子 Ni に微量の貴金属を添加して NO_3^- 還元反応を行った。種々の貴金属を Ni に対して 1 wt% 添加して比較したところ、Pt を添加したときに最大活性を示した。Pt-Ni では、1 wt% で最大活性となる担持量依存性を示し、その活性は、同条件で測定した液空間速度 (LHSV) 依存の高転化率 (80%) 領域での比較で 5 wt%Pd-0.6 wt%Cu/AC の 50 倍以上、微粒子 Ni の 6.5 倍と極めて高いことが分かった。Pt 単独では活性を示さないことから、活性サイトは Ni であり、Pt と Ni の複合化によって活性が向上したことは明らかである。XPS 測定により、 NO_3^- 反応後でも Pt-Ni 上では Ni が金属状態で存在することが明らかになった。Pt 上で解離吸着した水素が、NiO の還元を促進し、反応中も活性点である金属 Ni 数が多く保たれることによって、活性が向上したと推測した。1 wt%Pt-Ni を用いて速度論的な検討を行った。 NO_3^- 還元では NO_3^- 濃度、 H_2 分圧に対してそれぞれ 0.7 次、0.8 次の反応次数であり、 NO_2^- 還元では NO_2^- 濃度に 0.1 次、 H_2 分圧に 0.7 次で依存した。得られた数値は、Pd-Cu/AC とは大きく異なる結果であり、反応物の吸着状態に違いがあると考えられる。1 wt%Pt-Ni では、Ni サイトに NO_3^- は弱く、 NO_2^- は強く吸着すると推測される。また、水素圧に対する次数が大きいことは、Ni 上では Pd-Cu の場合とは対照的に、水素の分圧によって触媒表面に解離吸着する水素量が大きく変化することを示唆している。選択性は、Pt 添加量や H_2 分圧、反応温度によって変化することなく、 NH_3 生成が主であり、 NO_2^- の生成がわずかであった。Pt-Ni は高濃度 NO_3^- を従来にない高速で除去できることから、実用化されている NH_3 処理と組み合わせることによって工業排水等の処理に適用できる可能性が示された。

本研究で行った速度論的な検討や、反応条件が活性・選択性に与える影響に関する知見は、各触媒に最適な反応条件を見出す重要な指針となる。また、微粒子 Ni をベースとした安価な触媒で効率よく NO_3^- を除去できることが明らかとなり、実用化を視野に入れた触媒開発において、新たな可能性を示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 嶋 津 克 明

副 査 助 教 授 下 川 部 雅 英 (北 大 大 学 院 工 学 研 究 科)

副 査 助 教 授 叶 深

学 位 論 文 題 名

固体触媒を用いた水中硝酸イオン除去

地下水の硝酸イオン汚染が世界中で顕在化しており、その除去技術の開発が切望されている。本研究は安全性、経済性および操作性などで有利と考えられる新規な固体触媒を用いる除去法によって飲料水浄化を目的とする低濃度硝酸の高選択的除去および工業廃水浄化を目的とする高濃度硝酸の高速除去を目指している。まず活性炭(AC)担持 Pd-Cu 触媒を用い、この触媒が低濃度 NO_3^- を、低圧 H_2 を用いることにより、約 80 % の高い N_2 選択性で効率よく除去でき、飲用水処理の可能性が示された。また、活性サイトとして Pd-Cu は NO_3^- の還元が、また Pd 面が逐次生成物 NO_2^- の還元作用していることを示した。

次に、安価な卑金属をベースとする触媒を探索し、微粒子 Ni が単独で NO_3^- 還元活性を示すことを初めて見出している。微量 (0.5 wt%) の Zr を添加すると、大幅な活性向上が得られ、貴金属を含まない組み合わせで NO_3^- を効率よく除去できる触媒を初めて開発している。さらに、微粒子 Ni への微量 (1 wt%) の Pt 添加により、Pd-Cu/AC の 50 倍以上という従来にない高活性を得た。1 wt% Pt-Ni は高濃度 NO_3^- を高速で除去することができ、工業廃水処理への適用の可能性が示された。活性サイトは Ni であり、Pt の添加により NiO の還元が促進されたことが、高活性化の原因と推定した。

以上、本研究では硝酸イオンの触媒的還元除去を可能にする固体触媒の開発を示したものである。審査員一同は、これらの成果が触媒を用いた NO_3^- 除去システムの構築につながるものと高く評価した。また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士 (地球環境科学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。