

学 位 論 文 題 名

硝酸汚染地下水浄化のための
Cu-Pd /ゼオライトの触媒機能

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、また、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、副生する NH_3 の低減 (WHO 規制値 0.5 ppm) において十分とは言えない。本研究では、副生成物 NH_3 を低減しつつ NO_3^- を還元除去できる新規ゼオライト触媒の探索をし、その触媒の活性サイトについて考察を行なった。

最適な担体や調製法を決定するため、ゼオライト種は β ゼオライト (Zeolyst; $\text{SA800 m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、Tosoh; $795 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、SCJ; $586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、The PQ corp.; $362 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、モルデナイト (Tosoh; $519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、Y (CCIC; $898 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、ZSM-5 (Tosoh; $510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を用い、カチオン型 (Na 、 NH_4)、イオン交換順序 ($\text{Pd} \rightarrow \text{Cu}$ 、 $\text{Cu} \rightarrow \text{Pd}$ 、 $\text{Pd}+\text{Cu}$) 等の各種条件で調製した触媒の硝酸還元反応の活性と選択性に及ぼす影響を検討した結果、同時交換法 ($\text{Cu}+\text{Pd}$) で調製した $\text{Cu-Pd/NH}_4\text{-}\beta$ ゼオライト (Zeolyst) 触媒が、 NH_3 生成量は最も低かった。さらに、その触媒の Cu/Pd 比と担持量の活性と選択性に対する影響を検討した結果、 $\text{Cu/Pd} = 2$ 、担持量がイオン交換量の 48% ($1.2 \text{ wt}\% \text{ Cu}-1.0 \text{ wt}\% \text{ Pd}$) のとき NH_3 生成量が極小となり、 NH_3 の生成量は 11 ppm (333 K 、 200 ppm NO_3^- 、 H_2 and CO_2 $1.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) だった。次に、地下水の温度は 298 K 以下であるため、その触媒の低温での影響を検討した。反応温度を低下することで、 N_2O が主に生成したが、 NH_3 の生成量は大きく減少し、3 ppm (278 K) まで低減できた。この成果を WHO の規制値 NH_3 0.5 ppm (NO_3^- 50 ppm, NO_2^- 0.1 ppm) と比較すると、 NH_3 の生成を 0.6 ppm (278 K , 100 ppm NO_3^- , Conv. 50%) まで低減することができ、課題であった NH_3 規制値はほぼクリアできた。また、 N_2O は温室効果ガスの一つであるため排出されないことが望まれるため、反応後の気相に新たな触媒 Pd/AC を設置した。その結果、 N_2O は全て無害な N_2 に還元することができた。

硝酸還元反応 (333 K , 200 ppm NO_3^- , 24 h , H_2 and CO_2 $1.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) 後の $\text{Cu-Pd}/\beta$ ゼオライトを XRD、EDX、SEM、STEM で分析した結果、5 nm 程度の Cu-Pd 合金粒子がゼオライトの外表面に形成することが分かった。外表面に合金粒子が生成したが、細孔内 Cu , Pd イオンの硝酸還元反応の活性に対する影響は否定できないため、この触媒の活性サイトの検討を行なった。外表面合金粒子の成長過程と活性の経時変化との関連や、ゼオライト細孔径 (0.7 nm) より大きな分子サイズ (1.5 nm) を持つ溶剤 ($\text{Et}_4\text{N-Br/acetonitrile}$) によって外表面合金粒子のみを選択的に溶解する処理を行い触媒活性との関連を検討した結果、粒子の生成に伴って活性は増加し、また、粒子の溶出量に従って活性は低下したことから、外表面に存在する合金粒子が反応活性サイトとして支配的であることを明らかにした。さらに、外表面粒子の生成過程についての検討を行なった。硝酸還元反応前後の表面の Cu 、 Pd 原子濃度を XPS によって解析した結果、反応後には表面金属濃度は大きく増加していた。そ

して、イオン交換率がほぼ 100%の触媒を用いて硝酸還元反応を行い、その反応後の触媒の溶解処理を行なった結果、比表面積値と外表面積値から考えられる外表面に存在するイオン量以上の金属量が検出された。これらのことから、細孔内は Cu、Pd イオンのリザーバーとして機能し、これらイオンが外表面に移動して合金粒子を形成することを明らかにした。

以上、本研究は、Cu-Pd/ β ゼオライト触媒が硝酸イオンを高選択的に還元無害化できること、さらに、ゼオライト外表面に形成された合金微粒子上で反応が進行することを示したもので、新規である。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	嶋 津 克 明
副 査	教 授	奥 原 敏 夫
副 査	教 授	中 村 博
副 査	教 授	古 月 文 志
副 査	教 授	増 田 隆 夫
副 査	助教授	神 谷 裕 一

学 位 論 文 題 名

硝酸汚染地下水浄化のための Cu-Pd / ゼオライトの触媒機能

硝酸イオン (NO_3^-) による地下水汚染が顕在化している。固体触媒法による NO_3^- 還元が有望視されているが、 NH_3 の副生が大きな問題である。本研究では、究極的には NH_3 を副生しない NO_3^- 還元浄化触媒の開発を目的としている。そのために、イオン交換体のゼオライトを担体とする Cu-Pd / ゼオライト触媒の探索とその触媒上での活性サイトの解明を行った。

ゼオライトの種類およびカチオン型ならびに触媒調製条件を系統的に調べた結果、 NH_4 型 β ゼオライトから出発し、Cu、Pd の同時イオン交換で調製した 1.2wt%Cu-1.0wt%Pd/ β ゼオライト触媒が、最も NH_3 生成が少ない優れた触媒特性を有することを見出した。さらに、反応温度依存性を調べたところ、低温で反応を行うほど NH_3 の生成が抑制されることが分かった。最適触媒および最適反応条件下で、 NH_3 の生成を 0.6 ppm にまで抑制することに成功した (100 ppm NO_3^- 、50%-conversion, 278 K)。この値は、WHO の規制値 (NH_3 濃度 0.5 ppm) に切迫するものである。この条件で生成した N_2O は、反応器気相出口に設置した Pd/活性炭触媒による、反応残留水素により完全に N_2 へと転換できた。

硝酸還元反応後のゼオライト外表面には、5 nm 程度の微粒子の生成が確認された。また、種々の物理化学的手法により、この微粒子が Cu-Pd 合金からなっていることが分かった。外表面粒子の生成量と触媒活性の時間変化測定ならびに外表面微粒子溶解実験により、ゼオライト外表面の Cu-Pd 微粒子が硝酸還元反応の活性サイトであることを明らかにした。さらに、この微粒子は、ゼオライト細孔内に存在した Cu イオン、Pd イオンが還元された後、細孔外表面へと移動し Cu-Pd 合金微粒子を形成すること突き止めた。

以上、本研究は、Cu-Pd/ β ゼオライト触媒が水中 NO_3^- を N_2 へと高選択的に還元無害

化できることを示したものである。また、ゼオライト外表面に存在する Cu-Pd 合金微粒子が本反応の活性サイトであることを明らかにした。審査員一同は、これらの成果を高く評価するとともに、研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、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。