

# 高濃度硝酸含有廃水の固体触媒による一段浄化

物質環境科学専攻 物質機能化学講座

博士課程1年 坂本 啓典 (指導教官: 奥原 敏夫)

有害硝酸イオンを無害化する新技術開発において、Pd-Cu 超微粒合金クラスター触媒が新しい可能性を示した。この触媒は興味深い事に中間生成物である亜硝酸イオンを主生成物とする。亜硝酸イオン処理触媒と組み合わせることで、より清浄な廃水が得られるようになるだろう。

水浄化・硝酸還元触媒・金属クラスターコロイド

## 1. 緒言

廃水中の  $\text{NO}_3^-$  処理は、地下水を水源とする飲用水への汚染による乳幼児のメトヘモグロビン血症などを防ぐ上で重要であるが、廃水の規模は膨大で、成分 (C/N 比など) の偏りもあり、微生物を用いる現行の生物処理法には限界がある。そのため、廃水の質を問わず高速に無害化除去できる新技術の構築が強く望まれているが、固体触媒法はそれらを満たしうる注目された新技術の一つである。

本研究では、 $\text{NO}_3^-$  を 5000 ppm から 10 ppm に低減し、かつ  $\text{NO}_2^-$  と  $\text{NH}_3$  の生成をそれぞれ 0.1、0.5 ppm に抑える固体触媒の開発を目的としている。この要求の達成にもっとも近いのは Pd-Cu 系の触媒であり、金属塩を活性炭 AC に担持し水素還元して得られる Pd-Cu/AC で検討した結果、金属の溶出無しに 70% の  $\text{N}_2$  選択性を示し  $\text{NO}_3^-$  を完全に分解したが、この選択性はまだまだ不十分である。

さらなる性能向上を目的とした反応メカニズムの検討を速度論と吸着から行った結果は、Pd-Cu 合金が  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  を行い、Pd が  $\text{NO}_2^-$  以降の還元を行うことを示唆するものだった。しかし  $\text{NO}_2^-$  で反応が止まる合金触媒は興味深いことにほとんど無い。これは合金化されていない Pd による  $\text{NO}_2^-$  の還元を指し示すものである。

純粋な合金触媒を作ることはいこれらのメカニズムの証明を行い、新規触媒開発の道を開く上で重要である。そこで合金のモデル物質である Pd-Cu 超微粒合金クラスターで  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{NO}_2^-$  の還元を検討した。

## 2. 実験

CuPd コロイド超微粒合金 ( $[\text{Cu}_x\text{Pd}_y]_n$ ) を戸嶋らの報告[1]を基に調製した。これは、ジオキサンに溶かした酢酸パラジウムと硫酸銅およびポリビニルピロリドン (PVP) をグリコールに溶解し、NaOH で pH を調整後、198 °C で窒素気流下、還流して得られる約 2 nm のコロイドである。これを活性炭粉末 (AC 1155 m<sup>2</sup>/g) に Incipient Wetness 法で担持し固体触媒とした。200 ppm  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NaNO}_3$ )、148 ppm  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{NaNO}_2$ ) の水素還元反応は流通式反応装置を用い、60 °C で行った。生成物の分析は、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  は TCD ガスクロで、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_3$  は FIA で分析した。

## 3. 結果と考察

図 1 に Pd-Cu (Cu/Pd = 2) クラスター/AC 触媒の  $\text{NO}_3^-$  還元の接触時間依存性を示す。接触時間の増加で  $\text{NO}_3^-$  の転化率はほぼ 100% に達した。選択性はこの接触時間の領域ではほぼ一定で、約 80% の  $\text{NO}_2^-$  を生成して反応が終了した。

表 1 に Pd-Cu クラスター/AC の金属組成を変えた時の  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  還元特性をまとめた。Pd のみのクラスターを除き、すべての組成で  $\text{NO}_3^-$  還元活性を示し、生成物の約 80% は  $\text{NO}_2^-$  であった。 $\text{NO}_2^-$  還元活性はどのクラスターでも低かった。これをグラフに示したものが図 2 であり、クラスター上にある全

金属あたりの Pd のモル%における NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>還元速度をまとめた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>還元速度にはピークがあり、Cu と Pd の比が 1 の時、最大活性を示した。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>還元活性は低くほぼ一定で、Cu と Pd の比が 1 の時、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>還元速度は NO<sub>2</sub><sup>-</sup>還元速度の 14 倍に達した。

典型的な含浸法 (AC に PdCl<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を担持し水素還元) [2] で調製した Pd-Cu/AC は表 1 に示したように NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および NO<sub>2</sub><sup>-</sup>にも活性で、主に N<sub>2</sub> を与え、Pd/AC は NO<sub>3</sub><sup>-</sup>には不活性、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の還元のみ活性であり、Cu 単独ではいずれにも不活性である。ところが、今回示された Pd-Cu クラスタ-AC は、Pd/AC と対照的に NO<sub>3</sub><sup>-</sup>には高活性であるが、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>にはほとんど不活性である。

このような典型的な Pd-Cu/AC と Pd-Cu クラスタ-AC の間にある反応性の違いは、次のように説明できる。すなわち、典型的な Pd-Cu/AC には NO<sub>3</sub><sup>-</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>に関する Pd-Cu サイトと NO<sub>2</sub><sup>-</sup>還元に関わる Pd サイトの両方が存在するため NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>両方に活性であるが、Pd-Cu クラスタ-AC は均一な Pd-Cu 合金のみで構成されているため NO<sub>2</sub><sup>-</sup>には不活性であると言うものである。実際に SEM で両触媒を観察すると、典型的な Pd-Cu/AC では大きな金属粒子を確認した。これは EDX から Pd 粒子と判明した。Cu はまばらにマッピングされていた。このことは、この粒子上に Pd のみの部分が存在することを示唆している。また Pd-Cu クラスタ-AC には、このような巨大な粒子はなく、小さな粒子だった。これらの SEM の結果は、この説明を支持するものである。

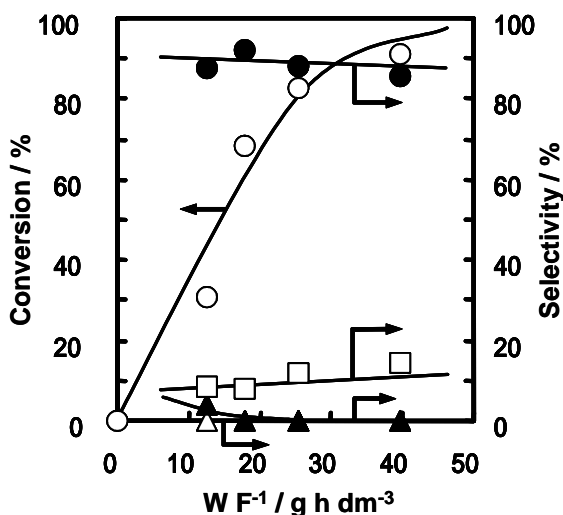


図 1. Pd-Cu (Cu/Pd = 2) クラスタ-AC の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>還元の接触時間依存性。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (○), N<sub>2</sub> (●), N<sub>2</sub>O (□), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (△), NH<sub>3</sub> (▲)。

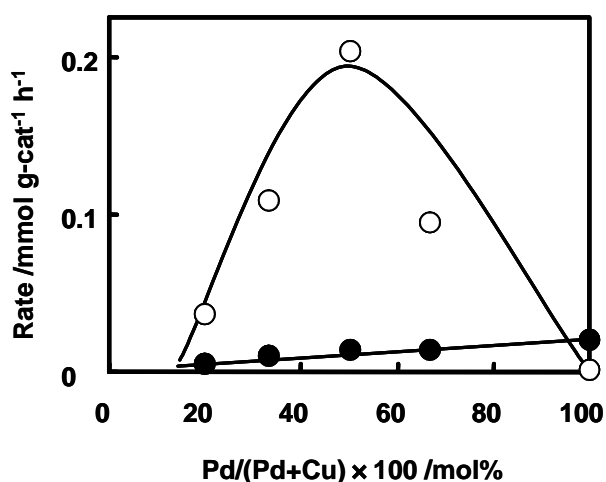


図 2. Pd-Cu クラスタ-AC の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (○) と NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (●) 還元速度

表 1. 活性炭担持 Pd-Cu 合金クラスタ-の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>還元特性

全金属担持量 / wt%	金属組成 (バルク)	転化率 <sup>a</sup> / %	選択性 / % <sup>a, b</sup>			反応速度 <sup>c</sup>		R(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/R(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) <sup>d</sup>
			N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
0.17	Cu <sub>4</sub> Pd	36.6	0	86.4	13.6	0.036	0.005	7.4
0.18	Cu <sub>2</sub> Pd	92.0	0	85.1	14.9	0.109	0.010	10.4
0.19	CuPd	90.9	4.4	82.9	12.8	0.203	0.014	14.0
0.21	CuPd <sub>2</sub>	69.9	10.4	70.0	19.6	0.094	0.014	6.7
0.25	Pd	-	-	-	-	0.001	0.021	0.0
<hr/>								
5.0 wt% Pd-0.6 wt% Cu/AC <sup>e</sup>		99.5	76.7	2.8	20.4	1.56	1.16	1.3
5.0 wt% Pd/AC <sup>e</sup>		2.7	15.9	12.7	71.4	0.003	0.69	0.0
3.0 wt% Cu/AC <sup>e</sup>		2.2	16.4	74.6	9.0	0.003	0.007	0.4

<sup>a</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 200 ppm (NaNO<sub>3</sub>) 10-60 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 1 atm 98 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, 触媒 0.05-1 g, 反応温度 60 °C. <sup>b</sup>N 原子基準,

<sup>c</sup>mmol g-cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. <sup>d</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の反応速度の比. <sup>e</sup>PdCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を活性炭に担持し水素還元した触媒 [2].

Pd-Cu クラスター/AC が  $\text{NO}_3^-$  を選択的に  $\text{NO}_2^-$  に還元することは、実用的にも非常に興味深い。  $\text{NH}_3$  処理において、微生物は酸素による直接的な酸化より  $\text{NO}_2^-$  による嫌気的な酸化分解を好むし[4]、栗田工業株式会社は Pt/TiO<sub>2</sub> による  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  反応を実用化している。これらへの  $\text{NO}_2^-$  供給面で、Pd-Cu クラスター/AC は有利な触媒である。また、 $\text{NO}_2^-$  は Pd などのモノメタル系で容易に還元でき、生成物の選択性制御も Pd-Cu などのようなバイメタル系より容易で、 $\text{NH}_3$  生成も少なく抑えることができる。これを利用して、まず  $\text{NO}_3^-$  を Pd-Cu クラスター/AC で  $\text{NO}_2^-$  にし、この  $\text{NO}_2^-$  を Pd 触媒で選択的に  $\text{N}_2$  にする 2 段階処理法の構築が可能である。今回の Pd-Cu クラスター/AC は、まだ  $\text{NH}_3$  を若干生成するという問題点があるが、このように廃水中の  $\text{NO}_3^-$  除去において、Pd-Cu クラスター/AC が重要な役割を担うことは間違いないだろう。

さらに付け加えるなら、この Pd-Cu クラスター/AC はこのような廃水処理における触媒のコストを低減できる可能性を持っている。表 1 の反応速度は触媒あたりで示しており、数値的にはどのクラスターも典型的な Pd-Cu/AC より小さい。しかし、これを Pd 金属あたりに換算すると、典型的な Pd-Cu/AC の  $\text{NO}_3^-$  還元速度は  $31.2 \text{ mmol g-Pd}^{-1} \text{ h}^{-1}$  であるが、Pd-Cu (Cu/Pd = 1) クラスター/AC では  $169.5 \text{ mmol g-Pd}^{-1} \text{ h}^{-1}$  と 5 倍の活性が得られている。すなわち、高価な貴金属である Pd の使用を少なくすることができる。

ただし Pd-Cu クラスター/AC には問題点が存在する。Pd-Cu クラスターには高分子有機化合物である PVP が多く含まれている。これは金属粒子の結合を抑え、微粒子コロイドを与えるのには有効であるが、AC にクラスター液を担持する際に液の AC への吸収を阻害する。そのため、クラスター担持量には限界があり、今回の担持量の 2 倍くらいが限界である。言い換えると、クラスター担持量増加による触媒あたりの活性の向上は、不可能である。また反応中  $\text{NH}_3$  生成が若干見られるという問題点もある。これらの解決が今後の課題となるが、とりあえず、生成物選択性については反応条件の変更を検討する必要がある。今まで触れて来なかったが、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  の還元では、反応で OH<sup>-</sup> が生じ、液の pH は上昇する。この OH<sup>-</sup> が  $\text{NH}_3$  生成を促進する要因の一つであり、これを  $\text{CO}_2$  で中和する方法がある。この  $\text{CO}_2$  導入時の Pd-Cu クラスター/AC による  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  の還元特性の調査と、PVP を使わないクラスターの調製法の調査を検討することが重要だろう。

#### 4. 成果

Pd-Cu クラスター/AC を使った  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  の還元によって以下のような成果を得た。

1. この触媒が  $\text{NO}_3^-$  還元で  $\text{NO}_2^-$  を与える、希な触媒であることを明らかにした。
2.  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$  は Pd-Cu 上で、 $\text{NO}_2^-$  は主に Pd 上で進行するモデルを実証した。
3.  $\text{NO}_3^-$  を Pd-Cu クラスター/AC で  $\text{NO}_2^-$  に、 $\text{NO}_2^-$  を Pd 触媒で還元する 2 段階処理法の可能性を示した。
4. 高価な貴金属の使用を抑える触媒系を見出した。

#### 5. 参考文献

- [1] N. Toshima, Y. Wang, Chem. Lett. (1993) 1611.
- [2] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, J. Catal. 207 (2002) 37.
- [3] U. Prusse, K.-D. Vorlop, J. Mol. Catal. A: Chem. 173 (2001) 313.
- [4] M. SM. Jetten, M. Wagner, J. Fuerst, M. van Loosdrecht, G. Kuenen, M. Strous, Current Opinion in Biotechnology, 12 (2001) 283.

#### 6. 論文と学会発表リスト

- Kinetic and adsorption studies on hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu

supported on active carbon, Ikkou Mikami, Yoshinori Sakamoto, Yusuke Yoshinaga, and Toshio Okuhara, Appl. Catal. B: Environmental 44 (2003) 79.

- 金属間化合物触媒による硝酸汚染水の浄化, 坂本啓典, 三上一行, 吉永佑介, 奥原敏夫, 第 90 回触媒討論会討論会 A 浜松 2002 年 4C03.
- 合金触媒による水中硝酸イオンの水素還元除去, 三上一行, 坂本啓典, 吉永佑介, 奥原敏夫, 第 91 回触媒討論会討論会 B 横浜 2003 年 1B01.
- Pd-Cu 合金クラスター触媒による硝酸汚染水の浄化, 坂本啓典, 中田耕, 奥原敏夫, 第 92 回触媒討論会討論会 A 徳島 2003 年 3I22.