高濃度硝酸含有廃水の固体触媒による浄化

（物質環境科学専攻　物質機能化学講座）RA：坂本啓典　指導教官：奥原敏夫

1. 緒言　近年、重要な水資源の地下水が、硝酸イオン（NO_3^-）によって汚染されている。汚染源は主に農地への窒素肥料の過剰な施肥と未処理な家畜し尿であり、世界的な食料増産の流れの中で、今後、NO_3^-汚染のさらなる拡大が予想される。現在、生物処理法や吸着処理法による NO_3^-汚染水の浄化が、検討されているが、生物処理法は処理速度が遅く、細かな制御が必要であり、吸着除去法は高濃度 NO_3^-の二次処理が必要と言う問題がある。固体触媒法を使って NO_3^-を窒素へと還元除去する方法は、高速かつ簡便に NO_3^-を還元無害化できる新しい技術として注目されている。この反応には Cu-Pd 合金などのバイメタル触媒が有効であり、NO_3^-は亜硝酸イオン（NO_2^-）と亜酸化窒素（N_2O）を経由して窒素（N_2）へと還元される事が報告されている。固体触媒法の問題は、N_2 の他に、水質的に望ましくないアンモニア（NH_3）が副生する事である。そこで、本研究では、低 NH_3 副生での水中 NO_3^-還元無害化のための固体触媒法の実現を目的として、構造が明確な Cu-Pd クラスターを触媒とした NO_3^-還元を検討し、その触媒作用を明らかにした。

2. 実験　2 種類の Cu-Pd クラスターを調製した。ポリビニルピロリドン（PVP）で安定化したクラスター（$[Cu_n\text{-}Pd]_{PVP}$、n は Cu/Pd のモル比）は、戸嶋らの報告（N. Toshima and Y. Wang, Chem. Lett., 1993, 1611.）をもとに調製した。クエン酸ナトリウム（SC）で安定化したクラスター（$[Cu_n\text{-}Pd]_{SC}$）は、特許（Y. Ishihara and T. Hirai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2004-57954 (2004) to Catalysis & Chemical Ind. Co., Ltd..）をもとに調製した。水に分散させたコロイド状の Cu-Pd クラスターを活性炭（AC、Wako、1155 $m^2\ g^{-1}$）に担持し、乾燥後，NO_3^-または NO_2^-還元反応に用いた。

通常法による Cu-Pd/AC 触媒、および Pd/AC 触媒は，$PdCl_2$ と $Cu(NO_3)_2$ から逐次含浸法で調製し、水素（H_2）還元処理後、NO_3^-還元反応に用いた。Pd/β-zeolite は、NH_4^+-β-zeolite（Zeolyst、Si/Al = 12.5、800 $m^2\ g^{-1}$）と $PdCl_2$ からイオン交換法で調製し、乾燥後、NO_2^-還元反応に用いた。

反応は気液常圧流通式反応装置を用い、288～333 K、100～200 ppm NO_3^-溶液（$NaNO_3$ より調製）または 74 ppm NO_2^-溶液（$NaNO_2$ より調製）、H_2 流速 84 $cm^3\ h^{-1}$ の条件で行った。pH を調整するために、H_2 に二酸化炭素（CO_2）を導入した。出口液中の NO_3^-、NO_2^-、NH_3 は FIA により、気相 N_2、N_2O は GC により定量した。

3. 結果と考察　PVP または SC を安定剤として Cu-Pd クラスターを調製し AC に担持する事で、約 4 nm の金属粒子を担体上に保持する事ができた。また触媒解析により Cu-Pd クラスター/AC は、均質な Cu-Pd バイメタル粒子で構成されている事が分かった（Figure 1）。この触媒は、NO_3^-還元で中間生成物の NO_2^-が高選択的に生成する特異な触媒作用を発揮し（Table 1）、この事は NO_3^-から NO_2^-への活性点が Cu-Pd バイメタルサイトである事を示した。一方、通常の含浸法で調製した Cu-Pd/AC による NO_3^-還元では、Cu-Pd クラスター/AC と異なり、低い NO_2^-選択性を示す事が分かった（Table 1）。触媒解析により通常の含浸法で調製した Cu-Pd/AC には Cu-Pd バイメタル粒子の他に、Pd 粒子の存在も示された事から（Figure 1）、Pd による NO_2^-の還元が示唆された。Cu-Pd クラスター/AC 調製時に使用する安定剤の種類や、Cu-Pd の比、及びクラスター担持量による触媒特性への検討から、どの調製条件においても Cu-Pd クラスターの特性である高い NO_2^-選択性を示す事を明らかにした。特に、SC 安定化 Cu-Pd クラスターが優れた NO_3^-還元活性を与えたので、以後 SC 安定化 Cu-Pd クラスターを中心に触媒作用の解明を行った。

Table 1　Hydrogenation of nitrate with H_2[a]

Catalyst		pH[b]	Reaction rate[c]	Conversion / %	Selectivity[d]/ %				WF^{-1}[e]
					N_2	N_2O	NO_2^-	NH_3	(liq)
Cluster	0.18 wt% $[Cu_2\text{-}Pd]_{PVP}/AC$[f]	10.5	0.11	82.4	0	0	88.2	11.8	25.3
Conventional	0.18 wt% $Cu_2\text{-}Pd/AC$[g]	10.5	0.03	39.8	19.0	0	61.9	19.1	25.2

[a]Reaction conditions: Reactant NO_3^-, 200 ppm ($NaNO_3$ 3.22 mmol dm^{-3}); H_2 3.5 mmol h^{-1}; Reaction temperature, 333 K.　[b]pH at outlet of the reactor.　[c]mmol h^{-1} g-cat^{-1}.　[d]On the basis of N atom.　[e]g h dm^{-3}.　[f]Prepared with Cu-Pd bimetallic cluster.　[g]Prepared by a conventional impregnation using aqueous $Cu(NO_3)_2$ and $PdCl_2$.

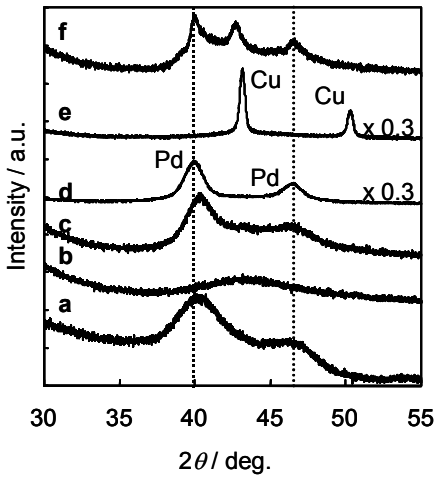

Figure 1. XRD patterns of colloidal Cu-Pd cluster dispersed in water and supported on AC, conventional Pd/AC, Cu/AC, and Cu-Pd/AC. (a) colloidal $[Cu_{0.63}\text{-}Pd]_{SC}$ dispersed in water, (b) AC, (c) 2.0 wt% $[Cu_{0.63}\text{-}Pd]_{SC}$/AC after H_2 treatment at 333 K for 23 h, (d) 5.0 wt% Pd/AC, (e) 3.0 wt% Cu/AC, and (f) conventional 2.0 wt% $Cu_{0.63}$-Pd/AC.

Cu-Pd クラスター触媒による NO_3^- 還元で NO_2^- を与える特性を詳しく検討するため、NO_2^- 還元特性を調べた。Cu-Pd クラスター触媒による NO_2^- 還元は、アルカリ条件では進行しなかったが、中性条件で速やかに還元され、N_2 と亜酸化窒素（N_2O）を与えた。これらの結果から、反応特性への水酸化物イオン（OH^-）の関与を推測し、NO_3^-、NO_2^- 還元を広い pH で系統的に検討した。速度論から NO_3^- 還元速度はどの pH でも低い NO_3^- 濃度依存性を示すが、NO_2^- 還元速度はアルカリ条件で高い NO_2^- 濃度依存性を示す事が分かった。NO_3^-、NO_2^- 還元速度への濃度依存性の違いから、活性点への NO_3^- 吸着は OH^- によって阻害されず、NO_2^- 吸着は OH^- によって阻害される事が示唆された。以上より Cu-Pd クラスター触媒の NO_3^- 還元で NO_2^- を与える特性は、NO_3^-、NO_2^- および OH^- の競争吸着から、NO_3^- は活性点に吸着し還元され、生成した NO_2^- は吸着せず還元されないために現れると理解できた。これを利用し、強アルカリ性において NO_3^- 還元を行う事で、より高選択的に NO_2^- を得る事ができた。

次に、明らかになった Cu-Pd クラスターの触媒作用の、NO_3^- の還元無害化への適応を検討した。アルカリ条件での NO_3^- 還元で NO_2^- を生成し、中性条件での NO_2^- 還元で N_2 と N_2O を生成する事に注目し、NO_3^- を還元する前段（アルカリ条件）と、NO_2^- を還元する後段（中性条件）を組み合わせた、二段法の構築を試みた（Figure 2）。NO_3^- 転化率と生成物選択性の経時変化の検討から、前段で NO_3^- が NO_2^- と一部 NH_3 に還元され、後段で NO_2^- が完全に還元されて N_2、N_2O 及び NH_3 になる事が確認でき、実際に二段法で NO_3^- を還元できる事が分かった。また、後段における NH_3 選択性は、NO_3^- を一段で還元した場合の NH_3 選択性より低く、二段法が優れた NO_3^- 還元法である事が明らかになった。さらに NH_3 副生を抑えるために、前段でも NH_3 が生成している事に注目し、前段での NO_3^- 転化率を下げて NH_3 選択性を低くしたところ、後段での NH_3 選択性はむしろ高くなる事が分かった。Cu-Pd クラスター触媒は中性条件でも NO_3^- 還元活性がある事から、前段で未反応の NO_3^- が後段で還元され NH_3 選択性が上がったと推測した。そこで、NO_2^- 還元活性はあるが、NO_3^- 還元活性が無い触媒が後段に有効であると考え、Pd 触媒に注目し触媒探索を行った。その結果として Pd/β-ゼオライトが NO_2^- 還元で優れた選択性を示す事が明らかになった。また Pd/β-ゼオライトは、NO_3^- 混合系における NO_2^- 還元で、NO_3^- 還元活性を示さず優れた選択性を維持した事から、この触媒では NO_3^- との相互作用がほとんど無い事が分かった。そこで、Pd/β-ゼオライトを後段に用いて二段法還元を行ったところ、推測通り前段での NO_3^- 転化率を下げると後段での NH_3 選択性が低くなり、NH_3 副生を飲料水目標値の 0.5 ppm 以下に迫る 0.6 ppm に抑える事ができた。これにより、飲料水処理に Cu-Pd クラスター触媒を適応できる可能性が示された。

Table 2. Two-stage hydrogenation of nitrate with H_2[a]

Entry	Stage	Catalyst	pH[b]	Conversion /%	Selectivity[c]/%				
					N_2	N_2O	NO_2^-	NH_3	(NH_3 ppm)
1	First	0.87 wt% $[Cu_2\text{-}Pd]_{SC}$/AC	10.5	95.1	0	0	93.6	6.4	(1.7)
2	Second	0.87 wt% $[Cu_2\text{-}Pd]_{SC}$/AC	6.5	100	24.7	65.9	0	9.4	(2.6)
3	First	0.87 wt% $[Cu_2\text{-}Pd]_{SC}$/AC	10.5	64.4	0	0	96.7	3.3	(0.6)
4	Second	0.87 wt% $[Cu_2\text{-}Pd]_{SC}$/AC	6.5	99.8	20.0	65.5	0	14.5	(4.0)
5	Second	1.0 wt% Pd/β-zeolite	6.5	63.5	70.7	25.1	0	4.2	(0.7)
6	Second[d]	1.0 wt% Pd/β-zeolite	6.5	64.5	54.9	41.9	0	3.2	(0.6)
7	Second'[d,e]	1.0 wt% Pd/β-zeolite	6.5	64.5	96.8	0	0	3.2	(0.6)

[a]Reaction conditions: NO_3^- 100 ppm ($NaNO_3$ 1.61 mmol dm^{-3}); H_2 or CO_2, 3.5 mmol h^{-1}; Catalyst, 0.13 g (First), 0.25 g (Second); Reaction temperature, 298 K. [b]pH at outlet of the reactor. To adjust pH to 6.5, CO_2 (3.5 mmol h^{-1}) was fed to the H_2 flow. [c]On the basis of N atom. [d]Reaction temperature, 288 K. [e]With 5.0 wt% Pd/AC in the gas phase.

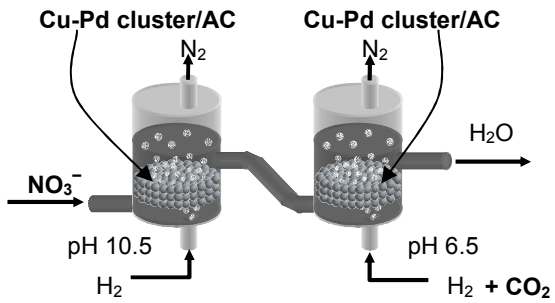

Figure 2. Proposed two-stage process using Cu-Pd cluster/AC for removal of nitrate in water.

4. 結論　本研究では、Cu-Pd バイメタル粒子で構成された Cu-Pd クラスター触媒を調製し、NO_3^-を NO_2^-選択的に還元する触媒を開拓した。また、NO_3^-還元反応における NO_3^-から NO_2^-へのステップに関する重要な知見を得る事ができた。さらに、この触媒特性を利用した二段法を用いる事により、NO_3^-汚染水浄化法の実用化のペースをさらに速める事ができると期待される。

5. 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.

・Cu-Pd bimetallic cluster/AC as a novel catalyst for the reduction of nitrate to nitrite, Yoshinori Sakamoto, Kou Nakata, Yuichi Kamiya, and Toshio Okuhara, Chem. Lett. 33 (2004) 908.

・A two-stage catalytic process with Cu-Pd cluster/active carbon and Pd/β-zeolite for removal of nitrate in water, Yoshinori Sakamoto, Kyosuke Nakamura, Rie Kushibiki, Yuichi Kamiya, and Toshio Okuhara, Chem. Lett. 34 (2005) 1510.

・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.

・Cu-Pd ナノクラスター/AC 触媒による選択的硝酸還元, 坂本啓典, 中田耕, 神谷裕一, 奥原敏夫, 日本化学会北海道支部 2004 年夏季研究発表会 苫小牧 2004 年 D07.

・Cu-Pd ナノクラスター/AC 触媒による水中硝酸イオンの特異的な還元挙動, 坂本啓典, 神谷裕一, 奥原敏夫, 第 94 回触媒討論会討論会 A 仙台 2004 年 4H01.

・Cu-Pd ナノクラスター触媒による亜硝酸汚染水の選択的還元, 櫛引里絵, 坂本啓典, 神谷裕一, 奥原敏夫, 日本化学会北海道支部 2005 年冬季研究発表会 札幌 2005 年 1A18.

・AC 担持 Cu-Pd 合金クラスター触媒による水中硝酸イオンの還元無害化, 坂本啓典, 櫛引里絵, 神谷裕一, 奥原敏夫, 第 39 回日本水環境学会年会 千葉 2005 年 3C111.

・Cu-Pd ナノクラスターを触媒にした硝酸イオンの二段法除去, 櫛引里絵, 坂本啓典, 神谷裕一, 奥原敏夫, 第 96 回触媒討論会討論会 A 熊本 2005 年 3G08.

・Specific hydrogenation of nitrate over Cu-Pd bimetallic cluster/active carbon, Yoshinori Sakamoto, Yuichi Kamiya, Rie Kushibiki, Toshio Okuhara, Pacifichem 2005 Congress ホノルル 2005 年 510 (Session 544).

・Cu-Pd クラスター/AC を触媒とする水中硝酸イオンの二段法除去, 坂本啓典, 中村享介, 櫛引里絵, 神谷裕一, 奥原敏夫, 第 97 回触媒討論会討論会 B 東京 2006 年 2A07.