

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12223

研究課題名（和文）触媒促進水熱酸化による難分解性汚染物質処理技術の高度化と学理の追求

研究課題名（英文）Upgrading and Search for Scientific Principles of Treatment Technology of Refractory Pollutants by Catalytic Hydrothermal Oxidation

研究代表者

米谷 紀嗣 (Kometani, Noritsugu)

大阪公立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80295683

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：4d遷移金属の単元素触媒およびCuと各4d遷移金属を組み合わせた2元触媒を合成し、難分解性汚染物質である3,4-ジクロロフェノールと1,4-ジオキサンの水熱酸化分解（反応条件：200℃、10MPa）に対する分解促進効果を評価した。単元素触媒ではCu以外の遷移金属に顕著な触媒活性は確認されなかった。一方、二元触媒ではCu-Ni、Cu-Mo、およびCu-Rh触媒が、Cu単元素触媒よりも高い触媒作用をもつことが分かった。反応前後における触媒のキャラクタリゼーションの結果から、Cu還元種の割合が触媒作用と関係しており、特にCuとMoおよびRhとの間での電子移動が起こった可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイオキシンなどの難分解性有機汚染物質による地下水、河川、土壌の汚染が深刻な社会問題となっており、これらの汚染物質を安全かつ低コストで処理する技術に対するニーズが高まっている。本研究の成果は難分解性汚染物質の処理技術に対する新規シーズを提供するものであり、従来技術に比べて反応装置の簡素化、処理時の省エネルギー化を実現し、先行技術が抱える問題点を解決できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Single element catalysts of 4d transition metals and binary catalysts combining Cu and each 4d transition metal were synthesized, and the decomposition promotion effect on the hydrothermal oxidative decomposition of 3,4-dichlorophenol and 1,4-dioxane (reaction Conditions: 200 °C, 10 MPa) have been evaluated. No significant catalytic activity was observed for transition metals other than Cu in single-element catalysts. On the other hand, it was found that Cu-Ni, Cu-Mo, and Cu-Rh catalysts have higher catalytic activity than single-element Cu catalysts. Catalyst characterization results before and after reaction suggested that the proportion of Cu reducing species was related to catalytic activity, and that electron transfer, especially between Cu and Mo and Rh, may have occurred.

研究分野：反応工学、触媒化学

キーワード：水熱酸化 触媒 Cu 4d遷移金属 1,4-ジオキサン 3,4-ジクロロフェノール 汚染水処理

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、ダイオキシンなどの難分解性有機汚染物質による地下水、河川、土壌の汚染が深刻な社会問題となっており、これらの汚染物質を安全かつ低コストで処理する技術に対するニーズが高まっている。『水熱酸化法』は臨界点付近の高温高压水を反応場として汚染物質を酸化分解する技術である。閉鎖系で分解が進行するので安全性が高く、2 次的な環境汚染のリスクも小さい。しかし、高温高压条件が必要なため高強度かつ高耐腐食性の反応装置を用いなければならず、コスト面に欠点があった。そのため、触媒を用いて分解を促進し、反応条件を緩和する試みが行われてきたが、現在のところ実用的なレベルには至っていない。

研究代表者らは、水熱酸化法をベースに独自の Cu 触媒を用い、処理に必要な反応温度・圧力を大幅に緩和することに成功した (N. Kometani, Y. Sumiyoshi, Chem. Lett. 2013, 42, 804-806.他)。さらに、分解促進の要因は触媒中の Cu イオンによるフェントン型反応が水熱環境下で劇的に加速され、強い酸化力をもつ・OH ラジカルが系中に多量に生成したためであることを突き止めた。一方、一般的なフェントン触媒である Fe 系材料の触媒作用は、水熱環境下で大きく低下することから、水熱環境における触媒の何らかの変化(表面状態、金属酸化数、水など)が触媒作用に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属触媒の水熱酸化に対する触媒作用を決定する因子を解明することを第 1 の目的とする。しかし、臨界点付近の高温高压水中における遷移金属触媒の状態変化に関する研究例はほとんど報告されておらず、現在でも未開拓領域である。この目的を達成するため、周期表 3~12 族の遷移金属触媒について系統的に触媒作用の評価を行い、各触媒の表面状態、金属の酸化数、結晶構造変化との相関性を調査する。以上で取得したデータをもとに、水熱環境下における遷移金属の触媒作用に関する未知の学理を追求する。

次に、2 種類の遷移金属元素からなる二元系触媒に焦点を当て、その触媒作用を解明することを第 2 の目的とする。特に、高い触媒作用を示す Cu と同一周期の Sc~Zn を Cu と組み合わせ、含浸法、共沈法、光蒸着法など種々の合成法によりゼオライトやアルミナなどの担体に固定した二元系触媒を合成して、水熱酸化に対する触媒作用を評価するとともに、電子顕微鏡、粉末 X 線回折法、X 線光電子分光法、BET 比表面積測定、XAFS などの分析手法を駆使して触媒のキャラクタリゼーションを行い、二元系触媒が有するヘテロ構造、格子欠陥、元素間相互作用と触媒作用の関係性について明らかにする。

3. 研究の方法

触媒は、湿式含浸法により、触媒担体である活性アルミナもしくはチタニアに遷移金属化合物を担持させて合成した。単元素触媒の合成では、各遷移金属化合物 (CuCl、NiCl₂、YCl₃·6H₂O、ZrCl₄、MoCl₅、RuCl₃、RhCl₃·3H₂O、PdCl₂·2NaCl·3H₂O、および AgNO₃) と触媒担体を蒸留水に加え、室温で 24 時間静置した。60°C で真空乾燥を行った後、電気炉で空气中 500°C 条件下で 1.5 時間焼成した。なお、各単元素触媒は、触媒担体に対する仕込みの遷移金属の質量比が Cu=3.2 wt%、Ni=2.9 wt%、Y=4.4 wt%、Zr=4.6 wt%、Mo=4.8 wt%、Ru=5.0 wt%、Rh=5.1 wt%、Pd=5.3 wt%、Ag=5.4 wt% となるように調製した。各二元触媒は、対応する金属塩化物の物質質量比が 1:1 となるように含浸法で活性アルミナに担持させて合成した。その仕込み担持量は、Cu(3.2)=3.2 wt%、Cu(6.4)=6.4 wt%、Cu-Ni=3.2/2.9 wt%、Cu-Mo=3.2/4.8 wt%、Cu-Rh=3.2/5.1 wt% とした。合成した触媒に対して、X 線光電子分光法 (XPS)、窒素吸着法、透過型電子顕微鏡法 (TEM) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) によりキャラクタリゼーションを行った。

図 1 に本研究で使用した流通式水熱酸化反応装置の概略図を示す。この装置を用いて 3,4-ジクロロフェノール (DCP、100 ppm) または 1,4-ジオキサン (DO、1.00 mM) の水熱酸化分解を行った。酸化剤には H₂O₂ を用い、濃度は DCP 分解の場合 12.0 mM、DCP 分解では 14.8 mM とした。各触媒 0.40 g を充填した反応器にポンプで反応溶液を流通させ、200°C - 10 MPa の条件下で、滞留時間 2.2 min として分解反応を行った。反応後に冷却された溶液を 1 時間ごとに回収し、

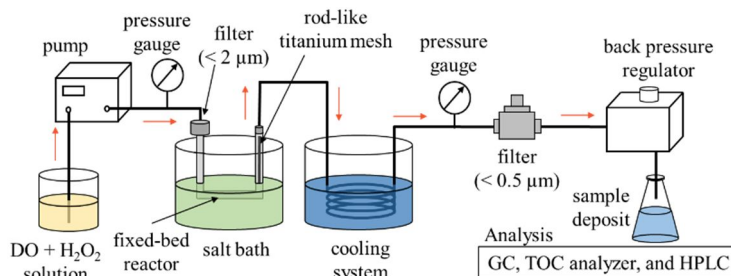


図 1 流通式水熱酸化反応装置の概略図

全有機炭素 (TOC) 計で TOC 除去率、高速液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーでそれぞれ DCP 分解率と DO 分解率を算出した。分解反応使用後の触媒に対してもキャラクタリゼーションを行った。

4. 研究成果

アルミナ担持単元素触媒を用いて DCP を 200 - 10 MPa 条件下で水熱酸化分解したときの DCP 分解率と TOC 除去率を図 2 (6 時間後) に示す。図 2 ではそれぞれ 2 回の測定値の平均を示している。最も高い DCP 分解率と TOC 除去率を示したのは Cu 単元素触媒であった。15 s という短時間で無触媒に比べて高い DCP 分解率と TOC 除去率を示したことから、同温度圧力条件での Cu 系触媒の有効性が改めて確認された。一方で、DCP 分解率は約 100% から約 80%、TOC 除去率は約 55% から約 20% と時間経過とともに低下した。また、Cu 単一触媒以外の触媒を使用したときの DCP 分解率と TOC 除去率は、0 ~ 10% 程度で、触媒担体であるアルミナのみの場合と比較して 5 ポイント未満の差となった。したがって、Cu 以外の遷移金属に顕著な触媒活性は確認されなかった。

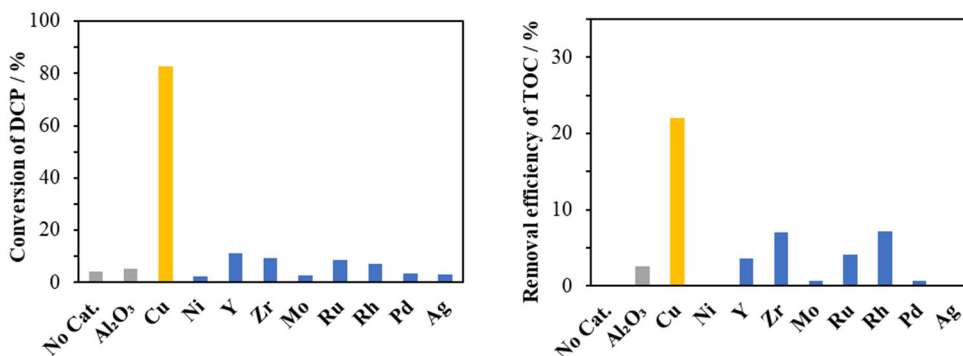


図 2 アルミナ担持単元素触媒を用いた触媒促進水熱酸化により DCP を分解したときの DCP 分解率 (左図) と TOC 除去率 (右図)

次に、図 3 に各二元触媒を用いて DO を水熱酸化分解したときの TOC 除去率を示す。その結果、Cu(6.4)、Cu-Ni、Cu-Mo、および Cu-Rh 触媒は Cu(3.2)触媒よりも高い TOC 除去率を示し、より高活性な触媒であることが分かった。

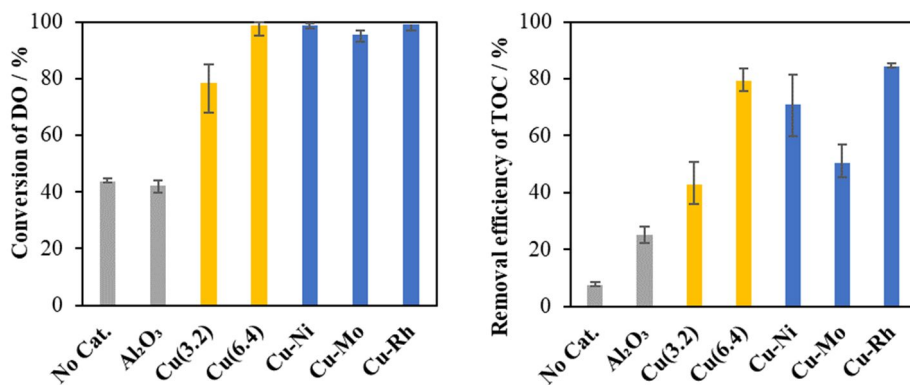


図 3 Cu 単元素触媒とアルミナ担持二元触媒触媒 (Cu-M, M = Ni, Mo, Rh) を用いた触媒促進水熱酸化により DO を分解したときの平均 DO 分解率 (左図) と平均 TOC 除去率 (右図)

使用前触媒の XPS の結果から、Cu(6.4)と Cu-Ni 触媒の Cu 還元種の割合は Cu(3.2)触媒よりも高く、一方で Cu-Mo と Cu-Rh 触媒は Cu(3.2)触媒と同様の酸化状態であることが分かった。また、TEM-EDS 分析の結果、Cu-Mo と Cu-Rh 触媒では Cu、Mo および Rh が触媒上で均一に分布することが確認され、一方で Cu 単一触媒や Cu-Ni 触媒では Cu 種の凝集が確認された。窒素吸着法による表面構造評価では、各触媒間で大きな差は見られなかった。

使用後触媒の XPS の結果から、Cu(6.4)、Cu-Ni、Cu-Mo、および Cu-Rh 触媒は Cu(3.2)触媒よりも Cu 還元種の割合が高いことが分かった。窒素吸着法による表面構造評価では、Cu-Mo と Cu-Rh 触媒が他の触媒に比べて高い比表面積を維持したことが分かった。

ここで、図 4 に各触媒を用いた時の TOC 除去率と各使用後触媒の Cu 還元種の割合の関係を示す。その結果、両者の間にある程度の相関関係があることが分かった。Cu(6.4)と Cu-Ni 触媒は触媒合成時に Cu 還元種の割合が高くなったことにより、分解反応中も高い Cu 還元種の割合

を維持したと考えられる。一方、Cu-Mo と Cu-Rh 触媒は触媒合成時には Cu(3.2)触媒と同様の酸化状態であったが、200 - 10 MPa 条件下で Cu(3.2)触媒ほど Cu 還元種割合の低下が起こらなかったと考えられる。この理由として、Cu と Mo および Rh との間での電子移動が起こった可能性が考えられる。TEM-EDS 分析による元素分布像からも、触媒上で Cu と Mo および Rh は互いに近接して存在しており電子移動が起こりやすい環境であると判断できる。

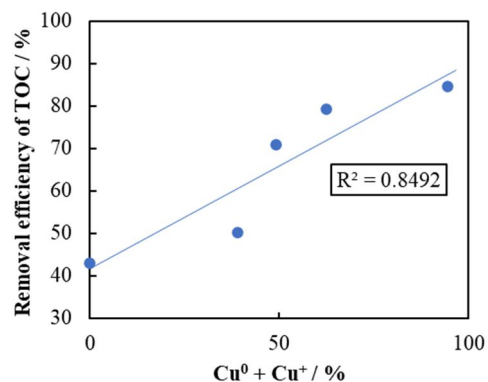


図 4 各触媒を用いた時の TOC 除去率と、各使用後触媒の Cu 還元種の割合の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuura Risako, Kometani Noritsugu, Horibe Hideo, Shirafuji Tatsuru	4. 巻 61
2. 論文標題 Enhanced decomposition of toxic pollutants by underwater pulsed discharge in the presence of hydrogen peroxide and microbubbles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SA1003 ~ SA1003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac2624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 米谷紀嗣	4. 巻 62
2. 論文標題 難分解性有機汚染物質を含む汚染水の 触媒促進水熱酸化処理	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 173 ~ 177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 米谷紀嗣	4. 巻 90
2. 論文標題 触媒促進水熱酸化法による汚染水処理技術の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 フォトポリマー懇話会ニュースレター	6. 最初と最後の頁 7 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 古賀 陸朗, 米谷 紀嗣
2. 発表標題 Cu-Ni、Cu-Mo、Cu-Rh触媒を用いた1,4-ジオキサンの水熱酸化分解に対する温度・圧力の影響
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石橋 柚佳, 米谷 紀嗣
2. 発表標題 Cu/Ni二元系触媒を用いた有機汚染物質の水熱酸化分解処理のフィージビリティスタディ
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 有輝, 米谷 紀嗣
2. 発表標題 Cu-Ni二元触媒を用いた3,4-ジクロロフェノールの水熱酸化分解における担体の影響
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古賀 陸朗, 米谷 紀嗣
2. 発表標題 3,4-ジクロロフェノールの水熱酸化分解に対する 4d 遷移金属の触媒作用
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋庭 大器, 米谷 紀嗣
2. 発表標題 4-クロロフェノールの水熱酸化分解における共存物質の影響
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川上 貴史、米谷 紀嗣
2. 発表標題 フェノールの水熱酸化分解における鉄系材料の触媒効果
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Matsuura, N. Kometani, H. Horibe, T. Shirafuji
2. 発表標題 Enhanced decomposition of toxic pollutants by underwater pulsed discharge in the presence of hydrogen peroxide or microbubbles
3. 学会等名 ISPlasma2021/IC-PLANTS2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関