

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：37112

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410196

研究課題名(和文) 固体触媒としてゼオライトを用いた促進酸化処理に関する研究

研究課題名(英文) Development of the advanced oxidation process using zeolite compounds as solid catalysts

研究代表者

北山 幹人 (Kitayama, Mikito)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：10330945

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：固体触媒としてゼオライトを用いる促進酸化処理法の開発を目的とし、水中オゾンの触媒分解による活性酸素の発生をESR-スピントラッピング法を用いて検証した結果、親水性ゼオライトがオゾンを経過した水溶液中にヒドロキシラジカルや原子状酸素に転換する有効な触媒であることが確認された。触媒としてゼオライトを用いる促進酸化処理によって、フミン酸の脱色は速やかに進行し、ゼオライトの促進効果が明らかに認められたが、完全分解(無機化)は進行が遅く、触媒の効果も小さいことが判った。分解生成物であるカルボン酸が、ラジカル・スカベンジャーであることが確認された。

研究成果の概要(英文)：For the development of the advanced oxidation process (AOP) using zeolite compounds as solid catalysts, the evolution of active oxygen species by the catalytic decomposition of aqueous ozone was identified using the ESR-spin trapping method. It was confirmed that the hydrophilic zeolite was an effective catalyst for converting aqueous ozone into active oxygen species like hydroxyl radical or atomic oxygen. When applying the AOP using zeolite compounds as solid catalysts for the decomposition of humic acid, decolorization proceeded quickly, and the catalytic effect was clearly observed. However, complete decomposition, namely mineralization, was found to be sluggish, and the catalytic effect was much smaller than for the decolorization. It was confirmed that carboxylic acids formed through the decomposition of organic compound were the radical scavenger.

研究分野：無機材料化学

キーワード：促進酸化処理 オゾン 排水処理 不均一触媒 ゼオライト 活性酸素

1. 研究開始当初の背景

オゾン O_3 は、塩素より遥かに酸化力が強く、速やかに分解するため安全な酸化剤として、近年、種々の水処理に利用されており、大きく分けて次の2つの利用法がある。

(1) 水中に溶存したオゾン(オゾン水)を用いる水処理法: オゾンを利用した上水浄化は、「浄水オゾン高度処理システム」として知られ、有機物質を多量に含む原水にオゾンを吹き込むことにより有機物質の分解と殺菌を行うシステムである。オゾンをマイクロバブル化することによって高濃度に溶解し、有機物質を効率的に分解する水処理技術である「オゾン酸化水質浄化システム」(㈱アケア環境ソリューションズ: 福岡市)等の技術も近年開発された。さらに、高圧でオゾンを高濃度に溶解したオゾン水は、半導体産業で広く用いられている。

(2) オゾンをさらに酸化力の強い活性酸素に転換して用いる水処理法: 促進酸化処理法(Advanced Oxidation Process: AOP)として知られ、1980年代に米国で提案された水処理法である。オゾンの分解反応をUVやUV+ H_2O_2 によって促進し、ヒドロキシラジカル等の活性酸素種に転換することによって、有機物の分解効率を飛躍的に高める技術である (Fig.1)。

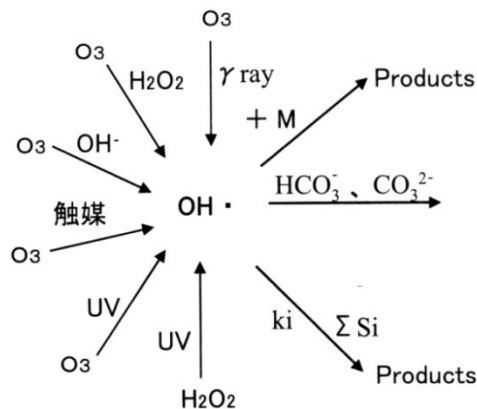


Fig.1 促進酸化処理法

(1)に記述したオゾンとの直接反応は、選択性が強く、一般に完全な酸化分解・無機化が難しい。一方、ヒドロキシラジカル等の活性酸素種は、分子状のオゾンよりも酸化力が遥かに強く、反応の選択性も低いという特徴を有するため、農薬等の難分解性有機物質を含む排水の処理に適しているが、下記の課題がある。

UV等を使用する方法は、浮遊物の多い排水処理には適用不可である。また、pH調整や H_2O_2 添加が必要であるため、大量の水処理には適さない。

水中オゾン分解に対する「均一触媒」としては、 OH^- や Fe^{3+} などが既に見いだされているが、pH調整や鉄イオンの添加は、同様に大量の水処理には適さない。

よって、固体触媒を用いる「不均一触媒」が望まれるが、最近までほとんど報告例がない。2000年代になって、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等の酸化物が、水中オゾンの分解に対する不

均一触媒であること¹⁾、及び、これらの触媒存在下有機物がより効率的に分解することを示す報告が幾つか出てきたが、その触媒活性は低く、また、活性酸素種の検出に関する報告はない。

本研究代表者は、連携研究者と共に、気相中のオゾンを分解する、いわゆる「オゾン分解フィルター」を開発してきた²⁾。これは、MnやNi等の遷移金属酸化物を多孔質セラムに担持したものである。さらに、この技術を応用し、オゾンを利用した揮発性有機物質(VOC)分解技術に関する研究を行った。その結果、VOCは、単にオゾンと混合するだけでは速やかな分解反応は進行しないが、オゾン分解フィルターを通過させることにより1パスで完全分解することを見出した³⁾。これは、触媒表面で酸素ラジカルが発生しているためである。

さらに、2012年度、福岡IST・研究FS事業等の研究補助を受け、次の研究成果を得た。

「オゾン分解フィルター」で高い分解活性を示した遷移金属酸化物は、水中オゾンの分解に対しては、ほとんど触媒活性を示さない。

「親水性であり、結晶構造に一定量以上のアルカリ金属を含むゼライト」が、水中オゾンの分解に対して高い触媒活性を示す⁴⁾。

疎水性ゼライトは、高いオゾン吸着能を示すが、水中オゾン分解の触媒活性はない。

アルカリ金属を除いた、或いは、アルカリ土類金属に置換したゼライトは、触媒活性が劣化する。

触媒の存在下、水中オゾンによる難分解性有機物質の分解が促進されることが判った。

上記の研究成果は、2013年に特許申請され、2015年に登録された⁴⁾。

2. 研究の目的

上記5)の研究結果は分光光度計を用いて得られたものであるため、有機物質が完全分解(無機化)されているかどうかは、確認できていない。分解生成物も未確認であり、さらに毒性の強い物質に転換している可能性も考えられる。また、「促進酸化処理」効果の鍵となる活性酸素の検出は、未だ、実施されていない。よって、本研究は、特定の親水性ゼライトが促進酸化処理用固体触媒として有効か否かを明らかにするため、以下の2つの研究を実施することを目的とする。

(1) 種々のゼライトを水中オゾン分解触媒として用いた際の活性酸素種の検出と同定を、ESR(電子スピン共鳴法)-スピントラッピング法を用いて実施した後、スピンの定量分析を実施し、既に判明している各種ゼライトの水中オゾン分解触媒活性と活性酸素量との関係を明らかにする。

(2) 種々のゼライトを触媒として用いた促進酸化処理による難分解性有機物質の分解挙動調査(分解速度と無機化の度合い)を全有機体炭素計を用いて実施し、無機化が促進されていることを確認する。さらに、高速液体クロマトグラフィー等を用いて、分解生成物の調査を

実施する。

3. 研究の方法

(1) ESR-スピントラッピング法を用いた活性酸素種の検出・同定・定量

静的方法

蒸留水に濃度約 10000ppm のオゾンガスを 2ml/min で連続的にバブリングすることにより、飽和オゾン水（約 10 ppm）を作成した。PP 製シリンジ（20ml）に、市販ゼライト粉末 0.15g を秤量後、100 mM DMPO 溶液を PP 製シリンジ内に 5ml 導入した。次いで、飽和オゾン水を PP 製シリンジ内に 5ml 導入し、1 分間混合後、ミホフィルターで素早く濾過後、濾液を ESR 水溶液槽に採取した。ESR スペクトルの測定は、x-band ESR spectrometer (JES-FE2XGS, LEOL Ltd.) を用い、m.w. power 1 mW, field modulation 0.1 mT (100 kHz) の条件で行った。

動的な方法

100 mM DMPO 水溶液 45 ml に、市販ゼライト粉末 1g を分散後、濃度約 10000ppm のオゾンガスを連続的にバブリングし、0, 1, 2, 4, 8, 16 min の時間間隔で 3 ml ずつ溶液をサンプリングし、ミホフィルターで素早く濾過後、濾液を ESR 水溶液槽に導入し、DMPO-活性酸素アダクトによる ESR シグナルの時間変化を上記と同様な条件で追跡した。

(2) 固体触媒を用いた促進酸化処理による難分解性有機物質の分解挙動調査

オゾンマイクロバブル発生装置を併用した促進酸化処理

本研究室で製作したオゾンマイクロバブルによる促進酸化処理実験装置を用い、種々のゼライトを固体触媒として用いた促進酸化処理による難分解性有機物質の分解挙動の調査を実施した。難分解性有機物質として、農薬フェニル物質

である 2,4-ジクロロフェニル酢酸 (2,4-D) を選択した。pH = 5, 7 or 9 に調整した 100 ppm 2,4-D 水溶液 10 L をアクリル水槽内で 10 に設定した。市販ゼライトペレット (molecular sieve 4A, 5A or 13X) 100 g を PE 網に梱包したものを水槽内に設置後、2 L/min の流量で 10000 ppm のオゾンガスをマイクロバブル発生装置に注入した。所定時間 (0, 3, 6, 9, 12, 15, 30 min) 後に 50 ml の水溶液をサンプリングし、オゾンの反応を止めるために 0.5 M HAsO_3 溶液を数滴添加後、可視・紫外分光光度計 ($\lambda = 284 \text{ nm}$) 及び、全有機体炭素計を用いて分解挙動を追跡した。

「動的な手法」による促進酸化処理

(1) に示した「動的な方法」において大量の活性酸素の生成が認められたことから、触媒であるゼライト粉末を処理水に分散し、そこに直接オゾンを吹き込む、「動的な手法」を模した促進酸化処理を実施した。難分解性有機物質として、水質汚濁物質の代表であり、塩素を含まないフェニル物質を選択した。pH = 5, 7 に調整した 50 ppm フェニル酢酸水溶液 1 L を 10 に設定し、市販ゼライト粉末 10 g を投入後、攪拌しながら 2 L/min の流量で 10000 ppm のオゾンガスを連続的にバブリングした。所定時間 (0, 6, 12, 18, 24, 30 min) において 20 ml ずつ溶液をサンプリング後、0.5 M HAsO_3 溶液を数滴添加し、ミホフィルターで素早く濾過後、可視・紫外分光光度計 ($\lambda = 400 \text{ nm}$) 及び、全有機体炭素計を用いてフェニル酢酸の分解挙動を追跡した。HPLC による処理水中の分解性生物分析は、Shodex Asahipak NH2P-504E パックドカラム (昭和電工社製) を用い、20 mmol/L リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 2.5) を溶離液とし、温度 35 、流速 1.0 mL/min の条件下、UV (210 nm) 検出器で実施した。

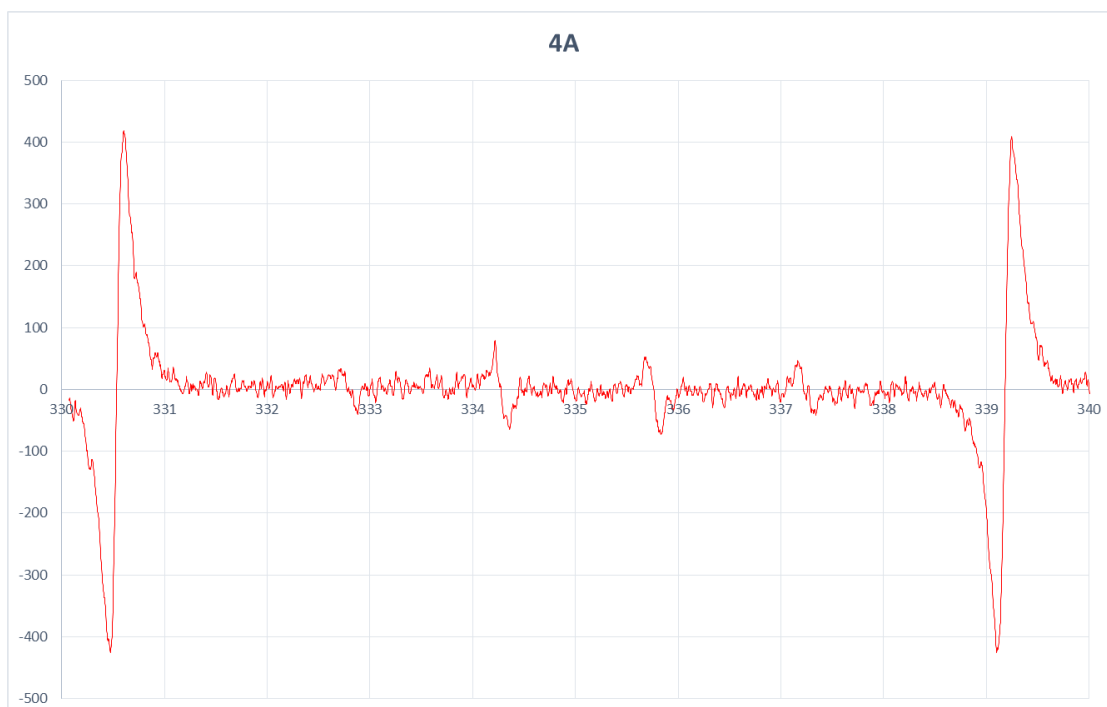


Fig. 2 ESR spectrum of DMPO-OH• adduct produced with 4A zeolite as a catalyst.

4. 研究成果

(1) ESR-スピントラッピング法を用いた活性酸素種の検出・同定・定量

静的方法

Fig.2は、Naイオンで置換されたA型ゼオライト(4Aタイプ)を触媒として用いた場合の、DMPO-活性酸素アダクトのESRスペクトルを示す。ヒドロキシラジカルに特有の4つのピークが観察される。同様に、X型ゼオライト、並びに、Naイオン、もしくは、Hイオンで置換されたY型ゼオライトを触媒として用いた場合に、ヒドロキシラジカルが生成することが判った。その他の親水性と疎水性ゼオライトでは、活性酸素種の生成は確認されなかった。また、A型とX型ゼオライトのNaイオンを水洗によって脱離したものは、ラジカル生成能を失活した。このことは、両者が良好な水中溶存有機物分解能を有することに反するため、次の「動的方法」

を試みた。

動的方法

Fig.3(a)と(b)は、それぞれ、触媒の存在しない場合と、Naイオンで置換されたA型ゼオライト(4Aタイプ)を触媒として用いた場合の、「動的方法」で得られたDMPO-活性酸素アダクトのESRスペクトルの時間変化を示す。「静的方法」の場合と異なり、どちらの場合も活性酸素種は、原子状酸素と同定された。また、触媒無しの場合と比べ、4Aゼオライト触媒を用いると、遥かに多量の活性酸素が生成することが判った。さらに、同じ4Aゼオライト触媒を用いた「静的方法」に比べて、ラジカルの発生量は遥かに多いことが判った。ESRピーク高さは、4minで最大となり、その後、時間と共にピーク高さが低くなってゆき、16min後にはほとんど消失するという現象が観察された。このことは、DMPOアダクト自体が活性酸素によって分解され

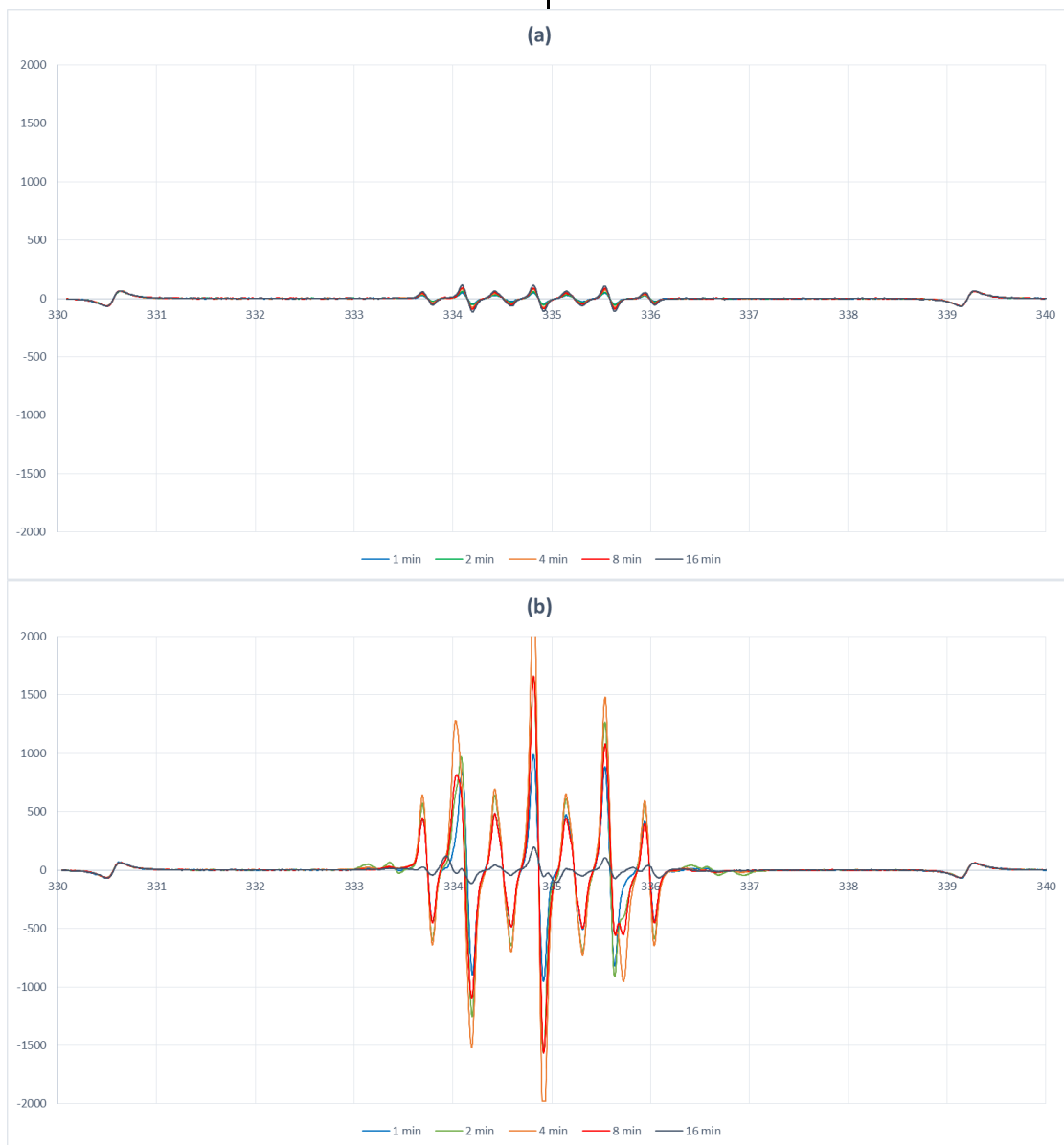


Fig.3 ESR spectra of DMPO-oxygen radical adducts (a) without catalyst, and (b) with 4A zeolite catalyst.

ることを示唆している。

(2) 固体触媒を用いた促進酸化処理による難分解性有機物質の分解挙動調査

オゾンマイクログル発生装置を併用した促進酸化処理

親水性ゼライトを触媒として用いた場合、明らかな分解の促進が確認された。一方、全有機体炭素計を用いて分解挙動を追跡した結果、触媒の有無による分解速度には有意な差が認められなかった。このことは、2,4-Dの分子構造を壊すことができるが、有機体炭素を無機炭素まで転換することができないことを意味する。強い攪拌流によって触媒であるゼライトペレットが壊れることを避ける目的で、ペレットをナイロン袋に詰めて実験を行ったため、処理水が十分に触媒と接触できなかったこと、及び、分解時に生成する塩素がオゾンを失活させていることが原因として考えられた。

「動的的手法」による促進酸化処理

Fig. 4は、pH=5,7,9において、フミン酸水溶液をオゾン処理した際の残留率の時間変化を示す。吸光度で測定した場合、ゼライト触媒の有無によって分解速度定数に約2倍の差が認められた。しかしながら、全有機体炭素計(TOC)を用いて分解挙動を追跡した結果、まず、吸光度測定によって決定された残留率に比較して、残留率が著しく大きいことが判った。さらに、触媒の有無による違いはほとんど認められず、F-9を用いた場合に若干の促進が観察されるだけであった。この事は、フミン酸の脱色は触媒によって促進されるが、完全分解はほとんど促進されていないこと、すなわち、分解生成物がオゾンを失活させていることを強く示唆している。脱色後の処理水は僅かに黄色味を帯びており、200nm付近に極めて大きな吸収極大が観察されることから、分解生

成物は加カルボン酸であると推測された。よって、HPLCを用いてフミン酸の分解生成物分析を実施した所、分解生成物として酢酸が生成していることが分かった。他の低分子量加カルボン酸である蟻酸やプロピオン酸は、検出されなかった。そこで、次に、促進酸化処理による酢酸自体の分解挙動を追跡し、ほとんど分解が進行しないことを確認した。これらの実験結果は、上記の予測を裏付けるものである。今後は、加カルボン酸の中でも特に酸化分解し難い酢酸を効率よく分解できる触媒、あるいは、酢酸の存在によっても触媒能が劣化しない触媒の探索を行ってゆく必要がある。

本研究によって得られた一連の成果は、国内、及び、国際学会にて発表した。今回、ゼライト触媒を用いた促進酸化処理における問題点が明らかになったが、その解決法が見出されていないため、産業財産権を取得することは未だできないと判断する。よって、今後は、今回得られた成果を速やかに論文化し、成果を公表したいと考える。

<引用文献>

B. K.-Hordern, *et al.*, "Review: Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment," *Applied Catalysis B: Environ.*, **46**, 639-69 (2003).

特開 2006-150290：オゾン分解フィルタおよびその製造方法（発明者：太田能生、北山幹人）。

太田能生、北山幹人著、「第1章第8節 オゾンを利用した揮発性有機物質分解除去技術の開発研究」, 各種手法による有機物の分解技術 株式会社情報機構 2007年5月30日, pp.97-106.

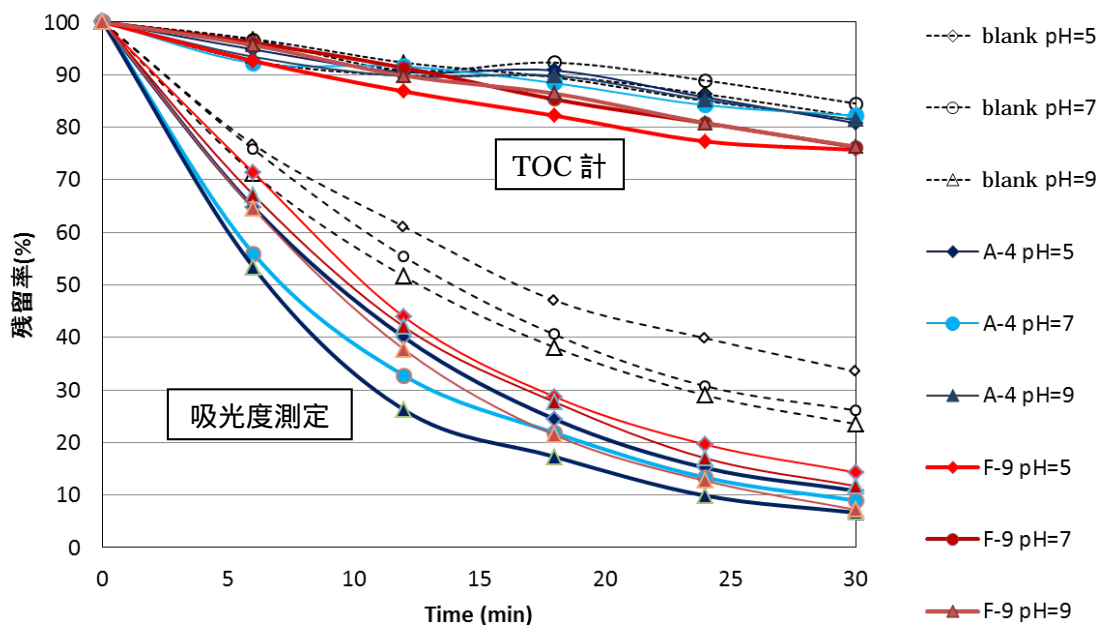


Fig.4 Residual percentage of humic acid during ozonation at pH=5,7,9 with zeolite catalysts, or without catalyst (blank) determined by the light absorbance and TOC.

特許第 5733757 号：促進酸化処理法（発明者：太田能生、北山幹人）。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

Mikito Kitayama and Yoshio Ohta,
“Advanced oxidation process using zeolite compounds as the inhomogeneous catalyst,” presented at the 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, American Ceramic Society, 16 June (2015), Vancouver, Canada.

森永良樹, 原口絵美子, 太田能生, 北山幹人,
ゼオライト触媒を用いた促進酸化処理法による水質浄化、第 62 回材料と環境
討論会講演集、pp.433-44、2015 年 11 月 5
日、福岡。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北山 幹人 (KITAYAMA MIKITO)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：10330945

(2) 連携研究者

太田 能生 (OHTA YOSHIO)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：00140806