

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410191

研究課題名(和文) 結晶面を制御した卑金属元素固体触媒による温和な条件での水中硝酸イオンの除去

研究課題名(英文) Removal of nitrate in water by facet-controlled base metal solid catalyst

研究代表者

大澤 力(Osawa, Tsutomu)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・准教授

研究者番号：60213683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 卑金属元素であるニッケル触媒を用いて水中の硝酸イオンを窒素ガスに変換する触媒の開発を行なった。(100)面または(111)面を相対的に多くもつニッケル粒子を調製し反応を行なったところ、窒素選択性にはそれほど差はなく本反応は構造敏感反応ではないことが明らかとなった。

一方、ニッケル微粒子調製時の温度を上昇させニッケル結晶子径を増大させると窒素選択性が向上することを見出した。また、ラネーニッケル合金を展開前に焼成しニッケル触媒の構造・結晶性を変化させることにより、転化率100%・窒素選択性40~60%程度まで向上させることに成功した。モリブデンなどの助触媒の添加により活性低下の抑制にも成功した。

研究成果の概要(英文)： The studies of the development of nickel catalyst for the hydrogenation of nitrate in water to nitrogen were carried out. Hydrogenation reaction using nickel particles predominantly having (100) or (111) facet revealed that the reaction is not a structure-sensitive reaction. Meanwhile, it was found that the nitrogen selectivity was increased with the increase in the nickel crystallite size.

The structure and the crystallinity of Raney nickel catalyst were changed by the calcination before reaching process. This treatment resulted in 100% conversion and 40-60% nitrogen selectivity. The addition of auxiliary metal, such as molybdenum to Raney nickel increased the stability of the catalyst.

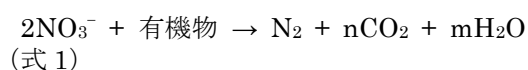
研究分野：触媒化学

キーワード：硝酸イオン 卑金属元素固体触媒 ニッケル 水素化

## 1. 研究開始当初の背景

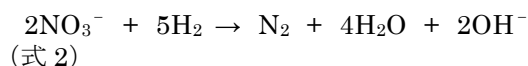
農業・酪農活動などから生じた窒素化合物による地下水の汚染が世界各地で問題となっている。特に硝酸イオンを含む水は、多量に摂取するとメトヘモグロビン血症を引き起こすため重要な問題となっている。国内においても井水から環境基準以上の硝酸イオンが検出される場合が報告されている。また、発展途上国においても、肥料の使用量の増大のため、窒素化合物による地下水の汚染が広がっている。そのため、清浄な飲料水を簡便に確保する方法の開発が社会的に急務な課題となっている。

水中の硝酸イオンを除去するためには、従来メタノールなどの有機化合物存在のもと微生物により嫌気的条件下で窒素に変換することが行われてきた(式1)。



しかしながら、微生物を用いた反応の速度は通常の化学反応の速度と比較して遅く、また、大きい反応槽が必要なため処理設備が大きくなる、処理後の余剰汚泥の処分が必要である、などの問題がある。そこで、生物的処理よりも簡便な固体触媒を用いた廃水の処理技術の開発が強く望まれている。

固体触媒による硝酸イオンの除去に関しては、1989年にドイツのVerlopらが、Pd-Cu触媒と水素ガスにより硝酸イオンを水素化し、窒素に変換(式2)できることを報告して以来、固体触媒法による汚染地下水の還元浄化が精力的に研究されてきた。



固体触媒法は、原理的に反応速度を大きくすることができること、硝酸イオンを無害な窒素ガスへ変換できること、有機物の添加が必要ないこと、運転管理が容易であること、などの利点がある。しかしながら、これまで報告されてきたのはPdやPtなど資源として希少な貴金属を用いた触媒であるため、地下水の処理など多量の触媒が必要なプロセスには、資源の確保・価格の面から適応は困難である。そのため、硝酸イオンを無害な窒素ガスに選択的に変換する卑金属触媒の開発が望まれているが、三上らの研究(Chem. Lett., 31 (2002) 932)があるのみで、これまでほとんど報告されていない。また、現状の卑金属触媒では、窒素ガスへの選択性が25%程度と低くアンモニアが優先的に生成してしまう問題点があり、窒素ガスへの選択性が高い卑金属固体触媒の開発が社会的に強く求められている。

一方、我々は、酸化ニッケルを高温で焼成すると、その酸化ニッケルを水素で還元して得られた還元ニッケル触媒の(100)面が多く

なることを見いだした。この還元ニッケル触媒を用いて硝酸イオンの水素化を行うと、焼成温度が高い還元ニッケル触媒の方が窒素に対する選択性が高かった。このことは硝酸イオンのニッケル触媒による水素化反応が、結晶面により反応性が異なる構造敏感反応である可能性を示している。

## 2. 研究の目的

世界各地で問題となっている農業・酪農活動などから生じた硝酸イオンによる地下水の汚染を解消するため、資源的に豊富で安価な卑金属であるニッケル触媒を用い、硝酸イオンを無害な窒素ガスに選択的に変換する触媒反応系の開発を行う。その際、ニッケルの結晶面により窒素選択性が異なる可能性を考慮し、特定のニッケル結晶面のみを持つニッケル微粒子調製法を確立し、高い窒素選択性を得ることが出来る触媒の開発を行う。また、助触媒を添加することによりさらに高い反応活性・窒素選択性を持つ触媒の開発を行うことを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 結晶面を制御したニッケル微粒子による硝酸イオンの水素化

① 結晶面を制御したニッケル微粒子の調製  
塩化ニッケル水溶液(NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 1.4 g、イオン交換水 10 cm<sup>3</sup>)に、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 0.55 g、イオン交換水 10 cm<sup>3</sup>)とヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O 4.2 g)の混合溶液をスターラーで攪拌しながら滴下した。その後、添加物を加えない場合はイオン交換水 10 cm<sup>3</sup>、添加物を加える場合は、ポリビニルピロリドン(PVP)(Mw=10,000) 0.033 g、イオン交換水 10 cm<sup>3</sup>、またはヨウ化ナトリウム(NaI) 0.899 g、イオン交換水 10 cm<sup>3</sup>を加え、これらの混合溶液をオートクレーブに入れて、100℃、120℃、140℃で3時間加熱した。室温まで冷やした後、反応溶液を除去し、イオン交換水 30 cm<sup>3</sup>で2回、メタノール 30 cm<sup>3</sup>で2回、イオン交換水 30 cm<sup>3</sup>で2回洗浄した。

② 流通型反応装置による硝酸イオンの水素化

反応容器に調製した触媒を入れ、水素(流速 0.5 cm<sup>3</sup>/min)と反応液(流速 1.1 cm<sup>3</sup>/min)を同時に流して行った。反応液は100(または200)ppmに調整した硝酸ナトリウム水溶液を用い、反応温度は50(60)℃で行った。30分ごとに反応溶液を採取し、ガスクロマトグラフを用いて反応気体中の窒素と亜酸化窒素の定量、イオンクロマトグラフを用いて硝酸イオン、亜硝酸イオンの定量を行った。また、アンモニウムイオンの定量にはインドフェノール法を用いた。

③ ニッケル粒子のキャラクタリゼーション  
調製したニッケル粒子の形態は、走査型電

子顕微鏡(JEOL JSM-6700F型)を用いて観察した。また、ニッケル粒子の結晶子径はX線回折法(BRUKER D8 Discover)とScherrerらの式を用いて算出した。標準試料には酸化ニッケルを600℃、6時間水素気流中で還元したものをを用いた。

## (2) 硝酸イオン水素化活性の高いニッケル素材の開発

### ① ラネーニッケル触媒の調製

水素化活性の高いニッケル素材としてラネーニッケルを用いた。ラネーニッケル合金(川研ファインケミカル(株)製)0.5gを20%水酸化ナトリウム水溶液5cm<sup>3</sup>に加え100℃で30分展開した。その後上清を除去し、再び新たな20%水酸化ナトリウム水溶液5cm<sup>3</sup>を加え100℃で30分展開した。その後、イオン交換水30cm<sup>3</sup>で15回洗浄した。また、ラネーニッケル合金を展開前に所定の温度(500℃, 600℃, 700℃, 900℃)で6時間焼成し、その後展開、洗浄を行なったものも調製した。

### ② 硝酸イオンの水素化反応

水素化反応は回分式反応装置を用いた。反応容器にはスターラーと調製した触媒、反応液(1000ppm硝酸ナトリウム水溶液)30cm<sup>3</sup>を入れ、水素(流速20cm<sup>3</sup>/min)を流通させ反応を行った。反応温度は40℃で行った。

## (3) 助触媒添加による水素化活性・窒素選択性に与える影響の検討

① 助触媒を添加した触媒は第3金属を含有したラネーニッケル合金から調製したもの、および、ラネーニッケル触媒表面に助触媒を析出させたものを調製した。

・助触媒を添加した触媒は第3金属を含有したラネーニッケル合金はMo:Ni:Al=3:47:50, W:Ni:Al=3:47:50, Cr:Ni:Al=5:45:50およびV:Ni:Al=5:45:50のものをを用いた。ラネーニッケル合金0.5gを20%水酸化ナトリウム水溶液5cm<sup>3</sup>に加え100℃で60分展開した。その後、イオン交換水15cm<sup>3</sup>で15回洗浄した。

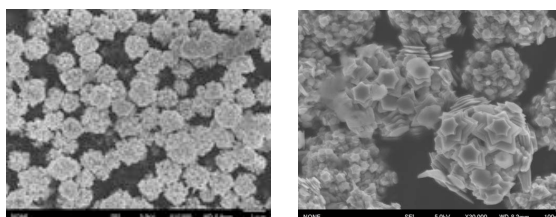
・ラネーニッケル触媒表面に助触媒を析出させたものは次のようにして調製した。例としてラネーニッケル触媒に重量として1.5wt%のモリブデンを添加したものの調製法を示す。モリブデン酸アンモニウム5.7mgをイオン交換水5cm<sup>3</sup>に溶解させ、これに、ラネーニッケル合金0.5gから調製したラネーニッケル触媒を加え、そこに0.5mol/dm<sup>3</sup>水酸化ナトリウム水溶液を240mm<sup>3</sup>滴下しモリブデンを水酸化物とした。1000rpmで1分遠心し、上澄みを除去した。イオン交換水3cm<sup>3</sup>に水素化ホウ素ナトリウム75mgと1mol/dm<sup>3</sup>水酸化ナトリウム水溶液240mm<sup>3</sup>を溶解させた溶液に上記触媒を滴下

しモリブデンの還元を行った。その後、5mlのイオン交換水で2回洗浄しモリブデン添加触媒を得た。同様にタングステンを添加したものをタングステン酸アンモニウムを原料として調製した。

## 4. 研究成果

(1) 結晶面を制御したニッケル微粒子による硝酸イオンの水素化

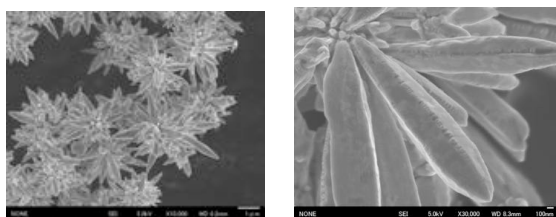
① 結晶面を制御したニッケル微粒子の調製  
塩化ニッケル水溶液をヒドラジンで還元する際に添加物を加えない場合、PVPまたは、NaIを添加した場合のニッケル粒子のSEM画像をそれぞれ図1、2、3に示す。



(10,000倍)

(30,000倍)

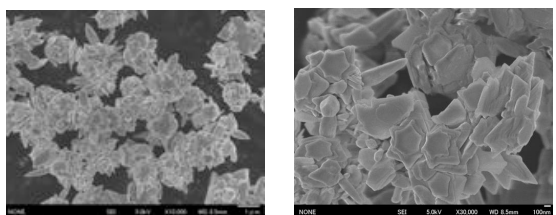
図1 添加物の種類が形態に与える影響(添加物:なし)



(10,000倍)

(30,000倍)

図2 添加物の種類が形態に与える影響(添加物:PVP)



(10,000倍)

(30,000倍)

図3 添加物の種類が形態に与える影響(添加物:NaI)

添加物を加えない場合は、六角形の星型平板が凝集した形のニッケル粒子が得られた。この粒子は比較的(111)面が多いと考えられる。一方、PVPを添加した場合は、五角柱が集まって構成されたニッケル粒子が得られた。この粒子は比較的(100)面が多いと考えられる。NaIを添加した場合は、粒子の形は定まらなかった。

② 流通型反応装置による硝酸イオンの水素化

①で得られた(111)面および(100)面を比較的多く持つニッケル粒子を用いて流通型反応装置による硝酸イオンの水素化を行なった結果をそれぞれ図4,5に示す。

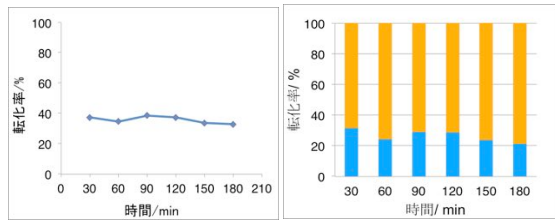


図4 触媒の形態が還元率・選択率に与える影響（無添加） ■:アンモニア, ■:窒素

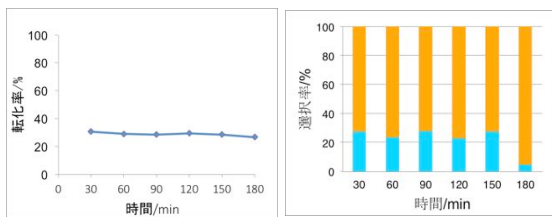


図5 触媒の形態が還元率・選択率に与える影響（添加物:PVP） ■:アンモニア, ■:窒素

図4と5の結果より、(111)面を表面に多く持つニッケル粒子と(100)面を多く持つニッケル粒子では硝酸イオンの水素化活性および窒素選択性にはほとんど差が見られず、ニッケル触媒による硝酸イオンの水素化反応は構造敏感反応ではないことが明らかとなった。そこで、予備実験での酸化ニッケルの焼成温度による窒素選択性の差異は、ニッケル触媒の結晶性の変化によるものと考えられた。図6にニッケル調製時の温度が120℃、140℃の場合の窒素選択性を示す。

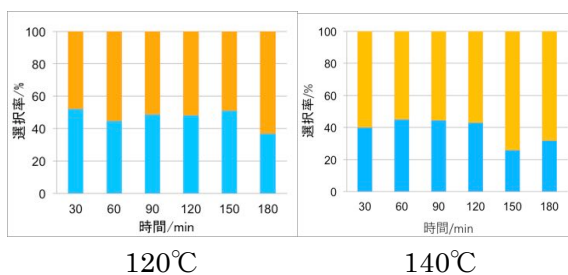


図6 触媒調製温度が窒素選択率に与える影響（無添加） ■:アンモニア, ■:窒素

また、触媒調製時の温度がニッケル結晶子径に与える影響を表1に示す。

表1 触媒調製温度がニッケル結晶子径に与える影響

触媒調製温度/℃	ニッケル結晶子径/nm
100	43
120	65
140	62

図4,6と表1の結果より、ヒドラジンによる触媒調製温度を100℃(図4)から120℃、140℃へと上昇させると、ニッケル結晶子径は100℃の時と比較して増大し、また窒素選択性も約25%から40%へと向上した。図4,5および表1より、窒素の選択性はニッケル結晶面よりもニッケルの結晶子径に影響を受けることが明らかとなった。

## (2) 水素化活性の高いニッケル素材の開発

前項の検討により、ニッケル結晶子径の増大で窒素選択性が向上することが明らかとなった。そこで、より水素化活性が高いラネーニッケル触媒の結晶子径を変化させることを試みた。本実験では回分式反応装置を用いて行なった。ラネーニッケル合金を展開前に500-900℃で焼成後展開を行い、反応を行なった。一例として、焼成を行わなかったもの、900℃で焼成を行なったものから調製した触媒の窒素選択性の結果を図7,8にそれぞれ示す。

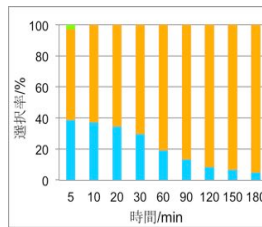


図7 焼成を行わないラネーニッケルの窒素選択性 ■:アンモニア, ■:窒素, ■:亜酸化窒素

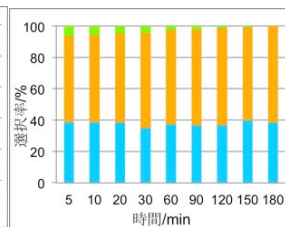


図8 900℃で焼成を行なったラネーニッケルの窒素選択性 ■:アンモニア, ■:窒素, ■:亜酸化窒素

焼成を行わないラネーニッケル触媒の場合は10分後には添加率100%に達したが、900℃で焼成を行なったものは100%に達するのに150分を要し、焼成を行うことにより活性は若干低下した。しかしながら、焼成を行わないラネーニッケルの場合は、生成した窒素がさらに還元されアンモニアに変換されたが、900℃で焼成したものは反応時間中窒素選択性約40%を維持した。回分式反応装置を用いる場合、反応生成物が触媒表面から速やかに離脱しない場合はさらに水素化反応が進行してしまいアンモニアが生成してしまうが、ラネーニッケル合金を事前に高温で焼成することで触媒活性の調整が可能となり、窒素選択性を40%程度に保ったまま、添加率を100%にすることに成功した。

## (3) 助触媒添加による水素化活性・窒素選択性に与える影響の検討

前項での検討により、ラネーニッケル触媒を用いると、ある程度の窒素選択性を保ったまま硝酸イオンの転化率を100%とすることができることが明らかとなった。助触媒の検討を行うにあたり、まず助触媒を添加しない

ラネーニッケルを用い、より実用性の高い流通系での反応を行なった。結果を図9に示す。

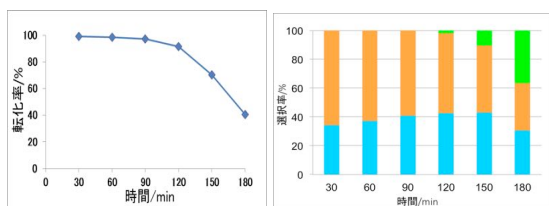


図9 ラネーニッケル触媒の転化率・窒素選択性（流通系）■：アンモニア，■：窒素，■：亜酸化窒素

反応を流通系で行うと、反応開始後 90 分程度から転化率の低下が見られた。窒素選択率はほぼ 40%程度であった。そこで、ラネーニッケルに助触媒を添加し、添加率・窒素選択性に与える影響を検討した。助触媒の添加方法として、(i)ニッケル-アルミニウム合金の段階で第3金属として加える方法、(ii)展開を行いラネーニッケル触媒としてから触媒表面に添加する方法、を試みた。種々の添加金属を検討したが、モリブデンまたはタングステンを添加するのが転化率・選択性の点から好ましいことが明らかとなった。一例としてニッケル-アルミニウム合金の段階でモリブデンを添加（合金の段階で3%）した場合の結果を図10に示す。

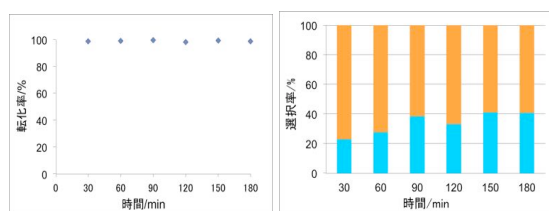


図10 モリブデンを添加したラネーニッケル触媒の転化率・窒素選択性（流通系）■：アンモニア，■：窒素，■：亜酸化窒素

モリブデンを添加しない場合には反応開始 90 分程度から活性低下が見られたのに対し、モリブデンを添加した場合は反応開始後 180 分においても活性低下は見られないことが明らかとなった。窒素選択性は反応開始直後 25%程度であったが、次第に上昇し 40%程度を示した。モリブデンを助触媒として添加することにより、流通系の反応装置においても転化率の低下を防げることが明らかとなった。

当初の予想であったニッケル結晶面による窒素選択性の相違は観測されなかったが、ニッケル結晶子径（ニッケルの結晶化度）が窒素選択性に影響を与えることを明らかとした。また、ラネーニッケル触媒を用い、合金段階での焼成を行うことによる過度の水素化物であるアンモニアの生成抑制、助触媒（モリブデンまたはタングステン）を添加することによる転化率低下の抑制が可能とな

った。流通系において 180 分間での反応では転化率 100%、窒素選択性約 40%を達成できた。これまでニッケル触媒を用いた反応では、硝酸イオン転化率が 100%近く得られる触媒は窒素選択率が 10%程度の結果しか報告されておらず、本研究により窒素選択率を大きく向上させることができ、本反応におけるニッケル触媒の有効性を確認できた。しかしながら、窒素選択性はまだ低いのが現状であり、窒素選択性の向上が今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計3件）

- ① 大澤 力、高谷 美玖、袖野 新、ラネーニッケル触媒による水中硝酸イオンの還元反応、第 97 回 日本化学会春季年会 2PA-159 慶應大学（神奈川県・横浜市）（2017. 3. 17）.
- ② 大澤 力、谷川 鮎美、沙魚川 香織、後藤 夏美、ヒドラジンを用いて調製したニッケル微粒子による水中硝酸イオンの還元反応、第 96 回 日本化学会春季年会 2PB-079 同志社大学（京都府・京田辺市）（2016. 3. 25）.
- ③ 大澤 力、谷川 鮎美、沙魚川 香織、後藤 夏美、ヒドラジンを用いたニッケル微粒子の調製と水中硝酸イオンの還元反応への応用、平成 27 年度 北陸地区講演会と研究発表会 A-12 金沢大学（石川県金沢市）（2015. 11. 27）.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大澤 力 (OSAWA, Tsutomu)

富山大学・大学院理工学研究部・准教授

研究者番号：60213683