

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26420782

研究課題名（和文）廃水中のアンモニアを温和な温度で酸化分解する高性能固体触媒の開発

研究課題名（英文）Development of high performance solid catalysts for oxidative decomposition of ammonia in waste water under mild reaction conditions

研究代表者

神谷 裕一（Kamiya, Yuichi）

北海道大学・地球環境科学研究所・教授

研究者番号：10374638

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）：廃水中のアンモニアを温和な温度でオゾンを使って酸化分解する高性能な酸化コバルト触媒を開発した。酸化コバルトの触媒性能はその粒子形態によって異なり、立方体形状もしくは切頂八面体の酸化コバルト触媒が極めて高い触媒活性を発揮した。酸化コバルト触媒を廃水中で加熱するとアンモニアとの反応によって触媒表面にアミノ基が形成され、触媒性能がさらに向上した。

研究成果の概要（英文）：We have developed high performance cobalt oxide catalysts for oxidative decomposition of ammonia in waste water under mild reaction conditions. Catalytic performances of the cobalt oxide catalysts changed depending on their particle configuration and cubic and truncated octahedron shaped cobalt oxides gave high catalytic activity for the reaction. Thermal treatment of cobalt oxides in waste water containing ammonia brought about formation of amino group on the surface, leading to enhancement in the catalytic performance with repeated use for the reaction.

研究分野：環境触媒化学

キーワード：オゾン酸化 アンモニア態窒素 廃水処理 酸化コバルト 粒子形態

1. 研究開始当初の背景

水中のアンモニアおよびアンモニウムイオン(両者を合わせてNH₃態窒素と呼ぶ)は、たとえ10 mg dm⁻³以下の低濃度であっても水生生物の毒となり、かつ環境水の富栄養化を引き起こす。実際、水質汚濁防止法によって、廃水中のNH₃態窒素濃度は厳しく規制されている。そのため、廃水中のNH₃態窒素は、無害なN₂へと分解しなければならない。これまでNH₃態窒素含有廃水は主に微生物を使って処理されてきたが、微生物法では処理できない、微生物に有害な重金属や化学物質を含むNH₃態窒素含有廃水の総量が近年増加しており問題となっている。また、微生物処理でNH₃態窒素をN₂へと分解するためには、廃水を好気槽と嫌気槽を何度も循環させる必要があり、それには煩雑な操作と厳格な運転管理、また浄化槽設置のための広い敷地が必要である。そのためそれらの十分な設備を持たない小規模工場においては、廃水を希釈してその濃度を下げて川に放流することがしばしば行われている。しかし希釈では環境に放出されるNH₃態窒素の総量は変わらないため、水環境を汚す原因になっている。微生物処理ができない廃水にも対応でき、簡便な操作、コンパクトな装置かつ温和な条件でNH₃態窒素含有廃水を処理するプロセスの確立は、水環境汚染防止の観点から急務である。

上記の要件を満たす方法として、固体触媒を用いO₂(空気)を酸化剤とした水中NH₃態窒素の酸化分解が注目され、精力的に研究されてきた。担持金属触媒や金属酸化物触媒によるN₂への選択酸化分解に関する多数の報告がある。しかし、報告された中で最も高い活性を示す担持貴金属(PtおよびPd)触媒においても、活性の発現には水(廃水)の沸点を大きく越える180以上の高温が必要である。そのため加熱のための多大なエネルギーコストや、高温水中で腐食しない高価な材質でできた耐圧反応容器を必要とするなど、未だ多くの問題が山積しており実用化には至っていない。

適切な触媒の存在下、強酸化剤のオゾン(O₃)を用いると室温付近の温和な条件でも水中の有機物が酸化分解される。本研究者はこの反応にヒントを得て、水中NH₃態窒素の触媒的O₃酸化(以後、NH₄⁺-O₃酸化と呼ぶ)が温和な反応温度で進行する可能性があると考え、触媒探索を行った。その結果、酸化コバルト(Co₃O₄)が高い水中NH₃態窒素分解活性と高いガス生成物選択率(主にN₂)を示す事を見いだした。しかし、既存Co₃O₄触媒の性能は未だ不十分であり、より高性能な触媒の開発が強く望まれていた。また、Co₃O₄を触媒とするNH₄⁺-O₃酸化の反応機構は、当研究開始以前は不明であった。

Co₃O₄触媒に見られるユニークな現象は、触媒を反応に繰り返し用いると触媒活性が大きく向上することである。活性が向上する理由が明らかになれば、より高性能な触媒を

開発するための指針を提案できるかもしれないが、当研究の開始以前には明らかにされていなかった。

NH₄⁺-O₃酸化以外の温和条件下でNH₃態窒素を分解する反応として、微生物による水中NH₃と亜硝酸イオン(NO₂⁻)との反応(NH₄⁺+NO₂⁻→N₂+2H₂O、以後、NH₄⁺-NO₂酸化と呼ぶ)が知られている。また、固体触媒を使ったNH₄⁺-NO₂酸化も報告されており、担持Pt触媒がNH₄⁺-NO₂酸化に活性を示すことが見いだされている。しかし、既報では分解反応の進行には160以上の高温が必要であるとされていた。本研究者は、担持Pt触媒の一つであるPt/TiO₂を、NH₄⁺-NO₂酸化を実施する直前に水素で触媒を還元し、かつ触媒を空気に触れさせること無くNH₄⁺-NO₂酸化に供することで、80程度の比較的低温でもNH₄⁺-NO₂酸化に高い触媒活性を示す事を見いだしていた。しかし、この触媒は反応溶液中に溶存した微量の空気(O₂)によって反応中に徐々に活性が低下する問題を抱えていた。

2. 研究の目的

本研究の最終目標は、廃水中のアンモニアを温和な温度で酸化分解する高性能な固体触媒を開発することである。この実現に向けて、本研究では次の4つの項目を目的として研究を実施した。(1) Co₃O₄を触媒としたNH₄⁺-O₃酸化の反応メカニズムを明らかにする、(2) Co₃O₄の粒子形態を制御してCo₃O₄の触媒性能を向上させる、(3) Co₃O₄触媒をNH₄⁺-O₃酸化に繰り返し用いた際の触媒活性向上の理由を明らかにする、(4) 空気が溶存した反応溶液中においても失活せずにNH₄⁺-NO₂酸化に高い活性を示す触媒を探索する

3. 研究の方法

(1) Co₃O₄の調製

Co(NO₃)₂水溶液に、pH=8までアンモニア水を滴下して沈殿を得た。この沈殿を、450で焼成してCo₃O₄を得た。このCo₃O₄を標準Co₃O₄(もしくはJumbled)と呼ぶ。

アルカリ溶液中での水熱合成によって、粒子形態の異なるCo₃O₄を調製した。仕込みのCo(NO₃)₂とNaOH水溶液の量および濃度を変えることで、約500 nmの球状のCo₃O₄(Sphericalと呼ぶ)と立方体形状のCo₃O₄(Cubicと呼ぶ)を得た。

(2) NH₄⁺-O₃酸化の実施

NH₄⁺-O₃酸化は、三口フラスコを使い行った。10 mmol L⁻¹のNH₄⁺を含む水溶液(100 mL)にCo₃O₄触媒を加え60に加温し、O₃/O₂混合ガス(O₃濃度=1.88 mmol dm⁻³)を反応溶液に吹き込み、反応を開始した。反応溶液はNH₄Clもしくは(NH₄)₂SO₄から調製した。反応溶液中のNH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻およびClO_n⁻(n=0~4)はイオンクロマトグラフィーで定量した。

(3) TiO₂担持貴金属触媒の調製

TiO₂ (アエロジル社製 P25) に種々の金属塩 (Pt、Rh、Ru、Pd、Ir) を含浸法で担持し、空气中 300 で焼成した後、水素気流中 450 で還元して触媒を得た。

(4) NH₄⁺-NO₂⁻酸化の実施

NH₄⁺-NO₂⁻酸化は流通式反応装置を用いて行った。触媒 0.2 g を充填した反応器を 80 に加熱し、反応溶液 (4.34 mmol/L NO₂⁻、NH₄⁺) を連続的に供給して反応を行った。反応器出口の液に含まれる NH₄⁺、NO₂⁻ をイオンクロマトグラフィーで定量した。脱空気した反応溶液を用いて金属種のスクリーニングを行った。この試験において触媒活性を示した触媒については、空気が溶解した反応溶液 (脱酸素の操作を行わず) を用いた触媒性能の評価も行った。

4. 研究成果

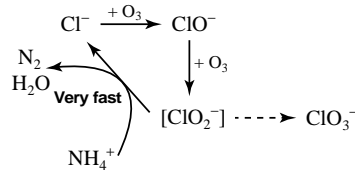
(1) Co₃O₄ を触媒とした NH₄⁺-O₃ 酸化の反応機構解析

NH₄Cl 溶液を NH₄⁺-O₃ 酸化に用いた場合は、標準 Co₃O₄ 触媒は反応を促進し、6 時間後の NH₄⁺ 転化率は 72%、ガス生成物 (主に N₂) 選択率は 82% であった。一方、(NH₄)₂SO₄ 溶液を反応溶液とした場合は、NH₄⁺ は全く分解されなかった。しかし、(NH₄)₂SO₄ 溶液に KCl を加えたところ NH₄⁺ は分解されるようになり、また Cl⁻ 濃度の上昇に伴って NH₄⁺ 転化率は上昇した。このことから、反応溶液中の Cl⁻ は NH₄⁺-O₃ 酸化の進行に必須であることが分かった。

Cl⁻ は比較的容易に酸化されて、ClO_n を生成することが知られている。そこで NH₄Cl 溶液中での NH₄⁺-O₃ 酸化において反応中の溶液に ClO_n が生成しているのか、またどのように分解しているのかを調べたところ、NH₄⁺ が溶液中に残っている間は ClO_n は生成せず、反応時間が経過してほぼ全ての NH₄⁺ が分解されると ClO⁻ と ClO₃⁻ が生成した。一方、ClO₂⁻ と ClO₄⁻ は反応時間を延長しても検出されなかった。O₃ が Cl⁻ を酸化して ClO⁻ と ClO₃⁻ が生成すると考えられるので、NH₄⁺ を含まない KCl 溶液に O₃ 吹き込み、Cl⁻ の酸化挙動を調べたところ、ClO⁻ と ClO₃⁻ が生成した。この時の ClO⁻ および ClO₃⁻ の生成速度は、Co₃O₄ 触媒が存在しない、つまり無触媒の方が速く、Co₃O₄ 触媒は Cl⁻ の酸化を阻害した。

ClO⁻ もしくは ClO₃⁻ が NH₄⁺ を分解するための実際の酸化剤として働いていると考え、O₃ を吹き込まずに、標準 Co₃O₄ 触媒存在下で ClO⁻ もしくは ClO₃⁻ を酸化剤とした NH₄⁺ 酸化分解を実施した。この時、NH₄⁺ は分解されたものの、その反応速度は NH₄⁺-O₃ 酸化の反応条件下よりも著しく遅く、このことから ClO⁻ および ClO₃⁻ が NH₄⁺ を酸化する反応が NH₄⁺-O₃ 酸化の主反応とは考え難い。一方、反応途中には検出されないが、ClO₂⁻ を酸化剤とすると NH₄⁺ は極めて速やかに分解された。このことから NH₄⁺-O₃ 酸化中においては、O₃ によって ClO⁻ が

ClO₃⁻ へと酸化される際の間中生成物として ClO₂⁻ が生成し、ClO₂⁻ が NH₄⁺ を速やかに酸化分解すると結論した (Scheme 1)。



Scheme 1

ClO₂⁻ と NH₄⁺ との反応は無触媒では進行しないことから、NH₄⁺-O₃ 酸化における Co₃O₄ の役割はこの反応を促進することであることが分かった。

(2) Co₃O₄ の粒子形態制御による触媒性能向上検討

粒子形態の異なる 3 つの Co₃O₄ 触媒 (Jumbled, Spherical, Cubic) の NH₄⁺-O₃ 酸化に対する触媒性能を調べた (図 1)。

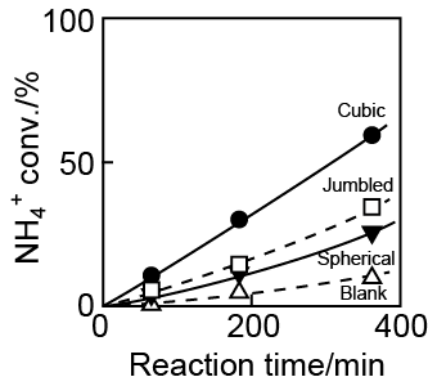


図 1 NH₄⁺-O₃ 酸化に対する粒子形態の異なる Co₃O₄ 触媒の触媒性能

NH₄⁺ 転化率は触媒の粒子形態によって異なり、Cubic が最も高い触媒活性を示した。6 時間後の転化率は Cubic > Jumbled > Spherical > Blank (無触媒) であった。

Cubic が高い触媒活性を示した理由を反応機構解析から検討した。(1) で明らかにしたように NH₄⁺-O₃ 酸化の進行には反応溶液中の Cl⁻ が不可欠であり、O₃ は Cl⁻ を酸化し (反応) 生成した ClO₂⁻ が NH₄⁺ を酸化分解する (反応)、NH₄⁺ を含まない NaCl 水溶液に O₃ を吹き込み、反応 に対する Co₃O₄ 触媒の粒子形態の影響を調べたところ、反応 の速度が低下する程度は Cubic が最も小さかった。続いて反応 に与える触媒の粒子形態の影響を調べたところ、ClO₂⁻ が NH₄⁺ を酸化する反応の進行には粒子形態によらず Co₃O₄ 触媒が不可欠であったが、Co₃O₄ の粒子形態による差異はほとんど見られなかった。これらの結果から、Cubic は無触媒で進行する O₃ が Cl⁻ を酸化して ClO₂⁻ を反応成する反応を阻害する程度が小さく、その結果、反応中に ClO₂⁻

が溶液中で高い濃度に保たれるため、 $\text{NH}_4^+ - \text{O}_3$ 酸化に高い触媒活性を示したと結論した。

(3) Co_3O_4 触媒を $\text{NH}_4^+ - \text{O}_3$ 酸化に繰り返し用いた際に触媒活性が向上する理由の解明

Co_3O_4 触媒を $\text{NH}_4^+ - \text{O}_3$ 酸化に繰り返し使用すると、高いガス生成物選択率を維持したままで触媒活性が向上し、活性の向上は9回の再使用(トータル10回の使用)においてもなお続いた。活性向上後においても触媒の結晶構造は使用前と同じであり、また触媒の表面積の変化も活性の向上を説明できるほど顕著ではなかった。このことから、繰り返し使用することで触媒の表面構造が変化し、これが活性向上の理由であると推測した。実際、活性向上前後の触媒をIR観察したところ、活性向上後にはアミノ基に由来する吸収バンドが明確に観察された。

繰り返し使用による Co_3O_4 触媒の活性は、溶液中に NH_4^+ が存在しないと発現しないこと、また Co_3O_4 を高温 ($> 723 \text{ K}$) で焼成すると発現しなくなることから、 $\text{NH}_4^+ - \text{O}_3$ 酸化の最中に Co_3O_4 の表面水酸基と水中の NH_4^+ が反応してアミノ基が生成し、活性向上に寄与すると推測した。

(4) 空気が溶存した反応溶液中でも失活すること無く $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2$ 酸化に活性を示す触媒の探索

図2に、脱空気した反応溶液を用いた $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2$ 酸化における金属種のスクリーニング結果を示した。

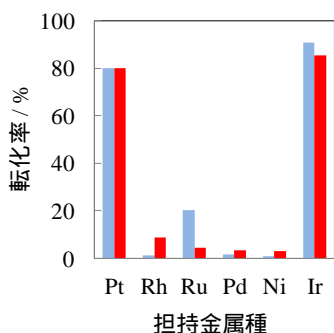


図1 脱空気した反応溶液を用いた $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^-$ 酸化における金属種スクリーニングの結果。() NO_2^- 転化率、() NH_4^+ 転化率。

Rh/TiO_2 、 Ru/TiO_2 、 Pd/TiO_2 、 Ni/TiO_2 は $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^-$ 酸化にほとんど活性を示さなかった。一方、 Ir/TiO_2 は既報の触媒 (Pt/TiO_2) を超える高い触媒活性を示した。また、 NO_2^- 転化率と NH_4^+ 転化率はほぼ同じことから、 $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^-$ 酸化 ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) が進んでいることが確かめられた。

脱空気した反応溶液中で活性を示した Ir/TiO_2 と既報触媒 Pt/TiO_2 の触媒性能を、空気に晒したままの反応溶液を用いて評価した(図3)。 Pt/TiO_2 の触媒活性は反応時間とともに徐々に低下し、反応開始から20時間

でほぼ失活した。一方、 Ir/TiO_2 は長時間に渡って高い活性を維持した。つまり、空気が溶存した反応溶液中においても失活すること無く $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^-$ 酸化に高活性を示す触媒であると言える。

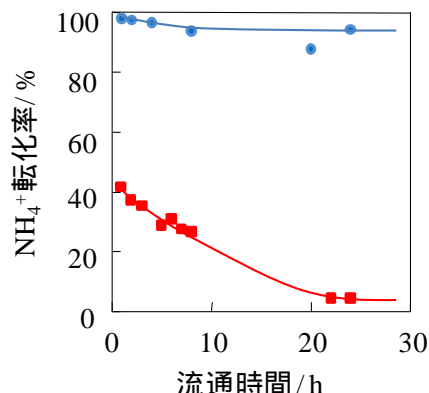


図3 空気に晒したままの反応溶液を用いた反応経時変化。() Pt/TiO_2 、() Ir/TiO_2 。

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)

[雑誌論文](計1件)

“Enhancement of Catalytic Activity of Cobalt Oxide for Catalytic Ozonation of Ammonium Ion in Water with Repeated Use”, Lina Mahardiani, Yuichi Kamiya, Journal of Japan Petroleum Institute, 査読有り, 59巻, 2016年, 31-34ページ, DOI: <http://doi.org/10.1627/jpi.59.31>

[学会発表](計7件)

“ Co_3O_4 を触媒とした水中アンモニウムイオンのオゾン酸化分解における水中塩化物イオンの役割” 神谷裕二、リナ マハルディアニ、草野友美、大友亮一、2016年9月21日~23日、岩手大学(岩手市) 第118回触媒討論会。

“水中アンモニウムイオンのオゾン酸化分解に触媒活性を示す Co_3O_4 の形態制御による高活性化” 草野友美、リナ マハルディアニ、大友亮一、神谷裕二、2016年9月21日~23日、岩手大学(岩手市) 第118回触媒討論会。

“酸素存在下においてもアナモックス類似反応に活性を示す担持金属触媒の探索”、齋藤夏実、神谷裕二、2016年1月19日~20日、北海道大学(札幌市) 化学系学協会北海道支部2016年研究発表会。

“Acceleration of catalytic ozonation of ammonium ion in water over cobalt oxide catalyst with repeated use”, Lina Mahardiani, Yuichi Kamiya, 2015

年 8 月 30 日～9 月 4 日, カザン(ロシア),
Europa Cat 2015.

“ Activity enhancement of cobalt oxide
catalyst by repeated use for catalytic
ozonation of ammonium ion in water ”,
Yuichi Kamiya, Lina Mahardiani, 2015
年 5 月 26 日～27 日、釜山(韓国) The 15th
Korea-Japan Symposium on Catalysis.

“ 水中 NH_4^+ の酸化分解反応への酸化コバル
ト触媒の反復使用による活性向上効果 ”
神谷裕一、リナ マハルディアニ、2015 年
3 月 24 日～25 日、成蹊大学(東京) 第
115 回触媒討論会.

“ Increase in catalytic activity of
cobalt oxide by repeated use for
oxidative decomposition of ammonia with
ozone in water ”, Lina Mahardiani,
Yuichi Kamiya, 2014 年 10 月 16 日～17
日、旭川グランドホテル(旭川市), 第
44 回石油・石油化学討論会.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/
kamiya/index.html#](http://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/kamiya/index.html#)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神谷 裕一 (KAMIYA Yuichi)

北海道大学・大学院地球環境科学研究院・

教授

研究者番号：10374638