報 文

貴金属触媒を用いた湿式酸化によるニトロフェノールの分解

Decomposition of nitrophenol by wet oxidation in the presence of noble metal catalysts

東 国 茂*・川 原 昭 宣*・村 上 幸 夫*
脇 田 慎 一*・山 根 昌 隆*・竹 田 さほり*

SUMMARY

Wet oxidative decomposition of nitrophenol, one of water pollutants, was studied at 150 and 200°C in a stirred autoclave. Nitrophenol was decomposed to give lower-molecular compounds, including formic and acetic acids. Catalysts accelerated the decomposition. The removal of TOC as a measure of the decomposition was 70% after 30 min at 150°C in the presence of a platinum catalyst supported on titania, while 0 % in the absence of catalysts.

摘 要

水質汚染物質の一つであるニトロフェノールの湿式酸化分解について、攪拌器付オートクレーブを用いて150°Cと200°Cで検討を行った。

ニトロフェノールはギ酸、酢酸を含む低分子化合物に分解した。触媒は分解反応を促進させた。分解の評価指標としてのTOC除去率は150°C到達30分後でみると、チタニアに担持した白金触媒で70%であるのに対し、触媒なしで0%であった。

1. 緒 言

近年、難分解で有害な化学物質による環境汚染が問題になってきており、これらの汚染実態を体系的に把握していくために、環境庁による化学物質環境安全性総点検調査が実施されている¹⁾。この調査によって検出された化学物質の種類についてみると、昭和49～58年度の水質では芳香族窒素化合物（ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロフェノール、アニリンなど）、芳香族塩素化合物（クロロアニリン、トリクロロベンゼンなど）の比率が高くなっている。これらの化学物質の特性についてみると、環境中において難分解性であり、生物に対して濃縮性があり、しかも毒性が高いものが多いといった点があげられる。

化学物質はその用途、種類が多岐・多様であり、現

在、工業的に生産されているものだけでも数万点に及ぶとされている。これらのなかには製造、流通、使用、廃棄のさまざまな過程で環境中へ排出され、残留し、汚染の原因となるものがある。しかしながら、どのような種類の化学物質がどれだけの量、どのような形態で環境へ排出されているかの実態は、ほとんど明らかにされていない。以上のことから、難分解性で有害な化学物質の環境への移行の実態解明と、その移行防止のための有効な対策技術の確立が急務である。

工場排水などを經由しての化学物質の環境への移行についてみると、農薬、医薬品、染料、化成品、界面活性剤、プラスチックモノマーなどを生産する有機合成化学品製造工場の工程からの洗浄水やプロセス排水中には、多様な化学物質が含まれている。しかしながら、これら排水中の化学物質の組成については、ほと

* 大阪工業技術試験所機能応用化学部

1992年8月13日受理

Kunishige HIGASHI, Akinori KAWAHARA, Yukio MURAKAMI, Shinichi WAKIDA, Masataka YAMANE, Sahori TAKEDA

んど明らかにされていない。これらの排水の処理法についてみると、これまで一般的に用いられている方法としては、低濃度排水に対して凝集沈澱法、活性汚泥法、一部、薬品酸化法があるが、いずれも化学物質の除去が不十分であったり、二次処理が必要な場合があるなど問題点がある。また、高濃度排水に対しては、一部、焼却法も適用されているが、有機物濃度が非常に高くないとコスト高となり実用的でない。以上のことから、排水中に含まれる難分解性の化学物質の有効な分解法の開発がきわめて重要で、緊急の課題であることがわかる。

著者らは、このような難分解性の化学物質を炭酸ガス、水、あるいは易分解性の化学物質に効果的に変換する処理法として、固体触媒を用いる湿式酸化法^{2, 3)}に注目し、これについて基礎的検討を行っている。これまで、モデル化学物質として、排水処理上、必要性が高く、構造が比較的単純なフェノールを用い、湿式酸化による分解特性を調べ、更にこの反応への固体触媒の添加効果について検討を行った⁴⁾。

本研究ではニトロ基を導入したニトロフェノールについて検討した。ニトロ基は電子吸引性の基であり、ベンゼン環への導入は酸化反応を抑制する傾向を持つことが推定される。ニトロフェノールには *o*-体、*m*-体、*p*-体があるが、水への溶解性を考慮して *p*-ニトロフェノールを用いた。この化学物質は合成原料、指示薬、殺菌剤などに使用されるが、昭和60年の生産量は100 t（推定）となっている⁵⁾。微生物分解性はフェノールよりかなり低い。環境汚染の例についてみると、昭和53年度、水質で0.00013 ppm、底質で不検出と報告されている⁶⁾。本研究では *p*-ニトロフェノールを用い、バッチ型のオートクレーブにより湿式酸化を行い、反応液について各種の水質を測定し、分解過程について考察した。更に各種の貴金属触媒についてその添加効果の比較を行った。

2. 実 験

2. 1 湿式酸化反応

p-ニトロフェノールの1,000 mg/ℓ水溶液、200 mlをバッチ型電磁攪拌式オートクレーブ（日東オートクレーブ、ステンレス製、内容量330 ml）に入れた。次いでボンベから混合ガス（窒素80%，酸素20%）を、酸素量が *p*-ニトロフェノールの完全分解に必要な量の1.5倍量となるように圧入した後、加熱を開始した。攪拌は500 rpmとした。所定の反応時間ごとに、反応液を

水冷管付抜出し口より10 mlずつ採取し、測定を行った。触媒を用いた実験では担持貴金属触媒1 gを添加して反応を行い、反応液を採取後、触媒を濾過により除き、測定した。

2. 2 水質特性の測定

pH はガラス電極 pH メータ（東亜電波、HM-16 S）で測定した。TOC は島津全有機炭素計 TOC-500 を用い、5 μℓ 注入して測定した。吸収スペクトルの測定には日立320形自記分光光度計を用いた。*p*-ニトロフェノール及び分解生成物の分離分析には、島津高速液体クロマトグラフ LC-6 A を用いた。カラムは Shim-pak C LC-ODS（島津、内径4.6 mm、長さ25 cm）、溶離液は水・メタノール（60：40）を使用し、検出には紫外吸収検出器を用いた。また、フォトダイオードアレイ検出器（島津、SPD-M1A V2）を用い、各ピークの吸収スペクトルを測定した。ギ酸、酢酸などの測定には、Dionex イオンクロマトグラフ System10 を使用し、分離カラムには ICE-AS1、溶離液には1 mM オクタンスルホン酸を使用した。

3. 結果および考察

3. 1 分解特性の検討

まず、湿式酸化反応に伴うフェノールの分解過程について基礎的検討を行った。反応温度が200℃の結果について以下に述べる。pH、TOC の変化を図-1 に示す。横軸は、オートクレーブの加熱開始時点を0分としている。点線はオートクレーブの温度変化を示しており、約25分で200℃に達している。pH についてみると、元の試料溶液の pH は4.90であるが、200℃に達したとき4.19に低下し、その後、速やかにさがり

図-1 pH、TOC の変化
反応温度200℃

175分後には2.92となった。これらの結果から、比較的速やかにp-ニトロフェノールから有機酸が生成していることが推定される。TOCの残存率をみると、200℃到達時92%で、その後、時間と共に減少し、反応時間175分後で46%（TOC除去率54%）となった。この値はフェノールの同一条件でのTOC除去率58%¹⁾と類似した結果を示した。またp-ニトロフェノールのTOCの減少挙動は見かけ上、一次反応的となり、求めた見かけの半減期は2.2時間であった。

吸収スペクトルの変化を図-2に示す。測定は試料溶液を100倍に希釈して、10mm石英セルにより行った。元の試料溶液では吸収極大が225nmと317nmにみられているが、反応の進行と共にこれらの吸光度は減少していく。反応液の目視による観察では、時間と共に淡黄色からだんだん黄色が濃くなり、75分位が最も濃く、これを過ぎると再び薄くなる挙動を示した。図-2のスペクトルの317nmにおける吸光度の減少挙動を解析した結果、200℃に到達後、30分程度の誘導期を経て、一次反応的にp-クロロフェノールのベンゼン環が開裂していくことが明らかとなった。この場合の半減期はおおよそ100分であった。

次にp-ニトロフェノールおよび分解生成物の分離分析を、逆相系的高速液体クロマトグラフィーで行った。結果を図-3に示す。検出は200nmで行った。p-ニトロフェノールは22.2分に溶出しているが、反応の進行と共にこのピークは減少していき、分解が生じていることがわかる。これに伴って保持時間が4～7分の領域に分解生成物によるピークが現れている。これらはその保持時間がp-ニトロフェノールより小さい

図-2 吸収スペクトルの変化
反応温度200℃

図-3 クロマトグラムの変化
反応温度200℃
検出200nm

ことから、より極性の大きい化合物であると判断される。p-ニトロフェノールの分解過程を明らかにしていくためには、各ピーク成分を同定していくことが必要であるが、一つの手法としてフォトダイオードアレイ検出器を用い、各ピークの吸収スペクトルの測定を行った。一例として、反応時間85分での結果を図-4に示す。各ピークのスペクトルパターンおよび保持時間の値を、p-ニトロフェノールが酸化分解してできる可能性のある化合物についての標準試料のものと比較した結果、ピーク①および②の成分は有機酸であると推定された。

次いでイオンクロマトグラフィーにより、ギ酸と酢酸の測定を行った。結果を図-5に示す。40分位からこれらの酸が生成し始め、反応と共に増大している。p-ニトロフェノールの場合、フェノール⁴⁾とは逆にギ酸の方が酢酸より多く生成する結果を示した。

3. 2 貴金属触媒の添加効果

次いで、p-ニトロフェノールの湿式酸化反応への担持貴金属触媒の添加効果について検討した。触媒として、一成分または二成分の貴金属をアルミナなどの担体に担持させた微粉末のものを使用した。これら触

図-4 各ピーク成分の吸収スペクトル

図-5 ギ酸、酢酸生成量の変化
反応温度200°C

媒を1 g添加して反応を行い、反応液を採取後、濾過により触媒を除き測定した。

まず、反応温度200°Cで、5%の白金をアルミナに担持させたものを用い、触媒を添加しない場合との比較を行った。アルミナは γ タイプで平均粒径は約23 μm 、比表面積は約93 m^2/g であった。

TOCの結果を図-6に示した。白金触媒の添加により、大きなTOC除去効果がみられた。200°Cに到達した時点でTOC除去率はすでに42%となり、その20分後で92%に達した。pHは200°C到達後で3.93に低下したが、20分後で5.17となり、以後5位の値を示した。このことから、一旦、生成した有機酸が速やかに分解したものと推定される。吸収スペクトルの結果を図-7に示した。触媒を添加しない場合、吸収スペクトルの変化はわずかであるが、白金触媒を添加した場合、200°Cに到達した時点(25分)で吸光度が大きく低下し、55分では吸収はほとんどみられなくなっている。

図-6 TOC減少に及ぼす白金触媒の
添加効果
反応温度200°C 図-7 吸収スペクトルの変化に及ぼす白金触媒の添加効果
反応温度200°C

図-8 クロマトグラムの変化に及ぼす白金触媒の添加効果
反応温度200℃, 検出200nm

る。クロマトグラムの測定結果を図-8に表す。200℃に到達した時点でp-ニトロフェノールのピークは減少し、これに伴って分解生成物のピークが現れている。55分では分解生成物がわずかに認められるのみである。イオンクロマトグラフィーによる測定の結果、55分以降、辛酸、酢酸もほとんど残存していないことが明らかとなった。

次に触媒の種類による分解促進効果の比較を行った。反応温度は150℃とした。貴金属触媒の添加がTOC除去に及ぼす効果の例を図-9に示した。反応温度が150℃の場合、TOCの減少は全くみられない。しかし、貴金属触媒の添加により分解が促進され、TOCが反応時間と共に減少していく。この場合、触媒金属の種類によって、この効果が大きく異なることがわかる。アルミナに5%のパラジウムを担持した触媒よりも、白金を担持した触媒で、はるかにTOC除去効果が大きくなっている。同一条件で既に行ったフェノールの分解¹⁾と比べると、p-ニトロフェノールの方がフェノールより触媒添加効果がより小さい傾向を持つことが明らかとなった。例えば、5%白金/アルミナの場合、反応温度150℃、反応時間50分でのTOC除去率の値はフェノールで89%であったが、p-ニトロフェノールでは31%であった。同様に、5%パラジウム/アルミナの場合、反応時間50分でのTOC除去率の値はフェノールで44%であったが、p-ニトロフェノールでは12%であった。ニトロ基は電子吸引性の基であり、ベンゼン環への導入は触媒添加での酸化反応を抑制する傾向を持つためと推定される。

図-9 TOC減少に及ぼす触媒の添加効果
反応温度150℃

表1 触媒の比較

触 媒	TOC除去率 (%)	
	150℃到達30分後	150℃到達150分後
無 触 媒	0	0
5 % Ag/Al ₂ O ₃	0	6
5 % Rh/Al ₂ O ₃	0	8
2.5%Rh, 2.5%Pt/Al ₂ O ₃	5	13
5 % Pd/Al ₂ O ₃	12	24
2.5%Pd, 2.5%Pt/Al ₂ O ₃	24	78
5 % Pt/Al ₂ O ₃	31	95
5 % Pt/ZrO ₂	50	93
5 % Pt/TiO ₂	70	93

p-ニトロフェノールにつき、比較した触媒についての結果を表1に示す。触媒としては、アルミナに5%の単一の貴金属を担持したもの、二成分の貴金属を2.5%ずつ担持したものをを用いた。また5%の白金を担持した担体の種類として、アルミナ(γ, 平均粒径23μm, 比表面積93m²/g)、チタニア(アナターゼ, 平均粒径88μm, 比表面積70m²/g)、ジルコニア(パセライト, 平均粒径1.2μm, 比表面積92m²/g)を用いた。これら触媒の添加効果として、150℃到達30分後および150℃到達150分後のTOC除去率で示した。5%の単一の貴金属をアルミナに担持させた触媒についてみると、銀、ロジウムであまり効果はみられないが、パラジウムでは効果が現われ、白金で最も高いTOC除去率を示した。二成分の貴金属を2.5%ずつ担持させた触媒の場合、単一の金属を5%担持させた触媒のTOC除去率の中間の値を示した。また5%の白金を担持させた3種の担体の比較では、チタニアの場合に分解促進効果が最も大きい結果を示した。

4. 結 語

排水中の難分解性で有害な化学物質の効果的な分解

法として、固体触媒を用いる湿式酸化法に注目し基礎的検討を行った。モデル化学物質としてp-ニトロフェノールを用い、バッチ型オートクレープにより反応を行い、反応液につき各種の測定を行って分解過程を調べた。その結果、反応の進行に伴いベンゼン環の開裂が起こり低分子化していき、有機酸などが生じることが明らかとなった。また反応時間と共に炭酸ガスと水にまで完全分解を受ける比率は高くなった。ついで、貴金属触媒の添加効果について調べた。アルミナに担持させた触媒の中では白金で大きな分解促進効果がみられた。また白金の担体としてチタニアで有効性が確認された。

今後さらに、触媒のより詳細な検討を行うとともに、化学物質の特性と分解性の関連を明らかにしていくことが重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 環境庁編：平成2年版 環境白書 各論, p.31, 大蔵省印刷局 (1990)。
- 2) 木本実美, 原田吉明, 上田僚則, 片桐勝雄：アロマティックス, 36, 61 (1984)。
- 3) 井上 明, 三井紀一郎：J E T I, 39, 184 (1991)
- 4) 東 国茂, 川原昭宣, 村上幸夫, 脇田慎一, 山根昌隆, 竹田さほり：用水と廃水, 33, 1007 (1991)
- 5) 環境庁環境化学物質研究会編：環境化学物質要覧, p.403, 丸善, 東京 (1990)。

海外環境情報

突風が仕事：気象学者はレーダーで風を読む

Gust work : Meteorologist decipher the winds with radar

H26081012

3月8日の日曜日、デンバーの朝は穏やかな春で始まった。気象学者のA. E. MacDonaldはBoulderの彼の家から30mileのドライブをして夜のディナーを市内で楽しむことに決めた。この日の午後コロラド州北東部では雷雲が発達しており、気象台は豪雨が夜にかけてデンバーをずぶぬれにし、夜半には雪に変わり、朝までに3～6in積もると予報した。

しかし、雪は午後7時には降り出し、風速約25m/sのブリザードは22inの積雪で市内を埋めた。予定どおりレストランの食事をすませたMacDonaldは、他の車と同じように路上で立ち往生してしまった。彼はBoulderの研究室で米大気海洋庁(NOAA)の予報システムを動かしてみたが、ブリザードの到着と強さは予測されていた。

もし、この予測を知っていれば彼は家で食事をしたはずである。違いは、上層風の毎時データにあった。気象台ではまだこのシステムを使っていなかった。

第2次大戦以来、上層風のデータは12時間ごとの気球の放球によるラジオゾンデ方式を使い、合衆国の周辺に70地点あった。だが、MacDonaldによると、あのいまわしい天気はデータ送信より早く到来した。こ

の5月、NOAAはドップラレーダーを使い、地上から0.5～16kmの風データを1時間ごとに送信する風プロファイラー(wind profiler)を29台、試験的に大平原地域に設置すると公表した。

MacDonaldは風を知ることが良い予報の条件であると言明していたが、予報の改善だけでなく上層風のふるまいもわかり、風が天気、また逆に天気が風に与える影響も分かってくる。そして、多くの気象台が風プロファイラーのデータを処理するコンピューターモデルを導入して、局地予報の精度を上げる計画を進めている。

風プロファイラーは天気予報を改善するだけでなく、低層ジェットと呼ばれる気流の研究にも役立つ。この気流は他の気流と衝突して、しばしば大平原の強烈な雷雨やトルネード発生の原因になる。Kansas Cityの気象台のR. D. Ewaldは、低層ジェットのふるまいを知れば、トルネード監視は雷雨監視から区別されるだろうと言明した。しかし、現在は29台のうち8台が動いているだけで、当分は気球のデータに頼ることになる。

NOAAの気象学者は、カリブ諸島に風プロファイラーが設置されればハリケーン予報に有効であるを期待し、ほかにも有望な業務があると考えている。

STROH M

E0087A Sci News 142〔2〕28-29 (Jul. 11, 1992)