

厳格な水道水水質基準に対応する亜硝酸性窒素の 湿式還元分解用構造体触媒の開発

徳島大学大学院社会産業理工学研究部 杉山 茂

1. 緒言

近年、地下水の亜硝酸性窒素(NO_2^-)による汚染が問題となっている。日本の法令では厚生労働省が定める「水質基準に関する省令」で規定される水質基準項目において「亜硝酸態窒素 0.04 mg/L 以下」が定められている。水中から NO_2^- を除去する方法として、触媒による湿式還元分解が注目されている。この反応では常温常圧の温和な条件下において、水素流通下 NO_2^- 水溶液と Pd 触媒を接触させることで無害な N_2 ガスに変換できる。本研究では水の大量処理を想定した液循環固定床反応器を作成し、固定床に用いる触媒担体として微細骨格を持ちながらも低圧力損失である「多孔質セラミックフィルター(Si/SiC フィルター、以下フィルター)」を用いた。フィルターの表面積を向上させるために Al_2O_3 層をフィルター表面に形成してから含浸法で Pd を担持した「Pd/ Al_2O_3 フィルター」を調製し、活性の検討および触媒の特性評価を行った。

2. 実験方法

2-1 活性試験

活性試験は液循環固定床反応器を用いて行った。触媒ホルダーに触媒を 1 ~ 5 個設置し、フラスコ内に NaNO_2 水溶液 400 mL (NO_2^- : 100 ppm、計 0.87 mmol) 入れた後、反応器内を H_2 ガスで置換した。 NO_2^- を含む溶液を所定流量で触媒層に供給し、反応を行った。フラスコは恒温槽で 25 °C に、反応溶液は HCl 溶液を滴下して pH 6 を維持した。 NO_2^- 濃度変化は反応溶液を 15 分毎に 0.4 mL 採取し、イオンクロマトグラフィーを用いて NO_2^- 濃度を測定した。

2-2 触媒調製

「Pd/ Al_2O_3 フィルター」は、ベーマイトゾル由来の Al_2O_3 層でフィルター表面を覆った後、Pd(NO_2)₂ 水溶液による含浸、焼成することにより調製した。これらの触媒の特性評価は XRD、窒素吸着測定、CO パルス測定、SEM、EDS を用いて行った。

3. 結果および考察

3-1 Pd/ Al_2O_3 フィルターを用いた活性試験

触媒調製法を最適化した Pd/ Al_2O_3 フィルターを 4 および 5 個用い、 NO_2^- を含む溶液を 913 および 1,048 mL/min で供給した結果

を Fig. 1 に示した。 Al_2O_3 でフィルターを覆わない場合は、同条件で 50% 満たない分解活性だったが、 Al_2O_3 でフィルターを覆った Pd/ Al_2O_3 フィルターを 5 個用いると、60 分で完全に分解できた。

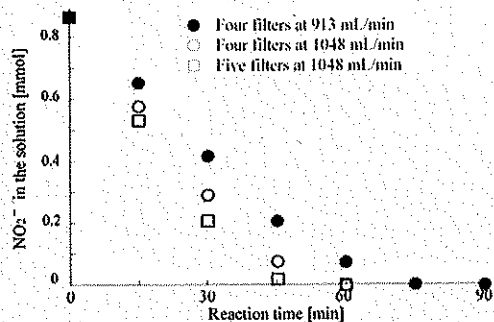


Fig. 1 The effect of flow rate and numbers of Pd/ Al_2O_3 /Si/SiC filters on the decomposition of NO_2^-

3-2 触媒特性評価

XRD の結果より、Pd/ Al_2O_3 フィルターには Pd のピークは確認されなかった。また、CO パルス測定結果より、金属分散度が 9.9% あったことから、Pd/ Al_2O_3 フィルターは Pd が高分散に担持されているために XRD で検出できなかったと考えられる。

窒素吸着の結果から BET 比表面積を計算したところ、Pd/ Al_2O_3 フィルターでは吸脱着等温線にヒステリシスループが確認され、BET 比表面積は 8.2 m^2/g であった。一方、 Al_2O_3 でフィルターを覆わない場合は、ほとんど窒素吸着せず、比表面積が著しく小さい。従って、 Al_2O_3 層を Pd 層とフィルター間に形成させることにより比表面積を改善できることが確認できた。SEM の測定結果によると、Pd/ Al_2O_3 フィルター表面の Pd の粒子径が小さいため、Pd 粒子を明確に確認することはできなかった。EDS で元素マッピングを行った結果、Pd も低濃度であるものの試料表面全体に担持されており、 Al_2O_3 層の上に Pd を高分散に担持され、高分解活性が発現されていることが確認された。

4. 結論

多孔質セラミックフィルター(Si/SiC フィルター)を Al_2O_3 で覆い、Pd を担持した構造体触媒を用いると、60 分間で亜硝酸性窒素を完全に湿式還元分解することができた。

(別紙)

公益信託 エスペック地球環境研究・技術基金
平成 28 年度 助成金研究報告書

厳格な水道水水質基準に対応する亜硝酸性窒素の
湿式還元分解用構造体触媒の開発

徳島大学大学院社会産業理工学研究部

杉山 茂

緒言

亜硝酸性窒素は地下水汚染物質の中でも最近特に注目されている環境汚染物質である。飲料水などから摂取した亜硝酸塩や、硝酸塩の形で摂取した後体内で還元された亜硝酸塩は血液中のヘモグロビンと結合してメトヘモグロビンとなりメトヘモグロビン血症を引き起こす原因となる。これは乳幼児において特に起こりやすく、ブルーベビー症候群として知られている¹⁾。また、亜硝酸イオンは第一級・第二級アミンなどと体内で反応して N-ニトロソ化合物を生成し、これらの多くはヒトに対する発がん性を有すると考えられている²⁾。以上のような健康被害の危険性から、日本では厚生労働省が定める「水質基準に関する省令」で規定される水質基準項目において「硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 10 mg/L 以下」が定められており、平成 26 年には「亜硝酸態窒素 0.04 mg/L 以下」が新たに追加され³⁾、以前よりさらに厳しい基準となった。

亜硝酸塩の除去方法としては生物化学的処理法と物理化学的処理法が存在する。生物学的処理法では亜硝酸塩を窒素ガスに無害化できる反面、処理速度が遅く、硝酸塩濃度や pH などに関する広範囲のパラメータ調整が必要である⁴⁾。また、物理化学的処理法として一般的なイオン交換法や逆浸透法では亜硝酸塩を水から分離するものの、それ自体を無害化することはできないので高濃度排水を生成してしまうなどの欠点がある⁵⁾。そこで、これらに代わる硝酸塩や亜硝酸塩の新たな処理方法として触媒による湿式還元分解が注目した。本研究グループでは過去に液循環固定床反応器の装置型式を用いて湿式還元分解を検討した

が、担体として各種球状担体やウレタン網状骨格等に触媒を担持させたものを用いて試験したものの、圧力損失の大きさが課題となった⁴⁾。固定床の担体には低圧力損失であり強度が高く、大きな表面積等を持つなどの性能を兼ね備えていることが望ましい。そこで、本研究では、これらの条件を満たす担体として日本ピラー工業株式会社が開発した「多孔質セラミックフィルター」(以下フィルター)を利用した。

本研究では亜硝酸塩をターゲットとして湿式還元分解を行った。水の大量処理を想定した反応装置として液循環固定床反応器を製作し、反応に用いる触媒担体として「多孔質セラミックフィルター」を用いた。このフィルターは高強度、低圧力損失、高表面積などの利点を持っている反面、素材自体の比表面積が小さいことが分かっている。担体の比表面積が小さいことは一般的に活性種を担持させる素材として不利である。比表面積を向上させるため、フィルターにペーマイトゾル由来の Al_2O_3 を担持させた後に含浸法で Pd を担持した構造体触媒である「Pd/ Al_2O_3 フィルター」を様々な条件で調製し、活性を比較検討するとともにキャラクターゼーションを行って考察を行った。

実験

触媒調製

以下に Pd/ Al_2O_3 フィルターの調製方法を (I) (II) (III) の順に記す。

(I) ベーマイトゾルの調製法⁶⁾

以下にベーマイトゾルの調製法を示す。

- ①アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) を乳鉢、乳棒で磨砕し、粉状にした。
- ②磨砕した粉末を 9.42 g (46.1 mmol) 秤量し、300 mL 四ツ口フラスコに移し、蒸留水 75 mL に分散させた。その後、四ツ口フラスコのうち周りの三ツ口はガラス栓で閉じ、中心の口にジムロート冷却器を取り付けた。
- ③80 °Cに設定したオイルバス中に先ほどの四口フラスコを半分程度まで浸し、還流を行いながら 24 h 攪拌した。
- ④栓を1つ開け、90 °Cに昇温した後 4 h 攪拌し、脱アルコールを行った。
- ⑤硝酸 0.34 mL (5.38 mmol) を加え、再び栓をし、攪拌下 90 °Cで 24 h 還流を行った。
- ⑥乳白色のベーマイトゾルを得た。

(II) Al_2O_3 フィルターの調製法

(I) で得たベーマイトゾルにフィルターを液浸させた後、乾燥、焼成して得られた物を Al_2O_3 フィルターと呼び、以下に Al_2O_3 フィルターの調製法を示す。

- ①フィルターを 1 h 蒸留水中で超音波洗浄した後、乾燥させておく。
- ②(I) で得られたベーマイトゾルを 50 mL サンプル管に移す。
- ③ピンセットでフィルターをつまみ、ベーマイトゾルに液浸させ、上下運動させながらフィルター中の気泡を取り出す。

- ④液から引きあげた後、手に持ち替え、よく振ってゾルを飛ばす。
- ⑤フィルター骨格の空孔部分に液だまりが生じるので市販のエアダスターを用いて液だまりを散らす。
- ⑥24 h 自然乾燥させた後、昇降温速度 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、焼成温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 h 焼成し、 Al_2O_3 フィルターを得た。

(III) Pd/ Al_2O_3 フィルターの調製法

(II) で得られた Al_2O_3 フィルターを $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に含浸、乾燥、焼成、ホルマリン還元、乾燥を行うことで Pd/ Al_2O_3 フィルターを得た。以下に Pd/ Al_2O_3 フィルターの調製法を示す。

- ① $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ aq (24.41wt%) を 0.575 g 量りとり、50 mL にメスアップした (12.2 mmol/L)。
- ② フィルターを 5 min 液浸させた。液浸させた直後はフィルター内に気泡が溜まる可能性があるのでピンセットでつまんで上下に振り、水溶液がフィルター表面に十分に行き渡るようにした。また、2 min 30 s 経った時点で同じように上下に振り、攪拌した。
- ③ 液浸したものを乾燥機にて $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 h 乾燥させた後、焼成炉にて昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、焼成温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 h 焼成した。
- ④ 含浸を複数回行う場合は① ~ ③の工程を任意の回数繰り返した。
- ⑤ホルマリン溶液 30 g (約 0.37 mol) を入れた 50 mL ナスフラスコに焼成後のフィルターを入れた後、ジムロート冷却器を取り付け、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ のオイルバス中で 2 h 還流を行った。
- ⑥蒸留水で十分に洗った後、乾燥機にて $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 h 乾燥させ、真空乾燥器にて 343 k で 24

h 乾燥した。

⑦真空乾燥器から取り出して Pd/Al₂O₃ フィルターを得た。本報告書では、最適化された構造体触媒である 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃ フィルター（図中では 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃/Si/SiC）を用いた結果について示す。

活性試験方法

活性試験は液循環固定床反応器を用いて行った (Scheme 1)。系内の pH 値は pH メーター (東亜 DKK HM-25R)、電極 (東亜 DKK ELP-037) にて測定した。また、校正は pH 4 及び pH 7 の 2 点標準液にて行った。また、固定床への送液には、送液ポンプ (MASTERFLEX L/S 7554-90)、ポンプヘッド (MASTERFLEX L/S 77201-60) を用いた。以下に実験手順を示す。

①触媒ホルダー (反応部) に触媒を設置後、反応装置を組み立てた。300 mL 平底円筒形セパラルフラスコにスターラーピース、NO₂⁻濃度が 100 ppm となるように調製した NaNO₂ 水溶液 400 mL を加え、4 ッ口のカバーをしてクランプで閉じた。各口には H₂ ガスホルダー、pH メーターの複合電極、ビュレット、液導入出管を取り付けた。尚、NaNO₂ 水溶液は 0.075 g の亜硝酸ナトリウム粉末をメスフラスコ内で蒸留水を用いて 500 mL にメスアップし、NO₂⁻について 100 ppm の水溶液を調製し、その内 400 mL をセパラルフラスコに加えた。

②25°C に維持した水槽にフラスコを置き、ポンプを少しの間動かして系内を溶液で満たした後、H₂ ガスで系内を置換し、0 min のサンプリングを行った。直後に液循環、電磁攪拌 (500

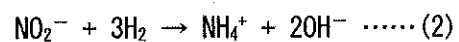
rpm)を開始し、その時刻を反応開始時刻とした。なお、流量は最適化の結果、フィルター4個の場合 913 または 1048 mL/min、フィルター5個の場合 1048 mL/minとした。

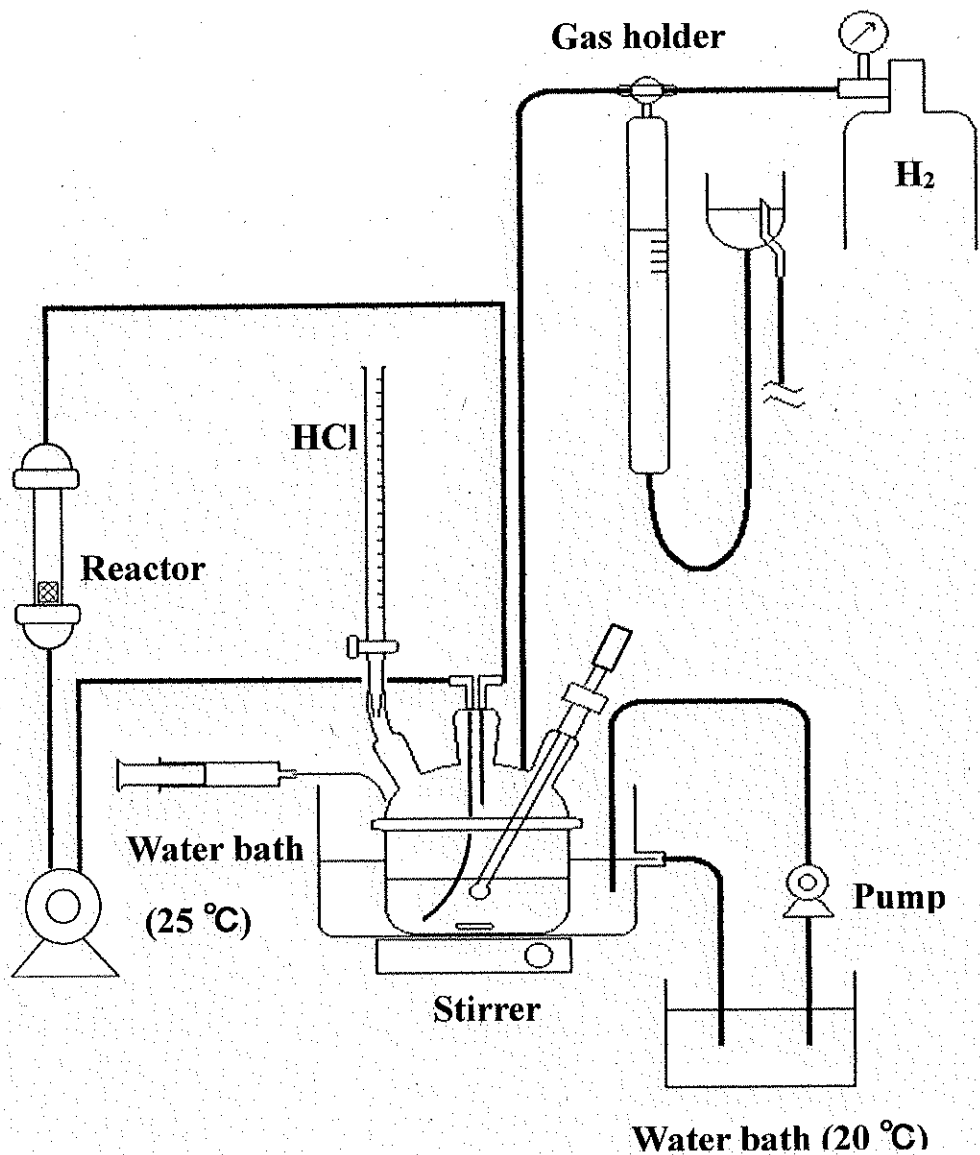
③水素はほぼ常圧となるように供給し、系内が pH 6 となるように適宜 0.02 mol/L HCl をビュレットから滴下した。

④サンプリングは0、15、30、45 min、60 minの計5回行い、0.4 mL程度採取した。

⑤各サンプリング溶液をイオンクロマトグラフィーで分析し、NO₂⁻濃度を測定した。

以下に活性試験の反応条件設定について説明する。本反応は常温常圧で十分に反応が進むことから、水槽の温度を 25 °C、水素圧をほぼ常圧に設定した。水槽は恒温槽(20 °C)とポンプを用いて少量循環させた。これにより特に高活性な触媒を用いた場合でも、反応熱による水温の上昇を緩和し、より水槽の温度を一定に保つことができる。続いて pH 値について、本研究が飲料水製造に適用されることを想定して中性条件となるように設定した。本反応の分解速度は pH 値に強く依存することがわかっており、酸性域から塩基性域に近づくとつれて速度が低下する⁴⁾。また、この反応では以下の式(1)、(2)に示す量論式で OH⁻が発生することが報告されている⁴⁾。このことから反応が進むにつれて反応溶液の pH 値が上昇していくと考えられる。よって中性条件及び反応速度を維持するために HCl 水溶液を滴下した。





Scheme 1 Fixed-bed reactor using circulation of liquid

活性試験におけるサンプルの分析にはイオンクロマトグラフィー(東亜 DKK ICA-2000、

陰イオンカラム: 東亜 DKK PCI-230)を用いて測定した。測定条件は以下の通りである。

ポンプ: 流量 0.90 mL/min, 圧力 20.0 MPa

恒温槽：設定温度 37 °C

検出器：設定温度 40 °C, 極性設定 陰イオン, 測定時間 10 min

乗数設定 ×1, 応答時間 Slow

触媒の同定には、粉末 X 回折装置 (XRD) (Rigaku SmartLab)、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) (エスアイアイ・ナノテクノロジー SPS3520UV)、CO パルス化学吸着量測定 (日本ベル BELCAT II)、窒素吸着装置 (BET) (日本ベル BELLSORP-max12)、さらに走査型電子顕微鏡 (SEM) (エネルギー分散型 X 線分光器 日本電子 JSM-6510A) を用いた。

結果と考察

調製した構造体触媒である 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃ フィルター (図中では 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃/Si/SiC) の表面積は 2.4 m²/g であり、Al₂O₃ でフィルターを覆わない場合 (1.0 m²/g 以下) より明らかに広くなった。触媒表面積が広がったため、Pd を担持しても、XRD には Pd によるシグナルは検出されず、フィルターの構成成分の Si (PDF 00-005-0565) と SiC (PDF 01-075-0245) のみが検出され、金属 Pd によるシグナル (PDF 00-0056-0681) が検出されず、Pd が高分散で担持されていることが明らかになった (Figure 1)。本触媒を CO パルス化学吸着量測定で分析すると、Pd の分散度は 9.9% となり、Al₂O₃ でフィルターを覆わない場合と比較すると 100 倍ほど分散度が向上した。

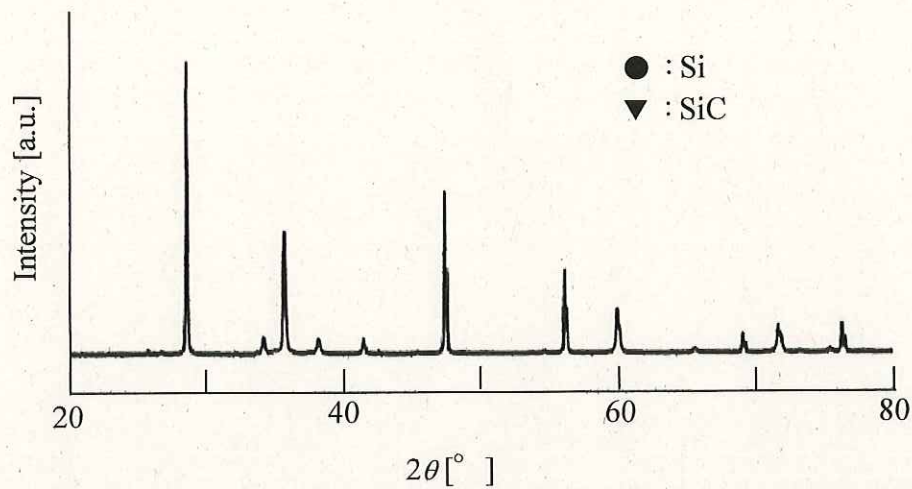


Figure 1 XRD of 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃/Si/SiC

さらに、本触媒をSEMと対応する元素マッピングで分析し、そのイメージ図をFigure 2に示した。

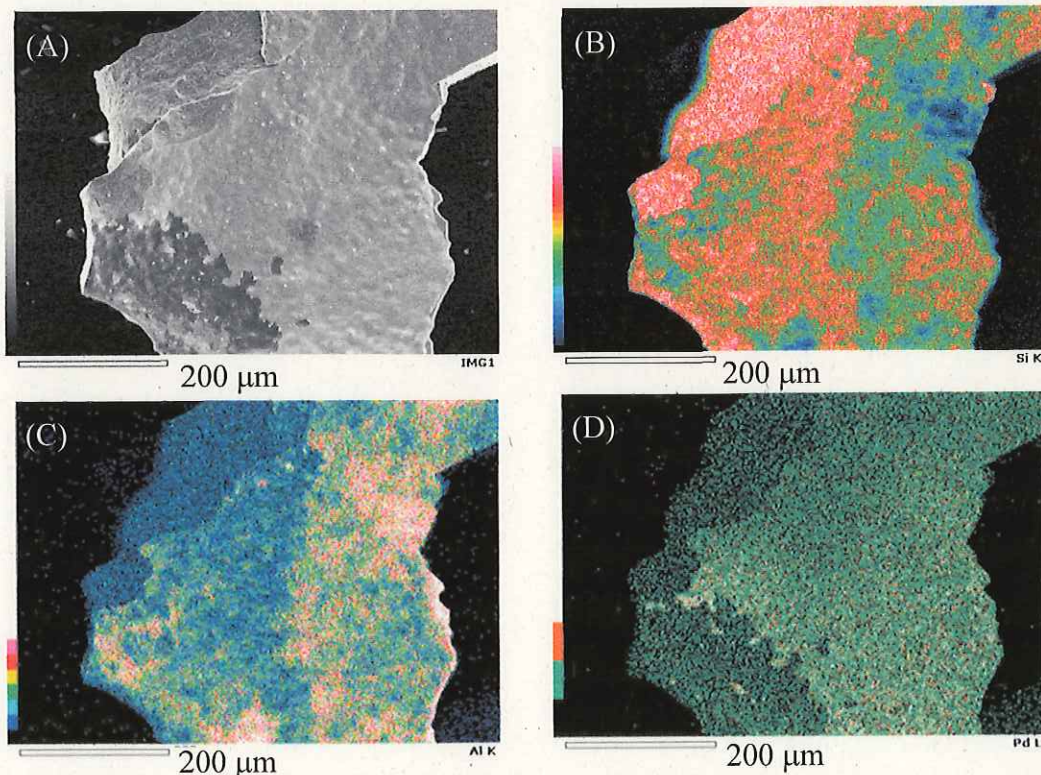


Figure 2 SEM image of 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃/Si/SiC (A) and the corresponding element mapping images of Si (B), Al (C) and Pd (D)

SEM(Figure 2 (A))から明らかなように、表面上にはPdの凝集を示唆する結果はない。そこで元素マッピングを行うと、フィルターの構成成分のSi(Figure 2 (B))および中間体のAl₂O₃の構成成分であるAl(Figure 2 (C))が表面近傍においても高濃度に存在することが分かる。一方、Pdの濃度は表面近傍において非常に低く(Figure 2 (D))、SEMや元素マッピングの結果からも、中間体にAl₂O₃を導入した結果、Pdを高分散に担持できていることが確認された。

上記の構造体触媒を4個を用いて流量を913および1,048 mL/min、さらには5個用いて流量1,048 mL/min供給して、亜硝酸性窒素の湿式還元分解を行った(Figure 3)。構造体触媒を4個用いた場合の、分解活性に対する流量の影響を見ると、流量が早いほど活性が高くなった。流量が早いと、構造体触媒とNaNO₂水溶液の接触時間は短くなるために、一見すると矛盾した結果である。本反応装置系は流通式であるために、流量が早いほど接触時間は短くなるが、接触回数は多くなる。接触時間が長くなると後段の構造体触媒にNaNO₂水溶液が行くほど、水素不足になるため湿式還元分解は抑制される。一方、水素をNaNO₂水溶液に供給する回数が多いほど、つまり流量が大きくなると、NaNO₂水溶液中の水素が不足することを防ぐことになるため、このような結果になったと推察される。構造体触媒を4個用いた場合の、水素消費量に対する流量の影響を見ると、流量が増加すると、亜硝酸性窒素の分解活性同様、水素の消費は大きくなっている。一方、構造体触媒の個数を4個から5個へ多くしても、水素消費量は増加せず、4個目の時点でNaNO₂水溶液中の水素が少なくなったため、

5個にしても水素消費量が層化しなかったと思われる。なお、分解活性は増えているが、亜硝酸性窒素からアンモニアに過剰還元されるルートと窒素に変換するルートが NaNO_2 水溶液中の水素の量で変化していることを示していると推察される。

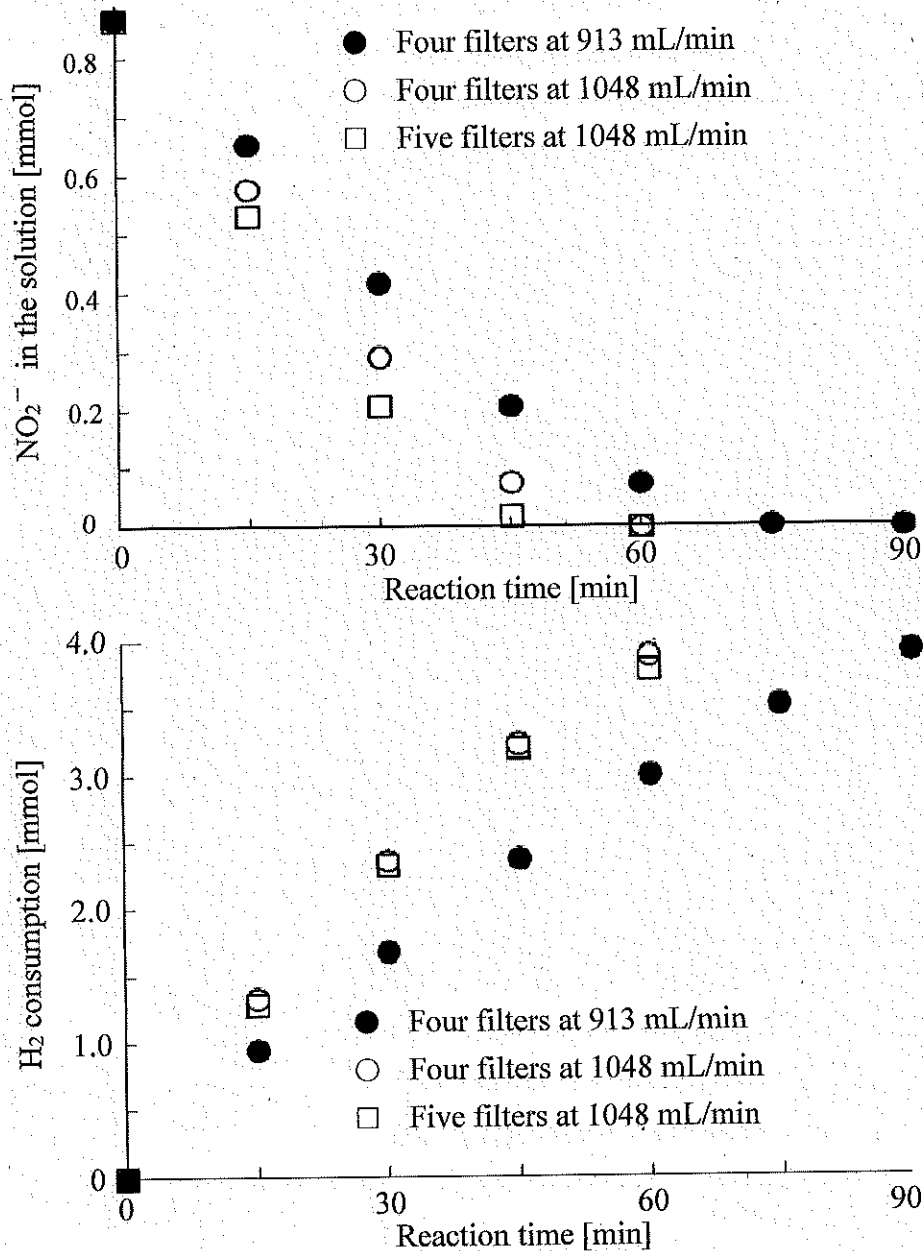


Figure 3 The effect of flow rate and numbers of Pd/ Al_2O_3 /Si/SiC filters on the decomposition of NO_2^- and H_2 consumption

上記において、 Al_2O_3 でコートしなかった触媒(Pd/Si/SiC)を用いると60分反応させても、50%満たない分解活性がない。したがって、 Al_2O_3 で被覆することによってPdを高分散に担持させることができ、結果として高い湿式還元分解活性を示したと結論付けられる。

結論

過去の研究で、亜硝酸性窒素の還元分解を液循環固定床反応器で行ったところ、触媒重点部の圧力損失の増大のため、 NaNO_2 水溶液を流通させることができず断念した系に、日本ピラー工業株式会社が開発した「多孔質セラミックフィルター」を担体とし、その表面をベーマイトゾル経由の Al_2O_3 でコートしたのちに、Pdを担持したところ、60分以内に亜硝酸性窒素を完全分解できるようになった。 Al_2O_3 をコーティングした「多孔質セラミックフィルター」表面に、高分散度でPdを担持させることができたため、このような高い分解活性が得られたと結論付けた。

謝辞

本研究は、公益信託 エスペック地球環境研究・技術基金 平成28年度 助成金研究として行った。ここに明記し、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 日本地下水学会編, 地下水・土壌汚染の基礎から応用, p 203, 理工図書 (2006)
- 2) WHO, 飲料水水質ガイドライン 第四版(日本語版), p 408, 410, 国立保健医療科学院 (2012) (翻訳 ver. 2.1・web版)
- 3) 厚生労働省, 水質基準に関する省令の一部改正等について(平成 26 年 3 月 31 日 健発 0331 第 30 号) (2014)
- 4) U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K. D. Vorlop, Catal. Today, 5 (2000), 79 - 90
- 5) R. Abdallah, A. Amrane, H. Djelal, S. Taha, F. Fourcade, T. Labasque, F. Geneste, D. Floner, Biochem. Eng, 94 (2015) 145 - 152.
- 6) 瀬野佑輔, 徳島大学大学院修士論文, マイクロリアクタによる気液スラグ流を利用した効率的有機合成法に関する研究, (2015)

Pd を活性種とした中間層形成構造体触媒を用いた 亜硝酸性窒素の湿式還元分解

(徳島大院先端)○(学・技基)土屋 祐人
(徳島大院社会産業理工)(正)加藤 雅裕・(正)杉山 茂
(日本ピラー工業)荒井 裕佳・林 幸美・赤松 正守

1. 緒言

農耕地では化学肥料として無機態窒素が施肥され、余剰成分が地下浸透することで地下水が硝酸性窒素で汚染される。地下水は飲料水の製造に用いられ、世界保健機構 (WHO) は飲料水水質についてガイドライン値を設定しており、硝酸性窒素についても定めている。

従来、硝酸性窒素は物理化学的処理法、生物化学的処理法を用いて処理される。本研究室では、もう一つの手法である硝酸性窒素の接触湿式還元分解法から生成され、硝酸性窒素と同様な厳しい規制がされている亜硝酸性窒素の接触湿式還元分解を検討している。

過去に、本反応における活性種が Pd 触媒であることが実証された¹⁾。現在は反応溶液の大量処理を目的とし、固定床反応器のための触媒を開発している。現在までに、①無電解めっき法を用いて Pd を構造体担体に直接担持した構造体触媒 ②Pd と構造体担体との間に中間層として Al₂O₃ を担持した構造体触媒を開発した。本研究では、新たに中間層に炭化物を担持した構造体触媒を調製し、液循環固定床反応器における亜硝酸性窒素の還元分解における活性を検討した。

2. 触媒調製

担体は日本ピラー工業製の Si/ SiC 多孔質セラミックフィルタを用いた。Pd は無電解めっき法、または含浸法で担持した。前者は担体を活性化溶液とめっき溶液にそれぞれ浸漬、乾燥させ、調製した。後者は Pd(NO₃)₂ 水溶液に担体を浸漬、乾燥、焼成した後、ホルマリン還元を行って調製した²⁾。

Al₂O₃ はベーマイトゾルを用いて担持した。ベーマイトゾルに担体を浸漬、乾燥、焼成することで Al₂O₃ 触媒を調製した³⁾。

炭化物はレゾルシノールホルムアルデヒド (RF) 樹脂を用いて担持した。RF 樹脂を調製し、担体を浸漬、乾燥、N₂ 雰囲気下で焼成することで炭化物触媒を調製した。

3. 実験方法

液循環固定床流通式反応器を用いて活性試験を行った³⁾。触媒充填床に任意の個数の構造体触媒を固定した後、NaNO₂ 水溶液 400 mL (NO₂⁻: 100 ppm) をフラスコに加えた。流路を NaNO₂ 水溶液で満たした後、反応器内を H₂ ガスで置換し、NaNO₂ 水溶液を 60 min 流通させた。フラスコは恒温槽で 25 °C、反応溶液は HCl 水溶液を滴下することで pH 6 を維持した。NO₂⁻ の濃度変化は攪拌開始時から 15 分毎に反応溶液を少量採取し、イオンクロマトグラフィーで分析した。

4. 結果と考察

Pd/ C 構造体触媒の調製条件の最適化を行った。含浸回数 2 回で十分な Pd が担持できていた。調製した Pd/ C 構造体触媒の活性を Pd 構造体触媒、Pd/ Al₂O₃ 構造体触媒と比較した (Fig. 1)。1 時間で還元した NO₂⁻ 量を比較すると、Pd 構造体触媒は 0.179 mmol、Pd/ Al₂O₃ 構造体触媒は 0.236 mmol、Pd/ C 構造体触媒は 0.295 mmol となり、中間層として炭化物を担持したことで活性の向上が確認できた。Pd/ C 構造体触媒について窒素吸着法、アルゴン吸着法を試みたが、比表面積結果を得ることができなかった。しかし、Pd 構造体触媒および Pd/ Al₂O₃ 構造体触媒の BET 比表面積は 1 m²/g 以下および 14 m²/g であり、同等以上の比表面積の向上に成功したと考える。

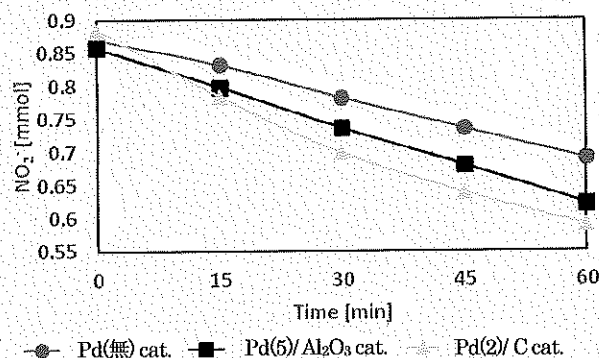


Fig. 1 活性試験結果 (○: 含浸回数または無電解)

5. 結論

Si/ SiC セラミックフィルタ構造体担体に中間層として炭化物を担持した Pd 構造体触媒を調製した。Pd 構造体触媒や中間層として Al₂O₃ を担持した Pd/ Al₂O₃ 構造体触媒と比べて、中間層として炭化物を担持した Pd/ C 構造体触媒の活性が良好であった。

6. 謝辞

本研究は、公益信託エスベック地球環境・技術基金の助成を受けて行った。ここに記して謝意を示す。

参考文献

- 1) H. Hayashi, et al., 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, Kitakyushu, Japan (2004)
- 2) Y. Tsuchiya, et al., The SCEJ 48th Autumn Meeting, Tokushima, Japan (2016)
- 3) 福島尚純等、化学工学会中国四国支部大会 (2016)

Shigeru Sugiyama

差出人: onbehalfof+norinaga+nagoya-u.jp@manuscriptcentral.com は Journal of Chemical Engineering of Japan <onbehalfof+norinaga+nagoya-u.jp@manuscriptcentral.com> の代理

送信日時: 2017年8月6日日曜日 10:08

宛先: sugiyama@chem.tokushima-u.ac.jp

件名: Journal of Chemical Engineering of Japan - Decision on Manuscript ID 17we173.R1

06-Aug-2017

Dear Prof. Shigeru Sugiyama:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Reductive Decomposition of Nitrite in a Continuous-Flow Reactor Using Fixed-Bed Structural Pd Catalysts" in its current form for publication in the Journal of Chemical Engineering of Japan. The editor may include comments at the foot of this letter.

The paper has now been sent to the editorial office to be prepared for publication. You will soon be heard from our office and requested to submit a final manuscript and fine figures.

Your manuscript in current version will appear soon as advance publication through JCEJ website below. You will find DOI of your manuscript at the site and you can cite this manuscript using it. Please visit and share with your colleagues.

<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jcej>

Please note that you are required to pay publication charge at the price in the Instructions for Contributors.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the Journal of Chemical Engineering of Japan, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,
Prof. Koyo Norinaga
Editor, Journal of Chemical Engineering of Japan norinaga@nagoya-u.jp

Editor's Comments to Author:

Editor: 1
Comments to the Author:
(There are no comments.)

Reviewer(s)' Comments to Author:

Reviewer: 1

Comments to the Author
I expect to read the discussion about the difference of the hydrogen using efficiency between the two catalysts in the near future.

Reviewer: 2

Comments to the Author

Reductive Decomposition of Nitrite in a Continuous-Flow Reactor Using Fixed-Bed Structural Pd Catalysts

Shigeru SUGIYAMA^{1,2*}, Naozumi FUKUSHIMA³, Yuto TSUCHIYA³, Masahiro KATOH¹, Yukimi HAYASHI⁴, Yuka ARAI⁴, Masamori AKAMATSU⁴

¹ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Technology, Industrial and Social Science, Tokushima University, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506, Japan

² Department of Resource Circulation Engineering, Center for Frontier Research of Engineering, Tokushima University, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506, Japan

³ Department of Chemical Science and Technology, Tokushima University, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506, Japan

⁴ Development Division, Nippon Pillar Packing Co., Ltd., 541-1, Aza-Uchida Shimouchigami, Sanda-shi, Hyogo 669-1333, Japan

Keywords: Reductive decomposition, Nitrite, Palladium, Structural catalyst

Abstract

In order to decompose trace amounts of nitrite in drinking water under mild conditions, a fixed-bed filtering system that used structural catalysts was employed to filter recycled aqueous nitrite. High performance and continuous mass processing are generally accepted as requirements to catalyze the decomposition of aqueous nitrite. However, the use of a fixed-bed operation when recycling aqueous nitrite with palladium catalyst systems could result in either negligible activity when using a carbon monolith impregnated with Pd, or could stop the flow by enhancing the pressure drop when using non-porous alumina spheres coated with Pd/C or structural catalysts consisting of a polyurethane sponge skeleton impregnated with Pd. In the present paper, a Si/SiC ceramic filter was employed as a structural support to prevent pressure drop. When palladium was loaded onto the surface of the filter via electroless plating, continuous flow suitably continued, and the conversion of nitrite was 45% after 60 min. In contrast, when palladium was loaded after the coating of the filter with alumina, complete decomposition was achieved after 60 min under conditions corresponding to those used for the former system. X-ray diffraction, an N₂ adsorption-desorption measurement, scanning-electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy analyses revealed that a higher dispersion of palladium on the latter structural catalyst resulted in the greatest level of activity for the reductive decomposition of aqueous nitrite.

Introduction

Nitrogen-containing compounds such as nitrate (NO₃⁻) and nitrite (NO₂⁻) are known as harmful contaminations in water since they are causative agents for methemoglobinemia (Titov and Petrenko, 2005; Gladwin *et al.*, 2009), diabetes (Dahlquist *et al.*, 1990) and stomach cancer (Bryan *et al.*, 2012). Since nitrate is present mainly in natural settings (Cantar, 1996), its reduction has received attention for the purification of polluted water, and catalytic reductive decomposition is the most plausible techniques to accomplish this. However, since the reductive decomposition of nitrate results in the formation of nitrite (Eq. 1), the decomposition of nitrite is certainly as important as that of nitrate (Hayashi *et al.*, 2000; Sakamoto *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2007, 2009).



Furthermore, organic nitrogen compounds that are present in the natural world often are decomposed to nitrite via the aerobic bacteria found in soil and groundwater. Therefore, the resultant nitrite is common

on the earth's surface at lower concentrations than that of nitrate. It should be noted that nitrite easily reacts with hemoglobin in the blood, which results in the development of methemoglobinemia (Titov and Petrenko, 2005; Gladwin *et al.*, 2009). Due to the poisonous nature of nitrite, in 2014, the Ministry of Health, Labor and Welfare of Japan revised the water quality standards for its presence in drinking water from 10 mg/L to less than 0.04 mg/L. These problems prompted our group to examine the catalytic reductive decomposition of nitrite (Hayashi *et al.*, 2000, 2004). The catalytic decomposition of nitrate using a Pd catalyst doped with Cu, Ag or Ni is known to favorably proceed under a hydrogen atmosphere (Hörold *et al.*, 1993), but this creates a serious problem of nitrite accumulation (Hayashi *et al.*, 2000; Hörold *et al.*, 1993; Sakamoto *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009). In contrast, Pd is suitable as a single catalyst for the reductive decomposition of nitrite (Hörold *et al.*, 1993; Hayashi *et al.*, 2000, 2004). Most of the studies on the catalytic decomposition of nitrate or nitrite under a hydrogen atmosphere have used a batch-reactor system. However, a batch reactor is not suitable for the purification of drinking water since it cannot be used in

E-mail address of corresponding author*: sugiyama@tokushima-u.ac.jp

great volumes. Therefore, a fixed-bed operation that recycles an aqueous substrate was used in our earlier study (Hayashi *et al.*, 2004) in order to achieve high performance and continuous mass processing. A powder catalyst generates a pressure drop during continuous operation, which has necessitated the use of fixed-bed palladium catalyst systems such as a carbon monolith impregnated with Pd, non-porous alumina spheres coated with Pd/C, or structural catalysts consisting of a polyurethane sponge skeleton impregnated with Pd. Unfortunately, those attempts afforded unsuitable results such as a generation of pressure drops that stopped the flow resulted in low activity. These early attempts demonstrated that the most important factor in a continuous recycling operation involves the selection of a structural support that doesn't involve a monolith support, sphere support or a sponge skeleton.

In the present study, a Si/SiC ceramic filter (Fig. 1 (a)) was employed as the structural support for a Pd catalyst mainly to prevent pressure-drops while attempting the reductive decomposition of nitrite. Pd was loaded onto the filter via electroless plating (Pd/Si/SiC, Fig. 1 (b)) that impregnated Pd onto an alumina layer that covered the filter (Pd/Al₂O₃/Si/SiC, Fig. 1 (c)).

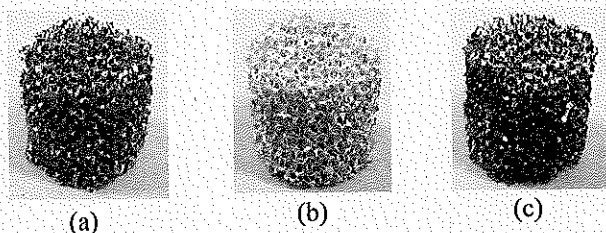


Fig. 1 Photo images of various filters: (a) Si/SiC, (b) Pd/Si/SiC and (c) Pd/Al₂O₃/Si/SiC.

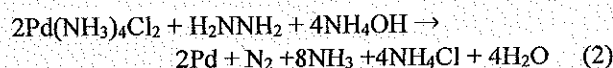
1. Experimental

1.1 Catalyst preparation

The structural support, which amounted to a Si/SiC ceramic filter (Si/SiC filter; #20, ϕ 20 mm \times 20 mm, 95.6% of porosity, bulk density 0.12 g/cm³), was acquired from Nippon Pillar Packing Co., Ltd.

An electroless plating technique was used to deposit Pd onto an activated Si/SiC filter (Mardilovich *et al.*, 1998; Katoh *et al.*, 2006, 2010). The structural support provided a surface activation prior to the electroless plating. The support was washed with ultrasonic cleaner for 1 h then allowed to dry. The round side of the support was lapped with Teflon tape, then the support was immersed in 25 mL of 1.2 M aqueous HCl (Wako) for 5 sec. The support was washed, dried and immersed for 5 min in 25 mL of SnCl₂ solution, which consisted of 1 mL of 1.2 M aqueous HCl, 0.44 mmol of SnCl₂·2H₂O (Aldrich) and 100 mL distilled water. The resultant support was washed and immersed

into 25 mL distilled water for 5 min. Then the support was immersed for 5 min into 25 mL of PdCl₂ solution, which consisted of 10 mL of 1.2 M aqueous HCl and 0.56 mmol of PdCl₂ (Aldrich) diluted with distilled water to a total volume of 1 L. After the support was immersed for 2 min into 25 mL of 0.012 M HCl, it was washed and immersed for 3 min into distilled water. This completed one cycle of the activation process. Next, palladium was deposited onto the filter via an autocatalytic reaction using Pd(NH₃)₄Cl₂·H₂O (Tokuriki Honten Co.), H₂NNH₂ (Tokyo Chemical Industry), and NH₄OH (Wako) at 333 K for 1.5 h (electroless-deposition process, Eq. 2).



The process optimized for this system was as follows. The round side of the activated support was again lapped with Teflon tape. The support was immersed in 28 mL of the electroless palladium-plating solution, which consisted of 1.44 mol NH₄OH, 15.2 mmol Pd(NH₃)₄Cl₂·H₂O and 0.11 mol 2NA(EDTA · 2Na) (Wako) diluted with distilled water to 1 L but that was used after it had been let stand for more than 12 h following preparation. Then 0.1 mL of 0.5 M aqueous H₂NNH₂ was added into the solution via a micro syringe. The solution was maintained at 333 K for 90 min. During this step, bubbles formed in the support were removed every 15 min. The support was finally washed using distilled water. The resultant catalyst can be expressed as x%Pd/Si/SiC, wherein the loading (x%) of Pd is expressed as a percentage of the weight. The loading was controlled via changes in the number of passages through the activation and electroless-deposition processes. Pre-seeding with palladium nuclei during the activation process can reduce the introduction period of the autocatalytic process at the beginning of the deposition.

In order to cover the Si/SiC filter with an alumina layer, a boehmite sol was used. The boehmite sol was prepared by hydrolyzing aluminum isopropoxide (Wako) (Sugiyama *et al.*, 2007). A boehmite sol was prepared by hydrolyzing aluminum isopropoxide (9.42 g; 46.1 mmol) in 75 mL of distilled water at 353 K for 24 h. After the hydrolysis, the alcohol was removed from the solution and then HNO₃ (0.34 mL; 5.38 mmol) (Wako) was added into the solution for the peptization of the hydroxide at 363 K for 24 h to form boehmite sol. The final sol pH was 3.8. The boehmite sol was then dip-coated onto the surface of the Si/SiC filter, followed by drying for 24 h at a room temperature and calcination at 876 K for 3 h, which was adjusted from room temperature at a rate of 1K/min. Previous reports have shown that, during this calcination step, boehmite is converted to γ -Al₂O₃ that is stable at a higher temperature of up to 1073 K (Sugiyama *et al.*, 2003).

Aqueous $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (24.41% by weight, N. E. Chem-cat Co.) was impregnated into the alumina-coated Si/SiC filter followed by drying and calcination at 473 K for 3 h. This impregnation process was repeated to control the Pd loading. After impregnation, formalin reduction was carried out at 347 K for 2 h followed by drying at 347 K under atmospheric pressure for 24 h, then drying at 347 K under vacuum. The resultant catalyst was expressed as $x\%\text{Pd}/y\%\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}/\text{SiC}$, wherein the loadings ($x\%$ and $y\%$) of Pd were expressed as the weight percentage of Pd and Al_2O_3 , respectively.

The structural catalysts thus obtained, Pd/Si/SiC and Pd/ Al_2O_3 /Si/SiC, were characterized using X-ray diffraction (XRD; SmartLab/RA/INP/DX, Rigaku Co.), N_2 adsorption-desorption measurement (BELSORP-max12, MicrotracBEL), CO pulse method (BELCAT II, MicrotracBEL) and scanning electron microscope together with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM and EDX; JSM-6510A, JEOL Ltd.). The powder XRD patterns of the catalysts were obtained using monochromatized Cu $K\alpha$ radiation (40 kV, 40 mA). Before the N_2 adsorption-desorption measurement at 77 K, the catalysts were pretreated at 473 K for 5 h under vacuum. The BET surface area was calculated from an obtained isotherm. The loading of Pd was analyzed using ICP-AES (SPS3520UV, SII Nanotechnology Inc.) after the complete dissolution of Pd from the structural catalysts using aq. HNO_3 .

1.2 Catalytic activity testing

Catalytic activity testing was carried out in the continuous recycling operation using fixed-bed structural catalysts.

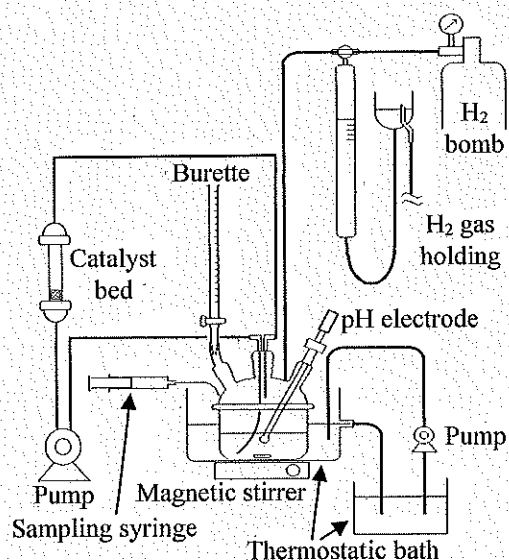


Fig. 2 Apparatus for nitrate reduction using fixed-bed operation with recycling of aqueous substrate

As Fig. 2 shows, 400 mL of aqueous nitrite (100 ppm NaNO_2 solution: 0.87 mmol/400 mL) was added to a 4-necked flat-bottom separable flask that was connected to a hydrogen gas-holding, 0.25 M HCl burette in order to adjust the pH, of both the catalyst bed and the electrode. A given number of Pd/Si/SiC or Pd/ Al_2O_3 /Si/SiC filters were loaded into the catalyst bed, which allowed solution to flow from bottom to top. The reaction temperature was controlled using double thermostatic baths adjusted to 298 K. In this operation, aqueous nitrite saturated with hydrogen using a magnetic stirrer was supplied to the catalyst bed and recycled via a pump. Unless otherwise stated, the flow rate was set either at 1,166 or 1,048 mL/min for one or five filters, which corresponded to either 370 or 330 cm/min of linear velocity, respectively. In the present study, the concentration of the nitrite and the hydrogen volume that was consumed were monitored in order to detect the decomposition behavior. An aliquot of the liquid sample was taken intermittently using a sampling syringe and was analyzed for nitrite composition via ion-chromatography (DKK-TOA Co., PCI-230).

2. Results and Discussion

2.1 Pd/Si/SiC

XRD analysis of Pd/Si/SiC (Fig. 3 for 2.59% Pd/Si/SiC) showed that the structural catalyst prepared in the present study consisted of metallic Pd (PDF 00-0056-0681), Si (PDF 00-005-0565), and SiC (PDF 01-075-0245), which indicated that a much greater particle size of Pd had formed on the structural catalyst prepared via electroless plating. Structural catalysts with various loads of Pd on Si/SiC filter via electroless plating (Pd/Si/SiC) were set in the apparatus for 60 min in order to accomplish the reductive decomposition of nitrite.

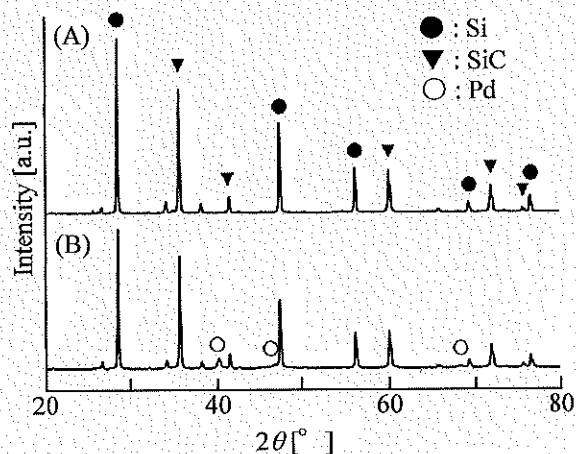


Fig. 3 XRD of Si/SiC (A) and 1.98% Pd/Si/SiC (B) filters

Fig. 4 shows a reduced amount of NO_2^- at various levels of Pd loading after the reaction starting with 100 ppm (0.87 mmol/400 mL) of NO_2^- aqueous solution. This result indicated that a favorable

decomposition of NO_2^- was observed at rather lower loadings of Pd, while an excess loading of Pd resulted in a decrease in an amount of NO_2^- that was reduced to 0.022 mmol/400 mL from NO_2^- decomposed using 13.1%Pd/Si/SiC.

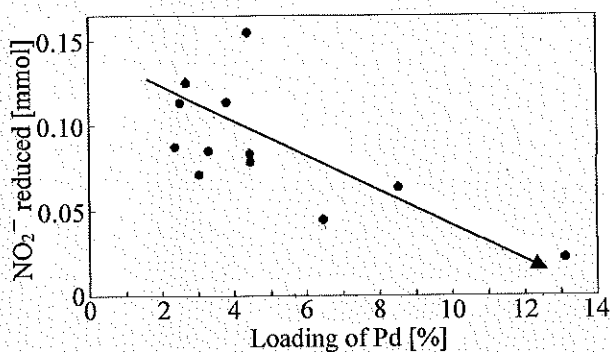


Fig. 4 Relationship between NO_2^- reduced and loading of Pd

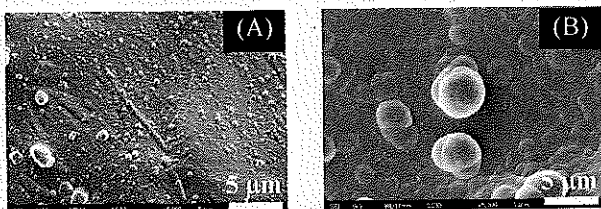


Fig. 5 SEM images of 4.4% Pd/Si/SiC (A) and 13.1% Pd/Si/SiC (B)

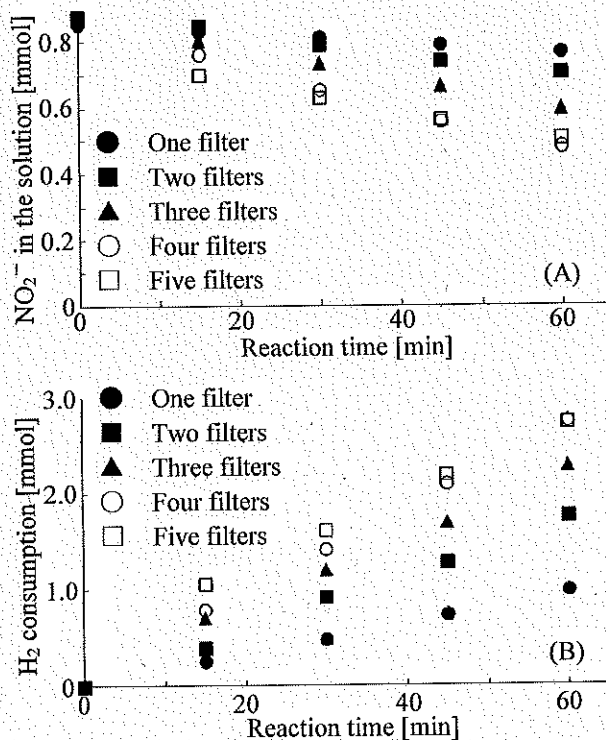


Fig. 6 The effect of numbers of Pd/Si/SiC filters on the decomposition of NO_2^- and H_2 consumption

The specific surface areas of all the catalysts shown in Fig. 4 were estimated to be less than $1 \text{ m}^2/\text{g}$ while Pd dispersions on all the samples detected in the CO pulse method were estimated at 0.1%, or less, as suggested using XRD. This information, however, cannot explain the greater activity that was attained when using a smaller loading of Pd on Pd/Si/SiC. A comparison of the SEM image of 4.4% Pd/Si/SiC (Fig. 5 (A)) with that of 13.1%Pd/Si/SiC (Fig. 5 (B)) revealed that the greater activity was the results of using a structural catalyst covered with a smaller particle size of Pd. In order to decompose NO_2^- more effectively, the effect that the number of Pd/Si/SiC filters exerted on the reduction activity was examined using easily reproducible 2.68% Pd/Si/SiC (Fig. 6). Figs. 6 (A) and (B) show increases in the reduced NO_2^- and in the hydrogen that was simultaneously used according to the number of filters, which plateaued at four or five filters probably due to an insufficient concentration of Pd species in the solution for a lower dispersion of Pd species on the structural support. In order to improve the dispersion of Pd on the structural support (Si/SiC), an impregnation of Pd onto an alumina layer covering the filter was examined

2.2 Pd/Al₂O₃/Si/SiC

The most important factor for improving low activity when using Pd/Si/SiC seemed to be an enhancement of the Pd dispersion. Therefore, to improve the low surface area of the Si/SiC filter, an alumina layer, Al₂O₃/Si/SiC, was formed on the surface of the filter, followed by an impregnation of Pd, which was referred to as Pd/Al₂O₃/Si/SiC. Covering the Si/SiC with alumina increased the surface area to $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ from less than $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Pd/Al₂O₃/Si/SiC catalysts with various loadings of Pd were prepared via changes in the impregnation times, which showed that an impregnation of more than 5-fold did not improve the activity. A 5-fold impregnation increased the surface area to $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ and the Pd and Al₂O₃ loading rates to 0.55 and 8.0%, respectively. After the impregnation of Pd on Al/Si/SiC, XRD detected no peaks due to the Pd species, which indicated that Pd must impregnate via high dispersion (Fig. 7). This was supported by a CO pulse method that showed a Pd dispersion of 9.9%, which was approximately 100 times greater than that for 13.1%Pd/Si/SiC (0.1%).

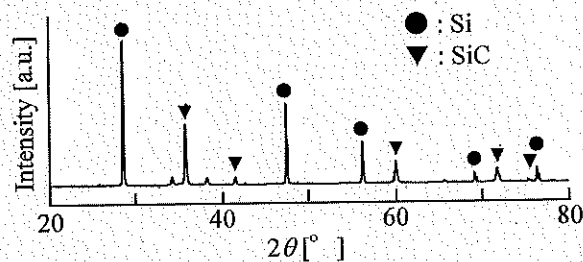


Fig. 7 XRD of 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃/Si/SiC filter

The high dispersion of Pd was further supported using SEM and the corresponding element mapping images of the Pd/Al₂O₃/Si/SiC. As shown in Fig. 8 (A), a greater size of the Pd species was not detected in the SEM image of the structural catalyst, which revealed greater concentrations of Si and Al, as shown in Figs. 8 (B) and (C), respectively. In contrast, a much lower concentration of Pd was detected in the element-mapping image of Pd over the surface of the structural catalyst.

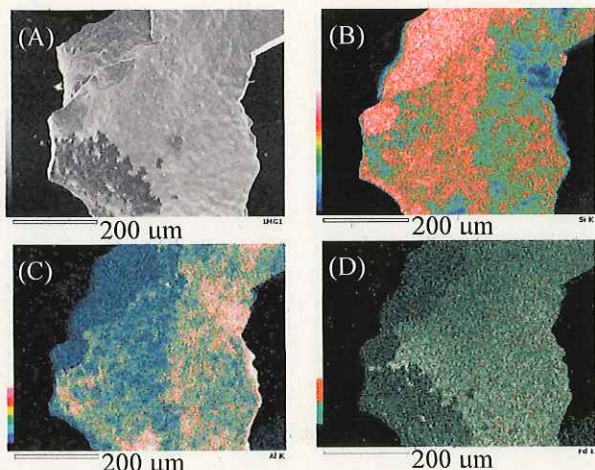


Fig. 8 SEM image of 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃/Si/SiC (A) and the corresponding element mapping images of Si (B), Al (C) and Pd (D), respectively

Four or five 0.55%Pd/8.0%Al₂O₃/Si/SiC filters were used for the decomposition of NO₂⁻ (Fig. 9). When using four filters, flow rates of 913 and 1,048 mL/min were used, the former of which corresponded to 290 cm/min of liner velocity. It was evident that the much rather greater flow rate of 1,048 mL/min was more suitable than the lower flow rate of 913 mL/min, and a complete decomposition of NO₂⁻ was achieved after 60 min. It should be noted that the loading of Pd/Al₂O₃/Si/SiC was 1/4 times that of Pd/Si/SiC. Therefore, as expected by the Pd dispersion that was greater on Pd/Al₂O₃/Si/SiC than that on Pd/Si/SiC, the incorporation of Al₂O₃ between Pd and Si in Pd/Si/SiC resulted in a great improvement in the catalytic activity and the decomposition of NO₂⁻. Further increasing the filter number to five resulted in a slight enhancement in the decomposition activity. It is of interest to note that such a slight enhancement of the decomposition using Pd/Al₂O₃/Si/SiC filters was not observed using Pd/Si/SiC filters (Fig. 6 (A)). This indicates that a high dispersion of Pd on Pd/Al₂O₃/Si/SiC filters may be more suitable for the consumption of low concentration of hydrogen in the solution compared with Pd/Si/SiC filters that consist of a lower dispersion of Pd. It seemed strange that a greater flow rate (1048 mL/min using four filters in Fig. 9), and shorter residence time resulted in the complete decomposition of NO₂⁻ while a lower

flow rate (913 mL/min using four filters in Fig. 9) resulted in incomplete decomposition of NO₂⁻. It should be noted that the lower flow rate and longer residence time may have resulted in a deep reduction from NO₂⁻ to NH₃ or NH₂OH which requires an excess amount of hydrogen, compared with the decomposition of NO₂⁻ to N₂. Furthermore, the shortened residence time resulted in an enhancement of the recycling time. This indicated that the contact time of the reaction solution with the structural catalyst also increased, resulting in an enhancement of the decomposition. Therefore it is suggested that a suitable decomposition of NO₂⁻ to N₂ requires a great dispersion of Pd on the structural support and a short residence time in the reactor system. Study into the deep reduction of NO₂⁻ using the present system is now in progress.

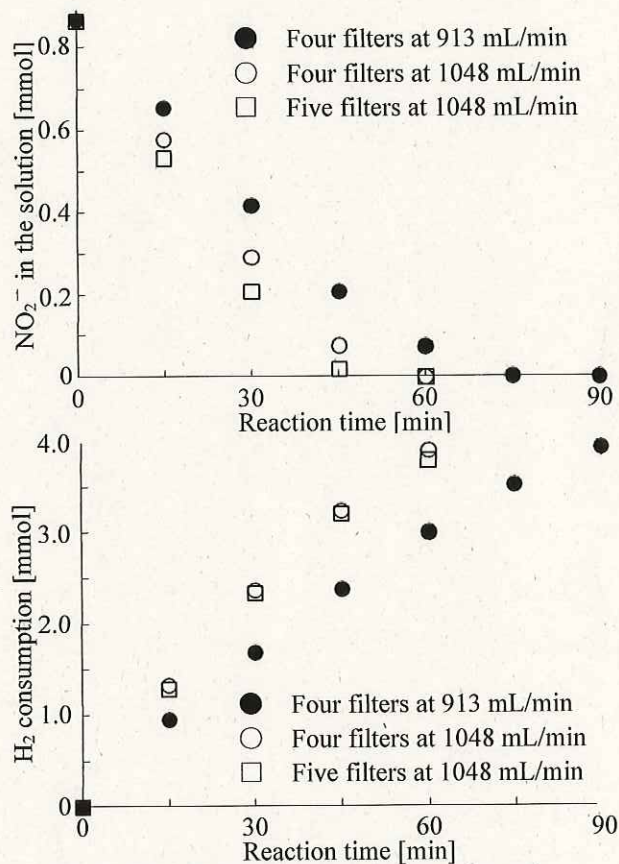


Fig. 9 The effect of flow rate and numbers of Pd/Al₂O₃/Si/SiC filters on the decomposition of NO₂⁻ and H₂ consumption

Conclusions

Previous reports show that fixed-bed nitrite filtering systems that use a palladium catalyst to recycle an aqueous substrate resulted either in negligible activity or in enhanced pressure drops that stopped the flow. These systems consisted of various structural supports such as a carbon monolith, non-porous alumina spheres or a polyurethane sponge skeleton. However, the employment of a Si/SiC ceramic filter coated with

an Al₂O₃ layer as the structural support for a Pd catalyst revealed suitable results for a fixed-bed operation while recycling aqueous NO₂⁻. This setup showed that a greater dispersion of Pd together with the use of a Si/SiC filter was an important factor in the suitable decomposition of aqueous NO₂⁻.

Acknowledgements

This work was supported by funding awarded to SS by the ESPEC Foundation for Global Environment Research and Technology (Charitable Trust), for which we are grateful.

Literature Cited

- Bryan, N. S., D. D. Alexander, J. R. Coughlin, A. L. Milkowski and P. Boffetta, "Ingested Nitrate and Nitrite and Stomach Cancer Risk: An Update Review," *Food Chem. Toxicol.*, **50**, 3646-3665 (2012)
- Cantar, L. W.; "Nitrates in Groundwater," CRC Press, Boca Raton, FL (1996)
- Dahlquist, G. G., L. G. Blom, L.-Å. Persson, A. I. M. Sandström and S. G. I. Wall, "Dietary Factors and the Risk of Developing Insulin Dependent Diabetes in Childhood," *Brit. Med. J.*, **300**, 1302-1306 (1990)
- Gladwin, M. T., R. Grubina and M. P. Doyle; "The New Chemical Biology of Nitrite Reactions with Hemoglobin: R-State Catalysis, Oxidative Denitrosylation, and Nitrite Reductase/Anhydrase," *Acc. Chem. Res.*, **42**, 157-167 (2009)
- Hayashi, H., M. Uno, S. Kawasaki and S. Sugiyama; "Reductive Decomposition of Trace Amount of Nitrates and Nitrites in Aqueous Phase," *Nippon Kagaku Kaishi*, 247-551 (2000)
- Hayashi, H., S. Sugiyama, Y. Nomura and T. Yamazaki; "Reduction of Nitrite on Pd/C in Fixed-Bed Operations with Recycling of Aqueous Pollutant," Conference Proceedings of 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, 1P-06-023, Fukuoka, Japan (2004)
- Katoh, M., A. Sondoh, T. Horikawa and T. Tomida; "Characterization of Palladium and Palladium-Silver Alloy Layers on Stainless Steel Support," *Int. J. Mod. Phys. B.*, **20**, 3866-3871 (2006)
- Katoh, M., K. Chohama, E. Sakata, T. Horikawa and T. Tomida; "XPS Study of the Influence of CO₂ on the H₂ Flux through a Composite Membrane Made of Palladium and Porous Stainless Steel," *J. Chem. Eng. Japan*, **43**, 745-750 (2010)
- Höroid, S., K.-D. Vorlop, T. Tacke and M. Sell; "Development of Catalysts for a Selective Nitrate and Nitrite Removal from Drinking Water," *Catal. Today*, **17**, 21-30 (1993)
- Mardilovich, P. P., Y. She, Y. H. Ma and M.-H. Rei; "Defect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-Steel Support," *AIChE. J.*, **44**, 310-322 (1998)
- Sakamoto, Y., K. Nakata, Y. Kamiya and T. Okuhara; "Cu-Pd Bimetallic Cluster / AC as a Novel Catalyst for the Reduction of Nitrate to Nitrite," *Chem. Lett.*, **33**, 908-909 (2004)
- Sugiyama, S., S. Kawakami, S. Tanimoto, M. Fujii, H. Hayashi, F. Shibao and K. Kusakabe; "Preparation of Boehmite Sol Employed for Formation of Alumina-Layer over Various Plates with the Dip-Coating," *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 1095-1100 (2003)
- Sugiyama, S., H. Ishizuka, Y. Shimizu and K.-I. Sotowa; "Removal-Regeneration of Aqueous Phosphate with Bulk and Thin-Layer Boehmite," *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 598-603 (2007)
- Titov, V. Y. and Y. M. Petrenko; "Proposed Mechanism of Nitrite-Induced Methemoglobinemia," *Biochem. (Moscow)*, **70**, 575-587 (2005)
- Wang, Y., T. Kasuga, I. Mikami, Y. Kamiya and T. Okuhara; "Palladium-Copper / Hydrophobic Active Carbon as a Highly Active and Selective Catalyst for Hydrogenation of Nitrate in Water," *Chem. Lett.*, **36**, 994-995 (2007)
- Wang, Y., Y. Sakamoto and Y. Kamiya; "Remediation of Actual Groundwater Polluted with Nitrate by the Catalytic Reduction

over Copper-Palladium Supported on Active Carbon," *Appl. Catal. A*, **361**, 123-129 (2009)