



Title	Studies on Phenolic Compounds Decomposition through Liquid-phase Oxidation Using Ceria-Zirconia Based Catalysts
Author(s)	Supandi, Abdul Rohman
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77484
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (ABDUL ROHMAN SUPANDI)	
論文題名	Studies on Phenolic Compounds Decomposition through Liquid-phase Oxidation Using Ceria-Zirconia Based Catalysts (セリヤ-ジルコニア系触媒を用いた液相酸化によるフェノール類化合物の分解に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>Phenolic compounds are well-known organic pollutants that frequently found in the wastewater stream due to the discharge of the industrial wastes from many kinds of the manufacturing processes. Since phenolic compounds are highly toxic for human health as well as the aquatic life, it is necessary to remove phenolic compounds from the wastewater stream as much as possible. Catalytic liquid-phase oxidation has been proposed as a suitable method due to its simplicity, environmentally friendly, and sustainability. For this method, Pt/CeO₂-ZrO₂ catalyst has been reported to remove 92% of phenol, in which, CeO₂-ZrO₂ with its oxygen release and storage abilities owing to the reversible reduction and oxidation of Ce⁴⁺/Ce³⁺ ions was confirmed to supply the oxygen species toward the Pt activator to oxidize the phenol. However, it still required high temperature of 160°C and high pressure (20 atm) of pure oxygen. From the practical application standpoint, the phenolic compounds decomposition under moderate condition; i.e., temperatures below 100°C and under the atmospheric air pressure is required.</p> <p>In Chapter 1, for the effective phenolic decomposition under moderate condition, mesoporous silica SBA-16, Santa Barbara Amorphous No. 16, having large surface area was used as a catalyst support to increase the number of active sites. In addition, CeO₂-ZrO₂-SnO₂ was selected as a promoter of a Pt catalyst, because the redox of Sn^{4+/2+} has been reported to enhance the oxygen release and storage abilities of the CeO₂-ZrO₂ based solid. Therefore, Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16 was prepared, and the catalytic activities were investigated for phenol and <i>p</i>-cresol decomposition which are the common pollutants among the phenolic compounds. As a result, the 7wt% Pt/ 16wt% Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O₂/SBA-16 catalyst realized a 91% removal of phenol after the reaction for 6 h at 80°C under the atmospheric air pressure, which is quite moderate condition compared to the previously reported Pt/CeO₂-ZrO₂ catalyst. For the <i>p</i>-cresol oxidation, the same catalyst could realize a complete removal after the reaction for 4 h at 80°C under the atmospheric air pressure, while the previously reported Ag/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst required more severe reaction condition (160°C, 1.5 MPa).</p> <p>In Chapter 2, for further improvement of the catalytic activity, the study was focused on the acidity of the support, because it has been reported that the higher acidity of the material increased the dispersion of supported materials, expecting the enhancement of the oxygen release and storage abilities of the promoter by prohibiting the aggregation. Here, ZrO₂ was loaded on SBA-16 to increase the acidity of support, and the activities of Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ZrO₂/SBA-16 catalysts were investigated for phenol decomposition. Among the prepared catalysts, the highest catalytic activity was obtained for the 7wt% Pt/ 16wt% Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O₂/ 24wt% ZrO₂/SBA-16 catalyst, and as a result, the complete removal of phenol was successfully realized after the reaction for 8 h at 80°C.</p> <p>Since the detail relationship between the acidity of ZrO₂ and the catalytic activity still remains unclear in Chapter 2, in Chapter 3, size-controlled ZrO₂ nanoparticles with various particle sizes were used as the catalyst supports because the acidity is considered to be affected by the particle surface, that is, the size of ZrO₂. Here, to demonstrate the ZrO₂ particle size effect strictly, SBA-16 was excluded. In addition, to maintain the particle size of the ZrO₂ nanoparticle during the catalyst preparation processes, CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ (600°C) having high oxygen release and storage abilities similar to CeO₂-ZrO₂-SnO₂ (900°C) was selected for the low temperature synthesis of catalyst. As a result, the acidity of crystalline ZrO₂ was confirmed to be increased with decreasing the ZrO₂ particle size, and the catalyst with smaller ZrO₂ was found to show the higher catalytic activity for phenol removal. Among the catalysts tested in this thesis, the highest activity was obtained for 7wt% Pt/ 16wt% Ce_{0.68}Zr_{0.17}Bi_{0.15}O_{2-δ}/ZrO₂ using the ZrO₂ support with the smallest particle size of 9 nm.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (ABDUL ROHMAN SUPANDI)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	今中 信人
	副査 教授	宇山 浩
	副査 教授	古澤 孝弘
	副査 教授	桑畠 進
	副査 教授	藤内 謙光
	副査 教授	櫻井 英博
	副査 教授	林 高史
	副査 教授	南方 聖司
	副査 教授	佐伯 昭紀
	副査 教授	中山 健一
	副査 教授	能木 雅也

論文審査の結果の要旨

申請者は、排水中の有害有機物質であるフェノール類化合物を、温和な条件（大気開放下、100°C以下）において酸化分解できる高活性触媒を創製するため、液相中の溶存酸素を格子内に貯蔵し、かつ活性点へ供給する性質（酸素貯蔵放出特性）を有するセリア-ジルコニア ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) 系材料に着目し、これを助触媒として用いた新規触媒を創製したところ、大気開放下80°Cにおいて液相中のフェノールおよびp-クレゾールを高効率で浄化することに成功している。

ここで申請者は、高い酸素貯蔵放出特性を示す材料としてセリウム-ジルコニウム-スズ複合酸化物 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$) を選択し、これを酸化活性を有するPtとともに、高比表面積担体のメソポーラスシリカ SBA-16 (Santa Barbara Amorphous No. 16) に分散担持したPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16触媒を創製した結果、大気開放下80°Cで6時間反応させることにより、液相中のフェノールを91%除去できることを明らかにしている。また、p-クレゾールについても、本触媒を大気開放下80°Cで4時間反応させることにより、完全に除去できることを見出している。従来報告されている触媒は、高圧高温（フェノール：純酸素流通下、20気圧、160°C、3時間で92%除去、p-クレゾール：純酸素流通下、15気圧、160°C、6時間で完全除去）を必要としていることから、本触媒が極めて温和な条件下（大気開放下、80°C）においても高い活性を有していることがわかる。

さらに、触媒の分散性を向上させるため、触媒担体の酸点に着目し、SBA-16にZrO₂を担持することにより酸点を増加させたZrO₂/SBA-16を触媒担体として用いた結果、Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ZrO₂/SBA-16触媒が、フェノールを大気開放下80°C、8時間の条件で100%除去、即ち完全除去できることを明らかにしている。

また申請者は、様々な粒径のZrO₂を触媒担体としたPt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ZrO₂を用い、担体の酸点が触媒活性に与える影響を調べたところ、ZrO₂の粒径の減少により酸点の量が増加し、この酸性度の増加に伴いCeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃が高分散性状態となることで酸素貯蔵放出特性が向上し、その結果、高い触媒活性が得られることを明確にしている。

以上のように、本論文ではセリア-ジルコニア系材料における酸素貯蔵放出特性に着目し、材料設計を行うことにより、大気開放下80°Cという極めて温和な条件において、液相中のフェノールおよびp-クレゾールを完全に除去することに成功している。従来の触媒が高圧高温を必要としていることを踏まえると、温和な条件でフェノールおよびp-クレゾールを完全除去可能な本触媒は、水質汚染問題の解決手段の一つとして、産業的に有用であると考えられる。さらに、本研究において明らかにした、触媒担体の酸点と、助触媒の酸素貯蔵放出特性および触媒活性との関係性は、今後のさらなる触媒材料の開発指針となる重要な知見である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。