

一酸化炭素変成触媒に関する研究 (第1報)

浅田 幸作 稲垣 慎二 山本 敏 荒川 修

Studies on the Oxidizing Catalyst of Carbon Monoxide

Kousaku ASADA, Shinji INAGAKI, Satoru YAMAMOTO Osamu ARAKAWA

Various kinds of silver compound and manganese dioxide were used as oxidizing catalyst of carbon monoxide, and then the activity of these catalysts were investigated.

緒 言

自動車の排気ガスに対する関心はアメリカなどで1958年頃から高まり、その後我国でも又、ドイツ・イタリア・ベルギー・ソ連などでも世論化し、これらの国々でさまざまな角度から調査・研究が進められてきている。

自動車から放出される有害物質には一酸化炭素 (CO)・炭化水素 (HC)・窒素酸化物 (NO_x)・イオウ酸化物 (SO₂) および鉛化合物などがある。

自動車排気ガス中、特に有害な一酸化炭素は血液中のヘモグロビン (Hb) と結合してカーボヘモグロビン (CO-Hb) となり、そしてヘモグロビンへの結合力は酸素の210倍にもあたる。血液中の CO-Hb が10%以上になると血液の酸素運搬機能に支障をきたし、頭痛やめまいなどの自覚症状を覚え65%前後で死に至るといわれている。この65%という値はCO濃度が0.1% (1000ppm) の空気を吸って1時間足らずで達する量であり、CO濃度が5%もある自動車排気ガスをそのまま吸込んでいれば

数分で死に至るといふ恐ろしいガスである。

炭化水素はパラフィン類・オレフィン類・その他いろいろの成分から成っており、目を刺激したり、あるいは発ガン性物質をも含んでいるといわれている。これらの自動車排気ガスの成分濃度は、燃料や車の運転条件、エンジンの整備状態等によって違いが出てくる。一例を表1に示した。

ロスアンゼルスを抑えているカルフォルニア州では現在各自動車からの炭化水素の排出基準を275ppm以下、一酸化炭素の排出量を1.5%以下と定めさらに1970年以後炭化水素、一酸化炭素の排出基準をそれぞれ180ppm以下、1.0%以下と定めている。我国においても一酸化炭素排出量は3.0%以下としている。

エンジンの不完全燃焼ガスの処理方法として、燃焼の空気燃料比を改善するか、不完全燃焼ガスを完全燃焼させるかの2つがあげられる。前者については特に加速、減速時エンジンに供給するガソリンの量の調節、後者に

表1 各種自動車の排出レベル⁽¹⁾

燃 料	運 転 条 件	CO (%)	HC (ppm)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)
ガソリン	アイドリング	4.0~15.0	300~2000	50~1000	} 0.00
	加速 (0~40km/h)	0.7~ 5.0	300~ 600	1000~4000	
	定速 (40km/h)	0.5~ 4.0	200~ 400	1000~ 300	
	減速 (40km/h~0)	1.5~ 4.5	1000~3000	5~ 50	
L P G	アイドリング	2.0~ 5.0	150~1000	40	} 0.00
	加 速	0.7~ 2.5	190~ 350	1200~2000	
	定 速	0.4~ 1.0	120~ 200	4500	
	減 速	1.5~ 4.0	2000~4000	60	
ジ ー ゼ ル	アイドリング	0	300~ 500	50~ 70	} 20~100
	加 速	0 ~ 0.1	200	800~1000	
	定 速	0	90~ 150	200~1000	
	減 速	0	300~ 400	30~ 50	

ついてはアフターバーナーをテールパイプの部分に取り付けて、空気を供給して加熱したり、白金や各種金属酸化物を触媒として一酸化炭素や炭化水素を完全に炭酸ガスや水蒸気にかえてしまう方法である。

本報では自動車排気ガス中の一酸化炭素の処理方法として、無害な炭酸ガスに変成させる触媒を開発しようとするものである。

一酸化炭素の酸化触媒についての研究は数多くなされ

ている。例えば CO 除去用ガスマスクのポプカライト⁽²⁾ (50% MnO₂, 30% CuO, 15% Co₂O₃, 5% AgO の組成で、-20°C でも完全に酸化する。ただし水蒸気によって被毒される。) AgO 触媒、活性過マンガン酸銀がそれで、その他種々の金属酸化物の CO 酸化活性をその作用温度範囲で分類すると表 2 のように 3 つの群に分けることができる。すなわち、P 型半導体に属するものは最も低温で活性であり n 型、i 型がこれにつぐ。

表 2 CO 酸化反応の触媒活性⁽²⁾

活性温度範囲	触 媒
常温 ~ 180°C	CoO, Cu ₂ O, NiO (黒色 Ni ²⁺ を含む). α Mn ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , ZnCr ₂ O ₄ 主として P 型半導体
180°C ~ 400°C	CuO, Pb ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , SnO ₂ , NiO (緑色高温でシンター, Ni ³⁺ を含まない). ZnO, CeO ₂ , BaO ₂ , TiO ₂ , ThO ₂ , V ₂ O ₅ 主として n 型半導体
500°C 以上	MgO, Al ₂ O ₃ , CuF ₂ 主として i 型半導体

註. P 型…酸素イオン過剰, 金属イオン不足のもので, 電導は正孔 (電子欠損) の移動による。
 n 型…酸素イオン不足, 金属イオン過剰のもので, 電導は自由電子による。
 i 型…通常は絶縁体であるが高温でわずかな電導性を生ずる。

本報では、各種銀化合物の触媒活性と二酸化マンガン
 の種々条件での触媒活性について検討した。又、一酸化
 炭素の分析にはガスクロマトグラフを使用した。

実験装置図は図 1 に示す。

一酸化炭素は市販品 (高千穂商事95%純度) のものを
 使用した。

反応管は内径 25mm, 長さ 1500mm のパイレックス管
 を使用した。

実 験

I 実験方法

I-1 実験装置

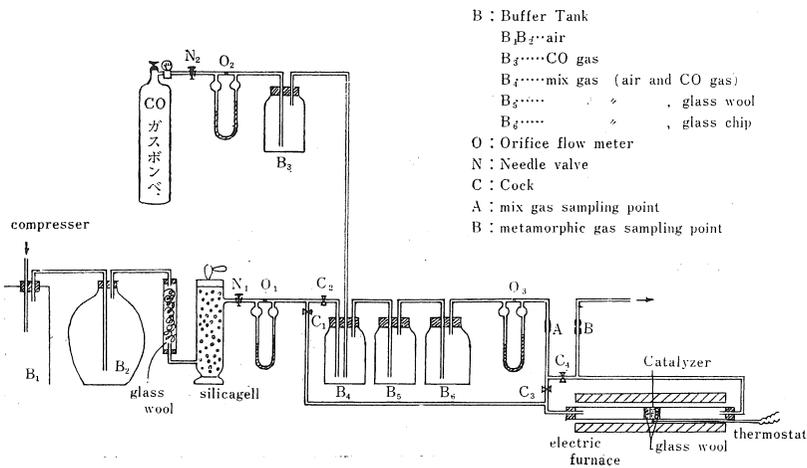


図 1 一酸化炭素変成装置図

I-2 実験方法

オリフィス流量計を石ケン膜流量計で検定する。

コック C₁ を開き、コック C₂, C₃, C₄ を閉じて炉の温度が200°Cになるように設定して、ニードルバルブN₁を調節し、コンプレッサーより空気を送りながら触媒を焼く。

コック C₁, C₃ を閉じ、C₂, C₄ を開く。そしてニードルバルブ N₁, N₂ によって空気対一酸化炭素の混合比 (Cgas が 12%) 及び SV (通常1960) を調節する。

混合が安定したならばコック C₃ を開き、C₄ を閉じて混合ガスを触媒に通す。

Aより混合ガス、Bより変成ガスを注射器で採取し、ガスクロマトグラフにかけて一酸化炭素の分析をする。

II-一酸化炭素の分析法及び変成率の求め方

II-1 一酸化炭素の分析法

ガスクロマトグラフィーによって一酸化炭素の分析を行なう。

ガスクロマトグラフの条件

使用機種	日立 K23型
カラム	ステンレス製1m
カラム充填剤	モレキュラーシーブ 13X
キャリアーガス	ヘリウム (He)
キャリアーガス流量	20ml/min
ATTENUATION	2
INJECTION	0
OVEN TENP	35°C

CHART SPEED 10mm/min

Retention Time (CO) 2 min

II-2 変成率の求め方

変成率は一酸化炭素が二酸化炭素に変成した割合をいう。これはガスクロマトグラフにおける混合ガスと変性ガスとの一酸化炭素のピーク面積の比によって示す。その面積の求め方は半幅法を用いる。

変成率(%)=

$$\frac{\text{混合ガスのピーク面積}-\text{変成ガスのピーク面積}}{\text{混合ガスのピーク面積}} \times 100$$

III SV, LV の決定

SV=W SV=Space Velocity (空間速度)

W = 単位時間あたりの流量 cm³/h

V = 触媒体積 cm³

LV= $\frac{SV}{A}$ LV=Liner Velocity (線速度)

A = 触媒断面積 cm²

反応管の断面積 4.9cm²

触媒体積 4.9cm³ (4.9×1)

SV=1960とすると LV= $\frac{1960}{4.9}=400$

混合ガスの流量……4900 ml/h

一酸化炭素の濃度12%であるから

一酸化炭素の流量…… 588 ml/h

空気の流量………4312 ml/h

実験結果及び考察

表3 銀化合物におけるCO変成率

触媒:カオリン=1:2 反応温度 200°C SV=1960 LV=400

反応時間 (時間)	CO 変 成 率 (%)						
	0.25	0.5	1	2	3	4	5
AgMnO ₄	100	100	100	100	93	—	—
AgMnO ₄ ·ZnO (1:2)	100	100	100	100	100	100	100
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	11.9	8.9	5.2	28.4	18.4	38.4	21.9
Ag ₂ CrO ₄	14.8	32.6	87.4	89.4	89.2	91.4	92.8
Ag ₂ O	100	100	90.2	80.2	65.2	50.9	33.6
Ag ₂ O ₂	2.4	16.0	0	4.4	6.6	1.3	0
Ag ₂ SO ₄	2.7	0	0	0.5	9.5	2.8	17.5
AgCl	11.6	7.2	22.5	19.3	5.9	2.7	4.6
Ag ₃ PO ₄	0.3	8.3	8.9	5.0	12.9	12.0	5.5
Ag ₂ CO ₃	79.0	10.5	16.1	16.5	7.1	3.2	1.9
Ag ₂ S	14.6	28.9	0	1.6	0	0.6	7.0

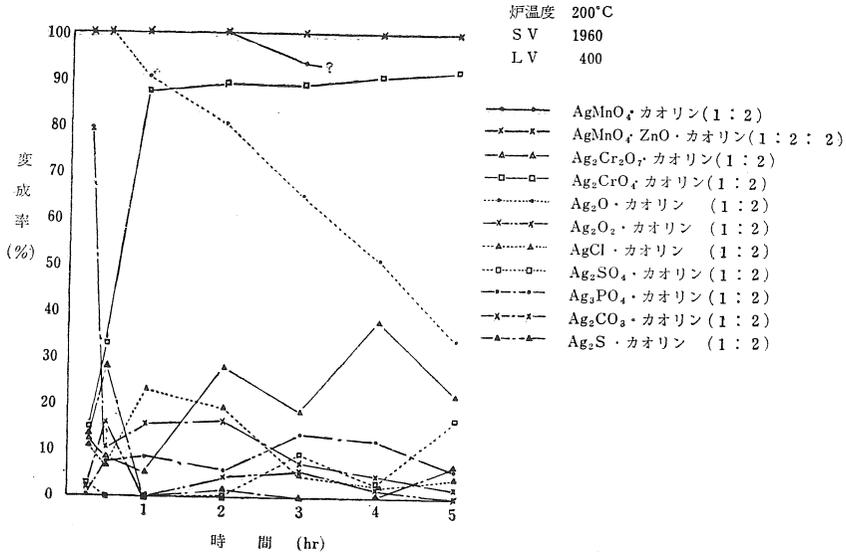


図2 銀化合物における CO 変成率

本実験では過マンガン酸銀・酸化銀・クロム酸銀に大きな活性がみられた。表3より明らかなように、AgMnO₄において3時間経過後、活性低下を示しているのは反応炉の温度が600°Cまで上昇した為、触媒構造の変化をきたした為と思われる。

過マンガン酸銀及び過マンガン酸カリウムについて示差熱分析(DTA)を行なったところ過マンガン酸銀では、130°Cで鋭い発熱ピークを示し、375°C、525°Cで吸熱ピークが現われた。過マンガン酸カリウムでは240°Cで発熱ピーク、535°Cで吸熱ピークが現われた。共に発熱ピークで酸素を放出して分解(重量分析で確認)し、525°C、535°Cの吸熱ピークは二酸化マンガンの変成であろう。また過マンガン酸銀の375°Cにおける吸熱ピーク⁽⁵⁾は分解して出来た酸化銀の変成であろう。文献によれば、“KMnO₄は通常200~300°CでMnO₂+K₂MnO₄+O₂となるが、O₂の発生量は計算値の90~110%に散らばる。AgMnO₄は100°C前後でAgMnO₃、Ag₂O、MnO₂、Ag

が種々の割合でできる”と述べている。

過マンガン酸カリウムについて触媒反応(温度240°C)を行なったところ、CO変成率95~96%と好結果が得られた。よって過マンガン酸カリウムを300°Cで熱分解しこれを水酸化カリウム水溶液でマンガン酸カリウムを除去した二酸化マンガン及び市販の二酸化マンガン(市-MnO₂)において触媒反応を行なうと、CO変成率99%、97%の結果が得られた。これらの結果を表4に又、DTA曲線を図3に示した。

このことから二酸化マンガンはCO変成触媒能が強力であることが結論づけられる。工業的には銀よりもマンガンの方がはるかに安価で実用的である。

触媒バインダーとしてカオリンを用いているが、触媒がくずれやすく、触媒に強度を持たせるには大きな機械的力を必要とするため、実験的にこれに代るものとして、タールピッチの含有量に対する触媒のCO変成率は表5のごとくである。

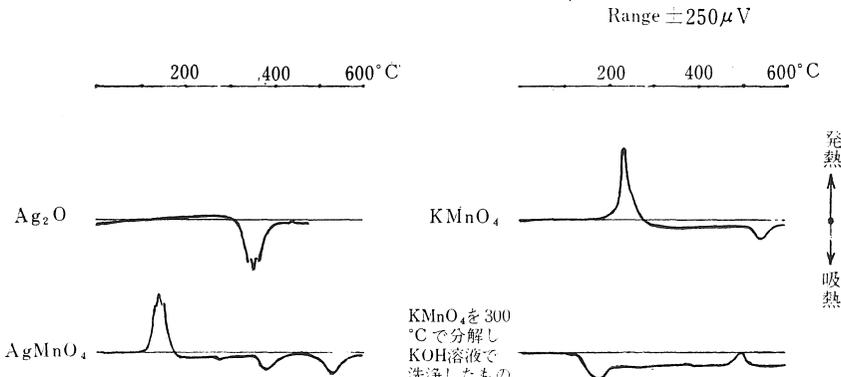


図3 DTA 曲線

表4 触媒：カオリン=1：2 反応温度200°C (KMnO₄のみ 240°C) SV=1960 LV=400

反応時間 触 媒	CO 変 成 率 (%)						
	0.25	0.5	1	2	3	4	5
KMnO ₄	96.1	94.7	95.2	95.5	96.1	95.9	95.1
KMnO ₄ を 300°C 焼, KOH で洗 浄	—	99.7	99.5	99.6	—	—	—
市-MnO ₂	96.8	97.6	97.0	96.6	96.7	—	—

表5 バインダーの割合による CO 変成率
反応温度 200°C SV=1960 LV=400

市-MnO ₂ に対 するピッチの割 合 (%)	CO 変成率 (%)			
	15min	30min	60min	90min
0	100	100	100	100
5	97.5	97.5	98.1	97.1
20	99.3	95.6	95.9	97.5
30	98.5	96.2	96.2	96.5
40	20.1	23.4	22.9	10.8
50	0	0	10.2	2.4

表6 各種二酸化マンガンの CO 変成率
触媒：カオリン=1：2 反応温度 200°C
SV=1960 LV=400

触 媒	CO 変成率 (%)			
	15min	30min	60min	90min
β-MnO ₂	5.3	0.2	5.3	0
δ-MnO ₂	100	100	100	100
C*-MnO ₂	100	100	100	100
市-MnO ₂	96.8	97.6	97.0	96.6

* C-MnO₂ は炭酸マンガンの熱分解からつくったもの：

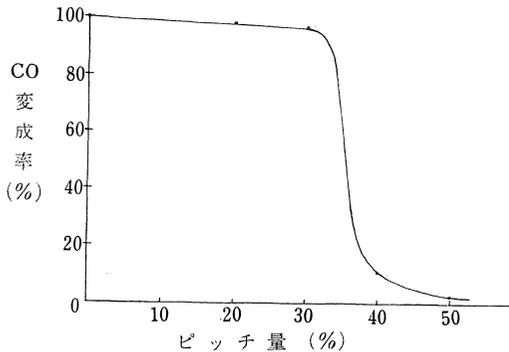


図4 反応時間90分における CO 変成率

タールピッチは東海電極株式会社より提供されたものである。乳鉢で粉碎し触媒と混合する。少量の水でねった後、300°C で1時間接合させた。

タールピッチの含有量5%で指圧による物性強度は白墨よりやや強い物性を示した。また耐熱性は350°Cまで安定である。

タールピッチの割合が30%までは CO 変成率がほぼ100%であるが、30%を越えると急激に低下する。90分における結果を図4に示した。

現在二酸化マンガンについては α, β, γ, δ, ε, ρ, Ramsdellite の7種の結晶相が認められている。その代表的なものが α, β, γ, δ の4種である。

α-MnO₂ 一般式 RMn₃O₁₀ で示される化合物から得られる MnO₂ の結晶形である。Rは一般に K⁺, Na⁺, Pb⁺, Ba²⁺ などに置きかえられるものである。

β-MnO₂ 最も安定な相で結晶がよく発達している。

γ-MnO₂ 電解二酸化マンガンで代表されるもので β-MnO₂ に次いで安定な結晶相で約 500°C に加熱すれば β-MnO₂ に変る。

δ-MnO₂ α-MnO₂ の結晶の未発達のものでほとんど無定形な状態のものである。

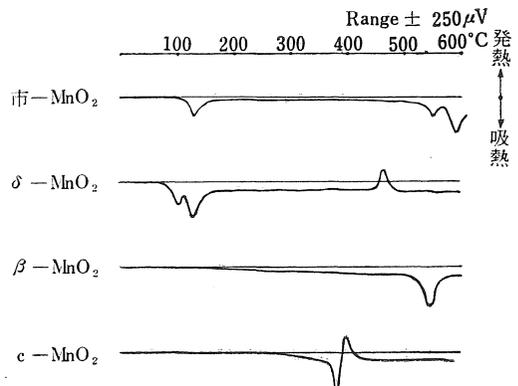


図5 各種二酸化マンガンの DTA 曲線

表7 温度変化によるCO変成率(%)

市-MnO₂…100% C-MnO₂:カオリン=1:2 SV=1960 LV=400

触 媒	反応時間	温 度 (°C)							
		100	150	200	300	400	500	550	600
市-MnO ₂	15分	99.7	100	100	100	100	100	100	100
	30	99.4	100	100	100	100	100	100	100
C-MnO ₂	15	99.3	100	100	100	100	100	99.6	99.6
	30	99.4	100	100	100	100	100	99.6	99.5

市販の二酸化マンガンはこの各種結晶の混晶であり、炭酸マンガンの熱分解によってつくった二酸化マンガンは γ -MnO₂ に近いものと思われる。表4に示してある過マンガン酸カリウムの熱分解で出来た二酸化マンガンは α -MnO₂ であると思われる。また各種二酸化マンガンの DTA 曲線を図5に示す。

表8 600°C1時間処理後のCO変成率(%)

触媒:カオリン=1:1 反応温度 200°C
SV=1960 LV=400

触 媒	CO 変 成 率			
	15分	30分	60分	90分
市-MnO ₂	96.0	96.4	95.9	95.0
C-MnO ₂	96.9	96.5	95.6	95.8

表9 カオリンに対する触媒の含有量によるCO変成率(%)

反応温度 200°C SV=1960 LV=400

触 媒	触媒含有量(%)	CO 変 成 率			
		15分	30分	60分	90分
C-MnO ₂	33	100	100	100	100
	15	99.7	99.6	99.6	99.5
	10	99.6	99.5	99.6	99.3
	5	94.1	88.4	81.7	70.5
市-MnO ₂	33	96.8	97.6	97.0	99.6
	15	81.2	86.7	83.0	80.7
	10	10.7	24.2	56.1	41.8

触媒能の認められる温度範囲は100~600°Cにいたるが、200~500°Cの間が適当な温度範囲である。

表7において反応時間の基準は、任意の温度に達した時からの経過時間であり、一つの試料で連続して100~600°Cまで行なった。

表8は市-MnO₂とC-MnO₂の600°C1時間熱処理後のCO変成率の比較である。この表にみられるごとくCO変成率の値が同じであるのは市-MnO₂及びC-MnO₂が同じ結晶形のMn₂O₃に一部変化したものと推察される。だから三酸化マンガンは二酸化マンガンよりもCO変成触媒能が小さい。市-MnO₂の反応温度を300°Cに上げると、CO変成率が99.1%とよくなっている。これは触媒反応の最適温度が300°C以上と考えられ、表7のC-MnO₂での550°C、600°Cの結果にも示されている。また表7でのCO変成率の違いはカオリンに対する触媒量の差からくるものである。

表9で明らかであるが、C-MnO₂は市-MnO₂よりはるかに触媒能が大きい。

C-MnO₂触媒の活性は直線的に低下した。触媒反応は連続25時間行なったのではなく、途中3回ほど中断した。これは触媒活性の回復をみる為である。最終目的とする自動車に利用する触媒は、多少触媒活性が低下しても回復が認められれば実用化出来る。表10からはこの触媒活性の回復は認められなかった。

SVを大きくすると、触媒活性の低下が目に見えて早くなる。触媒量が5%では15分ですでに活性がなくなっている。

ここで実際の自動車から排出されるガス量がどれほど

表10 長時間反応によるCO変成率

C-MnO₂:カオリン=1:2 反応温度 200°C SV=1960 LV=400

反応時間(h)	1 ~ 16	17	18	19	20
CO変成率(%)	100 ~ 99.3	99.2	99.3	99.2	99.2
反応時間(h)	21	22	23	24	25
CO変成率(%)	99.1	99.1	99.1	98.8	98.6

表11 反応温度 200°C SV=9800 LV=2000

カオリンに対する C-MnO ₂ 量 (%)	CO 変成率 (%)			
	15 分	30 分	60 分	90 分
5	1.3	0.5	—	—
10	76.5	70.6	31.9	0.3

であるか計算してみる。

$$1500\text{cc}, 4 \text{ 行程}, 4 \text{ 気筒}, 1000\text{rpm/min} \text{ とすれば,}$$

$$1500 \times \frac{1}{2} \times 1000 = 750000 \text{ ml/min}$$

$$750 \times 60 = 45000 \text{ l/h}$$

これは一酸化炭素の濃度が一番濃い、アイドリング時の回転数での混合ガス流量であるが、触媒量が2ℓとすれば SV=22500 となって自動車排気ガス量と同じ規模のものになる。

カオリンが触媒になんらの影響を示さないとすれば触媒含有量 5% のもの 5cc, 混合ガス流量 112.5ℓ/hr (SV

=22500) で活性があれば前記の条件を満足させよう。実際にはこんな単紙ではないであろう。また自動車の高速度運転状態では CO 濃度は低く、触媒活性が低くてもよい。CO 濃度の高い低速運転状態に注目すればよいのである。

C-MnO₂ に酸化銀を加えることによって触媒活性が高くなる。カオリンに対する触媒量 5%, SV=1960, LV=400, 反応温度 200°C の条件で、触媒 C-MnO₂ に添加される Ag₂O の量が 5% 以上で 100% の CO 変成率を得る。表12 に Ag₂O の量 10% についての結果を示した。

触媒調製後時間がたつと次第に触媒活性が低下していく。この低下の割合は実験してない為ははっきりわからないが、表12 の Ag₂O 添加量 10% の結果は少し低い値を示している (Ag₂O 量が 10% であれば CO 変成率 100% を示す)。しかし反応時間によって活性の低下する割合は変わらない。

表12 カオリン + 5% C-MnO (Ag₂O 10%) の CO 変成率

反応温度 200°C SV=1960 LV=400

反応時間 (h)	1	2	3	4	5	6	7	8
CO 変成率 (%)	99.3	99.4	99.4	99.1	99.3	99.1	99.0	98.9
反応時間 (h)	9	10	11	12	13	14	15	
CO 変成率 (%)	99.0	98.7	98.9	98.7	98.7	98.6	98.5	

表13 Ag₂O の含有量による CO 変成率 (%)

カオリン + 触媒 (C-MnO₂, Ag₂O) 5%
反応温度 200°C SV=9800 LV=2000

C-MnO ₂ に対する Ag ₂ O の割合 (%)	CO 変成率			
	15 分	30 分	60 分	90 分
5	21.6	29.0	21.1	24.4
10	35.7	25.9	30.0	25.5
30	45.2	36.9	32.0	29.6

表12は15時間反応を3回に分割して行なったもので、この結果も直線的に活性低下を示し、活性の回復が認められなかった。

表13は、C-MnO₂ 触媒に Ag₂O の添加量による CO 変成率変化を示したもので Ag₂O の量が増加すれば、CO 変成率は高くなる。表14 は Ag₂O の含有量 10% の C-MnO₂ 触媒がカオリンに対しての量変化によって、CO 変成率変化を示したものである。

結 論

一酸化炭素成変触媒活性のみられるものには、過マン

表14 カオリンに対する触媒 (C-MnO₂ + Ag₂O

10%) による CO 変成率

反応温度 200°C SV=9800 LV=2000

触 媒 量 (%)	CO 変成率			
	15 分	30 分	60 分	90 分
5	35.7	25.9	30.0	25.5
10	62.4	49.2	45.0	34.8
20	95.0	82.2	58.0	63.8

ガン酸銀、酸化銀、クロム酸銀の銀化合物と二酸化マンガンがある。このうち二酸化マンガンは δ-MnO₂ と C-MnO₂ に大きな活性が認められた。さらに C-MnO₂ に酸化銀を加えることにより活性が一段と増大した。

表13及び表14の実験についてはさらに長時間行なって含有量の差について検討し、また過マンガン酸銀と C-MnO₂·Ag₂O 混合物との差についても検討する余地がある。

SV を大きくした時の活性にまだ問題点が残されているが、今後自動車に利用するにあたり、まず触媒毒として膨大な水分、炭化水素それにアンチロック剤の四エチ

ル鉛 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 等について考えなければならない。

文 献

1. 「アイドリング調整による自動車排気ガス汚染の防止について」光明理化学工業株式会社パンフレット 1968 P. 6
2. 触媒学会 触媒工学講座 7. 酸化・脱水素・分解 P. 29 地人書館 1965
3. 日本化学会 実験化学講座 9. 無機化合物の合成と精製 丸善 1964
千谷利三 新版無機化学上巻 産業図書
4. 久野久雄 愛知工業大学応用化学科42年度卒論
5. 触媒学会 触媒工学講座 5. 触媒の調製と試験法 P. 31 地人書館 1965
6. 佐々木熊三 電池ハンドブック P. 274 電気書院