



Title	クロム - 銅 - 亜鉛系一酸化炭素轉化觸媒の新回收法
Author(s)	音在, 清輝
Citation	觸媒, 7, 92-97
Issue Date	1951-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22430">http://hdl.handle.net/2115/22430</a>
Type	bulletin (article)
Note	原報; Original Papers
File Information	7_P92-97.pdf



[Instructions for use](#)

# クロム-銅-亜鉛系一酸化炭素轉化觸媒の新しい回収法

音 在 清 輝<sup>\*)</sup>

(昭和24年6月15日受理)

## A New Method of Recovering Chromium-Copper-Zinc Catalyst for Carbon Monoxide Conversion

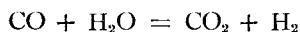
Kiyoteru OTOZAI

### Abstract

It was found that Cr-Cu-Zn catalyst for CO-conversion was poisoned by sodium ions. At the usual method of recovering this catalyst, the mixing of this poisons is unavoidable because of the alkali fusion at the start of the procedure. A new method of recovering the catalyst of higher activity getting away with the mixing of alkali is therefore proposed. According to this method, the waste catalyst will be ignited, dissolved in sulfuric acid, oxidised electrolytically, and neutralised.

### I. 緒 言

水性ガス反應



によつて水素を製造せんとする所謂一酸化炭素轉化反應に用ひる觸媒の中で、デュボン社のクロム-銅-亜鉛系の觸媒は、低温でも活性度の非常に高いものであるが、此の觸媒は3モルの無水クロム酸  $\text{CrO}_3$ 、1モルの硫酸銅  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  及び2モルの硫酸亜鉛  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を水に溶解し、これをアムモニヤで中和して生ずる鹽基性クロム酸鹽の沈澱を  $500^\circ\text{C}$  で焼成したものである。そして、このものの廢觸媒を回収するに當つて、化學的にも經濟的にも問題になるのは主として主成分たるクロムのみである。然るにクロムは、初めは7價の形、即ち無水クロム酸  $\text{CrO}_3$ 、又は重クロム酸  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、で出發するが、最後に焼成する時に酸素を放出して3價の形、即ち酸化第二クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  になつてゐる故、廢觸媒を回収するには、まづ此の難溶性の酸化第二クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を溶解し、それから、溶液中のクロムを3價から7價にまで酸化することが必要である。アルカリ熔融は、此の二つの要求を同時に満足する一つの方法であるが、唯遺憾なことに、此の方法によつて回収された觸媒は、その活性度が、原觸媒に比べて、著しく劣つてゐることが判つてゐる。

そこで筆者は、(1) アルカリ熔融を出發點とする回収法によつたのでは、何故活性度のよいものが得られないか、(2) 活性度を十分に回復し得るやうな他の回収方法はないものであるか、と云ふ二つの目的で本研究を行つた。そして前者に對しては、イオンの吸着による被毒を

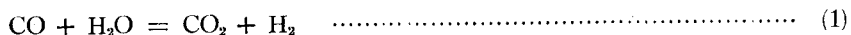
<sup>\*)</sup> 大阪大學理學部化學科

考慮に入れ、各種のイオンを新鮮な觸媒に吸着せしめて、其の毒作用を検討する方針を立て、特にアルカリ熔融に基づく微量のアルカリの毒作用を注視した。また後者に對しては、微量の無水クロム酸  $\text{CrO}_3$  を觸媒として酸化第二クロムを濃硫酸に溶解すると云ふ、J. Weise 氏の方法 (D.R.P. 134103) を利用せんとした。

## II. 活性度試験

被檢觸媒の活性度試験の操作の概略は、次の如くである。

すなはち、蟻酸に硫酸を作用せしめて發生した一酸化炭素は、一旦これをガス溜に入れる。そして、實驗に當つては、これを水壓で押出し、途中ピロガロール溶液及び苛性カリ溶液で洗滌し、ソーダライムの上を通してから、一定流速で水蒸氣飽和器 (95°C) に入れる。かくして作られた一酸化炭素と水素との混合ガス ( $\text{CO}:\text{H}_2\text{O} \approx 1:5$ ) を、豫め電解水素で 220°C で還元され、且電氣爐の中で 220°C に熱せられてゐる被檢觸媒の上に通す。そして觸媒管から出て來た反應ガスは、これを水を充したガスビュレット中に一定容 (100 c.c.) 取り、これを一旦ガスビュレットに移して苛性カリによつて炭酸ガスを吸収し、これによる全體積の減りから次に記するやうにして轉化率を計算した。反應は



であつて、水を充したガスビュレット中に捕集された反應ガスは、一酸化炭素、炭酸ガス及び水素を含むのみである。従つて、ガスビュレット中に捕集された 100 c.c. の反應ガス中の、それらの體積をそれぞれ  $V_{\text{CO}}$ ,  $V_{\text{CO}_2}$  及び  $V_{\text{H}_2}$  c.c. とすれば、

$$V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2} = 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

また反應前に、同じく 100 c.c. の混合ガスの中に含まれてゐた一酸化炭素の體積を  $V_{\text{CO}}^0$  とし、轉化率  $f$  を

$$f = V_{\text{H}_2} / V_{\text{CO}}^0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

と定義する。さすれば

$$V_{\text{CO}}^0 = V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

なる故、(3) 及び (4) より

$$f = V_{\text{H}_2} / (V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

しかるに (1) 式より判るやうに、

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

である故、此を上 (5) 式に代入すれば、

$$f = V_{\text{CO}_2} / (V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。そこで今、100 c.c. の反應ガスの中から炭酸ガスを除去した残りの體積を  $V$  c.c. とすれば、

$$V_{CO} + V_{H_2} = V \quad \dots\dots\dots (8)$$

よつて、此の(8)式の兩邊を、先の(2)式の兩邊から減じれば、

$$V_{CO_2} = 100 - V \quad \dots\dots\dots (9)$$

となるべく、此の(9)式及び(8)式の關係を、(7)式に代入することによつて

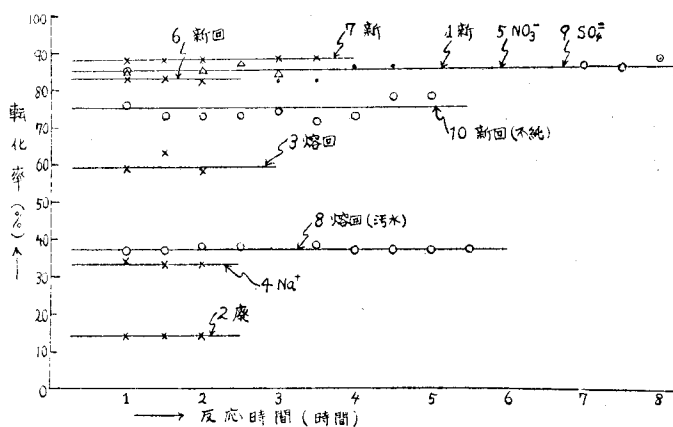
$$f = (100 - V) / V \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。即ち炭酸ガス除去後の反應ガスの體積 $V$ を測れば、この(10)式によつて、簡単に轉化率 $f$ を求めることが出来る。

なほ實驗條件を今一度記せば、次の如くである。還元溫度 220°C, 轉化溫度 220°C,  $H_2O/CO$  約 5,  $S.V.$  約 250.

### III. 活性度試験の結果及び考察

活性度試験の結果は第1圖の如くであるが、ここに掲げた10箇の試験を、順を追つて解説及び考察すれば、次の如くである。



第1圖 活性度試験の結果

1. 新觸媒：—これはデュボンの處方による新鮮な觸媒であつて、その轉化率は約 85% であつたが、これを活性度の基準とすることにする。

2. 廢觸媒：—これは工場で廢品となつたもので、轉化率は 14% に過ぎない。

3. アルカリ熔融を出發點とする回收觸媒：—轉化率は約 59% で、活性度は充分とは言ひ得ない。

4. 1と同じ新觸媒にナトリウムイオンを吸着せしめたもの：—ナトリウムイオンを吸着せしめるには、少量の苛性ソーダをアルコールに溶かして得られた稀薄溶液の中に新鮮な觸媒を浸してから乾燥した。轉化率は約 33% で豫想の通り、ナトリウムイオンは非常に有毒なことがわかる。

#### クロム—銅—亜鉛系—酸化炭素轉化觸媒の新回収法

5. 1と同じ新觸媒に硝酸イオンを吸着せしめたもの：一硝酸イオンを吸着せしめるには、新鮮な觸媒を稀硝酸の中に暫く浸してから、乾燥した。轉化率は約85%で、1に記した新觸媒と、全く同じである。すなはち硝酸イオンは何等毒作用のないことがわかる。この實驗を行つたのは、次のやうな理由によるものである。すなはち、デュボンの處方によつて新觸媒を作る時には、先に記したやうにして作つた鹽基性クロム酸鹽の沈澱を、今一度クロム酸の溶液に溶解し、得られた溶液にアムモニヤを通して、再沈澱を行ふのであるが、此の時の溶劑として、クロム酸の代りに硝酸を用ひ得るか否かを確かめてみたかつたからである。尤もクロム酸を用ひる再沈澱は、沈澱の精製以外に、觸媒の締りを良くすると言ふ機械的な目的があるらしいのであるが、これは又別個の問題である。

6. 新回収觸媒：一これは前述の如く、硫酸への溶解を出發點とする新しい回収法によるもので、詳細は後述する。轉化率は約83%で、1の新觸媒と比較して、相當良好な活性度を示してゐることがわかる。

7. 新觸媒：一これは觸媒は1と同じで、唯還元を徹底的に行ひ、且ガス分析を充分綿密に行つたものである。轉化率は1よりも少し良くて、約89%となつてゐる。

8. アルカリ熔融を出發點とする回収觸媒が污水に浸つたもの：一これは偶然的事故で、アルカリ熔融法による回収觸媒が可成長時間污水に浸つたものであるが、活性度を参考のために試験したところ、轉化率37%となつた。即ち活性度が著しく低下しており、その原因としては、污水中からの不純物の吸着が擧げられるわけであるが、就中ナトリウムイオンの吸着が著しい役割を演じてゐるのではないかと思はれる。

9. 1と同じ新觸媒に硫酸イオンを吸着せしめたもの：一硫酸イオンを吸着せしむるには、少量の硫酸をアルコールに加へたものの中に新鮮な觸媒を浸してから乾燥した。轉化率は約85%で、新鮮な觸媒と全く同じである。なほ、この實驗を行つた目的は、新鮮な觸媒は硫酸鹽から出發するし、新回収法では硫酸を用ひるが、若し硫酸イオンが有毒でなければ、沈澱の水洗を餘り神経質に行ふ必要がないからである。鹽基性クロム酸鹽は水に相當よく溶解するので、過度の水洗は觸媒の著しい損失を招くことになる。

10. 6と同じく新回収法による觸媒であるが、操作を出来る丈粗雑に行つたもの：一新回収法に於て、操作を粗雑に行ふことが、活性度に如何なる影響を及ぼすかを見るために、行つたものである。即ち、純硫酸の代りに工業用硫酸を用ひ、不十分な洗滌を行つた上、再沈澱も省略した。此の様にすれば操作は極めて簡單なものになるが、それでもなほ、轉化率は約75%を示し、アルカリ熔融法によるもの(59%)よりも、遙かによい。

#### IV. 新回収法の概要

本法の原理は、先づ廢觸媒を、クロム酸を觸媒として、硫酸に溶解し、得られた溶液を其の儘、即ちクロム、銅及び亜鉛の各イオンを含んだまま、陽極酸化にかけて、その中の第二ク

## 觸 媒

ロムイオン  $\text{Cr}^{+++}$  を、クロム酸イオンとし、これをアムモニヤで中和して鹽基性クロム酸鹽を生成せしめるものである。次に操作の細部を逐條的に記す。

(1) 前 處 理：—先づ廢觸媒を粉碎した後、乾燥するが、粉碎は細い程良い。また、乾燥は  $300^{\circ}\text{C}$  で 22 時間行つたが、あとの研究で  $500^{\circ}\text{C}$  では 5 分間で充分で、とにかく觸媒が茶色から黒色に變化することを確かめればよいことがわかつた。なほ此の乾燥の課程を省略すると、次の操作で廢觸媒は殆ど溶解しないことは極めて興味のあることである。

(2) 溶 解：—(1) の前處理に於て乾燥された直後の試料 223 g. を、88% の濃硫酸 ( $d_4^{25} = 1.81; 64.6 \text{ Be}$ ) 466 c.c. と水 557 c.c. との混合物 (又は 53% の硫酸 980 c.c.) に、無水クロム酸を微量 (黄色を認める程度) に加へたものに入れ、徐々に加熱する。すると、約  $120^{\circ}\text{C}$  で溶解が始まり、終了する迄温氣は一定に保たれてゐるが、これが上昇し始めたならば、加熱は直ちに中止する。これは、これ以上に過熱すると、恐らく  $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  と思はれる不溶性の白色沈澱を生じるからである。また、上記の硫酸量は、廢觸媒中の三成分を全部硫酸鹽にするのに要する計算量の約 2 倍であつて、これ以上に硫酸を節約する事は困難ではないかと思はれる。何とならば硫酸の濃度を 53% 以下にすると、巧く溶けないし、濃度を 53% の儘で體積を減らすと、完全に溶け込まないからである。なほ假令これ以下の量の硫酸を使ひ得たとしても、後に陽極酸化の時に溶液を硫酸酸性にする必要があるので、この際に再び硫酸を追加してやらねばならないことになる。以上のやうにして得られた溶液を、豫め 2 倍容の水で稀釋してから、不溶解分である塵埃や成型劑として混入してをつた石墨粉を濾別するが、それは稀釋しないと少し温度が下ると固まるからである。但し餘り稀釋すると、後に陽極酸化の時に不便であつて、2 倍容の水で稀釋する位が適當である。また此の程度に稀釋したものは濾紙を用ひて濾過しても破れない。

(3) 陽極酸化：—操作 (2) で得られた混合液を其の儘陽極液とし、陰極液には稀硫酸を用ひ、鉛陽極と銅陰極との間で、素焼を隔膜として、陽極酸化にかけるが、此の際の浴電壓 6 V、陽極電流密度  $D_A = 3.5 \text{ A/dm}^2$ 、温度約  $50^{\circ}\text{C}$  である。また、これによつて生ずるクロム酸イオンの濃度は沃度滴定で追跡して終點を定める。なほ、電解中、可成りの量の亞鉛が陰極室に逃げることを免れない。それで、陽極酸化を終つた溶液は、これを定量分析にかけて、その中の各イオンの濃度を測定してから、これが  $\text{Cr}:\text{Cu}:\text{Zn} = 3:1:2$  になるやうに、硫酸亞鉛を加へて、調製してやる必要がある。

(4) 後 處 理：—以上の様にして得られた溶液を、假に粗クロム酸液と呼ぶことにするが、これから觸媒を調製するまでの操作は、従來行はれてゐたアメリカ熔融法と同じであるから極く簡単に述べておくことにする。

すなはち、先づ粗クロム酸液に  $-48^{\circ}\text{C}$  でアムモニヤを通じて、鹽基性クロム酸鹽を沈澱せしめ、これを水道水で洗滌後乾燥するが、ここで求めて見た收量は約 60% であつた。それから、この粗製の鹽基性クロム酸鹽を、再沈澱によつて精製するが、それには、この粗製鹽を、

### クロム—銅—亜鉛系—酸化炭素轉化觸媒の新回收法

常温に於て、可及的少量の50%硝酸に溶解してから、38°Cでアモニヤを通じて沈澱を作り、これを蒸溜水で洗滌後、130°Cに18時間加熱して乾燥する。

これから後の操作はデユボン法による新觸媒の製造過程と全く同じである。すなはち、以上の様にして得られた鹽基性クロム酸鹽を、500°Cで3時間、温度が上り過ぎぬ様に注意しながら焼成し、焼成物の46%の熱蒸溜水を加へて、2.5時間捏和した後、130°Cで18時間乾燥する。そして最後に、擔體として、全重量の1.5%の石墨粉を混合してから、壓縮成型するのである。

### V. 總 括

- (1) クロム—銅—亜鉛系—酸化炭素轉化觸媒に對してはナトリウムイオンが有毒である。
- (2) 随つて、従來行はれてゐたアルカリ熔融を出發點とする回收法は不利である。
- (3) それで、廢觸媒を乾燥せる後、硫酸に溶解してから陽極酸化する新しい回收法を考案したが、この方法によれば、三成分を分離することなく回収し得るので、操作が簡單であり、且回収された觸媒も新鮮な觸媒に餘り劣らない活性度を示す。
- (4) 本法はクロム酸鹽を焼成して作る一般のクロム系觸媒の回収にも適用し得ると思はれる。但し本法の、ナトリウムイオンの混入を避けると言ふ原理的な特徴と、強乾燥して溶かすと言ふ技術的な特徴とが、効果的であるかどうかは更に検討をする必要がある。

本研究は千谷利三教授の直接の御指導と、東洋高壓株式會社の御後援と、及び中山永一氏の御協力とによるものであつて、茲に厚く感謝の意を表する。