HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	一酸化炭素に混つている水素を選擇的に酸化する研究
Author(s)	堀内, 寿郎; 渡辺, 佳弘
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 9, 36-43
Issue Date	1953-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22446
Type	departmental bulletin paper
File Information	9_P36-43.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

一酸化炭素に混つている水素を選擇的に酸化する研究*

堀内寿郎・渡辺佳弘

Selective Oxydation of Hydrogen Contained in Carbon Monoxide.

by Juro HORIUTI and Yosihiro WATANABE

Abstract

Carbon monoxide admixed with 5% H_2 and 5% O_2 was passed over the catalysts of different metals, active charcoal, graphite or metallic oxides at 1 atm at different temperatures from room temperature to 500°C and their catalytic activity for the selective oxydation of hydrogen investigated by analysing the gas. More or less preferential oxydation of hydrogen was observed with *Pt*, *Ni and Cu* catalyst and a prominent one with *Pd*'s. Tbe activity of this sort of *Pt* and *Pd* catalysts was appreciably promoted by a trace of *HCl* in gas: *Pd* catalyst thus promoted oxydised H_2 completely whereas *CO* less than by 1%. Those of Cr_2O_3 and Fe_2O_3 oxydised, in contrast with the latter, only *CO* but not H_2 in confirmation of earlier discovery of Rideal and Taylor.

緒　　言

一酸化炭素と水素との混合物に酸素を混ぜ，これを酸化鉄の上に通じて，前者を選択的に酸化する方法は，Rideal 及びTaylor[1]によつて研究され，それを酸化セリウム及び酸化ナトリウムによつて賦活した触媒は，工業的に水素の精製に応用されている[2].

然しその逆，即ち一酸化炭素中の水素を選択的に酸化する方法は，工業的に一酸化炭素の回収純製に重要であるにも拘らず，未だ知られていない.

著者等は，本誌に屢々報告したように，一酸化炭素とアムモニアから次の反応，

$$NH_3 + 2\,CO = HCN + H_2 + CO_2$$

---

*) 触媒研究所報告　第65号

1) Rideal; J. Chem. Soc. London, 115 (1919), 993
Rideal and H. S. Taylor; Chem. Abs. 13 (1919), 1169; 14 (1920), 714, 3549; 15 (1921), 2602

2) Rideal and H. S. Taylor; Chem. Abs. 15 (1921), 2700

によつて青酸を合成する方法を研究して来たが,[3] その平衡が著しく左辺にずれているので，青酸の収量を上げるためには，過剰の一酸化炭素を用いねばならない：しかしそうすると生成ガスは大部分未反応の一酸化炭素であつて，之を再循環によつて利用しようとすると，それが上記反応によつて出来た水素を含み，而も平衡が上述のようにずれているため，青酸の収量が更に悪くなる．

現在水素の工業的純製に広く用いられている銅液吸収法又は上記の Rideal 及び Taylor の方法を使つて，一酸化炭素と水素とを分離することは原理的に不可能ではないが，水素を不純物として含む一酸化炭素の純製法としては工業的に成立たない．

この青酸合成法の工業化の困難の１つは，こゝにあつたので，水素を選択的に酸化して，一酸化炭素を純製する方法を見出すため，次のような実験を行つた．

水素及び酸素を夫々約５％宛含む一酸化炭素を１気圧の下に，室温乃至500°Cで各種触媒の上に通じ，その前後の気体を分析して一酸化炭素と水素との酸化程度を測り，更にそのガスに水蒸気及び塩化水素を混ぜて同様の実験を行い，その酸化程度に対するこれ等の効果を調べた．

以下その詳細を報告する．

§1 試　　料

一酸化炭素：―― 第１図に示すようにして，蟻酸を濃硫酸で分解して作り，之をアルカリ水溶液で洗い，同図に示すように水の上に貯えた．

水　　素：―― キップの装置で亜鉛と硫酸から作つたものを，そのまゝ水の上に貯えておいて使つた．

酸　　素：―― 市販ボムベのをそのまゝ使つた．

パラヂウム触媒：―― 武田化学用塩化パラヂウムをカルバウム製最純石綿（以下石綿と略記する）にしみこませ，強アルカリ性蟻酸ソーダで還元し，数回洗い空気浴中で乾かして作つた．パラヂウムと石綿の重量比は 1：5 であつて，第８図の実験に使つたものの丈，1:100 である．

白金触媒：―― 金属白金を王水に溶し，石綿にしみこませて，フオルマリンとアルカリで還元し，水で数回洗い，空気浴中で乾かして作つた．白金と石綿との重量比約1:20である．

---

3) 第１報　堀内，木下；　本誌４輯（昭23），53
第２報　木下，矢野，佐藤；　本誌５輯（昭24），68
第３報　矢野，金井；　本誌７輯（昭26），1
第４報　堀内，矢野，金井；　〃　〃，8
第５報　中村；　〃　〃，17
第６報　矢野；　〃　〃，21
第７報　堀内，矢野；　〃　〃，32
第８報　堀内；　本誌８輯（昭27），1
第９報　堀内，田部；　〃　〃，24

銅及びニツケル触媒：—— 硝酸銅又は硝酸ニツケルを溶液にして石綿にしみこませ，苛性ソーダで水酸化物に変え，数回水で洗つて空気浴で乾燥した後反応管に入れ，300°C で，水素気流中で約20時間還元して作つた．銅又はニツケルと石綿との重量比は 1:4 である．

鉄　触　媒：—— 在り合せの軟鉄を，使う直前に，旋盤で油を使わずに削つて作つた。

炭素(粒状活性炭)，$2ZnO\cdot Cr_2O_3$(メタノール合成触媒)，酸化クロム(Cr_2O_3 1，硅藻土 1.5)，酸化鉄(Fe_2O_3 1，硅藻土 2)，不銹鋼（粒状に切つたもの)，アルミニウム(粉状)及び塩化銅($CuCl_2$ 1，石綿 10）の各触媒は市販又は在り合せのものをそのまゝ使つた．

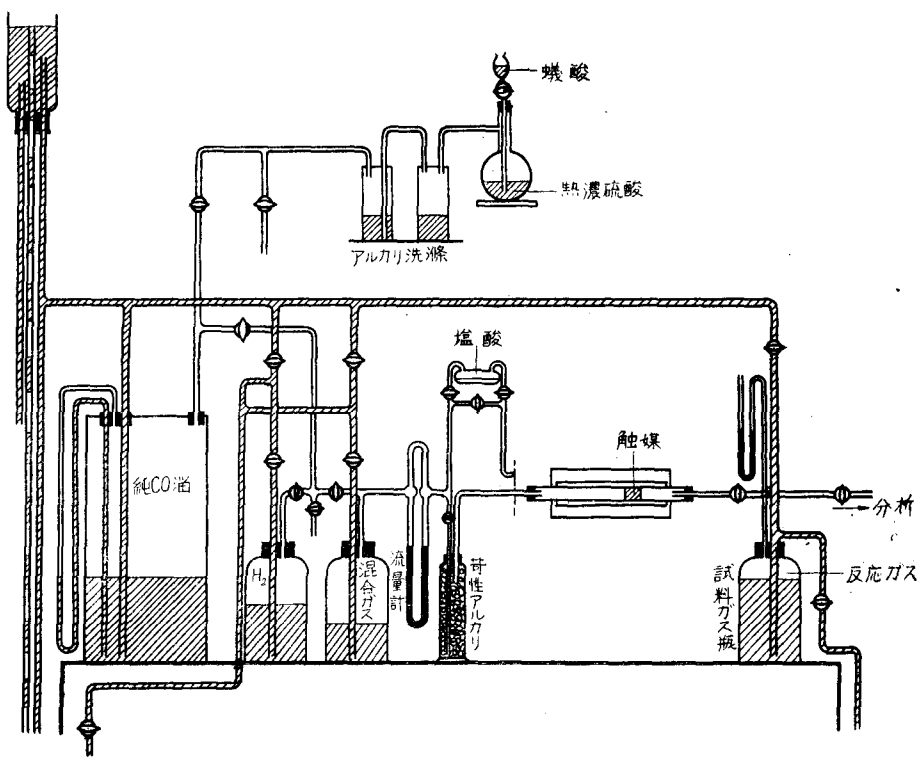
§2. 實 驗 方 法

実験装置を第1図に示す．

触媒は内径 12 mm の石英の反応管に，10～20 mm の厚さに詰め，その温度を，反応管外壁に先端を針金で固く縛り付けた熱電堆で測るようにした．

先づ標線を付けた容器「混合ガス」に各気体を水と置換していれ，水素及び酸素を凡そ5%宛含む一酸化炭素を作り，その組成[*)]を分析によつて正確に定めた．

第 1 圖　　実　験　装　置



*) 今まで青酸合成によく使つた〔文献(3)参照〕，アムモニアと一酸化炭素の，1:10 の混合ガスを触媒上に通じて出て来るガスから，炭酸ガスと青酸を除き，その中の水素の2倍当量の酸素を加えて得られるガスの組成に略等しい．

次に触媒を室温附近の低い温度に保つておいて，上記混合ガスを流量 40cc/min で，流量計，固型苛性アルカリを詰めた乾燥器及び反応管に順次通し，出て来たガスを15分位屋外に棄てた後[*]，流速が変らないように注意して活栓を切換え，炭酸ガスが溶け込んでなくならないように，硫酸酸性の食塩溶液と置換して「試料ガス瓶」に採つて分析した．

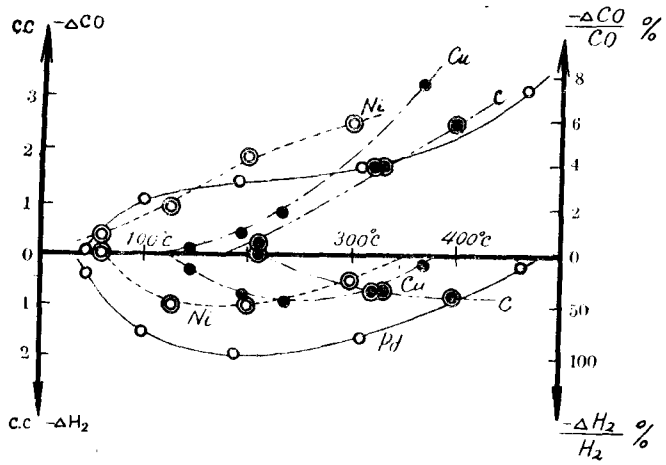
ガスの分析は，オルザット装置による爆発法で行い，通過前後の分析結果から，一酸化炭素及び水素の酸化程度を求めた．この分析法は予めそれによる結果を，ヘムペル装置による吸収法のと比較して確めておいた．

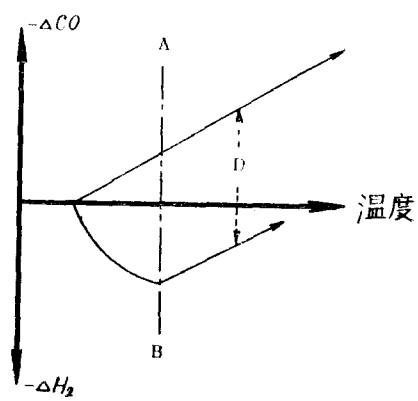
一定温度でこのように実験した後，ガス通過を一旦止め，反応管をより高い一定温度にし，ガスを通して前と同様に酸化程度を測定し，以下之を繰返して一連の実験を行つた．

水蒸気の効果を調べる場合には，乾燥器を外して，「混合ガス」中の水蒸気を含んだまゝのガスを直接反応管に導き，塩化水素の場合には，流量計と反応管の間にさし込んだ「塩酸溜」の中の，37%の濃塩酸の上を通して微量の塩酸を含ませたガスを反応管に送つた．

塩酸の効果がある場合には，一度塩化水素を反応管に入れるとその効果が後に残り，温度を高くしてもなくならなかつたので，効果を正確に観測するため，或る温度で，塩化水素を含まないガスで先づ実験した後，その同じ触媒で，同じ条件の下に，塩化水素を含むガスで実験し，次にその触媒を取出し，塩化水素が残つていないように，反応管を充分掃除してから，前のと同時に作つた触媒を同

第 2 圖　　I　　型





[*] 反応管内の空気は5分以内になくなることは予め分析によつて確めておいた．ガスを通し出すと触媒の温度が上ることがあるが，そのときでも15分以内で一定温度になつた．

じ量丈け入れ，別の温度で同様の実験を繰返した（第7図）．

パラヂウム触媒の場合には，別に，塩化水素を含むガスのみを用い，触媒を取替えないで，温度を次々に上げていく一連の実験を行つた（第8図）．

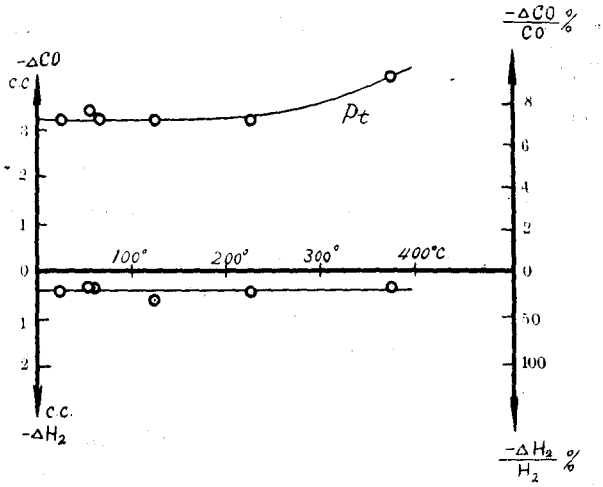
§3 實驗結果

第2乃至第5図は反応管に流れ込むガス 50cc 中の一酸化炭素及び水素の減少，夫々 $-\Delta CO$ cc 及び $-\Delta H_2$ ccを縦軸に，原点から夫々上及び下の方に取り，温度を横軸を取つたものである．$-\Delta CO$ 及び $-\Delta H_2$ の各一対の曲線は前節に述べたように温度を次々に上げて行つた，各一連の実験結果を示す．右の方の縦軸に取つたのは各減量の，通過前の各量に対する百分比，$-\Delta CO/CO\%$ 及び $-\Delta H_2/H_2\%$ である．

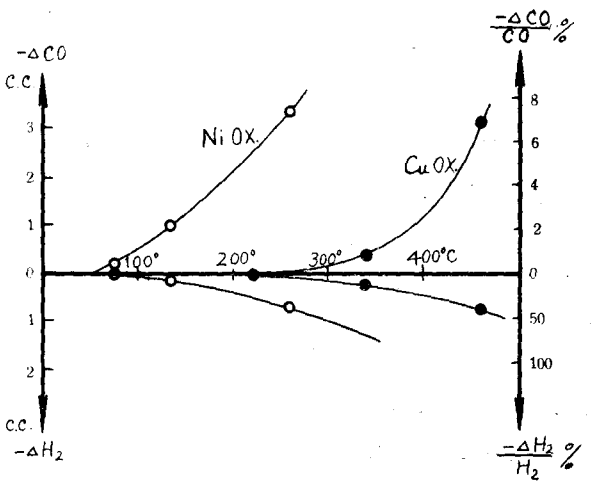
酸化速度の温度変化を示すこれ等の曲線は4つの型に大別される：それ等は，第2図に示すように一酸化炭素の酸化速度が温度と共に単調に大きくなり，水素のも始め大きくなるが，極大を経て減少するⅠ型，どちらも常温から250°辺まで変らない白金のⅡ型（第3図），どちらも温度と共に単調に増すⅢ型，並びに一酸化炭素のが単調に増し，水素のが誤差範囲内で零のⅣ型（第5図）である．

酸化ニツケル及び酸化銅の場合

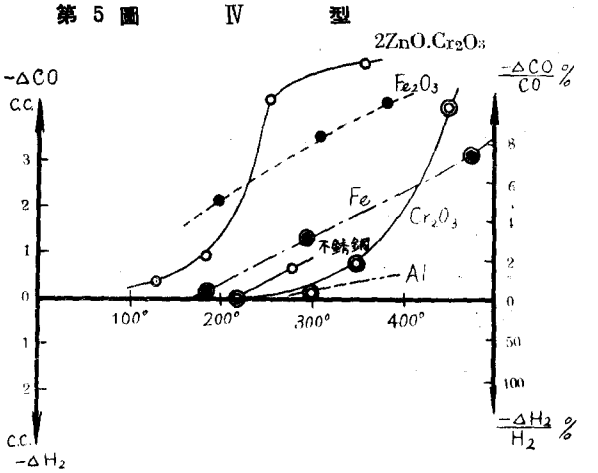
第 3 圖　　Ⅱ　　型（白金）



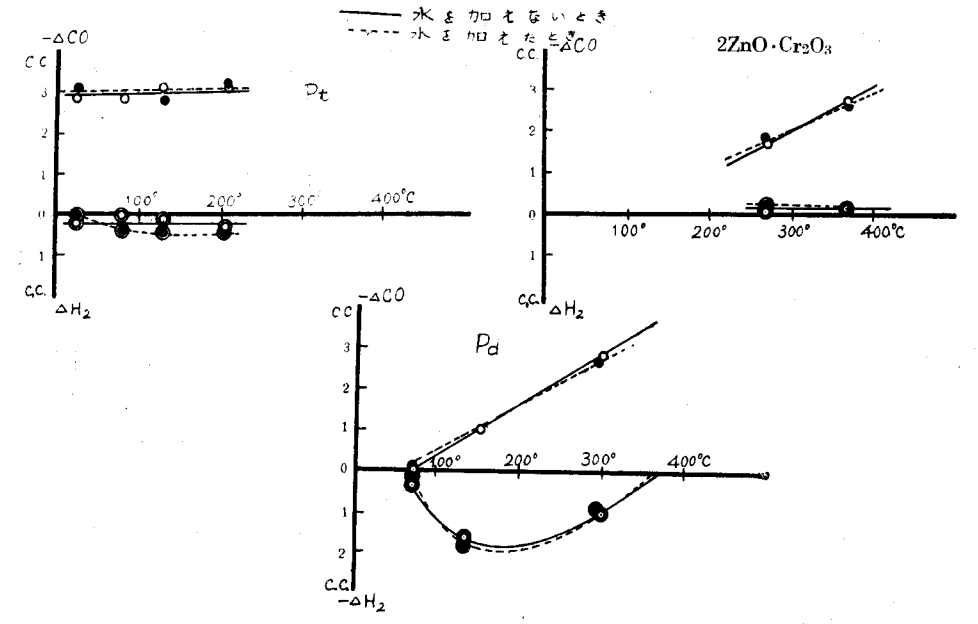
第 4 圖　　Ⅲ　　型



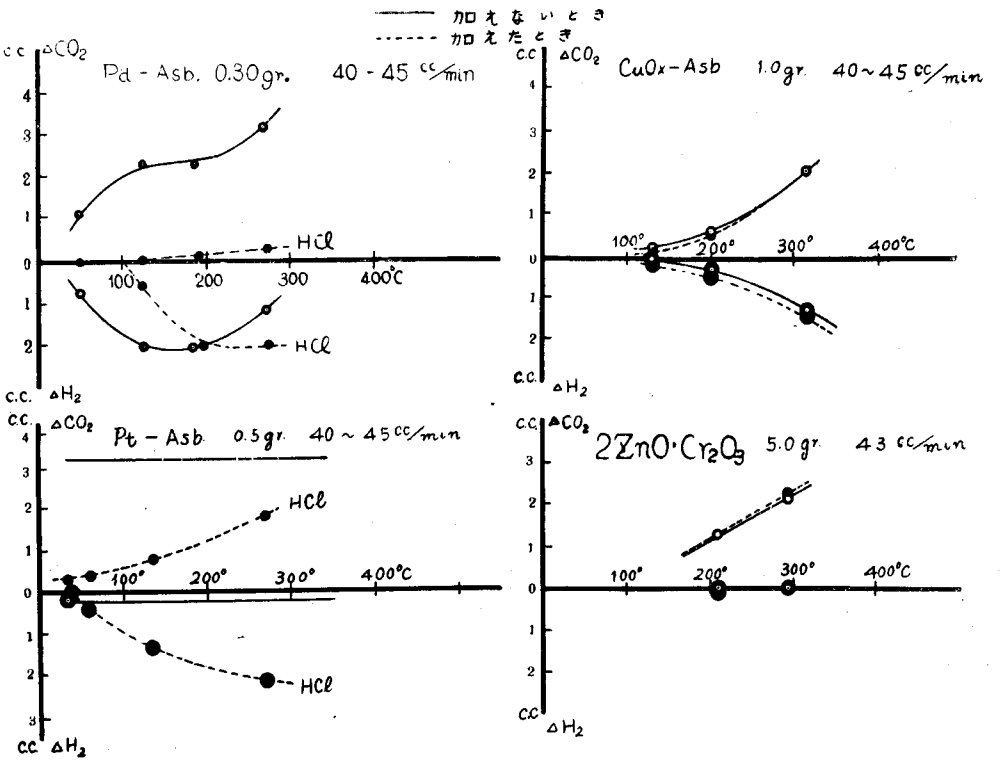
第 5 圖　　Ⅳ　　型



第 6 圖　　水　の　効　果



第 7 圖　　塩 化 水 素 の 効 果



には反応後の触媒の色の変り方から，幾分還元が起つていると認められるから，それによる反応は純粋の触媒反応であるとは云えない．酸化鉄は，反応前は Fe_2O_3 の赤い色をしていたが，反応後は黒くなつたので，やはり Fe_3O_4 えの還元が起つていると認めるられる．

以上各型の触媒群から，触媒能の最も安定であつて再現性のある，Ⅰ型のパラヂウム，Ⅱ型の白金，Ⅲ型の酸化銅及びⅣ型の $2ZnO \cdot Cr_2O_3$ を夫々代表として撰び，各々に対する水及び塩化水素効果を実験した結果を夫々第6図及び7図に示す．但し第7図のは，前節に述べたように，触媒を一々取替えて実験したものである．

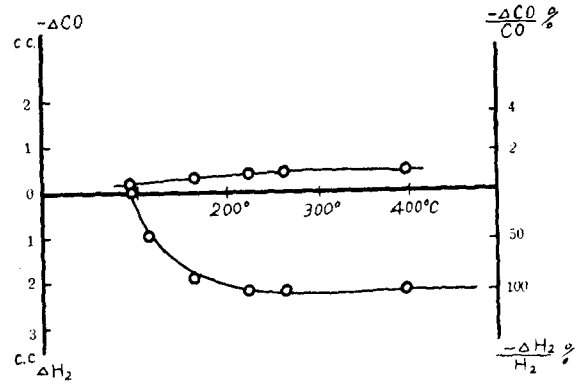
第6図に示すように，水は，白金触媒の場合，稍々実験誤差を超える程度に，水素の酸化を低温で遅く高温で速くするだけであつて，同じ触媒による一酸化炭素の酸化速度を殆ど変えない；他の触媒の場合には何れの酸化速度も殆ど変えない．

塩化水素も，第7図に示すように，Ⅲ及びⅣ型の速度を殆んど変えないが，パラヂウム及び白金触媒の場合には著しい効果を示す：即ち塩化水素は，パラヂウム，白金何れの場合に於ても水素の酸化を，低温で遅く，高温で速くし，一酸化炭素のを，各温度を通じ遅くする．

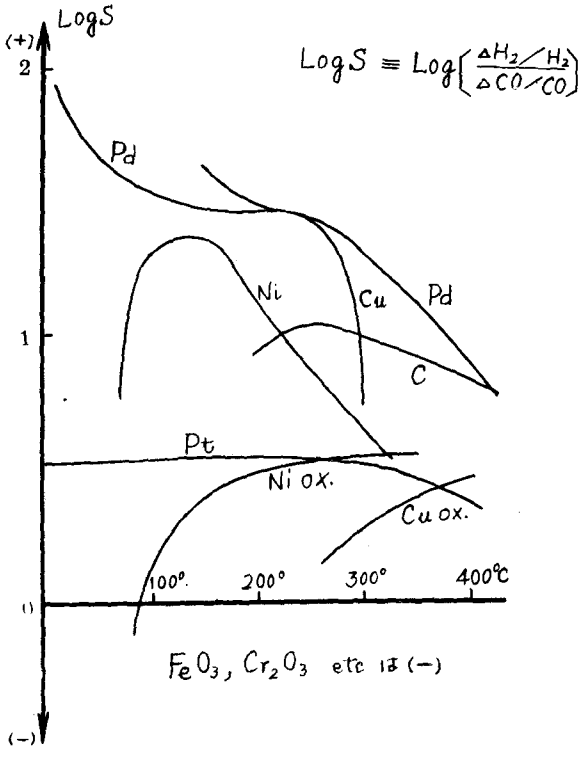
前節に述べたように，塩化水素存在の下に同一パラヂウム触媒で行つた一連の実験結果を第8図に示す．之を第2図のパラヂウムのと比較しても，水素が殆んど完全に酸化され，一酸化炭素がされない温度範囲を広げる塩化水素の効果が明らかに認められる．

第 8 圖

パラジウム石綿 (1:100) 3gm, 塩化水素添加, 40cc/min



第 9 圖



結　　論

以上の各図に盛つた酸化率，$-\Delta H_2/H_2$ と $-\Delta CO/CO$ との比として選択率 $S=\frac{\Delta H_2/H_2}{\Delta CO/CO}$ を定義し，之によつて選択酸化に対する各触媒の能力を，第9図に比較する：同図は第2乃至第4図の実験結果から算出される選択率の対数を温度に対して取つたものである．そこに示すように，パラヂウム，銅及びニツケル等I型に属するものの選択率は最もよく，白金及びIII型の酸化ニツケル，酸化銅等還元しやすい金属酸化物のが之につぎ，還元しにくいIV型の金属酸化物に至つては実際的に零である．

次に塩化水素の効果の最も著しい白金及びパラヂウムの場合につき，塩化水素を加えたときの各酸化率及び選択率を，加えないときの夫々と比較して第1表に示す．但し塩化水素を加えないときのパラヂウムの値は第2図の実験結果より，加えたときのは第8図のより，白金のはすべて第7図のより夫々算出されたものである．

第　1　表

パ　ラ　ヂ　ウ　ム

反応温度 °C	水素の酸化率 $\left(\frac{-\Delta H_2}{H_2}\right)\%$		COの酸化率 $\left(\frac{-\Delta CO}{CO}\right)\%$		選択率 $\left(\frac{\Delta H_2}{H_2}/\frac{\Delta CO}{CO}\right)$	
	HClなし	HCl混入	HClなし	HCl混入	HClなし	HCl混入
100	75	14	2.4	0.5	31	28
200	95	95.5	3.3	0.7	29	136
300	80	100	4.0	0.9	20	112
400	40	100	5.6	0.9	7.1	112
			白　　金			
室　温	10	0	7.5	0.7	1.3	0
100	10	48	7.5	1.4	1.3	34
200	10	86	7.5	2.8	1.3	31
300	10	100	7.5	4.9	1.3	20

第1表に示すように，反応ガスに塩化水素を加えることにより，200°C から 400°C に亘り水素は殆んど完全に，一酸化炭素は1%以下丈酸化されるようになる．即ち一酸化炭素が殆んど失われないで，水素が完全に酸化される温度範囲が塩化水素添加によつて著しく広くなり，工業的に，この方法による安定な操業が保証される．

一方IV型の触媒はそれと反対に一酸化炭素丈を酸化し，而もその速度は塩化水素の添加によつて殆んど変らない．即ちこれ等触媒はそのまゝで，一酸化炭素を選択的に酸化するに適するものであつて，この事実は緒言に述べたように，古く Rideal 及び Taylor によつて見出されていたものである．