



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ZnO-Cr ₂ O ₃ 触媒によるCOの酸化
Author(s)	佐藤, 俊夫
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 56-61
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22479
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P56-61.pdf



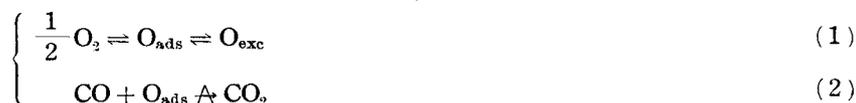
ZnO-Cr₂O₃ 触媒による CO の酸化

佐藤俊夫

(北大觸研)

緒言

CO 酸化反応の定常状態に於て気相中の酸素が吸着平衡にあるかないかが分れば、それだけでも反応機構はかなり明らかになる。1938年 Wagner と Hauffe¹⁾ は酸化ニッケルの半導体としての一特性即ち電気伝導度の酸素圧依存性を巧みに利用して、CO 酸化反応に於て酸素の吸着平衡が成立していることを明らかにした。彼等の用いた方法は略次の如くである。一般に所謂 P 型酸化物半導体は化学当量より過剰な酸素を含み、この過剰酸素量は半導体の電気伝導度と比例関係にある。従つて吸着平衡の成立するような高温に於ける電気伝導度は気相中酸素の分圧により一義的に決まる。故にこのような高温に於ける CO 酸化反応の定常状態に於て、若し酸素が吸着平衡にあれば、反応状態に於ける電気伝導度は反応ガス中酸素と同じ分圧の純酸素中に於けるものと等しく、若し平衡になければ純酸素中に於けるものより必ず小さくなる筈である。彼等はこの方法によつて、NiO の薄板を触媒とし、CO に対し O₂ 過剰の状態での CO 酸化反応を行い、反応状態にある時の伝導度が CO を不活性な N₂ に置換えた時に比し、僅か減少するに止まることを見出した。この結果から彼等は次の機構を提出し、(1) が実際に平衡にあるとした。



若し (2) が平衡にあるものとすれば、伝導度は気相中 CO、CO₂ の分圧に対応する O₂ 平衡分圧に於けるものと等しくなる筈であり、(1) を平衡とした場合に比し 10⁴ 程度* 伝導度が減少することになり、実験結果と全く一致しない。

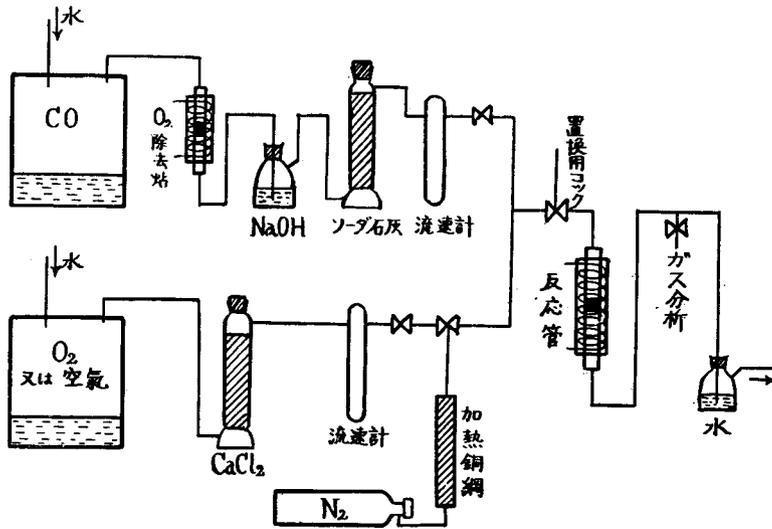
この電気伝導度のように、酸化物中の過剰酸素濃度と一義的な関係をもつ性質が外にあれば、これを利用して同じく CO 酸化の機構を追求し得る。このような性質の一つに酸化物の色がある。例えば Weller²⁾ 等によれば活性な酸化クロムは、酸化状態では黒緑色、還元状態では鮮緑色で、この変化は 500°C 附近で可逆的である。

本研究では、500°C で亜鉛クロムートを熱分解して作った ZnO-Cr₂O₃ 系触媒が、ZnO とスピネル ZnCr₂O₄ の混合物であることを X 線的に確認し、P 型半導体であるスピネルの色が過剰酸素量の変化に伴つて可逆的に黒褐色から青緑色に変化することを利用して、触媒の酸化並びに還元反応及び CO 酸化反応に於ける触媒層の色調変化を直接肉眼或いは写真により観察し、CO 酸化機構につき Wagner 及び Hauffe 等と定性的に決論が一致した。以下その詳細につき報告する。

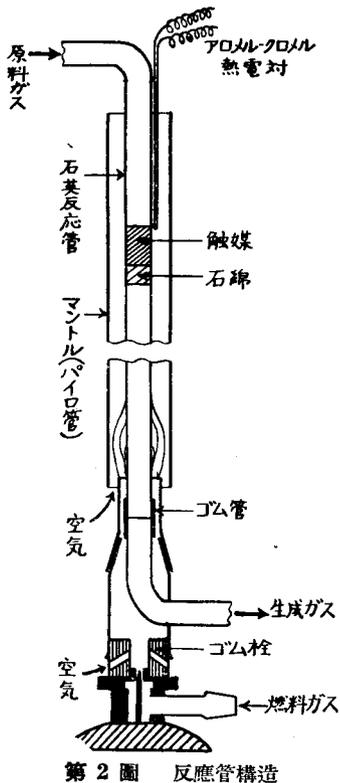
* これは常圧程度の酸素圧に對する傳導度の關係式 $\kappa = \kappa_0 P_{\text{O}_2}^{n/2}$ (κ : 電気傳導度, P_{O_2} : 氣相酸素分壓, n : NiO の場合 4.5, κ_0 : 恒數) が非常に低壓 ($P_{\text{O}_2} \approx 3 \times 10^{-18}$ atm) まであてはまるものと假定して計算した結果で、物理的には意味がない。實際には NiO が還元されて金屬 Ni を生ずることを意味する。

§1. 実験の方法及び試料

反応実験は全て流動法にかつた。装置は第1図に示すような簡単なもので、5~100 cc/min



第1図 反応装置略圖



第2図 反応管構造

程度の一定流速で、精製した CO、O₂ 或いは空気を単独に又は混合して反応管に導いた。反応開始前に予め反応管内の O₂ 或いは CO を精製 N₂ ガスで置換した。生成ガス中の O₂、CO₂ は必要に応じ、ヘンペル法で分析した。肉眼観測に用いた反応管は内径 1 cm のパイロ管で、この中に触媒を 0.5~1 g 充填し、ニクロム線をじか巻きした外径 3 cm のパイロ管を加熱炉とした。写真観測の場合には、第2図に示すようなブンゼンバーナを改造したガス炉を用い、内径 8 mm 長さ約 40 cm の透明石英反応管中に触媒約 0.3g を充填した。何れの場合も触媒層先端部の反応管外壁にアロメルクロメル線を固定して反応温度を測定した。

触媒は亜鉛クロレート* 或いはアンモニウム亜鉛クロレート を 500°C 約 10 時間空气中で熱分解したもの及び後者を更に塩酸処理³⁾して ZnO を除いたものである。これ等製法を化学方程式で示すと第1表の如くである。(1)の製法によ

第1表 触媒の製法

- | | |
|------|--|
| (1): | $2 \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO} + \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ |
| (2): | $2 \text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{ZnO} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| (3): | $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4 + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |

* 關東化學製

る生成酸化物については既に報告せる如く⁴⁾又(2)の場合も後述の如く、何れも ZnO とスピネル $ZnCr_2O_4$ の混合酸化物である。

原料 CO は蟻酸の熱分解により製造し、又酸素は市販ポンペのを使用した。

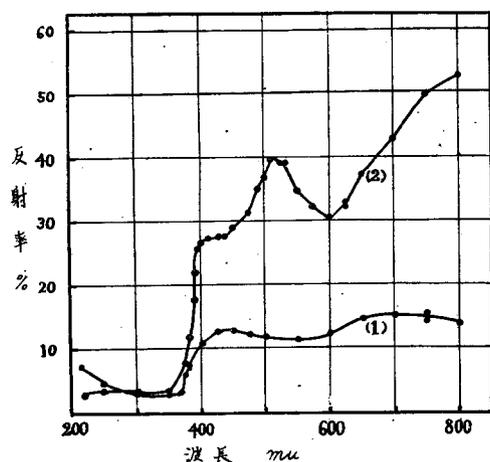
§ 2. 実験結果及びその考察

1. 触媒の色

主として実験に用いた(2)の製法による触媒についての色の変化は次の如くである。

a) 触媒 60~80 メッシュのもの約 0.5 g を 50 cc/min の CO, H_2 , NH_3 その他の還元性ガスと接触させると、400°C 附近では 30 秒乃至 1 分程度で、黒褐色から、灰色、灰緑色を経て青緑色に変色する。この青緑色の状態を触媒の還元状態と名付ける。

b) この青緑色の触媒を同じ流速の空気或いは酸素と接触させると、同じく 400°C 附近では数秒程度で元の黒褐色に戻る。この状態を触媒の酸化状態と名付ける。



第 3 圖 触媒の反射スペクトル

- (1) 酸化状態
(2) 還元状態

化が認められる。この結果より混合触媒の還元による重量減少は主としてスピネル $ZnCr_2O_4$ に起因するものと推定される。

3. X 線廻折結果

結果を第 4 図に示す。(2)の製法による触媒約 0.5 g を 50 cc/min の CO 気流中 400°C 約 20 分間処理したもの(A)、及びその一部を同条件で空気により再酸化したもの(B)、及び(A)を 20 日間室温で空气中にさらしたものについての結果である。(B')は(B)と同一の X 線写真フィルムにつきマイクロフォトメーターのスリットをしばらく分解能をあげて撮った図形である。得られたデバイーシェラー環は何れも ZnO と $ZnCr_2O_4$ のみよりなる。この結果は先の報告⁴⁾の結果と一致する。更に線相対強度を

第 3 図に酸化状態及び還元状態にある触媒の反射スペクトルの測定結果を示す。この色の変化は何辺線返しても同じである。(1)と(3)の製法による触媒についても、色の濃淡及び変色の速度に多少の差はあるが、可逆的に変色する点は全く同様であるので、主として(2)の触媒につき実験した。

2. 還元による重量減少

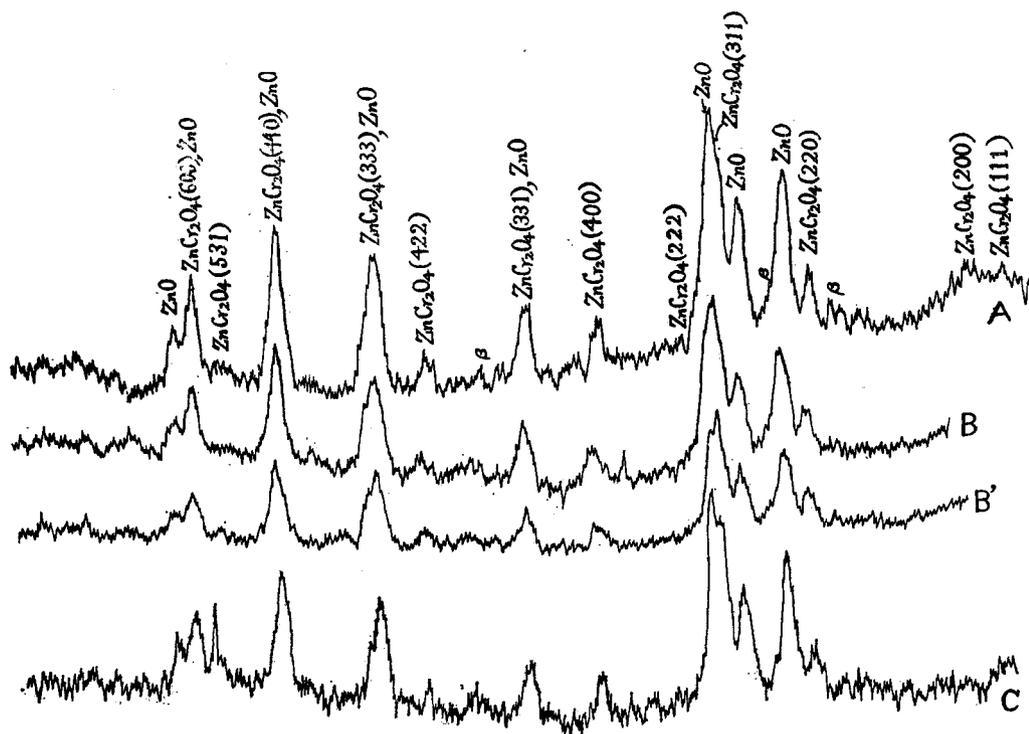
触媒約 10 g を 400°C 10^{-5} mm Hg 程度まで排気して重量を測定し、後同触媒を約 20 cm Hg の H_2 で 6 乃至 7 時間 400°C で処理して再排気し、重量を測定し、 H_2 処理前後の重量差を還元による重量減少として、これを百分率であらわすと第 2 表の如くである。ZnO* では測定の精度内で重量変化が認められないが、(1)及び(2)の製法による触媒では何れも僅かながら重量変

第 2 表 還元による重量減少率

触 媒	重量減少率 (%)
ZnO	< 0.01
$ZnCr_2O_4 \cdot 3ZnO$	0.26
$ZnCr_2O_4 \cdot ZnO$	0.71

* 4) の報告に記載した触媒についての測定結果

観察すると、酸化及び還元状態でかなり複雑な差異がある。例えば相接近している ZnCr_2O_4 の (311) の線 (面間隔 2.40 \AA) 及び ZnO の 2.46 \AA の線の相対強度は、(B) 及び (A) で逆転しており、(C) ではその中間にある。又全般的に見ると、(B) では (A) に於けるより若干線の帯が広がっている。



第4圖 X線廻折結果

これ等線相対強度の酸化及び還元による変動が、混合触媒の結晶粒の大きさの変動に基づくものか、或いは ZnO 及び ZnCr_2O_4 の格子の乱れの度合に基づくものかは現在の所決定し難い。

以上の結果及び ZnCr_2O_4 が P 型半導体であること⁶⁾ 及び ZnO は殆んど無色であることを総合すると、酸化、還元に基づく触媒の色調変化は、P 型半導体である ZnCr_2O_4 の過剰酸素量の増減に起因するものと決論し得る。

4. 反応実験

上述の決論に基づき空気或いは酸素による触媒の酸化、 CO による還元及び O_2 に対し CO 大過剰の混合ガス ($\text{O}_2: 1 \sim 10\%$) による CO 接触酸化反応に於ける触媒の色の時間的変化を観察した。結果をモデル的に第5図に示す*。図に於て白は青緑色を、最密な斜線は黒褐色を、又斜線の密度で定性的に黒褐色から青緑色への変化の度合を示す。反応温度は何れも 400°C 前後である。第5図より明らかな如く三つの反応はそれぞれ特徴ある変化を示す。即ち酸化反応の場合はかなり明確な境界線を持つ黒褐色の層が触媒先端面より漸時下部へ延びて行く。還元反

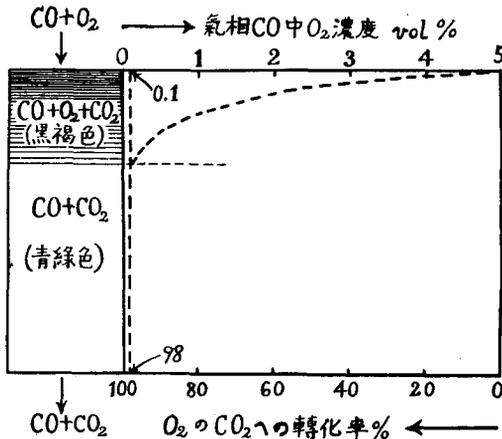
* 詳細はスライド写真により説明の豫定

応の場合は触媒層は殆んど一様に黒褐色から灰色を経て青緑色に変る。接触酸化反応の場合は触媒層の中間より下部が略々一様に青緑色に変化し、かなり明確な二層に分れ定常状態に達する。即ち上部の黒褐色の層の長さは、反応温度、混合ガス流速及び混合比が一定ならば時間的に変化しない。この三つの反応に対応する特徴的な事実はガス流速を5cc/min程度から100cc/min程度に変えても変わらない。

次にこれらの事実について考察する。

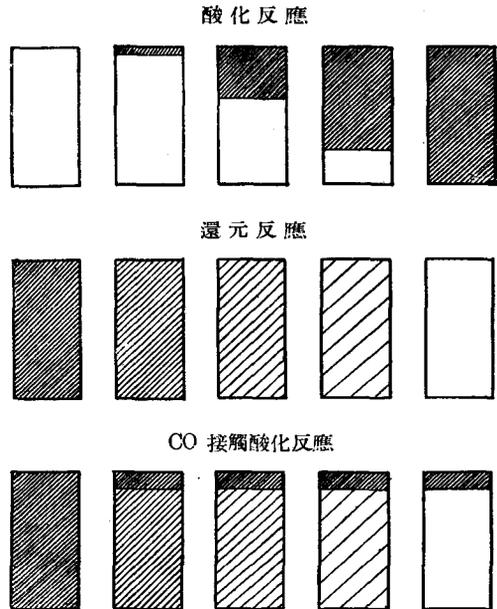
酸化反応の場合、黒褐色と青緑色の境界線がかなり明確なことは、この近傍に於て触媒内の過剰酸素量が激減することを示すものであり、この過剰酸素量の勾配が反応速度に対応するものとすれば酸素の吸収速度が非常に大きいものとし得る。同一理由により還元反応の速度は酸化の速度に比し著しく小さいものとし得る。

CO接触酸化反応に於て触媒層が二層に別れて変色して行くことは、若しCO接触酸化反応が黒褐色の部分で完了しているものとするれば理解し得る。即ち今の実験状況では、 O_2 に対しCO大過剰であるから、接触酸化を完了した残ガスはCOと CO_2 である。触媒はこの混合ガスにより還元されることになる。(第6図参照) 事実二層に分れた定常状態に於て、生成ガス中の O_2 、 CO_2 を分析すると、 O_2 は全く存在せず、 O_2 が定量的に CO_2 に変換されている。



第6図

* これまでの実験では、混合ガス溜めとして、ガラス瓶或は石油ドラムかんを使用し混合ガスを水で置換して流した。しかし置換に用いた水道水にはかなり酸素が溶解している。この溶解酸素と平衡にある気相中酸素分圧は室温20°C附近で数mm Hg程度であり、従つて上述の方法では、COに対し零點數パーセント以下の酸素を含む混合ガスを作ることが出来ない。故に500ccのメスシリンダーをガス溜めとし、水の代りに水銀を用いた。



第5図 反応による觸媒の色の時間的變化

しかし二層と云つても、その境界面は当然若干ぼやけている。従つて肉眼で判断出来る黒褐色の層内で本当に反応が完了しているかどうか疑問である。これを確かめる為CO中 O_2 の混合比を変えて接触酸化に於ける触媒の色を定常状態で観察した*。CO中 O_2 濃度を10%、1%、0.1%、0.01%と減少させて行くと、混合ガス流速10~40cc/min、反応温度400°Cの条件で、 O_2 0.1%では触媒層の先端のみ僅かに変色し、横から見ると全く青緑色である。0.01%では先端面も青緑色であ

る。即ちこの実験の条件下で、肉眼で変色を判別し得る最低酸素濃度は約0.1%である。従つて第6図に示す如く、例えばCO中に5%のO₂を含む混合ガスを反応させた場合、肉眼で観測し得る黒褐色の触媒層で、O₂の98%がCO₂に転化したことになる。即ち黒褐色の部分でCO酸化反応が完了しているとして先ず間違いない。

§3. CO酸化機構

Wagner及びHauffeと同様、CO酸化が(1)及び(2)式により行われるものとして実験結果の説明を試みる。400°C附近に於て触媒の過剰酸素が比較的速やかに出入り出来ることは既に述べた通りである。従つてこのような温度に於けるCO酸化の定常状態に於て若し(2)が平衡にあるならば、触媒はCOとCO₂の混合ガス中に於ける色、即ち青緑色でなければならぬ。前述の如く触媒反応は実際的に黒褐色の部分で起つているから、この結果は(2)が平衡でないことを示すものである。即ちWagner及びHauffeの場合と同様、酸素が吸着平衡にあるとし得る。

更に触媒の酸化及び還元の速度の測定結果は定性的ではあるが上述の機構を支持する。即ち触媒の酸化が進行し得るような温度に於ける酸素の吸着速度は常に実測の酸化速度に等しいか或いはそれよりも大きい。上述の機構に於て(2)式は云わば触媒の還元反応である故、酸化速度が還元速度に比し著しく早いと云う事實は、酸素の吸着平衡が成り立つとする上述の機構と全く平行関係にある。

本研究中X線廻折の研究は当所松井理学士によつたものであり、ここに深謝する。

文 献

- 1) C. Wagner und K. Hauffe; Z. Elektrochem. 44 172 (1938).
- 2) S. E. Vollz and S. Weller; J. A. C. S. 75 5227 (1953).
- 3) M. Gröger; Z. anorg. Chem. 76 30 (1912).
- 4) 佐藤俊夫; 東工試報告 46 435 (1951).
- 5) D. J. M. Bevan, J. P. Shelton and J. S. Anderson; J. Chem. Soc. 1729 (1948).