

担体付白金触媒における CO 酸化反応速度

Oxidation Rates of Carbon Monoxide Over a Supported Platinum Catalyst.

河添邦太朗・深草道彦

Kunitaro KAWAZOE and Michihiko FUKAKUSA

担体付白金触媒は各種の酸化反応の触媒として使用され、一酸化炭素の酸化に関しては自動車排気中の一酸化炭素除去触媒としてすでに実用に供されている。本研究は空気浄化へのこの触媒の利用に関連して、空気中に微量に CO が存在する場合の常温における酸化触媒としての性能について実験的に検討したものである。

1. 実験方法

(1) 使用触媒

ヤシ殻活性炭 HGW-565, # 6/8(武田薬品製) に白金を 1% 添着したものを使用した。自動車排気の場合アルミナ担体が使用されるが、常温酸化でしかも湿度の影響があるので担体として活性炭を選んだ。

(2) 装置および方法

ここでは CO の酸化反応速度を求めるのに流通法によりガス流量を変えて、ガスの触媒層における接触時間と反応率との関係を実験的に求める方法をとった。

すなわち、CO ガスを 30~140 ppm 程度含む原料混合ガス (CO-O₂-N₂ 混合ガス) を恒温水槽中の触媒充てん反応管 (触媒量 2 ml, 0.8544 g) に通し、触媒層流出ガスはアスカライトで生成 CO₂ を除き、また水分を除去するためシリカゲル充てん層に通した後赤外線ガス分析計のセルに流して CO 濃度を連続的に検出した。定常に達した時の CO 濃度からその条件における CO の反応率を定めた。

原料ガスの組成は CO 濃度については 30~140 ppm, O₂ 濃度については 2~20% の範囲で変え、また CO₂, H₂O 等を添加して反応速度に及ぼす影響を求めた。H₂O を添加して湿度を変える場合には、マイクロフィーダによって水を注入する方法をとった。CO₂ の微量添加には脱湿空気を少量混合する方法をとった。なお反応温度は 25°C, O₂ 濃度の分析はガスクロ, CO₂ 濃度の分析は、CO₂ 検知管によった。

2. 実験結果と考察

(1) O₂ 濃度と酸化反応速度

図 1 は O₂ 濃度を異にする 2 種類のガスについて、ガス流量を変えて CO 反応率の変化を求めたもので、横軸にはガスの接触時間に対応する W/F をとっている (W = 触媒量, F = ガス流量)。

この W/F と反応率の関係はその曲線の接線が反応速

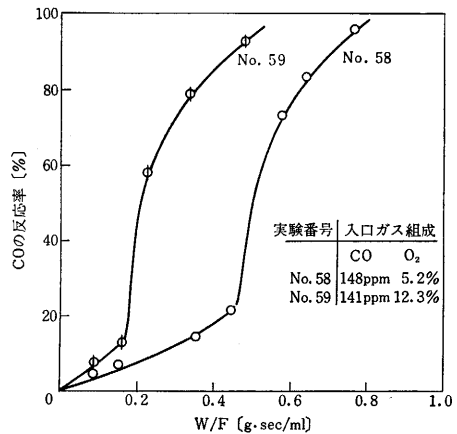


図 1 O₂ 濃度と反応速度

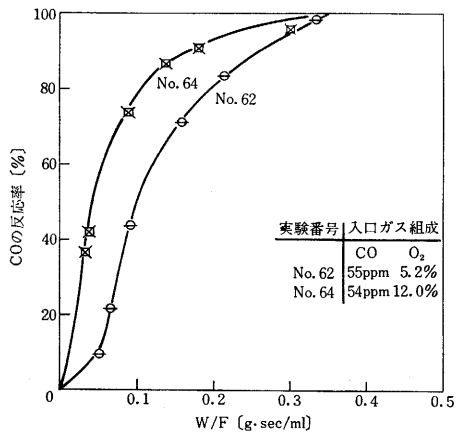


図 2 O₂ 濃度と反応速度

度に比例するので、図 1 によれば、CO 酸化においては反応初期において反応速度がとくに低いというやや異常な現象がみられる。すなわち反応率の低いところで CO の反応阻害がみられる。図 2 も同様なデータで、CO 濃度が低く反応阻害は弱くなっているが、まだその傾向が認められる。この点は別として両図から O₂ 濃度の CO 酸化に及ぼす影響としては反応速度が O₂ 濃度に比例する傾向がある。

(2) CO 濃度と酸化反応速度

図 1 と図 2 の比較から、CO 濃度が小となれば CO 反応率が著しく増加することが知れる。図 3 は CO-O₂-N 混合ガスを N₂ で逐次希釈した場合の反応率の変化を示

研 究 速 報

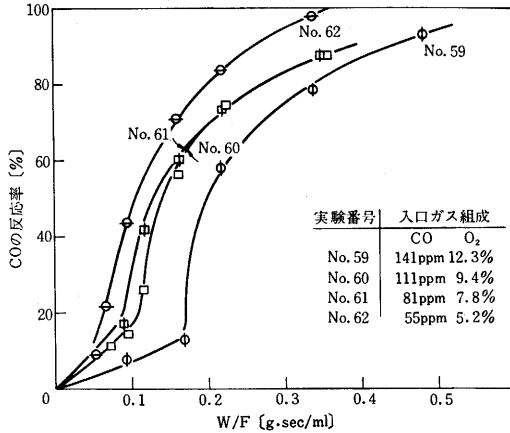


図 3 CO 濃度と反応速度

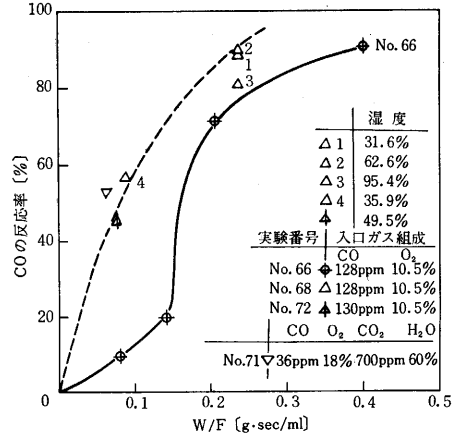


図 5 反応速度に対する H₂O の影響

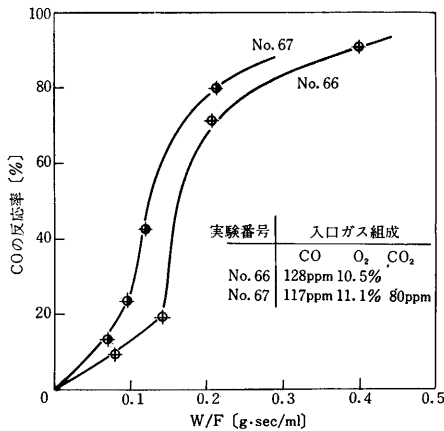


図 4 CO₂ 濃度と反応速度

すもので、CO 濃度と O₂ 濃度が同時に減少するためか反応速度としては、あまり変化しないように見受けられる。

(3) CO₂ 濃度と反応速度

図 4 に CO₂ が共存する場合の影響を示した。実験 No. 67 においては実験 No. 66 における原ガスに少量の脱湿空気を混合して CO₂ を添加したガスを使用し、CO₂ の影響をみた。両者の比較から CO₂ はほとんど影響しないか、あるいはむしろ反応速度を増加させる傾向がある。通常の大気のごとく 300 ppm 程度の CO₂ が含まれている限りではあまり影響はないと考えられる。

(4) 湿度の影響

前述のごとく、マイクロフィードによってガスに水を注入して一定湿度にして触媒層に通し、湿度の影響をみた。結果を図 5 に示す。湿度が 95% の場合は反応率がやや低下しているが、それを除けば水分は反応速度を増加させるようである。とくに接触時間の短い、触媒に

対し風量を多くした場合にその傾向が顕著になる。また実験 No. 71 は室内空気中に CO を添加したガスを反応原料として使用した場合であるが、触媒容積の約 7 倍量のガスを毎秒通して 50% の反応率を得ている。

3. む す び

CO の常温酸化の触媒としては、CO 除去用ガスマスクの触媒として有名なホプカライト、AgO 等の金属酸化物があるが、これらは水蒸気によって被毒され通常の大気中では長期の使用には耐えない。その点白金触媒は上記諸データから大気中の CO 酸化除去触媒として有効であるように見受けられる。実用的には Life の問題、高価な点その他についての検討がさらに必要であろう。

なお、反応機構ならびに反応速度式に関しては、目下検討中である。これに関連して Langmuir¹⁾ は Pt 触媒上の CO 酸化においては 225~475°C では全反応の速度 V_s が $V_s = k(O_2)/(CO)$ の形で表わされ、原系中の CO の吸着がきわめて強いためこのような阻害作用を呈するとしている。大気中の微量の CO の常温酸化においてもその傾向が一部認められるようである。

また CO₂, H₂O の影響の点は、白金蒸着膜において O₂, CO は化学吸着されるが、CO₂ は化学吸着されないことが知られている²⁾。シリカ担体の白金触媒³⁾ も同様で、図 4 に示したような CO₂ の影響は CO₂ の物理吸着が CO の化学吸着量を減少させるためとも考えられる。湿度の影響も同様に考えられよう。

(1967 年 12 月 5 日受理)

文献 1) 触媒工学講座, 第 1 巻, 138 地人書館 (1964).
 2) B. M. W. Trapnell; Proc. Roy. Soc., **218A**, 566 (1953).
 3) T. A. Dorling & R. L. Moss; J. of Catalysis, **7**, 378 (1967).