アルミン酸カルシウム-二酸化ケイ素-二酸化マンガン 成形体触媒の一酸化炭素酸化特性¹⁾

(1986年8月23日受理)

西野 敦*・木村邦夫・小野之良

著者らはアルミン酸カルシウムで結合された金属酸化物触媒を研究開発した。この触媒は、電解二酸化マンガン (EMD)-アルミン酸カルシウム (AC)- SiO_2 からなり、無焼結で、高比表面積を有し、すでに、家電住設機器用触媒として実用化されている。

この触媒の製法は、粉末状の触媒組成に成形に足る水を添加して、よくかきまぜ、ペースト状にし、つぎに造粒状または、ハニカム状に成形したのちに、温水中で熟成し、乾燥し、成形触媒とする。

本研究では、まず、2種類の電解二酸化マンガン (EMD, FEMD) を用い、これら EMD の破砕粒および AC-EMD からなる成形体を調製した。つぎに、これら触媒の CO 浄化特性、灯油排ガス中の SO_2 の影響、 MnO_x の比表面積と価数への影響などを検討したものである。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

1. EMD(FEMD) の -5~+10 メッシュの破砕粒は 200~400°C, SV 1~20000 h⁻¹ で優れた CO 浄化能を示す。しかし、灯油燃焼排ガス中の SO_2 の影響を大きく受ける。

2. EMD-AC- SiO_2 組成の成形体は、250~500°C で優れた CO 浄化特性を示し、しかも、 SO_2 の影響をそれほど受けない。

3. EMD, FEMD の破砕粒は 300°C 以上で焼結を開始し、比表面積は減少するが MnO_x の価数は変わらない。しかし、 SO_2 が共存すると、比表面積、 MnO_x の価数ともにいちじるしく減少する。

4. EMD-AC からなる成形体は 300°C 以上の温度で比表面積は増加し、 MnO_x の価数は変化しない。しかし、 SO_2 が共存すると比表面積はほぼ一定で、 MnO_x の価数はわずかに減少する。

1 緒 言

著者らは、家電機器用の新機能材料の研究開発の一端として、家電住設機器用の排ガス浄化用触媒の開発を行なった²⁾。

家電住設機器で触媒³⁾⁴⁾が必要となる社会背景はつぎのようにある。省資源、省エネ対策が強く叫ばれ、住宅用アルミサッシが普及し、住宅の気密度はいちじるしく改善された。さらに都市部を中心に集合住宅、高層マンション類の窓の開閉が容易でない建物が急増している。このような気密度の高い居住空間で、生活様式は若者を中心に着実に洋風化し、さらに、焼物理物を中心に食品嗜好も洋風化しつつある。このような食住に関する生活習慣の変化により家庭用の燃焼器や調理器から排出される臭い、煙、油煙、有害物質が無視できなくなった。このため、家庭用での生活公害物質を発生源で解決する時代となり、著者らは、家電

住設機器用“パナビュール触媒”⁵⁾や自己浄化型触媒“SC ホーロー”を開発し⁶⁾⁷⁾、これら触媒が今や家電機器で必需部品となっている。この触媒の開発を通じ、著者らは触媒設計と最適使用条件の確立に必要な基礎資料を蓄積してきた。

これら家電機器用触媒を開発するにあたり、留意したことは、これらの触媒が人間の生活環境で使用されるものであるから、触媒組成の選択と構成にさいしては、触媒の製造時、使用時、廃棄時に環境汚染をとまなわないようにとくに配慮した。したがって触媒の組成を飲料水用触媒として実績のある Mn, Fe, Zn の化合物から選択した⁷⁾⁸⁾。

本報は、アルミン酸カルシウムを結合剤とするマンガン酸化物系成形体で、ウォッシュコートが必要としない触媒を得ることにある。このために、まず、電解二酸化マンガン (以後、EMD と略記する) の破砕粒、EMD 粉末とアルミン酸カルシウム (以下

松下電器産業株式会社中央研究所, 570 守口市八雲中町

- 1) この報文を“アルミン酸カルシウム-金属酸化物成形体の触媒特性 (第1報)”とする。
- 2) 西野 敦, 触媒, 26, 7(1984).
- 3) 西野 敦, 田畑研二, 化学工業, 50, 618(1986).
- 4) A. Nishino, *New Materials New Processes Electrochemical Tech.*, 1, 114(1981); A. nishino, K. Sonetaka, K. Kimura, *Manganese Dioxide Symposium* 335, Tokyo (1980).

- 5) A. Nishino, M. Ikeda, *Am. Ceram. Soc.*, 62, 683 (1983); U. S. P., 4, 147, 835, Apr. (1979).

- 6) K. Kimura, A. Nishino, *ibid.*, 62, 686(1983).

- 7) G. V. Jems 著, “水処理技術事典”, 内藤幸穂訳, 日本評論社 (1971) p.69.

- 8) 用水廃水便覧編集委員会編, “用水廃水便覧 (改訂2版)”, 丸善 (1973) p.565.

- 9) 石橋多聞 “上水道学”, 技報堂 (1969) p.76.

Fig.1 External views of FEMD and EMD particles

AC と略記する)の造粒体, EMD-SiO₂-アルミン酸カルシウムとの造粒体からなる3種の触媒のCO浄化能, 触媒中のMnO_xの比表面積, MnO_xの x 値, 触媒中のSO₄²⁻の累積量, 触媒の機械的強度などを実用化を意図して系統的实验を行なった内容について述べる。

この結果, アルミン酸カルシウムとEMDからなるマンガ酸化物形成体は温水熟成または蒸気熟成で容易に固化し, その後熱処理するだけで, 高比表面積を有するようになり¹⁰⁾¹¹⁾, 触媒特性(CO浄化能)やSO₂吸着特性に優れることが判明した。

本報では, 上記3種の触媒のCO浄化特性, SO₂吸着特性, 触媒中のMnO_xの x 値の挙動や比表面積の挙動, 触媒体の機械的強度などを定量的に把握したので, この結果を報告する。

MnO₂上の触媒反応は, きわめて広範囲にわたっているが, このおもなもの^{12)~17)}は, Happel¹⁸⁾¹⁹⁾と斎藤²⁰⁾²¹⁾らのMnO₂とホブカライト系触媒の研究をはじめとして硝酸マンガ(II)六水和物の熱分解生成による β -MnO₂や沈降法による非晶質MnO₂を触媒として用いている。これらの研究の内容はO₂分圧の影響, 分

圧差によるMnO_x価数の不安定さを論じているもの, および, CoやNiのようなほかの遷移金属酸化物と併用して, COの反応速度を論じたものなどである。また, Kobayashi²²⁾のみが非晶質EMDの粉体を単独で用い, COの反応速度を論じている。

しかし, 著者らは, 人体に安全で, かつ, 電気化学的に活性で, 量産され, 品質も安定している γ -MnO₂系のEMDを主触媒として, これをアルミン酸カルシウム(AC)を用いて, EMD-AC, EMD-AC-SiO₂の組成からなる成形触媒として用いた。このような触媒構成は過去に見られなく, 著者らの日本特許²³⁾²⁴⁾と米国特許²⁵⁾²⁶⁾が初めてである。

2 実験方法および試料の調製

2.1 原料

本研究で用いた原料は下記のようにである。

○電解二酸化マンガ(EMD): MnSO₄浴からの電解採取品。

○繊維構造状電解二酸化マンガ(FEMD): 著者らが開発^{27)~29)}製品化したMnCl₂浴からの電解採取品(30日電解採取品)。

○EMD, FEMD破砕品: ジョークラッシャー粉砕機とブラウン粉砕機でブロック状EMDを破砕し, -5~+10メッシュに整

10) 沼本浩直, 西野 敦, 竹内康弘, 小野之良, 粉体粉末冶金, 昭和61年春季大会(1986), p.126.

11) 西野 敦, 沼本浩直, 竹内康弘, 小野之良, 粉体粉末冶金投稿中(1986)No.61-17.

12) K. Klier, K. Kuchynka, *J. Catal.*, **6**, 62(1966).

13) J. K. Dixon, J. E. Longfield, "Catalysis", P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, **7** (1960), p. 281.

14) M. Katz, *Adv. Catal.*, **5**, 177(1953).

15) V. N. Vasilev, S. Yu. Elovich, L. Ya. Margoles, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.* **101**, 703(1955).

16) A. F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 887(1923).

17) S. Roginskii, Ya. Zeldowitz, *Acta Physicochim. U. S. S. R.* **1**, 554(1934).

18) J. Happel, M. A. Hnatow, S. Kiang, S. Oki, *Proc. 6th Intern. Congr. Catal.*, 1976, 738(1977).

19) J. Happel, S. Kiang, J. L. Spencer, S. Oki, *J. Catal.*, **50**, 429(1977).

20) 斎藤弘太郎, 日化, **72**, 262, 333(1951).

21) 斎藤弘太郎, 日化, **76**, 88, 176(1955).

22) M. Kobayashi, H. Matsumoto, H. Kobayashi, *J. Catal.*, **21**, 48(1971).

23) 西野 敦, 熊野泰之, 曾根高利則, 中村治時, 特開, 昭48-32379 (1971).

24) 西野 敦, 曾根高利則, 木村邦夫, 特開, 昭50-12859, (1975).

25) A. Nishino, H. Kumano, Y. Noguchi, U. S. P. **3,905,917**(1975).

26) A. Nishino, K. Sonetaka, K. Kimura, U. S. P. **4,065,406**(1977).

27) A. Nishino, Y. Noguchi, *J. Electrochem. Soc.*, Extended Abst., Vol. 73-2 No. 28, P. 72~76(1973).

28) 西野 敦, 野口良穂, 電池討論会(14), (A-3), p. 7 (1973).

29) 西野 敦, 曾根高利則, 電気化学協会大会(No. 42), B318 (1975).

Fig. 2 Flow chart of catalyst production

Fig. 3 Schematic diagram of reaction apparatus

粒したものを水洗，乾燥し，微粒子を除去し試料とした。図1のaはFEMDでbはEMDの粗粉碎状を示す。

○EMD, FEMDの粉碎品：電解採取したブロック状のEMDを十分脱酸し，水洗，乾燥後，粗粉碎し，ブラウン粉碎機とアトマイザー粉碎機で-325メッシュとし平均粒径12 μ mのものを用了。

○アルミン酸カルシウム：電気化学社製アルミナセメント2号を用了。本文中でACと略記する。このACは，この成形触媒の結合剤と固体塩基触媒³⁰⁾とを兼ねる目的で用い，油脂の分解に優れている。

○けい砂：本触媒はおもに250~500°Cで実用化されることを目的としたため市販のけい砂7号(粒度+28~-100メッシュ，熱膨張係数0.5~0.6 $\times 10^{-6}$)を触媒の骨材として用了。本文中でSiO₂で表わす。

2.2 触媒の製法

本研究に用いる成形触媒の基本製法を図2に示す。触媒の原料をまず，乾式混合し，その後，成形に必要な水を添加し，湿式混練し，所望の粘度に粘り上げ，ついで真空脱気を行ない3~5mm ϕ で5~10mmの造粒成形または金型によるプレス成形を行なう。この成形体を押しだされた直後に80°C以上の熱水中で約1時間熟成化した。1日風乾後，200~350°Cで1~3時間乾燥と

熱処理を行ない，水分を逸散させ，必要に応じ，熱分解を行なって成形触媒とした。これを本研究の実験用成形触媒とし，諸特性の測定を行なった。

2.3 触媒の物理特性計測機器

○比表面積：マイクロメリテック社製デジソープ2500型でBET法によるN₂吸着から求めた。

○熱分析装置：TGA, DTAを真空理工製TGD-3000型を用い測定した。

2.4 触媒浄化試験方法

図3に触媒浄化能測定のための触媒基本性能測定装置を示す。COの測定には柳本製EIR-62S(NDIR法)，SO₂の測定には島津製URA-5型(NDIR法)を用了。基本浄化能測定は試料50gをカラムに充填し，流通法で行なった。また，標準ガスとして，N₂希釈のCO-O₂とSO₂-O₂を用い，SV:10000~20000h⁻¹で行なった。温度範囲は，50~900°Cで測定した。

○実機ガス寿命試験：当社製石油温風機(152SA型)で，灯油燃焼排ガス温度340~350°Cの場所にEMDの破砕粒や造粒成形体を充填し，加速寿命試験を行なって，種々の触媒特性を調べた。

2.5 化学分析

a) SO₄²⁻の分析：試料2gを精秤し，6mol $\cdot$ dm⁻³HClでセメントおよびMnO_xを溶解させ，濾過後BaCl₂溶液で反応させ

30) 田部浩三，竹下常一，“酸塩基触媒”，産業図書(1975)p.160.

Fig. 4 Comparison of conversion between EMD and FEMD

-○-EMD: Electrolytic manganese dioxide from $\text{Mn} \cdot \text{SO}_4$ electrolyte
 -△-FEMD: Fibrous structure like electrolytic manganese dioxide from MnCl_2 electrolyte
 SV: 10000 h^{-1}

吸光光度計で 660 nm で測定し、検量線から SO_4^{2-} 量を測定した。

b) MnO_x の x 値: EMD の有効酸素量はシュウ酸法で求めた。この方法は、まず、試料 1 g を $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と H_2SO_4 で溶解し、 KMnO_4 で未反応 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を逆滴定して求めた。全マンガン量は、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と H_2SO_4 で試料を溶解し、EDTA 法で定量した。以上の結果から $1 + \text{MnO}_2/\text{Mn} \times 0.6319$ から x 値を計算した。

3 実験結果および考察

3.1 EMD 破砕粒の CO 浄化特性

電解二酸化マンガンには MnSO_4 浴から電解採取する EMD と MnCl_2 浴から電解採取する FEMD とがある。FEMD は結晶形は EMD と同じ $\gamma\text{-MnO}_2$ を呈するが、方向性を有し、繊維構造を示し、電気化学的に優れた特性を示す²⁷⁾²⁸⁾。このことから CO 浄化特性でも相違があるか否かを検討した。また、触媒には EMD と FEMD をブロック脱酸し、 MnO_2 の pH 値が 4.8 になるように調整し、前記粉砕機で -5~+10 メッシュ整粒した 50 g を用いた。測定条件として CO: 200 ppm (空気バランス), SV 10000 h^{-1} で測定した。図 4 は、EMD と FEMD 破砕粒の CO 浄化特性を示す。同図から、CO 浄化能 90% を得る下限の温度は、EMD で 250°C、FEMD で 150°C と十分に低く、良好であった。

3.2 EMD の熱処理の影響

家電機器での触媒は、種々の機器での応用が考えられる³⁾⁴⁾。たとえば、調理器は 200~350°C、燃焼器は 150~850°C である。したがって、実用温度の限界を確認する意図で EMD の破砕粒を 700°C で 4 時間熱処理を行ない、 $\gamma\text{-MnO}_2$ を Mn_2O_3 に変態させ CO 浄化特性を調べた。

図 5 は、EMD と FEMD 破砕粒および EMD の熱処理を行なって変態した $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の CO 浄化能特性を比較したものである。測定条件は、SV 17000 h^{-1} 、CO 158~175 ppm で図 4 よりやや厳しい条件となっている。同図から SV を大きくすると

Fig. 5 Comparison of CO conversion for different MnO_x

Mn_2O_3 : Calcined MnO_2 for 4 h at 700°C
 CO concn.: 158~175 ppm, Gas: 7.4 l/min
 SV: 17000 h^{-1} , Sample: 50g

-□-: FEMD, -○-: Mn_2O_3 from FEMD, -☆-: EMD
 -△-: Mn_2O_3 from EMD

Fig. 6 Effect of thermal treatment of FEMD at different temperatures on CO conversion

-○-: 400°C, -△-: 500°C, -□-: 600°C, -●-: 700°C,
 -▼-: 800°C, -■-: 900°C

EMD と FEMD 破砕粒の CO 浄化能がほぼ同等の特性を示すが、 Mn_2O_3 の破砕粒では FEMD からなる Mn_2O_3 が、かなり優れた CO 浄化能を示すことが認められる。

図 6 は、FEMD 粒子を 400~900°C の温度範囲で熱処理を行ない、FEMD を $\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ と変態させ、それぞれの CO 浄化特性を調べたものである。400~500°C の熱処理 FEMD は $\beta\text{-MnO}_2$ の結晶形を示し、ほぼ同等の CO 浄化特性を示した。600~700°C の熱処理温度で FEMD は $\beta\text{-MnO}_2$ から $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ に変態し、700~800°C ではまだ $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の結晶形を示すが、CO 浄化能はもっとも低かった。900°C の熱処理温度では、FEMD の一部が Mn_3O_4 に変態し始め、CO 浄化特性は $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ より優れることが明らかとなった。

3.3 灯油燃焼排ガス中での FEMD 粒子の寿命特性

図 7 は、当社製石油温風機 152 SA 型を燃焼させ排気ガス温度

Fig. 7 Effect of exhaust gas from kerosine heater on CO conversion

CO : 150~170 ppm, Exhaust gas : 7.2 l/min
 MnO_x Particle : -5~+10 mesh of FEMD 50g batch/sample
 -○- : Start, -△- : 100 h, -□- : 150 h, -●- : 200 h

350°C の煙道中に FEMD 粒子を充填し、初期から 200 時間経過までの CO 浄化特性の経時変化を調べたものである。この加速寿命試験条件には、触媒 1.5 kg/台、SV 70000 h⁻¹ を採用した。

同図から FEMD の粒子の CO 浄化特性は、初期値に対して 100 時間経過まで、急激に浄化率が劣化し、その後、200 時間まで CO 浄化能が徐々に劣化するような経時変化が認められた。このような CO 浄化特性の劣化が比表面積の減少によって生じるのか、または FEMD 粒子が実機排ガス中の SO₂ を吸着し、触媒被毒を受けて CO 浄化特性の劣化を生じるのかを以後に検討する。

3.4 EMD-AC 成形体の CO 浄化特性

上に述べたように FEMD 粒子が実機排ガス中で、かなり急速に CO 浄化特性の劣化が認められた。EMD もほぼ同様の劣化傾向を示した。また、EMD 粒子を -5~+10 メッシュに整粒することは EMD の歩留りも悪く、しかも、粒子状触媒は機器の中で取扱が困難で、圧損も大きく、作業性が懸念されるので、EMD 粒子の微粉碎品（平均粒径 12 μm）とアルミン酸カルシウム（アルミナセメント 2 号、AC と略記する）とを用い 5 mmφ の造粒成形体を図 2 の製法で調製し、実験に用いた。EMD の 5 mmφ ペレット形成成形体は EMD を 25~100 wt% まで変化させ、残部を AC で調整した。図 8 は異なる EMD 粉末と AC からなるペレット状成形体の CO 浄化特性を示す。

同図から、AC が 100 wt% のものは、ほとんど浄化能を示さないが、EMD が 25 wt% 以上含有すれば CO 浄化特性を示すことが明らかである。EMD を 75 wt% 含有する成形体はとくに CO 浄化特性に優れることが認められた。

図 9 は、図 8 の結果を CO 浄化率が 90% と 50% を示す等浄化率曲線を作図したものである。同図から安定な CO 浄化率を得るためには EMD (γ-MnO₂) が 50 wt% 以上含有することが好ましいこと、また、ペレット状成形体は破砕粒より、EMD の歩留りと作業性などに優れることが明らかとなった。

Fig. 8 Comparison of CO conversion on different component catalysts

SV : 10000 h⁻¹, 5 mmφ pellet

Mark	AC	EMD
-○-	25	75
-△-	35	65
-□-	50	50
-◇-	75	25
-☆-	100	—

Fig. 9 Comparison of CO conversion on different catalysts composed of γ-MnO₂ and mAl₂O₃·nCaO

-○- : Curve of 50% CO conversion
 -△- : Curve of 90% CO conversion
 SV : 10000 h⁻¹, 5 mmφ pellet catalyst

3.5 EMD-SiO₂-AC 成形体の CO 浄化特性

前節で EMD-AC からなる造粒成形体の EMD の含有量にほぼ比例して優れた CO 浄化特性を示すことが認められた。ところが 200~750°C の温度範囲で使用すると、触媒は熱サイクル劣化を受け、成形体に亀裂、割れ、微粉末の脱落などが起こった。このことは、成形体の熟成時に必要な結合水が 250°C 以上で脱水し、また、EMD、AC もともに微粉末状で、熱膨張係数が AC :

Fig. 10 Comparison of CO conversion between catalyst temperature and catalyst components

SV: 10000 h⁻¹, 5 mmφ pellet catalyst, 50g sample

Mark	AC	EMD	SiO ₂
○—	25	75	—
△—	25	65	10
□—	25	55	20
◇—	25	45	30
☆—	25	25	40
◎—	25	—	75

7~8×10⁻⁶, MnO₂: 7~8×10⁻⁶, と比較的大きいことに起因する。と考えられる。このため、この劣化対策として、低熱膨張係数(0.5~0.6×10⁻⁶)で比較の粒度の粗いけい砂7号を骨材として起用し、この問題の解決にあたった。

図10は、EMD-AC-SiO₂成形体のCO浄化特性を示している。成形体の配合組成は、ACを一定とし、EMDを25~75wt%に変化させ、残部をSiO₂で調整した。成形体は5mmφで、CO 200 ppm, SV 10000 h⁻¹でCO浄化特性を測定した。SiO₂を添加することで、当初、EMDの含有量が減少し、CO浄化特性が低下することが懸念されたが、実際には、図に見られるように、EMD含有率が25wt%まで減少してもCO浄化特性はそれほど低下しなかった。これは、成形時に粒度の粗いSiO₂が骨材として相対的に成形体の中心部に構成され、成形体の表面層に細かいEMDが集中するような構成となったためと思われる。SiO₂を添加した図10が、図8のCO浄化特性より優れる事実からこのことが裏付けられる。また、同時に、SiO₂が骨材としての役割を十分果たし、亀裂、割れ、脱落もいちじるしく改善されることが明らかとなった。この機械的強度について別報で報告する。

3.6 灯油中の硫黄分と排気ガス中のSO₂の触媒への影響

EMD成形触媒の排ガス中のCO浄化特性の劣化原因を把握するため、灯油中の硫黄分と排ガス中のSO₂の影響を調べた。

通常、日本国内での灯油中の硫黄分は0.01~0.025wt%の範囲で分布し、平均的には硫黄含有量は0.02wt%である。一方、石油燃焼器は近年欧米にも輸出され、欧米での灯油中の硫黄含有量は0.04~0.15wt%と日本の灯油と比較していちじるしく硫黄分が多い。

このように灯油中に含有される硫黄分は、燃焼時にSO₂に酸化され、さらに、触媒の表面で酸化されてSO₃となる。このと

Fig. 11 SO₄²⁻ concentration in MnO₂ pellet/MnO₂ particle vs. used time in exhaust gas of 152 SA type kerosine heater

○—: Pellet type, ⊗: MnO₂ particle

Fig. 12 Comparison of specific surface area between in electric furnace and in exhaust gas of kerosine heater at different aging hours (temp: at 340°C)

□—: Pellet in electric furnace
△—: Pellet in exhaust gas of kerosine heater
●—: FEMD particle in electric furnace
○—: FEMD particle in exhaust gas of kerosine heater

き、触媒とSO₃とが反応して触媒の一部が劣化することが認められたので、SO₂と触媒の挙動を以下に検討する。

3.7 粒状および成形触媒中のSO₄²⁻濃度の経時変化

図11は石油温風機排ガス中に設置されたEMDペレットとEMD破砕粒に累積されるSO₄²⁻の経時変化を示したものである。なお、試験条件は、上に述べた加速寿命条件と同じである。同図から、SO₄²⁻は使用時間に比例して触媒中に累積されることが認められる。これは灯油中のSO₂が触媒表面でSO₃に酸化され、触媒中のEMDは一部Mn₂O₃となってSO₃と反応して、Mn₂O₃+SO₃→MnSO₄・MnO₂となることによるものと考えら

Fig. 13 Relationship between x value of MnO_x and heating temperature of MnO_x pellet

MnO_x Pellet; FEMD. Calcium aluminate=8:2, 5 mm ϕ

—○—: 1 h, —△—: 5 h

れる。

3.8 MnO_x の比表面積におよぼす排ガスの影響

図 12 は FEMD からなる破砕粒とペレット成形体の電気炉 (SO_2 がゼロであるもの) 中で石油温風機排ガス中での比表面積の経時変化を比較対象したものである。同図から、電気炉中で、FEMD 破砕粒の比表面積の減少が -36% であったが、排ガス中では -80% まで大きく減少している。これに対して、ペレット成形体では、電気炉で 33 m²/g から 45 m²/g に比表面積が約 +36% 増加したものが、排ガス中では、約 33 m²/g のほぼ一定の比表面積を維持した。このことから、AC の比表面積が小さく、添加量も少ないことから、ペレット成形体中の MnO_x の比表面積の変化は破砕粒よりもいちじるしく小であることが推定できる。したがって、成形体中の MnO_x の比表面積の変化率は、AC の存在により排ガス中の SO_2 の影響をそれほど大きく受けないことが明らかとなった。

3.9 MnO_x の価数におよぼす熱処理温度と排ガスの影響

図 13 は FEMD ペレット中の MnO_x の価数におよぼす熱処理温度と熱処理時間の影響を調べたものである。同図から熱処理温度 100~700°C の温度範囲で、温度が高くなるほど、また、熱処理時間が長くなるほど MnO_x の焼結が進行し、価数が小さくなり、還元が進行する傾向が認められる。

図 14 は、図 12 で行なった 340°C 電気炉と排ガスの影響を検討した実験で、 MnO_x の価数の変化を求めたものである。同図と図 12 とを用いて考察を行なうと、340°C の温度では、電気炉中で SO_2 の影響がなければ、FEMD 粒子も、FEMD ペレットも MnO_x の価数の変化は認められず、FEMD の比表面積のみが焼結による減少を示しているものと考えられる。また、実機排ガス中では、ペレットも粒子も MnO_x の価数は、熱処理の開始とともに熱処理時間 5 時間までは減衰するが、7 時間経過後は、実機排ガス中でも、 MnO_x の価数はペレット成形体で 1.75、粒子状で 1.55 以下に落ちることなく一定をたもつことが認められた。

Fig. 14 Comparison of MnO_x value between FEMD particle and FEMD pellet in different thermal treatment conditions

Pellet; FEMD/AC=8/2, 5 mm ϕ × 5~10 mm l

—○—: Pellet in exhaust gas of oil heater

—●—: Pellet in electric furnace

—△—: Particle in exhaust gas of oil heater

—▲—: Particle in electric furnace

このことは、FEMD ペレットの場合には FEMD に吸着された SO_3 は、まず、 MnO_2 と反応し、その後、AC の CaO と反応して CaSO_4 として固定され、かつ表面の CaSO_4 が中心部へ内部拡散し一定をたもつものと考えられる。また、FEMD 粒子の場合には、 MnO_x の価数が 1.55 まで、減少したのちは SO_3 は FEMD の粒子の内部へと固相拡散し、一定をたもつものと考えられる。FEMD や EMD は粒子状で単独で用いるよりも AC と組み合わせペレット状やハニカム成形体として用いる方が AC 中の CaO 分を有効に利用でき、 SO_2 の影響も小さく触媒として長期に安定して用いることが可能であることがこれらの事実から裏付けられる。

3.10 そのほかの特性

本報報告の EMD からなる成形体は CO 浄化特性に優れるほかに市販白金触媒にない SO_2 吸着特性に優れている。そのほかの特性として、たとえば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル²¹⁾などの溶剤浄化特性および $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ の酸化特性も優れている²⁾。この成形体触媒は、ダーティーガスに強く、調理油煙浄化、石油燃焼機排ガス浄化、モーター製造排ガス浄化プラント、ガラス溶融炉用 NO_x 浄化プラントなどで昭和 54 年以来実用化され、粒状白金触媒では達成できない特性を有し、産業界で実用化されている³⁰⁾。

4 結 論

本研究では、まず、2 種類の電解酸化マンガン (EMD と FEMD) の破砕粒子と EMD-アルミン酸カルシウム (AC) からなる成形触媒を調製した。つぎにこれらの触媒を用いて CO 浄化

30) 昭和 54 年度、日刊工業十大新製品賞受賞 (1979); 昭和 60 年度粉体粉末冶金協会技術賞受賞 (1985)。

特性, SO_2 浄化特性, 灯油燃焼排ガス中の SO_2 の影響, MnO_x の価数の影響, MnO_x の比表面積の変化などを検討したものである。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

1) EMD (FEMD) の $-5 \sim +10$ メッシュの破砕粒は $200 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲でともに優れた CO 浄化特性を示す。

2) EMD (FEMD)-AC や EMD (FEMD)- SiO_2 -AC の組成からなる成形体も優れた CO 浄化特性を示す。

3) EMD, FEMD は, $400 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で, 温度の高いほど, 熱処理時間の長いほど, 焼結が進み, 比表面積が減少する傾向を示し, また, MnO_x の価数も $2.0 \rightarrow 1.55$ に小さくなる傾向を示す。

4) EMD の破砕粒は, 340°C の電気炉中で, MnO_x の価数は変化しないが比表面積は約 36% 低下する。また, 温風機排ガス中では, SO_2 を吸着し, MnO_x の価数は 1.55 まで低下して比表

面積も -80% までいちじるしく低下する。

5) EMD-AC の造粒成形体は 340°C の電気炉で MnO_x の価数は変化しない。しかし, 排ガス中では SO_2 の影響を受け 1.75 まで低下するが破砕粒より安定している。また, 比表面積は, 電気炉では増加し, 排ガス中では, ほとんど変化しない。

6) EMD の破砕粒は, 温風機排ガス中の SO_2 の影響を受け, 特性劣化がいちじるしいが, EMD と AC からなる成形体は $250 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で SO_2 や温度の影響も少なく, 触媒として十分機能する。

最後に, 本研究の遂行にあたり, 曾根高和則, 竹内康弘氏の協力を得たことを, また, 本研究の実用化にあたり, 松下電池工業株式会社電極事業部の関係各位の協力を得たことを感謝し, 本研究の投稿にあたり, ご指導ご助言をいただいた京都大学工学部乾智行教授に心から感謝致します。

Carbon Monoxide Oxidizing Performance of Molded Catalyst Composed of Calcium Aluminate-Silicon Dioxide-Manganese Dioxide†

Atsushi NISHINO*, Kunio KIMURA and Yukiyo Ono

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Co., Ltd.;
Yagumo-Nakamachi, Moriguchi-shi 570 Japan

We have studied and developed the molded metal oxides catalyst bound by calcium aluminate which is composed of EMD (stand for electrolytic manganese dioxide), calcium aluminate (alumina cement, referred to as AC) and SiO_2 . This catalyst has good performance because it has high specific surface area. It is commercially available as a home-use catalyst.

The production method of the catalyst is as follows; catalyst components in powder form were well mixed and then adequate water was added to the mixed powder to make the mixture paste for molding pellet or honeycomb. The curing of the molding was done in hot water and then catalyst was calcined at low temperature.

The purpose of the paper is to study the molded metal oxides catalyst, especially EMD and FEMD (F stands for fibrous), bound by calcium aluminate. We prepared two types of catalysts; a particle type made of EMD and FEMD, and a mold type composed of EMD-AC- SiO_2 . The relationships among CO conversion efficiency, these two types catalysts, effect of SO_2 gas in exhaust gas, effect of x value of MnO_x , and its specific surface area have been investigated. The main results obtained were as follows,

1) The particle catalysts showed high CO conversion efficiency at 200 to 400°C , but it was effected by SO_2 in exhaust gas.

2) The mold catalyst showed also high CO conversion, and it was not so much effected by SO_2 gas.

3) Sintering of particle catalyst began gradually above 300°C and specific surface area of these particle began to reduce, but x value of MnO_x did not change, but the particle catalyst was much more subjected to SO_2 damage than the mold catalyst and specific surface area and the x value of particle catalyst began to reduce by SO_2 gas.

4) The mold catalyst was more stable and active than the particle catalysts and also the surface area and the x value not be so much influenced in SO_2 gas.

† Studies on Carbon Monoxidizing Performance of Molded Catalyst Composed of Calcium Aluminate-Metal Oxides. I.