

酸化銅および還元銅による排気ガスの浄化

山田 保*, 正岡 美治**, 鈴木 清子***

Cleaning of Exhaust Gas by Cupric Oxide and Reduced Copper

Tamotsu YAMADA*, Yoshiharu MASAOKA**, and Kiyoko SUZUKI***

(Received September 18, 1976)

In order to get the fundamental feature of processing to clean the exhaust gases from moter vehicle or combustion furnaces, the oxidation of carbon monoxide, hydrocarbons, and free carbon over heated cupric oxide and the decomposition of nitrogen oxides over heated reduced copper were examined by using a differential thermal analysis. And the removal efficiencies of these gases were determined.

Carbon monoxide oxidation commenced at 150-160°C and reached to a maximum at the temperature of 300-305°C, and its removal efficiency was over 98% at the temperature higher than 350°C.

Hydrocarbons began to be oxidized at 230-250°C, and the oxidation was well marked at the temperature of 330-340°C, and its removal efficiency was over 80% at the temperature over 350°C.

Carbon was oxidized like hydrocarbons.

Nitrogen monoxide was decomposed over reduced copper at 70°C producing Cu_2O and then Cu_2O at 180°C and CuO at over 200°C. Nitrogen dioxide was adsorbed over reduced copper at 30°C, and then was decomposed like nitrogen monoxide. The removal efficieney of nitrogen oxides from exhaust gas went up to 100% at 200°C.

1. 緒言

内燃機関の排ガスや加熱炉の燃焼ガスなどが含有する一酸化炭素 (CO), 炭化水素 (HC), すず (C) および窒素酸化物 (NO_x) が急増して, 公害という社会問題を引き起した。これを解決せんため各種の除害方法が研究せられ, アフターバーナー法, 接解分解法, 燃焼室改良, 低温燃焼法, 排ガス循環燃焼法等が急遽実施に移されているが, いまだ完全に解決したとは云いがたい。

酸化銅の利用では, これを触媒として窒素酸化物をアンモニア還元する方法が提案せられている¹⁾。本来酸化銅は加熱下において強力なる酸化作用を有し, 古くから有機化合物の元素分析において酸化剤として用いら

れ²⁾, 分析用酸化剤として研究せられた³⁾。

筆者らはこの酸化銅を酸化剤として利用して公害ガスを酸化除去し, また酸化銅の還元によってできる微細な還元銅を利用して, 窒素酸化物を分解除去する方法について反応を基礎的にしらべ, 実際の排ガスについて除去率を測定した。銅と窒素酸化物 (NO_x) との反応については, 1890年代に Sabatier ら⁴⁾ がはじめて研究し, N_2O は250°Cで Cu_2O と N_2 を生成し, NO は200°Cで CuO と N_2 を生成するとした。Tartarら⁵⁾はさらに NO_2 は30°Cで還元銅に吸着されると報告した。本研究では, NO および NO_2 の還元銅による分解反応および還元銅の空気による酸化をDTAによってしらべ, 還元銅による NO および NO_2 ガスの除去率および実際の排ガス中の NO_x の除去率について測定し, NO_2 の吸着もしらべた。

*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

**堺化工株式会社 (Sakai Kako Kabushikikaisha)

***名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology)

2. 実験方法

2.1 酸化銅による酸化温度の測定

CO, HC およびCの酸化銅による酸化反応温度および酸化銅の種類による活性度をDTAによってしらべた。DTA装置は第一図に示す。DTA検出部はダンベル型Pt/Rhセンサー（島津製作所製）1を耐熱ガラス管2へ密閉し、電気炉3で加熱する。このセンサーの片方へ酸化銅を入れた小型白金ザラを乗せ、他方へ標準物質としてケイ砂粉末を入れた小型白金ザラを乗せる。ガラス管中へ排ガス成分を含むガスを導入し、電気炉で昇温速度 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱する。この加熱温度は懸垂型熱電対温度計4で測定し、その指示をレンズ5およびハーフミラーによってカメラ6中の回転する印画紙上へ投影する。また示差熱温度は反照検流計7で測定し、その反射光線も上と同じ印画紙上へ投影し、この両者を同時に記録する。印画紙に記録される温度および示差熱曲線から反応開始温度と反応ピーク温度をしらべ、反応温度から酸化銅の活性を考察した。

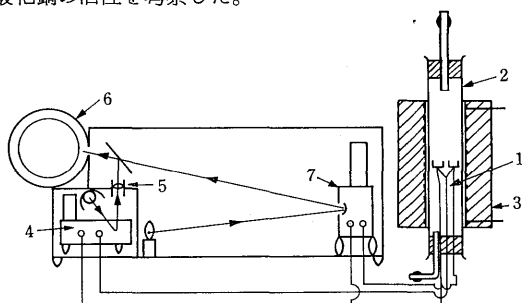


Fig. 1 Arrangement of differential thermal analysis. 1, DTA sensor; 2, glass tube; 3, electric furnace; 4, pyrometer; 5, lens; 6, camera; 7, galvanometer.

供試した酸化銅の種類については、酸化銅の活性がその調製方法や添加物の有無によって変化することが知られているので²⁾、つぎのような酸化銅を用い活性も調べた。

まず、市販の試薬用高純度の酸化銅粉末（林化成製）（これを1とす）、およびこれを錠剤に加圧成形し粗砕したもの（3）、市販の分析用酸化銅（半井化学薬品製で1mm径の短い線状のもの）（2）、硫酸銅溶液にアンモニア水を加え生成した洗殿を 200°C で脱水した酸化銅（4）、および硝酸銅の加熱分解により生成した酸化銅（5）について反応性をしらべた。

2.2 酸化による除去率の測定

上の酸化銅によるCO, HC, およびCの酸化除去率の測定は第二図の装置によった。ガラス反応管1を外部か

ら電熱2によって加熱し、これへ酸化銅を充てんし、まず空気を通じて十分酸化したのち、コックを切りかえ排気ガス成分を含む模型ガスを流量計3で流量一定にて通じて反応させる。反応後のガスを試料採取ビン4中へ採取し、採取時間と採取量から酸化銅に対する空間速度を求め、ビン中のガスを分析して元ガスの濃度とから除去率を求める。

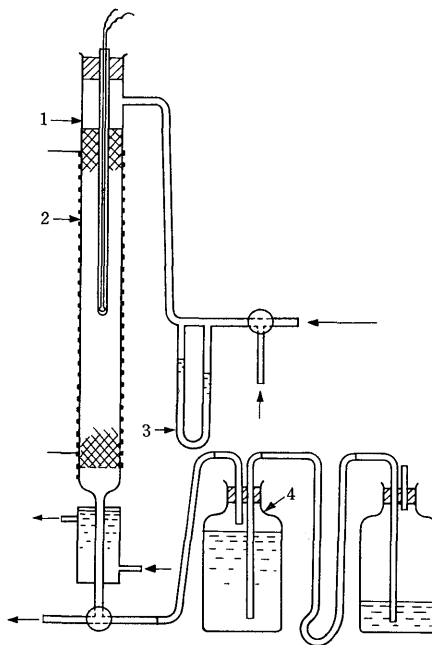


Fig. 2 Apparatus for measuring the efficiency.

1, glass tube; 2, electric heater; 3, gas flowmeter; 4, sampling glass bottle.

ガス分析は、この場合迅速に分析する必要上ガステック検知管を用いて行なった。検知管は市販品（北沢産業製および光明理化学工業製）を用いた。CO用検知管は測定ガス濃度によって0.2—0.5%用および50—1000ppm用を用い、HC用検知管はガソリン測定用0.015—1.2%用を用いた。NO_x測定用にはNO+NO₂測定用の25—600ppm用検知管を用いた。これらの検知管の測定に際しては指定されている測定妨害ガスについては十分考慮を払った。

2.3 還元銅によるNO_x分解の測定

還元銅によるNOおよびNO₂の還元温度の測定には第一図のDTA装置を用い、センサーの片方の酸化銅の代りに還元銅を入れた小型白金ザラを乗せ、NO_xガスを導入して電気炉で昇温速度 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、加熱温度および示差温度を同時に撮影記録して検討した。

2.3.1 還元銅の調製

本実験に用いた還元銅の調製は第三図の装置を用いて行なった。耐熱性ガラス管（直径2 cm，長さ40 cm）1の外側へニクロム線2を巻き加熱用電熱とする。加熱温度を均一にするためにさらに外側へガラス管3をはめる。磁製ボート4へ前記試薬用酸化銅を一定量採ってガラス管中へそう入し，これへ10%か性ソーダ溶液の入った洗ビン5を通した都市ガスを導入しながら180～190°Cに加熱し，還元状態を観察しながら還元する。全体が赤色まで還元されたのち暫時還元を継続して完全に還元し，還元減量が理論値に達したのち冷却して取り出し密封保存して供試した。

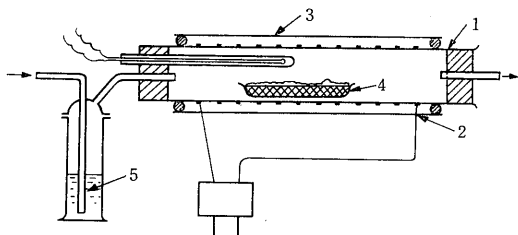


Fig. 3 Apparatus for preparing reduced copper and examined the reaction between copper and nitrogen oxides.

1, reaction tube of glass; 2, electric heater; 3, glass tube for insulation; 4, porcelain boat; 5, washing bottle with 10% caustic soda.

2.4 試料ガスの調製

2.4.1 CO含有試料ガス

ギ酸を硫酸分解してCOガスを調製し，このCOガスの所定量をガスビュレットで測り採り，それを炭酸ガス中へ混合して所定濃度のCO含有ガスとし，CO濃度はガス分析によって確認した。

2.4.2 HC含有試料ガス

自動車用ガソリンを窒素ガス中へ蒸発させて加え，これをビニル袋中へ採り，そのHC濃度はガス分析によって決定した。

2.4.3 煤煙試料の調製

酸化銅を金網上にうすく広げ，下方よりベンゾールを燃焼させた多量のすすを含むガスを通じて酸化銅の粒子表面へすすを付着させた。

2.4.4 NO_x含有試料ガス

NO ガスは KNO₃ の硫酸分解によって調製し，水で洗浄したのちDTA反応管へ通じる。装置中に残留する空気のためはじめカッ色ガスを生ずるので，しばらくNO ガスを通じてカッ色が消失したのちDTAを行なっ

た。除去率測定には NO を窒素ガスにうすめて調製した。

NO+NO₂ 混合ガスは上の方法で，DTAの反応管中のガスの色が黄色になったときNO ガス導入を中止してDTAを行ない，Cu とNO+NO₂ の反応を考察した。

NO₂ ガスは Pb(NO₃)₂ をガス発生ビン中で熱分解して調製し，空気混入のままDTA反応管へ入れた。

2.5 還元銅によるNO_x分解，NO₂吸着の検討実験

上のNO_xガスをういたDTAのピークにおけるCu とNO_x との反応をしらべるため，第3図の装置の磁製ボートへ還元銅を入れてピーク温度に加熱し，NO_x ガスを通じ，Cu の色相の変化，そのときの重量増加を測定して分解反応を考察した。

またCu は常温付近でNO₂ を吸着すると云はれるので，吸着の有無を確かめるため，上と同様にして30°Cにおける吸着時間と吸着量を測定して検討した。

3. 実験結果と考察

3.1 酸化銅による酸化反応

CO，HC，およびCの酸化銅による酸化反応のDTAによる結果はつぎのようである。

3.1.1 COの酸化

酸化銅によるCOの酸化のDTAを第4図に示す。図中曲線の数字は酸化銅試料のNo.を示す。

これより酸化銅は150～180°C からCOを酸化しはじめ，210～305°C に反応ピークを示す，そして酸化銅は還元されて還元銅を生成する。この場合沈殿性酸化銅，分解性酸化銅および成形酸化銅は活性が高く，反応ピー

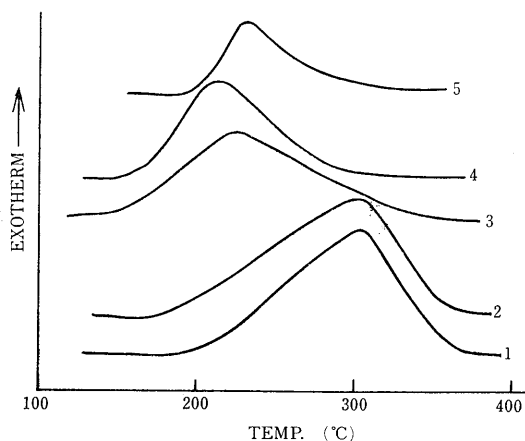


Fig. 4 DTA curves of carbon monoxide oxidation. (Nos. indicate the species of the cupric oxide)

クは210°Cである。これより排ガス中のCOは排ガス温度で酸化銅層を通過させればほぼ完全に酸化除去されることがわかる。

3.1.2 HCの酸化

自動車用ガソリンが含有する低級 hidrocarbon の酸化銅による酸化のDTAを第5図に示す。これより酸化はほぼ230~250°Cからはじまり、330~340°Cに反応ピークが示される。そしてこの場合も沈殿性酸化銅は活性が高く、310°Cに反応ピークが現れる。

自動車用ガソリンの留分は不明であるが、排ガス中のHCを未燃焼HCと仮定すれば、それはこのように酸化され、排ガス温度で酸化除去されるものと期待せられる。

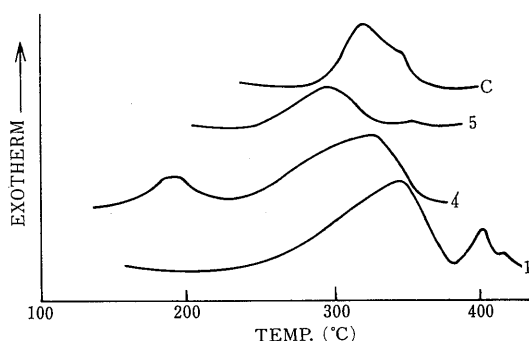


Fig. 5 DTA curves of hydrocarbon and free carbon oxidation. (Nos. indicate the species of the cupric oxide)

3.1.3 煤煙の酸化

酸化銅に付着したすすの酸化銅による酸化のDTAは第5図の曲線Cに示す。これよりすすはHCと同様に260°Cから酸化されはじめ320°C付近に反応ピークを示す。すなわち排ガスが含有する微粒子の炭素のすすも排ガスの温度で酸化銅で燃焼し除去される。

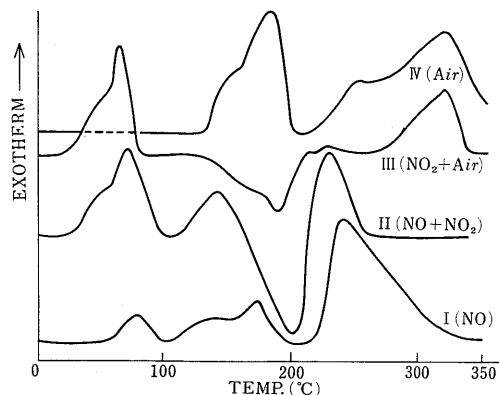


Fig. 6 DTA curves of nitrogen oxides over reduced copper.

3.2 還元銅によるNO_xの分解

還元銅によるNO, NO+NO₂, NO₂+Airの分解反応およびAirによる還元銅の酸化反応のDTAを第6図に示す。

3.2.1 NOの分解

DTA曲線Iより、NOとCuの反応には80°C, 140°C, 180°C, 240°Cにピークが示されるが、このうち80°Cおよび140°Cは微量に残存したNO₂によるものと思われ、NOは還元銅により約240°Cで還元されてN₂とCuOを生成するものと思はれる。

3.2.2 NO₂の分解

空気を含むNO₂ガスはDTA曲線IIおよびIIIに示されるように、20°Cから反応がはじまり70°Cにピークを示すものと、120°Cからはじまり140°Cにピークを示すものと、190°Cにピークを示す吸熱反応と、240°Cにピークを示す発熱反応が現れる。これらの反応において、70°CではNO₂によるCuの酸化がまず起り、このときはCu₄Oを生成し、これが140°CでCuOに酸化される。190°Cの吸熱反応はNO₂がNOとO₂へ解離する反応と推定され、このNOが240°CでCuに還元されると考えられる。

3.2.3 NO+NO₂混合ガスの分解

NOとNO₂の混合ガスのCuによる分解のDTAは曲線IIIのように上記NOおよびNO₂の分解の曲線の合成されたものが示される。

3.2.4 還元銅の空気による酸化

この酸化反応は第6図の曲線IVに示すように、190°CでまずCu₂Oを生成し、ついで320°CでCuOに酸化せられるようである。

3.2.5 還元銅とNO_xとの反応の解析

第3図の装置を用い、磁製ボートに還元銅を所定温度に加熱してからNOガスを通じた場合の還元銅の色相および重量変化をしらべた結果を第1表に示す。

還元銅をNOガス中で加熱すると140°Cで暗緑色に変色し重量が増加する。表中A, Bは生成物を示す記号とする。銅の酸化物で暗緑色のものはCu₄Oと考えられる。Cu₄OはCu₂OとCuの混合物とも考えられている。ついで230~240°Cにて黒色粉末となり、これはCuOに酸化されたものとわかる。この反応における重量増加が理論値に達しない理由については、この実験がDTA曲線の解釈を目的としたもので前記Tarterら⁵⁾のように長時間かけなかったため粒子内部まで酸化し得なかったためと考えている。

NO₂を銅に反応させると第2表になる。30°Cで重量増加が25%に達するが色相は変化しないところから、こ

Table 1 Change in weight and color of the reduced copper in the reduction of nitrogen monoxide.

substance taken (gr)	Product obtained (gr)	Temperature (°C)	Time of reaction (min)	Color of product
0.1713 (Cu)	0.1944 (A)	140	30	dark green
0.1944 (A)	0.1976 (B)	230-240	30	black

(A) indicates Cu_4O , (B) indicates CuO

れは Tartar らのいう NO_2 の Cu 面への吸着と考えられる。つぎにこれを 70°C に加熱すると暗緑色に変色し NO の場合と同様に Cu_4O が生成すると見られる。これを 180°C に加熱すると暗カッ色となり重量増加が見られ、これは 200°C 以上にすると黒色の CuO を生成する

ところから、 Cu_4O と CuO の混合物いわば Cu_2O に相当するものと考えられる。

これより還元銅は NO_2 ガス中で 30°C で NO_2 を吸着し、 70°C では Cu_4O に酸化せられ、 180°C で Cu_2O に酸化せられ、 200°C 以上で CuO に酸化せられるものと考え

Table 2 Change in weight and color of the reduced copper in nitrogen dioxide.

Substance taken (gr)	Product obtained (gr)	Temperature (°C)	Time of reaction (min)	Color of product
0.1084 (Cu)	0.1355 (C)	30	60	brown
0.1355 (C)	0.1529 (D)	70	60	dark green
0.1529 (D)	0.1579 (E)	180	60	dark brown

(C) indicates CuO which absorbed NO_2 , (D) indicates Cu_4O , (E) indicates Cu_2O .

える。

これらの結果より、 NO_x を含有する排気ガスはその排気温度で還元銅に接触させれば酸素による酸化の前に分解して N_2 となり還元銅は CuO になって排気ガス処理に利用できるものと考えられる。

3.3 酸化銅による CO の除去率

CO を 1% 含有するガスを $200\sim 350^\circ\text{C}$ で酸化銅に通じて酸化し、空間速度 (SV) および除去率を求めた結果を第 3 表に示す。これより排ガス中の CO は 200°C 以上ではほぼ完全に酸化除去されることがわかる。

Table 3 Removal of carbon monoxide over heated cupric oxide.

Conc. of CO (ppm)	Reaction temperature (°C)	Space velocity (hr^{-1})	Unchanged CO (ppm)	Removal efficiency (%)
10000	200	1040	500	95.0
	225	1515	85	99.2
	265	1660	0	100
	300	2040	0	100
	350	1515	0	100

Table 4 Removal of hydrocarbons (HC) by cupric oxide.

Conc. of HC (%)	Reaction temperature (°C)	Space velocity (hr^{-1})	Unchanged HC (%)	Removal efficiency (%)
0.65	300	420	0.14	78
0.65	350	470	0.13	80
0.65	400	750	0.14	78
0.77	350	790	0.10	87
0.77	350	1660	0.10	87

3.4 酸化銅による HC の除去率

HC として自動車用ガソリンを 0.3~1.0% 含有するガスを酸化銅へ通じて燃焼させた結果は第 4 表に示す。これより HC は 300°C 以上で 70~90% 除去される。低級飽和 HC は燃焼されにくいので、高温が必要になると考え

られる。

3.5 還元銅による NO_x の除去率

CO_2 ガス中へ $\text{NO} + \text{NO}_2$ 混合ガスを 70~400 ppm 混合し還元銅へ通じた結果を第 5 表に示す。これより 250°C 以上で NO_x は還元銅で 90% 以上が分解除去されること

Table 5 Removal of nitrogen oxides (NO_x) by reduced copper.

Conc. of NO_x (%)	Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Space velocity (hr^{-1})	Unchanged NO_x (%)	Removal efficiency (%)
100	250	4200	0	100
400	150	100	50	88
400	250	2060	40	90
400	300	3000	0	100

Table 6 Removal of carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HC), and nitrogen oxides (NO_x) from moter car exhaust gas.

Conc. of gas	Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Space velocity (hr^{-1})	Conc. of un-changed gas	Removal efficiency (%)
CO, 0.65%	250	2130	0.01%	98
	300	1780	0.00	100
HC, 0.07%	250	2300	0.025%	64
	300	1940	0.013	81
	400	1450	0.010	86
NO_x , 100ppm	250	1060	0ppm	100
	300	1830	0	100

がわかる。

3.6 自動車排ガスの浄化

自動車排ガスをビニル袋に採取し、上記の除去率測定の場合と同様に第2図の測定装置でCO, HC, および NO_x を除去したときの除去率を第6表に示す。

これより酸化銅は300 $^{\circ}\text{C}$ 以上でCOをほとんど完全に除去し、HCも80%以上を除去する。また還元銅は NO_x を250 $^{\circ}\text{C}$ 以上で完全に除去することがわかった。

4. 結 言

酸化銅が強力な酸化作用を有し、それを還元した還元銅が窒素酸化物と作用して窒素と酸化銅を生成することに着目して、公害をおこす排気ガスの除害法として、CO, HCおよびすすを酸化除去し、 NO_x を分解除去する方法にこれを利用するについての基礎的実験を行った。

これら排気ガス成分と酸化銅および還元銅との反応開始温度、反応のピーク温度、反応活性と酸化銅の製法との関連についてDTAで測定してつぎの結果を得た。

酸化銅によるCOの酸化は150~180 $^{\circ}\text{C}$ からはじまり、300~305 $^{\circ}\text{C}$ でピークに達する。

酸化銅の活性は焼結したものよりも沈殿法または分解法で調製したものが高いことは文献のとおりである。

酸化銅によるHCの酸化については、低炭素数飽和炭化水素ほど酸化されにくい、自動車用ガソリンの一例では230~240 $^{\circ}\text{C}$ で酸化がはじまり、330~340 $^{\circ}\text{C}$ でピークに達した。

ガソリンから生成するすすの酸化については、HCと大体同様に酸化された。

NO_x の還元銅による分解については、NOは240 $^{\circ}\text{C}$ で

還元され、 NO_2 は30 $^{\circ}\text{C}$ では還元銅に吸着され、70 $^{\circ}\text{C}$ で Cu_2O を生成し、180 $^{\circ}\text{C}$ で Cu_2O を生成して分解される。NOと NO_2 混合の場合は上の両反応が共存して起る。 Cu_2O は200 $^{\circ}\text{C}$ でCuOに酸化させる。

酸化銅、または還元銅を充てんした反応管を上記ピーク温度に加熱して排気ガス成分を含むガスを酸化させ、その空間速度および除去率を測定してつぎの結果を得た。COは300 $^{\circ}\text{C}$ 、空間速度2000 (hr^{-1})でもほぼ完全に除去できる。HCは350 $^{\circ}\text{C}$ 、空間速度1660 (hr^{-1})でも88%除去できる。 NO_x は還元銅により350 $^{\circ}\text{C}$ 、空間速度4200 (hr^{-1})でも100%分解除去できた。

一例として、実際の自動車排ガスを処理して、COは350 $^{\circ}\text{C}$ 、空間速度2130 (hr^{-1})で98%、HCは300 $^{\circ}\text{C}$ 、空間速度1890 (hr^{-1})で100%除去できた。

これより排ガス中のCO, HC, すす, および NO_x は排気ガス温度で酸化銅、還元銅でそれぞれ除去できるものと考えられる。

後記 本報は1975年4月1日の日本化学会第32春季年会での発表結果にその後補充研究を行って完了した。

参 考 文 献

- 1) 藤元薫, 堀井典子, 鹿田勉, 富永博夫, 功刀泰碩; 日本化学会第32春学会, 講演要旨集I, p. 793
- 2) 松井明夫; 瓦斯分析法, p. 231 (丸善出版株式会社, 1945)
- 3) Meller, Comprehensive Trieties on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. P, p. 132
- 4) P. Sabatier and J.B. Senderens; Compt. Rend., 115, 236(1882) & 116 756(1893)
- 5) H.V. Tarter and W.L. Semon; J. Am. Chem. Soc., 43, 494(1921)