



Title	接触硫酸製造用ヴァナジウム触媒の性能向上に関する研究. 第1報 : 触媒の活性変化について
Author(s)	岡本, 剛; 小林, 晴夫; 石井, 忠雄; 小田中, 秀雄
Citation	北海道大學工學部研究報告, 12, 127-138
Issue Date	1955-06-15
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40563
Type	bulletin (article)
File Information	12_127-138.pdf



[Instructions for use](#)

接触硫酸製造用ヴァナジウム触媒の 性能向上に関する研究 (第1報)

触媒の活性変化について

岡本 剛・小林晴夫
石井忠雄・小田中秀雄

(昭和30年3月3日 受理)

Studies on the Improvement of the Vanadium Oxide Catalysts for Sulfuric Acid Manufacture I.

Thermal Changes of the Activity of the
Vanadium Oxide Catalysts

Go OKAMOTO, Haruo KOBAYASHI
Tadao ISHII, Hideo ODANAKA

Abstract

One of the essential qualities of the commercial V_2O_5 catalyst will be the maintenance of its high activity. As a test method we proposed to follow the activity change of the catalyst at 450°C after exposing them definite time at higher temperature, i.e. at 600°C .

It was shown from these measurements that the mode of activity change with time of vanadium oxide catalysts has been very much influenced by preparing conditions such as those of calcining temperature of silicate carrier, kind of potassium compounds added as a promotor, and pretreatment temperature of the catalysts.

In considering these observed effects of the preparing conditons, it must be concluded that the silicate carrier will react with the catalytic substances to form the active sites instead of the usual concept of the "carrier".

緒 言

硫酸製造用ヴァナジウム触媒を工業的に使用した場合に、国産品が外国品に比して劣っていることが一般に認められているが、新しい触媒については、単なる温度—酸化率曲線からはその優劣がつけられない場合が多く、又之等の新しい触媒をモンサント型転化器に装入した場合の総合的転化率を反応速度論から解析的に求めた結果も、殆ど両者に差がつけられないことを示したり、従つて、国産品が外国品に劣っているとすれば、その原因の一つは寿命の短い点にあると判断せざるを得ない。

触媒の寿命を支配する要素としては、その機械的強度の低下、活性自身の低下が考えられる。活性低下の原因としては、原料ガス或いは装置等から来る異物の混入によるものと、熱的な原因によるものがある。前者については例えば、Cl によるヴァナジウムの揮発損耗、硫酸鉄による触媒汚損等に関して二三の研究があるが²⁾、後者については殆どその例を見ない。ヴァナジウム触媒は数多くの工業触媒中でも長い寿命を特徴とする触媒であり、その活性の熱による変化を追跡することは非常に困難を伴う為であろう。而して一方に於て、この触媒を取扱つた研究者が等しく経験することは、新しく作つた触媒の活性を測定する際に、その活性がなかなか一定にならないということである。例ば、450°C で実験開始後その活性が一定に落付く迄に通常二三日を要するが、それでも猶それを更に一度 600°C を經由して再び 450°C に戻すと前とは異つた活性を示す場合が屢々ある。この様な事実から、触媒はその置かれた環境に対応して複雑な変化を起し、しかもその変化はかなり緩慢なものであることが想像される。従つて、この触媒表面上で起る変化についてその性質を明かにすることは、触媒の長期にわたる活性変化に対しても有用な知見を与えるものと考えられる。

この触媒上に於ける変化には、主触媒たるヴァナジウム、助触媒たる K_2O 及び反応生成物たる SO_3 等の他に担体珪酸質が関与すると考えられるが、その実体は之迄殆ど明かにされていない。而し著者等は、第 II 報でのべる様に、担体珪酸質がその上に附着せしめた触媒物質と明かに反応を起しており、従つて担体は之迄多くの研究者が考えた様に、文字通りの担体となるだけでなく、触媒物質との反応によつてその活性時に於ける状態に重要な役割を果していると思ふべきであることを知つた。

そこで本報では、主として担体珪酸質に重点を置き、触媒活性の時間的変化の追跡から、之と触媒物質との反応に影響を及ぼすと考えられる各種の因子を検討し、之に基いて活性低下の原因について考察を行つた。

実 験 方 法

先づ各種の珪酸質を担体として $V_2O_5-K_2O-SiO_2$ 系の触媒を調製し、之等について活性変化の測定を行い、珪酸質担体の種類、添加した K の形態、焼成温度、及び不純物添加等の影響をしらべた。実験室的な活性変化試験の一案として、600°C に於て長時間反応ガスを通じつゝ、その活性の変化を 450°C に於ける SO_2 酸化率の時間的変化によつて観測する方法を採用した。長時間保持する温度として 600°C を撰んだ理由は、著者等が之迄に行つた予備実験で、比較的低温(400°C)では活性の変化は極めて緩慢であるが、高温になる程それが早くなること、及び一度低温で安定化した活性も更に高温に曝すと再び変化するが、その逆に高温で安定化したものは低温でも安定であることが明かにされており、その点からはなるべく高温に保つた方が良いが、実際の工業的反應条件では、遭遇する最高温度が大体 600°C 近辺であることから一応 600

°C と決めたものである。更に又この温度は、後にのべる様に担体とその上に附着せしめた触媒物質との反応が起り始めるのが大体 550~600°C であること、石英の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態温度が 575°C であること、 SiO_2 と Fe_2O_3 の固体反応が始まるのが大体 550°C 附近にあること³⁾、又 I.G. の触媒製造法がその焼成温度を 600°C 以下と規定していること⁴⁾等をも考慮したものである。又触媒活性測定温度を 450°C としたのは一般にこの温度附近で最も活性の差が大きく現われるからである。

a) 実験装置及び操作

酸化率測定用装置は既に発表したもの⁵⁾と同じである。但し、反応ガス組成及び流速を常に精確に一定に保つために、流量計の毛細管部を 30°C の恒温槽につけてその温度を一定ならしめ、又反応温度は光電管式自動温度調節器を用いて $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内で一定に保つた。

b) 反応ガス組成及び流速

反応ガスは、 SO_2 7%, O_2 19.5%, N_2 73.5% の混合ガスを用い、 SO_2 は P_2O_5 によつて、 $\text{O}_2 + \text{N}_2$ は活性アルミナ及び KOH で乾燥して使用した。流量は混合ガスとして 300 cc/min である。これは空間速度にして 1500 に相当し、大体工業的条件に近い。

c) 触 媒

触媒は次の様にして調製した。先づビーカーに KOH 5.1 gr. をとり、少量の水を加へて溶解したる後 NH_4VO_3 を $K/V=2.7$ になる様に添加、加熱して発生する NH_3 を臭のなくなる迄追出し、之に 25°C、1 時間乾燥した珪酸質担体 30 gr. を加へ、更に水を少量添加して良く捏和し、適當の固さにしたものを直径 5 mm 高さ 5 mm の孔を有する多孔板にすり込み、適當時間乾燥後打抜き、更に 400°C 1 時間空气中で焼成する。この様にして調製した触媒を砕き、4~6 ヶツシュに整粒したもの 12 cc を反応管に充填し活性測定を行つた。

d) 測定方法

反応管に充填した触媒に 300 cc/min の流速で乾燥空気を通じながら 1 時間 400°C の割で温度を上げ、触媒の乾燥を行う。400°C に達したならば規定の組成流速の反応ガスに切換へ、同時に温度を 450°C に調節する。450°C に達してから 30 分その温度に保持し第 1 回の活性測定を行う。酸化率は、反応生成ガスを容積約 250 cc のピコレットに採取し、通常の様に従法を用いて残つた SO_2 を分析し、之から求めた。測定は続けて 2 回行い測定後直ちに反応温度を 600°C に上げ、以後その温度を一定に保ち反応を継続させる。其後は適當な時間毎に反応温度を 450°C に下げ活性の測定を繰返す。通常 450°C から 600°C への温度上昇には 10 分、600°C から 450°C への温度降下には 20 分を要した。活性測定は常に 450°C になつてから 30 分後

に行つた。途中で翌日迄実験を中止する際には、乾燥空気を 30 分通し反応器中の SO_2 , SO_3 を除去したる後、触媒を乾燥空気中で冷却し、外気に触れぬ様密閉保存する。再び実験を継続する場合は前と同様の操作で行い、その際前回の測定値を再現することを確かめた。又活性変化曲線の再現性の有無を、同一方法で別に調製したもの、及び同時に調整したものについて検討し、その傾向について再現性のあることを確かめた。

実験結果と考察

I 珪藻土担体

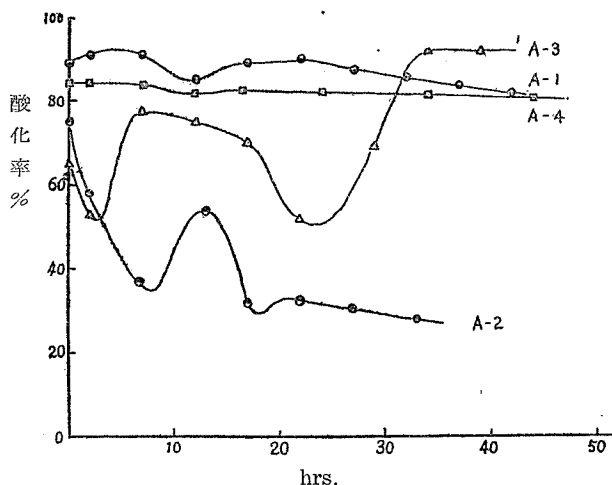
珪藻土は触媒担体として屢々用いられるが、その際珪藻土は予め酸処理或いは熱処理を施して用いられる事が多い。その様な処理が触媒活性変化にどのような影響を与えるかを検討するために次のものについて測定を行つた。用いた担体を第1表に示す。

第1表 珪藻土担体の場合

触媒番号	担体
A-1	秋田産珪藻土未処理
A-2	同上 1100°C 熱処理
A-3	同上 HCl 処理
A-4	米国産ハイフローズスーパーセル

その測定結果を第1図に示す。横軸は 600°C に保つた時間、縦軸は 450°C で測定した SO_2 酸化率である。

図から明かなように、珪藻土を酸処理或いは熱処理することによつて非常に顕著な影響が現われる。処理しない珪藻土は途中僅かに活性が



第1図 担体珪藻土処理の影響

低下するが間もなく回復してその後は単調に活性が低下して行く。酸処理したものは最初の活性は图中各曲線中最も低いが、途中で大きな活性の変動を示し、32~33 時間後には急激に活性が増大して最後に安定な高酸化率を与える。一方高温処理した珪藻土を担体とする A-2 触媒は活

性が波状的に上下し乍ら全体として非常に活性が下つて行く傾向にある。

国産珪藻土を使用した之等 A-1~3 触媒に対して、触媒担体として優れていると称せられる米国産ハイフローズーパーセルを用いた A-4 触媒は活性の変動が非常に少い。而し 12 時間目附近で一時的に活性が低下して再び回復し、後極めて徐々ながら活性が下つて行く傾向は国産珪藻土と類似している*。

之等の曲線の原因は明かでない。触媒表面上で、 V_2O_5 、 K_2O 、 SO_3 、珪酸質等の相互間の反応で触媒活性物質の形成が行われるのであろうことを考えると、その成分の数の多いこと及び、反応が固体或いは融体間の反応であることから曲線の変化が複雑且つ緩慢であることは寧ろ当然であらう。この様に成分が多いので、それ等相互の濃度比 (例えば K 率 K/V)、気相中の SO_3 の分圧、珪酸質の表面状態によるその反応性の大小等でこの曲線の形が支配されるのであらう。珪藻土はその化学組成、物理的構造も複雑であるので、問題をより単純にするために不純物の少いシリカゲルを使用し、触媒活性変化に影響ありと思はれる各種因子について次の様な検討を行った。

II 担体熱処理の影響

Silex** (宇部曹達株式会社製シリカゲル) を種々の温度で熱処理したものを担体として調製した触媒について測定を行った。夫々の触媒の担体処理温度を第 2 表に示す。熱処理は全て 1 時間行い、処理後には皆瑪瑙乳鉢で良く微粉化してから使用した。

第 2 表 担体熱処理の場合

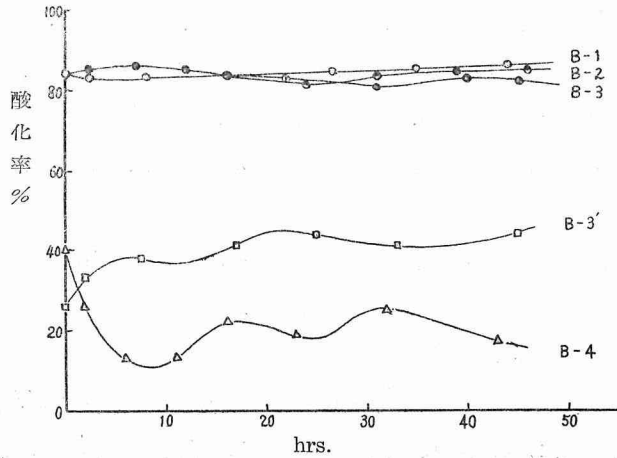
触媒番号	担体処理温度
B-1	200°C
B-2	700°C
B-3	1000°C
B-3'	1000°C (特に触媒焼成温度を 700°C とす)
B-4	1250°C

測定結果を第 2 図に示す。

使用した Silex は曲線 B-1 に示される様に極めて活性の変動が少く、而も極めて徐々ながら活性が次第に上昇する傾向がある。之を熱処理しても 1000°C 迄は殆ど曲線に顕著な変化がないが、1250°C では全体として活性も極度に低く、又活性変化の傾向も全体として低下する傾

* ハイフローズーパーセルはその受けた処理が明かでないが、1000°C に加熱しても比重、表面積、細孔構造等の物理的性質が変化しないことから少くともそれ以上の温度処理を受けている事が想像される。N₂ による BET 表面積は、秋田珪藻土の 42.5 m²/gr. に対しハイフローズーパーセルは 1.38 m²/gr. で非常に小さい。

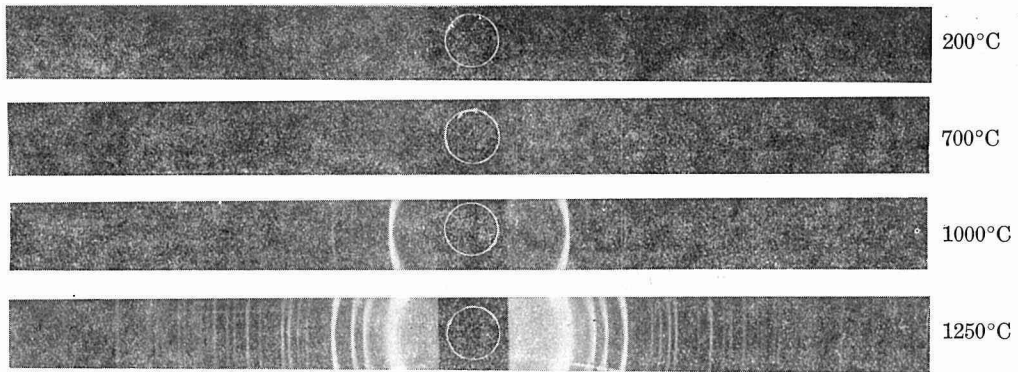
** Silex の不純物は、Fe₂O₃ 0.07%、Al₂O₃ 1.6%、CaO、MgO は微量で通常の珪藻土に比し不純物は極めて少い。



第 2 図 担体 Silex 熱処理の影響 (K₂O 添加の場合)

向にある。

こゝに用いた担体の X 線回折図を第 3 図に示す。之によると、Silex は熱処理を受けても 700 °C 迄は結晶化を起さず、殆ど非晶質であるが、1000 °C ではやゝ明かにクリストバライトの結晶回折線が現われ、1250 °C では完全にクリストバライト化している事がわかる。



第 3 図 Silex 熱処理品 X 線回折写真

第 3 表 シリカ溶出試験

溶出条件 { シリカ試料 0.5 gr.
NaOH 水溶液 0.01 N, 100 cc
白金皿で湯上 30 分

シリカ熱処理温度	シリカ溶出量
200 °C	38 mg
700 °C	20
1000 °C	4.3
1250 °C	2.6

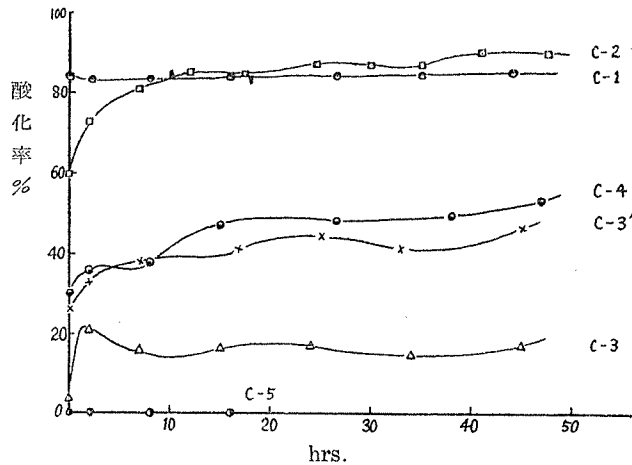
又之等の熱処理シリカのアルカリ水溶液による溶解量を測定して第 3 表の結果を得た。

緒言にのべた様に触媒表面での活性物質の形成に SiO₂ も関与すると云う立場から担体 SiO₂ の反応性を問題にするとすれば、之等 X 線回折及び溶出の実験結果から明かな様に、活性変化に対しても 700 °C 以下の温度で処理したものと 1000 °C 以上で処理したものとの間に大きな差が現わ

れる事が期待されるにも拘らず、前記の様に 1250°C 処理に於て始めて顕著な差が現われると云う結果を得た事は、この原因が担体 SiO_2 の表面の反応性以外の因子がこの場合利いてきているものと思われる。又 B-1~3迄で大差がなかつた原因として、この触媒を調製する時の焼成温度が 400°C で低すぎた為に担体 SiO_2 の表面の反応性の差が顕著に現われたかつたものと思われる*。そこで B-3 の焼成温度を 700°C にして調製した B-3' について測定した所が之も甚だしく活性が低かつた。之は焼成温度を 400°C から 700°C に上げる事により担体表面でアルカリ熔融が過度に起りすぎた為と思われる。この事に関しては更に次節でのべる。

III 焼成温度の影響

担体はすべて熱処理をしない Sillex を用い触媒調製時の焼成温度を種々に変えた場合の触媒の活性変化を第4図に示す。図中に示される各触媒の焼成温度は第4表の通りである。



第4図 焼成温度の影響 (K_2O を添加した場合)

第4表 焼成温度の影響

触媒番号	焼成温度
C-1	400°C 1 hr.
C-2	600°C 1 hr.
C-3	700°C 1 hr.
C-4	600°C 5 hr.
C-3'	700°C 1 hr. (担体 1000°C 熱処理)
C-5	1000°C 1 hr.

C-1 の活性曲線は前節 B-1 と同じである。焼成温度を 600°C に上げた C-2 は、最初は比較的活性が低い、最初は急激に、後には徐々に段階的に活性が上昇して寧ろ C-1 より高活性

* この事は第 II 報にのべる実験で明かにされた。

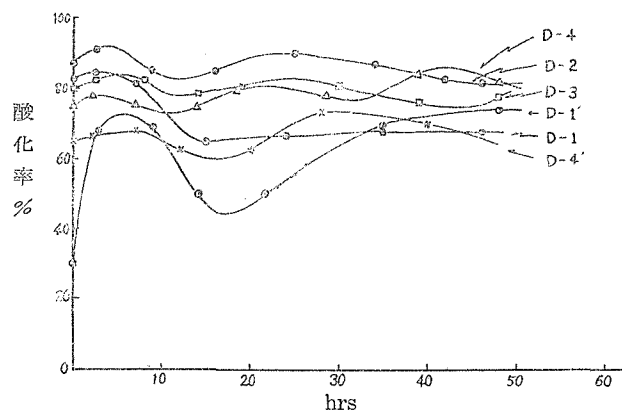
になつて安定化する。而し焼成温度 600°C で焼成時間を長くした C-4 は同様に活性上昇の傾向はあるが全体として甚だ活性が低くなり、焼成温度を 700°C に上げた C-3 は、極度に活性が低く又活性上昇の傾向もない。この際担体 SiO_2 を 1000°C に熱処理してある C-3' は 700°C に焼成しても C-3 程に活性は低くならず、而も C-4 と同様に多少活性上昇の傾向を示す。

之等の結果は焼成温度は以上の中で 600°C が最も良いことを示している。この温度は I. G. の触媒製造法に於て規定している温度と同じである。

この触媒の K 率は 2.7 であるから、触媒焼成時には表面上に遊離のアルカリが存在している訳であり、過度の焼成温度は当然担体表面のアルカリ熔融をおこし、その際ヴァナジウムも硝子化された SiO_2 の網目構造中に埋没し活性低下をきたすものと思われる。焼成温度を 1000°C に上げた C-5 は全く活性を有しないこと、及びアルカリ熔融を起し始めていると思われる 700°C の焼成温度の場合、担体の熱処理してない C-3 より担体を 1000°C に熱処理して結晶化させた C-3' の方が活性が高く且つ次第に活性上昇傾向のあることからこの事は推論される。

IV アルカリ形態の影響

以上の様に担体とアルカリとの反応が問題になると、之を支配するのは、前記の様な担体 SiO_2 の表面の反応性、及び焼成温度許りでなく、触媒焼成時に於てアルカリが遊離の状態であるか又は K_2SO_4 の様な中性塩であるかによつてもその反応は左右されるであろう。そこで之迄と異り、K 率は同じ 2.7 に保つたまま、添加する K をすべて K_2SO_4 として調製した触媒について測定した結果を第 5 図に示す。用いた触媒は第 5 表の通りである。



第 5 図 焼成温度の影響 (K_2SO_4 を添加した場合)

第 5 表

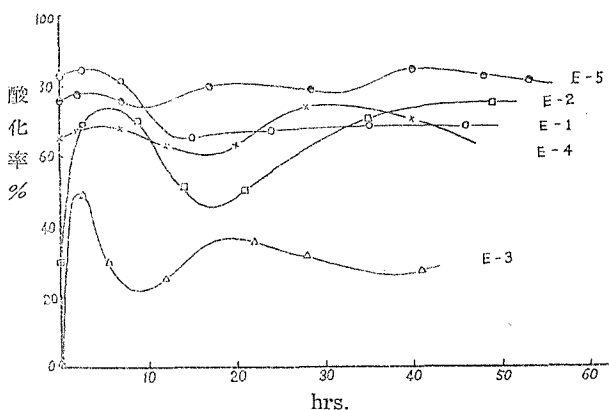
触媒番号	触媒焼成温度	担体処理温度
D-1	400°C , 1 hr.	200°C
D-2	600°C , 1 hr.	200°C
D-3	600°C , 5 hrs.	200°C
D-4	700°C , 1 hr.	200°C
D-4'	700°C , 1 hr.	1000°C
D-1'	400°C , 1 hr.	700°C

図より明かな様に、 K_2SO_4 を用いた場合は KOH を用いた場合と異り、 600°C で焼成した D-2 の場合、第 4 図 C-2 の様に段階的に活性が上昇する事はなく、寧ろ最初から比較的活性は高いが、後には全体として活性は徐々に低下する傾向にある。又 400°C 焼成の D-1 も初期に急激な活性の低下があり、後極めて徐々に活性の上昇を示すが、全体としては KOH の場合に

比して非常に低い活性しか示さない。それに反して 700°C に焼成した D-4 は KOH の時の C-3 に比して活性は極めて高く、又全体として階段的に活性上昇の傾向がある。又 KOH の場合は 700°C に焼成した場合、200°C に熱処理した担体を用いた場合よりも 1000°C に熱処理した担体を用いた方が高活性であつたが、 K_2SO_4 を用いた場合は、D-4, D-5 から明かな様に、熱処理温度の低い担体を用いた方が逆に高活性を示した。この事は K_2SO_4 の様に顕著なアルカリ熔融を起すおそれのない場合は、出来るだけ担体表面の反応性が高い方が有利であることを意味している。この様に K を KOH の形で添加するか、又は K_2SO_4 の形で添加するかによつて、適当とする担体の熱処理温度、或いは触媒調製時の焼成温度を異にするという事は注意する必要がある。このことは又第6図の結果からも窺うことが出来る。第6図に用いた触媒を第6表に示す。

第 6 表

触媒番号	担体処理温度	焼成温度
E-1	200°C, 1 hr.	400°C
E-2	700°C, 1 hr.	400°C
E-3	1000°C, 1 hr.	400°C
E-4	1000°C, 1 hr.	700°C
E-5	200°C, 1 hr.	700°C

第 6 図 担体 Silex 熱処理の影響 (K_2SO_4 添加の場合)

K_2SO_4 を用いた場合はこの図からも分る様に、焼成温度は 400°C より 700°C の方が、又担体は熱処理温度の低いものの方が有利である。

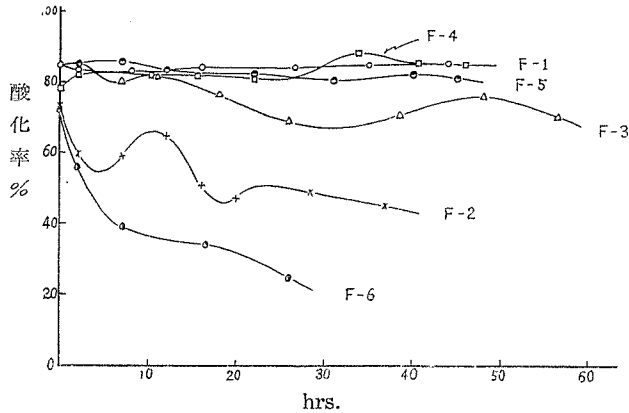
V 不純物添加及び HCl 処理の影響

珪藻土が純粹の SiO_2 以外に最も多く含んでいる他の成分は Fe_2O_3 及び Al_2O_3 である。純粹の SiO_2 ゲルと珪藻土の触媒担体としての差を問題にする場合には当然之等の不純物が考慮されなければならない。又珪藻土を HCl 処理した場合の影響が珪酸質自体の変化によるものか、或いは之等不純物の除去によるものかを検討する目的で次のものについて測定を行った。

第 7 表

触媒番号	触 媒 の 種 類
F-1	担体 Silex, 添加物なし
F-2	F-1 に V と等モルの $FeSO_4$ 添加
F-3	F-1 に V と等モルの Al_2SO_4 添加
F-4	HCl 処理 Silex 担体, 添加物なし
F-5	1000°C 処理 Silex 担体, 添加物なし
F-6	1000°C 処理 Silex 担体, $FeSO_4$ 添加

之等について測定した結果を第7図に示す。



第7図 不純物添加, 担体 Silex 処理の影響

図より明かな様に, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ も Fe_2SO_4 も共に活性を低下せしめ, 特に後者はその影響が顕著である. この場合担体 Silex を熱処理してある F-5 は, 熱処理してない担体を用いた F-2 よりも更に顕著に Fe_2SO_4 の影響を受け, その活性低下は甚だしい. 之は担体 SiO_2 の反応性が低くなつた為に, 担体と触媒物質或いは FeSO_4 との反応が抑制され, その結果担体上の V を含む触媒物質が FeSO_4 の影響をより受け易い状態にあつた為と考えられる.

Silex を HCl 処理した F-4 の場合は, 処理しない F-1 の場合と殆ど差がない. 之は珪藻土の HCl 処理の場合 (第1図, A-3) と顕著に異なる. この事実から, 珪藻土を HCl 処理した場合の影響は, それによつて珪酸質の表面の性質を変へるより寧ろ Fe, Al 等の酸化物の除去に起因するものであろう. Silex を HCl 処理したものと, しないものについて KCl 水溶液中で測定した流動電位の値について, 両者が全く一致することが示された. この事からも HCl 処理で Silex の表面の性質に変化のない事は明かである.

綜 括 的 考 察

之迄の実験によつて, 担体として用いる珪酸質の熱処理の程度, 触媒調製時に添加する K の形態, 触媒焼成温度, 及び不純物の添加等が, 其後の触媒使用時に於ける活性変化に顕著な影響を及ぼす事が明かにされた. 今之等の実験から得られた主な事実を纏めて見ると次の通りである

(a) KOH の形で K を添加した場合には, 焼成温度は 600°C が最適で, その場合は使用中に触媒活性が次第に増加し, 最後に最も高い安定な活性を与える.

(b) それより低い焼成温度の場合には, 担体 Silex は高い熱処理を受けたものよりも, 低い熱処理を受けたものの方が良い.

(c) 高い焼成温度は明かに有害であるが、その場合 Silex を高温に熱処理してその反応性を小さくしておくことによつてその被害をより少なくすることが出来る。

(d) K_2SO_4 の形で K を添加した場合には、一般に KOH の場合より高い温度で焼成した方が有利であり、又担体 Silex を熱処理することは明かに悪影響を及ぼす。

(e) 担体 SiO_2 を熱処理してその反応性を低下せしめておいた場合は不純物の影響を受け易い。

以上の事実は、触媒活性物質の形成に自身が関与し、その為に SiO_2 自身の反応性、及び SiO_2 と触媒物質との反応に影響を与える周囲の環境即ち、添加される K の形態、触媒焼成温度等が大きく触媒の活性変化を左右する事を示している。そして又この事は、触媒が安定な高活性を得る為には、之等の因子を適当に調節して担体珪酸質と触媒物質の反応を適当な程度に止める必要のあることをも示している。従つて触媒を調整する場合には、之等の因子を単独に考える事は不適當で、互に關聯する作用のあるものとして綜括的に考慮する必要がある。

触媒調製時に於ける之等各種の因子が、単に初期の活性を支配するだけでなく、其後の活性変化に顕著な影響を及ぼすと云う事実は、触媒上に於ける SO_2 酸化反応による生成物 SO_3 も触媒活性物質形成に直接参与しており、且つ上記の触媒調製時の各種因子の作用の結果が、触媒を使用し始めてから、 SO_3 が既に触媒表面上に形成されている或種の $V_2O_5-K_2O-SiO_2$ 系の化合物と反応して真に高い安定な活性を得るその得易さに重大な影響を与えていることを示すものであろう。

結 言

1) 珪酸質を担体とする $V_2O_5-K_2O-SiO_2$ 系の SO_2 酸化用触媒について、 $600^\circ C$ に於て長時間反応ガスを通じつゝ、その活性変化を $450^\circ C$ に於ける酸化率の時間的变化によつて観測した。

2) 担体として各種珪藻土を使用した場合、或いは或種の SiO_2 ゲルを使用した場合の担体の熱処理の程度、焼成温度、助触媒として添加した K の形態、及び担体の酸処理、不純物添加等が活性変化に及ぼす影響を検討した。

3) 活性変化に影響を及ぼす之等の因子は、互に密接な関係を以て触媒活性変化に作用しているので、触媒を製造する場合には之等の因子を綜括的に考慮しなければならない事を指摘した。

4) 全部の実験事実を綜括して考察した結果、担体珪酸質の一部が触媒活性物質の形成に関与している事を推論した。

* V も K も容易に触媒使用条件下で硫酸塩を生成する事からも当然この事は考えられる。

実験に必要な種々の試料を賜つた日本触媒，宇部曹達両社に謝意を表す。又この研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。記して謝意を表す。

(昭和 29 年 4 月 日化第 7 年会講演)

引用文献

- 1) 岡本・石井・進藤：硫酸, 4, 1 (1951).
- 2) BIOS Final Report No. 1632, Item No. 22.
- 3) J.A. Hedvall, P. Sjoeman: Z. Elektrochem., 37. 130 (1931).
- 4) 前出 2),
- 5) 岡本・石井・進藤：北大工学部彙報 4, 58 (1950).