



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化チタン触媒の研究 : V205-TiO ₂ 系, V205-K ₂ SO ₄ -TiO ₂ 系及びV205-SiO ₂ 系触媒によるSO ₂ 酸化反応と膜電位
Author(s)	久保, 輝一郎; 谷口, 雅男
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 127-130
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22488
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P127-130.pdf



酸化チタン触媒の研究

V_2O_5 - TiO_2 系, V_2O_5 - K_2SO_4 - TiO_2 系及び V_2O_5 - SiO_2 系触媒による SO_2 酸化反応と膜電位

久保輝一郎・谷口雅男

(東京工業大學)

緒言

SO_2 の接触酸化反応には珪藻土あるいはシリカゲルなどを担体とし、これに V_2O_5 及び助触媒を添加した触媒が使用されている。先に吾々は珪酸質物質を担体として用いるかわりに種々の製法による TiO_2 を担体とし¹⁾、これにそれぞれ異なつた製法による V_2O_5 を添加して調製した V_2O_5 - TiO_2 系の二成分系混合酸化物触媒の SO_2 転化率について述べ、同時に一つの Arbeitshypothese として、触媒のマイクロ構造に考えられる表面附近の触媒物質及び、担体粒子の表面荷電の状態や、サブミクロスコピックな気孔性と触媒能との間に相関関係があると想定した。そして触媒の活性と触媒の膜状焼成物の膜電位との間には密接な関係があり、実験的に膜電位の高い焼成物を触媒とすると優れた転化率を示すことを明らかにした²⁾。その結果 TiO_2 担体に対し V_2O_5 (NH_4VO_3 の熱分解によるもの、及び V_2O_5 の酸化によるもの) を 5~6% 添加した組成の触媒の転化率及び膜電位とともに極大値を示し、転化率と膜電位との間にも相関性のあることが分つた。又 TiO_2 及び V_2O_5 の製法の差異の影響も著しいことも認められた。

今回は前報に続いて、 V_2O_5 - TiO_2 (径 $0.3 \mu + 0.003 \mu TiO_2$) 系, V_2O_5 - K_2SO_4 - TiO_2 系, 及び V_2O_5 - SiO_2 系触媒について、研究した結果について報告する。

触媒試料及びその調製

(I) V_2O_5 - TiO_2 系: 先に平均粒径 0.3μ 位の TiO_2 を担体とした触媒について述べたが、この試料に微粉の TiO_2 エアロゲル (約 0.003μ) を種々の割合で添加し、大小の粒径の混合物を原料として、触媒の焼結度を変えた場合にどのような影響が現われるかについて研究を行つた。 TiO_2 担体としては、塗料用 TiO_2 に次に示した含有率の TiO_2 エアロゲルを添加した混合粉末を原料とし、これに前記の実験結果に準じて、 V_2O_5 (NH_4VO_3 を $340^\circ C$ で熱分解) を 5% 添加し、混合成型後 $630^\circ C$, 2.5 hr 焼成した。

触媒番号	25	26	27	28	29
TiO_2 エアロゲル含有率 (%)	50.0	90.9	9.1	16.6	83.0

(II) V_2O_5 - K_2SO_4 - TiO_2 系: (a) 助触媒の K_2SO_4 の影響を調べるために (I) の触媒に V_2O_5 : K_2SO_4 の混合比を変えて、 K_2SO_4 を添加し、 $630^\circ C$ 2.5 hr 焼成した試料。

触媒番号	17	18	19
V_2O_5 : K_2SO_4	1:1	2:1	1:2

(b) (a) に於て用いた V_2O_5 の代りに V_2O_5 エアロゲル (黒色) [NH_4VO_3 から得た V_2O_5 ソル (赤色) をオートクレーブ中に入れ、アルコールによつて水分を置換 (80 気圧, $250^\circ C$) して得

たもの] を 400°C , 2.5 hr 空気酸化して得た V_2O_5 エアロゲル ($0.05\sim 0.03\ \mu$) を用い (a) に準じて調製した試料。

触媒番号	20	21	22	23	24
$\text{V}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{SO}_4$	1:1	10:1	1:2	2:1	1:3

(III) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系: TiO_2 を担体とした試料と比較のために SiO_2 微粉体を担体とした試料を次のように調製した。(I) に於て用いた V_2O_5 を SiO_2 に対し次に示した混合率で添加し 630°C 2.5 hr 焼成した試料。

触媒番号	47	48	49	50	51
V_2O_5 含有率 (%)	1.0	3.1	5.1	7.0	9.0

實 験

(I) SO_2 転化率測定: 前報の方法³⁾によつた。反応条件: ガス組成 SO_2 7%, O_2 19.5% N_2 残余, 温度 $450 \pm 1^{\circ}\text{C}$, ガス流速 50 cc/min, 触媒 15 cc (型状 径 5 mm 高さ 6 mm の円筒型) SO_2 分析: ヨード液の逆滴定法。2~3 時間後の平衡値測定。

(II) 膜電位測定: 測定用試料は前記触媒を厚さ 0.5~1mm, 直径 15mm 程度の板状に成型焼成したもので, これを膜電位測定の常法⁴⁾に従つて, 装置内に装入し $\oplus\text{N}/10\text{KCl}|\text{N}/100\text{KCl}|\ominus$ 溶液間に発生する電位差を測定した。

結 果

(I) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 系

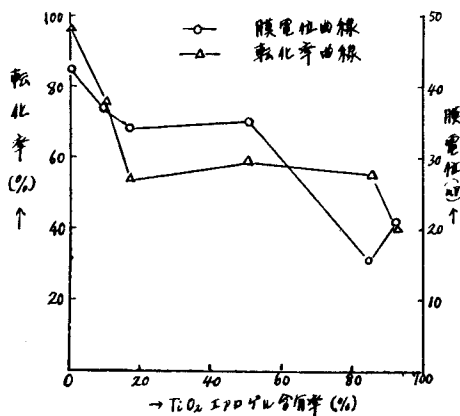
TiO_2 のエアロゲルの含有率を変えて, 触媒の焼結の度合を変化させると, 第 1 図に示したようにエアロゲルの含有率の増大と共に膜電位の低下が認められ, それと平行して転化率の低下が見られる。これは焼成温度を一定としてあるので微粉体の含有率が増加する程, 触媒の焼結が進行し, (試料の圧縮強度及び密度が増大することが認められる。) 接触酸化に有効なサブミクロスコピックな表面の活性状態が消失してゆくためと思われる。従つて膜電位, 転化率が共に高い値を示すような活性状態を得るためには焼成後も触媒粒子の荷電状態が或る程度不安定であることが必要であると思われる。

転化率と膜電位とは第 2 図曲線 A に示したように良好な相関性をもつ。

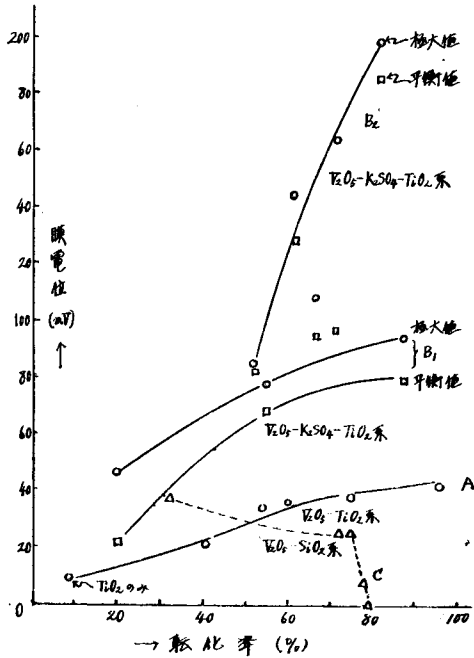
(II) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-TiO}_2$ 系

転化率, 膜電位, $\text{V}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{SO}_4$ との関係を示すと第 3 図のようになる。 $\text{V}:\text{K}=1:2$ の試料の膜電位が極大を示し, 転化率も極大を示していることがわかる。

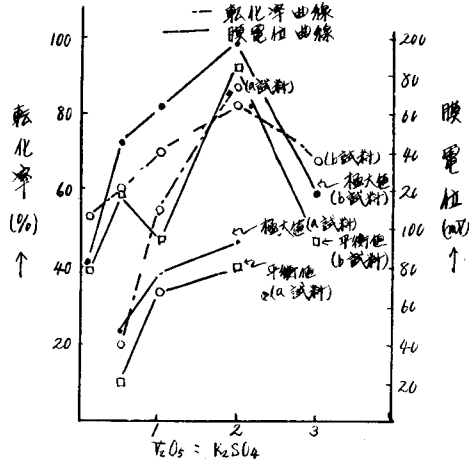
図中膜電位極大値とは, 電位差測定開始後約分 30 位で電位が極大値を示し, 以後次第に平衡値に達するので, (2~3 時間後) この値を示したものである。転化率と膜電位の関係を示すと第 2 図 B 及び B_2 曲線のようなになる。この相関



第 1 図 TiO_2 エアロゲル含有率—膜電位—転化率



第2圖 膜電位—轉化率



第3圖 $V_2O_5:K_2SO_4$ —膜電位轉化率

性は電位の平衡値を用いるよりも、極大値を用いた方が良好であることがわかる。

一般に $N/10\text{ KCl} | N/100\text{ KCl}$ 間の膜電位は熱力学的計算で最大 55 mV になる筈で

あるが、吾々の測定ではそれよりも大きな電位の発生が認められる。

これは従来考えられている膜電位差発生機構と異なつて、試料が非定常な状態にあると考えられる。すなわち、この試料は測定中、濃淡どちらかの KCl 溶液中に溶出することが認められ、少量であつても、電解質を含む試料の溶解には電位発生を伴うと考えられるので、相当大きな影響を膜電位の値に及ぼしていると思われる。いずれにしても転化率と膜電位との間には相関性が認められる。又 V_2O_5 を酸化して得た V_2O_5 を用いた触媒の方が転化率、膜電位共に NH_4VO_3 を熱分解して得た試料よりも大きい。

これは前報で述べた結果とよく一致し、 V_2O_5 粒子の分散度などのザブミクロスコックな粒子の荷電状態が不安定であるためと考えられる。

元来膜電位は膜の荷電と緻密さ(孔の大きさ)に依存していると考えられるから、必ずしも添加した物質の量に比例して膜電位が大きくなるとは限らない訳で、添加した物質の量と、膜電位、又は膜電位と転化率との関係を論ずるには膜の孔の状態が一定であるという仮定を必要とする。吾々の実験ではこの三者間の仮定を充分満たしているように思われる。

又転化率と膜電位との関係を論ずるに当つて常温で測定する板状試料の膜の荷電状態と、高温でガスと接触している触媒表面の荷電の状態が近似していると仮定している訳で、現在では、これらのことを立証する手がかりを得るに到っていない。

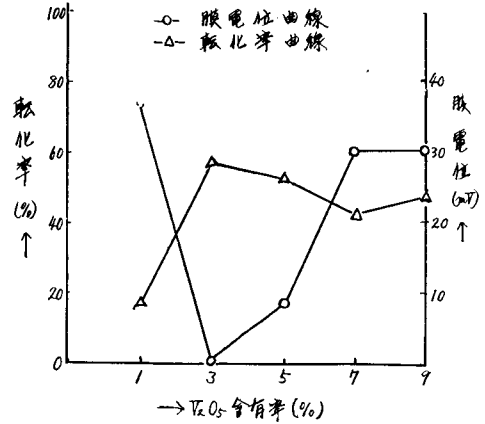
(III) V_2O_5 - SiO_2 系

TiO_2 の代りに SiO_2 を用いた場合の結果を第4図及び第2図曲線Cに示した。この場合は前二者の試料の傾向と全く逆の相関性が得られ、特異な結果となつている。即ち図からわかる様に転化率が極大を示す3% V_2O_5 含有の試料の膜電位が零 mV 以下の(電位差計の平衡値が得られない値)特異な値を示し、この点に膜電位の極小点或は異常値が現われる。この原因については全く不明であるが SiO_2 のような陰性の物質—即ち \ominus —電位が \ominus —で出来ていると

考えられる場合、他物質の適量を添加すると表面の細孔の荷電状態が異常となり、 ζ -電位（細孔の毛管壁に電気二重層が形成されて発生すると考えられる。）に変化が起るためではないかと思われるが、判然としたことはわからない。兎に角試料の荷電状態に異常が認められる時に、その触媒能が大きくなっていることは明らかである。

結 語

V_2O_5 - TiO_2 系, V_2O_5 - K_2SO_4 - TiO_2 系及び V_2O_5 - SiO_2 系触媒の SO_2 転化率と膜電位との間にはいずれも相関関係が認められ、同一系列の触媒物質の組成に対する転化率の依存性及び膜電位の依存性の間には興味ある平行性があることを明らかにした。



第4圖 V_2O_5 含有率—膜電位—
— 轉化率

— 以 上 —

文 献

- 1) 久保・谷口, 昭和29年日・化年會.
- 2) 久保・谷口, 工・化, 57, 705 (1953).
- 3) 久保・谷口, 工・化, 57, 705 (1953).
- 4) 山口・田島, 電・化, 12, 157 (1944).