



HOKKAIDO UNIVERSITY

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2報 : 珪酸質担体と触媒物質との反応について
Author(s)	岡本, 剛; Okamoto, Go; 小林, 晴夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 12, 139-155
Issue Date	1955-06-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40561
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_139-156.pdf



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2報)

珪酸質担体と触媒物質との反応について

岡 本 剛
小 林 晴 夫
高 橋 良 一

(昭和30年3月3日 受理)

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

Reaction between Catalytic Substances
and Silicate Carriers

Go OKAMOTO
Haruo KOBAYASHI
Ryoichi TAKAHASHI

Abstract

In order to prove the roll of carrier suggested in the previous paper, the thermal change of the state of catalytic substances on silicate carrier has been observed microscopically, using quartz plate as a model of the silicate carrier.

The chemical reaction between quartz plate and catalytic substances has been observed to take place depending on the effects of many factors such as those of the kind of potassium added, temperature and duration of heat treatment and the degree of crystallization of quartz plate used.

When quartz plate was amorphous, the melt of catalytic substances reacted with quartz to form a new solid phase at high temperature and vanadium compound was observed to be in well dispersed state on the quartz surface, but when it was crystalline the reaction took place scarcely and the melt located as droplets on the surface. Potassium in the type of KOH and the high temperature of heat treatment accelerated the reaction above mentioned.

Extracted amount of vanadium into water from the catalysts which had been heated at 600°C in air has been determined and the modes of the change of extraction percent and activity with time were shown to be very similar.

緒 言

前報に於て、ヴァナジウム触媒に使用される珪酸質担体の結晶化の程度によるその表面の

反応性の差異、触媒に添加される助触媒 K の形態、或いは触媒製造時焼成温度等が、ヴァナジウム触媒の使用中の活性変化に顕著な影響を及ぼす事を示した。そして之等各要素の及ぼす影響についての多数の測定結果に基いて、担体珪酸質は単なる担体ではなく、その上に附着した触媒物質と反応し、触媒活性に寄与しているものであることを推論した。

そこで本報では、通常触媒に使用される粉末珪酸質の代りに石英板を用い、その上に触媒を製造する時に使用するヴァナジウム化合物、カリ化合物或いはそれ等の混合物を附着せしめて高温に処理した場合のその状態の変化を顕微鏡によつて観察し、夫々の触媒物質或いは其等が共存した場合の担体珪酸質との反応状況、之等触媒物質の分散状態、及び之等に対する温度の影響等について検討した。又通常の様子に粉末珪酸質を用いて触媒を製造し、之等を熱処理したものについてヴァナジウムの温水による抽出率の測定を行い、先の顕微鏡観察の結果と総合して、前報で推論した担体珪酸質と触媒物質との間に化学反応が起つている事を直接支持する多くの知見を得た。

顕微鏡による観察

通常触媒を調製する場合には粉末珪酸質を担体とし、之に触媒物質を附着せしめる訳であるが、顕微鏡観察を容易にするために、粉末担体の代りに板状透明石英を用い、之に触媒物質の水溶液を附着乾燥せしめたモデル化した試料について観測を行つた。この場合、後にのべる様な各種の触媒物質を附着せしめた石英板試料を電気炉中で所要時間加熱したものを取出して室温で検鏡する方法と、Leitz の高温顕微鏡を使用して試料を小型電気炉中で加熱し乍ら高温のまま観察する方法とを行つた。前者の前合は倍率 500 倍、後者は 45 倍である。

1) 常温に於ける観察

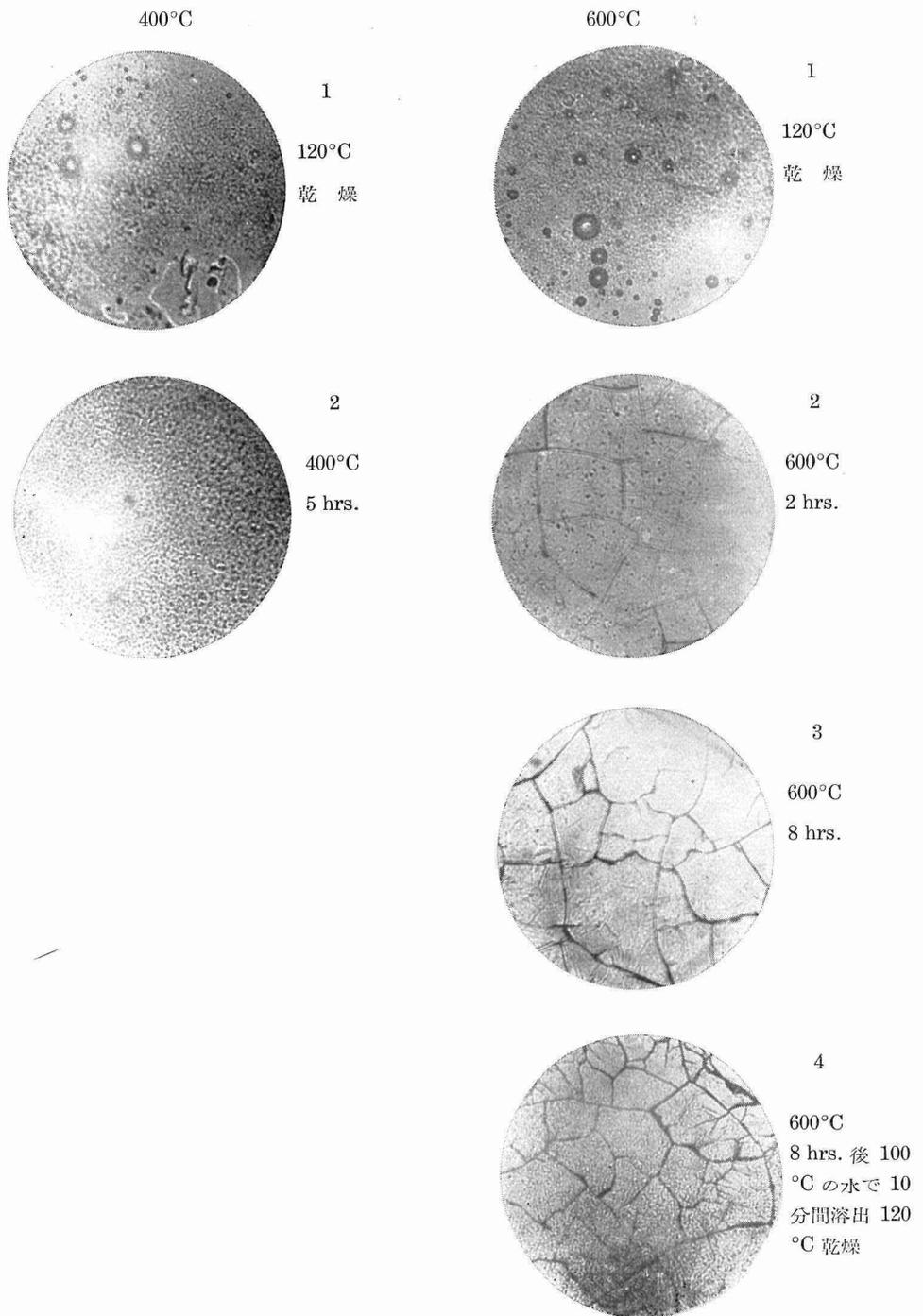
大きさ 1 cm^2 位の薄い透明石英板を先づ MeOH、次いで蒸留水で十分に洗滌し、この上に次の夫々の場合に示す水溶液を 1 滴たらし、 120°C の乾燥器中で蒸発乾燥附着せしめる。之を電気炉中で所定温度、所定時間加熱処理し、その時の附着せしめた物質の状態変化を室温で観察した。顕微鏡の倍率は 500 倍である。

(a) $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系

KOH の 0.2 N 水溶液を熔融石英板に附着乾燥せしめたものである。之を 400°C 及び 600°C に加熱した場合を夫々写真 A_{400-(1~2)} 及び A_{600-(1~4)} に示す。

乾燥後附着物質は白色不透明な状態で観察される (A₄₀₀₋₁)。鮫肌状の微小な結晶の所々に少し大きな無色透明の結晶が散在している。之を 400°C で 5 時間加熱しても余り大きな変化はないが (A₄₀₀₋₂)、 600°C で加熱すると次第に鮫肌状の表面が変化し、表面の大きな結晶も消失して無色透明な硝子状の地肌になる (A₆₀₀₋₃)。之は前者が温度が低くて余り下地石英と反応しないの

写真 A K₂O-石英系 ×500



写真B K_2SO_4 -石英系 $\times 500$

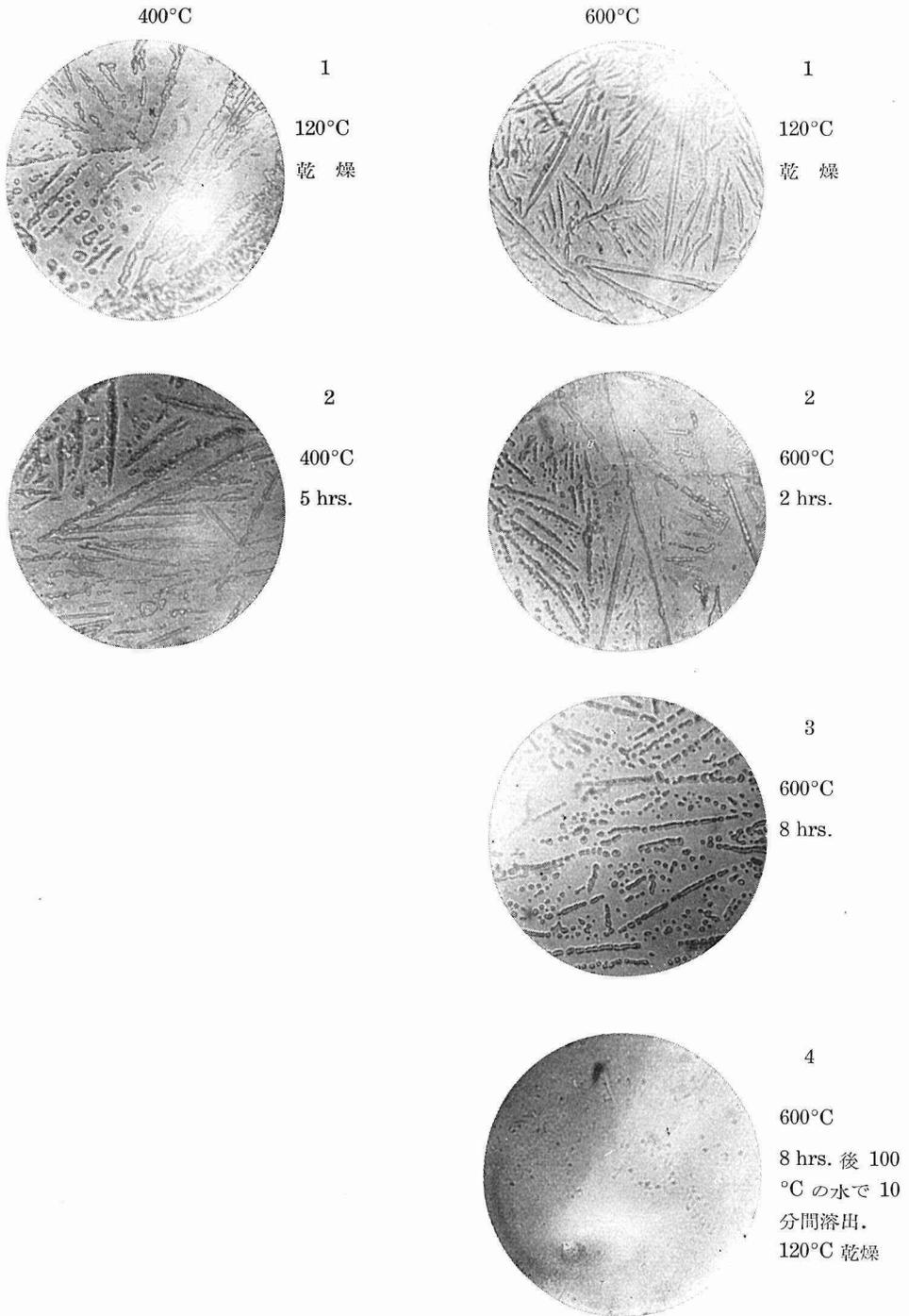


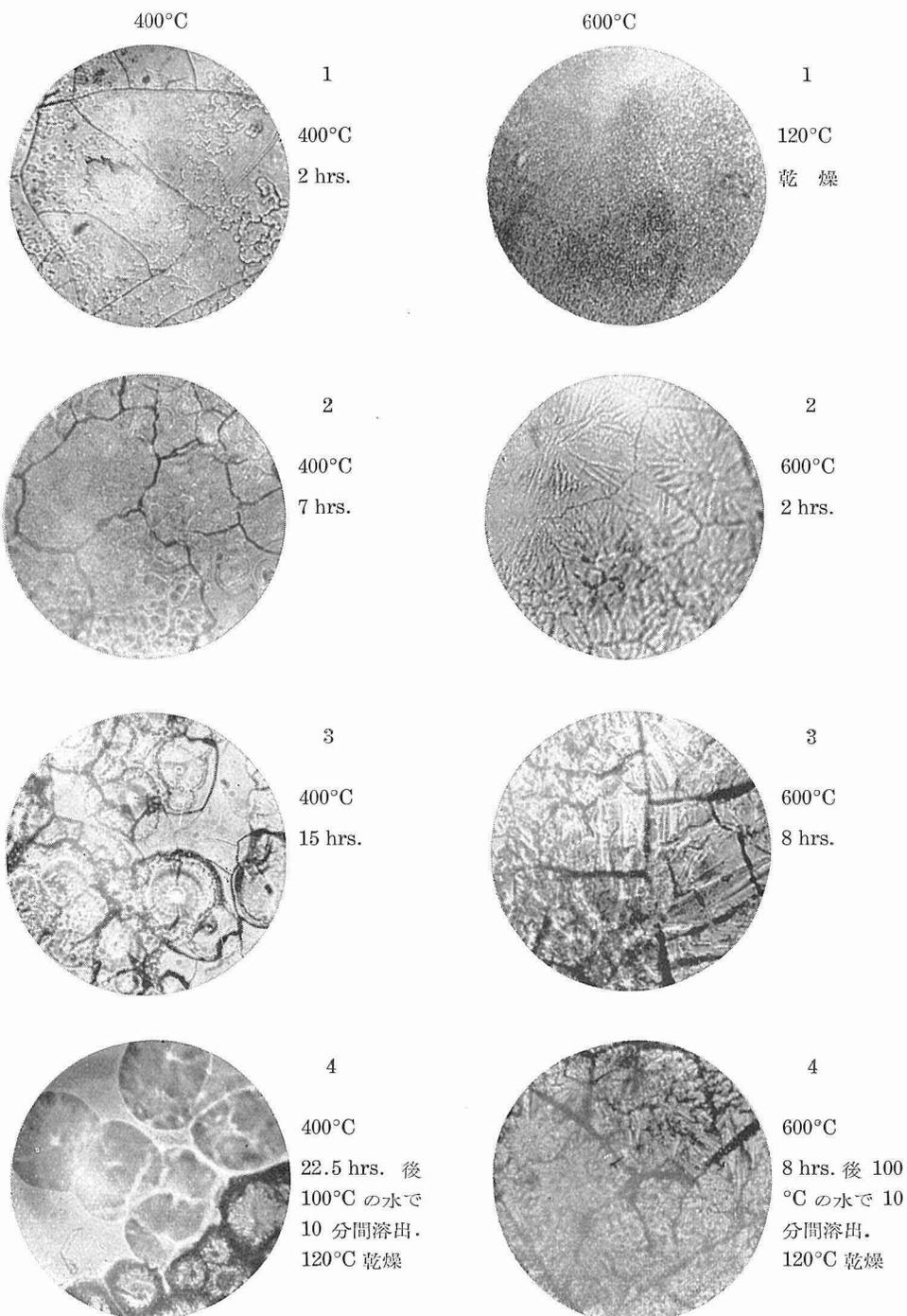
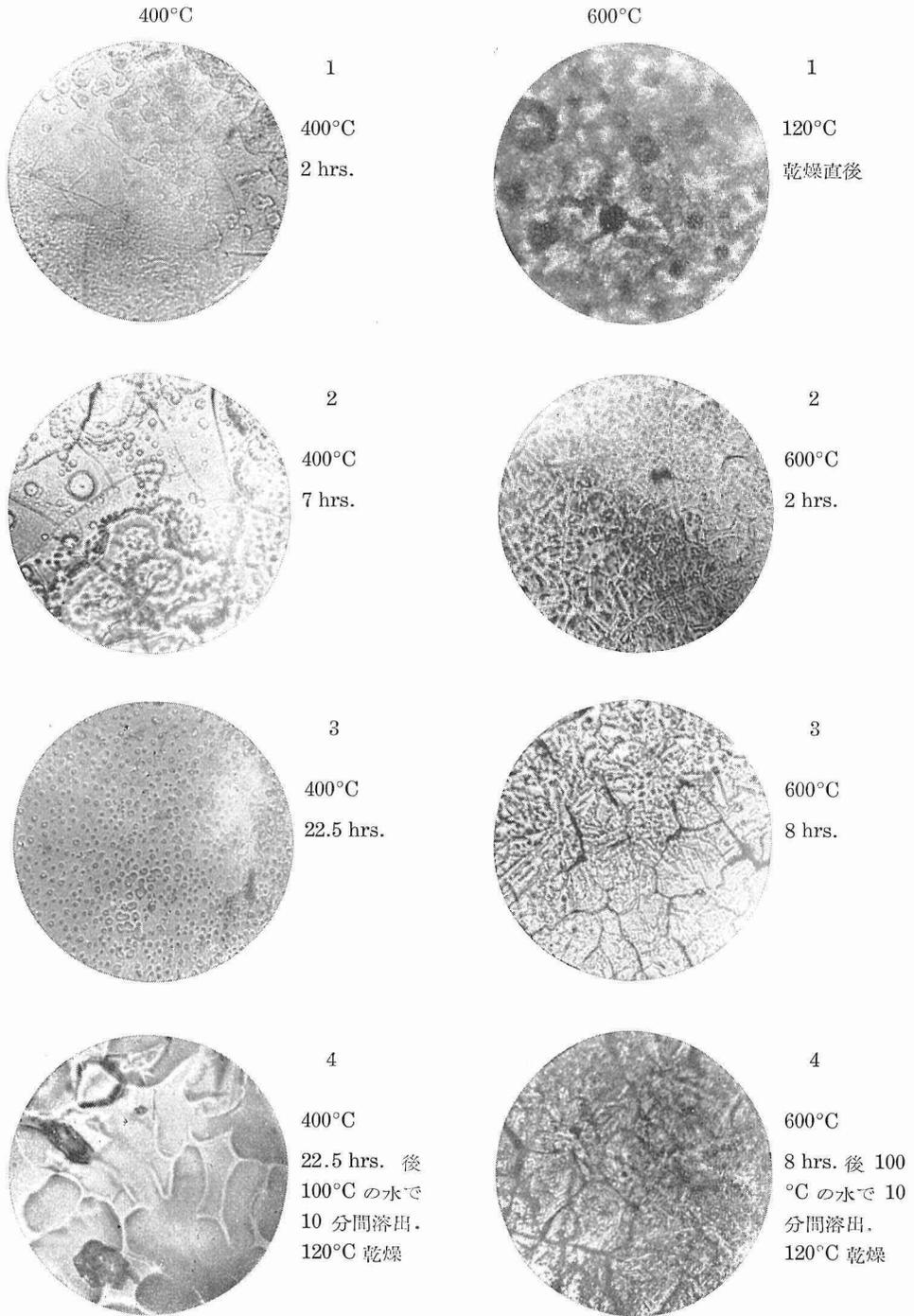
写真 C $V_2O_5-K_2O$ -石英系 $\times 500$ 

写真 D $V_2O_5-K_2SO_4$ -石英系 $\times 500$



に比し、後者は良く反応している事を示している。後者に見られる大きなひび割れは、生成した表面の硝子が炉から出して冷却する時に下地石英との収縮率の差で生じたものであろう。之を温水で抽出したもの (A₆₀₀₋₄) は、表面が僅かに溶出して凹凸を生じているのが認められる。

(b) $K_2SO_4-SiO_2$ 系

K_2SO_4 の水溶液を熔融石英板上に附着乾燥せしめたものである。之を 400°C 或いは 600°C に加熱したものを写真 B_{400-(1~2)}, B_{600-(1~4)} に示す。

写真乾燥直後のものは、剣状の細長い透明の結晶が目立つて存在する。之は 400°C で5時間加熱しても殆ど変化しないが (B₄₀₀₋₂), 600°C で加熱して行くと次第に細長い結晶が途切れて円くなってくる (B₆₀₀₋₂), (B₆₀₀₋₃)。而し之等は 100°C の温水で抽出すると殆んど溶解し去つて、その跡は前の $KOH-SiO_2$ 系の時に比して遙かに侵された程度が少ない (B₆₀₀₋₄)。この事は K_2SO_4 が KOH に比して遙かに SiO_2 と反応しにくい事を示している。

(c) $V_2O_5-K_2O-SiO_2$ 系

0.06 N の NH_4VO_3 及び 0.2 N の KOH の混合水溶液を熔融石英板上に附着乾燥せしめたものである。之を 400°C, 600°C に加熱したものを夫々写真 C_{400-(1~4)}, C_{600-(1~4)} に示す。

乾燥附着物は白色不透明であるが、400°C 2時間加熱するとひび割れした透明な地肌に黄色のヴァナジウム化合物がしみの様に散在した状態になる (C₄₀₀₋₁)。更に加熱を続けるとこの黄色のヴァナジウム化合物は円味を増し立体的に生長して来ると同時にひび割れも深くなつて来るのが認められ、過剰の KOH による地肌の侵蝕が進むことを示している (C₄₀₀₋₂)。15時間加熱した (C₄₀₀₋₃) では (C₄₀₀₋₂) で見られた様な中心部に核を有する円堆型火山状の黄色のヴァナジウム化合物が更に大きく生長して来るのが認められる。この円堆型火山状の部分は温水で抽出すると容易に溶出し、その跡は凹形である ((C₄₀₀₋₄) の薄い影状の部分)。之に対し 600°C に加熱した場合は 400°C の場合の様に黄色のヴァナジウム化合物を含むと思われる部分が各所に小さく凝集することなく、一面に分散して全体として淡黄色を呈している (C₆₀₀₋₂)。加熱を続けるとそのまゝの状態では地肌は著るしく侵蝕されるのが見られる (C₆₀₀₋₃)。之は温水で抽出しても殆ど変化が見られない (C₆₀₀₋₄)。之は 400°C 処理の場合ヴァナジウム化合物を含む黄色部分が容易に溶解し去つたのに対して顕著な相違である。

(d) $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 系

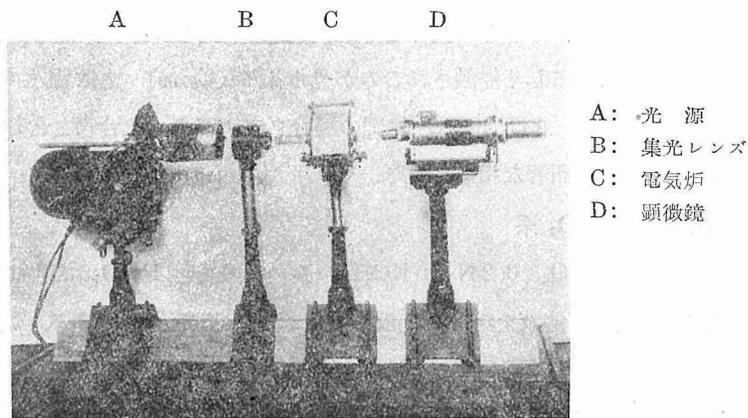
之は 0.06 N の NH_4VO_3 , 0.2 N の KOH の混合水溶液を H_2SO_4 で中和し過剰の KOH を K_2SO_4 の形にした黄色の溶液を熔融石英板上に附着せしめたものである。之を 400°C, 600°C で加熱した結果を夫々写真 D_{400-(1~4)}, D_{600-(1~4)} に示す。

400°C に2時間加熱すると一面に黄色の絞肌状になり、その中に濃黄色の不定形の島が多数生成する (D₄₀₀₋₁)。この島は更に加熱を続けることによつて前記 C₄₀₀ の場合と同じ様な円堆型火山状に生長して来る (D₄₀₀₋₂)。而し之は更に長時間加熱を続けると (D₄₀₀₋₃) の様に微小な無色の

斑点結晶が無数に均一に分散した状態になる。之は表面上に於て先づヴァナジウムを含む化合物が次第に凝集結晶化し円堆型火山状に生長するが、その時火山の中心に見える核は無色であり且つ (B₆₀₀3) と類似していることから、恐らく過剰にある K_2SO_4 の結晶であろうと思われる。之は加熱時間の経過と共に下地石英との反応が徐々に進行するに伴い、ヴァナジウムを含む化合物は再び分散均一化し、後に火山の核になっていた部分のみが残されたものであろう。之等は温水で抽出すると総て溶解し去り、(D₄₀₀4) に見られる様な大きな侵蝕のあとを残す。600°C に加熱した場合は、表面上で黄色のヴァナジウム化合物が大きく凝集結晶化することなく、分散したままの状態で一面に黄色を呈し、400°C の場合とは異つた形状の結晶化が進行する。全体として細く隆起凹凸を生じ、又ひび割れも明瞭に現われて来て下地石英との反応が進んだ事を示すが、KOH が過剰であつた (C₆₀₀) の場合程甚だしくない。之は温水抽出しても、幾分表面の微細な無色の結晶が洗出されるだけで、全体として黄色のヴァナジウムを含む凹凸の著るしい表面を残す。この場合抽出後も表面の大きなひび割れが残っている事から、このひび割れした表面層が単なるヴァナジウム及びカリの硫酸塩であるとは考えられない。もしそうであるなら温水で容易に溶出し去る筈だからである。恐らくこの場合は、石英表面上の侵蝕が所謂硝子化の程度迄進み、ヴァナジウムは石英の綱目構造中に入つてヴァナジウム硝子の様な状態になつているのであろう。

2) 高温に於ける観察

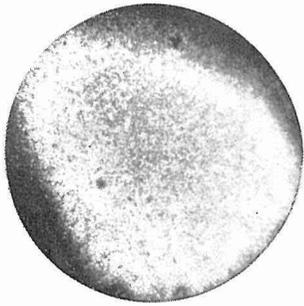
試料の調製方法は前項の場合と同様であるが、之を Leitz の高温顕微鏡を使用して、小型の横型電気炉中に支持し、毎分約 5°C の割で温度を上昇せしめ、室温から 700°C までの温度変化による試料の状態変化を高温のまま連続的に観察した。観察は透過光線によつた。顕微鏡写真の倍率は 45 倍である。



Leitz 高温顕微鏡

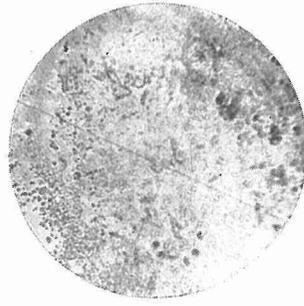
(a) $V_2O_5-K_2O-SiO_2$ 系

写真 E (高温顕微鏡) ×45

 V_2O_5 - K_2SO_4 -石英系

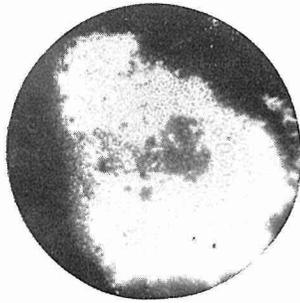
1

400°C



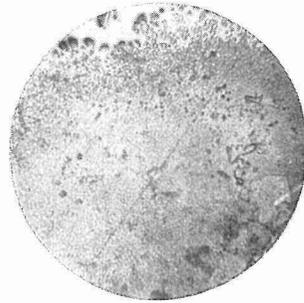
5

680°C



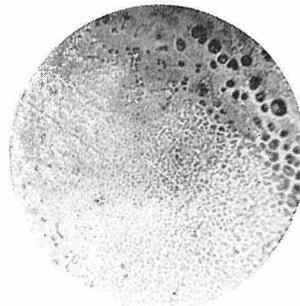
2

500°C



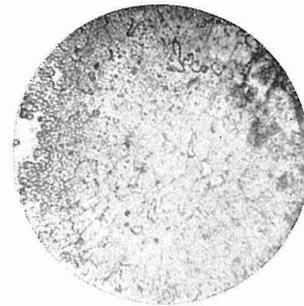
6

697°C



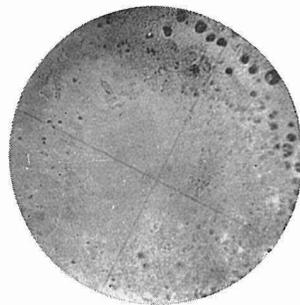
3

548°C



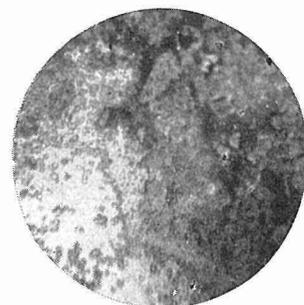
7

室温迄冷却



4

648°C

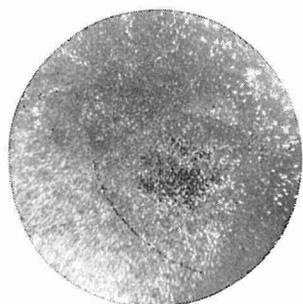


8

100°C の水で
10 分間溶出
後乾燥

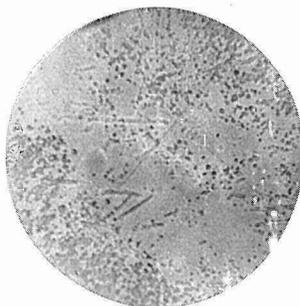
写真 F (高温顕微鏡) ×45

V_2O_5 - K_2SO_4 -石英系



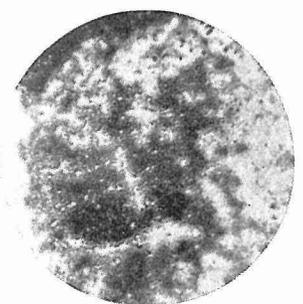
1

456°C



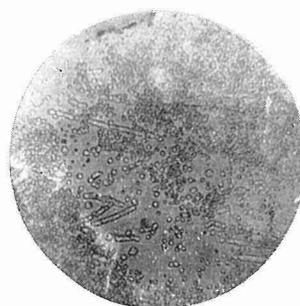
5

598°C で
10 分後



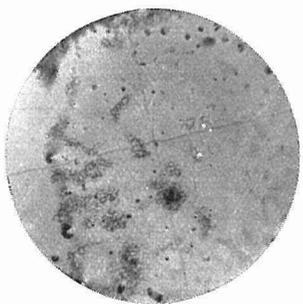
2

520°C



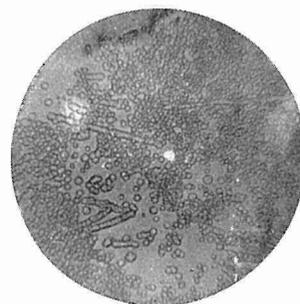
6

598°C で
30 分後



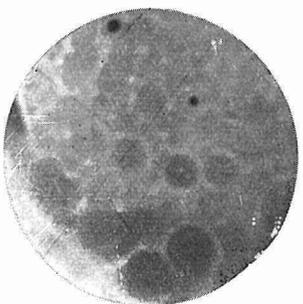
3

536°C



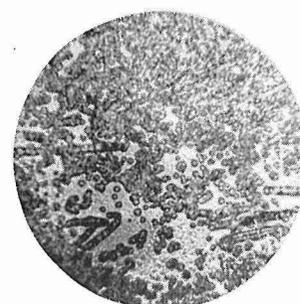
7

室温迄冷
却



4

556°C

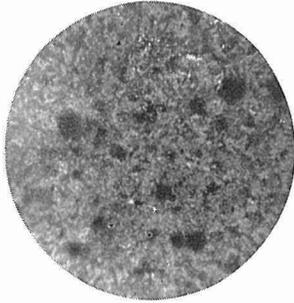


8

100°C の水で
10 分間溶出
後乾燥

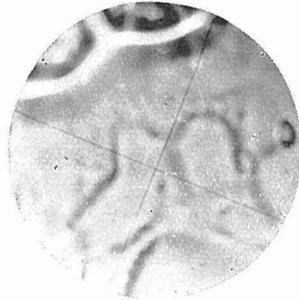
写真 G (高温顕微鏡) ×45

$V_2O_5-K_2SO_4$ -石英(結晶)系



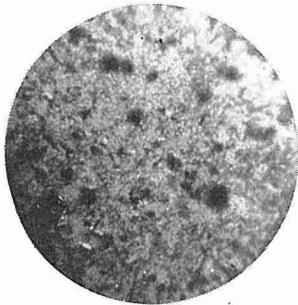
1

室温



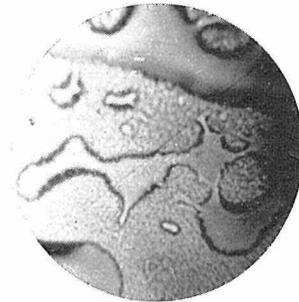
5

645°C



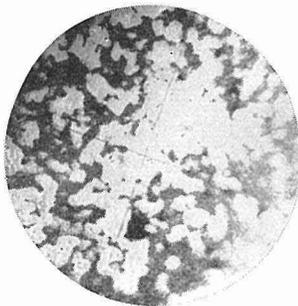
2

470°C



6

700°C
20分後



3

530°C



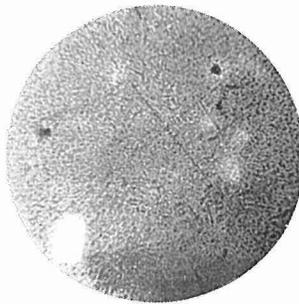
7

室温迄冷却



4

600°C



8

室温迄冷却後
100°Cの水で
10分間溶出
後乾燥

前項 (C) に於けると同様に、熔融石英板上に溶液を 1 滴附着せしめて乾燥後使用した。その観察結果を写真 E₁~8 に示す。

写真 1~2 の周辺の暗黒部分は触媒物質の濃厚に附着した部分である。加熱し始めて 400°C 迄は殆ど変化が認められないが (E₁)、450°C を過ぎると中央の附着物の稀薄な部分からとけ始めるのが認められる (E₂)。500°C を過ぎると全面にわたって熔融が始まり、650°C 付近では殆ど完全に熔融が終る (E₃~4)。この様に全部の熔融が終つた状態を境として、再び石英板上の一部から結晶化が起り始め (E₅)、次第にその結晶が全面にひろがる (E₆)。之を炉内で 100°C 迄冷却すると (E₇) その様子は殆ど変化ないが表面に網目状にひび割が入る。又之を温水で抽出してもその結晶化した部分は溶出しないで殆ど残つている (E₈)。

この様に一度熔融した触媒物質が、再び結晶化を起すと云う事実及びその結晶が温水で 10 分間抽出しても殆ど溶出しないと云う事は注目すべき事である。

(b) V₂O₅-K₂SO₄-SiO₂ 系

前項 (d) と同様の方法で調製した試料である。その観察結果を写真 F₁~F₈ に示す。

均一に附着した触媒物質は 450°C 迄の加熱では殆ど変化がないが (F₁)、500°C を過ぎると熔融が起り始め (F₂~3)、556°C では一面に部厚い熔融状態となり写真の様にヒントが合はなくなる (F₄)。約 600°C 迄上げてもまだそのまゝ熔融状態であるが、その温度で約 10 分間保つていると (F₅) の様に結晶化が始まる。この結晶は 30 分後には (F₆) の様に成長して来るのが認められる。之を炉内で冷却しても、その冷却期間中に更に結晶化が進行した以外に顕著な変化はない (F₇)。又之を温水で溶出させてもその結晶部分は殆ど溶出せずに残つているが、結晶以外の地肌の部分は僅かに溶出して鮫肌状になり、下地石英が軽く侵蝕された事を示している (F₈)。

(c) V₂O₅-K₂SO₄-SiO₂ (結晶) 系

之迄用いて来た石英板は総て熔融石英板であつたが、今度は (b) と同じ溶液を結晶石英板に附着せしめてその変化を観察した。石英板の結晶性は、ニコール検鏡、及び X 線回折によつて確かめた。この場合の結果を G₁~G₇ の写真に示す。

此の場合も矢張り 470°C 迄は殆ど変化ないが (G₁~2) 500°C をこえると熔融を始め (G₃)、600°C では全面が完全に熔融物で覆われる (G₄~5)。こゝ迄は前記 (b) の場合と同様であるが、之から先はこの場合には (F₇~8) の様な形の結晶化を起さず、一面に鮫肌状になつた表面上に熔融物が何時迄も熔融状態のまゝで存在する (G₆)。この熔融物は、石英表面上に広がるよりもむしろ時間の経過と共にその占める面積が縮小して行く傾向にある。この熔融物は室温迄冷却しても全く硝子状のまゝの状態である (G₇)。之を温水で抽出すると硝子状物質は完全に溶出して、あとに均一な鮫肌状の表面を残す (G₈)。

この様に結晶石英を用いた場合は熔融非結晶石英を用いた場合に比して全く様子が異り、附着物は熔融後石英表面を多少侵蝕して鮫肌状にはなるが、表面が熔融石英の時の様に著るしく侵蝕

されたり、又大きな結晶が成長して来たりすることはない。侵蝕に用いられる以外の熔融物が何等結晶化せず熔体のまゝの状態で存在するのは、下地の石英が結晶であるために反応性が極めて低く、融体と石英との反応が極めて遅いためであろう。

観 察 結 果 の 考 察

第 I 報に於て珪酸質担体を用いて調製したヴァナジウム触媒の活性変化に関する測定結果から、珪酸質担体とその上に附着せしめた触媒物質との間の反応がその活性変化に対して多大の影響を与えている事を推論したが、本報で、珪酸質粉末担体の代りに石英板を使用して作ったモデル試料についてその状態の加熱による変化を顕微鏡的に観察することによつて上の推論を支持する幾多の知見を得ることが出来た。

先づ触媒物質中最も担体珪酸質と反応し易いものとして K の化合物と珪酸質との間の反応の様子を観察した結果では、KOH は K_2SO_4 に比し遙かに珪酸質を侵蝕し易い事を確かめた。KOH は 400°C の処理で珪酸質を明かに侵蝕するが、 K_2SO_4 は 600°C に処理してもその珪酸質との反応は前者ほど顕著でない。

この K の化合物単味と珪酸質との反応に比してヴァナジウムが共存する場合は寧ろ珪酸質と触媒物質との反応は促進されることが認められる。これはヴァナジウム自体が鉍化剤としての作用があることによるものであろう。ヴァナジウムが共存する場合でも助触媒 K が KOH の形で添加されている時は、 K_2SO_4 の形で添加されている場合よりも明かに担体珪酸質をより激しく侵蝕する。

この場合顕著な事実は、熱処理を受けた場合上記の様に担体珪酸質と触媒物質との間の反応(珪酸質の侵蝕)が進む一方、担体表面に一樣に分散したヴァナジウムを含む触媒物質が一たん次第に部分的に集合して島を作ろうとする傾向のあることである。この傾向は、一方の珪酸質の侵蝕され易さに多分に影響され、高温処理 (600°C) 或いは KOH を使用した場合の様に侵蝕の早い時は、凝集する暇もなく、ヴァナジウムは最初の分散状態のまゝで表面に固定されて了う。一方低温 (400°C) で K_2SO_4 を使用した時の様に侵蝕の激しくない場合には、島を作る傾向は顕著に現われるが、而してこの場合も長時間加熱すれば、一度集合結晶したヴァジウム化合物が再び反応分散して了う現象が認められる。ヴァナジウムの担体表面上に於けるこの様な集合、再分散の現象は、前報に示した大きな波状的活性変化の一つの原因となり得るかも知れない。

これ等の事実は、触媒製造時に於いて担体珪酸質と触媒物質との間に反応が起ること、及びその反応時に、触媒の焼成温度或いは触媒物質中の K の形態が及ぼす影響等について第 I 報でのべた推論が妥当であつたことを示している。

また高温顕微鏡で観察した結果は、添加した助触媒 K が KOH, K_2SO_4 の何れの形で添加されても、担体珪酸質が非晶質でさえあれば、触媒物質は 500°C 以上で一度熔融した後高温に於

て何時までも融液状態を保つことなく逆に結晶化の現象を起すし、担体珪酸質が結晶質であれば、上の様な結晶化を起しにくく、触媒物質は何時までも融液状態を保つことを示している。結晶石英は非結晶石英に比しその表面の反応性が低いことは当然考えられるので、その上で何時までも融液状態を保っている部分は、殆ど SiO_2 を含まない触媒物質のみの混合融体であり、反応性の高い非晶質石英上の新たに生成した結晶はこれと組成が異り、恐らく SiO_2 を含むものであることが想像される。このことは前者が良く水にとけるのに対し、後者は殆ど水にとけないことから云えることである。清浦氏⁷⁾は実用触媒で長時間使用したものの検鏡を常温で行い、著者等が写真 B 及び F で示したと同様と想像される散点或いは柱状の結晶が存在することを認め、これが触媒を作業温度から冷却する時に生じた硫酸カリであり且つ温水で溶出すると述べているが、著者等は高温に於てこの種の結晶の成長を認め且つこれが写真 B の場合は熱水にとけるが写真 F の場合はとけないことを知った。

担体珪酸質の反応性の低い場合、前報に於て示した様に、触媒活性が著しく低くまた使用中に更に活性低下して行く傾向にあることは、担体上で珪酸質との反応が或程度起らないと、触媒物質がこの様に凝集して分散度が悪くなって行く傾向があるためであろう。而し一方に於て余り極端に担体珪酸質との反応が進みすぎる様な場合にはまた活性の低下が著しいのであるから、触媒として望ましい状態は、或程度担体珪酸質と反応して、それによつて担体表面上でのヴァナジウムの分散が良好な状態で保たれ、しかもそれ以上珪酸質担体との反応が進行しないである状態であるといえよう。

ヴァナジウムの溶出性

前記顕微鏡観察及び前報の活性変化に関する測定の結果から、触媒物質と担体珪酸質との間にある程度の反応が起つてることが望ましいことが推論されたが、この適当な限度を定量的に決定することは出来なかつた。而し顕微鏡による観察の結果、担体珪酸質と触媒物質との間の反応によつて、ヴァナジウム化合物の温水による溶出の程度が異なることが定性的に認められるので、次の様なヴァナジウムの溶出性の測定を行つた。

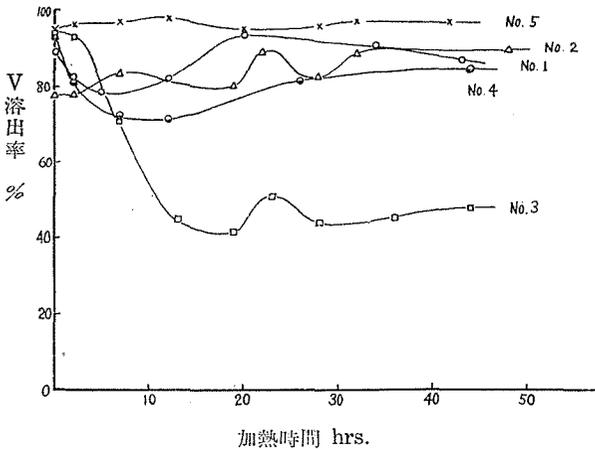
1) 実験方法

100 メッシュ以下の粉末試料 0.1 gr を 50 cc の三角フラスコにとり、蒸溜水 20 cc を加え、その懸濁液の pH を 7 に調和して約 10 分間軽く沸騰せしめた後濾別して溶液中のヴァナジウムの量を分析する。一方試料を同様な操作で 1 N の NaOH 水溶液で担体もとに溶解せしめ、この溶液についてヴァナジウムの全量を分析し、これから溶出割合を決定した。ヴァナジウムの分析は、硫酸酸性溶液中で Diphenylamine を指示薬として硫酸第 1 鉄アムモン溶液を以て滴定する通常の方法によつた。

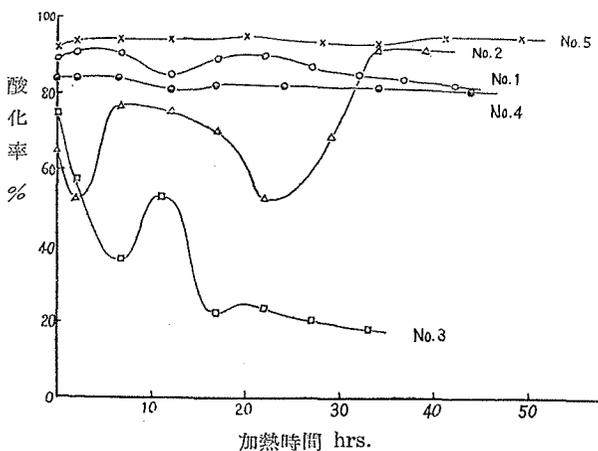
予備実験に於てヴァナジウムの溶出は pH が大になる程増大することを確かめたので、夫々の試料について皆酸或いはアルカリによる中和滴度曲線を求め、この結果に基いて夫々 pH を 7 に調節した後溶出を行つたものである。また pH 7 に於ては約 10 分軽く沸騰せしめれば溶出平衡に達することを確かめた。

第 1 表

試料番号	担 体	K の形態	焼成温度
No. 1	秋田珪藻土	KOH	400°C
No. 2	同上 HCl 処理	KOH	400°C
No. 3	同上 1100° 処理	KOH	400°C
No. 4	ハイフロー	KOH	400°C
No. 5	A 社製国産工業用触媒		



第 1 図 溶出 曲 線



第 2 図 活 性 変 化 曲 線

2) 実験結果と考察

触媒粉末試料を空气中で 600°C に加熱し、一定時間毎にその一部を採取して前記の要領でヴァナジウムの溶出割合を測定した。用いた試料を第 1 表に、得られた結果を第 1 図に示す。またこれ等の触媒を用いて測定した活性変化曲線を第 2 図に示す

第 1 図及び第 2 図に明らかな様に、触媒活性変化曲線とヴァナジウム溶出曲線は極めて良く似た時間的推移を示している。

両曲線は定性的に、活性の高いものは溶出量も高く、活性の時間的変動の激しいものは溶出量も時間的に変動することを示している。

また顕著なことは、試料 No. 2 及び No. 3 は活性変化曲線に於て 10 時間目前後に揃つて一時的な活性増大期を有しているが、この両者はまた抽出率曲線に於ても同様に揃つて 22~23 時間目頃に溶出量の増大期を有している。即ち活性変化曲線ではこの一時的な増大期が溶出曲線より約 10 時間

早く現われる。また No. 1 及び No. 4 が 12 時間目頃に揃つて一時的活性減少期を有するが、

この両者とも矢張り溶出曲線に於て 10 時間目前後に揃つて溶出率の一時的な減少期がある。この場合にはこの一時的減少期は前と逆に僅かながら活性変化曲線の方に遅く現われる。No. 5 に於ても同様に活性変化曲線に現われた一時的減少期が溶出率曲線にも現われている。

活性変化曲線と溶出率変化曲線の間にはこのような密接な関係があるが、前者は反応ガス中で処理されており、後者は空気中で処理されたものであるから、上にのべた様な両曲線の差異は恐らく反応中に生じた SO_3 によるものであろう*。

前記顕微鏡観察の結果、写真 D₄₀₀₋₃~D₄₀₀₋₄ は石英表面に極めて良く分散したヴァナジウムが熱水に良く溶出し、後に侵蝕された石英表面を残すことを示している。また写真 G は、結晶石英上で融体で存在する含ヴァナジウム化合物が熱水によく溶出することを示している。従つて前記の溶出試験で高い溶出率が得られたのはこの様な表面状態にあつたものであろう。而し写真 G₆~G₇ で見られる様に、石英板上の融体は次第に減少して行く傾向にあることと、担体珪酸質の単位表面積当りの触媒物質の量が、粉末担体を使用する実際の触媒の場合はこの写真 G に示したモデル実験の場合に比して遙かに小であることを考えると、長時間の熱処理を実施した前記溶出試験の試料について写真 G に示される様な融体が存在したかどうかは疑問である。

ヴァナジウム溶出試験の際、同時に溶出するシリカの量を定量した結果は、ヴァナジウムの溶出量の多い場合はシリカの溶出量も矢張り多いことを示した。而し両者の比率は一定には得られなかつた。

以上のことから、珪酸質を担体とするヴァナジウム触媒で高活性を示すのは、触媒物質と担体珪酸質が或程度反応している状態で、その際のヴァナジウム化合物は極めて水にとけ易いものであると云うことが出来よう。

結 言

- 1) 石英板に触媒物質を蒸発乾燥して附着せしめ、これを触媒のモデルとしてこの加熱による状態変化を顕微鏡によつて観察した。
- 2) 担体石英板と触媒物質とが明かに反応する事実を確認し、これに対する K の形態、熱処理温度、時間等の各種要素の影響を明かにした。
- 3) 担体石英板が完全な結晶質でその反応性が低い場合にのみ、触媒物質は高温で融液状態を保つが、それ以外の場合は下地担体と反応して新たに固相を生成することを認めた。
- 4) 担体上でヴァナジウム化合物は一般に凝集する傾向があること、及び担体と触媒物質の反応が起ればこの傾向は妨げられ、ヴァナジウム化合物が均一に担体表面上に分散された状態で保たれることを認めた。

* 前報の考察参照。

- 5) これ等の顕微鏡観察結果が前報の推論を良く立証することを示した.
- 6) 空气中で 600°C に加熱した場合のヴァナウムの溶出率測定を数種の触媒について行い、これ等の溶出曲線が、夫々の触媒の活性変化曲線と極めて類似の傾向のあることを示した.
- 7) 触媒活性の高いヴァナジウム化合物は或程度珪酸質担体と反応したものであり、而もこれは極めて水にとけ易いものであることを示した.

(昭和 29 年 4 月 日化第 7 年会で一部講演)

引用文献

- 1) 清浦: 硫酸, 2, 287 (1949).