HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	接触硫酸製造用ヴァナジゥム触媒の性能向上に関する研究. 第III報 : 珪酸質担体と触媒物質との相互作用について. 其の二
Author(s)	岡本, 剛; 小林, 晴夫; 茅原, 勇三 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 105-118
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40613
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_105-118.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

接触硫酸製造用ヴァナジゥム触媒の性能向上に関する研究 (第III報)

珪酸質担体と触媒物質との相互作用について (其の二)

岡本　剛　小林晴夫
茅原勇三　蜂谷　実

(昭和32年9月30日 受理)

On the Vanadium Oxide Catalysts for Sulfuric Acid Manufacture III.

Reaction between Catalytic Substances and Silicate Carriers

Go Okamoto, Haruo Kobayashi
Yuzo Chihara, Minoru Hachiya

Abstract

Reaction between catalytic substances and silicate carriers has been investigated with the help of X-ray analysis. The results show that the catalytic substances including potassium salts and vanadium salts have marked effect on crystallization temperature of silicate carriers. When the catalytic substances are alkaline the effect is stronger than when they are neutral or acidic. Thes results explain the degradation of catalytic activity when catalyst is prepared in alkaline state and will suggest that the preparation in acidic state is better.

緒　言

硫酸製造用ヴァナジウム触媒はアルカリ金属塩特にカリウム塩を助触媒とし，珪藻土及びシリカゲルの如き珪酸質を担体とする方法が一般に用いられているが，しかし触媒の性能（活性及び寿命）は之等担体とする物質の物理化学的性状によつて大いに影響され，その撰択と処理法は媒触製造の際の大きな問題であり，媒触調整条件と並んで実用触媒製造に於ける重要な課題である。その為，珪藻土類やその他の種々の珪酸質について物理化学的性質例えば，化学的成分，密度，表面積，気孔量，結晶化度，電子顕微鏡的微細構造が調べられ，これと触媒活性との関係から，担体とすべき物質の備えるべき条件及び触媒の調製処理法が研究されているが，未だ明確な結論が得られず，現実的には，特定の珪藻土或いは珪酸質について個々別々に調製条件が求められている現状である。

一方接触反応を行つている触媒物質の形態及び性状についても若干の研究がなされている

が，この場合の担体珪酸質のもつ役割についても，単に高い接触表面を維持する丈のものなのか，或いはそれ以外に活性物質の形成に直接関与するものなのかは未だ明らかでない。

ヴァナジウム触媒の一般的な製法は，アルカリヴァナデート（特にカリウムヴァナデート）を珪酸質担体の滲透させ，之を成型乾燥後高温度で焼成し，更に反応ガス中で活性化する方法が取られる。この場合，触媒物質たるカリウム塩，ヴァナジウム塩と珪酸質との間に何らかの相互作用をもつ事が考えられる。前報[1]に於いて，粉末状珪酸質の代りに結晶或いは非晶質の石英板を使用し，その上に触媒を製造する時に使用するヴァナジウム塩，カリウム塩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を用いて観察し，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。

本報に於いては，担体に通常触媒製造に使用される珪藻土，シリカゲル及び珪石粉末等の珪酸質粉末を用いて，触媒物質と之等担体珪酸質との相互作用をX線によつて研究し，触媒焼成過程及び活性化過程に於ける現象を熱処理の面から検討した。

実 験 方 法

試料の調製は標準触媒組成を SiO_2 10, V_2O 1, K/V＝2～3 とし，之を考慮に入れて次の様にして行つた。

1. 珪酸質単独の場合

使用する種々の珪酸質粉末を塩酸で数回煮沸した後，良く蒸留水で洗滌し，100°C で1昼夜乾燥する。乾燥粉末はデシケーター中に保存する。

2. 珪酸質—V_2O_5 の場合

珪酸質 10 に対し V_2O_5 1 の割で NH_4VO_3 を水滲し，後 100°C で1昼夜乾燥する。

3. アルカリ性塩の場合

a) K_2O–SiO_2： 珪酸質 10 に対し KOH 1.7 の割で水滲，風乾後 100°C で乾燥する。

b) K_2O–V_2O_5–SiO_2： NH_4VO_3 水溶液に KOH を K/V＝2.7 となるように加え，加熱してアムモニアを追出す。冷却後，所定量の珪酸質を加えて捏り，風乾後更に 100°C で乾燥する。

4. 中性塩の場合

a) K_2SO_4–SiO_2： 珪酸質 10 に対し K_2SO_4 2.6 を水滲し，風乾後 100°C で乾燥する。

b) K_2SO_4–V_2O_5–SiO_2： NH_4VO_3 の水溶液に K/V＝2.7 となるように K_2SO_4 を添加し，加熱しながら所要量の珪酸質を加える。同じく風乾後 100°C で乾燥する。

5. 酸性塩の場合

a) $KHSO_4$–SiO_2： 珪酸質 10 に対し $KHSO_4$ 4 の割で水滲し，風乾後 100°C で乾燥する。

b) $K_2S_2O_7$–SiO_2： 珪酸質 10 に対し $K_2S_2O_7$ 粉末をよく機械的に混合する。

1) 岡本・小林・高橋 北大工学部研究報告. No. 12, 139 (1955).

c) $KHSO_4$–V_2O_5–SiO_2：　V_2O_5 1 g に対し $KHSO_4$ 4.04 g の割でよく機械的に混合する。之を磁製坩堝で 400°C に加熱すれば反応して黒褐色の溶融体を生ずる。之を冷却後粉砕して所要量の珪酸質と混合し，少量の水と共によく混和する。生じた帯緑色の物質を風乾後 100°C で乾燥する。

6.　NH_4VO_3 及び V_2O_5

市販 NH_4VO_3 を純 NH_4Cl を用いて数回再結晶させ，之を空気中で 500°C に焼成して V_2O_5 の橙赤色の粉末を得る。

以上の各種の乾燥物を 2～3 g 磁製坩堝にとり，電気炉で所要温度で所定時間焼成する。通常加熱時間は 1 時間とし温度は 400～1200°C を用いた。焼成後空気中で冷却し，固化したものは軽く乳鉢で粉末にしてから X 線試料及び表面積測定試料とした。

X 線廻折は Debye-Scherer の粉末法により，Cu の K_2 を用い，Ni のフィルターを使用して撮影した。電圧 30～50 KV，管球電流 15 mA で所要時間は約 30 分であつた。

実 験 結 果

1) 未処理の珪酸質及びヴァナジウム塩，カリウム塩単味の場合

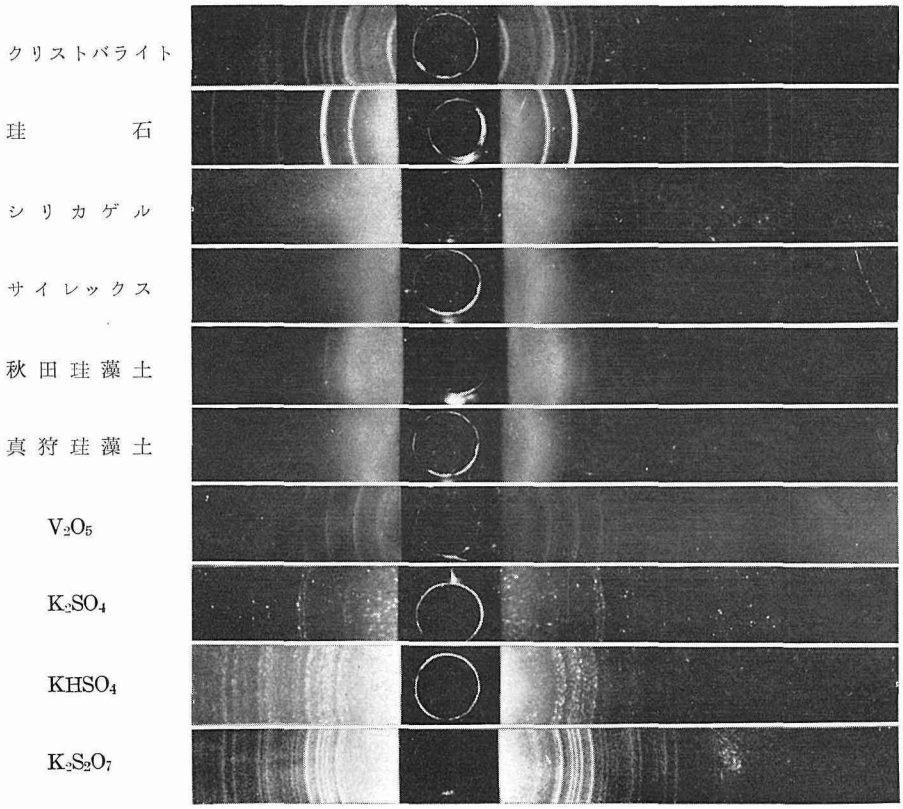
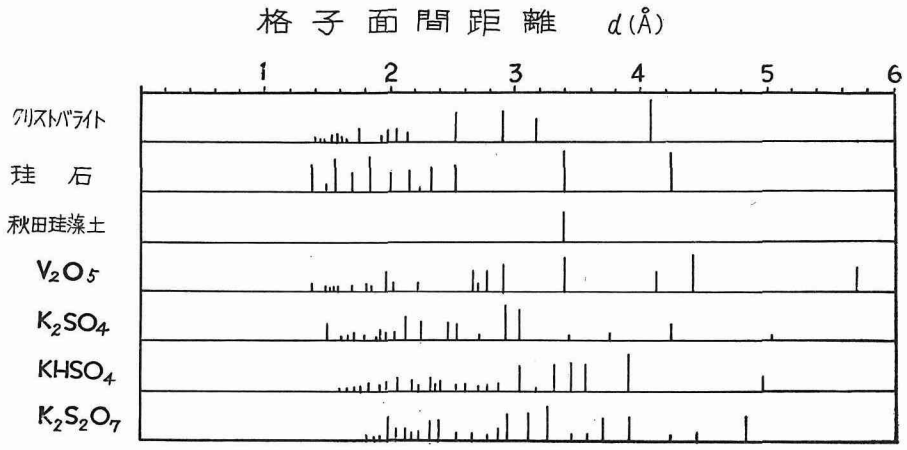


写真 1

本研究に使用した各種珪酸質，ヴァナジウム塩，カリウム塩について夫々単独の場合のX線廻折像を先ず求めた。之を写真1に示す。之等の内，明らかに結晶の廻折像を与えるクリストバライト，珪石，V_2O_5, K_2SO_4, $KHSO_4$, $K_2S_2O_7$は従来発表されている廻折像と良く一致した。



図表 1

2) 市販シリカゲルの結晶化と触媒物質の作用

a. SiO_2ゲル単味の結晶化

SiO_2ゲルを単独で各種温度で1時間加熱すると1000°Cにいたつて始めて暈輪模様の集合が見られるが，更に温度を上げて1200°Cにすると始めてクリストバライト結晶の廻折線が現われる。従つてこの条件下で結晶化は1200°Cから起るものと判定される。(写真 2–a)

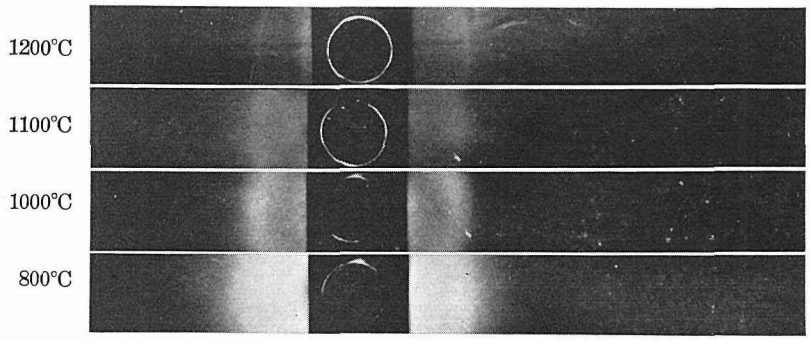


写真 2–a

b. SiO_2ゲル–KOH

SiO_2ゲルにKOHを添加した系では，前者より500°Cも低い700°Cでα–クリストバライト化するのが認められる。800°C以上になるとガラス化するのが肉眼的に観察される。(写真 2–b)

c. SiO_2–$KHSO_4$ (K_2SO_4)

$KHSO_4$として添加しても，高温では$K_2S_2O_7$を経て熱分解によつてK_2SO_4となつている。

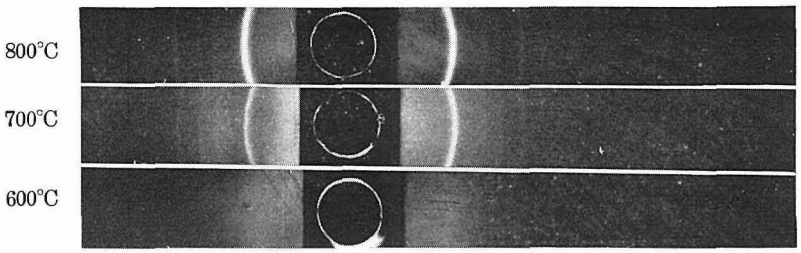


写真 2-b

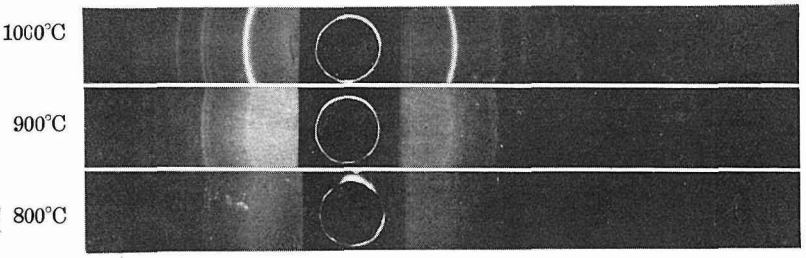


写真 2-c

この廻折像は800°Cから表われる。SiO_2母体は900°C以上でαクリストバライト化を始める。(写真 2-c)

d. SiO_2ゲル–V_2O_5

測定した900°C迄は暈輪模様の集合が見られる程度で明瞭な廻折像を示さないが，その集合状態から大体1000～1100°Cでクリストバライト化するものと考えられる。この際V_2O_5の廻折像は認められないのは加熱処理した温度がV_2O_5の融点（675°C）以上であるので融体がSiO_2に溶着した儘固化し結晶化してないためであろう。（写真 2-d）

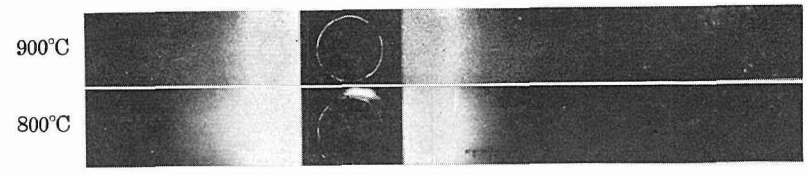


写真 2-d

e. SiO_2ゲル–KOH–V_2O_5

この場合は一度600°Cでαコルツ化し更に700°Cでαクリストバライト化する。950°Cでは廻折線の中心部への集中が見られる。（写真 2-e）

f. SiO_2ゲル–K_2SO_4–V_2O_5

700°Cの廻折線はK_2SO_4の線である。800°Cで略完全にクリストバライトの廻折線を示すので700～800°Cで結晶化が起つたものと考えられる。（写真 2-f）

g. SiO_2ゲル–$KHSO_4$–V_2O_5

600°Cの廻折線はK_2SO_4の様であるが判定は困難である。前者の場合と同様に800°Cでク

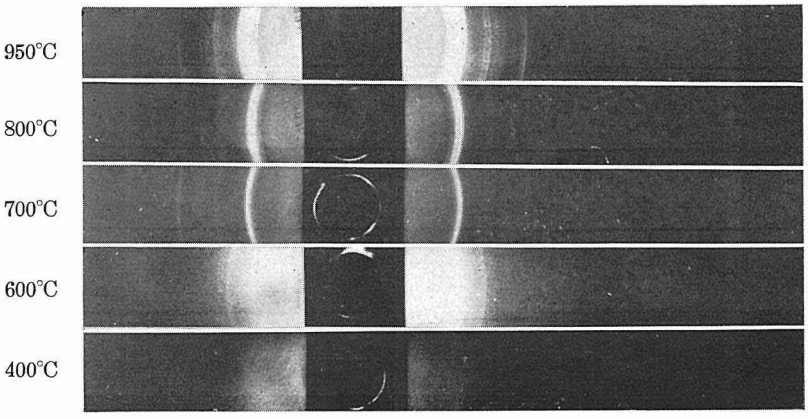


写真 2-e

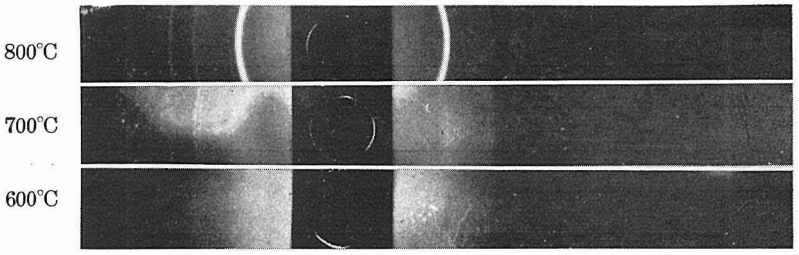


写真 2-f

リストバライトの廻折線が明瞭に現われるので，結晶化は700～800°Cで始まると思われる。この様に触媒物質たるヴァナジウム塩及びカリウム塩を夫々単独に添加した場合よりも両者の混合物を添加した場合の方がSiO_2ゲルの結晶化開始温度が低くなる。(写真 2-g)

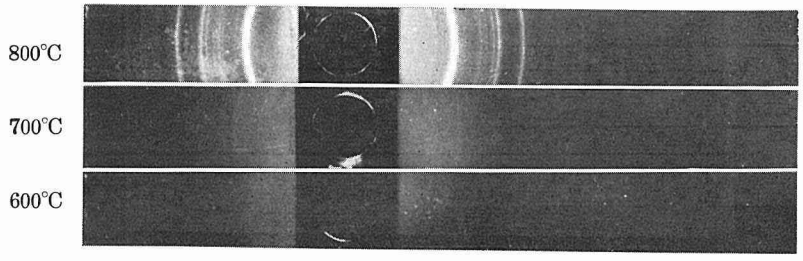


写真 2-g

3) Silex* の結晶化と触媒物質の作用

a. Silex 単味の場合

Silex の場合 800°C 附近より暈輪模様の集合が見られ，900°C で略クリストバライト化するのが認められる。之は純粋のシリカゲルの場合より 300°C 程度も低い。之は製法の差異，製造後の残存アルカリ等に原因するものと思われる。(写真 3-a)

---

* 宇部曹達 KK 製シリカゲル.

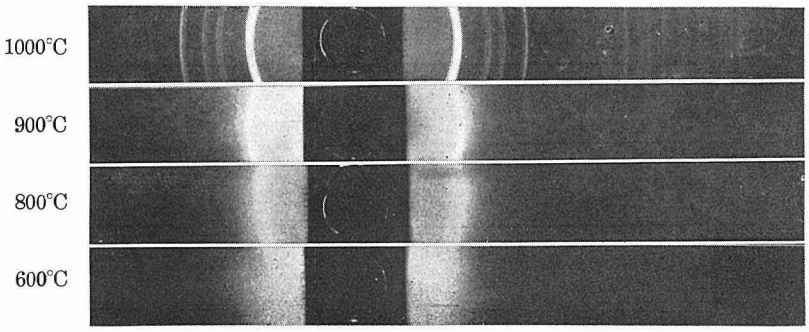


写真 3-a

b. Silex-KOH

700°C 以上でクリストバライト化するのが認められる。高温になるに従い現われる廻折線の幅が広がるのは表面にガラス化が進行するためであろう。(写真 3-b)

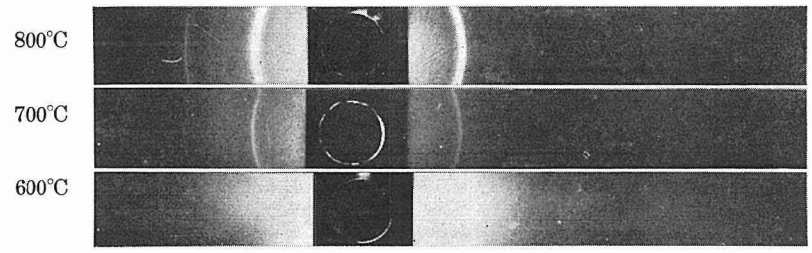


写真 3-b

c. Silex-$KHSO_4$ (K_2SO_4)

800°C で略クリストバライトの線が認められる。(写真 3-c)

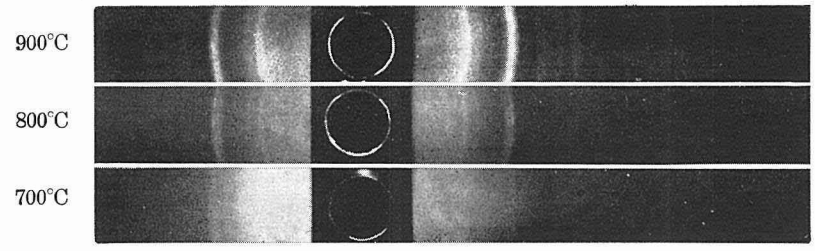


写真 3-c

d. Silex-V_2O_5

8000°C で略完全にクリストバライト化する事から結晶化開始温度は 700～800°C と見られる。Silex 単味の場合より 100°C 低い。V_2O_5 は認められない。(写真 3-d)

e. Silex-KOH-V_2O_5

この場合は 600°C 附近からクリストバライト化しているのが認められる。又 800°C になるとガラス化しているのが肉眼的に観察される。(写真 3-e)

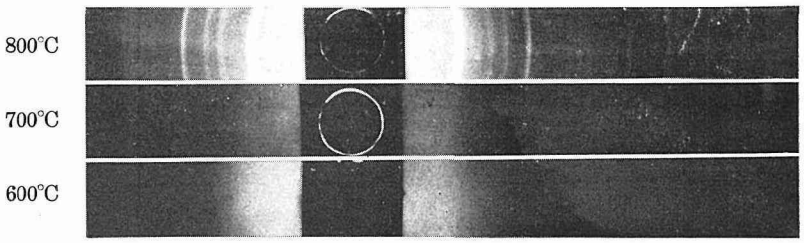


写真 3-d

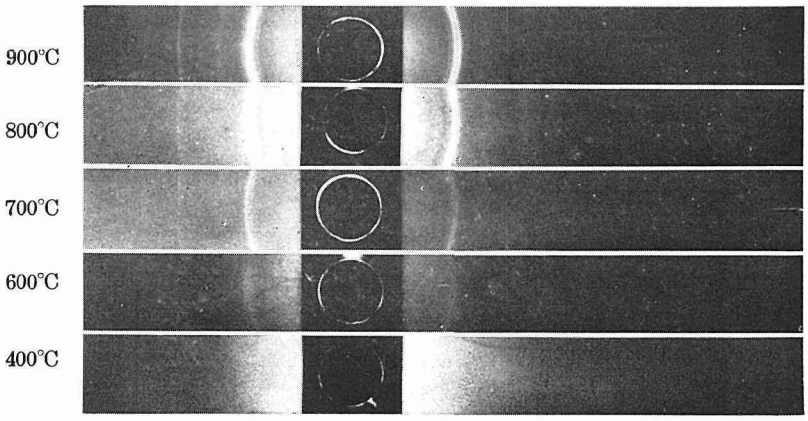


写真 3-e

f. Silex–K_2SO_4–V_2O_5

600°C の線は K_2SO_4 の廻折線である。700°C でこの他にクリストバライトの線が現われ，800°C で略完全にクリストバライト化している。(写真 3-f)

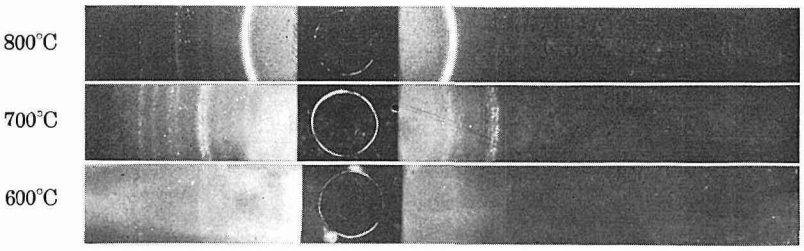


写真 3-f

g. Silex–$KHSO_4$–V_2O_5

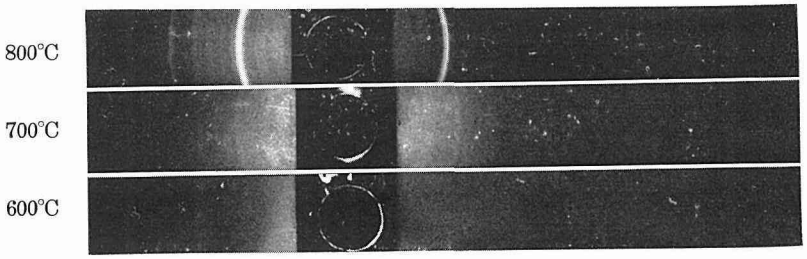


写真 3-g

700°C ではクリストバライト化は明瞭でないが 800°C で略完全な廻折線を与えるので結晶化は 700～800°C でおこり始めると推定される。(写真 3-g)

4) 珪石粉末に対する触媒物質の作用

a. 珪石単味の熱処理

珪石は Quartz 型の結晶構造を有するので熱処理の効果は余り期待出来ないが，触媒物質を添加した場合に対する標準として一応測定した。この場合 800°C 迄の熱処理ではその結晶型に何等の変化を認めない。しかし廻折線の幅が広がつているのは 偏心でないとすれば表面の乱れによるものであろう。(写真 4-a)

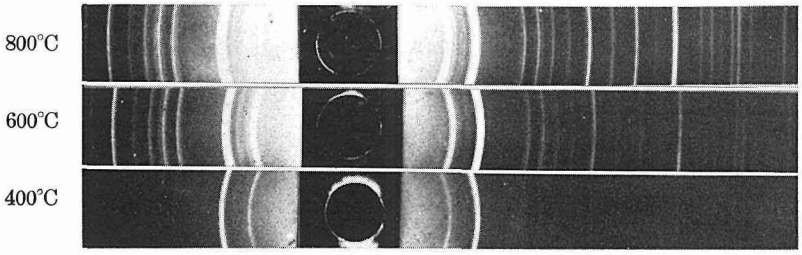


写真 4-a

b. 珪石-KOH-V_2O_5

アルカリ型の触媒物質によつても 800°C 迄は Quartz の主構造は変らない。しかし 800°C でクリストバライトの線が認められるので，表面は触媒物質の作用を受けていることが認められ，焼成物の外観も多少ガラス化している。(写真 4-b)

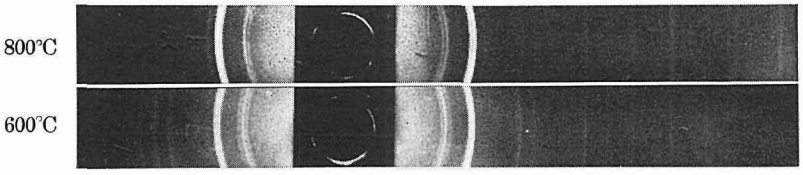


写真 4-b

c. 珪石-K_2SO_4-V_2O_5

600～800°C で珪石の結晶による線の他に表われている廻折線は K_2SO_4 の廻折線である。Quartz の主構造には変化がない。(写真 4-c)

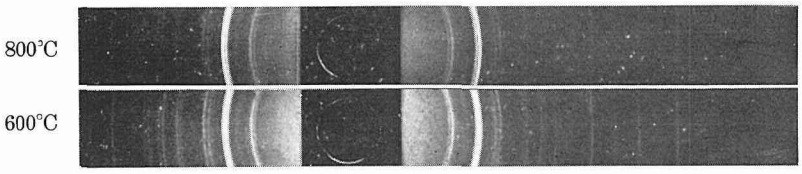


写真 4-c

d. 珪石-$KHSO_4$-V_2O_5

この場合も 600°C 以上が K_2SO_4 の廻折線が表われているが，800°C 迄で Quartz の主構造に変化はない。(写真 4-d)

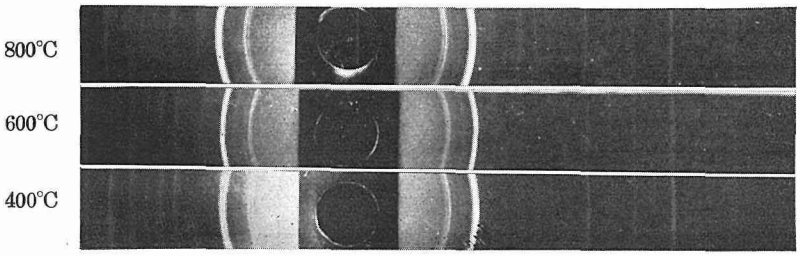


写真 4-d

5) 秋田産珪藻土の結晶化と触媒物質の作用

a. 秋田産珪藻土単独の場合

秋田産珪藻土は初めから α Quartz の微晶を含むことが示されるが，この様な例は Anderson 等によつて報ぜられている。一度非晶質となり 1100°C でクリストバライト化する。(写真 5-a)

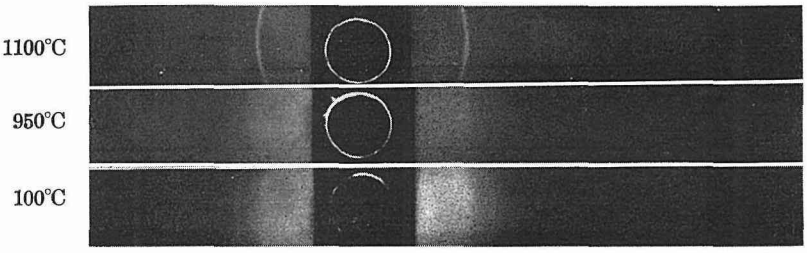


写真 5-a

b. $KOH-V_2O_5$-珪藻土

400°C で内部の廻折線は Quartz でなくクリストバライトと一致した。800°C ではクリストバライトのみとなりこれより高温の焼成物はガラス化しているのがわかる。(写真 5-b)

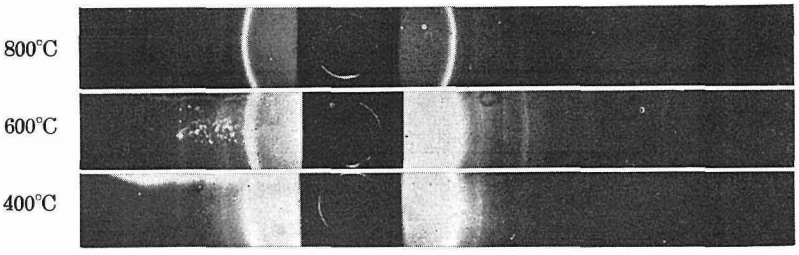


写真 5-b

c. $K_2SO_4-V_2O_5$-秋田産珪藻土

400～600～800°C と K_2SO_4 の廻折線が認められる 800°C で略完全にクリストバライト化している事から 700～800°C 間で結晶化が起つている。(写真 5-c)

d. $KHSO_4-V_2O_5$-秋田産珪藻土

600°C の廻折線は K_2SO_4 であるが同時にクリストバライト化しているのが認められる。800°C のクリストバライト化は前者よりも弱い。(写真 5-d)

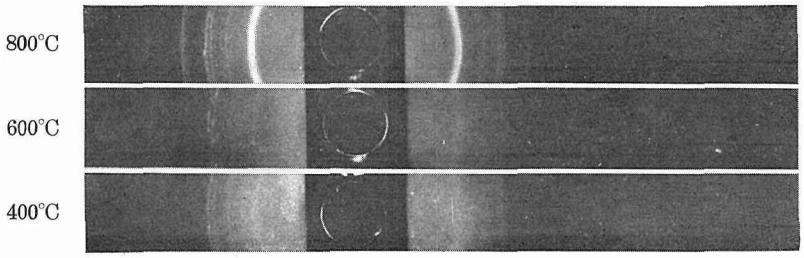


写真 5-c

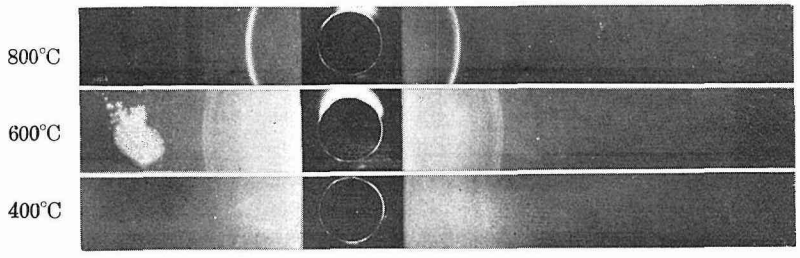


写真 5-d

6) 真狩産珪藻土の結晶化と触媒物質の作用

a. 真狩産珪藻土単独の場合

真狩産珪藻土は 1100～1200°C で結晶化するのが認められる。これは精製によつて純粋の珪酸質非晶質 (シリカグル) に近いものとなつた為であろう。(写真 6-a)

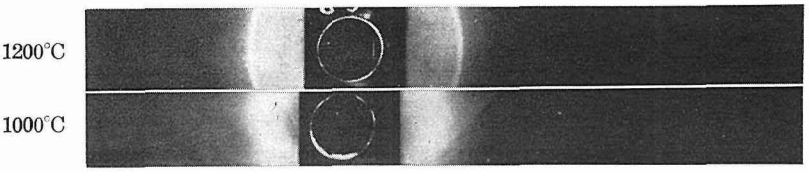


写真 6-a

b. $KOH-V_2O_5$-真狩産珪藻土

700°C でクリストバライトの廻折線が認められる 800°C の廻折線がぼやけて来るのは一部ガラス化によるものであろう。(写真 6-b)

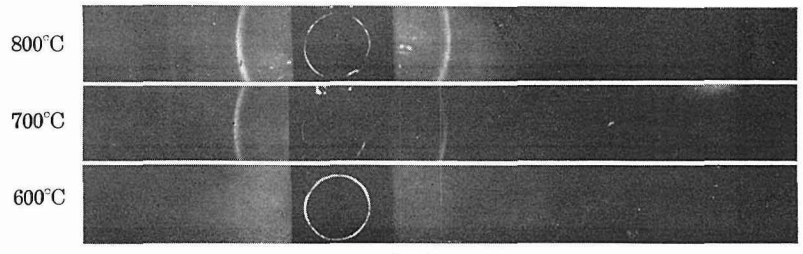


写真 6-b

c. $K_2SO_4-V_2O_5$-真狩産珪藻土

700°C の廻折線は K_2SO_4 である。800°C でクリストバライト化するが 900°C の廻折線のぼ

X 線 廻 折 像 整 理 表

	100°C	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200°C
市販シリカゲル	dif									crist
+KOH					crist	G→				
+$KHSO_4$						K	crist→			
+V_2O_5									crist→	
+KOH, V_2O_5				quartz	crist	G→				
+K_2SO_4, V_2O_5				K		crist→				
+$KHSO_5$, V_2O_5				K		crist→				
サイレックス	dif						crist→			
+KOH					crist		G			
+$KHSO_4$					K	crist→				
+V_2O_5						crist→				
+KOH, V_2O_5				crist		G→				
+K_2SO_4, V_2O_5				K		crist→				
+$KHSO_4$, V_2O_5				K		crist→				
珪石粉末	quartz				変化ナシ←					
+KOH, V_2O_5					crist→(一部分)					
+K_2SO_4, V_2O_5				変化ナシ←						
+$KHSO_4$, V_2O_5				変化ナシ←						
秋田産珪藻土	quartz(弱)						dif		crist→	
+KOH, V_2O_5		quartz crist→				crist→				
+K_2SO_4, V_2O_5		K		dif		crist→				
+$KHSO_4$, V_2O_5				K		crist→				
真狩産珪藻土註	dif									crist→
+KOH, V_2O_5					crist→					
+K_2SO_4, V_2O_5						crist→				
+$KHSO_4$, V_2O_5						crist→				

[註]　crist：クリストバライト　　dif：diffuse　　G：ガラス化
　　quartz：コルツ　　K：K_2SO_4

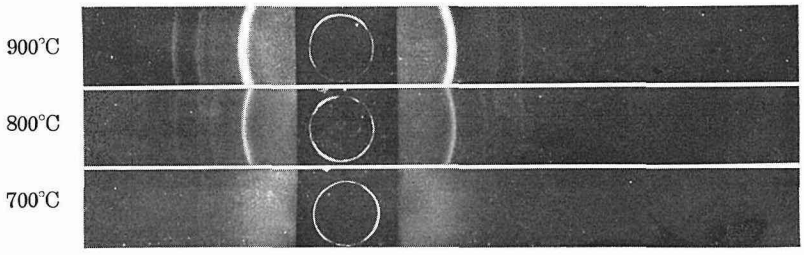


写真 6-c

やけの中の広がりは表面での SiO_2 との反応によるものであろう。(写真 6-c)

d.　$KHSO_4$-V_2O_5-真狩産珪藻土

600°C の廻折線は K_2SO_4 によるものである。この場合 800°C でクリストバライト化した。(写真 6-d)

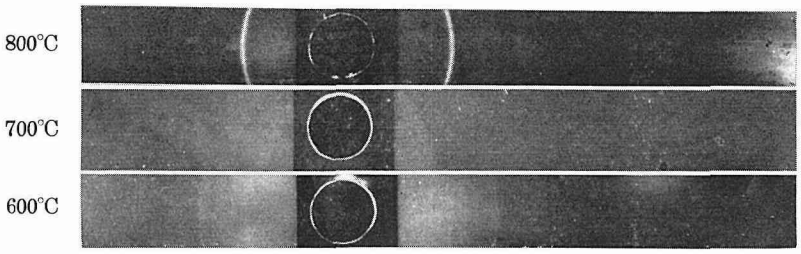


写真 6-d

総括的考察

今迄の実験結果をまとめて列記すれば

X線廻折実験及び焼成物の外観

1. 非晶質珪酸は種類により結晶化開始温度が異なるが，高温（シリカゲル 1200°C，サイレックス 900°C 秋田珪藻土 1100°C 真狩珪藻土 1200°C）で結晶化し夫々 α クリストバライト微晶となる。

2. シリカゲルについて調べた結果では，K_2O, K_2SO_4, V_2O_5 は夫々鉱化作用を持ち，KOH の鉱化作用はこの中で一番強く結晶化開始温度を 500°C 近く低下させる。K_2SO_4 は 300°C 位で V_2O_5 は一番鉱化能が弱く 100～200°C 程度と見られる。しかし K_2O の場合明らかに 800～900°C 以上で焼成物の外見からもガラス化が認められる。

3. サイレックスの場合も同様に KOH＞K_2SO_4, V_2O_5 の順に鉱化作用が認められるがサイレックス自体が結晶化し易いので K_2SO_4, 及び V_2O_5 による結晶化は前者より更に低い温度で起る。

4. 3種の触媒物質の混合物は夫々の単味の場合より大きな鉱化能を持ち非晶質珪酸の結晶化を促進させる。

5. カリウムヴァナデートを添加した場合は結晶化開始温度が低く，又シリカゲルに対し特異な作用を呈し 600°C 附近で一度 α Quartz 化させてから更にクリストバライト化する。更に高温では廻折線の収縮が見られる（顕著なガラス化）。

6. 珪石粉では 800°C 迄加熱したが結晶変化が認められなかつた。又3種の触媒物質も 800°C 迄は何等結晶変化を起さなかつたが，カリウムヴァナデート添加の場合のみ 800°C で一部クリストバライトの廻折線が認められた。

これはこの場合珪石表面でカリウムヴァナデートと珪酸質の反応が進んでいることを意味するものと思われる。

7. 珪藻土は秋田産の場合には，始めから一部 Quartz 化しており，之は熱処理によつてクリストバライトに変化する。この際添加された触媒物質の作用は，アルカリヴァナデートと他の2者では異なり，前者は 400°C 附近で Quartz の微晶を消失せしめるが後2者は 600°C 附

近迄 Quartz を残し，且つ同時にクリストバライトに近い廻折線をも与える。真狩産の珪藻土の場合は寧ろシリカゲルに類似している。

表面積に対する熱処理の影響並びにそれに対する触媒物質の効果を測定した結果は，結晶化開始温度附近から急激な表面積の低下が起る事を示した。

以上の事実から，触媒物質は明らかに担体珪酸質を反応し，その結晶化を促進し或いは又その表面積を減少させる事が認められた。この際触媒物質がアルカリ性の場合特にその効果は顕著であり，中性，酸性となるに従つてその効果は微弱となる。この事はアルカリ性で触媒を製造した場合に活性低下を起し易い事をよく説明するものである。