



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; Okamoto, Go; 小林, 晴夫 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



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 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. These 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で焼成し、更に反応が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品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_5 1, $\text{K}/\text{V}=2\sim 3$ 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) $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: 珪酸質 10 に対し KOH 1.7 の割で水滲し、風乾後 100°C で乾燥する。

b) $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$: NH_4VO_3 水溶液に KOH を $\text{K}/\text{V}=2.7$ 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) $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2$: 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) $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$: NH_4VO_3 の水溶液に $\text{K}/\text{V}=2.7$ となるように K_2SO_4 を添加し、加熱しながら所定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) $\text{KHSO}_4-\text{SiO}_2$: 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) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7-\text{SiO}_2$: 珪酸質 10 に対し $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 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) $\text{KHSO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$: 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。之を冷却後粉碎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、之を空气中で 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 $400\sim 1200^\circ\text{C}$ を用いた。焼成後空气中で冷却し、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-Scherrer の粉末法により、Cu の K_α 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

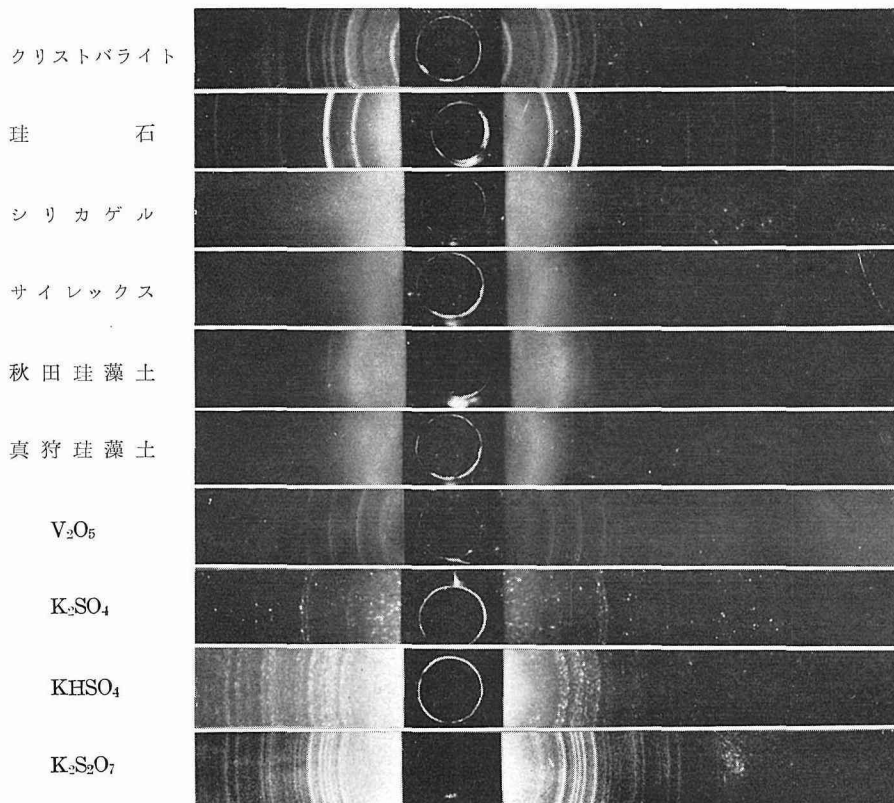
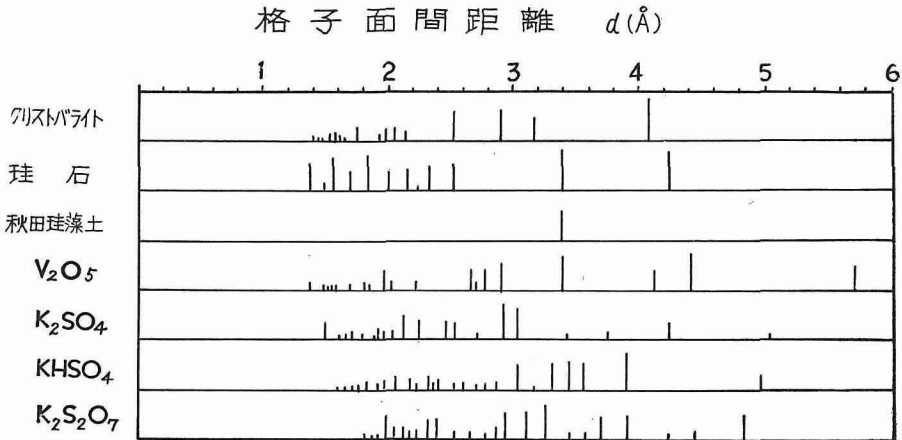


写真 1

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パライト，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パ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)

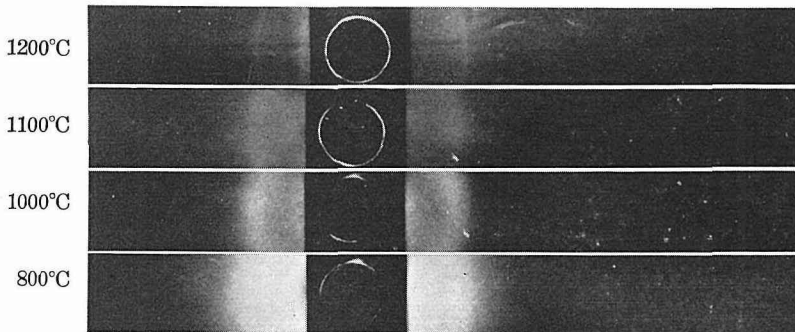


写真 2-a

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 -クリストパ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。

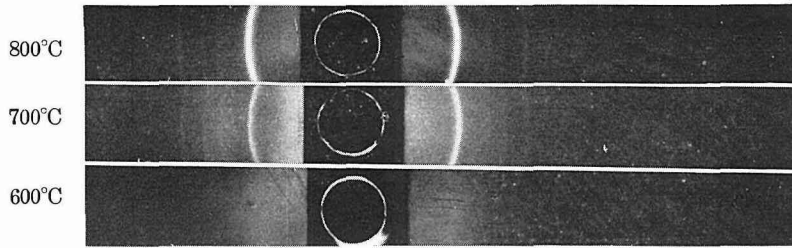


写真 2-b

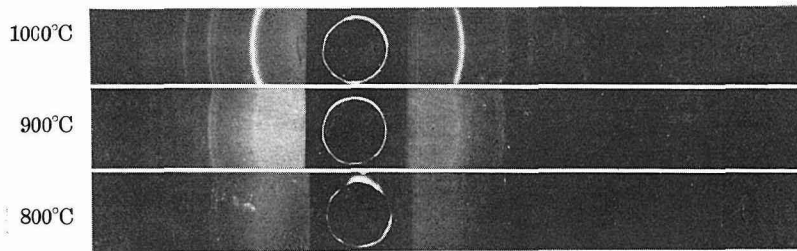


写真 2-c

この廻折像は 800°C から表われる。SiO₂ 母体は 900°C 以上で α クリスタパライト化を始める。
(写真 2-c)

d. SiO₂ ゲル-V₂O₅

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 でクリスタパライト化するものと考えられる。この際 V₂O₅ の廻折像は認められないのは加熱処理した温度が V₂O₅ の融点 (675°C) 以上であるので融体が SiO₂ 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)

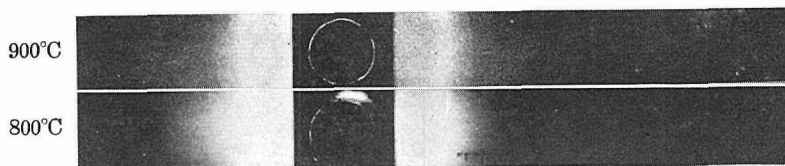


写真 2-d

e. SiO₂ ゲル-KOH-V₂O₅

この場合は一度 600°C で α コルツ化し更に 700°C で α クリスタパライト化する。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. SiO₂ ゲル-K₂SO₄-V₂O₅

700°C の廻折線は K₂SO₄ の線である。800°C で略完全にクリスタパ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. SiO₂ ゲル-KHSO₄-V₂O₅

600°C の廻折線は K₂SO₄ 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

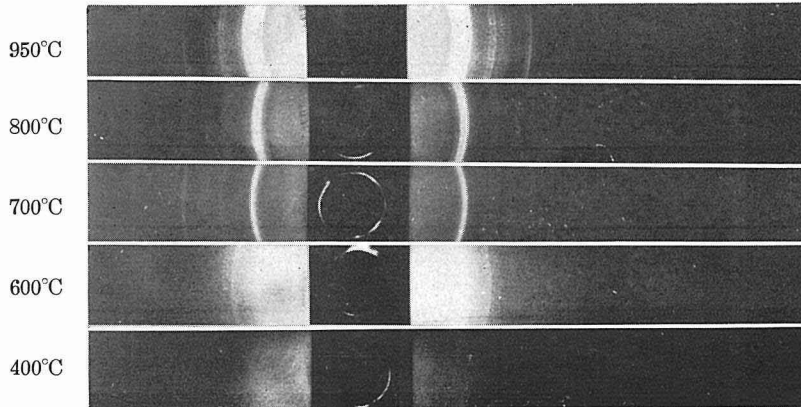


写真 2-e

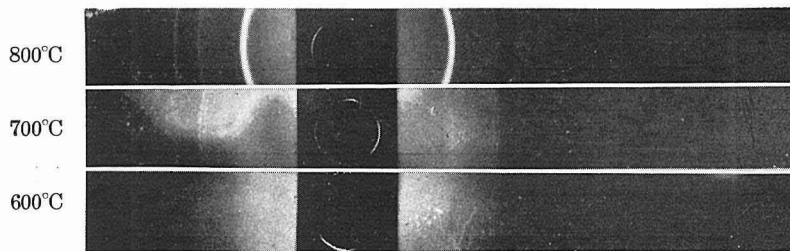


写真 2-f

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SiO₂ゲルの結晶化開始温度が低くなる。(写真 2-g)

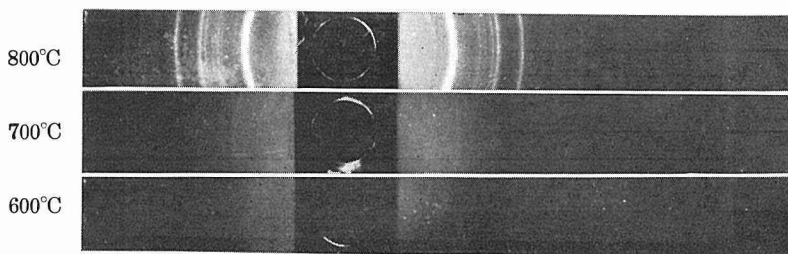


写真 2-g

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。

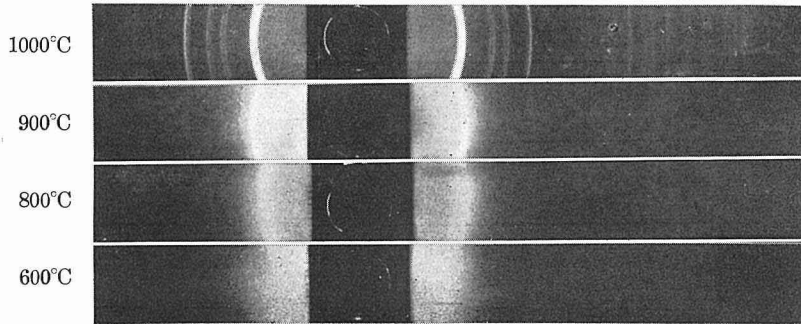


写真 3-a

b. Silix-KOH

700°C以上でクリストパ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)

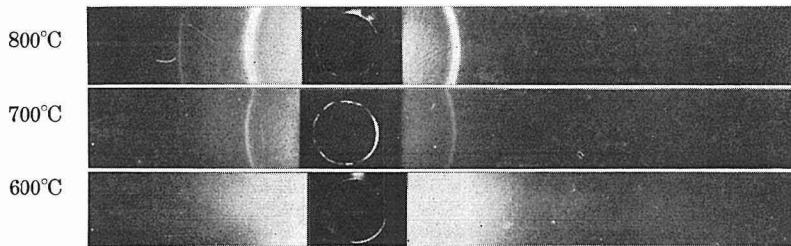


写真 3-b

c. Silix-KHSO₄ (K₂SO₄)

800°Cで略クリストパライトの線が認められる。(写真 3-c)

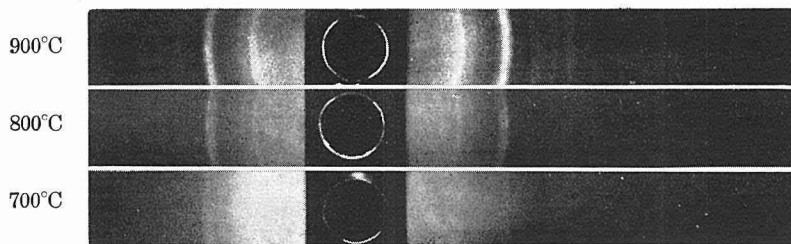


写真 3-c

d. Silix-V₂O₅

8000°Cで略完全にクリストパ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。Silix単味の場合より100°C低い。V₂O₅は認められない。(写真 3-d)

e. Silix-KOH-V₂O₅

この場合は600°C附近からクリストパ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)

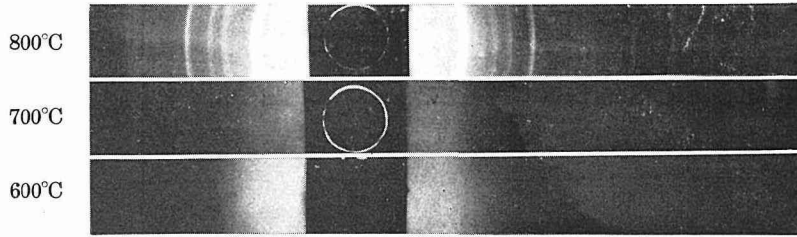


写真 3-d

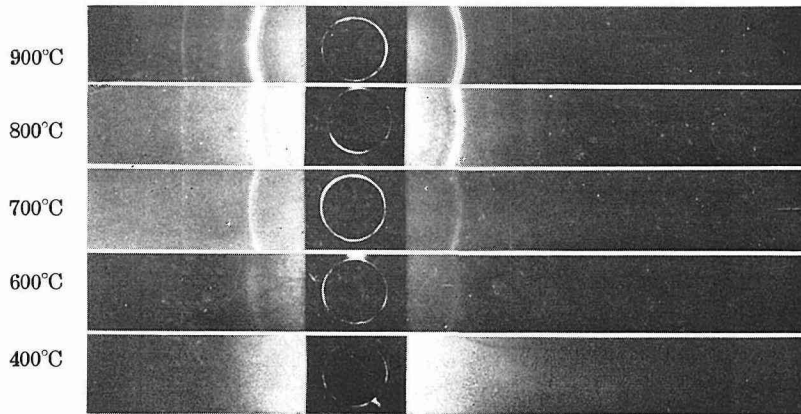


写真 3-e

f. Silix- 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パラノの線が現われ、800°C で略完全にクリストパライト化している。(写真 3-f)

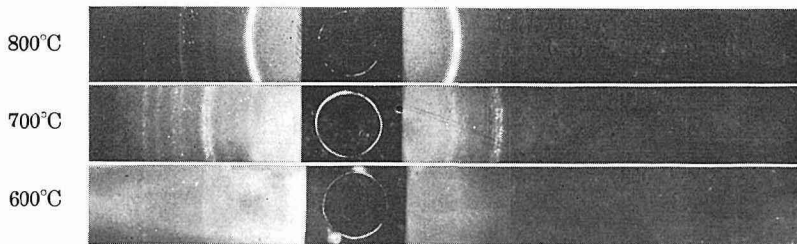


写真 3-f

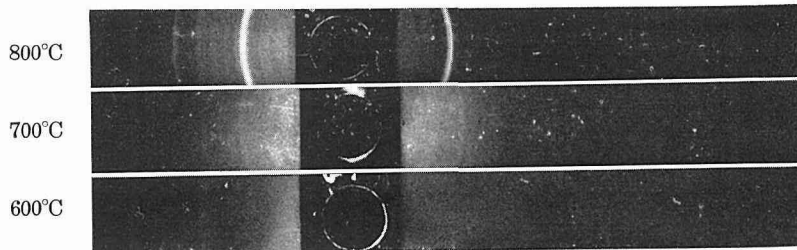
g. Silix- $KHSO_4$ - V_2O_5 

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っているのは 偏心でないとするれば表面の乱れによるものであろう。(写真 4-a)

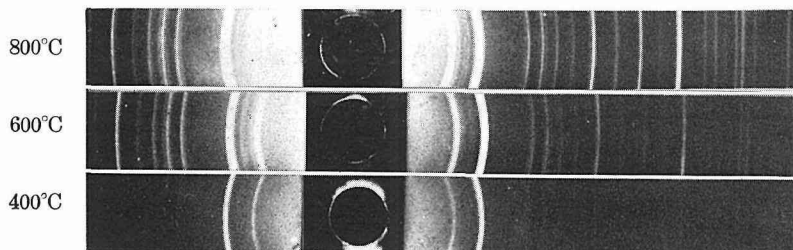


写真 4-a

b. 珪石-KOH-V₂O₅

アルカリ型の触媒物質によつても 800°C 迄は Quartz の主構造は変わらない。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)

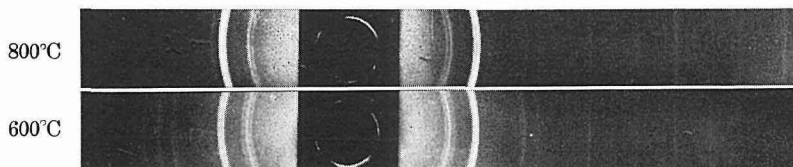


写真 4-b

c. 珪石-K₂SO₄-V₂O₅

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 K₂SO₄ の廻折線である。Quartz の主構造には変化がない。(写真 4-c)

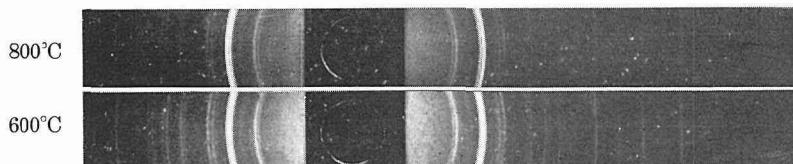


写真 4-c

d. 珪石-KHSO₄-V₂O₅

この場合も 600°C 以上が K₂SO₄ 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)

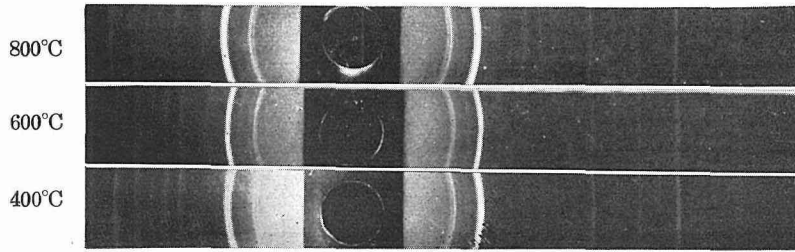


写真 4-d

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 でクリストパライト化する。(写真 5-a)

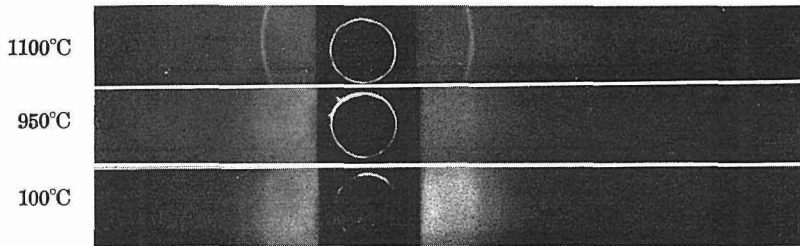


写真 5-a

b. KOH- V_2O_5 -珪藻土

400°C で内部の廻折線は Quartz でなくクリストパライトと一致した。 800°C ではクリストパ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)

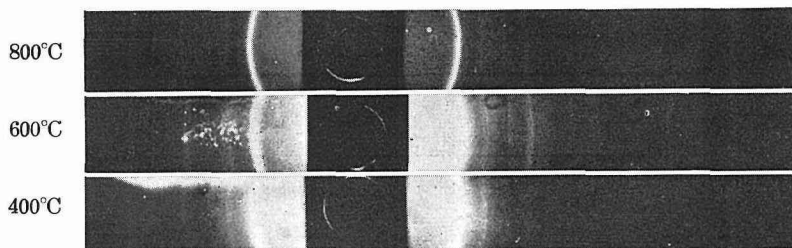


写真 5-b

c. K_2SO_4 - V_2O_5 -秋田産珪藻土

$400\sim 600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 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パライト化している事から $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 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パライト化しているのが認められる。 800°C のクリストパライト化は前者よりも弱い。(写真 5-d)

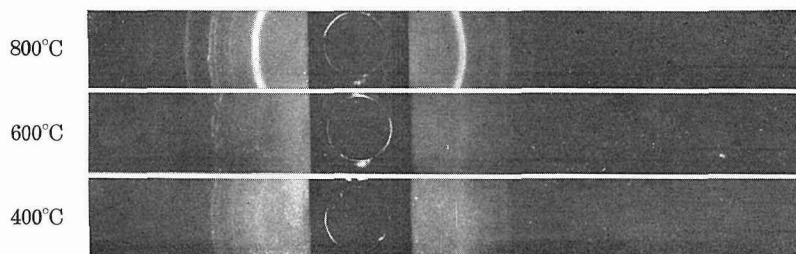


写真 5-c

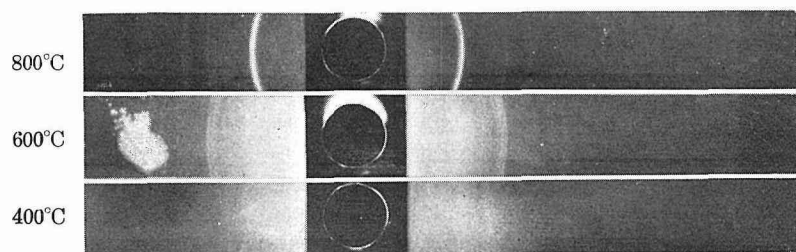


写真 5-d

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粹の珪酸質非晶質 (シリカゲル) に近いものとなつた為であろう。(写真 6-a)

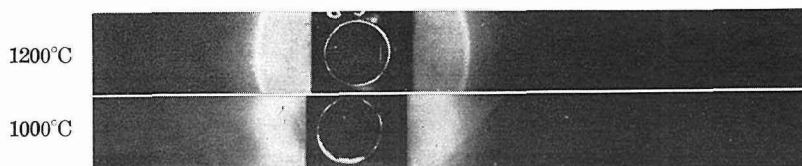


写真 6-a

b. KOH-V₂O₅-真狩産珪藻土

700°C でクリストパ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る。(写真 6-b)

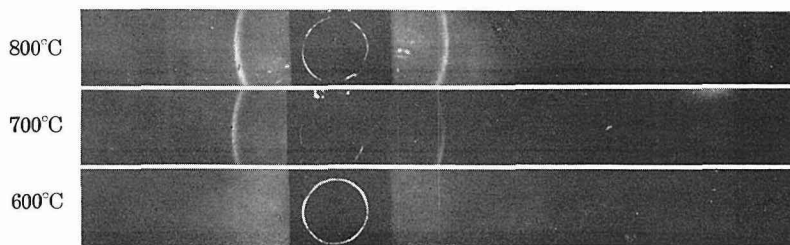


写真 6-b

c. K₂SO₄-V₂O₅-真狩産珪藻土

700°C の廻折線は K₂SO₄ である。800°C でクリストパライト化するが 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 ₂ O ₅									crist→	
+KOH, V ₂ O ₅				quartz	crist	G→				
+K ₂ SO ₄ , V ₂ O ₅				K		crist→				
+KHSO ₄ , V ₂ O ₅				K		crist→				
サイレックス	dif						crist→			
+KOH					crist		G			
+KHSO ₄					K	crist→				
+V ₂ O ₅						crist→				
+KOH, V ₂ O ₅				crist		G→				
+K ₂ SO ₄ , V ₂ O ₅				K		crist→				
+KHSO ₄ , V ₂ O ₅				K		crist→				
珪石粉末	quartz					変化ナシ←				
+KOH, V ₂ O ₅						crist→(一部分)				
+K ₂ SO ₄ , V ₂ O ₅					変化ナシ←					
+KHSO ₄ , V ₂ O ₅					変化ナシ←					
秋田産珪藻土	quartz(弱)						dif		crist→	
+KOH, V ₂ O ₅		quartz crist→				crist→				
+K ₂ SO ₄ , V ₂ O ₅		K		dif		crist→				
+KHSO ₄ , V ₂ O ₅				K		crist→				
真狩産珪藻土註	dif									crist→
+KOH, V ₂ O ₅					crist→					
+K ₂ SO ₄ , V ₂ O ₅						crist→				
+KHSO ₄ , V ₂ O ₅						crist→				

[註] crist: クリストパライト dif: diffuse G: ガラス化
 quartz: コルツ K: K₂SO₄

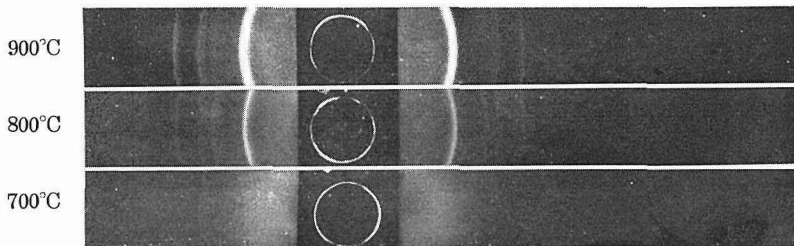


写真 6-c

やけの中の広がりとは表面での SiO₂ との反応によるものであろう。(写真 6-c)

d. KHSO₄-V₂O₅-真狩産珪藻土

600°C の廻折線は K₂SO₄ によるものである。この場合 800°C でクリストパライト化した。(写真 6-d)

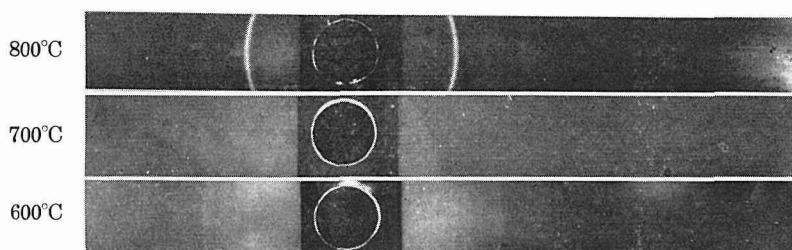


写真 6-d

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 クリストパライト微晶となる。

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 は夫々鉍化作用を持ち、 KOH の鉍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 が一番鉍化能が弱く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 $KOH > K_2SO_4, V_2O_5$ の順に鉍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鉍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パライト化する。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で一部クリストパ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パライトに変化する。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。