

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

硫酸触媒の歴史

大阪府立大学大学院 (元日本触媒) 植島陸男

はじめに

硫酸は工業化学品としては、最も歴史の古い無機化合物のひとつで、国内生産量は現在約 6 百万トンにもものぼる重要な化学品基礎原料である（世界生産量は約 190 百万トン）。硫酸の製造プロセスの中の重要な酸化工程 ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$) の工業化の歴史は古く、硝酸を用いる硝酸式硫酸製造法が 1827～1859 年にかけて完成し、また一方、担持型白金触媒を用いた接触式硫酸製造法が 1881 年にヨーロッパにて初めて工業化に成功した。日本最初の硫酸製造工場は、硝酸式（鉛室製造法）では 1872 年大阪造幣局に建設され、接触式（白金触媒）は 1914 年王子陸軍火薬製造所に設置された¹⁾。

接触式硫酸製造法において、白金系触媒に代わる触媒として、1915 年 Badische 社（ドイツ；現 BASF 社）によって酸化バナジウム系触媒（以下バナジウム系触媒）が開発され、白金触媒に代わり改良が成され、現在の硫酸触媒の基礎が築かれた。また、このバナジウム系触媒の持つ酸化機能が有機酸（無水フタル酸、無水マレイン酸、ナフトキノン、アンスラキノン等）製造用触媒へと進展し戦後の石油化学工業の発展に大きく貢献し、我が国の工業酸化触媒の基礎をなした。なお白金系触媒は当初我が国でも導入されたが、工業触媒として使用された我が国初の固体触媒であると考えられる。本稿では我が国における固体酸化触媒としてのバナジウム系硫酸触媒の開発の歩みを少ない資料を参考に概説する。

1) 日本の接触硫酸製造法の開発の歴史

硫酸の製造は以下の化学式で表される 3

段の工程から成っている。



S 源：硫黄、硫化水素、硫化鉍



で示されるが、②の酸化工程には酸化剤として当初硝酸を用いる硝酸式製造法が主であったが、1898 年ヨーロッパで白金担持触媒（担体；アスベスト、 SiO_2 、磁器片等）による接触酸化法が実用化されて以後、硝酸法と競合する形で触媒の開発が欧米で活発となった。

日本での接触式の隆盛を迎えたのは昭和に入ってからで、1931 年ごろから大部分のプロセスが接触式に変わり、モンサント式、ルルギ式、セルデン式および国産のヲサメ式、日産式等のプロセスが広く採用された。

しかし当初白金触媒は、その高価格や毒物質（原料 SO_2 ガス中の砒素、塩素等の不純物）による被毒で、触媒活性が早く劣化することであまり発展せず、後に開発されたバナジウム系触媒の進展により、この触媒への転換が急速に進み、白金触媒は姿を消した。表 1 に両触媒の性能比較を示した^{2),3),4)}。

表 1. 触媒性能比較（硫酸 1 トン/日）⁴⁾

	年代	触媒成分使用量	SO_2 転化 (%)
白金系触媒	1916	Pt:370~500g (高価、活性劣化)	92~94
酸化バナジウム系触媒	1933	V_2O_5 : 10.5kg (安価、活性劣化低)	96~97

1950 年代前半になると、日本の化学工業は、技術も市場も平和への転換が進み、特に技術面においては外国からの技術導入によって、先進国との技術格差を埋める方向

で急速に進んでいった。この時期になると、ほとんどの硫酸製造プラントはバナジウム系触媒を用いる接触法となっており、従来行われていた硝酸式製造法は姿を消した。

II) 工業用バナジウム系硫酸触媒の歴史

バナジウム系触媒の工業化に成功したのは、1915年、ドイツのBadische社で、その触媒は60ミクロン以下の細孔を有する担体にバナジウムさらにアルカリ塩を添加した担持触媒であった。1928年Monsanto社はバナジウムの珪酸塩からなり、転化率97～98%で、かつ被毒劣化を受けない触媒を開発し実用化した。

さらにBadische触媒の改良品として、1000℃で焼成した多孔質珪藻土にバナジウムを担持した機械的強度の高い、かつガスの拡散性に富み、Asなど毒物による被毒劣化の無い触媒が開発された(Calco触媒)⁵⁾。

さらに1929年General Chemical社により改良が加えられ、触媒製造費がそれまでに比べ3/5と非常にコストの安い、かつ反応温度も低く、転化率は逆に0.5%向上した触媒を開発した(K.F.I触媒)。

一方、日本国内においては、1930年、松井元太郎(東京工業大学;松井式触媒)が、硫酸触媒の研究を開始し、酸化バナジウムに対するアルカリ金属、アルカリ土類金属の優れた助触媒作用を確認し、また担体である珪藻土、シリカゲル等についても機械的強度、物性の適正な調製を検討し、表2に示す広い温度領域425～450℃で変換率98%の性能の触媒を開発した(1935～1936年)⁵⁾。

表2 触媒性能比較(変換率%)

	400	410	425	450
松井(11)	97.92	98.73	98.84	-
外国(1)	69.98	91.06	98.16	-
外国(2)	48.53	-	94.23	98.13

この松井式触媒の工業化が、1936年ヲサメ硫酸工業株式会社(後、日本触媒に発展)において検討され、1937年外国産触媒の性能を凌駕する触媒の工業化に成功した(国産硫酸触媒第1号)。この硫酸触媒は三井染料株式会社(現、三井化学)に納入された。以後、外国産触媒に対抗する形で国産触媒の開発、改良が大学、企業で活発となった。

1960年代には工業触媒の性能としては原料SO₂ガス濃度も～8%にまで高められ、ほぼ上限の域に達し、以後は触媒原単位の低減策(触媒形状、硫酸プラント改善など)が検討されてきた。現在では、硫黄燃焼式SO₂では11.5%が標準となり、銅精錬排ガスから分離のSO₂原料ガスでは15%まで濃度が高められている。

現在、国内で硫酸触媒を製造するメーカーは無く、海外からの輸入触媒が用いられている。以下に国内における硫酸触媒の開発経緯を紹介する。

II-1) 触媒の組成³⁾

バナジウム系触媒はV₂O₅、助触媒および担体からなり、形状としてはタブレット、リング、マユ形など種々のものがあり、大きさは3～10mmである(V₂O₅-K₂SO₄-SiO₂系触媒)。近年では幾何学表面積を大きくした雛菊型などの改良品もある。触媒必要量は100%硫酸1t/d当たり160～240ℓであり、空間速度SVは500～800Nm³/h.m³の範囲で使用される。工業装置では原料ガスSO₂の精製が不完全な場合、同伴するハロゲン、砒素、硫酸ミスト、硫酸鉄などで触媒が被毒されバナジウムの飛散、触媒の崩壊、融合などで活性劣化がおこり、触媒の篩わけや入替が必要となる。この対策としてのプロセス改良も併せて行われている。触媒寿命に関しては、使用条件に左右されるが、連続使用の途中一部入替を含めれば16年ぐらいとされている。

a.助触媒

助触媒としてはK,Na,Ca,Ba,Ag,Fe,Al,Sn,Pb,Cr,Pなどの元素があげられるが、通常はKを添加したV₂O₅-K₂SO₄-SiO₂系触媒が工業触媒として用いられた。工業プロセスにおいて反応器内(多段棚式)の温度は400～450℃の低温域(K₂SO₄/V₂O₅=2～2.5)と500～600℃の高温域(K₂SO₄/V₂O₅≒1)である。このV₂O₅-K₂SO₄系触媒体の構造について、清浦は「融液構造説」を提唱した(International Congress of Pure & Applied Chemistry, Sep.,1951)⁶⁾。このV₂O₅とK₂SO₄の間には共融点が存在し、共融組成物はV₂O₅:K₂SO₄=1:1でその共融温度は440℃であり、440℃以上では融液として存在し、担体の気孔内部に拡散

し触媒活性を示す。またこのような状態での触媒の特徴は、①実質上 100%近い転化率を発揮する、②適温以上の高い温度 (750~800°C) で処理した後も活性の減衰がほとんど無い、③工業的連続使用において永久的な寿命を示すとされている。

b.担体

担体としてはシリカゲル、珪藻土、アルミナ、酸性白土、ベントナイト等があり、工業的には珪藻土やシリカゲルが主に使用される。珪藻土の主成分は SiO_2 で不純物は $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{TiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{S}$ などであるが産出地や採掘条件で異なり、良質の珪藻土は白色で、 SiO_2 80~90%を含有する。珪藻土を担体とする場合の条件は①珪藻土は 1,000°C以上で熱処理を行い、できればアルカリ塩を数%添加して熱処理を行い、結晶化されたものが好ましい。②耐アルカリ性：助触媒として添加するアルカリに溶解し水ガラス生成を防ぐに有効。③高温下、有孔性および体積変化が少ない。④有効表面積が広い（極微細な細孔は有効表面積とはならない）。⑤不純物が少ない。特に鉄の存在は触媒活性の低下を来し、酸化鉄およびアルミナは触媒中で硫酸塩となり、触媒崩壊の一員となる³⁾。などの条件である。

II-II) 触媒表面のバナジウム原子価

バナジウムの原子価と転化率の関係について清浦は次のように述べている⁷⁾。95%以上の転化率を示す触媒では、バナジウムは主として 5 価であり、逆に低転化率を示す触媒では 4 価のバナジウムが主体で 5 価のものは極めて少ない。触媒を高い転化率で使用するためには、常に触媒中の $\text{V}^{+5}/(\text{V}^{+4}+\text{V}^{+5})$ の比率を高く保つように操作する必要がある。反応ガス中の酸素分圧が高いほど大部分のバナジウムは 5 価として存在する。また触媒の製造に当たっては助触媒の K_2O の添加量を最小限 V_2O_5 1mol に対し 1mol としなければならないとしている。

II-III) バナジウム触媒の劣化

久保輝一郎（東工大）らは、劣化した工業触媒（旧ヲサメ、日本触媒、モンサント、ルルギ各社の新触媒と使用済み触媒）を用

いて、劣化の原因を明らかにした⁸⁾。長期の使用によって転化率の低下した触媒について表面から内部を細分し、化学分析によりバナジウム、および鉄の分布および含有率の変化を調べ、新品触媒との物理化学的性質の変化から活性低下の機構を以下に考察した。① V^{+5} 含有率は触媒粒の外から内層へ漸進的に変化する。国産の新品触媒ではその変化は少ないが、劣化触媒では表面部の V^{+5} 含有率が少なく中心部に近づくに従い V^{+5} 含有率が多くなる。外国品は国内品と逆の傾向を示すが、劣化触媒はどちらも再焼成 (400~600°C) することによって V^{+5} 含有率が増し活性は回復する。これは劣化の原因となる生成 VO_2 が焼成により V_2O_5 に変化したためである。

②新品触媒内ではバナジウム化合物は均一に分布し含有率も多いが、劣化触媒内では不均一で含有率が低下している。

③鉄イオン含有率は新品触媒では均一であるが（担体珪藻土中の鉄分）、劣化触媒では表面に多く分布し、これは X 線写真から FeSO_4 （原料 SO_2 中に混在、装置の鉄分に由来）であることが推定される。

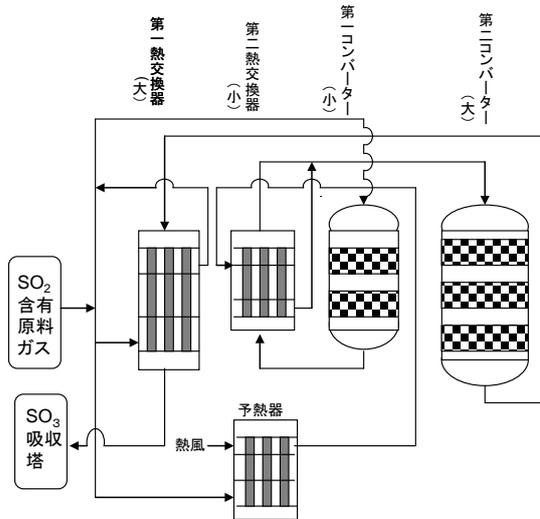
II-IV) 触媒活性成分と担体との相互作用

これまで担体は触媒成分の適正な反応場を形成するもの、あるいは酸化反応における除熱効果を狙ったものとして考えられてきたが、1955 年岡本らは^{9),10)}、これまで多くの研究者が考えてきたような、触媒活性物質を保持する単なる担体としてだけではなく、触媒物質と相互作用し反応状態に重要な役割を果たすと以下の検討結果から考察した。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4(\text{K}_2\text{O})\text{-SiO}_2$ 系触媒において、①担体の熱処理条件、②触媒焼成温度、③ K_2SO_4 と K_2O での担体表面でのアルカリ溶融の違い。などと活性との関係を検討し、さらに④触媒表面の X 線回折写真観察および⑤それぞれの状態変化を顕微鏡 (500 倍、Leitz 高温顕微鏡では 45 倍) で観測した結果から担体と触媒物質との相互作用を明らかにした。(当時の最先端分析機器を駆使したが、具体的な化合物組成の特定や、物性の定量化の記述はない)。

III) 酸化反応器 (化成器)

この当時、酸化反応器として、最も広く

採用されたモンサント法の反応器部分の概略を下記に示す²⁾。



SO₂のSO₃への酸化は大小2個の化成器で行われ、小化成器には全V₂O₅触媒の30%、大化成器には70%を充填し、反応は小化成器が75~80%、大化成器が残部を受け持っている。化成器は円筒形鉄製容器で普通小化成器は2段、大化成器は3段の棚を有しこの上に触媒層を設ける。ガスは上部から400~410℃で入り下部から出て熱交換器にはいる。近年では環境対応、省エネ策の要請のもと技術が大きく進歩し、化成器一基あたり硫酸2,000t/dに近い巨大なものが出てきている。

IV) 触媒各論

1960年代の国産触媒(日本触媒・触媒、東圧触媒、日産触媒)および外国触媒(モンサント触媒、ルルギ触媒)の性状ならびに性能比較を記述した硫酸ハンドブック(硫酸協会編)³⁾の内容を示す。

(a) 日触触媒¹¹⁾

表3. 触媒の性状、仕様および分析結果

形状	円柱型 径4~10mmφ、高さ7~12mm
色相	淡黄色
強度	9.3kg/錠
嵩比重	0.54~0.61
磨耗度	5.0%以下

成分	含有率(%)	成分	含有率(%)
SiO ₂	66.98	Al ₂ O ₃	2.56
V ₂ O ₅	7.50	SO ₃	11.14
K ₂ O	10.80	CaO	0.20
Fe ₂ O ₃	0.56		

表4. 転化率試験結果

SV/ 温度℃	200	400	600	800	1,000	1,200
400	90.0	78.7	70.0	62.1	52.8	43.5
425	98.7	98.6	97.3	95.7	89.4	76.4
450	98.2	98.0	97.7	96.8	93.7	88.1
475	97.2	96.6	96.2	95.7	91.4	86.7
500	95.8	95.5	95.4	94.8	90.4	85.0
550		88.8	87.7	86.7	85.7	

実験条件：ガス組成 SO₂ 7.0%、O₂ 19.5% N₂ 残

(b) 東圧触媒¹²⁾

表5. 触媒の性状、仕様

	A型触媒	S型触媒
形状	円柱形	円柱形
	径 6±0.5mm	径 7±0.5mm
	高さ 4~10mm	高さ 5±1mm
色相	淡黄色	淡黄色
強度	平均 14kg/錠	平均 25kg/錠
嵩比重	0.65~0.70	0.70~0.80
最適使用温度	425~450℃	410~440℃

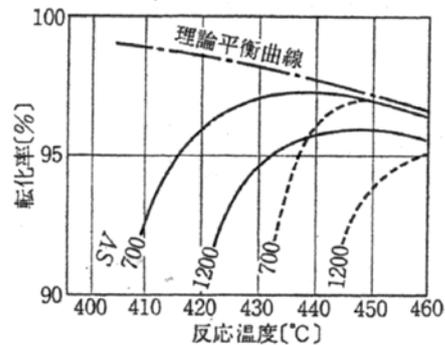


図1. 活性能曲線

SO₂: 9%, O₂: 10%
—S型触媒 ---A型触媒

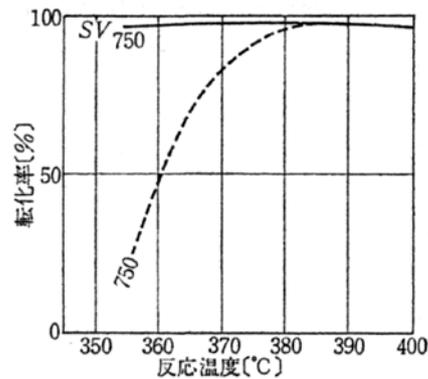


図2. 活性能曲線

SO₂: 0.2%, O₂: 2.5%
—S型触媒 ---A型触媒

(c) 日産触媒¹³⁾

表 6 触媒の性状、仕様

形状	円柱形 径 6mm 高さ 5~15mm “ 径 10mm 高さ 10mm
強度	140~200kg/cm ²
嵩比重	0.6~0.65
最適使用温度	425~475℃

耐圧強度が大きく、担体の不純物が少ないので寿命のながいことが特長である

表 7. 触媒分析結果の一例

成分	含有率(%)	成分	含有率(%)
V ₂ O ₅	7.0	Fe ₂ O ₃	0.05
Al ₂ O ₃	1.0	K ₂ SO ₄ /V ₂ O ₅	1.85

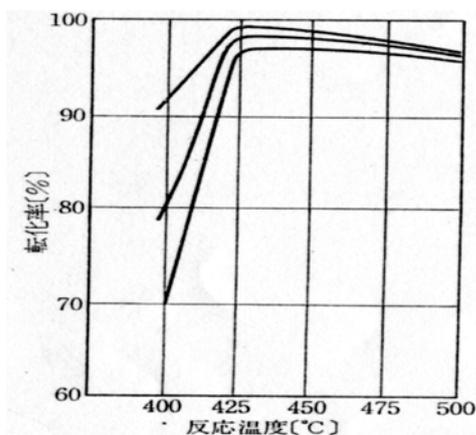


図 3. 活性能曲線

SO₂: 7.0% O₂: 19.6% SV: 700

(d) モンサント触媒¹²⁾

表 8. 触媒の性状、仕様

形状	円柱形 径 5.5mm 高さ 5.5mm
色相	淡黄色
強度	約 9kg/錠
嵩比重	0.56

原料ガス組成, SO₂: 7.0%, O₂: 10.0%, SV: 700 触媒最高温度: 580℃、目標転化率: 97.5%,硫酸生産量 100t/d の場合の、最小触媒必要量と最適温度を表 9 に示した。

表 9. 最小触媒必要量(m³)と最適温度

	入口温度 (°C)	出口温度 (°C)	転化率 (%)	触媒量
第 1 段	420	576	73	4.0
第 2 段	442	485	92	4.5
第 3 段	425	438	97.5	9.5

				18.0 m ³
--	--	--	--	---------------------

(e) ルルギ触媒¹⁴⁾

触媒の形状は円柱形で径は 4~7mm、高さは 4~10mm で、触媒段ごとに適宜の粒度の触媒を充てんする。

表 10. 触媒成分

成分	第 1 段	第 2 段	第 3 段	第 4 段
V ₂ O ₅	4.35	7.83	6.86	4.35
K ₂ O	9.65	8.15	6.97	6.46
SO ₃	8.71	7.05	6.03	6.46
SiO ₂	67.51	67.20	68.90	68.65
Fe ₂ O ₃	5.49	5.58	6.39	5.42
Al ₂ O ₃	2.93	2.88	3.04	2.87
H ₂ O	1.61	1.13	2.15	4.33

(f) 現在の触媒メーカー

現在、国内の硫酸触媒メーカーはない。海外のおもな触媒メーカーは、トプソー、モンサント、ズード、BASF などである。

おわりに

バナジウム系触媒の出現により硫酸工業は大きな発展をしたが、一方このバナジウム系触媒は、わが国の石油化学工業の黎明期において、有機酸類の新しい合成用触媒の貴重な基礎触媒となった。

欧米からの技術導入から始まった石油化学製品製造用固体触媒の開発研究も、このバナジウム系触媒のわが国独自の研究開発による経験と知識をベースに、戦後独自の展開で大きく発展し、今日世界をリードするまでになった。分光学的分析機器も全く無い中での当時の研究者の解析力、発想力には頭が下がる思いである。

文献

- 1) 化学大辞典 (共立出版), 1993 年 6 月 1 日第 34 刷、685 頁
- 2) 無機化学ハンドブック 編集委員会編 昭和 40 年 8 月 15 日 (技報堂) 734 頁
- 3) 硫酸ハンドブック 昭和 43 年 11 月 30 (硫酸協会) 283 頁
- 4) 三隅文雄、化学工学第 26 巻第 1 号 (1962) 119 頁
- 5) 松井元太郎、渡邊卓郎、桑田勉、触媒化学 77 頁、昭和 13 年 6 月 3 日発行 (尚賢堂)
- 6) 硫酸, 2, 223(1949)
- 7) 硫酸, 2, 254(1949)
- 8) 久保輝一郎、谷口雅男、工化誌、第 56 巻 7 冊、480 頁 (1953)

- 9)岡本剛,小林晴夫,石井忠雄,小田中秀雄、
北海道大学工学部研究報告 12,127(1955)
- 10)岡本剛,小林晴夫,高橋良一,北海道大学
工学部研究報告、12,139(1955)
- 11)日本触媒化学工業(株) 商品カタログ
- 12)硫酸,12,218,1959 硫酸,20,53,1967
- 13)硫酸,13,32,1960
- 14)ルルギ社カタログ