

1 目的!!!

今回の実験では、工業的に重要である接触式硫酸製造を通じて反応速度・温度・平衡定数の関係について学ぶ。

接触式硫酸製造で用いられる酸素による二酸化硫黄の酸化は発熱反応であるため、高温であるほど平衡が反応物側にかたより、得られる生成物が少なくなる。しかし反応速度は温度と正の相関を持つため、平衡を右に偏らせようと反応温度を下げると反応速度が小さくなり、得られる生成物は少なくなる。このような問題は工業的な発熱反応では普遍的に見られ、これを防ぐために触媒が必須である。今回は温度の異なる三条件で実験を行い、反応率から平衡定数を算出することで触媒活性・化学平衡について考察する。

2 原理

2.1 平衡と温度

1 で述べたように、今回の実験の反応は発熱反応である。反応式を以下に示す。



工業的にこの反応を行う場合、酸化バナジウム触媒 (V_2O_4) がよく用いられる。反応の平衡定数は以下の式で表される。ここで P_{SO_2} , P_{O_2} , P_{SO_3} は平衡時の各成分の分圧を示す。

$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2)$$

発熱反応においてはルシャトリエの原理より、反応温度が高くなれば温度を下げる向き、つまり吸熱反応である逆反応が支配的となる。しかし、反応速度定数は以下のアレニウスの式より反応温度が高いほど大きく、すなわち反応が早くなる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで E_a は頻度因子と呼ばれる定数である。

また、熱力学的には平衡定数は以下のファンツホッフの式で表される。

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

ここで ΔH は反応エンタルピーといい、 $T = 298[\text{K}]$ を基準にして以下の式で表される。

$$\Delta H = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (5)$$

また、平衡定数と温度の関係を示す実験式として、ボーデンシュタイン・ポールの式が挙げられる。

$$\log K_p = \frac{5186.3}{T} + 0.611 \log T - 6.7497 \quad (6)$$

今回は、(2)、(4)、(6) の式をもちいてそれぞれ平衡定数を求める。

2.2 触媒

触媒は化学平衡には影響せず、(3) 式の頻度因子に影響することで反応速度を早める働きがある。また、触媒のはたらきには温度依存性があり、ある一定以上 (以下) の温度では活性を失う。

接触式硫酸製造に用いられる V_2O_5 触媒は酸化反応でよく用いられる触媒であり、珪藻土などの担体と混合して成形されることが多い。また、活性を持つ温度は 410 °C 580 °C の間である。工業的な反応の設計においては、平衡温度・反応速度の温度依存に加え、触媒が活性を持つ温度を設定しなくてはならない。

3 方法

3.1 試薬

今回用いた試薬を以下に示す。

《硫酸製造》

- H_2SO_4 (工業用濃硫酸) :2L
- (一級試薬 500g) :1 本
- V_2O_5 触媒 :1 本
- $CaCl_2$ (U 字管乾燥用) :1 本
- 0.05[M] I_2 水溶液 :50mL

《 SO_3 滴定》

- でんぶん水溶液 :2,3 滴
- 0.1[M] $Na_2S_2O_3$ 水溶液

《 SO_2 滴定》

- 3% H_2O_2 水溶液 :10mL
- 0.1[M] $NaOH$ 水溶液
- メチルレッド :2,3 滴

3.2 実験器具・装置

《滴定用器具》

- ビュレット ($50[cm^3]$)
- ホールピペット ($50, 25, 10[cm^3]$)
- ビーカー ($1L, 50, 30[cm^3]$)
- 三角フラスコ ($200[cm^3]$)
- SO_2 吸収瓶
- SO_3 吸収瓶
- シリンジ

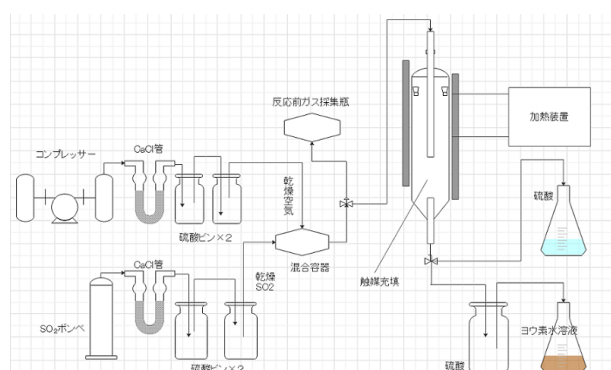
《実験装置》

今回の接触式硫酸製造には以下のような装置を用いる。

まず、空気はコンプレッサーで圧縮されたのち、CaCl₂ 管、濃硫酸によって乾燥される。同様に、SO₂ も乾燥したのち、転化器手前の混合瓶で混合される。混合瓶から反応器の間には三方コックがあり、ここで流路を変えてガス採集瓶に反応前のガスを溜めることができる。また、ガス採集瓶の体積は 514mL である。転化器は V₂O₅ 触媒で満たされており、混合ガスは固体触媒の隙間を通りながら反応する。

また、転化器には熱電対・温度制御器が接続されており、反応温度を一定に保つことができる。

転化器の後にも三方コックが接続されている。片方は濃硫酸入りフラスコ・もう片方は SO₃ 採集瓶と I₂ 水溶液フラスコが直列に接続されている。反応初期では十分な反応が起こらず、触媒表面の SO₃ と水蒸気が反応して不純物である硫酸が発生するため、流路を濃硫酸がわに設定して混入を避ける。



3.3 実験方法

今回の実験は、SO₃ 生成・I₂ 滴定・SO₂ 滴定の 3 つの部分に分かれている。これらの実験を反応温度 400 °C, 500 °C, 600 °C の三回行った。

3.3.1 SO₃ 生成

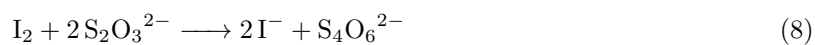
1. 反応器に接続する前の SO₃ 採集瓶 (硫酸を充填してあるもの) の質量を測定した。
2. I₂ 水溶液を SO₂ 採集フラスコ内に充填した。このとき、濃度が変わらないよう、使用するホールピペットは共洗いをを行った。また、ガスが溶液に泡状となって直接吹き込まれる (この状態をバブリングという) よう、イオン交換水で体積を調整した。
3. 反応器の前に接続されている三方コックで流路を切り替え、反応前ガスを採集した。
4. 吸収瓶などをバネで接続し、反応前ガスを流入させて反応を開始した。このとき、反応初期段階のガスは採集せずに濃硫酸に回収し、反応が十分に進んでから流路を切り替えた。
5. 反応終了後、SO₃ 採集瓶の質量を測定した。

3.3.2 I₂ 滴定

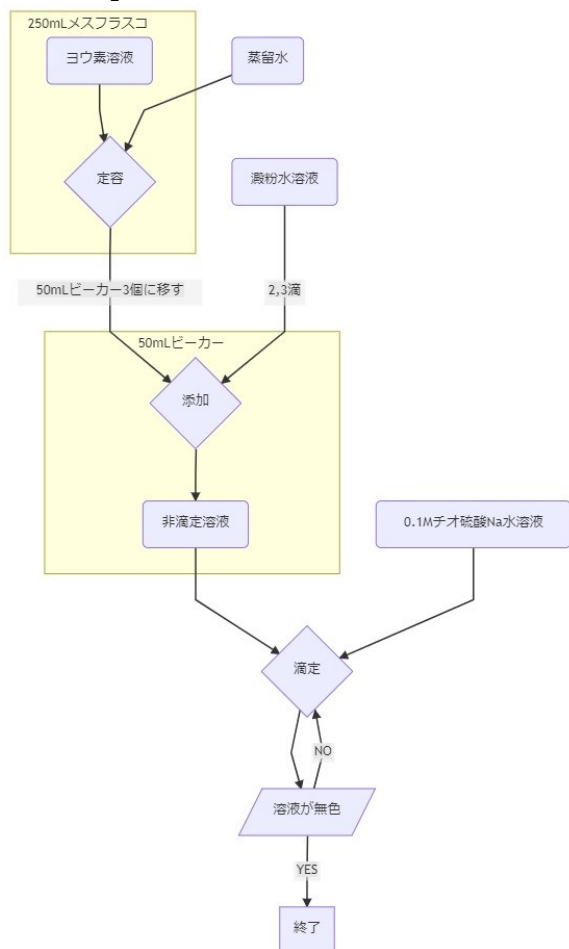
SO₃ 反応後、生成物に混入した SO₂ は以下の式のように I₂ を還元する。



そのため、還元されずに残存した I_2 の物質質量から未反応 SO_2 の物質質量を求めるため、 I_2 濃度を測定する滴定を行った。この滴定は以下の $S_2O_3^{2-}$ イオンが I_2 を還元する反応を利用している。



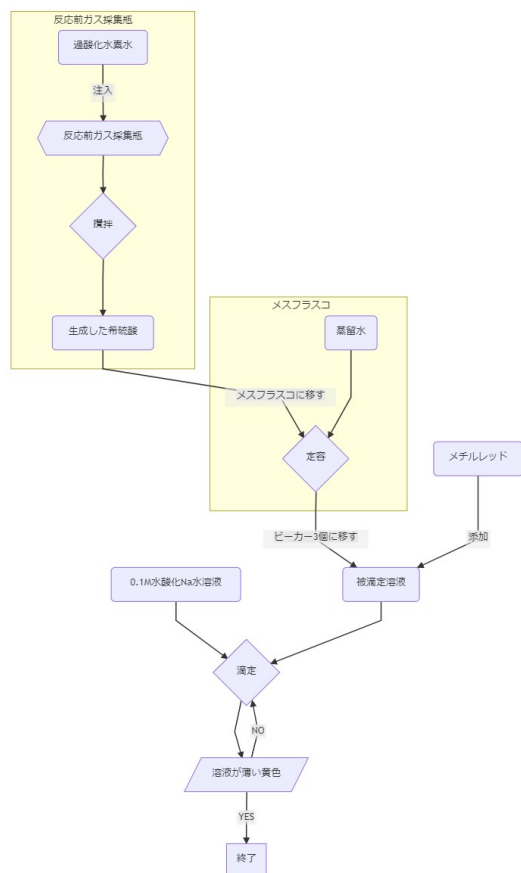
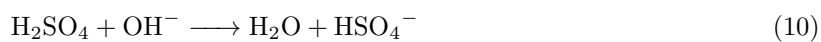
また、 I_2 滴定の大まかな手順を以下のフローチャートに示す。



1. SO_3 生成反応後、 SO_2 を吸収した I_2 水溶液を 250mL メスフラスコに開けた。このとき、使用したガラス管・三角フラスコ・漏斗をすべて蒸留水で洗浄し、洗浄液もメスフラスコに移した。
2. メスフラスコの標線まで蒸留水を足して定容し、蓋をしてよく攪拌した。
3. 50mL ずつビーカーに移し、澱粉水溶液を 2,3 滴加え、これを非滴定溶液とした。同じものを 3 個作成した。
4. それぞれの非滴定溶液を 0.1M の $Na_2S_2O_3$ 水溶液で非滴定溶液が無色透明になるまで滴定した。滴定は三回行い、三回の平均値を滴定に要した $Na_2S_2O_3$ の体積とした。

3.3.3 SO_2 滴定

転化率を算出するため、反応前ガスの SO_2 濃度を知る必要がある。今回は、採集瓶に採取したガス中の SO_2 を H_2O_2 で還元し、 H_2SO_4 とした。これを塩基である $NaOH$ で中和することで滴定を行い、 SO_2 濃度を測定した。



1. 反応装置に接続していた水銀マンオメーターから、反応装置の内圧を読み取った。
2. 反応前ガス採集瓶にシリンジで H_2O_2 水溶液を 10mL 注入し、良く振って攪拌することで SO_2 を反応させた。
3. 採集瓶中の溶液を 100 mL メスフラスコに移し、定容した。この時、採集瓶中に溶液がのこらないよう、共洗いをを行った。
4. メスフラスコを良く振ったのち、溶液を 3 個のビーカーに 25mL ずつ採取し、それぞれにメチルレッドを 2,3 滴ずつ加えて被滴定液とした。
5. 被滴定液を 0.1M の NaOH 水溶液で溶液が薄い黄色になるまで滴定した。滴定は三回行い、平均値を滴定に要した NaOH 体積とした。

4 結果

4.1 式の導出

今回の反応の平衡定数 K_p は (2) 式で表される。

また、 SO_2 から SO_3 への転化率 x は以下の式で表される。

$$x = \frac{\text{SO}_3 \text{の物質質量}}{\text{SO}_2 \text{の物質質量} + \text{SO}_3 \text{の物質質量}} \quad (11)$$

(11) 式より、以下のことが言える。

$$1 - x = \frac{\text{SO}_2 \text{の物質質量}}{\text{SO}_2 \text{の物質質量} + \text{SO}_3 \text{の物質質量}} \quad (12)$$

反応前ガスの SO_2 濃度を $a[\text{vol}\%]$, O_2 濃度を $b[\text{vol}\%]$, 反応器の内圧を $P[\text{atm}]$ とする。

(11),(12) 式より、平衡時の SO_2, SO_3 の物質質量比は以下ようになる。

$$\frac{\text{SO}_3 \text{物質質量}}{\text{SO}_2 \text{物質質量}} = \frac{x}{1 - x} \quad (13)$$

また、 O_2 物質量を考えるため、ガス全体の物質収支を取る。

表 1 物質収支

状態	SO_2	O_2	SO_3	合計
反応前	a	b	0	a+b
増減	-ax	$-\frac{ax}{2}$	+ax	$-\frac{ax}{2}$
反応後	$a(1-x)$	$b - \frac{ax}{2}$	ax	$a + b - \frac{ax}{2}$

反応器内圧 P を考えれば、反応器中の O_2 分圧は以下の式で表される。

$$P_{\text{O}_2} = \frac{b - \frac{ax}{2}}{100 - \frac{ax}{2}} \cdot P \quad (14)$$

(13),(14) 式を (2) 式に代入し、以下の式を得る。

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{x}{1 - x} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{b - \frac{ax}{2}}{100 - \frac{ax}{2}} \cdot P}} \quad (15)$$

4.2 測定結果

4.2.1 SO₃ 生成反応

400 °C, 500 °C, 600 °C の各温度について、SO₃ 質量 (反応前後の採集瓶の質量差) ・ SO₃ 物質量を以下の表 2 に示す。

表 2 SO₃ 生成

温度 [°C]	SO ₃ 質量 [g]	物質量 [mol]
400	0.31	3.87×10^{-3}
500	0.93	11.6×10^{-3}
600	0.35	4.37×10^{-3}

4.2.2 I₂ 滴定

400 °C, 500 °C, 600 °C の各温度について、滴定に要した Na₂S₂O₃ 体積 (三回の試行の平均値) 平均), 非滴定液 50mL 中の残存 I₂ 物質量, 250mL 中の残存 I₂ 物質量, 吸収された SO₂ 物質量を以下の表にしめす。(7),(8) 式より、I₂ 一分子を還元するのに Na₂S₂O₃ は二分子, SO₂ は一分子必要である。また、I₂, Na₂S₂O₃ それぞれの活量係数として 1.003, 1.004 を用い、有効数字三桁で算出した。

表 3 I₂ 滴定

温度 [°C]	Na ₂ S ₂ O ₃ 体積 [mL]	50mL 中残存 I ₂ [mol]	250mL 中残存 I ₂ [mol]	SO ₂ 吸収量 [mol]
400	3.76	0.188×10^{-3}	0.940×10^{-3}	1.56×10^{-3}
500	5.01	0.251×10^{-3}	1.25×10^{-3}	1.25×10^{-3}
600	3.86	0.193×10^{-3}	0.965×10^{-3}	1.54×10^{-3}

4.2.3 NaOH 滴定

各温度における反応前のガスについて、滴定に要した NaOH 体積 (三回の平均値)、非滴定液 25mL 中に含まれていた SO₂ 物質量, ガス採集瓶 (体積 514mL) 中に含まれていた SO₂ 物質量を以下に示す。滴定に用いた NaOH の活量係数は 1.005 である。

表 4 NaOH 滴定

反応温度 [°C]	NaOH 体積 [mL]	25mL 中 SO ₂ [mol]	採集瓶中 SO ₂ [mol]
400	9.82	0.987×10^{-3}	3.95×10^{-3}
500	10.52	1.057×10^{-3}	4.228×10^{-3}
600	11.23	1.129×10^{-3}	4.514×10^{-3}

4.2.4 反応前ガス組成・転化率算出

各温度について、反応前ガス温度, 反応器内圧, 入口ガス中 SO_2 濃度 [vol%]a, 入口ガス中 O_2 濃度 [vol%]b, 転化率 x を以下の表 4 に示す。入口ガス中 SO_2 濃度は理想気体の状態方程式を用い、 SO_2 が占める体積を求めることで算出した。この時気体定数 $R = 0.082[(L \cdot \text{atm})/(K \cdot \text{mol})]$ を用いた。また、転化率は (11) 式により算出した。

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}RT}{P} \quad (16)$$

$$a = \frac{V_{\text{SO}_2}}{V} \quad (17)$$

また、入口ガス中 O_2 濃度 b は、 SO_2 濃度 a より以下の式で求められる。

$$b = 0.209(100 - a) \quad (18)$$

表 5 NaOH 滴定

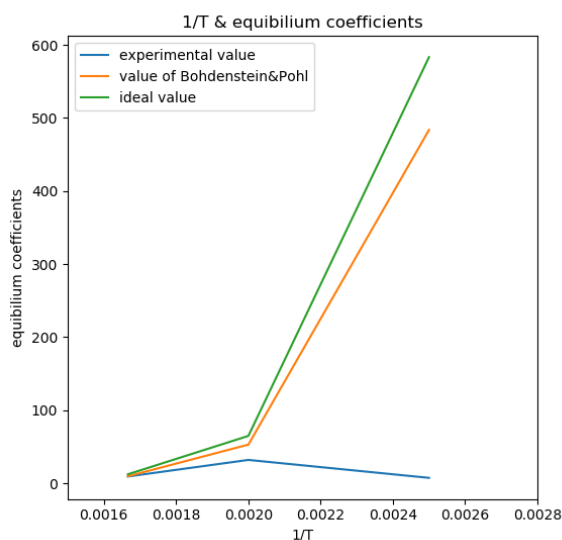
反応温度 [°C]	反応前ガス温度 [°C]	内圧 [atm]	SO_2 濃度 [vol%]a	O_2 濃度 [vol%]b	転化率 x
400	25.3	0.996	18.9	17.0	0.713
500	23.1	0.998	20.0	16.7	0.903
600	25.3	0.996	21.6	16.4	0.740

4.3 平衡定数算出

(15) 式、(5) の熱力学的理論平衡定数の式、(6) のボーデンシュタイン・ポールの式を用い、各温度の平衡定数を算出した。結果を以下の表に示す。また、これらの値を $1/T$ に対しプロットしたグラフを図に示す。

表 6 平衡定数

反応温度 [°C]	平衡定数 (実験値)	熱力学的平衡定数	ボーデンシュタイン・ポールの平衡定数
400	7.52	583	483
500	32.1	64.9	53.0
600	9.44	12.5	9.73



5 考察

5.1 各温度における平衡定数の考察

得られた平衡定数について、温度ごとに考察する。

《400 °C》

この反応は発熱反応であるため、低温ほど平衡定数が大きくなる。ゆえに理論平衡定数・ボーデンシュタイン・ポールの式の平衡定数は3条件のなかで最も大きい値が得られた。しかし、実験により求めた平衡定数はこれらの値を大きく下回る。これは、反応温度が低いために反応速度が小さく、短時間の実験では定常状態に達していなかったことが原因であると考えられる。今回用いた V_2O_5 触媒は反応温度が約 410 °C を超えないと活性が発現しないため、触媒による反応速度の増大もおこらなかったと推測される。ゆえに、この条件での反応は平衡に達していなかったため、平衡定数が小さかったと考える。

《500 °C》

500 °C においても理論平衡定数・ボーデンシュタイン・ポールの平衡定数よりも小さい値が得られたが、400 °C と比較すると差は小さく、約 20~30 の差におさまった。また、実験値どうしを比較すると、3条件のなかで最も平衡定数・転化率ともに大きい値が得られた。500 °C は V_2O_5 触媒が使用可能な温度の範囲内であることから、比較的早く平衡状態に達すると考えられる。また、反応が発熱反応であり、触媒によって反応速度が大きくなっていることから反応器内の温度は 500 °C よりも高くなっており、平衡も 500 °C のときと比較して左 (反応物側) にずれていたと推察される。そのため、この温度で得られた平衡定数は正確には 500 °C での平衡定数ではなかったと考える。

《600 °C》

この温度条件で得られた平衡定数は理論値と最も近い値であった。 V_2O_5 触媒は 580 °C ほどで活性を失うが、600 °C においては平衡が左にかたよっており、高温で反応速度も大きい。このことから、触媒の活性が無かったとしても実験時間中に平衡に達したため、理論平衡定数と近い値が得られたと考える。

理論反応定数との差異は 500 °C における実験同様、反応器内の温度が発熱反応により上昇していたと考える。

5.2 転化率を上げるには

今回の実験では、反応温度 500 °C の際に最も高い転化率が得られた。

これは、500 °C のときに触媒活性があり、平衡に近い状態に達するまでの時間と平衡定数による理論収率のバランスが最もよかったためと考えられる。しかし、この反応の平衡定数・理論収率は課題にて後述するが低温ほど大きくなる。ゆえに低温下で活性を持つ触媒を用い、転化器内の排熱が効率的に行われればさらに高い転化率が期待できる。また、ルシャトリエの原理を考慮すると、反応後ガス（未反応 SO_2 , O_2 , 反応により生成した SO_3 の混合物）から SO_3 を選択的に取り除くことができれば平衡は右に偏ると考えられる。

また、転化器内でのガスの滞在時間を長くすることができれば、反応時間が長くなり理論転化率に近づけることが可能である。 SO_2 は空気よりも比重が大きいため、反応前ガスも反応器内で重力の影響を受け、ガスの滞在時間が短くなっている可能性がある。ゆえに、反応器を横向きに設計したときに転化率が上昇する可能性があると考えられる。

6 課題

SO_2 10[vol%], O_2 18[vol%], N_2 72[vol%] のガスについて、理論転化率を以下の表に示す。

表 7 理論転化率

反応温度 [°C]	転化率 x	平衡定数
400	0.995	583
500	0.960	64.9
600	0.826	12.5

7 参考文献

- ・アトキンス物理化学 (上) 第 10 版 2017/3/10 (訳) 中野元祐 東京化学同人発行
- ・『需給拡大する硫酸工業の現状と未来』 化学と教育 61 巻 9 号 2013 年 須藤実
- ・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 1 報: 触媒の活性変化について 北海道大学工学部研究報告, 12, 127-138 1955/6/15 岡本剛, 小林晴夫, 石井忠雄, 小田中秀雄