

1.9 化学平衡と速度（接触式硫酸製造を例として）

1.9.1 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あり、国内無機工業薬品の中で最も生産量が多い。硫酸の製造方法は硝酸式および接触式に大別することができ、わが国では接触式硫酸製造法を採択している。本実験では、接触式硫酸製造法を例とし、 SO_2 から五酸化バナジウム (V_2O_5) を触媒として無水硫酸を製造し、その化学平衡および反応速度について学ぶ。

1.9.2 実験準備

[準備すべき器具]

硫酸製造装置

空気コンプレッサー	1 台
SO_2 ボンベ	1 本
ニードルバルブ	2 個
乾燥用 CaCl_2 管	4 個
石英製反応管	1 個
電気炉 (1 kW)	1 台
電熱器 (300 W)	1 台
K 熱電対	1 本
温度制御器	1 台
酸化バナジウム触媒	75 g
SO_3 採取壺	1 個
塩ビチューブ	若干

定量分析用器具

天秤	1 台
ビュレット (50 cm^3)	2 本
滴定ビュレット台	2 台
ホールピペット ($50, 25, 10 \text{ cm}^3$)	各 1 本
ビーカー (1 L, $50, 30 \text{ cm}^3$)	各 1 個
三角フラスコ (200 cm^3)	3 個
SO_2 吸収壺	2 個
SO_3 吸収壺	2 個
シリンジ	1 個

[準備すべき試薬]

H_2SO_4 (工業用濃硫酸)	2 L	イオウ (500 g)	1 本
〃 (1 級試薬 500 g)	1 本	CaCl_2 (U 字管用 500 g)	1 本
NaOH (500 g)	1 本	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 M)	1 L
V_2O_5 (1 級試薬 500 g)	1 本	I_2 -溶液 (0.05 M)	1 L
ピログロール	1 本	澱粉溶液	100 cm^3
濃アンモニア水 (1 級試薬 500 g)	10 g		
珪藻土 (500 g)	1 本		

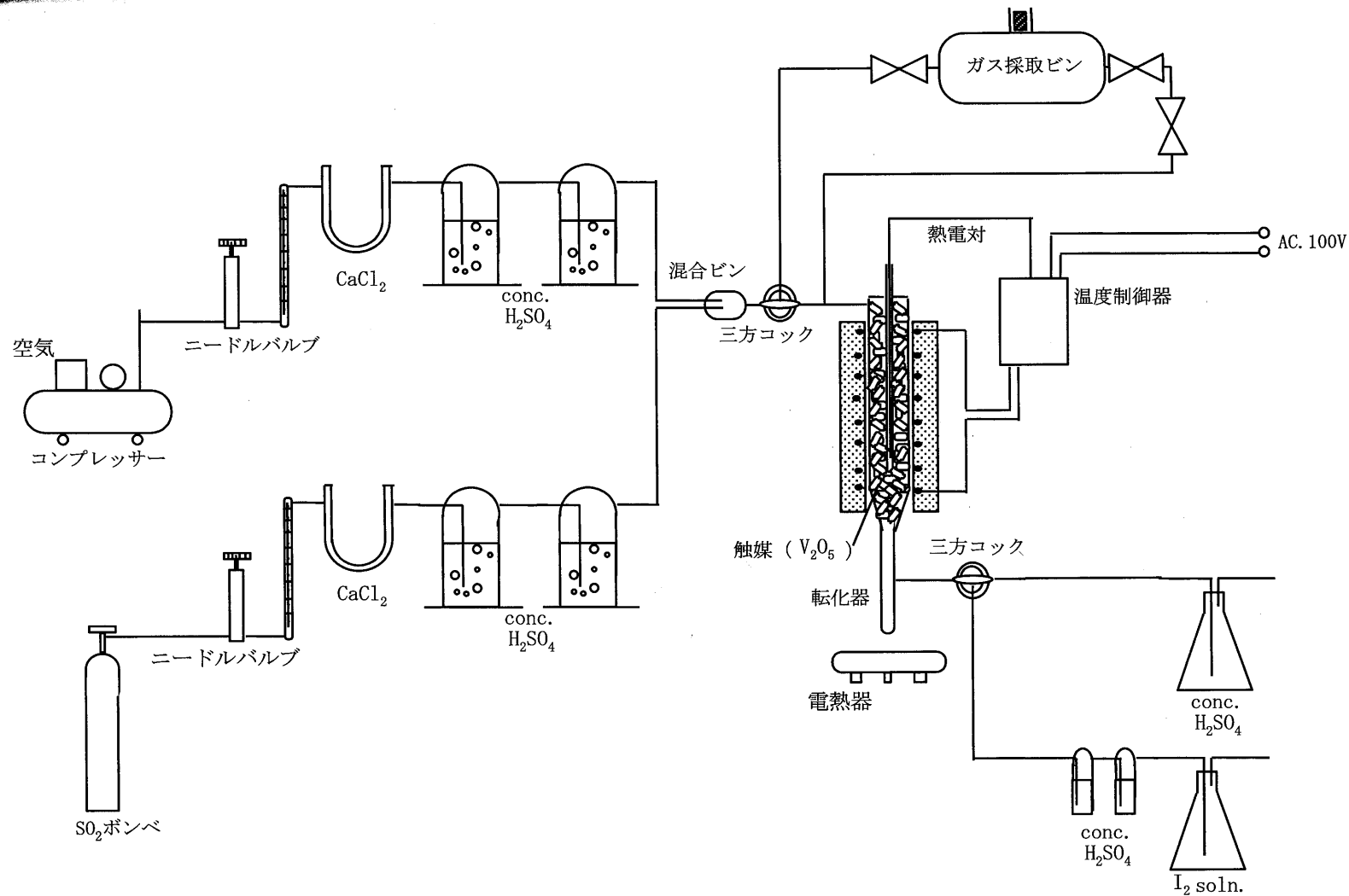


図1 硫酸製造装置の概略

1.9.3 酸化バナジウム触媒の調製

五酸化バナジウム 225 g をビーカーに取り蒸留水で湿らせる。50% 苛性ソーダ 375 g を加え、五酸化バナジウムを溶解させるため 50 °C に加温する。溶解完了後リトマス紙が薄青く変色するまで 17% 硫酸で中和し、水で希釈して内容物を 1.6 L とする。

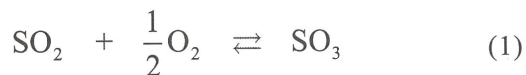
一方、珪藻土 225 g、触媒残渣 75 g およびイオウ 33 g を十分に混合した後、かき混ぜながら先に調製したバナジン酸の懸濁液および 8~10 cm³ の濃アンモニア水を速やかに添加する。内容物が湿った土状になるまで約 50 分間かき混ぜを続ける。その後、直径 6 mm の円筒状に形成し、100 °C の乾燥器内で約 1 時間乾燥する。乾燥後 800 °C の電気炉中で約 25 分間焼成したものを触媒とする。

1.9.4 無水硫酸の製造

新しい触媒または長く放置した触媒は容易に活性を示さないので、乾燥空気を約 450 cm³/min の流速で流しながら温度を次第に上げ、500 °C で 2 時間触媒の賦活をはかる。この時、触媒に吸着されていた SO₃ が水蒸気と反応して硫酸霧となって出てくるので濃硫酸に吸収させる。次に、転化器の出口に SO₃ 採取壺を取り付け、氷で冷やしながらガス中に SO₂ を約 50 cm³/min の流速で混ぜてやると、SO₃ 採取壺の壁に白い固体の SO₃ が付着してくるので、適当な時にはずして壺の出入り口を融封する。

1.9.5 実験 (I) SO₂ 転化率の測定

SO₂ の酸素酸化による SO₃ の生成は、(1) 式で表わされる平衡反応である。この反応の転化率と平衡定数を 400、500、600 °C において測定し、反応におよぼす温度の影響について調べる。



[実験方法] 触媒層の温度を一定に保てるようになったら、転化器の出口の一方に濃 H₂SO₄ を含む既知重量の SO₃ 吸収壺と 0.05 mol/L の I₂ 溶液 50 cm³ を含む SO₂ 吸収フラスコを直列につなぎ、コックを切り変えて反応ガスを通す。

反応終了後、SO₃ 吸収壺の重量増加量から、出口ガス中の SO₃ モル数を求める。また、SO₂ 吸収壺中の I₂ 溶液を全量 250 cm³ のメスフラスコに洗い流した後、溶液 50 cm³ を採取し、澱粉を指示薬として用い、0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 標準溶液で滴定し、残存する I₂ 量を求める。反応により消費された I₂ 量より、出口ガス中の SO₂ モル数を求める。

SO₂ の SO₃ への転化率 (x) は、転化器出口ガス中の SO₃ と SO₂ のモル数より、次式により求める。

$$x = \frac{\text{SO}_3 \text{モル数}}{\text{SO}_3 \text{モル数} + \text{SO}_2 \text{モル数}} \quad (2)$$

1.9.6 実験 (Ⅱ) 平衡定数の測定

転化率測定の際、転化器入口ガスの組成分析を同時に行い、(1)式の反応の平衡定数を求める。

[実験方法] 転化器入口ガスを内容積既知の SO_2 吸収壺に採取し、3% H_2O_2 10 cm^3 をシリンジを用いて注入し、約 10 分間振りまぜた後、生成した硫酸全量を 100 cm^3 のメスフラスコに洗い流した後、溶液 25 cm^3 を採取し、メチルレッドを指示薬として用い、0.1 mol/L NaOH 溶液により滴定して入口ガス中の SO_2 濃度(a)を求める。また、水銀マノメータの差圧を測定し、転化器内のガス圧 P [atm]を求める。

SO_3 生成反応の平衡定数 K_P は、入口ガス中の SO_2 濃度(a)、 O_2 濃度(b)、平衡転化率(x)および反応ガス圧 (P) より、(3) 式により求められる。

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{b - \frac{a \cdot x}{2}}{100 - \frac{a \cdot x}{2}}} \cdot P} \quad (3)$$

a : 入口ガス中の SO_2 濃度 [vol%]

b : 入口ガス中の酸素濃度 [vol%] = $0.209(100 - a)$

P_{SO_3} , P_{SO_2} , P_{O_2} : 平衡時の SO_3 、 SO_2 、 O_2 の分圧 [atm]

P : 全圧 [atm]

1.9.7 課題

- 1) 実験 (Ⅰ) および実験 (Ⅱ) を行うこと。
- 2) SO_3 生成反応の平衡定数と入口ガス中の SO_2 濃度 (a)、 O_2 濃度 (b)、平衡転化率 (x) および反応ガス圧 との関係式 [(3)式] を導出せよ。
- 3) 測定結果を用いて 400、500、600 $^{\circ}\text{C}$ における転化率と平衡定数を求めよ。なお、化学反応式および計算式も示せ。
- 4) Bodenstein & Pohl の実験式を用い、400、500、600 $^{\circ}\text{C}$ における (1) 式の反応の平衡定数を算出せよ。

$$\log K_p = 5186.3T^{-1} + 0.611 \log T - 6.7497 \quad (4)$$

- 5) 下記の熱力学データを用い、400、500、600 $^{\circ}\text{C}$ における(1)式の反応の理論平衡定数を算出せよ。

$$\text{理論平衡定数} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5)$$

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (6)$$

表 1 標準定圧生成熱、絶対エントロピー、標準生成自由エネルギーおよび定圧モル比熱^{1, 2)}

	ΔH_{298}°	S_{298}	ΔG_{298}	C_p [cal/(K mol)]			
	[kcal/mol]	[cal/(K mol)]	[kcal/mol]	a	b	c	d
SO ₂	-70.9441	59.2997	-71.7481	13.609	0.270076	-10.6501	2.07935
SO ₃	-94.5794	61.3408	-88.6902	19.3905	0.200765	-17.5096	3.27916
O ₂	0	49.0031	0	8.20985	0.458891	-4.40966	0.970363

$$\Delta C_p = a + 10^{-3}bT + \frac{10^5c}{T^2} + \frac{10^8d}{T^3}$$

1) D.D.Wagman, *et al.*: The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, 1982

2) D.R.Stull, *et al.*: JANAF Thermochemical Tables.

6) SO₂ 10 vol%、O₂ 18 vol%、N₂ 72 vol%を含むガスを 400、500 および 600℃の転化器に送った時の SO₂ の理論転化率を求めよ。なお、反応器内のガス圧は 1.0 atm とする。

7) 実験データより算出した平衡定数、Bodenstein & Pohl の式より算出された平衡定数および熱力学的理論平衡定数をそれぞれ $1/T$ に対してプロットし比較せよ。

8) (7) において、実験データより算出した平衡定数と理論平衡定数が一致しない場合は、その理由について考察せよ。

1.9.8 接触式硫酸製造の理論

1) 反応の平衡

固体触媒を用いて SO₂ を酸化して SO₃ とする (1) 式の反応は、よく知られた不均一系の触媒反応である。この反応は発熱反応であるので、LeChatelier の原理によって温度を上げると SO₃ の収量は減少する。しかし、温度を下げると反応速度が小さくなるから、触媒を使ってなるべく低温度で工業上必要な程度の反応速度が得られるようにする。反応平衡は触媒の種類には関係しないが、反応速度は触媒の種類と量に依存することから、それぞれの触媒によって平衡に達する速さは異なる。

ある温度の平衡定数は平衡濃度を測定して、(3) 式により求めることができる。また逆に、平衡定数がわかれば、任意の温度の平衡濃度を求めることができる。平衡定数と温度の関係は、以下のような実験式が得られている。

$$\begin{aligned} \text{実験式 } \log K_p &= 5186.3T^{-1} + 0.611 \log T - 6.7497 && (\text{Bodenstein \& Pohl}) \\ \log K_p &= 5174.3T^{-1} + 0.50755 \log T - 6.4243 && (\text{松井元太郎}) \end{aligned}$$

尚、熱力学的データを用いると、(4) 式により、理論平衡定数を算出することができる。

2) 触媒

SO_2 の酸化触媒としては、酸化鉄、白金、 V_2O_5 などがあるが、工業的には V_2O_5 が用いられている。バナジウム系触媒は V_2O_5 と助触媒（主としてアルカリ金属）をケイ酸質の担体に保持させたものでだいたい $5 \sim 8\phi \times 4 \sim 5 \text{ mm}$ 程度の円筒形または同程度の塊状である。

工業触媒は、触媒物質に大きな比表面積を与え、機械的性質が丈夫で、高温で安定で、酸に侵されないことなどが重要であり、担体には珪藻土、シリカゲルなどのケイ酸質のものを用いている。工業的に用いられている触媒の組成は、 V_2O_5 (約 7%)、 K_2O (5~14%)、 SiO_2 (60~80%)、 Fe_2O_3 (0~5%) である。

バナジウム触媒の寿命は非常に長く、 SO_2 ガスの精製を行ったものでは、10 年程度は十分に寿命がある。しかし、 SO_2 の精製が不十分な場合、水蒸気、 H_2SO_4 、鉄サビ、硫酸鉄、ハロゲン、砒素、セレンなどの有害物が転化器に入って、触媒の形が崩れたり、粉化や融解したり、バナジウムの揮散などを起こして活性が悪くなり、ガスの流通抵抗を増すことがある。

この種の触媒の活性発現の温度は 410°C くらいからであり、使用最高温度は 580°C である。

SO_2 の酸素酸化による SO_3 の生成反応は、発熱反応であるので、転化率の上昇とともに、反応器内のガスの温度はほぼ直線的に上昇する。濃度 7~8% の SO_2 を 435°C で触媒層に入れ、反応熱がすべて反応ガスの温度上昇に用いられたとすると、ガスの温度は図 2 に示されるように、第一段触媒層を通して a 線にしたがって上昇し、平衡まで反応を進めると、約 74% の転化率となる。さらに反応を進めるためには、反応を途中で止めてガスを冷却して温度を 435°C にもどし、第二触媒層に入れるとふたたび転化が進む。このようなことを繰り返すと、約 4 段の触媒層により転化率は 98% 程度になる。

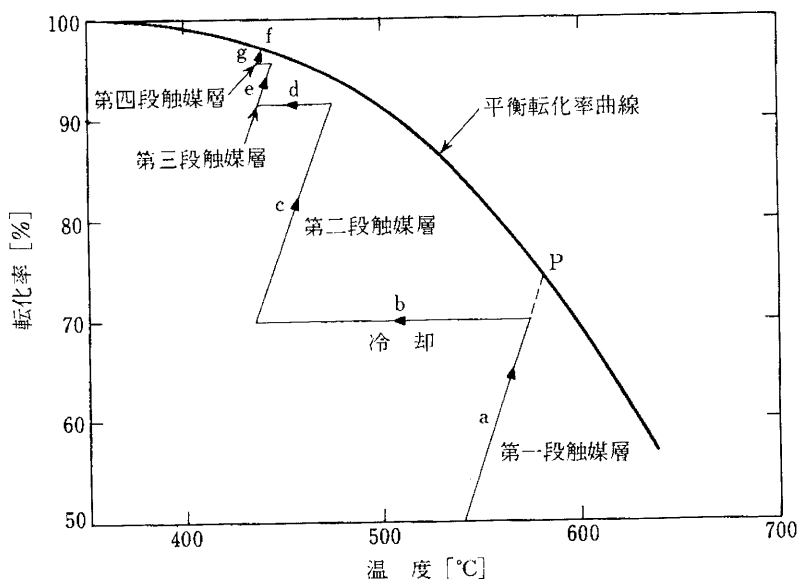


図 2 触媒層における温度と転化率の関係

従来のプロセスは、ほぼこのような方法が採用され、95～98%の転化率ですまされていたが、大気汚染防止の観点から、硫酸製造廃ガス中の残留 SO_2 の処理が要求されるようになった。たとえば、原料ガス中の SO_2 濃度が 8% として、転化率が 98% であるとする、廃ガス中の未反応 SO_2 は 0.16% (1600ppm) になる。この除去法として、ボイラー排煙の脱硫と同様の方法もとられているが、近年よく使われる方法に、ドイツの Lurgi 社の開発した二重接触法 (Double Contact Process) がある。この方法の原理は、四層の触媒層の第三触媒層を出たガスから、吸収塔を用いて生成した SO_3 を除き、再加熱して第四触媒層に入れて転化率を上げる方法である。これにより転化率は約 99.7% に上昇する。二重接触法のフローシートを図 3 に示す。

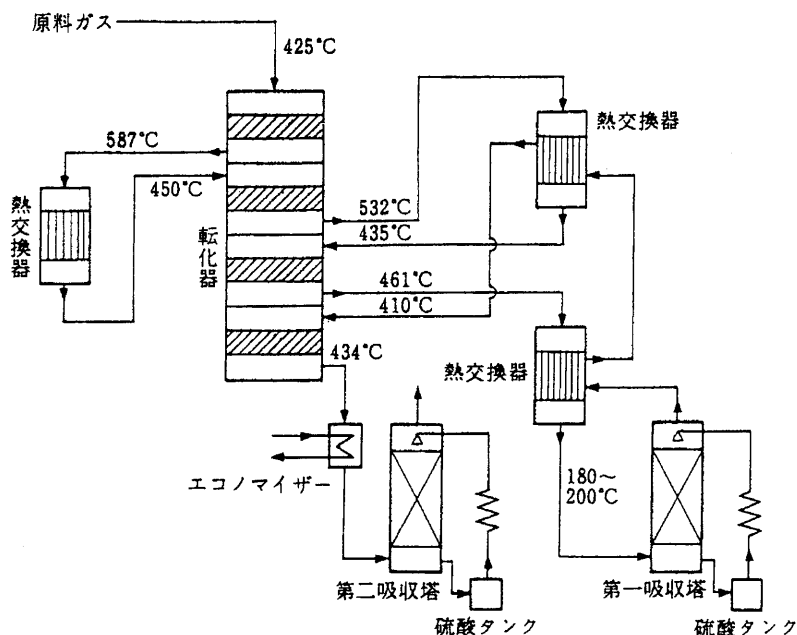


図 3 二重接触法フローシート

3) SO_3 の吸収

SO_3 は水と直接触れると H_2SO_4 の白霧 (fog) が形成され、水に溶かそうとしても周りのガス状の膜が邪魔をして溶けないので、 SO_3 と水とを直接反応させて H_2SO_4 をつくることはできない。 SO_3 の最良の吸収剤は濃硫酸 (98.5～99.0%) である。 SO_3 を吸収した硫酸は、硫酸濃度が増すので、希硫酸または水で濃度を調整し、一部を製品とし、他は再び吸収用に循環する。通常、二つの吸収塔を用い、第 1 塔で発煙硫酸、第 2 塔で 98% 硫酸を得る。