



Title	斷熱型接觸式硫酸轉化器の反應速度論的解析
Author(s)	岡本, 剛; 進藤, 益男; 石井, 忠雄
Citation	北海道大學工學部彙報, 4, 58-68
Issue Date	1950-08-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40460
Type	bulletin (article)
File Information	4_58-68.pdf



[Instructions for use](#)

斷熱型接觸式硫酸轉化器の反應速度論的解析

教授 岡 本 剛
 教授 進 藤 益 男*
 助手 石 井 忠 雄

(昭和 25 年 2 月 1 日 受理)

The Applied Kinetics on the Reaction in the Contact Sulfuric Acid Convertors of the Adiabatic Type

Gô Okamoto
 Masuo Shindô
 Tadao Ishii

The catalytic oxidation rate of SO_2 over industrial V_2O_5 catalyst was determined by analysing the diagram of the conversion degree x against the contact time (l/N_0) at temperature $4.0^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ and $x = 5\sim 95\%$. The results show that one and the same mechanism does not prevail over the entire working conditions. The calculated values of the reaction rate were utilised to express the temperature and concentration distribution in the catalyst layer graphically, assuming the convertor worked adiabatically. As an example, the diagram thus obtained was applied to the two stage convertor ("Monsanto" type), so as to determine the optimum working conditions.

§ 1. 緒 言

硫酸轉化器は工業反應裝置として典型的のものであり、接觸式硫酸製造裝置の中で最も主要な部分を占めるものであるが、其の設計或ひは操業條件の検討も多くは經驗にたより、理論的な基礎が明かにされているとは云ひ得ない。接觸反應裝置の理論的解析を行う爲には先づ之れに使用される工業觸媒についての反應速度論的な知識を必要とする。

従來亞硫酸瓦斯の接觸酸化に關する反應速度的な研究は Bodenstein and Fink,⁽¹⁾ Taylor and Lehner⁽²⁾ 等多くの古典的にも著名な研究がある。然し本研究の目的に適合した反應速度的基礎資料としては、實際工場で使用している工業觸媒について、起り得べきあらゆる工業反應條件の下に於ける反應速度の數値を求め、なほ出來得べくば組成溫度全壓の函數としての反應速度の表式を得ることが望ましい。其の見地から上記の諸文献の實驗方法なり實驗結果をそのまま本目的の爲に應用す

(1) Bodenstein and Fink: Z. phys. chem. 60, (1908) 1.

(2) Taylor and Lehner: Z. phys. chem. (1931), Bodenstein-Fest. Bd. 30.

* 室蘭工業大學

ることは出来ない。應用反應速度論的研究も多少行われているけれども⁽³⁾反應條件の一部領域について求めた速度表式が全領域に亘つて適用し得るものと假定したり、又逆反應の考慮し方も不完全であるなど反應速度論的見地からみて不満足な點が多い。従つて硫酸轉化器の解析として Leitenberger⁽⁴⁾ 或ひは出合氏⁽⁵⁾の研究があるけれども、上述の様な不備な反應速度論的研究資料を基礎としているので満足なものとは云い得ない。

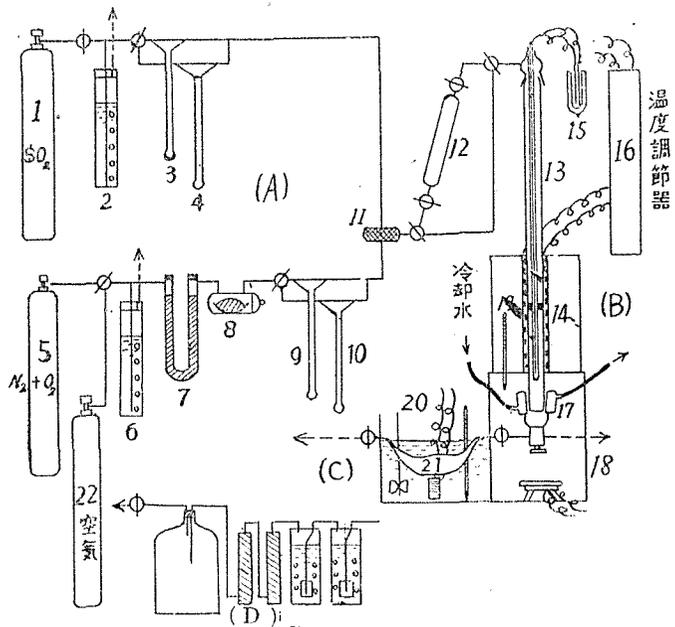
著者の一人⁽⁶⁾は既に流動系接觸反應の實驗結果の解析から反應速度を求める合理的な一つの方法を提案したが、本研究に於ては先づこの方法を應用して、現用工業觸媒につき反應速度の測定を行い、次にこれを資料として断熱型二段式轉化器（例えばモンサント型）の特定のものにこの觸媒の一定量を充填した場合觸媒層内の温度分布、組成分布を計算し之を圖表化した。更に轉化器の操作條件を檢討する爲の圖表の用法を明かにした。

A. 工業用ヴァナジウム觸媒による亞硫酸瓦斯の酸化速度の測定

§2. 實驗裝置並びに方法

反應速度の測定は流動法を採用した。使用裝置を大別すれば反應瓦斯混合裝置 (A)、反應器 (B) 分析裝置 (C 又は D) より成る。

(第1圖) A に於て 1 は SO₂ のボンベ、5 は燒鑛爐瓦斯中の酸素窒素の比率に充填した酸素、窒素ボンベである。兩瓦斯を恒壓器 2、6 及び鹽化カルシウム、五酸化燐の乾燥管を通した後、使用流速に應じて流量計 3、4 と 9、10 とのいづれかを適當に組合せて SO₂ 7%、O₂ 12% の混合瓦斯を調成した。其の組成はガスブユレット 12 に試料瓦斯を採取して、後述の反應生成ガスの分析方法と同様の方法で決定した。



第 1 圖 流動法による亞硫酸接觸酸化反應速度測定裝置

- (3) Lewis and Ries: Ind. and Eng. Chem. 19, (1923) 830.
Boreskow and Sliko: J. Chem. Ind. (russ.) 13, (1936) 227.
松 井: 工. 化. 40, (1937) 988.
- (4) Leitenberger: Chem. Fabrik. 12, (1939) 281.
- (5) 出 合: 化學機載. 12, (1948) 98.
- (6) 進 藤: 北大工学部彙報. No. 3, (1949).

B の反応器は長さ 96.2 cm, 内径 2.7 cm の石英管で, 其の中の略々中間部に固定した石英製目皿上に 4~8 メツシユの工業用ヴァナジウム觸媒を 1.1 cm の厚さに詰め, 其の中に石英保護管を使用してアルメル, クロメル熱電對を挿入した. 反応管の加熱は電氣爐を使用し, 其の温度は自動温度調節器を使用して 400°C~600°C の温度域で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の範囲で一定に保つた. 反応管の出口は SO_2 の凝縮を防ぐ爲に空氣恒溫槽中に, 又生成ガス分析用ブユレットも恒溫水槽中に入れて共に温度を略 50°C に保持した. C のガス, ブユレットの容量は約 230 cc で, 其の中の SO_2 の含量は沃度法で分析し, 大氣壓と恒溫槽温度の正確な讀とを考慮して容積百分率を求めた. 同様の方法で原料瓦斯中の SO_2 の全量を求めて其の對比から轉換率を算出した. なお空間速度の比較的小さい測定域については, 觸媒層の厚さ 4.4 cm を用い分析方法もガス, ブユレット法の代りに吸収法を採用した. D は内容約 300 cc 及び 200 cc の 2 箇の吸収瓶と硝子綿入りの SO_2 煙霧防止用硝子管とから成つてゐる. 最初の吸収瓶には残留 SO_2 の多少に応じて 0.1 或ひは 0.5 N 沃度溶液を 5~50 cc を入れ, 次の吸収瓶には蒸溜水を 100~150 cc 採り, 沃度溶液については SO_2 を定量し, これと蒸溜水及び煙霧防止管の洗ひ出し液との全量につき, 苛性曹達の滴定により SO_2 の含量を決定し, この兩者から轉換率を求めた.

觸媒層の温度は 400°~600°C の範囲に變化し, 各反應温度に對して流量を 50cc/min~3700cc/min に變化した場合の轉換率を求めた. 一つの反應條件に對しては轉換率が $\pm 0.3\%$ 以内の誤差で一致する迄測定した. 觸媒の活性は温度を 550°C~600°C 位に上昇すると, 低溫部に於て觸媒の活性に變化を生ずるのを認めたので比較的低溫部の測定を行つた後, 充分再現性を確めた上で高溫部の測定を行つた.

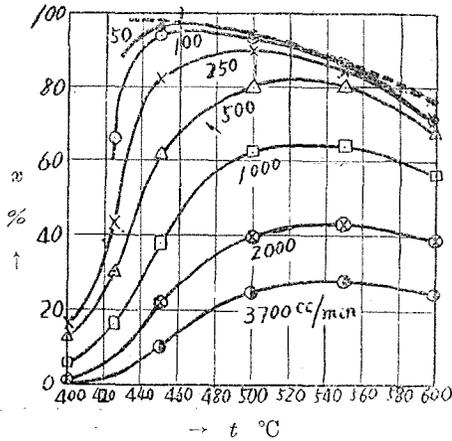
§ 3. 實驗結果と其の解析

各流量及び反應温度に對應する亞硫酸の轉換率を一括して 第 1 表, 第 2 表に示す.

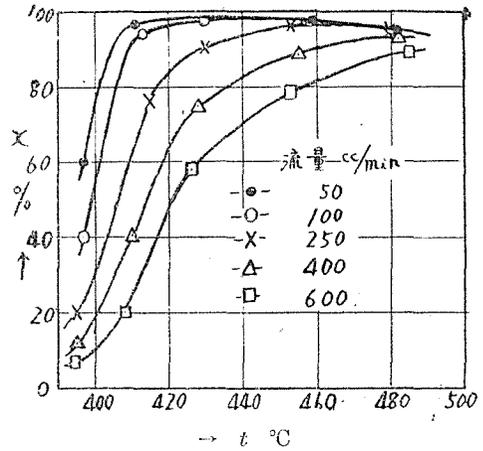
第 1 表 實 驗 結 果 (觸媒層 1.1cm)

實驗 番號	反應温度 °C	流 量 cc/min	轉 換 率 %	實驗 番號	反應温度 °C	流 量 cc/min	轉 換 率 %	實驗 番號	反應温度 °C	流 量 cc/min	轉 換 率 %
1	450	1000	37.8	15	500	2000	39.0	29	425	250	43.1
2	"	"	38.0	16	"	"	40.1	30	"	"	43.1
3	"	500	61.8	17	"	250	89.2	31	"	"	43.0
4	"	"	61.4	18	"	"	90.4	32	"	100	66.0
5	"	250	82.3	19	"	"	88.3	33	"	"	66.8
6	"	"	82.6	20	"	"	89.4	34	400	500	13.1
7	"	100	94.0	21	"	100	92.5	35	"	"	13.7
8	"	"	93.3	22	"	"	93.2	36	"	1000	5.8
9	"	2000	21.4	23	"	50	94.0	37	"	"	5.2
10	"	"	22.0	24	"	"	93.3	38	"	250	17.1
11	500	500	80.0	25	425	500	30.6	39	"	"	15.7
12	"	"	79.8	26	"	"	30.3	40	550	500	80.0
13	"	1000	62.0	27	"	1000	16.4	41	"	"	80.4
14	"	"	63.2	28	"	"	16.4	42	"	1000	62.9

又これを図示すれば、第2圖、第3圖の如くなる。第2圖は觸媒層の厚さ 1.1 cm、第3圖は 4.4 cm の場合である。



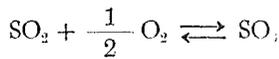
第2圖 反應溫度轉化率曲線
(觸媒層 1.1 cm)



第3圖 反應溫度轉化率曲線(觸媒層 4.4cm)

今この測定結果から解析的に反應速度を求める方法を概略説明する。(7)

觸媒層の中で進行する反應を化學量論的な方程式で次の如く表わす。



今 N_0 : 反應管入口の單位斷面を通して單位時間に送入する氣體の全モル數 [mol/cm², sec]

N_1 : 觸媒層中の任意の場所で單位斷面を通して單位時間に通過する SO_2 のモル數 [mol/cm², sec]

N_2 : 觸媒層中の任意の場所で單位斷面を通して單位時間に通過する SO_3 のモル數 [mol/cm², sec]

$N_{2,0}$: N_2 の入口の値

N : 觸媒層中の任意の場所で單位斷面を通して單位時間に通過する O_2 のモル數 [mol/cm², sec]

$$N_1/N_0 = y, \quad N_2/N_{2,0} = x \quad (\text{轉換率})$$

S_2 : 入口に於ける SO_2 のモル分率

S : 入口に於ける O_2 のモル分率

m : 觸媒充填層單位體積中の活性點の數 [1/cm³]

v_0 : 單位活性點に割當てた反應速度 [mol/sec]

$v \equiv mv_0$: 觸媒充填層單位體積中の反應速度 [mol/cm³, sec]

(7) 進藤: 北大工學部彙報, No. 3, (1949) 114 參照.

l : 觸媒充填層の長さ [cm]

とすれば、定常状態に於て觸媒層の任意の位置に於て單位断面、長さ dl なる容積中の物質收支から

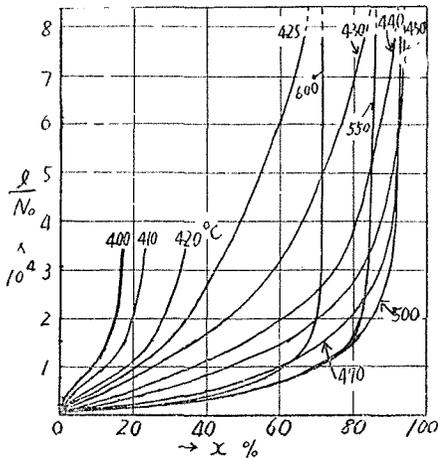
$$-\left(\frac{\partial N_i}{\partial l}\right) dl + mv_0 dl = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

或いは $-N_0\left(\frac{\partial y}{\partial l}\right) dl + mv_0 dl = 0 \quad \dots\dots\dots (2)'$

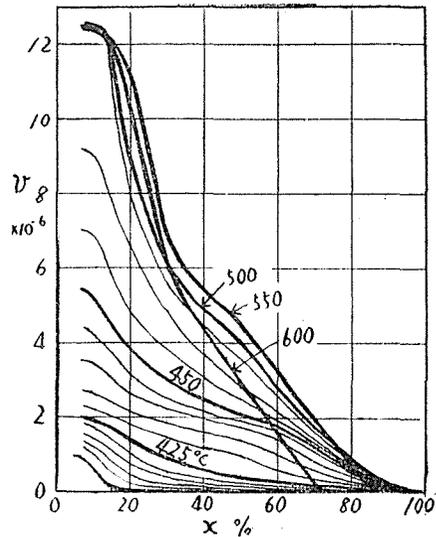
然るに $dy = S_2 dx \quad \dots\dots\dots (3)$

$\therefore v \equiv mv_0 = \frac{S_2 dx}{d(l/N_0)} \quad \dots\dots\dots (4)$

(4) の表式によれば瓦斯の送入速度を色々に變えた場合に之れに對應する轉換率 x の實測結果を用いて x 對 l/N_0 の等溫曲線を畫いて(第4圖), これについて x の異なる點について圖式微分を施せば、當該溫度、轉換率に對應する反應速度が求められることを示している。(第5圖)



第4圖 轉換率, l/N_0 恒溫曲線



第5圖 反應速度線圖

反應速度の數値が求められれば、目的の觸媒層内の溫度分布、組成分布は求めることは出来るけれども、若し反應速度を溫度、全壓、組成の函數として表はし得れば更に便利である。

其の爲には豫め考え得る各種の反應機構を假定して其の中で第5圖の x 對 v 曲線を最もよく表わし得るものを採用することになる。⁽⁸⁾

求め得た速度表式は次の如くである。

(8) 進 藤: 前出, 140 參照.

$$400 \sim 430^\circ\text{C} \quad 0.7 > x > 0.4 \quad v = a_5 \left\{ \frac{(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{(K_p)^2} \frac{(SO_3)^2}{(SO_2)^2} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

$$410 \sim 550^\circ\text{C} \quad x > 0.7 \quad v = a'_6 \left\{ \frac{(SO_2)(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_p} (O_2)^{\frac{1}{2}} \right\} \dots\dots\dots (6)'$$

$$v = a''_6 \left\{ \frac{(SO_2)(O_2)^{\frac{1}{2}}}{(SO_3)} - \frac{1}{K_p} \right\} \dots\dots\dots (6)''$$

$$v = a'''_6 \left\{ \frac{(SO_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_p} \frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \dots\dots\dots (6)'''$$

但し (SO₂), (O₂), (SO₃) は夫々 SO₂, O₂, SO₃ の分圧を示し

$$(SO_2) = P \frac{S_2(1-x)}{1 - \frac{S_2x}{2}} ; \quad (O_2) = P \frac{S_2 - \frac{S_2x}{2}}{1 - \frac{S_2x}{2}} ; \quad (SO_3) = P \frac{S_2x}{1 - \frac{S_2x}{2}} \quad (7)$$

P: 全 圧

a: 反応速度恒数

(1) の平衡恒数の温度変化の表式は Bodenstein⁽⁹⁾ の實測値から、松井氏の算出した次式を使用した。

$$\log K_p = \frac{5174.3}{P} + 0.50755 \log P - 6.4243 \quad \dots\dots\dots (8)$$

(5) は O₂ → (O₂)_{吸着}, (6)' は SO₂ + O₂ → SO₃ + O, (6)'' は (SO₃)_{吸着} → SO₃,

(6)''' は SO₂ → (SO₂)_{吸着} が律速的であることを示している。x > 0.7 に於ては

(6), (6)'', (6)''' などの機構を用いても同程度の正確さを表わし得るから、これだけでは機構を一義的に決定することは出来ない。ここに示した温度、組成域以外では實測値を正確に表わし得る様な式は簡単に求めることが出来なかつた。唯ここに特に注意すべきことは従来の諸家の研究結果と異つて、組成或ひは温度の變化によつて単一の速度表式では全領域を表はし得ないと云う點である。

B. 外部熱交換型轉化器に於ける觸媒層内の温度分布、組成分布

§ 4. 觸媒層内の組成變化と温度上昇との關係

今轉化器が完全に斷熱的にはたらいていると假定すれば*, 反應の進行にともなう組成變化と温度上昇との間には次の關係が成立する。

$$dx = \frac{\bar{C}_p}{Q S_2} dT \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9) Bodenstein: 前出。

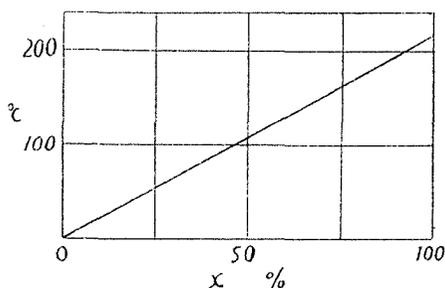
* 工業装置に於ける觸媒層内の水平温度分布の實測により、この條件は略々満足されていることを確めた。

Q : (1) 式に於ける反應熱 (22.6 kcal/mol 發熱)

C_p : 反應ガス 1 モル當り 500°C に於ける平均熱容量

原料瓦斯の濃度は SO_2 7%, O_2 12%, N_2 81% として $x = 0.5$ の場合の平均熱容量 $\bar{C}_p = 7.3$ cal/mol を近似的に使用する。

然る時 (9) により組成變化にともなう温度上昇の直線關係を求めることが出来る。(第 6 圖) SO_2 が完全に SO に轉換したとすれば温度上昇は 217°C になる。



第 6 圖 觸媒層に於ける組成變化と温度上昇との關係

§ 5. 觸媒層の長さ と 組成、温度變化との關係

(4) を變形して觸媒層の長さ l と轉換率 x との關係として次の式が求められる。

$$dx = \frac{v}{N_0 S_2} dl \dots\dots\dots (10)$$

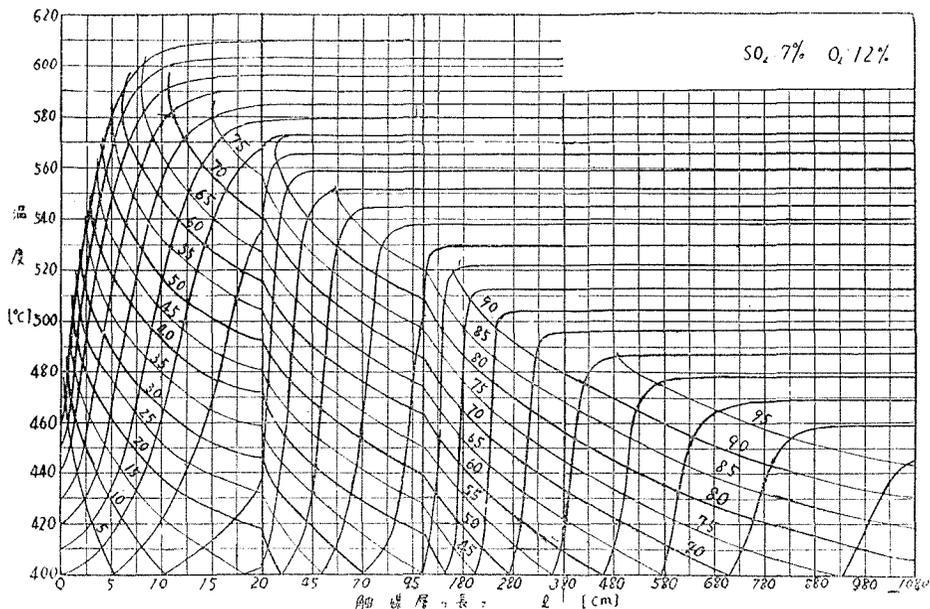
(9), (10) 兩式から

$$\frac{\bar{C}_p}{S_2 Q} dT = \frac{v}{S_2 N_0} dl \dots\dots\dots (11)$$

轉化器入口温度を假定すれば第 6 圖により、反應瓦斯の進行にともなう上昇温度の値に對應する轉換率 x が求められる。其の温度並びに x に對應する反應速度 v は第 5 圖で既知であるから、これを (11) に代入して其の温度にある觸媒層の入口からの厚さ l を求めることが出来る。以下この様な手続きを繰り返すことによつて、觸媒層各點に於ける温度及び組成の値を知り、其の分布曲線を畫くことが出来る。(第 7 圖)。但し計算に必要な N_0 は工場のデータによりガスの流量毎時 18000 m^3 、轉化器の直径は 5.73 m として計算して $N_0 = 8.06 \times 10^{-4}$ mol/ cm^2 , sec を使用した。

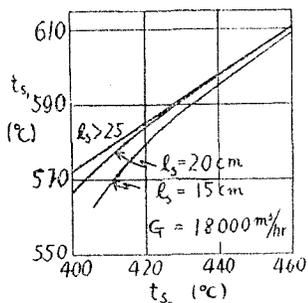
§ 6. 轉化器操業條件の吟味

第 7 圖の使用方法的 1 例として直径 5.73 m、觸媒層の厚さ夫々 50 cm, 100 cm を有する小大轉化器 2 基より成るモンサント型装置に於て、原料瓦斯の流量毎時 18000 m^3 の場合に最高轉換率を得る爲には、兩轉化器の入口温度を夫々何度にすべきかを吟味してみる。

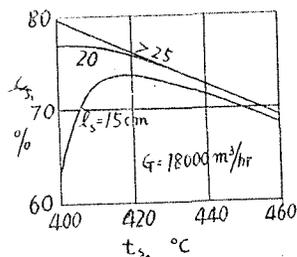


第 7 圖 觸媒層内の温度、組成分布曲線

先づ小轉化器の入口温度 t_{s0} と出口温度 t_{s1} との關係を求めれば 第 8 圖 が得られる。觸媒層の厚さ $l_s > 25$ cm の場合には入口温度 t_{s0} と、出口温度 t_{s1} との間には直線關係が成立する。又小轉化器について t_{s0} と出口轉換率 x_{s1} との關係を求めると、 $l_s > 25$ cm の場合にはやはり略直線となり、 SO_2 はいづれも平衡濃度になつている。(第 9 圖)

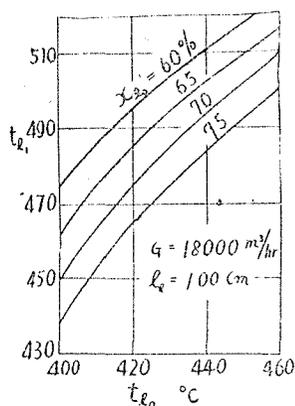


第 8 圖 小轉化器の入口温度と出口温度との關係

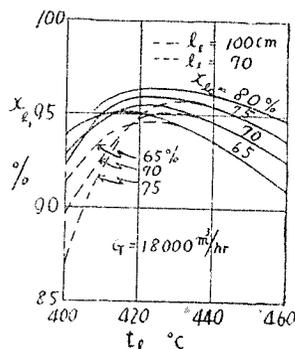


第 9 圖 小轉化器の入口温度と出口轉換率との關係

次に大轉化器について入口の SO_2 の轉換率 x_{s0} を 60~75% に變動した場合の入口温度 t_{i0} と出口温度 t_{i1} との關係及び t_{i0} と、出口轉換率 x_{s1} との關係を求めれば 第 10 圖、第 11 圖 が得られる。

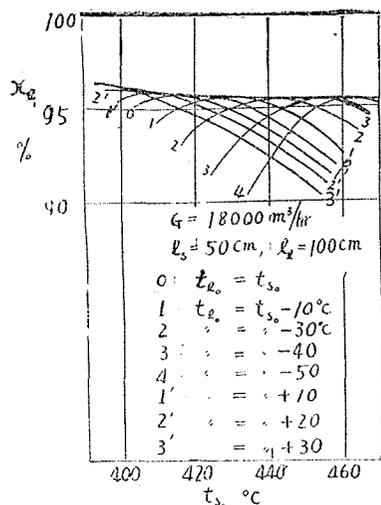


第 10 圖 大轉化器に於ける入口温度と出口温度との關係



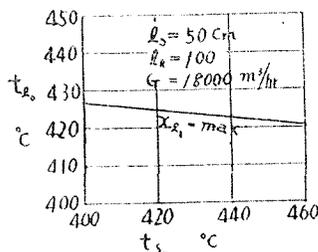
第 11 圖 大轉化器の入口温度と出口轉化率との關係

第 9 圖 と 第 11 圖 とを結合すれば、小轉化器入口温度 t_{s0} と一定温度差にある大轉化器の入口温度 t_{L0} を指定した時の大轉化器出口の轉化率 x_{L2} を與える第 12 圖が得られる。例えば $t_{s0} = 440^\circ\text{C}$, $t_{L0} = 440^\circ - 40^\circ$ の場合は 3 の曲線から $x_{L2} = 94.5\%$ となる。而もこの曲線は $t_{s0} = 460^\circ$, $t_{L0} = 460^\circ - 40^\circ$ に於て $x_{L2} = 95.4\%$ (max) を示す。同様に 0, 1, 2, 4, 1', 2', 3' の曲線について



第 12 圖 小大轉化器入口温度と大轉化器出口轉化率の關係

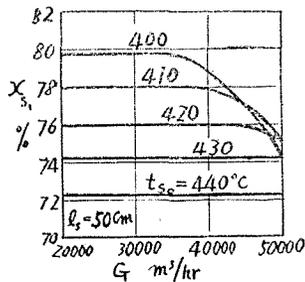
も夫々の $x_{L2, \text{max}}$ を與える t_{s0} , t_{L0} を求めれば、第 13 圖 が出来る。この圖が目的の最高轉化率を與える一對の小大轉化器の入口温度を指定することになる。



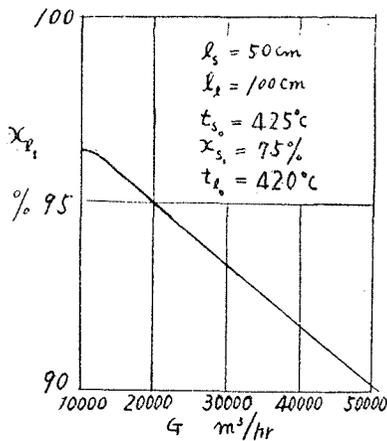
第 13 圖 最高の轉化率を與へる小大轉化器の入口温度の關係

以上の検討は流量一定の下で行つたのであるが、流量を變化した場合に小轉化器について入口温度 t_{s0} と出口轉化率 x_{s1} との間の關係を求めてみる。其の實際觸媒層の厚さは流量に逆比例して變化するものとして作圖した。(第 14 圖)

これによれば流量 35000 m³/hr 以下の場合には x_{s1} は流量によつて影響をうけないことを示して



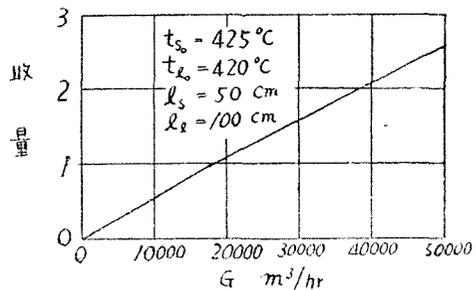
第 14 圖 小轉化器に於ける流量と出口轉化率の關係



第 15 圖 $t_s = 425^\circ\text{C}$ の最最適作業條件に於ける流量と最終轉化率の關係

いる。大轉化器についても同様の計算が出来るが問題を簡単にするために、小轉化器では流量によつて x_{s1} が變化しない様な入口溫度 $t_{s0} = 425^\circ\text{C}$ をえらび、之れに對應する大轉化器入口溫度としては最高轉換率 x_{t1} を與える $t_{t0} = 420^\circ\text{C}$ を指定して、其の際の x_{t1} の流量によつての變化を求めれば第 15 圖が得られる。

従つてこれをもとにして流量と收量との關係が畫ける(第 16 圖) 收量は流量によつて略々直線的に増大する。



第 16 圖 流量と收量の關係

§ 7. 結 語

本研究に於ては現用工業觸媒の一種について、反應速度の値を解析的に求めそれから工業反應装置に於ける反應狀況を推論したのであるが、夫々の工場に於て固有の觸媒につきこの様な操作を行えば、之の工場装置について最適操業條件を検討する一つの有力な資料となるであらう。

最近製鍊廢瓦斯の回收を接觸式硫酸製造法によつて行わうとする氣運が盛んであるが SO_2 の濃度が比較的低い場合の合理的な操業條件も、この様な方法により明確にする必要があると信ずる。

要 約

(1) 工業用ツアナジウム觸媒による SO_2 の酸化反應速度の値を恒溫に於ける流動法の解析により求めた。反應條件は溫度 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、轉換率 5~96%、其の一部は溫度、空壓、組成の函數として表し、反應機構を推論することが出来た。

(2) 其の結果従來多くの研究結果の示す様に單一の反應速度表式を用いて、工業反應條件全域に亘つての機構を表わすことは出来ないことを明にした。

(3) 實測の反應速度の値を基礎にして斷熱型轉化器に於ける觸媒層中の溫度分布、組成分布を解析的に求めて圖表化した。

(4) モンサント型二段式轉化器について、其の操業條件を吟味する場合の圖表の使用例と其の結論を示した。