



Title	排ガス中の低濃度亜硫酸ガスの回収
Author(s)	岡本, 剛; Okamoto, Go; 石井, 忠雄 他
Description	第I部: 鹽基性硫酸アルミニウムに依る低濃度亜硫酸ガスの吸収 = Absorption of Low Concentration SO <sub>2</sub> in Basic Aluminum Sulfate 第II部: モンサント及びル、ギ式轉化爐による3.5%亜硫酸ガスの接觸酸化 = Catalytic Oxidation of SO <sub>2</sub> (3.5%) by Monsanto and Lurgi Converter
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 94-126
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40504">https://hdl.handle.net/2115/40504</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_94-126.pdf



# 排ガス中の低濃度亜硫酸ガスの回収

〔第Ⅰ部〕 鹽基性硫酸アルミニウムに依る低濃度亜硫酸ガスの吸収

〔第Ⅱ部〕 モンサント及びル、ギ式轉化爐による3.5%亜硫酸ガスの接觸酸化

岡 本 剛  
石 井 忠 雄  
荒 木 榮 喜

(March 1, 1952)

## Recovery of Low Concentration Sulfur Dioxide in Waste Gases.

- I) Absorption of Low Concentration  $SO_2$  in Basic Aluminum Sulfate.
- II) Catalytic Oxidation of  $SO_2$  (3.5%) by Monsanto and Lurgi Converter.

Go OKAMOTO, Tadao ISHII, Eiki ARAKI.

### Abstract

I. The absorption of  $SO_2$  by basic aluminum sulfate solution was observed, varying the total  $Al_2O_3$  content, basicity and the equilibrium vapor pressure of  $SO_2$ . The conclusion was that the solution can be efficiently utilised for about 1%  $SO_2$ , lowering the total  $Al_2O_3$  content two thirds or half as that used by I. C. I. process. It was found that the precipitation was not troublesome in this concentration region.

II. The oxidation rate of  $SO_2$  was determined on Monsanto catalyst by flow methods. From these data, the temperature distribution was calculated in the Monsanto and Lurgi converter, and was compared with the previous results. ( $SO_2$  7%)

When the temperature of the inlet and other conditions were the same, the results told that the conversion degree was increased by several %, and the available quantity of the catalyst was rather saved.

## 〔Ⅰ〕 緒 論

排ガス中の亜硫酸ガスによる煙害問題は古くから世界各国において問題とされ、わが国においても四阪島、足尾、小坂その他各地において長い間研究されて来た。しかしその経済的及び技術的な面から未だ根本的な解決は得られていない。

しかしこの問題は社会的な観点から所謂経済性をのりこえても解決しなくてはならないことであり、又最近の世界的な硫黄資源の不足を解決する上にも重要な問題となつて来た。

経済安定本部資源調査会の報告<sup>(1)</sup>によると、わが国の銅鉛亜鉛鉱は何れも20乃至35%の硫黄分を含有するを普通とする硫化鉱であるに拘らず、これ等に對する製錬所の多くは今なおこの硫黄分を回収利用することなく徒らに排ガスとして空中に放散し、その量年間純硫酸にしても28萬トン以上（これは實に使用原鉱中の78%の硫黄分を浪費していることになる。）に及び、その上多額の損害賠償金を支拂い、さらに山林荒廢による災害對策、洪水豫防費、回復費等の間費接を考慮すると非常な費用となる。

この回収に對する技術的研究も長い間の努力で次第に改良され特に最近の米國における接觸法による硫酸製造技術の發展は注目すべきでこの問題も次第に希望的になつて来た。しかし排ガスを對象とする關係上 (1)ガス中の亜硫酸ガスの濃度の變動及びガス量の變動の大なる事、(2) 亜硫酸ガスの濃度が著しく低い場合、(3) 工場の地理的問題、(4) 製品の輸送條件、(5) 企業としての採算上等多くの問題が存在すると共にこれ等の條件が工場毎に非常に異なり、それぞれ独自の設備を必要とするなど困難な問題が多い。

一世紀程前に水による回収方法が研究されてより現在に至るまで種々の方法が考案された。<sup>(6)</sup>  
 例えば鹽基性硫酸アルミニウムを吸収劑として使用するI・C・I法<sup>(2, 3)</sup>、アミン類を使用する方法<sup>(3, 4)</sup>、  
 アムモニア法<sup>(5)</sup>、硫酸製造装置による回収法<sup>(9)(10)(11)</sup>、酸化亜鉛による方法<sup>(2)(12)</sup>、放電酸化による方法<sup>(13)</sup>、  
 直接壓縮して液體SO<sub>2</sub>として回収する方法<sup>(14)</sup>、亜硫酸ガスを還元して單體硫黄として回収する方法<sup>(3)(15)(16)</sup>、  
 その他熱擴散による研究等<sup>(17)</sup>多くの研究が行われ、一部は工業的に實施され一應成功しているものもある。

著者等は亜硫酸ガスの濃度が1%程度である場合、鹽基性硫酸アルミニウムによる吸収法を、3.5%程度の場合にはモンサント及びルルギ式接觸酸化法によるものをわが國において實現可能な方法と考え研究を進めた。

【第Ⅰ部】 鹽基性硫酸アルミニウムによる  
低濃度亜硫酸ガスの回収

## 〔Ⅰ〕 現在迄の研究經歷

鹽基性硫酸アルミニウム溶液を吸収劑として使用する初期の研究は三菱法といわれている唐島氏等の研究がある。<sup>(2)</sup> 簡單な基礎試験と直島における中規模試験を行い（昭和10年10月～昭和

13年4月), 本法にて得た亜硫酸ガスを原料として硫酸を製造する場合と, 硫黄品位43%の硫化鐵を使用する場合とを比較して昭和13年4月現在で原料ガス中の亜硫酸ガス濃度は處理工場入口において2.5%以上でなければ硫化鐵に比し經濟的に成立しないと云う結論を出している, 操業中の障害としての亜硫酸ガスの酸化による $SO_4^{2-}$ の増加, 及び $S_2O_3^{2-}$ の増加に原因する單體硫黄の析出防止對策も一應解決し, 連続操作を行い $SO_2$ 酸化率も95%に達し製酸量も900kg/dayに達したと云う。

佐賀關製鍊所でも最近この研究を進め, 窪田氏はその結果を發表している。<sup>(2)</sup> 大略の基礎試験及び徑300mm, 高さ800mm, の鉛塔3基による吸収試験及び徑100mm, 高さ400mm (さらに徑250mm, 高さ1,300mm) の鉛塔による放出試験を行い従來のものと大體同一の條件で試験し略同様の結果を得ている。さらに放出時における沈澱の生成を防止するために放出方法を研究し, 減壓, 攪拌の効果を検討し, 減壓<sup>\*</sup>, 攪拌, 80°C加熱を提案している。

この方法の工業化された唯一のものとして, 1936年 Imperial Chemical Industrie の Qutukumpu Oy Copper smelter (Imatra, Finland) の操業例がある。<sup>(3)</sup> この工場は亜硫酸ガス5%を含む銅製鍊ガスから液體の二酸化硫黄を52ton/day 製造する目的でつくられたもので現在は中止している。吸収液もわが國のものと大略同一であつて, 鹽基性硫酸アルミニウムは硫酸アルミニウムの硫酸根の一部を炭酸カルシウムで除去したもので, 全アルミナ10g/100cc soln, 鹽基度40%程度のものである。この實施方法は排ガス中の亜硫酸ガスを2.29m平方, 高さ10.7mの木製, 鉛ばりの吸収塔で吸収し, 平均60kg/m<sup>3</sup>の $SO_2$ を含んだ液を薄膜式再生塔に通じ(入口溫度75~80°C, 出口溫度90°C)  $SO_2$ の大部を放出する。吸収液は吸収塔にもどし再び使用する。放出した $SO_2$ は共存する水と分離し, 壓縮して液體 $SO_2$ を製造した。

排ガスの流量, 組成はこの處においても非常に變化するので(流量12,000~18,000m<sup>3</sup>/hr,  $SO_2$ 2.5~10%) 再生塔の通過する液の量を常に一定に保つように, 吸収, 再生塔毎に大きな容量をもつた溜を設置して回収される $SO_2$ の量を定常に保つている。操業中の障害として, 吸収された $SO_2$ の酸化(約1.1%), 單體硫黄の析出, その他各種の沈澱等の防止對策を一應研究し操業は順調に進められたようである。

以上この方法を使用した場合の數例を説明したが, これ等の文献によるとこの操業方法は確立しているかの如く見える。然し従來比較的高濃度の $SO_2$ を對象として來ているが, 1%程度の低濃度の場合にも實用の可能性ありや, 又吸収の組成が現用のものが最適なりやについて未だ充分な基礎的データの發表されたものはない。よつて著者等は吸収液の組成變化に對する $SO_2$ の吸収能力の變化, 及び $SO_2$ 1%程度の場合の吸収能率を検討し, これに關連して吸收機構の一部を推察した。

\* 減壓の效果は一考の余地ありとの事である。

(II) 吸収液中のSO<sub>2</sub>の濃度と平衡分圧について

各種の組成の鹽基性硫酸アルミニウム溶液について吸収液中のSO<sub>2</sub>の濃度と、SO<sub>2</sub>の平衡分圧の關係を求めた。

(a) 鹽基性硫酸アルミニウム溶液の調製

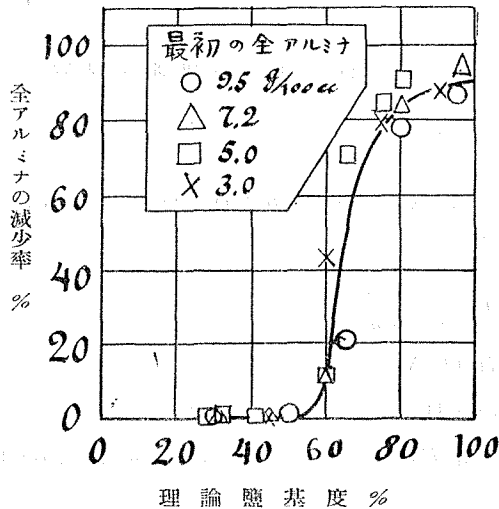
吸収液としての鹽基性硫酸アルミニウム溶液は次の方法で調製した。

市販の硫酸アルミニウム[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O]を蒸留水に溶かし、CaCO<sub>3</sub>を適當に加え溶液中のSO<sub>4</sub><sup>-</sup>の一部をCaSO<sub>4</sub>として沈澱、濾別した。遊離アルミナとはSO<sub>4</sub>根を失つたアルミニウムの量でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表わしたものである。鹽基度は

$$100 \times \frac{\text{遊離アルミナ}}{\text{全アルミナ}} \quad [\%]$$

を以て表わす。

今室温で色々の濃度の硫酸アルミニウム溶液にCaCO<sub>3</sub>を加えてゆくと各種の全アルミナ量をもつた鹽基度50%附近までの鹽基性硫酸アルミニウム溶液を調製出来る。さらに高い鹽基度をもつた溶液を得るためにCaCO<sub>3</sub>を加えてゆくと、アルミニウムが沈降しはじめ、液中の全アルミナの量が急激に減少してゆく。液の調製条件及び試料のAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>Oによつても多少異なるが大體50%以上の鹽基度を有した液を、全アルミナの損失なしに調製する事は出来ない。即ち室温においてアルミニウムを安定な状態で液中に存在せしめるに必要なSO<sub>4</sub><sup>-</sup>の最少量はAl 4個に對しSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 3個であると推察出来る。第1圖はこの結果を示したもので、理論鹽基度とは全アルミナの減少がないと假定した時の加えたCaCO<sub>3</sub>及び初めの硫酸アルミニウムの量より計算して求めたものである。

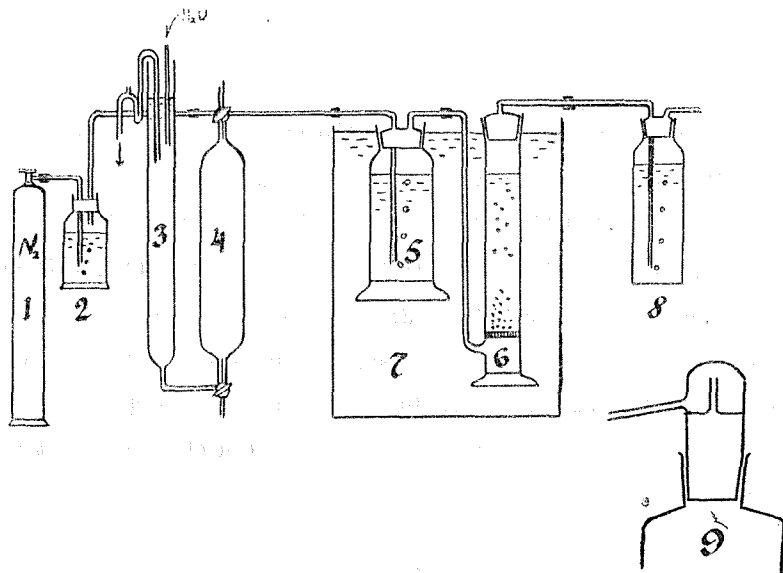


第1圖 吸収液調製に際して生ずるアルミナの損失

## ( ) 平衡分壓測定方法及び實驗條件

平衡分壓の測定装置は第2圖に示す。

1は窒素ボンベ, 2はガス精製装置にしてピロガロールにて窒素ガスに中含まれる酸素を除去する。ガス溜4に水を出入させる事により一定量の精製ガスを試料瓶5, 6に送入する。ガス溜の容積は1416.3ccである。6は測定すべき試料を入れてある瓶で, グラスフィルターにより精製窒素ガスが小泡となつて試料中をバブルし, 分析装置に入る。5は6に入つている試料の $SO_2$ の濃度變化を小にする爲に設置したもので6よりも $SO_2$ の濃度を多少高めにした。5, 6共恒温槽7に入れ, 恒温に保つ。その温度にて $SO_2$ の平衡分壓をもつた窒素ガスは分析装置8に送られ, 沃度溶液により $SO_2$ を定量する。高温に於ける測定では6のキャップの代りに9を使用し, 分析装置に至る迄に凝縮した水を洗滌し之に含まれる $SO_2$ をも測定値に加えた。然し此の値は非常に小であつた。窒素ガスの流速は1416.3ccを約2時間で送る様に調節した。装置の精度に關しては水について $SO_2$ の平衡分壓を測定し從來の結果と比較し満足し得るものである事を確めた。



第2圖 平衡分壓測定装置

## (c) 測定結果

$SO_2$ ,  $H_2O$ の平衡分壓  $p_{SO_2}$ ,  $p_{H_2O}$ の測定結果及び計算結果を第3, 4圖に示した。

$p_{SO_2}$ の計算は次式によつた。

$$p_{SO_2} = P \frac{n_{SO_2}}{n_{SO_2} + n_{H_2O} + n_{N_2}} \quad (1)$$

$n_{SO_2}$ ,  $n_{H_2O}$ ,  $n_{N_2} = SO_2, H_2O, N_2$ のモル数

$P =$  全壓[mm Hg]

$n_{H_2O}$  は  $p_{H_2O}$  より計算し全壓  $P$  は大氣壓に分析装置の流動抵抗 (8~10mm Hg) の補正を入れたものである。

$p_{H_2O}$  の計算は次の如く行つた。Johnstone<sup>(18)</sup>によれば  $NH_4OH$   $KOH$ その他に $SO_2$ を吸収

させた場合  $p_{H_2O}$  はラウルの方則を満足することを見出している。鹽基性硫酸アルミニウムの場合もこの方則が成立するものと假定して次の式により計算した。

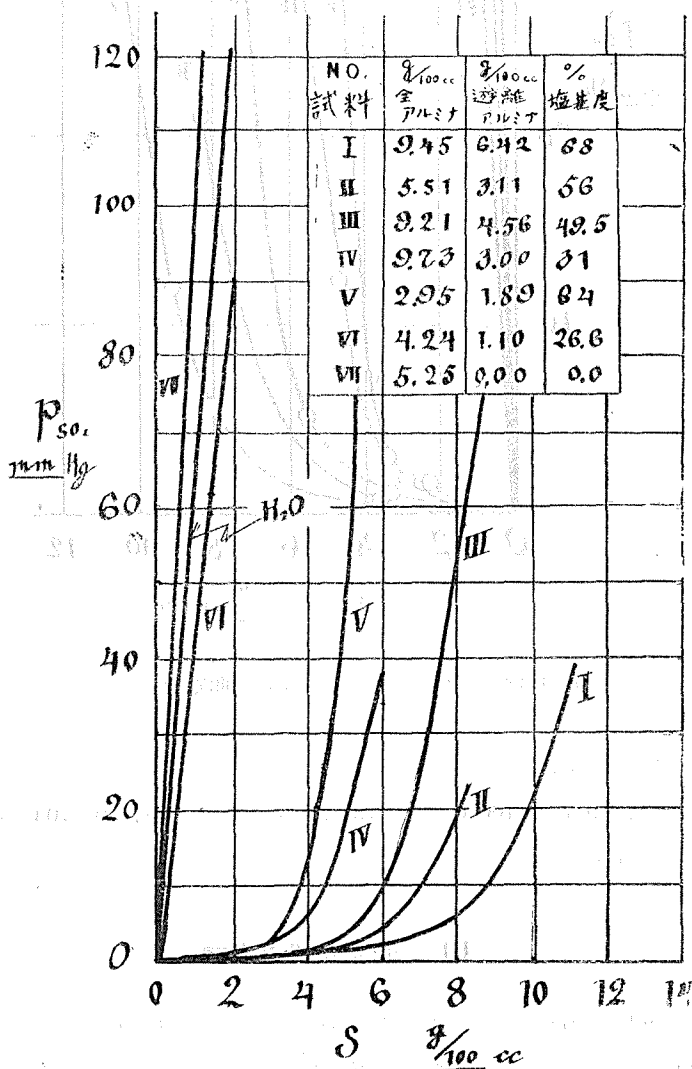
$$p_{H_2O} = \frac{100 p_{H_2O}'}{100 + C + S} \quad (2)$$

$p_{H_2O}'$  = 夫々の温度における純水の蒸気圧 [mm Hg]

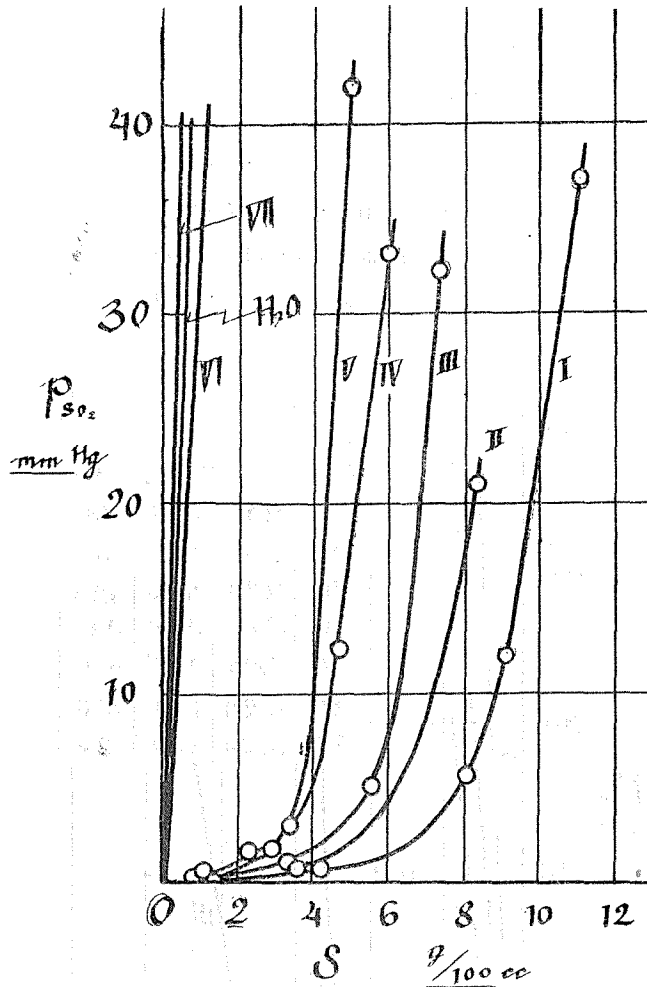
$C$  = 溶液中の鹽の量 [moles/100 moles  $H_2O$ ]

$S$  = 吸収された  $SO_2$  の量 [moles/100 moles  $H_2O$ ]

この計算において硫酸アルミニウムの分圧は無視出来るものとした。



第 3 圖 20°C に於ける  $S-p_{SO_2}$  曲線 (其の一)



第 4 圖 20°Cに於ける  $S-p_{SO_2}$  曲線 (其の二)

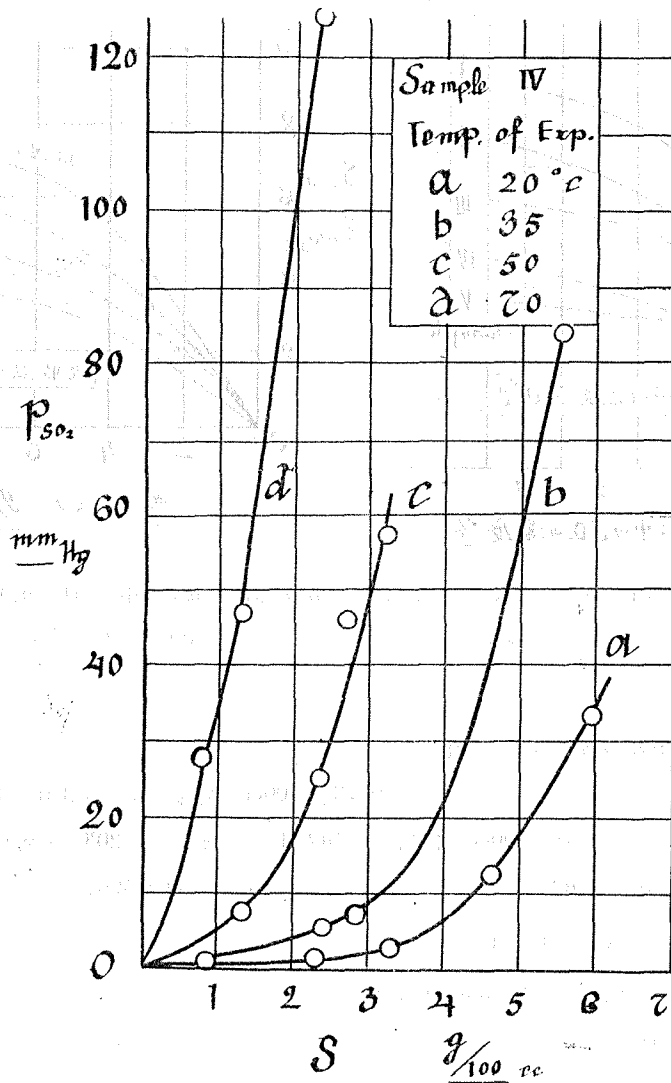
(d)  $SO_2$ の平衡分壓に對する溫度の影響

試料(IV)[全アルミナ9.73 g/100cc, 鹽基度31%]において, 35, 50, 70°Cの各溫度における  $p_{SO_2}$ の測定結果を第5圖に示す。

### 〔III〕 測定結果の考察

(a) 排ガス中の $SO_2$ の濃度變化と最大回収量( $S_{max}$ )との關係 (第6圖)

排ガス中の $SO_2$ の濃度が増加すれば吸収量  $S$  は増加してゆく。ガス中の $SO_2$ が0~1.5%では  $S$ の増加は略直線的に増加するが, さらに濃度が大になると次第に  $S$ の増加度が低下し, 3.5%附近に至つては殆んど變化しなくなる。(第6圖)



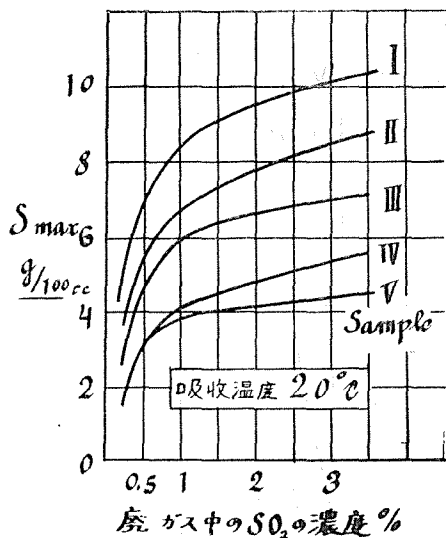
第 5 圖 35, 50, 70°C に於ける S— $p_{SO_2}$  曲線

この直線的増加部分と増加のゆるやかな部分との兩領域における吸収機構の變化、即ち低濃度においては遊離アルミナによる  $SO_2$  の吸収、他の部分は  $SO_2$  の水による吸収と推察出来る。<sup>\*</sup>

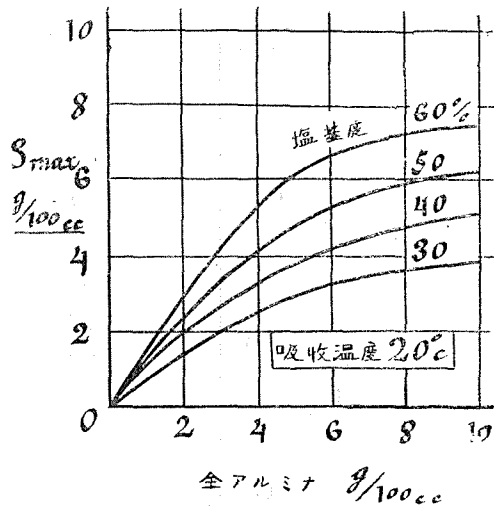
(b) 全アルミナと  $S_{max}$  との関係 (第 7 圖)

第 7 圖は排ガス中の  $SO_2$  が 1% の場合、同一鹽基度では、全アルミの大なる液程  $S_{max}$  が大である事を示す。然し全アルミナの増加につれて  $S_{max}$  の増加の割合は低下してゆく。これは全アルミナの濃度が高くなるにつれて、遊離アルミナと  $SO_2$  の反應が進み難くなるためと思われる。

\* 第 6 圖及び第 3 圖の曲線の傾きより。



第 6 圖 排ガス中の  $SO_2$  の濃度變化と最大回収量 ( $S_{max}$ ) との関係



第 7 圖 排ガス中の  $SO_2$  の濃度 1% の場合全アルミナと  $S_{max}$  との関係

(c) 再生温度と  $SO_2$  の放出量との関係

第 5 圖を使用すれば一例として全アルミナ 9.73 g/100cc, 遊離アルミナ 3.0 g/100cc, 鹽基度 31% の鹽基性硫酸アルミニウム 100cc を使用して  $SO_2$  1% の排ガスを  $20^\circ C$  で処理し, これを種々の温度に加熱して 3.5%  $SO_2$  のガスを製造する場合, 加熱温度と放出量とを計算出来る。

(吸収)  $20^\circ C$  吸収  $S_{max} = 4.2g/100cc$

(放出) 3.5%  $SO_2$  は大體  $p_{SO_2} = 26.5mm Hg$  に相當する。

(1) 放出温度  $25^\circ C$

$p_{SO_2} = 26.5mm Hg$  の平衡濃度 4.2g

$$4.2 - 4.2 = 0$$

即ち此の場合  $SO_2$  は放出されない。

(2) 放出温度  $50^\circ C$

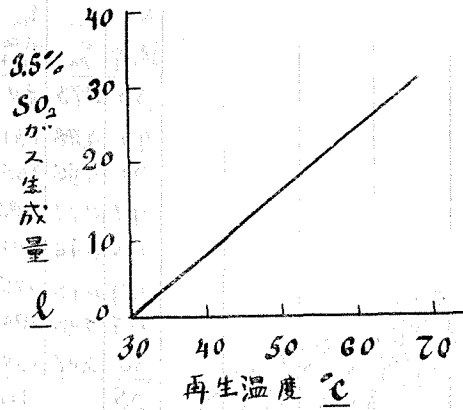
$$4.2 - 2.4 = 1.8g$$

3.5%  $SO_2$  のガス量 17.4l (N.T.P)

(3) 放出温度  $70^\circ C$

$$4.2 - 0.8 = 3.4g \quad 32.9l (N.T.P)$$

第 8 圖は此の結果を示したもので放出温度の上昇と共に  $SO_2$  放出量は略直線的に増加する。



第 8 圖 再生温度と SO<sub>2</sub> の放出量との関係

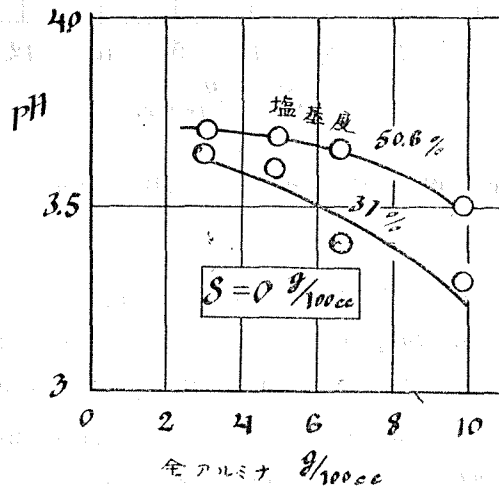
〔IV〕 SO<sub>2</sub> の吸収量 [S] と pH の變化

(a) 實驗方法

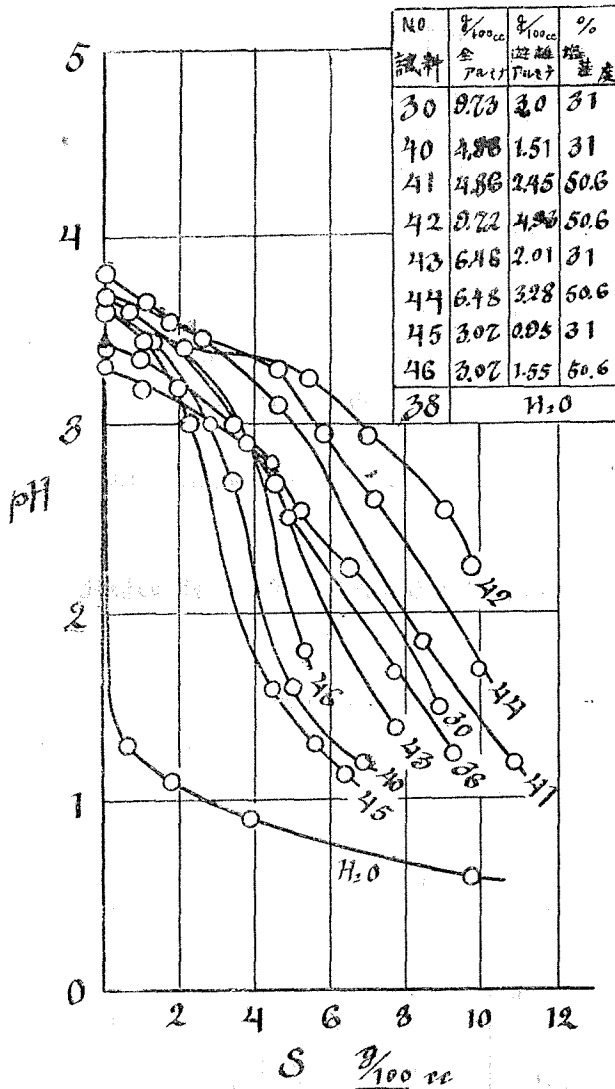
前述の方法により各種の組成を有した鹽基性硫酸アルミニウム溶液を調製し試験管に入れポンプよりの SO<sub>2</sub> ガスをバブルさせて吸収させ、その時の pH の變化を pH メーターにて求めた。pH の測定はガラス電極による。

(b) 實驗結果

吸収液試料の pH 及び吸収液の pH 變化を第 9, 10 圖に示す。



第 9 圖 吸収液の pH



第 10 圖 SO<sub>2</sub> の 吸 收 量 と pH の 變 化

(c) 實驗結果の考察

(1) 鹽基性硫酸アルミニウム溶液の SO<sub>2</sub> に対する緩衝作用

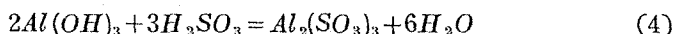
鹽基性硫酸アルミニウム溶液の SO<sub>2</sub> の吸収に際して遊離アルミナとの反應によると考えられる初期の吸収段階では緩衝作用を示す。第 3, 4 圖の S と p<sub>SO<sub>2</sub></sub> との関係圖と, 第 10 圖とを對比すると緩衝作用が行われている間は p<sub>SO<sub>2</sub></sub> が低い事が分る。緩衝作用がなくなると共に p<sub>SO<sub>2</sub></sub> は急激に増大し純水による SO<sub>2</sub> の吸収の場合と類似の關係を示して来る。

(2) 遊離アルミナと緩衝性

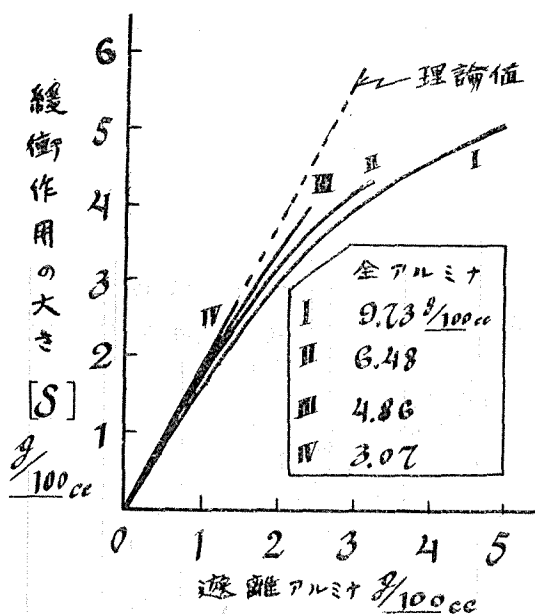
第 10 圖の屈曲點まで緩衝作用があるものと考えその點の SO<sub>2</sub> の吸収量を以て緩衝性の大きさ

を示す第11圖を得る。既に述べた如くSO<sub>2</sub>に對する緩衝作用は遊離アルミナと密接な關係が存在し、さらにこの作用は第11圖より遊離アルミナの大なる程大きく、しかも同一の遊離アルミナの場合には全アルミナの大なる程緩衝作用が小さい事が分る。

今SO<sub>2</sub>の初期の吸収反應即ち緩衝作用を次式で表わすと



1モルの遊離アルミナに對して3モルのSO<sub>2</sub>が(即ち遊離アルミナ1gに對しSO<sub>2</sub>1.9g)吸収するまで緩衝作用がある事になる。第11圖では全アルミナ3.1g/100ccの溶液ではこの理論値と一致しているが、全アルミナが多く、鹽基度の高い程理論値よりはずれて來る。この事からも又全アルミナが大なる程(4)式の反應が進行し難くなるものと推察出来る。



第 11 圖 遊離アルミナと緩衝性との關係

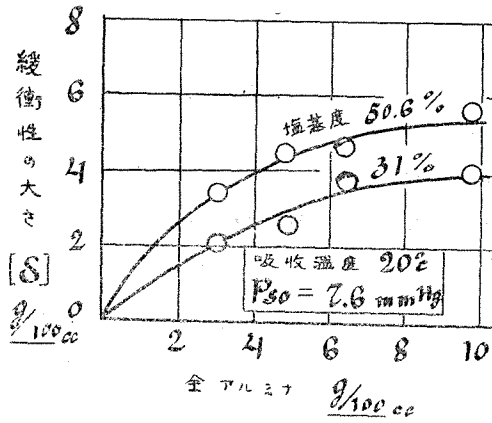
(3) 全アルミナと緩衝性 (第12圖)

第12圖は全アルミナの増大に比例して緩衝性が增大しない事を示したものである。

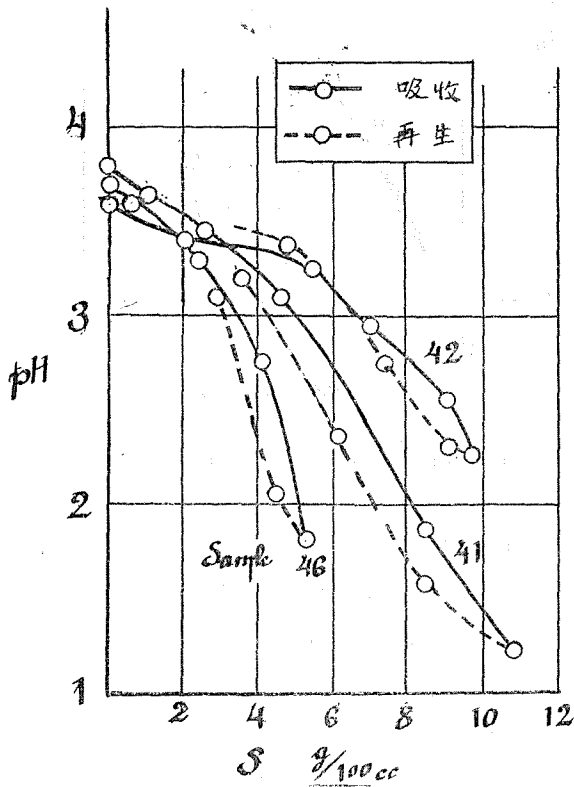
さらにこの圖は  $p_{SO_2} - S_{av}$  より求めた第7圖の同一の關係曲線と傾向が一致していることより緩衝作用による吸収は、排ガス中のSO<sub>2</sub>の濃度が大概1%以下の場合である事が分る。

(d) 加熱再生に際しての pH の變化

加熱によりSO<sub>2</sub>を放出させる際に示す pH の變化は第13圖の如し。



第 12 圖 全アルミナと緩衝性との関係



第 13 圖 再生時の pH の変化

## 〔V〕 鹽基性硫酸アルミニウムより析出する沈澱について

鹽基性硫酸アルミニウム溶液にて $SO_2$ の回収を行う場合の大なる障害の一つは操業中に析出して来る各種のアルミナ沈澱である。この點について M. P. Applebey<sup>(3)</sup> は單に全アルミナ 10 g/100cc, 鹽基度40% 附近の液についてのみ研究を行いその防止對策を見出して、連續運轉に利用している。著者等はさらに組成の異なつた各種の液について研究を行い Applebey の結果以外の沈澱の生成を見た。

また加熱再生の時に生ずると云われる單體硫黃の生成について唐島氏等<sup>(2)</sup>は研究を行つていますが、著者等はこの點についての研究は行わなかつた。

### (a) 實驗結果

全アルミナ 1~10 g/100cc, 鹽基度 0~60%の範圍の各種の組成の液について行つた著者等の結果を第一表に示す。

#### (1) 沈澱 A

Applebey の水和沈澱に相當するもので液に水を加えた場合に析出する。鹽基度の高い程又全アルミの大なる程析出し易い。

#### (2) 沈澱 B

Applebey の可溶性沈澱に相當するものにして、白色綿毛狀の沈澱で室温に放置する事により析出して来る。全アルミナの大なる程及び鹽基度の高い程析出し易い。著者等の結果では、室温に(0~15°C) 1カ月放置した場合、析出した液は全アルミ 10 g/100cc, 鹽基度30%以上の場合のみであつた。この沈澱は60°C附近で溶解し、 $SO_2$ を吸収させても溶解しない。析出する前に $SO_2$ を吸収させた液では、何れの組成のものでも沈澱は出来なかつた。

#### (3) 沈澱 C

Applebey の不溶性沈澱に相當すると思われるもので、 $SO_2$ 吸収前の液では、各組成の液共長時間(30~40分)、100°Cに加熱しても析出しない。しかし $SO_2$ を含有せる液では、鹽基度高く、全アルミナの大なる程、さらに高温において析出し易い。例えば全アルミナ10 g/100cc, 鹽基度50~60%の液では、85°C附近より出来はじめ、95~100°Cで次第に多くなる。しかし、 $SO_2$ の放出速度を早めた場合には著しく出来難くなる。

#### (4) 沈澱 D

新に見られたもので、全アルミナが小で、鹽基度の高い程、高温になる程多量の白色沈澱が出来る。この沈澱は $SO_2$ を吸収されることにより溶解するが、加熱により $SO_2$ を放出すると再び生ずる。然し強熱、攪拌等を伴い、 $SO_2$ の放出を急激にした場合には著しく出来難くなる。この場合に著者等の研究では全アルミナ3 g/100cc, 及び5 g/100cc, 鹽基度50%程度の液のみ100°C, 30分の加熱處理で再び生じた。

但し全アルミナ10 g/100cc, 鹽基度50~60%の試料について沈澱Dの測定は行つてない。



## 〔VI〕 結 語

従来使用している鹽基性硫酸アルミニウムによる $SO_2$ の吸収の研究を液の組成を全アルミナ1~10 g/100cc, 鹽基度0~60%の範囲で變化させたものについて行い, 排ガス中の $SO_2$ の濃度1%程度までは吸収機構及び吸収量より考察して合理的に使用しうる事を確めた。さらに吸収液の全アルミナの量を従來の $\frac{2}{3} \sim \frac{1}{2}$ 程度にしても $SO_2$ の吸収量に余り大なる差異が生じない事が分つた\*。

全アルミナの含量が増大しても, これに比例して吸収量が増大しないという事實の解釋については現在なお研究中である。

pH メーターの設計に對する横濱工大高橋氏の御協力に感謝する。

## 文 献

- (1) 資源調査會勸告 第7號 昭和24年7月
- (2) 製練廢ガスの收塵と稀薄亞硫酸ガスの捕收 日本鑛業會技術叢書 第5輯 (1951)
- (3) M. P. Applebey : J. Soc. Chem. Ind. 56 139T (1937)
- (4) Edward P. Fleming, T. Cleon Fitt : Ind. Eng. Chem. 42 2253~2256 (1950)
- (5) 例えば  
Johnstone : Ind. Eng. Chem. 29 1936 (1937)
- (6) 回收方法の總括的文献の一例として  
Morris Katz, R. J. Cole : Ind. Eng. Chem. 11 2258 (1950)
- (7) Haenish, E., Schroeder, M., J. Soc. Chem. Ind. 3 570—71 (1884)
- (8) Ind. Chem., 11 111, 149, 214, 336, (1935)
- (9) 清浦雷作 : 「硫酸」3 381 (1950)
- (10) 中 俊一 「硫酸」1 8號 (1948)
- (11) 射場恒三 「硫酸」3 75 (1950)
- (12) H. F. Johnstone, A. D. Singh: Ind. Eng. Chem. 34 1037 (1940)
- (13) N. Zalogin and N. Nechaeva J. phys. Chem. (U. S. S. R) 4 832—44 (1938)
- (14) Chem. Ind. 6 906 (1948)
- (15) Lepsoe R. : Ind. Eng. Chem., 32 910~18 (1940)
- (16) Ind. Eng. Chem. 2249 (1950)
- (17) 廣田鋼造 : 北大應電彙報, 21 (1951)
- (18) H. F. Johnstone, H. J. Read, H. C. Blankmeyer : Ind. Eng. Chem. 30 101 (1938)

\* 此の範圍の組成では沈澱生成の點からも充分使用可能である。

## 【第II部】 モンサント及びル、ギ式轉化爐による 3.5%

### 亞硫酸ガスの接觸酸化

#### 〔I〕 緒 論

排ガスより亞硫酸ガスの回収に對する接觸法による硫酸製造技術は最近各國において著しい進歩をとげた。前述の如く排ガスは原料ガス量、亞硫酸ガス濃度の變動が一般に大きいために、硝酸式による場合には操業上致命的な障害はうけないが、製品及びその運搬上の問題等より接觸式を選ぶ場合には、この事は非常に問題で、特に亞硫酸ガスが6%以下であれば従來のままの装置では熱の平衡が破れて操業が不能であるとも云われた。そのため排ガス回収の目的で使用するには高濃度の亞硫酸ガスを得るために燒結爐、焙燒爐、轉爐等を改良したり、ガス量及び亞硫酸ガス濃度の變化を防止するためにバイパスを設けて調節したり、別に高濃度の亞硫酸ガスを發生してこれを混合して濃度を上げたり、低濃度のまま操業するために熱交換器の能力を大にしたり、熱損失を少くするように装置を改良し、又豫熱器を設けて操業している。

例えばモンサント式轉化爐による場合原料ガス中の亞硫酸ガス濃度は従來7%が基準とされ設計されているが、最近10年間に色々改良され焙燒爐ガスによるもの及び他の副生ガスによるものを含めて亞硫酸ガス濃度が3%より10%に到る間の原料ガスを處理する各種のものが設計されていると云われる。<sup>(19)</sup>

さらに米國における操業の一例をあげると、America Carfield Chemical and Manufacturing Corporation <sup>(20)</sup>における1950年6月完成豫定の250 t/dayのモンサント式装置は、従來の7%SO<sub>2</sub>原料ガスの代りに4.13%のものを處理するように設計されたもので熱平衡の關係より熱交換器3基を具え、豫熱器を使用しないで排ガスによる運轉が可能であると云われている。その外接觸器は大小二基を一基に積み重ね建設費を安くすると同時に熱の放散を少くする等改良を加えてある。

又わが國においても亞鉛精鑛焙燒爐ガスより低濃度(約4.2%)SO<sub>2</sub>を回収する目的でルギ式轉化爐により相當の成績をあげている例がある。

このように従來より低濃度のガスをも處理するようになって來たが、この場合の觸媒内の溫度分布組成成分の狀態を解析する事は、その操業條件を検討したり、又装置の設計上重要な事である。従來7%ガスについてはこの種の研究は行われ、著者等も現用工業觸媒について流動系接觸反應の實驗結果の解析より反應速度の數値を求め轉化器の工學的解析を行い、さらにこの見地から各種の觸媒の比較及び性能試験方法に對する批判を行つて來た。<sup>(21)(22)</sup>

これ等の研究の結果SO<sub>2</sub>7%ガスについて工業反應條件の全域に亘つて同一の機構が支配しないことを知つた。又3.5%の場合も7%の場合と同一の反應機構が成立すると限らない。よつて3.5%の低濃度の場合も所要の全域について、反應速度の數値を實驗的に求めなければ、

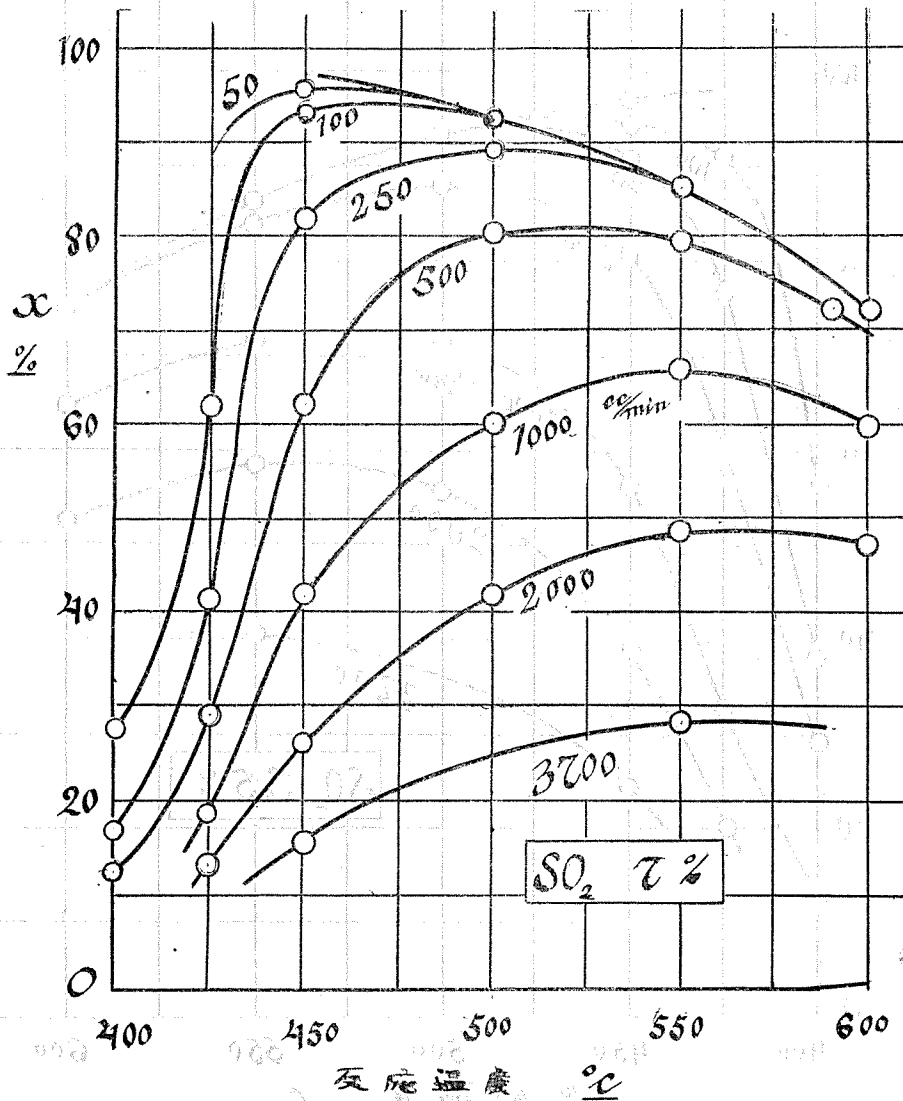
この種の解析を實施する事が出来ない。

然し低濃度の場合の研究は殆んどない。本報告ではモンサント觸媒を使用して $SO_2$  3.5%の場合の反應速度の測定結果より、モンサント式轉化爐及びルルギ式轉化爐を使用した場合の工學的解析を行い $SO_2$  7%の場合と比較検討した。

〔II〕 工業反應條件下に於ける反應速度の數値を求める事

(a) 實驗方法

反應速度の數値の測定は流動法によつた。使用装置の詳細は既に發表せるものと大體同一のものを用いたため省略する。原料ガスの組成は  $SO_2$  3.5% の場合は  $O_2$ :12.3%,  $N_2$ :84.2



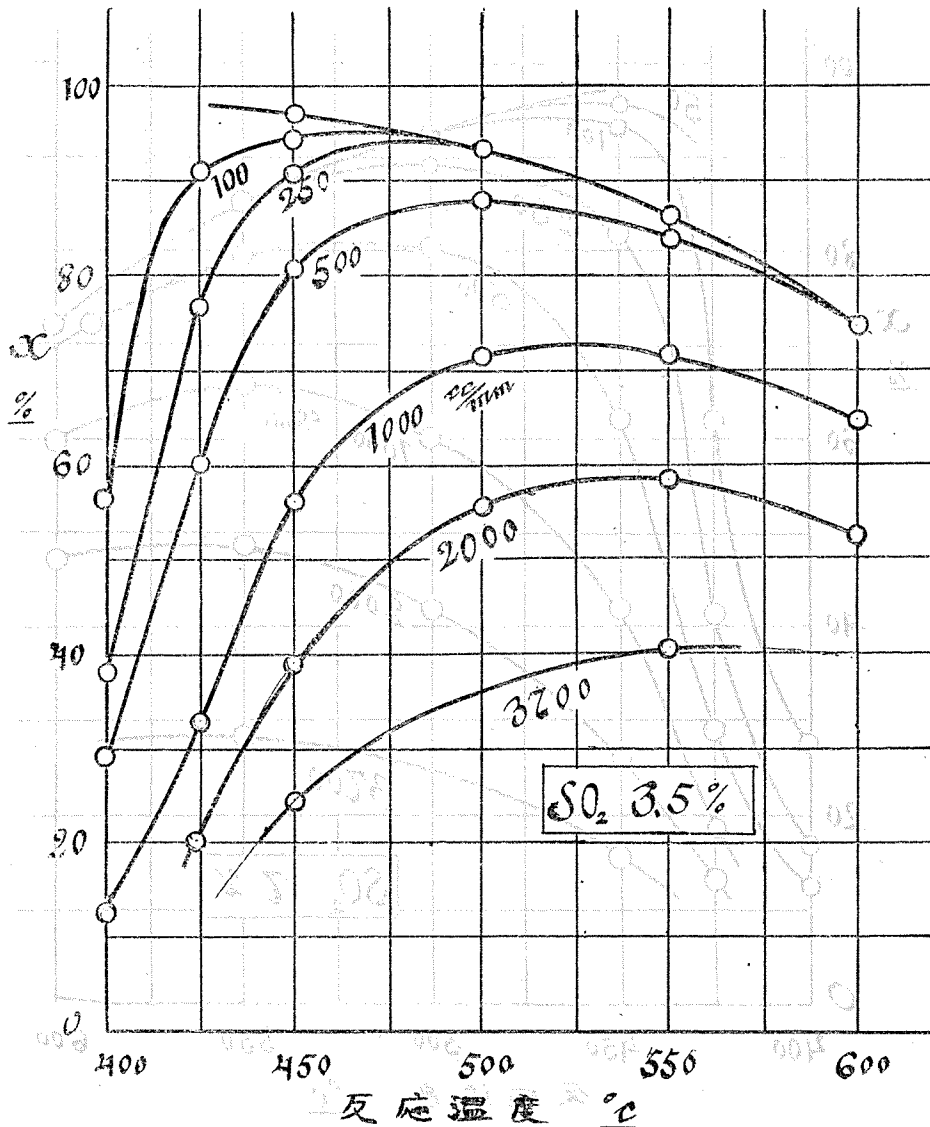
第14圖  $SO_2$  7% の場合の測定結果

%,  $SO_2$  7% の場合は  $O_2$  : 12%,  $N_2$  : 81% を基準とし,  $SO_2$  及び空気の流量計を使用して作成した。觸媒は工業用モンスアント觸媒を 4~8 マツシュに破碎し, 見掛容積 6.7cc を反應管に 1.1cm の厚さに充填した。

測定は先ず  $SO_2$  7% の場合の一連の測定を行い, 觸媒の活性低下の無いことを確かめ, そのまま引續いて 3.5% の場合の測定を行つた。反應温度は 400~600°C, 流量 50~3700cc/min の範圍で變化させ  $SO_2$  の分析は沃度法によつた。

(b) 測定結果

$SO_2$  7 及び 3.5% の場合の測定結果を第二表, 第三表, 第14, 15圖に示した。實測された平



第 15 圖  $SO_2$  3.5% の場合の測定結果

第二表 SO<sub>2</sub>7%の場合の測定結果

No	反應溫度 C°	總括流量 cc/min	SO <sub>2</sub> 濃度 %	轉化率 %	No	反應溫度 C°	總括流量 cc/min	SO <sub>2</sub> 濃度 %	轉化率 %	No	反應溫度 C°	總括流量 cc/min	SO <sub>2</sub> 濃度 %	轉化率 %
1	425	100	7.0	62.5	28	450	1000	7.15	41.3	55	550	500	7.2	79.3
2	"	"	"	61.4	29	"	2000	7.08	26	56	"	1000	7.15	65.5
3	"	250	7.1	40.7	30	"	"	"	26	57	"	"	"	65.8
4	"	"	"	42.0	31	"	3700	7.03	16.5	58	"	2000	7.08	48.4
5	"	500	7.2	28.8	32	"	"	"	15.5	59	"	"	"	48.4
6	"	"	"	29.4	33	"	50	7.25	10.1	60	"	3700	7.03	28.3
7	"	1000	7.15	18.25	34	500	100	7.0	92.2	61	"	"	"	28.3
8	"	"	"	18.4	35	"	"	"	92.3	62	450	250	7.1	82.8
9	"	2000	7.08	12.6	36	"	50	7.25	92.3	63	600	100	"	71.7
10	"	"	"	13.5	37	"	"	"	92.3	64	"	"	"	71.8
11	"	50	7.25	88.5	38	"	250	7.1	89.2	65	"	250	7.1	72.2
12	"	"	"	88.5	39	"	"	"	88.5	66	"	500	7.2	69.6
13	400	50	7.25	44.9	40	"	500	7.2	79.9	67	"	"	"	69.6
14	"	"	"	38.1	41	"	"	"	80.5	68	"	1000	7.15	59.8
15	"	100	7.0	28.4	42	"	1000	7.15	59.9	69	"	"	"	59.5
16	"	"	"	27.1	43	"	"	"	59.8	70	"	2000	7.08	46.9
17	"	250	7.1	17.0	44	"	2000	7.08	41.3	71	"	"	"	47.3
18	"	"	"	16.3	45	"	"	"	41.7	72	450	250	7.1	83.9
19	"	500	7.2	11.2	46	"	3700	7.03	17.2	73	"	"	"	83.9
20	"	"	"	11.1	47	450	250	7.1	82.8	74	425	100	7.0	66.3
21	450	100	7.0	93.3	48	"	"	"	82.8	75	"	"	"	66.3
22	"	"	"	93.3	49	"	50	7.25	95.2	76	400	250	7.1	29.3
23	"	250	7.1	82.0	50	550	50	"	85.4	77	"	"	"	27
24	"	"	"	81.6	51	"	100	7.0	85.0	78	"	500	7.2	12.9
25	"	500	7.2	61.9	52	"	250	7.1	85.2	79	"	"	"	12.6
26	"	"	"	62.2	53	"	"	"	84.8	80	400	100	7.0	27.9
27	"	100	7.15	42.1	54	"	500	7.2	79.3	81	"	"	"	27.1

第三表 SO<sub>2</sub>3.5%の場合の測定結果

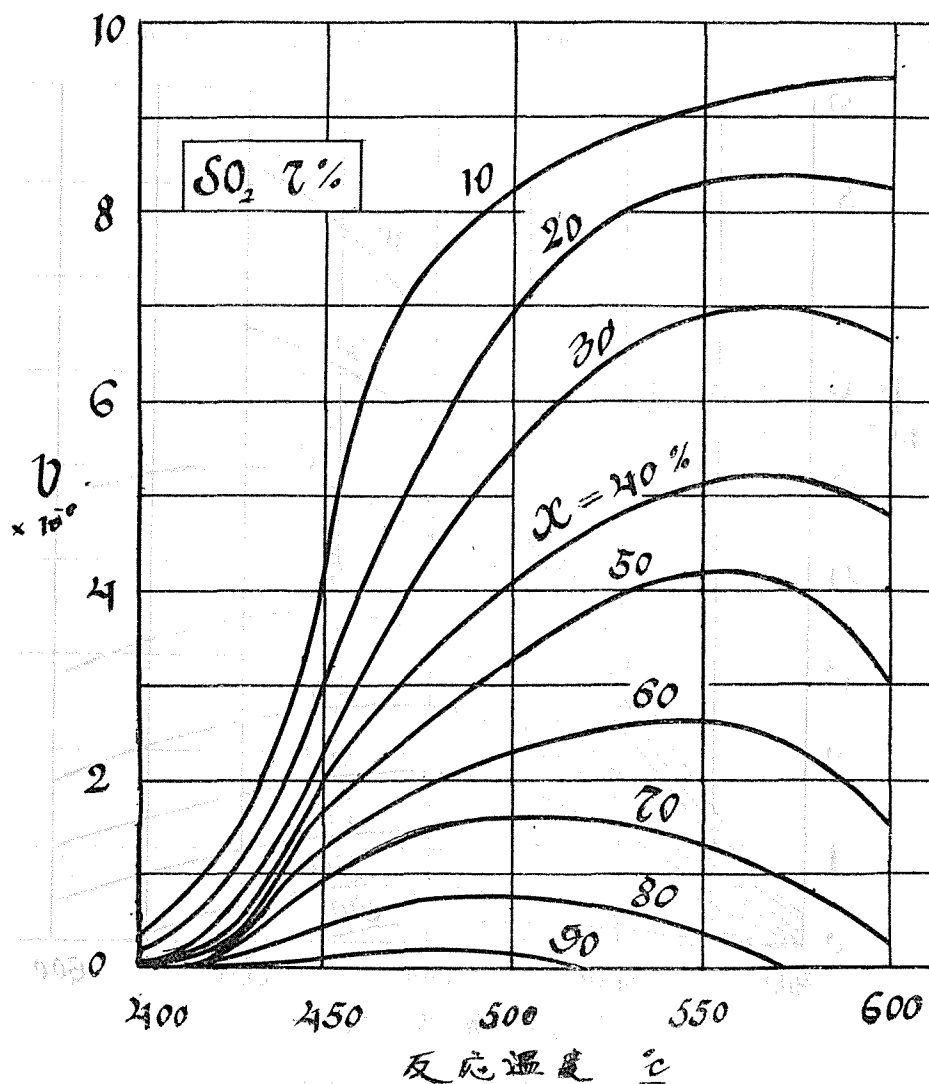
No	反應溫度 C°	總括流量 cc/min	SO <sub>2</sub> 濃度 %	轉化率 %	No	反應溫度 C°	總括流量 cc/min	SO <sub>2</sub> 濃度 %	轉化率 %	No	反應溫度 C°	總括流量 cc/min	SO <sub>2</sub> 濃度 %	轉化率 %
83	425	100	3.5	94.4	108	450	500	3.4	80.1	133	550	2000	3.5	58.7
84	"	"	"	91.1	109	"	1000	3.5	55.7	134	600	100	"	73.7
85	"	"	"	91.2	110	"	"	"	56.2	135	"	"	"	74.3
86	"	250	"	77.2	111	"	2000	3.5	39.4	136	"	250	"	74.9
87	"	"	"	76.7	112	"	"	"	38.1	137	"	"	"	74.8
88	"	500	3.4	60	113	500	100	"	90.6	138	"	500	3.4	74.8
89	"	"	"	59.7	114	"	"	"	93.3	139	"	"	"	74.5
90	"	1000	3.5	32.6	115	"	"	"	93.2	140	"	1000	3.5	65.0
91	"	"	"	32.9	116	"	250	"	92.7	141	"	"	"	64.6
92	"	2000	"	19.7	117	"	"	"	92.7	142	"	2000	"	52.4
93	"	"	"	20.1	118	"	500	3.4	87.7	143	"	"	"	52.5
94	400	50	3.6	76.8	119	"	"	"	88.2	144	550	3700	"	40.0
95	"	100	3.5	56.8	120	"	1000	3.5	71.1	145	"	"	"	40.4
96	"	"	"	56.3	121	"	"	"	71.4	(活性試験)				
97	"	250	3.5	31.5	122	"	2000	"	55.2					
98	"	"	"	38.0	123	"	"	"	55.1					
99	"	500	3.4	29.4	124	450	3700	3.5	24.4	146	450	250	7.1	81.5
100	"	"	"	29.7	125	"	"	"	24.4	147	"	"	7.1	81.8
101	"	1000	3.5	10.9	136	550	250	3.5	86.3					
102	"	"	"	10.5	127	"	"	"	85.9					
103	450	100	3.5	94.5	128	"	500	3.4	83.8					
104	"	"	"	93.4	129	"	"	"	82.4					
105	"	250	3.5	90.8	130	"	1000	3.5	71.2					
106	"	"	"	90.5	131	"	"	"	71.5					
107	"	500	3.4	80.8	133	"	2000	3.5	57.9					

衡値は松井氏の算出した式より計算した値より1~3%低い値を得たが、以後の解析にはこの測定された平衡値を使用した。

(c) 實測値より反應速度の數値を求めること。

實測値より反應速度の數値を求め方法は既に發表せるものと同一の方法によつた。<sup>(25)</sup> 大要は次の如し。反應速度表式は

$$v = \frac{S_1}{d} \frac{dx}{\left(\frac{l}{N_0}\right)} \quad (5)$$



第 16 圖 SO<sub>2</sub> 7% の場合の反應速度線圖

(5)式において

$N_0$  = 反応管入口の単位断面を通じて単位時間に送入される気体の全モル数

[mol/cm<sup>2</sup> sec]

$l$  = 觸媒充填層の長さ [cm]

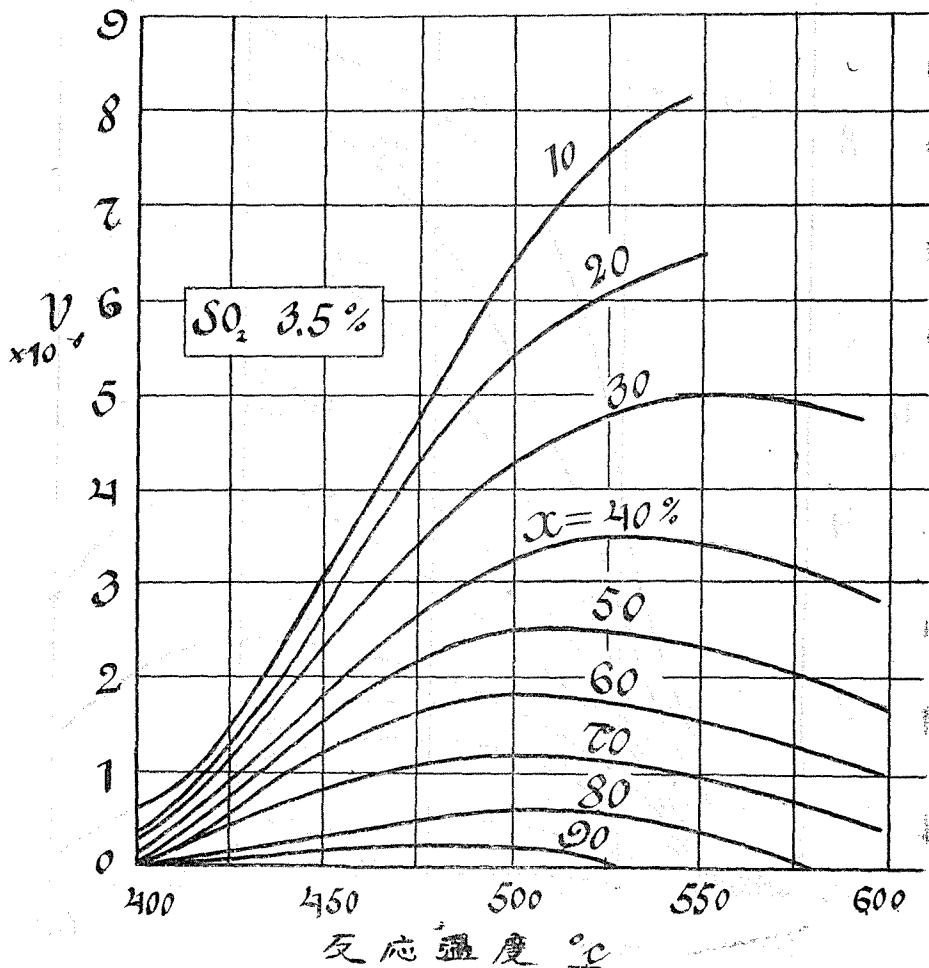
$x$  = 轉化率

$S_1$  = 入口におけるSO<sub>2</sub>のモル數

$v$  = 反應速度 [mol/cm<sup>3</sup> sec]

(5)式より實測した $N_0$ と $x$ との關係を使用し圖式微分により反應速度の數値を求める事が出来る。<sup>\*</sup>

第16, 17圖はこのようにして求めたSO<sub>2</sub> 7%及び 3.5%の場合の反應速度線圖である。



第 17 圖 SO<sub>2</sub> 3.5%の場合の反應速度線圖

\* ガスの流速による觸媒面に於ける擴散の影響を無視して取扱つた。

〔III〕 轉化器の解析

〔A〕 モンサント式轉化器

(a) 解媒層内の温度，組成分布

今モンサント式轉化器が完全に断熱的に働いているとすると反應の進行に伴う組成變化と温度上昇との關係は

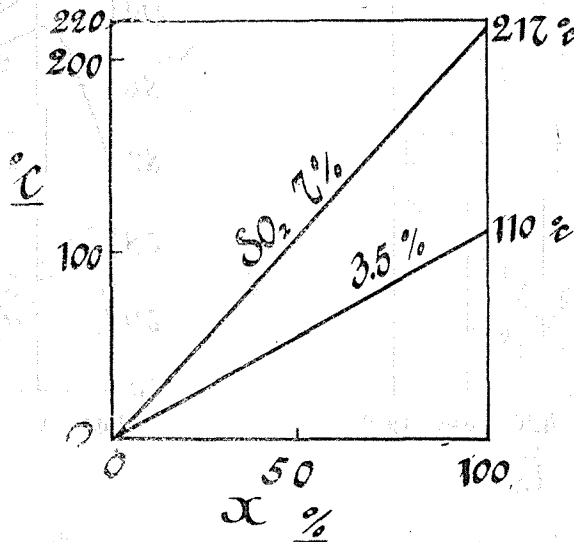
$$dx = \frac{\bar{C}_p}{Q S_1} dt \quad (6)$$

$Q$  = 反應熱 22.6 kcal/mol

$\bar{C}_p$  = 反應ガス 1 モル當り 500°C における平均熱容量

$x = 0.5$  として  $SO_2$  3.5% の場合は 7.15 cal/mol,  $SO_2$  7% の場合には 7.3 cal/mol を使用した。

この關係を第18圖に示した。若し  $SO_2$  が完全に  $SO_3$  に轉換したとすれば  $SO_2$  3.5% では略 110°C, 7% では 217°C の温度上昇がある。



第 18 圖 觸媒の組成變化と温度上昇との關係

(5), (6)式より

$$\frac{\bar{C}_p}{S_1 Q} dt = \frac{v}{S_1 N_0} dl \quad (7)$$

(7) 式を使用して觸媒層の長さ  $l$  に對する温度，組成分布を畫くと夫々の  $SO_2$  の濃度に對して，第19, 20圖が得られる。

\* 既に國產觸媒について  $SO_2$  7% の場合の此の圖と類似のものを發表した<sup>(23)</sup>，さらに，本研究のモンサント觸媒についての第19圖の一部と比較検討した。<sup>(24)</sup>

計算に使用した  $N_0$  は  $8.06 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>2</sup>sec である。

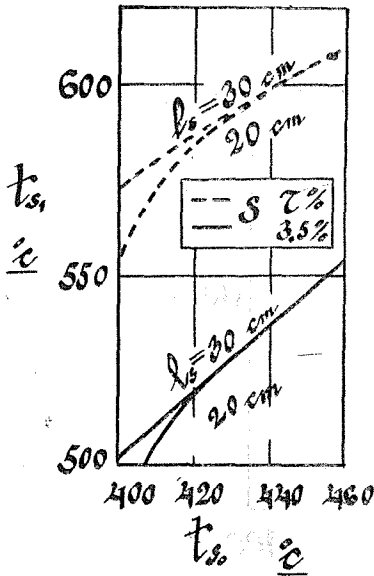
(b) モンサント式轉化器操業條件の吟味

従来と同一のモンサント式轉化器を使用して  $SO_2$  3.5% の場合の最適操業條件を第20圖より検討し, さらに  $SO_2$  7% の場合と比較した。

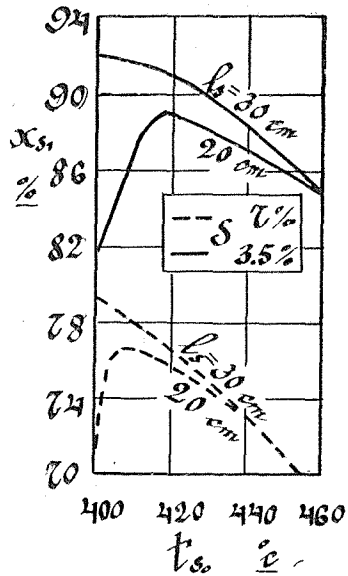
(1) 小轉化器について。

先ず小轉化器の入口溫度  $t_{s0}$  と出口溫度  $t_{s1}$  との關係を求めると第21圖が得られる。  $SO_2$  3.5% の場合には反應熱量が少であるために, 7% の場合に比して出口溫度は 60~70°C 程度低い。又兩者共  $l = 30$ cm 程度にて反應は平衡に達し,  $l$  をさらに増大しても溫度上昇はない。

次に入口溫度( $t_{s0}$ )と出口轉化率( $x_{s1}$ )との關係を求めると第22圖の如くなる。即ち  $SO_2$  3.5% の場合には低温で平衡値に到達するために  $x_{s1}$  は 7% の場合に比して高い。例えば小轉化器に 400°C で入つた場合  $l_s = 30$ cm で  $SO_2$  7% の場合には 172°C の溫度上昇にともない, 79% の轉化率をうるが,  $SO_2$  3.5% の場合には 101°C 溫度上昇で 92% の轉化率を得る事が出来る。

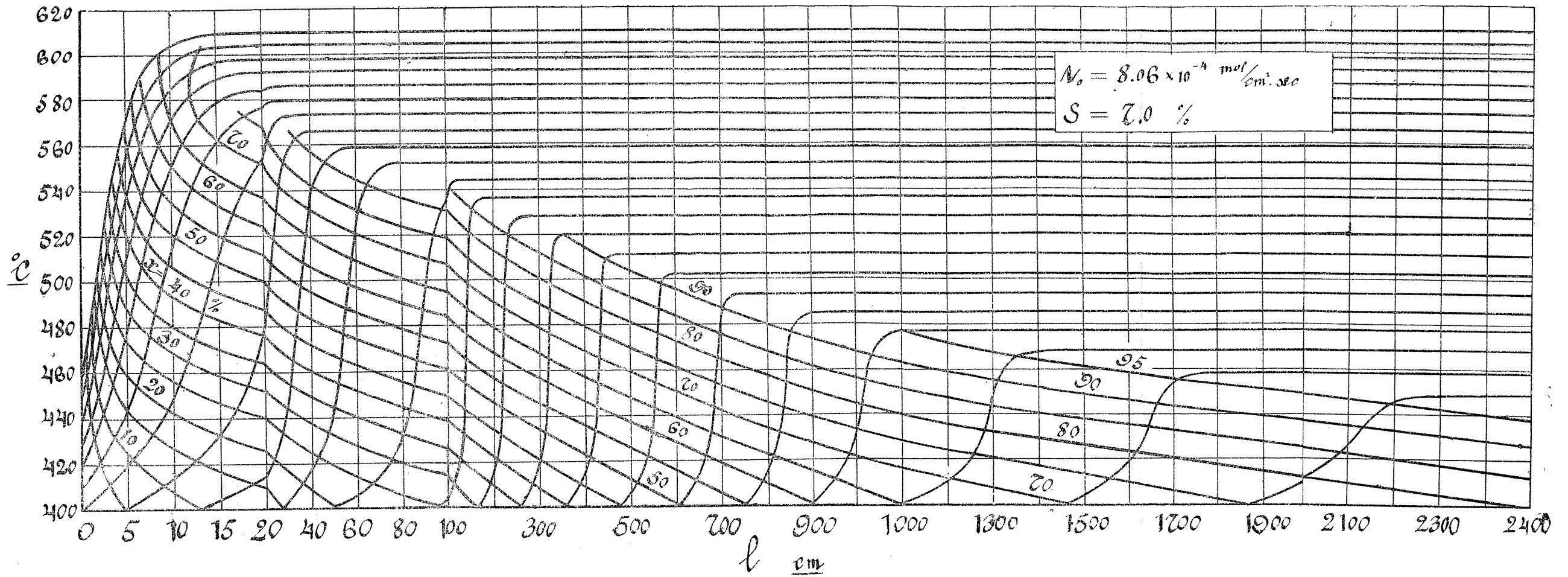


第 21 圖 小轉化器の入口溫度 ( $t_{s0}$ ) と出口溫度 ( $t_{s1}$ ) との關係

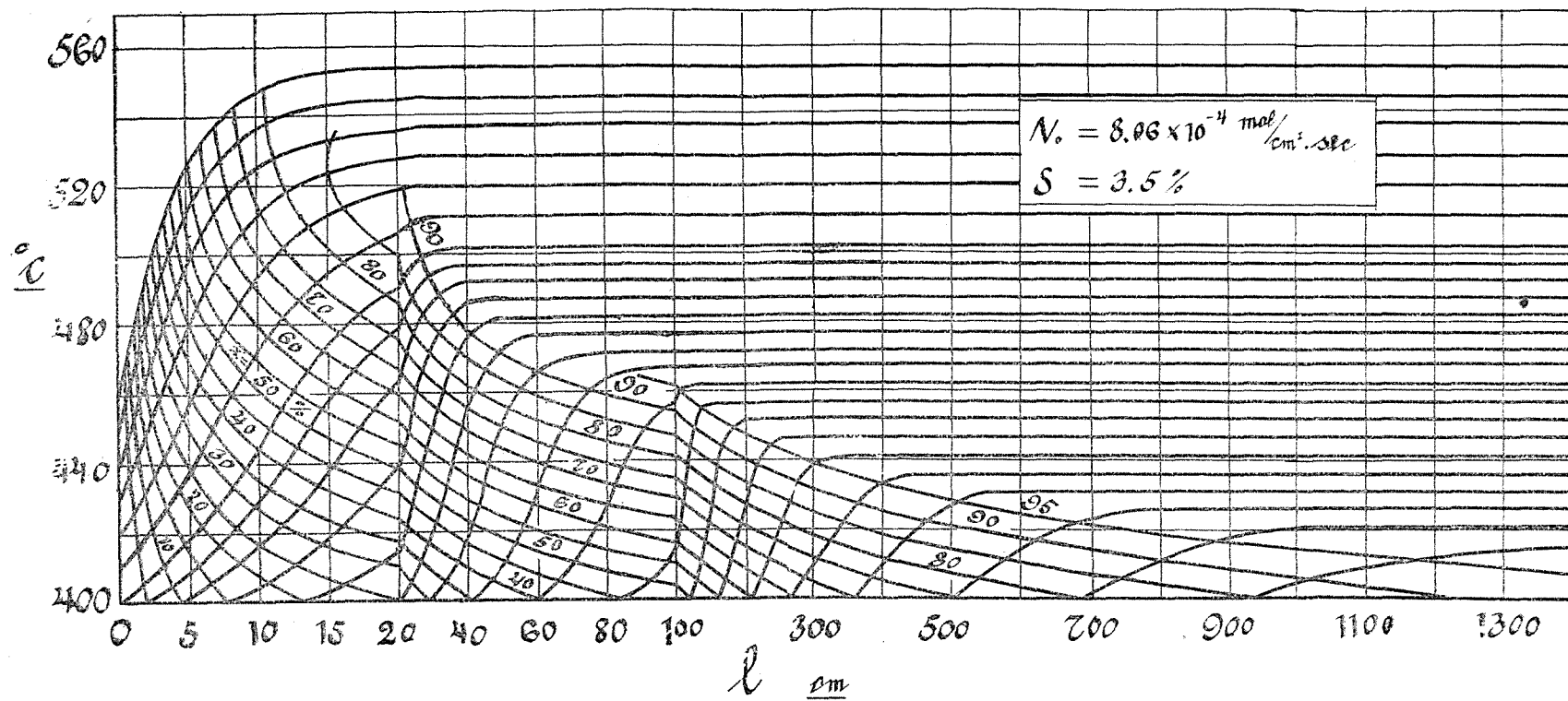


第 22 圖 小轉化器の入口溫度と出口轉化率 ( $x_{s1}$ ) との關係

次に小轉化器で處定の出口轉化率 ( $x_{s1}$ ) を得るに必要な觸媒層の長さ ( $l_s$ ) を考察した。(第23圖) 平衡値に到達するに必要な觸媒層の長さは,  $SO_2$  3.5% の場合には 7% に比して多少長くなるが, 前述の如く到達しうる平衡値がはるかに高いから一定の轉化率を得るに必要な  $l_s$  は 3.5% の場合の方が短くて良い事になる。例えば  $t_{s0}$  400°C の時に  $x_{s1}$  70% を得るためには  $SO_2$  7% の時には  $l_s = 20$ cm であるが,  $SO_2$  3.5% の場合には 15.5cm で良い。然し  $l_s$  を 30cm 以下にした場合には出口轉化率は平衡値でなく, 入口溫度の變動による  $x_{s1}$  の變化が大きく操



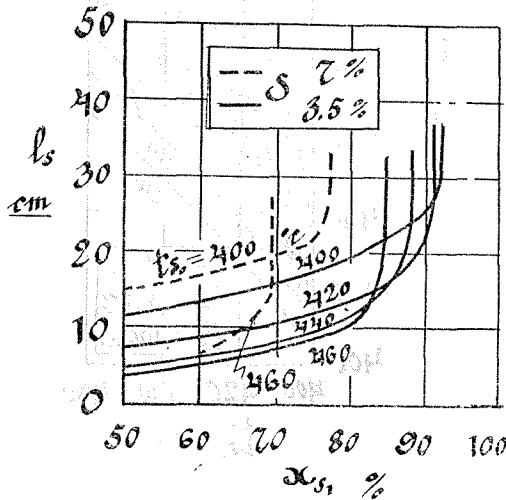
第 19 圖  $\text{SO}_2$  7% の場合の觸媒層の温度，組成分布



第 20 圖  $SO_2$  3.5% の場合の觸媒層の温度、組成分布

業が困難となる。この点より  $l_s$  は  $SO_2$  3.7% の場合でも従来の如く 30cm 以上の充填が必要であり、この場合  $x_s$  は大體 85~92% に限定される。

今出口のガス中の  $SO_2$  の濃度が略 0.3% 以下であれば煙害の問題が解決される場合には 3.5%  $SO_2$  の時には小轉化器一基でもよい事となる。



第 23 圖 一定の  $x_{s1}$  を得るに必要な  $l_s$

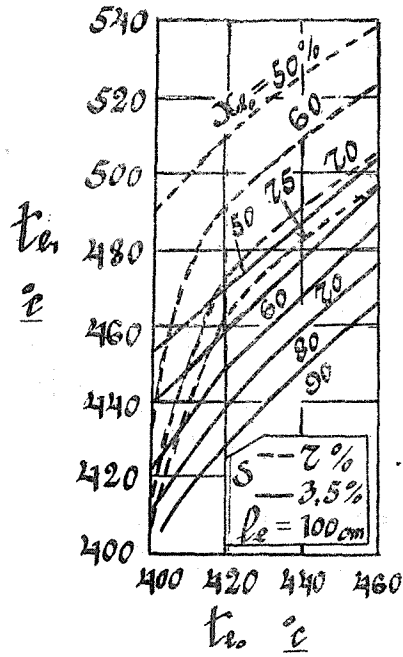
(2) 大 轉 化 器

100cmの厚さに觸媒を充填した大轉化器について入口轉化率  $x_{i0}$  を色々變化させた場合、入口溫度  $t_{i0}$  と出口溫度 ( $t_{i1}$ ) との関係 (第24圖) 及び  $t_{i0}$  と出口の最終轉化率  $x_{i1}$  との関係を求めた。(第25圖)

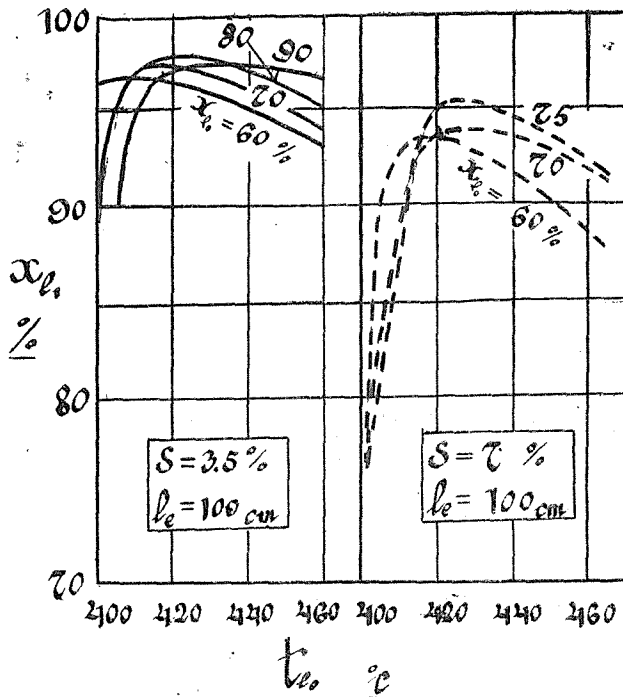
第24圖より大轉化器における  $t_{i0}$  と  $t_{i1}$  との関係は略小轉化器の場合の様子に類似している事が分る。然し入口溫度が低く又入口の轉化率の高い場合には  $SO_2$  3.5%の方が  $t_{i1}$  はむしろ 7% に比して高くなる。

小轉化器の觸媒層が 50cm の場合には、小轉化器入口溫度 400~460°C の範圍で  $x_{s1}$  は  $SO_2$  7% の場合大體 70~80%、3.5%  $SO_2$  で 85~92% である。(即ち  $x_{i0}$  がこの値となる。) この場合第25圖より  $SO_2$  3.5% の場合には  $t_{i0}$  420~440°C で最大の最終轉化率  $x_{i1}$  97~98% を得る事が可能である。然し  $t_{i0}$  が 420°C 以下では  $x_{i1}$  は急激に減少し  $t_{i0}$  400°C では  $x_{i1}$  は 90% 以下になる場合も生ずる。

同様に  $SO_2$  7% の場合にも  $t_{i0}$  420~440°C で操業するのが有利でこの場合略 94~96% の  $x_{i1}$  を得る事が出来る。即ち  $SO_2$  7% の場合には最終轉化率 94~96% にて小轉化器ではその約 74~84% を轉化しているが、 $SO_2$  3.5% の場合には最終轉化率が 97~98% で、小轉化器ではその 87~94% まで轉化し、低濃度の場合には、小轉化器の能力が増大する事が分る。



第 24 圖 大轉化器の入口溫度( $t_{e0}$ )と出口溫度( $t_{e1}$ )との關係



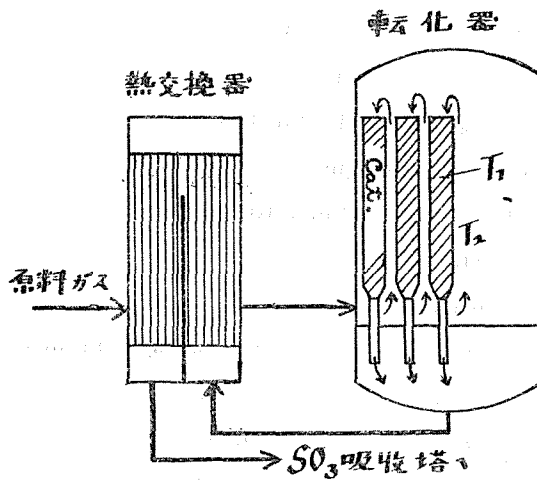
第 25 圖 大轉化器の入口溫度( $t_{e0}$ )と出口轉化率( $x_{e1}$ )との關係

[B] ルルギ式轉化器

(a) 轉化器の型式及び大きさ\*

計算に使用せる轉化器の大略を第26圖に示した。圖において

硫酸生産能力	25ton 100% $H_2SO_4$ /day
轉化器の内徑	2.76m
反應管の内徑	$9.35 \times 10^{-2}m$
ク 外徑	$10.20 \times 10^{-2}m$
反應管壁の厚さ	$4.25 \times 10^{-3}m$
材 質	クローム鋼又はステンレス鋼
反應管本數	410本/基
全 觸 媒 量	5.5 $m^3$ /基
反應管一本當りの觸媒層の長さ	2m
ガ ス 組 成	モンサント式の場合と同一



第 26 圖 ルルギ式轉化爐の略圖

(b) 計算方法及び結果

計算方法の詳細は既に發表せるもの<sup>(26)</sup>に準じた。但し反應速度の數値はモンサント式轉化爐の解析に使用せるもの<sup>(26)</sup>と同一の數値を使用した。大要を示せば次の如し。

$$\frac{dx}{dl} = \frac{V}{N_0 S} \quad (8)$$

$$A \sum C_i \rho_i u_i \frac{dT_1}{dl} = AVQ - \frac{F}{L} U(T_1 - T_2) \quad (9)$$

\* 硫酸工業便覽参照

$$B \Sigma C_1' \rho_1' \bar{u}_1' \frac{dT_2}{dt} = - \frac{F}{L} U (T_1 - T_2) \quad (10)$$

但し

$x$  :  $SO_2$  の轉化率

$V$  : 觸媒單位體積當りの反應速度 [kg-mol/m<sup>3</sup>hr]

$N_0$  : 流れの方向に垂直な反應層の單位斷面積を單位時間に通過する原料ガスの總モル數 [kg-mol/m<sup>2</sup>hr]

$S$  : 入口における  $SO_2$  のモル分率

$A$  : 反應管の内部斷面積 [m<sup>2</sup>]

$B$  : 同 外部斷面積 [m<sup>2</sup>]

$C_1, C_1'$  : 反應管の内, 外部におけるガスの比熱 [kcal/°C kg]

$\rho_1, \rho_1'$  : 同 上 密度 [kg/m<sup>3</sup>]

$\bar{u}_1$  : ガスの平均流速 [m/hr]

$T_1$  : 反應管内部の溫度 [°C]

$T_2$  : 〃 外部 〃 [°C]

$F$  : 全熱交換面積 [m<sup>2</sup>]

$U$  : 熱貫流率 [kcal/m<sup>2</sup>hr°C]

$L$  : 反應層の長さ [m]

上の (8), (9), (10) の連立方程式を Runge-Kutter の數値計算法により計算する。ここで

$$A = 2.81\text{m}^2$$

$$B = 2.64\text{m}^2$$

$$C_1 = \begin{cases} SO_2 \text{ 3.5\% の時} & 0.248 \text{ kcal/°C kg-mol} \\ \text{〃 7\% 〃} & 0.244 \quad \text{〃} \end{cases}$$

$$C_1' = \begin{cases} SO_2 \text{ 3.5\% の時} & 0.253 \quad \text{〃} \\ \text{〃 7\% 〃} & 0.248 \quad \text{〃} \end{cases}$$

$$\Sigma C_1 \bar{u}_1 \rho_1 = 2.33 \times 10^3 \text{ kcal/hr °C m}^2$$

$$\Sigma C_1' \bar{u}_1' \rho_1' = 2.31 \quad \text{〃}$$

$$F = 252\text{m}^2$$

$$U = 20 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr °C} *$$

$$L = 2\text{m}$$

としてこの値を整理すると

$$N_0 = 112 \text{ kg-mol/m}^2 \text{ hr} \quad (3.11 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec})$$

の場合

\* 従來のデーターよりの推定値

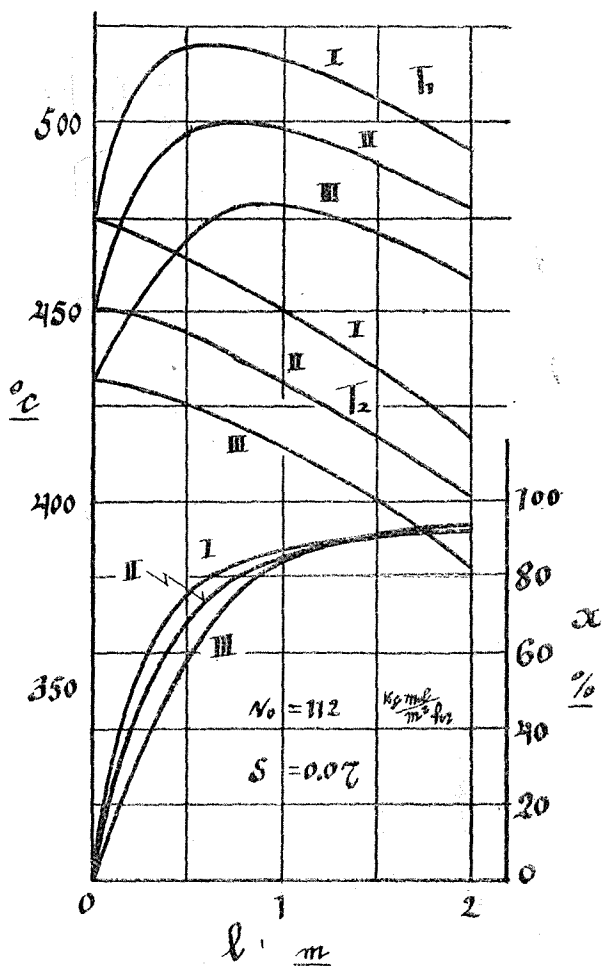
$S = 7 \times 10^{-2}$  の時

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = 0.1275 V \\ \frac{dT_1}{dt} = 9.69V - 0.385(T_1 - T_2) \end{array} \right. \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_1}{dt} = 9.69V - 0.385(T_1 - T_2) \\ \frac{dT_2}{dt} = -0.413(T_1 - T_2) \end{array} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_2}{dt} = -0.413(T_1 - T_2) \\ \frac{dx}{dt} = 0.1275 V \end{array} \right. \quad (13)$$

$S = 3.5 \times 10^{-2}$

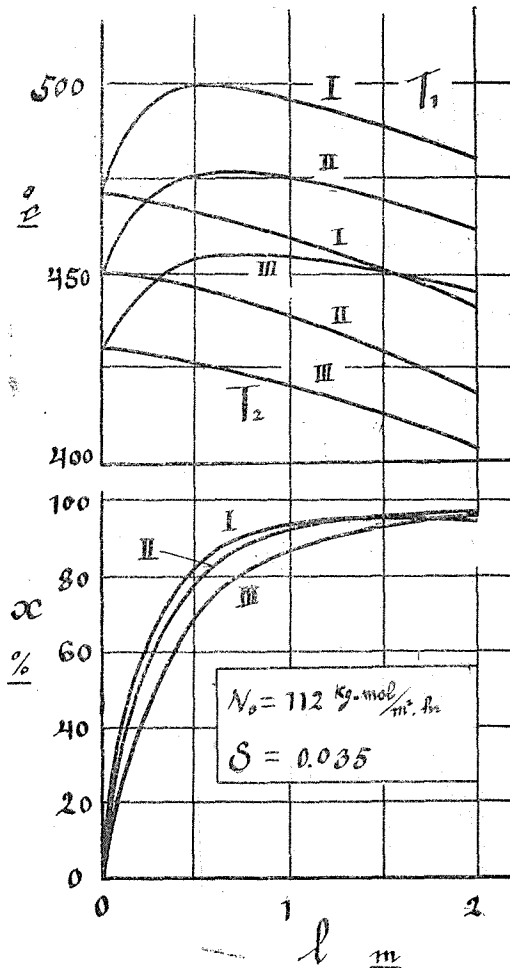


第 27 圖 ルルギ式轉化爐の溫度，組成分布  
 $N_0 = 112 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ,  $S = 7 \times 10^{-2}$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 0.255 V & (14) \\ \frac{dT_1}{dt} &= 9.69 V - 0.385 (T_1 - T_2) & (15) \\ \frac{dT_2}{dt} &= -0.413 (T_1 - T_2) & (16) \end{aligned} \right.$$

$N_0 = 224 \text{ kg-mol/m}^2 \text{ hr}$  の場合

$$S = 3.5 \times 10^{-2}$$



第 28 圖 ルルギ式轉化爐の溫度, 組成分布  
 $N_0 = 112 \text{ kg-mol/m}^2 \text{ hr}$ ,  $S = 3.5 \times 10^{-2}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dl} = 0.1275 V \\ \frac{dT_1}{dl} = 4.85 V - 0.344 (T_1 - T_2) \end{array} \right. \quad (17)$$

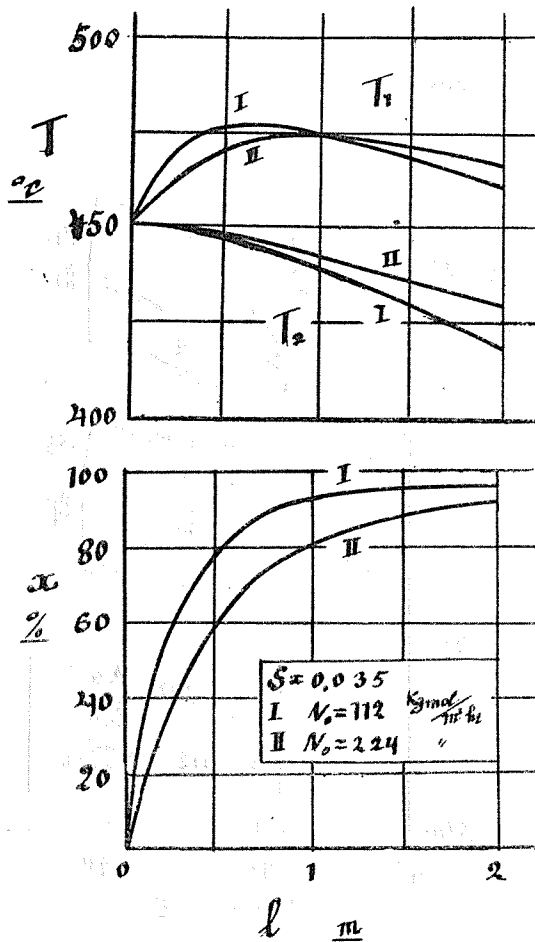
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_1}{dl} = 4.85 V - 0.344 (T_1 - T_2) \\ \frac{dT_2}{dl} = -0.369 (T_1 - T_2) \end{array} \right. \quad (18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_2}{dl} = -0.369 (T_1 - T_2) \end{array} \right. \quad (19)$$

となる。夫々の場合の計算結果を第27, 28, 29圖に示す。

(c) ルルギ式轉化器の吟味

第27, 28, 29圖及びこれより得た第30, 31圖を使用してルルギ式轉化器の吟味の一例を示す。



第 29 圖 ルルギ式轉化爐の溫度，組成分布

$$S = 3.5 \times 10^{-3}$$

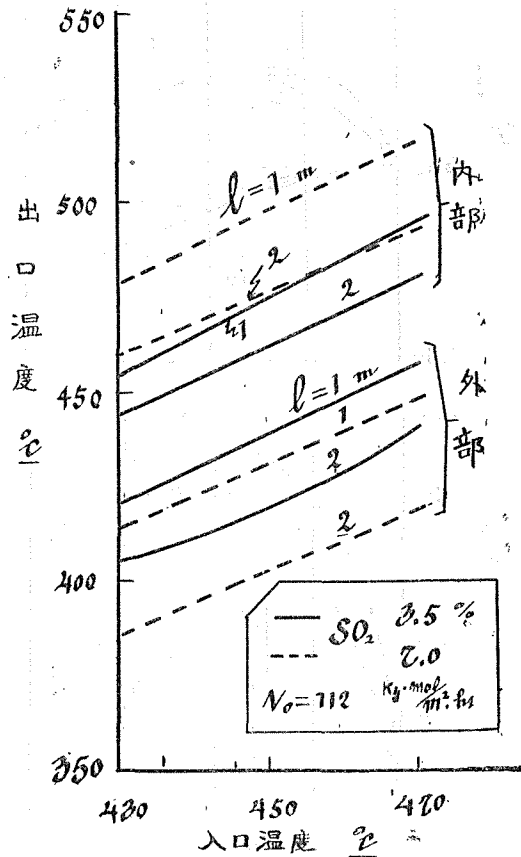
$$\text{I : } N_0 = 112 \text{ kg-mol/m}^2\text{-hr}$$

$$\text{II : } N_0 = 224 \text{ "}$$

$N_0 = 112 \text{ kg-mol/m}^2 \text{ hr.}$ , 觸媒層入口温度  $430 \sim 470^\circ\text{C}$  の範囲で  $\text{SO}_2$  7% の場合には  $L = 2 \text{ m}$  で大略  $93 \sim 93.5\%$  の轉化率をうるが, 同一條件で  $\text{SO}_2$  3.5% の時には  $94 \sim 97.5\%$  の轉化率が得られる。

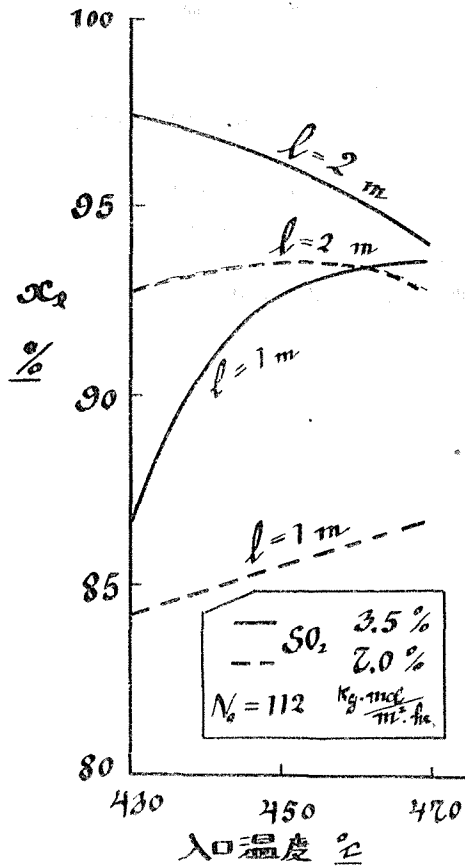
入口温度  $463^\circ\text{C}$  の場合には 7% の時の  $\frac{1}{2}$  の觸媒量で同一酸化率  $93.5\%$  が得られる。入口温度  $470^\circ\text{C}$  では  $3.5\% \text{SO}_2$  の方が  $\frac{1}{2}$  の觸媒量でむしろ高い轉化率を得る事が出来る。觸媒量を  $1 \text{ m}$  程度にした場合には兩者共高温 ( $470^\circ\text{C}$ ) で操業し,  $l = 2 \text{ m}$  の場合には  $\text{SO}_2$  3.5% の時は低温で ( $430^\circ\text{C}$ ),  $\text{SO}_2$  7% の時は入口温度による影響はあまりないが,  $460^\circ\text{C}$  附近にするのが有利である事が分る。

また  $\text{SO}_2$  3.5% の場合には全發熱量が小さいため當然温度上昇が少く, 觸媒層の出口温度及び最高温度は約  $20^\circ\text{C}$  低い。



第 30 圖 入口温度と出口温度との關係

$\text{SO}_2$  3.5% の時  $N_0$  を 112, 及び  $224 \text{ kg-mol/m}^2 \text{ hr}$  に變化させた場合, 温度差は  $10^\circ\text{C}$  以内であり,  $l = 2 \text{ m}$  の時の轉化率の差は 5% 程度である。



第 31 圖 入口温度と出口转化率との関係

[IV] 結 語

モンサント觸媒を使用して、反應速度の數値を測定し、これを使用して既に發表せる解析方法により  $SO_2$  濃度3.5%の時のモンサント轉化器及びルルギ式轉化器の温度分布、組成分布を求め、操業條件の吟味を行い、さらに  $SO_2$  7%の場合と比較検討した。これによると 3.5%の場合でも従來の装置を使用し豫熱器等により入口温度を同一にした場合には转化率は従來の7%の場合より數%高くなり、さらに觸媒量も少でよい事が分つた。唯單にこの事實のみで 3.5%  $SO_2$ の場合でもこの方法による  $SO_2$ の回收法が經濟的に成立するや否やは結論出來ないが、少くとも轉化器の解析結果よりは可能なる事が推察される。

又モンサント型、ルルギ式の何れを選ぶべきかは以上の結果のみからは論ぜられない。

## 文 献

- (19) 「硫酸」 3 239 (1950)
- (20) 清浦雷作 「硫酸」 3 381 (1950)
- (21) Leitenberger : Chemische Fabrik 12, 281, (1939)
- (22) 出合 : 化学機械 12 98 (1948)
- (23) 岡本, 進藤, 石井, 北大工彙 第4号 (1950)
- (24) " " " 「硫酸」 4 125 (1951)
- (25) 進藤 : 北大工彙 No. 3 (1949)
- (26) 進藤, 荒木, 北大工彙 第5号 (1951)

この研究は文部省試験研究費による。