HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	接觸反應に對する工學的研究（IV） ： 亞硫酸ガスの接觸酸化速度に就て
Author(s)	進藤, 益男
Citation	北海道大學工學部彙報, 3, 151-166
Issue Date	1949-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42503
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_151-166.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

接觸反應に對する工學的研究 (IV)

亞硫酸ガスの接觸酸化速度に就て

進藤益男

(昭和22年8月30日)

On the Catalytic Oxidation Velocity of Sulfur dioxide

Shindo Masuo

As we have few favorable study on the catalytic oxidation velocity of SO_2 from chemical engineering point of view, the author works out the velosity expression by analysing the Knietsch and Neumann's experimental data in which the reverse reaction rate is regarded. From the obtained result is must be concluded that the various mechanisms prevail over the whole range of temperature and composition investigated. At high temperature the apparent activation energy is negative.

For the Pt catalyst the oxidation rates per unit volume of catalyst are expressed in the following four equations in the different temperature and composition range.

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(SO_2)(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_p}(O_2)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{reaction between } SO_2 \text{ and } O_2$$

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(SO_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_p}\frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad \text{Adsorption of } SO_2$$

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_p}\frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \right\} \quad \text{Adsorption of } O_2$$

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(SO_2)^2(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{(K_p)^2}(SO_3) \right\} \quad \text{Formation of } 2SO_3$$

The well-known retardation of SO_3 adsorbed on the catalyst is quantitatively expressed in the equation.

For V_2O_5 catalyst the matter is more complicated. At the starting point of the reaction the rate determining step is the formation of V_2O_4. $2SO_3$ and the reaction rate is very slow. Ag_3VO_4 catalyst resembles the Pt catalyst in the reaction mechanism.

目 次

§1. 序 論 …… 152
§2. 從來の研究と其れに對する批判 …… 152
§3. 解析への準備 …… 156
§4. 反應機構と速度表式との對應 …… 154
§5. Pt 觸 媒 …… 158
§6. V_2O_5 觸 媒 …… 161
§7. Ag_3VO_4 觸 媒 …… 164

§1. 序 論

SO_2 の接觸酸化に對する研究は非常に古く 1817 年 Davy が Pt の接觸作用を發見したのに端を發するのであるが，工業化は Knietsch によつて 1601 年頃成功の域に達した．更に V 觸媒を使用する諸方式の出現によつて鉛室法を壓倒して現在の様な大工業となつたことは周知の通りである，此は他の種々なる接觸反應の工業化の手本を與へたものであり，しかも NH_3 合成の場合の如く高壓を用ひなくても良いのであるから，小規模な實驗等も比較的容易であり，研究年代の古さからみても充分材料があり，種々なる方式に於ける設計方法等は充分完備してゐるだらうと想像されるが事實はそうでない．反應條件，反應管の形狀の決定等化學工學的問題に就いてみると，豫備實驗より定性的傾向を察知し，化學者の勘に從つて設計が行はれてゐるといふ現狀である．從つて種々なる方式に對し現在の操業狀況が最も有利であると斷定出來ない．裝置の方は急速に改め得ないとしても，此の與へられた裝置に對し最も有利な反應條件を見出すことは重要な工學的研究課題である．もつとも上記のことは化學工業全般に對しても同様なのであるが，それなればこそ，常壓で反應を遂行し得る上に副反應等を伴はない事等から比較的實驗が容易であるといふ著しい特長を持つ SO_2 の接觸酸化に就いてなりとも，系統的設計が可能になる様にすることは他の反應に對する同様な組織化への礎石となり得よう．論文 (I)[1] で了解した様に化學工學的研究にとつて，第1番目に知らなければならないのは溫度，全壓，組成の種々なる値に對する反應速度の數値である．一步進めて其等を獨立變數とする反應速度表式を定める反應動力學的研究である．此は又觸媒の系統的研究[2]に對しても必要である．SO_2 の接觸酸化速度に對する動力學的研究は僅かではあるが有る．しかし其等は §2. で述べる様に不滿足なものである．一方論文 (II)[2] の方法で研究が可能でありながら測定値を出したままに置かれてゐる研究がある．著者は其等を出發點として Pt-石綿觸媒，V_2O_5 觸媒，$AgVO_4$ 觸媒等に就いて反應動力學的研究を行つた．

§2. 從來の研究と其に對する批判

SO_2 の接觸酸化に對する動力學的研究は最初に Bodenstein 及 Fink[3] が白金網を觸媒とし 300°C

(1) 進 藤，接觸反應に對する工學的研究 (I).
(2) 進 藤，同 上 (II).
(3) Bodenstein u. Fink, Z. Phys Chem., 60 (1907), I, 46.

以下に於て靜止的方法によつて實驗を行ひ，周知の結果を得た．即ち O_2 が過剩の場合には反應速度は SO_2 濃度に正比例し，SO_3 の濃度の $^1/_2$ 乘に逆比例する．SO_2 過剩の場合には O_2 の濃度に正比例し SO_3 の濃度の $^1/_2$ 乘に逆比例するといふのである．Taylor 及び Lehner[4] は 600°C 等の高溫に於て實驗し大體同じことが成立すると述べてゐる．SO_3 の濃度の $^1/_2$ 乘に逆比例するといふ事實は擴散が律速的であるとし，吸着膜の厚さが生成物の $^1/_2$ 乘に比例する爲であると考へられたが，Langmuir 等の批判により後に[5]律速段階は吸着分子が二次元の吸着膜を擴散し活性點に到達する段階なりとされた．しかし此等の說明は何故抵抗が生成物の $^1/_2$ 乘に比例するから說明されない限り決定的と言へない．今の所接觸反應の一般表式から出發し上記の實驗的に得られた表式を說明する機構は與へられて居ない．Bodenstein 等の表式は白金網による靜止的實驗に對する純實驗式と言ふべきである．ところで論文 II §8 で述べた樣に松井氏等[6]は Pt-$MgSO_4$ 觸媒に對して Bodenstein 等の表式は成立せず，論文 (II, 64) の第一項で示される樣な表式を與へて居る．此のことは逆反應を正しく考慮しつつ解析した同所 (67) によつて確認された．其の形式は一般論より了解出來るものである．此の一例からみても Bodenstein 等の表式は種々なる觸媒に對して一樣に成立しないことは明らかであり．Bodenstein 等の使つた樣な白金網でなく，工業的に實際使用されてゐる樣な觸媒に就て解析を行ふ必要を認めざるを得ない．後節で示す樣に反應機構は溫度，組成によつて變化し，白金網の場合の樣に如何なる溫度でも同じ形式で表はすわけにゆかない．又 Bodenstein 等の實驗では効いていないであらうが，工業用觸媒に於ては觸媒細穴內の擴散等が高溫に於ては重要となつてくるかも知れないことに注意を要する．

V 觸媒に對して Pt に對する Bodenstein 等と同じ形の式を與へた文獻がある[7]．此の研究では x を SO_2 の變換率，x_m を平衡に對する x の値とし，表式の分子に入つてくる $(1-x)$ を (x_m-x) で置き換へ逆反應を不完全ながら考慮に入れたことにして居る．後に示す樣に逆反應を正しく考慮しつつ行つた V 觸媒に對する解析では Bodenstein 等の表式は成立しないことを示す．

今迄の研究では工業用觸媒に對して逆反應を正しく考慮し，反應速度を正逆兩反應の差として表はした研究はない．しかるに論文 (II) §6 で示した樣に，例へば Monsanto 式では SO_2 を平衡値の 80 から 96 %程度まで變換する爲に觸媒全量の 70 %を使つてゐるのであるが，此の部分では平衡に近く逆反應の割合は急速に增加し，此れを正しく考慮して解析した反應速度の値を用ひなければ合理的な設計を行ふことは全く不可能であることを强調しなければならぬ．

§3. 解 析 へ の 準 備

論文 (II) §8 に於て應用例として Pt-$MgSO_4$ 觸媒による SO_2 酸化速度の解析を行つたが，其

(4) Taylor & Lehser, Z. Phys. Chem., Bodenstein-Band, (1931), 30.
(5) Bodenstein u. Fink, Z. Phys. Chem., B, 2 (1929), 345.
(6) 松井，織田，工化，3ʃ (昭 10), 352.
(7) Boresskow u. Slinko, J. Chem. Ind., [russ.] 13 (1936), 221, 287.

の時用ひた記號をそのまま使ふことにするが便宜上一括すれば

標準の化學量論的方程式

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3 \quad \cdots\cdots (1)$$

(1) に對する平衡恒數 K_P は

$$\log K_P = \frac{5.1743}{T} + 0.50755 \log T - 6.4243 \quad \cdots\cdots (2)$$

N_0： 入口の單位斷面積當り單位時間に送入した氣體の總モル數 mol/cm² sec.

N_1： SO_3 の或る位置に於ける單位斷面積を單位時間に通過するモル數.

N_2： 同上 O_2 のもの. $N_{2,0}$ は N_2 の入口の値.

N_3： 同上 O_2 のもの.

x ： $N_1/N_{2,0}$. 變換率.

S_1 ： 入口に於ける SO_2 のモル分率.

S_2 ： 同上 O_2 のもの.

論文 II §1 で提出した第2法を用ひる. 即ち恒溫, 恒壓のもとに送入速度 N_0 を種々に變へて出口に於ける變換率 x を測定し, 其の結果より觸媒充塡層單位體積當りの酸化速度 mv_0 の數値を (mol/cm³. sec.) 次式の微分を圖式的に行ふことによつて求める.

$$mv_0 = \frac{S_1}{\frac{d(t'.c)}{dx}} = S_1 \frac{dx}{d\left(\frac{l}{N_0}\right)} \quad \cdots\cdots (3)$$

m は單位體積當りの活性點の數 $(t'.c)$ は反應管の長さを l (cm.) とすれば $\frac{l}{N_0}$ で表はされる大略接觸時間に比例する量である. mv_0 は組成或は SO_2 の分壓 (SO_2) 等によつて表はされる等である.

$$(SO_2) = \frac{PS_1(1-x)}{1-\frac{S_1 x}{2}}, \quad (O_2) = P\frac{S_2 - \frac{S_1 x}{2}}{1-\frac{S_1 x}{2}}, \quad (SO_3) = P\frac{S_1 x}{1-\frac{S_1 x}{2}} \quad \cdots (4)$$

P は全壓である.

§4. 反應機構と速度表式との對應

恒溫, 恒壓流動法による實測値より (3) によつて mv_0 の數値を求めたならば次には逆反應を正しく考慮し, mv_0 の函數形 (其は (4) より分る様に x を獨立變數とし入口組成を表はす S_1S_2 を媒界變數として含む) を追求することになる. 其れには種々の反應機構を假定し, 其の各々に就て酸化速度が x その如何なる函數となるかを定め, 其の中に含まれてくる未定の媒界變數を先に求めて置いた mv_0 の數値に適合する様に定め得るかどうか調べることになる. 故に反應機構と速度表式との對

を豫め考察して置くと便利である.

以下反應物の擴散と言ふ場合には觸媒面上の二次元的擴散をも含めて置く.*

1. $SO_2 + O_2 \rightleftarrows SO_3 + O$

$$SO_2 \rightleftarrows (SO_2)_{ad}$$

$$2O \rightleftarrows O_2$$

但し $(SO_2)_{ad} + O_2 \rightleftarrows$, $SO_2 + (O_2)_{ad} \rightleftarrows$, 等も上の表現に含ませて置く.(以下同樣) 此の機構は論文 II §8 で考察した場合で, 部分平衡の條件を用ひて

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{SO_2}\lambda_{O_2} - \lambda_{SO_3}(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right\}$$

以下部分平衡の式は省略して書かない.

2. $(SO_2)_{ad} \rightleftarrows SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{SO_2}(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} - \lambda_{SO_3} \right\}$$

3. $SO_2 \rightleftarrows (SO_2)_{ad}$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{SO_2} - \frac{\lambda_{SO_3}}{(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

4. $O_2 \rightleftarrows (O_2)_{ad}$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{o} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{O_2} - \left(\frac{\lambda_{SO_3}}{\lambda_{SO_2}} \right)^2 \right\}$$

但し上式は

$$(O_2)_{ad} + 2SO_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

の場合であるが若し

$$(O_2)_{ad} + SO_2 \rightleftarrows SO_3 + O_{(氣)}$$

ならば

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{O_2} - \frac{\lambda_{SO}(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{SO_2}} \right\}$$

5. $SO_2 + O_2 \rightleftarrows (SO_3 + O)_{ad}$

$$(SO_2 + O)_{ad} + SO_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

$$v^0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ (\lambda_{SO_2})^2(\lambda_{O_2}) - (\lambda_{SO_3})^2 \right\}$$

以上の各機構は Pt 觸媒, V 觸媒いづれに對しても考へ得られるものである. V 觸媒に對しては觸

* 又以下の反應速度表式中に表はれてくる記號に就いては論文 II 參照.

媒構成粒子の一つである V_2O_5 の O が一つはずれて V_2O_4 として存在してゐるのもあるといふ考へがある．觸媒面に穴があくわけである．Neumann は次の反應段階を考へてゐる．

$$2VO\,SO_4 = V_2O_5 + SO_3 + SO_2$$

$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$$

$$2SO_2 + O_2 + V_2O_4 = 2VO\,SO_4$$

此は次の如く考へ得る．

$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4\,SO_3 = VO_2 + VO\,SO_4 = V_2O_4 + SO_3$$

$$V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 = V_2O_5$$

其等の各段階を律速的と假定すれば

1′ $V_2O_5 + SO_2 \nrightarrow V_2O_4\,SO_3$

此は論文 II § 4 によると次の如く書かれる．

$$SO_2 \nrightarrow (SO_2)_{ad}$$

$$v_0 = (3.\ \text{の場合と同形})$$

2′ $V_2O_4\,SO_3 \nrightarrow VO_2 + VO\,SO_4$

此は ad(I) 及 ad(II) を吸着の異つた狀態とし

$$(SO_2)_{ad(I)} \nrightarrow (SO_2)_{ad(II)}$$

とも書かれる．

$$v_0 = (3,\ \text{と同形})$$

3′ $VO_2 + VO\,SO_4 \nrightarrow V_2O_4 + SO_3$

此は論文 II § 4 の終りに述べたことにより

$$(SO_2)_{ad} \nrightarrow (-O)_{ad} + SO_3$$

$$(-O)_{ad} + \frac{O_2}{2} \rightleftarrows O$$

と書かれる．

$$\lambda_{(-O)} = \frac{\lambda_0}{(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}}$$

となるから

$$v_0 = (3.\ \text{と同形})$$

O と 0(零) とを混同してはならぬ．

4′ $V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \nrightarrow 0$

此れは $(-O)_{ad} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow O$

である.

$$V_2O_5 + SO_2 \rightleftarrows V_2O_4 + SO_3$$

より $\lambda_{(-O)ad} = \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}}$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}} (\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

5′ $V_2O_4 + O_2 \rightarrow V_2O_5 + O$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}} \lambda_{O_2} - (\lambda_2)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

6′ $2SO_2 + O_2 + V_2O_4 \rightarrow 2VO\,SO_4$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{(\lambda_{SO_2})^2 \lambda_{O_2}}{\lambda_{SO_3}} - \lambda_{SO_3} \lambda_{SO_2} \right\}$$

7′ $2VO\,SO_4 \rightarrow V_2O_5 + SO_3 + SO_2$

$v_0 =$ (6′ と同形)

Bachland は反應段階を 8′, 9′, 10′, の如く考へてゐる.

8′ $V_2O_5\, nSO_3 + SO_2 \rightarrow V_2O_4\,(n+1)\,SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{SO_2} - \frac{\lambda_{SO_3}}{(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right\} (\lambda_{SO_3})^n$$

9′ $V_2O_4\,(n+1)\,SO_3 + O \rightarrow V_2O_5\,(n+1)\,SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}} (\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} (\lambda_{SO_3})^{n+1}$$

10′ $V_2O_5\,(n+1)\,SO_3 \rightarrow V_2O_5\, n\,SO_3\,SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{SO_2} (\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} - \lambda_{SO_3} \right\} (\lambda_{SO_3})^n$$

例へば 8′ に於て

$$V_2O_4\, n \left(SO_2 + \frac{O_2}{2} \right)_{ad} + SO_2 \rightarrow$$

であれば v_0 の表式の $(\lambda_{SO_3})^n$ は $(\lambda_{SO_2}\, \lambda_{O_2}{}^{\frac{1}{2}})^n$ で置き換へなくてはならない. 9′, 10′ の場合も同様である.

§5. Pt 觸媒

例へば SO_3 が殆ど活性點を覆つて居る場合即ち $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ ならば反應速度表式に入つてゐる $1+\sum a_n\lambda_n$ は $a_{SO_3}\lambda_{SO_3}$ だけを考慮すればよい. 又 λ_i は i なる化學種の分壓に比例する等のことを考慮すれば 1. なる機構, 且 $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ とすれば論文 (II) §8 で得られて居る樣に α_1 なる未定の媒界變數を含めて

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(SO_2)\,(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_P}(O_2)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \cdots\cdots (5)$$

機構 2. $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ とすれば

$$SO_2 + \frac{O_2}{2} \rightleftarrows (SO_3)_{ad}$$

であるから

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ 1 - \frac{1}{K_P} \frac{(SO_3)}{(SO_2)\,(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad \cdots\cdots (6)$$

機構 3. $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(SO_2)}{(SO_3)} = \frac{1}{K_P} \frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad \cdots\cdots (7)$$

機構 4. $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{(K_P)^2} \frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \right\} \quad \cdots\cdots (8)$$

此れは論文 (II) (36), (47) の m' は 2 なる場合である.

機構 5. $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(SO_2)^2\,(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{(K_P)^2}(SO_3) \right\} \quad \cdots\cdots (9)$$

以上何れの場合も $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ の假定により α は殆ど組成に依らない筈である.

前出の松井氏等の Pt-$MgSO_4$ 觸媒に對しては (5) なる形式が成立して居た. 但し (O_2) が殆ど一定のもとに測定されたものを出發點としてゐる結果 (5) のみならず (7) の形でも α_1 を定めることが出來機構 1, 3 の何れが正しいか判定出來なかつた.

さて接觸式硫酸製造の基礎をなした Knietsch[8] の研究を參照すると解析し得る測定値が圖示されてゐる. 觸媒は白金石綿で 0.5 g の Pt を含んだものである. 觸媒充塡部の體積は Neumann[9] 等の實驗裝置等を參照し, 大體 Pt 7% とみて內徑 2cm, 長さ15cm 程度のものと想像される. そう

(8) Knietsch, Ber., **34** (1901), 4069.

(9) Neumann, Penzer u. Gobel, Z. Elek. Chem., **34** (1928), 699.

であれば Pt は 0.0106g/cm³ 程度含まれてゐることになる．ガス送入量は入口，常溫で 300cm³/min より 30000 cm³/min の 5 種で測定がなされてゐる．解析の出發點とした Knietsch の圖より讀んだ測定値及 (3) に於ける (t', c) の値を第 1 表として示す．$S_1 = 0.07$, $S_2 = 0.10$ である．

第 1 表　出口に於ける x の値

送入ガス量 cm³/min $(t'. c)$	300 $10^5 \cdot 2.25$	1000 $10^4 \cdot 6.75$	2500 $10^4 \cdot 2.70$	7500 $10^3 \cdot 9.00$	30000 $10^3 \cdot 2.25$
300°C	0.762	0.500	0.290	0.143	0.020
325	0.871	0.693	0.453	0.283	0.120
350	0.947	0.850	0.603	0.420	0.230
375	0.983	0.930	0.763	0.563	0.342
400	0.997	0.967	0.887	0.700	0.438
450	0.990	0.977	0.948	0.853	0.642
475	0.978	0.960	0.941	0.877	0.703
500	0.953	0.933	0.917	0.867	0.728
550	0.883	0.865	0.848	0.797	0.695
600	0.796	0.777	0.758	0.708	0.613

以下此の解析結果を述べるが (O_2) 殆ど一定である爲機構 1, 3 を區別出來ない．

300°C;　$0.4 < x < 0.75$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 1.20 \frac{(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-13} \times 1.18 \frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \quad \cdots\cdots (10)$$

此れは (8) 式，機構は 4. 即ち O_2 の活性點への吸着が律速段階なることを示す．x が 0.4 より小なる値に對しては $x = 0.2, 0.25, 0.30$ に對し mv_0 は各々 $10^{-7} \times 6.4$, $10^{-7} \times 5.2$, $10^{-7} \times 4.4$ と得て居る．

(325°C,　$0.2 < x < 0.35$)

$$mv_0 = 10^{-5} \times 8.95 \frac{(SO_2)^2 (O_2)}{(SO_3)} - 10^{-12} \times 4.79 (SO_3) \quad \cdots\cdots (11)$$

此れは溫度低く x が小なる時は機構は 5. 即ち $2SO_3$ が出來る段階が律速的なることを示す．上式は活性點を SO_3 が殆ど占有してゐると假定した場合の式であるが 5. の形式よりみて $(SO_3 + O)$ がそうであるかも知れない．其他 (O_2) 任意の羃だけ異つた表式を與へる種々なる機構が考へられるが，いづれが正しいか此の實驗よりは決定出來ない．

(350°C,　$0.25 < x < 0.45$)

$$mv_0 = 10^{-4} \times 2.22 \frac{(SO_2)^2 (O_2)}{(SO_3)} - 10^{-11} \times 5.64 (SO_3) \quad \cdots\cdots (12)$$

此は 325°C の $0.2 < x < 0.35$ 場合と同樣 $2SO_3$ が出來る段階が律速的なることを示す．x が大き

くなると

(350°C, $0.6 < x < 0.85$)

$$mv_0 = 10^{-5} \times 0.82 \frac{(O_2)}{(SO_3)} - {}^{-12} \times 7.16 \frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \quad \cdots\cdots (13)$$

此は 300°C の $0.4 < x$ の 場合と同様 O_2 の吸着が律速的なることを示す.

(375°C $0.35 < x$)

$$mv_0 = 10^{-5} \times 2.24 \frac{(SO_2)\,(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-8} \times 2.31\,(O_2)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (14)$$

(400°C $0.45 < x$)

$$mv_0 = 10^{-5} \times 4.46 \frac{(SO_2)\,(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-8} \times 8.94\,(O_2)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (15)$$

(450°C, $0.65 < x$)

$$mv_0 = 10^{-5} \times 7.80 \frac{(SO_2)\,(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-7} \times 5.12\,(O_2)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (16)$$

375° ～ 450°C に於ては x が相當大となれば 1. なる機構, 即ち觸媒面に於ける SO_2 と O_2 の二種衝突が律速的と思はれる.

(475°C, $0.70 < x$)

$$mv_0 = 10^{-5} \times 1.04 \frac{(SO_2)}{(SO_3)} - 10^{-7} \times 2.02 \frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (17)$$

(500°C, $0.75 < x$)

$$mv_0 = 10^{-6} \times 9.98 \frac{(SO_2)}{(SO_3)} - 10^{-7} \times 2.30 \frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (18)$$

(550°C, $0.70 < x$)

$$mv_0 = 10^{-6} \times 6.39 \frac{(SO_2)}{(SO_3)} - 10^{-7} \times 2.80 \frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (19)$$

(600°C, $0.60 < x$)

$$mv_0 = 10^{-6} \times 5.24 \frac{(SO_2)}{(SO_3)} - 10^{-7} \times 4.54 \frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (20)$$

475° ～ 600°C に對しては (7) の形式を採用してゐるが (5) でも α_1 を定め得る. 見掛けの活性化エネルギーが負になる點を想像して機構は 3. 式は (7). SO_2 が細穴内の觸媒面を二次元的に擴散して活性點に吸着する段階が律速的と考へる. (10) 及 (13) より O_2 の吸着する段階に對し

(300° ～ 350°C, x は大)

$$mv_0 = 10^{-1} \times 5.03\, e^{-\frac{12100}{RT'}} \frac{(O_2)}{(SO_3)} - 10^{9} \times 1.76\, e^{-\frac{58100}{RT'}} \frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \quad \cdots\cdots (21)$$

(11) 及 (12) より $2SO_3$ の出來る段階に對し

($325^\circ \sim 350^\circ C$, κ は小)

$$mv_0 = 10^{5} \times 6.11\, e^{-\frac{26900}{RT'}} \frac{(SO_2)^2(O_2)}{(SO_3)} - 10^{15} \times 2.33\, e^{-\frac{73000}{RT'}} (SO_3) \cdots (22)$$

$375^\circ \sim 475^\circ C$ 間では一定の見掛けの活性化エネルギーが得られない. 正反應速度及逆反應速度の對數對 $\frac{1}{T}$ の圖を畫き, 平均的なものを求めてみると $\vec{E} = 16100$ cal/mol. $\overleftarrow{E} = 46300$ cal/mol を得る. $475^\circ \sim 600^\circ C$ 間も同樣で $\vec{E} = -10500$ cal/mol. $\overleftarrow{E} = 8050$ cal/mol を得る.

以上の解析によつて溫度低く x が小なる間は $2SO_3$ が出來る經路が最も優勢であり, x が大となると O_2 の觸媒面への吸着が律速的となることが判る. 溫度が $375^\circ C$ 程度より高く x が相當大きければ觸媒面に於ける SO_2 と O_2 の二重衝突が律速的となり, $470^\circ C$ を超へ且 x が相當大なるところでは SO_3 が觸媒面上の二次元的擴散を經て活性點へ吸着する段階が律速的となると認められる. 此等に對する反應速度表式は Bodenstein 等の表式と異なり接觸反應の一般式より充分了解出來る形が與へられてゐるのである. 工業的に使用されてゐる Pt 石綿觸媒による此の解析は工業的に使用されて居ない白金網による Bodenstein 等の研究と種々異なる結果を得たことになる. SO_2 の接觸酸化は溫度, 組成の兩者によつて機構が變化し, 工業觸媒に於て高溫に於て見掛けの活性化エルネギーが負になる段階が現れる實例を提出した.

§6. V_2O_5 觸 媒

1′, 2′, 3′ の各機構. $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ と假定すればいづれの場合でも (7) と同形の式が得られる. 機構 8′, $n = 1.0$ $\theta_0 \fallingdotseq 1.0$ とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ (SO_2)(SO_3) - \frac{1}{K_P} \frac{(SO_3)^2}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad \cdots\cdots (23)$$

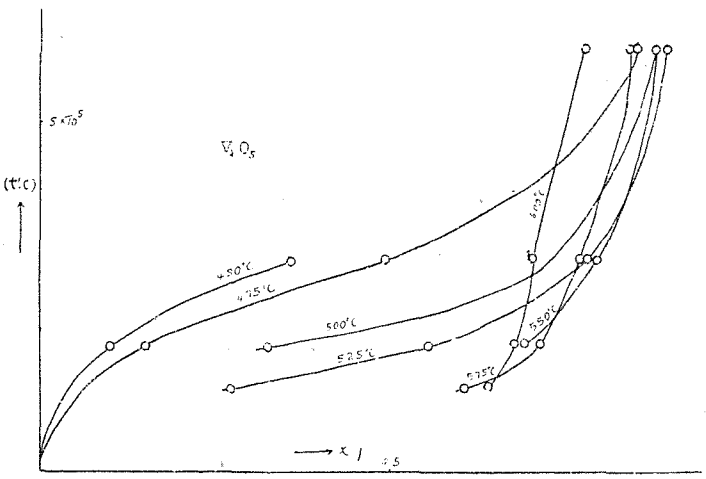
機構 8′, $n = 0$, $\theta_0 \fallingdotseq 1.0$ とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ (SO_2) - \frac{1}{K_P} \frac{(SO_3)}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\}. \quad \cdots\cdots (24)$$

此は機構 3, $\theta_0 = 1.0$ なる場合と同形である. 又機構 8, $n = 1.0$, $\theta_{SO_3} = 1.0$ としても (24) と同形の式を得る.

さて V_2O_5 觸媒による實驗で今用ひてゐる方法によつて解析可能な程度に測定値がそろつてゐるものに Neumann[9] 等の研究がある. 7g の V_2O_5 を 14g の輕石を擔體として內徑 2cm, 長さ 20cm 程度に管中に入れてある. V_2O_5 は 0.1115 g/cm³ 程度含まれてゐるわけである. 入口のガス流速が

常温で各々 150, 300, 500, 750 cm³/min. の 4 種で測定がなされてゐる. 之に對し $(t'.c)$ は各々 $10^5 \times 6.004$, $10^5 \times 3.002$, $10^5 \times 1.801$, $10^5 \times 1.201$ と計算される. 各温度に於ける $(t'.c)$ 對出口の x の圖を第 1 圖として示す.



第 1 圖

此の圖を一見して判ることは x が零の近傍では常識に反し, x が大きくなるに從ひ反應速度が增加してゐるといふ事實である. 解析の結果は, 圖の如く $x=0$ 附近の曲線を引けば

$$(450°C,\quad 0 < x < 0.2)$$

$$mv_0 = 10^{-4} \times 200\,(SO_2)(SO_3) - 10^{-6} \times 1.31\,\frac{(SO_3)^2}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \qquad \cdots\cdots (25)$$

此れは (23) と同形であるから, $\theta_0 \fallingdotseq 1.0$ で既に吸着してゐる SO_3 へ更に SO_2 が增加し $V_2O_4 2SO_3$ が出來る段階が律速的なることを示す. $2\,SO_3$ が出來るといふ點では, 前節白金石綿に於ける低温, x 小の場合の機構 5. に似て居る. 尙 $x=0.3$ に對しては $mv_0 = 10^{-7} \times 1.84$ を得て居る.

$$(475°C,\quad 0 < x < 0.3)$$

$$mv_0 = 10^{-4} \times 2.38\,(SO_2)(SO_3) - 10^{-6} \times 2.67\,\frac{(SO_2)^2}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \qquad \cdots\cdots (26)$$

此に對する機構は $(450°C,\ 0 < x < 0.2)$ の場合と同樣であるが, x が大なると

$$(475°C,\quad 0.4 < x < 0.85)$$

$$mv_0 = 10^{-6} \times 4.69\,(SO_2) - 10^{-8} \times 5.25\,\frac{(SO_2)}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \qquad \cdots\cdots (27)$$

此の形式は (24) であるが, 機構は x 小なる場合と同樣 8′, $n=1.0$ であるが $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ となつたものと解釋される.

$$(500°C,\quad 0.5 < x < 0.75)$$

$$mv_0 = 10^{-7} \times 3.33\,\frac{(SO_2)}{(SO_3)} - 10^{-9} \times 5.99\,\frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \qquad \cdots\cdots (28)$$

此れは SO_2 の吸着, 或は種々なる狀態で吸着する 1′, 2′, 3′ 等の諸段階の一つが律速的なることを示す.

525°C では $x=0.3,\ 0.4$ で各々 mv_0 は $10^{-7}\times 3.8,\ 10^{-7}\times 3.4$ で x が更に大となると

(525°C, $0.5<x<0.85$)

$$mv_0=10^{-7}\times 3.21\frac{(SO_2)}{(SO_3)}-10^{-9}\times 9.43\frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (29)$$

此れは (500°C, $0.5<x<0.75$) の場合と同様 SO_2 吸着と解釋される.

(550°C, $0.7<x<0.85$)

$$mv_0=10^{-7}\times 2.85\frac{(SO_2)}{(SO_3)}-10^{-8}\times 1.30\frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (30)$$

此れに對する機構は前式と同じ. 575°C では $x=0.60,\ 0.65,\ 0.70$ に對し mv_0 は各々$10^{-7}\times 2.75, 10^{-7}$ $1.46,\ 10^{-7}\times 0.83$ を得て居る. 其れより大なる x に對しては

(575°C, $0.75<x$)

$$mv_0=10^{-8}\times 1.10\frac{(O_2)}{(SO_3)}-10^{-1}\times 4.40\frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \quad \cdots\cdots (31)$$

此れは機構 4, $\theta_{SO_3}\fallingdotseq 1.0$ 即ち O_2 の吸着が律速的となることを示すが, 高溫で現はれる點よりみて二次元的擴散を經て活性點へ吸着する段階であらう. 高溫で x が相當大きくなつた場合此の機構が支配するものと想像される.

(24), (25) より $V_2O_4\,2SO_3$ が出來る段階に對し

$\theta_0\fallingdotseq 1.0$ の場合は

(450 ~ 475°C, x 小)

$$mv_0=10^{-2}\times 3.65\,e^{-\frac{7480}{RT}}(SO_2)(SO_3)-10^{3}\times 2.06\,e^{-\frac{30400}{RT}}\frac{(SO_3)^2}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots (32)$$

(26), (28) より $\theta_{SO_3}\fallingdotseq 1.0$ の狀況で $V_2O_4\,2SO_3$ が出來る段階では

(475° ~ 500°C, x 大)

$$mv_0=10^{-11}\times 5.04\,e^{+\frac{17000}{RT}}(SO_2)-10^{-6}\times 1.46\,e^{-\frac{4940}{RT}}\frac{(SO_2)}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (33)$$

此の式に於ける見掛けの活性化エルネギーが負になつてゐることは $\theta_{SO_3}\fallingdotseq 1.0$ の場合は $(SO_3)_{ad}$ へ SO_2 が增加するのは二次元的擴散を經るものと解釋して置く.

(27), (29) より SO_2 の吸着に對し

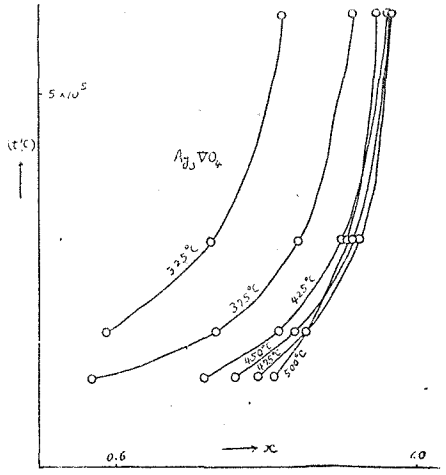
$$mv_0=10^{-7}\times 1.03\,e^{+\frac{1800}{RT}}\frac{(SO_2)}{(SO_3)}-10^{-2}\times 1.18\,e^{-\frac{22260}{RT}}\frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots (34)$$

以上の解析によつて他の金屬が加はつてゐない V_2O_5 觸媒に於ては反應開始時 $V_2O_4\,2SO_3$ を

作る徑路が最も優勢で，しかも此の速度が遲い爲に反應の進行を遲らしてゐる．NH_3 合成に於ける CO, H_2O 等の微量が反應ガス中に含まれてゐる場合と似た (t', c) 對 x の圖を作つてゐる．x が大となると $\theta_{SO_3} \fallingdotseq 1.0$ となる．溫度が 475°C 以上となり $x = 0.5$ 程度のところでは SO_3 が種々なる狀態で吸着する段階が律速的となる．x が更に大きくなり，且高溫では O_2 の吸着段階が現れる．500°C 以上になると全反應の進行の遲速は x 小なる場合の $V_2O_4 2SO_3$ が出來るところで殆ど決定され $x = 0.15$ 程度より大となれば反應速度はかならずしも溫度によつて增加しない樣である．x が非常に小さい場合を除き活性點を SO_3 が殆ど占有してゐることが大きい抵抗を爲してゐることは Pt 場合と同樣である．

§7. Ag_3VO_4 觸媒

V_2O_5 に Ag, Ba, Ca, 等の酸化物の少量を加へると著しく其の接觸作用を增すことが知られてゐる．Neumann 等[7] は Ag_3VO_4 に就ても實驗を爲してゐるから此れを解析してみる．觸媒層は 5 % Ag_3VO_4 が含まれてゐる觸媒を內徑 2cm の管へ長さ 20cm 程度に充塡したものである．



第 2 圖

Ag_3VO_4 の量は全體で 2.4 g 程度であり 0.0382 g/cm³. 程度含まれてゐることになる．實驗に於けるガス流入量は前節 V_2O_5 の場合と同じである．各溫度に於ける (t', c) 對 x の圖を第 2 圖として示す．x の小なる値に對する實測値が缺けてゐるので x の小なる狀況に於ける反應速度は解析出來ない．

$(325°C,\ 0.6 < x)$

$$mv_0 = 10^{-4} \times 4.08 \frac{(SO_2)^2 (O_2)}{(SO_3)} - 10^{-12} \times 2{,}19\,(SO_3) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (35)$$

此の形式は (9), 機構は 5. 即ち $2SO_3$ が出來る段階が律速的なることを示す．Pt 石綿の低溫で現れた機構である．375°C では $x = 0.60,\ 0.65$ に對し mv_0 は各々 $10^{-7} \times 2.80,\ 10^{-1.30}$ を得て居るが xが大となると

$(375°C,\ 0.75 < x)$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 9.50 \frac{(SO_2)\,(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-12} \times 2.19\,(SO_3) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (36)$$

此の機構は $(325°C,\ 0.6 < x)$ の場合と同樣である．

425°C では

x, 0.75, 0.8, 0.85, 0.90, 0.95

mv_0, $10^{-7}\times1.39$, $10^{-7}\times0.96$, $10^{-7}\times0.57$, $10^{-7}\times0.34$, $10^{-7}\times0.12$

であるが一定の表式を作り得なかつた. しかし此れは次に述べる 450°C と大體一致してゐる.

(450°C, $0.75 < x$)

$$mv_0 = 10^{-6}\times 2.36\frac{(SO_3)(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-8}\times 1.55\,(O_2)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (37)$$

此の形式は機構 1. に對するものと一致するが 1. 3 等の何れの機構が正しいか決定出來ない.

475°C では

x, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95

mv_0, $10^{-8}\times8.1$, $10^{-8}\times6.3$, $10^{-8}\times3.6$, $10^{-8}\times1.0$

が得られてゐるが一定の表式を作り得なかつた. しかしとにかく 450°C と次に述べる 500°C の中間にある.

(500°C, $0.8 < x$)

$$mv_0 = 10^{-6}\times 2.06\frac{(SO_2)(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-8}\times 3.71\,(O_2)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (38)$$

(525°C, $0.8 < x$)

$$mv_0 = 10^{-6}\times 2.22\frac{(SO_2)(O_2)}{(SO_3)} - 10^{-8}\times 6.52\,(O_2)^{\frac{1}{3}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (39)$$

此れは機構 1. 即ち觸媒面上に於ける SO_2 と O_2 との二重衝突と思はれる.

550°C では

x, 0.8, 0.82, 0.85, 0.87

mv_0, $10^{-8}\times6.1$, $10^{-8}\times4.8$, $10^{-8}\times2.6$, $10^{-8}\times0.60$

の如き値が得られてゐるが一定の表式は作り得なかつた. しかしこれは 525°C の値と大體同じである.

以上の解析によつて Ag_3VO_4 觸媒に於ては x の相當大きな點に着目すると 375°C 程度まで $2SO_3$ が出來る段階が律速的であり, 425°C 附近で機構が變化し 1, 3, 等のいづれかが律速的となり, 機構 1. とすれば (37) の如くなる. 更に 475°C 附近で機構が變化し觸媒面に於ける SO_2 と O_2 の作用が律速的となる. 550°C 附近で更に機構が移行する樣に想像される. さて x が小なる場合は上述の如く解析した結果と異なるであらうが, V_2O_5 の場合の第1圖 と Ag_3VO_4 に對する第2圖を比較すれば, V_2O_5 の場合の x 小なる部分からくる反應の遲れは Ag_3VO_4 の場合には大部小さくなつてゐるのではないかと認められる. V_2O_5 單獨の場合よりも Ag_3VO_4 の方が大部 Pt 觸媒の傾向に接近してゐる, SO_3 の活性點へ吸着する傾向が大きいことが大きい抵抗をなしてゐることは Pt, V_2O_5 等と同樣である.

要約

新しく提出した方法を用ひ Knietsch, Neumann 等の工業用觸媒に對する測定値より，SO_2 の接觸酸化速度の動力學的研究を行つた．反應機構は溫度，組成の兩者によつて變化し，高溫になれば見掛けの活性化エネルギーが負になる場合が現れる．例へば Pt 觸媒では次の各表式を與へる諸段階が見出された．

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(SO_2)(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_P}(O_2)^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (SO_2 \text{ と } O_2 \text{ の二重衝突})$$

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(SO_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{K_P}\frac{1}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\}, \quad (SO_2 \text{ の吸着})$$

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{(K_P)^2}\frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \right\}, \quad (O_2 \text{ の吸着})$$

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(SO_2)^2(O_2)}{(SO_3)} - \frac{1}{(K_P)^2}(SO_3) \right\}, \quad (2SO_3 \text{ の生成})$$

mv_0 は觸媒充塡層單位體積當りの酸化速度である．V 觸媒では更に複雜で上記の諸形式の外に例へば V_2O_5 觸媒では反應開始時

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ (SO_2)(SO_3) - \frac{1}{K_P}\frac{(SO_3)^2}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\}, \quad (V_2O_4\,2SO_3 \text{ の生成})$$

が現はれ著しく反應の進行を遲らす．Ag_3VO_4 觸媒の場合は大分 Pt の場合に似てくる．いづれの觸媒でも SO_2 の變換率が小なる場合を除き SO_3 が殆ど活性點を占有し，抵抗をなしてゐることが定量的に明らかである．

終りに臨み本研究を指導された岡本教授に謝意を表はす.*

* 本研究では 1941 年以降の外國の文獻は參照出來なかつた．(印刷に際し追記)