塩化カルシウムと三酸化イオウとの反応

(昭和40年10月14日受理)

杉山 幸三・高橋 武彦*

塩化カルシウムと三酸化イオウとの反応による硫酸カルシウムと塩素との生成について、400~700°C の温度範囲で検討した。

反応は $\text{CaCl}_2 + 2\text{SO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ のように進行し、600°C 以下では活性化エネルギーが約 19 kcal/mol であることから、硫酸カルシウム中の塩素イオンの拡散律速と考えられた。また、620°C 以上では急激な反応速度の上昇が認められた。三酸化イオウの代りに二酸化イオウ、酸素混合ガスを通じた場合に、反応がほとんど進行しないことから、亜硫酸カルシウムを経過する反応はきわめて遅いことがわかった。このことは、塩化カルシウムに 1~4 wt% の酸化鉄(III)を添加するとき、上記反応式の生成系の亜硫酸ガスが繰り返し三酸化イオウに転換されるため、亜硫酸ガス、酸素混合ガスを供給する場合でも容易に 70% 以上の反応率が得られることから確認された。

1 緒 言

著者らは先に食塩および塩化カリウムと亜硫酸ガスとの反応による塩素生成反応について報告した^{1,2)}。本報では非電解塩素製造法の一つとして塩化カルシウムを原料とする方法について報告する。酸化カルシウムの硫酸塩化については亜硫酸ガス公害除去に関連して一、二の報告があるが、塩化カルシウムの硫酸塩化については報告が見られない。特に、亜硫酸ガスを原料とするときは鉄化合物などの接触作用によって三酸化イオウに繰り返し転換されることが望ましいが、この際アルカリ硫酸塩は硫酸鉄(III)と強固な中間化合物を作るのに対し、硫酸カルシウムではこのような中間化合物が存在しないため、少量の鉄化合物を共存させることによって十分反応の促進に効果を示すものと期待される。

2 実験方法

2.1 試 薬

塩化カルシウムはかさ比重 0.54 の特級無水物を 500°C、1時間乾燥して使用した。この処理で得られたものは、化学分析によると塩素 47.2 wt% (理論値 46.9%) であった。酸化鉄は 100メッシュ通過の化学用試薬を 150°C、3時間乾燥して使用した。亜硫酸ガスおよび酸素はいずれも市販ボンベから直接乾燥して使用した。

2.2 実験装置および方法

実験装置を図1に示した。酸素および亜硫酸ガスは流速計により $\text{SO}_2/\text{O}_2 = 0.27 (\text{O}_2 : 2.90 \text{ l/hr}, \text{SO}_2 : 0.79 \text{ l/hr})$ に調製し、五酸化バナジウム-硫酸カリウム触媒を充填した三酸化イオウ合成管に通じた。管内最高温度を 550°C に保った結果、合成管出口の転換率は 95~96% であった。

試料塩化カルシウムを充填した反応管は石英製 (内径 5.5 mm, 長さ 30 cm) でガスの管内平均滞留時間は約 3 秒であった。反応開始前 1 時間は三酸化イオウ、酸素混合ガスを捨て去り、切換えコックで反応管部へ連絡したときをもって反応開始時刻とした。反応管部はあらかじめ反応温度に昇温し、乾燥酸素で十分洗った。反応終了後はふたたび酸素洗いをおこなったのち、試料を取り出して残存塩素を塩化銀重量法で定量し、反応率を算出した。

*1 Kozo SUGIYAMA, Takehiko TAKAHASHI 名古屋大学工学部応用化学教室：名古屋市中種区、不老町

1) 杉山, 高橋, 工化, 66, 1773 (1963).

2) 杉山, 高橋, 工化, 68, 433 (1965).

酸化鉄添加の場合は酸化鉄を試料と混合して充填し、供給ガスは亜硫酸ガス、酸素混合ガスを直接反応管に導入した。出口ガスは N/10 カセイソーダで吸収させ、その二酸化イオウ、三酸化イオウの和および塩素をそれぞれ重量分析で定量した。

図1 実験装置

1: SO_2 入口, 2: O_2 入口, 3: 熱電対, 4: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 触媒, 5: 試料, 6: N/10 NaOH 吸収液, 7: アスピレーターへ

3 実験結果

3.1 反応温度と反応速度

8~14 メッシュの塩化カルシウムを約 0.25 g 充填し、三酸化

図2 反応時間と反応率との関係 (8~14 メッシュ)

反応温度 1: 700°C, 2: 650°C, 3: 635°C, 4: 620°C, 5: 600°C, 6: 550°C

イオウ、酸素混合ガスと反応させた場合の反応時間と反応率との関係は図 2 のとおりであった。図 2 から、反応温度の上昇に伴う反応速度の上昇が認められるが、特に 620°C 以上では急激であって、700°C では 15 分で反応率 90% を越え、30 分では 98% に達することがわかる。

Golubena ら³⁾によれば、 CaCl_2 - CaSO_4 2 成分系の共融点は 708°C (CaSO_4 約 13 mol%) であるから、本実験温度範囲では融解は起こらないものと考えられ、反応後の生成物の状態も肉眼的には変化が認められなかった。

3.2 亜硫酸ガス、酸素混合ガスとの反応

図 3 の曲線 1 は

の反応式において、塩化カルシウムの 1.1 倍に相当する亜硫酸ガスを含む混合ガスを 1 時間にわたって平均して流した反応結果である。図から 700°C のような高温でも、反応時間 1 時間で 5% 程度の反応率 (η) が得られるに過ぎないことがわかる。このような低い反応率は亜硫酸ガス、酸素混合ガスとの反応によるものとするより、むしろ反応管壁などで生成する三酸化イオウとの反応によるものとするのが妥当かも知れない。

図 3 亜硫酸ガス、酸素混合ガス供給の場合

反応温度と反応率 (η) および生成ガスの塩素、イオウ酸化物比 (r)
1: 無触媒の場合 (r), 2: 4% 酸化鉄添加の場合の r , 3: 2 の場合の η
酸化鉄重量 % と η および r との関係 (600°C, 1 時間)
4: r , 5: η

3.3 酸化鉄添加の影響

図 3 の曲線 2 は塩化カルシウムに 100 メッシュ通過の酸化鉄を 4 wt% 添加し、曲線 1 と同じ条件で反応させた場合の出口ガスの塩素、二酸化イオウおよび三酸化イオウのモル数の和に対する塩素のモル百分率 (r) を示したものである。曲線 2 は 550°C 以上で急速に酸化鉄の接触作用が増大するために、下の (1) 式で生成する二酸化イオウが繰り返し酸化を受けて 70% 以上の比較的高い塩素モル百分率を示すものと考えられる。

曲線 3 は上述の曲線 2 に対応する反応率を示したもので、曲線 2 と類似の傾向を示している。曲線 4 および 5 は塩化カルシウムに対する酸化鉄の混合率を種々変えて 600°C, 1 時間反応させた場合の塩素モル百分率 (r) と反応率 (η) を示したものである。こ

の反応条件のもとでは 2.5 wt% 程度の酸化鉄の添加でも十分反応を促進しうることを示している。このような低濃度の酸化鉄で効果を示すことはアルカリ塩化物の場合には見られなかったことであり、固相の部分において酸化鉄相が分離したままであることを暗示している。

3.4 粒度の影響

図 4 は種々の粒度の塩化カルシウムについて三酸化イオウ、酸素混合ガスを 1 時間にわたって供給した結果である。図から反応温度のいかに問わず粒度の影響がばらつきの範囲内にあることがわかる。原料とした塩化カルシウムのかさ比重が 0.54 で比較的小さいことから推察されるように、無水物製造の際に生じた細孔が極めて多く、かつ反応温度も高いために巨視的粒度の影響が無視出来るものと考えられる。図 4 において塩素モル百分率 (r) が反応温度 550°C 以上で 50% に漸近していることは興味深く、反応が前述の (1) 式に従って進行することを示している。550°C 以下では反応が遅いために低い r 値を示している。

図 4 三酸化イオウ、酸素供給の場合 (反応時間 1 時間)

塩化カルシウム粒度 (メッシュ)

○: 8~14, ▽: 14~28, □: 28~48, △: 48~100, ×: 100 通過

3.5 X線回折

反応の中間生成物として $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$, CaS_2O_7 などが考えられるが、その存否を確認するため 450°C および 550°C において得られた試料をデカリウム被覆して $\text{CoK}\alpha$ 線により X 線回折をおこなったが、結果は硫酸カルシウムのピークが認められたにとどまり、 CaS_2O_7 , $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ などが存在したとしても極めて微量と考えられた。

4 考 察

Hixson ら⁴⁾は塩化ナトリウムと三酸化イオウとの反応による塩素生成反応が、2 分子の塩化ナトリウムが 2 分子の三酸化イオウと反応して亜硫酸ガスと塩素をそれぞれ 1 分子ずつ生成すると報告している。本報の結果から塩化カルシウムと三酸化イオウとの反応は (1) 式のように進行すると思われるから、Hixson らの反応機構と酷似していることがわかる。彼らの機構を参考にすれば、次のような一連の反応が考えられる。

3) M. S. Golubena, A. G. Bergman, Zhur. Obschei Khim., 26, 330 (1956); *ibid.*, 25, 462 (1955).

4) A. W. Hixson, A. H. Tenney, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 1472 (1941).

結局総括反応は

となる。X線回折によって反応物中に CaS_2O_7 あるいは $\text{Ca}(\text{SO}_3 \cdot \text{Cl})_2$ などが認められなかったことから、本実験のような高温反応では(2),(3),(4)式の反応は後述の塩素イオンまたは気体の拡散速度より速いものと考えられる。このような経緯はアルカリ塩化物の場合に反応の経過に伴う融解によって反応の様相が一変するのに比して、本反応では終始固相を維持している点で、拡散律速と考えるのは妥当であろう。

Serin ら⁵⁾ は板状反応体の反応において固体内拡散律速と考えられる場合の反応時間(t)と反応率(η)との関係について次式を提出している。

$$1-\eta = (8/\pi^2) \sum_n \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 \pi^2 D t / L^2) \quad (5)$$

ここに n は奇数、 D は拡散定数、 L は板の厚みである。

(5) 式は η の小さい範囲を除けば $n=1$ の項で近似出来て

$$\ln(1-\eta) \approx \ln(8/\pi^2) - \pi^2 D t / L^2 \quad (6)$$

となり、 $\ln(1-\eta)$ と t との間に直線関係が成立し、その勾配が $-\pi^2 D / L^2$ となる筈である。図5は図2の関係を $\log(1-\eta)$ と t との関係に再び示したもので、 η の0.9以上の部分を除けばおよそ直線的であって、(6)式の近似が成立するものと見てよい。以上は板状反応体の取り扱いであるが、球状反応体の場合でも Serin ら⁵⁾ の同様な式

$$1-\eta = (6/\pi^2) \sum_n \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 \pi^2 D t / R^2) \quad (7)$$

(R は粒径)によって(6)式と同様に $\ln(1-\eta)$ と t との関係

図5 $\log(1-\eta)$ と反応時間との関係

反応温度 1:700°C, 2:650°C, 3:635°C, 4:620°C, 5:600°C, 6:550°C

5) B. Serin, R. T. Eldickson, *J. Chem. Phys.*, 9, 742 (1941).

図6 $\log K$ と $1/T$ との関係

が得られる。 L または R は温度に無関係と考えてよいから、図5の直線部の勾配 $\pi^2 D / L^2$ (または $\pi^2 D / R^2$) の中で $D = D_0 \exp(-\Delta H^*/RT)$ の指数だけが温度に依存し、勾配を K として $\log K$ と $1/T$ との関係を求めると図6のようになる。図6の600°C以下での勾配は約19 kcal/molとなる。さらに高温側では直線性が明瞭でないから勾配を求め難いが、70 kcal/mol以上と推察される。

本報告の反応では、生成する硫酸カルシウム層が逐次厚くなってゆくが、この場合の物質輸送は大まかに分けて次の二つと考えられる。すなわち、i) 塩素イオンが硫酸カルシウム層を拡散して表面に達して硫酸カルシウムを形成し、硫酸根は内部へ逐次移動する。ii) 反応が硫酸カルシウム、塩化カルシウム相境界で起こり、硫酸カルシウム層中には、三酸化イオウの往きの拡散と塩素の帰りの拡散とが存在する。以上の二つの場合について、塩化カルシウムと硫酸カルシウムの境界固溶相は存在しないものと仮定した。

図6の600°C以下での活性化エネルギーはイオン性結晶中のイオン拡散の活性化エネルギー10~20 kcal/molの範囲にあることから⁶⁾、i) の場合、すなわち塩素イオンの表面相への拡散律速と考えられる。さらに、600°C以上で急速に反応速度が上昇している点については、上記ii)の律速への移行か、焼結などの状態変化によるものか即断し難い。700°C以上では CaSO_4 - CaCl_2 の共融点がある関係上、再び速度の変化が見られるであろうが、本報においては取り扱わなかった。

6) L. Ebert und C. Tubandt, "Handbuch der Experimentalphysik", XII. Elektrochemie, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig (1932) s. 442.