



Title	靑酸合成の研究(第三報) : 合成反應の決定
Author(s)	矢野, 武夫; 金井, 一道
Citation	觸媒, 7, 1-7
Issue Date	1951-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22417">http://hdl.handle.net/2115/22417</a>
Type	bulletin (article)
Note	原報; Original Papers
File Information	7_P1-7.pdf



[Instructions for use](#)

## 原 報

# 青 酸 合 成 の 研 究 (第三報) 合 成 反 應 の 決 定<sup>\*)</sup>

矢野武夫 金井一道

Synthesis of Prussic Acid Part III  
Determination of Chemical Equation of the Synthetic Reaction

Takeo YANO and Kazumichi KANAI

### Abstract

In the preceding paper the synthesis of HCN from CO and NH<sub>3</sub> in the presence of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyst promoted by ThO<sub>2</sub> was investigated by the flow method at ordinary pressure, the optimum temperature, space velocity and preparation of catalyst being determined.

In this paper the chemical equation of the reaction was investigated in the following 2 series of experiments for the basis for the further investigation resorting to,

(1) the determination of the material balance by analysing the reaction gas at the condition of 650°C, CO:NH<sub>3</sub> mixing ratio 10 and space velocity 10 c.c./gr. min. and,

(2) the determination of the equilibrium HCN-yield which is compared with that appropriate to a proposed chemical equation.

The chemical equation for the reaction was thus established as that,



### 緒 言

前報<sup>1)</sup>に述べたやうに著者等は青酸合成用の「トリヤ添加硫酸觸媒」を創製し、この觸媒によりCOとNH<sub>3</sub>とから常壓に於て比較的低温且好收率にHCNが得られる事、及びそれが工業用觸媒として必要な長い壽命と堅牢さを有する事を示し、且その最適條件を定めた。

この觸媒を以てHCNの工業的合成をするためには、更にこの反應の平衡及び動力學を精査しておく事が望ましい。平衡から定まつて來る反應の限界と反應熱、並びに反應速度は工業裝置設計の基礎を與へ、而も後報に述べるやうに反應速度から導かれる活性化熱によつて觸媒自體の改良方針をきめる事が出来るからである。

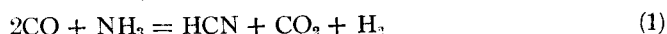
然し、そのためにはこの觸媒による反應が如何なる種類のものか、言換へれば、如何なる化學方程式によつて表はされるかを調べておく事が必要である。

<sup>\*)</sup> 觸媒研究所報告第44號

1) 木下, 矢野, 佐藤: 觸媒, 第五輯 (昭24) 68.

## 觸 媒

前報に述べたやうに不均一系觸媒による青酸合成反應は從來次の二つの化學方程式の孰れかによつて起るとせられてゐる。



上記トリア添加硫酸觸媒により前報に定めた最適條件附近で起る反應が上記(1)、(2)の孰れか、又は夫以外の反應に従つて起るか、或は又夫等の複合によつて起るかを検討するのが本報の目的である。

然し此の問題は反應による物質收支の測定に歸する。化學方程式は要するに反應による物質收支の一表現に過ぎないからである。或特定の實驗狀況に於けるその直接測定により合成反應は實驗誤差範囲内で純粋に(1)のみによつて起ると結論し、更にその結論を、實驗結果から外挿された平衡に於けるHCN收率の實驗値を前報の理論値と比較することによつて、より廣い實驗狀況範囲に亙つて確かめたのが以下述べる本報の内容である。

### § 1. 實 驗 方 法

已知の混合比  $m$  なる  $\text{CO-NH}_3$  混合ガス(原料ガス)を常壓の下に已知の速度で觸媒を詰めた反應管に通じ、出て來た氣體(反應ガス)の分析、並びに流速測定によつて物質收支をしらべた。それに用ひた装置、實驗操作、並びにHCN及び $\text{NH}_3$ の定量法等はすべて前報のと同じである。反應ガスから夫等を吸収し去つた残りのガス(殘ガス)の分析は次のやうに行つた。殘ガス 80 c.c. 及び  $\text{N}_2$  20 c.c. を鹽化石灰中を通してビュレットに採り、そのガスを  $\text{KOH aq.}$ 、ピロガロール- $\text{KOH aq.}$ 、及び第一鹽化銅のアムモニア溶液に順次吸収させて、夫々の吸収量を  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、及び  $\text{CO}$  の含量とし、吸収されないガスを約  $600^\circ\text{C}$ . に加熱した酸化銅の上に通して燃焼させ、その時の容積變化並びに生成  $\text{CO}_2$  の量から  $\text{H}_2$  及び炭化水素の含量を定め、得られた分析結果から加へた  $\text{N}_2$  の量を引き去つて殘ガスの組成を決定した。

實驗に用ひた  $\text{CO}$  及び  $\text{NH}_3$  の製法は前報のと同じであるが、その精製法を特に注意して、次の如く行つた。

$\text{CO}$  :—市販の 80% 蟻酸を濃硫酸に依り熱分解して、發生した  $\text{CO}$  を  $\text{NaOH aq.}$ 、ピロガロール- $\text{NaOH aq.}$  で洗滌し、更にソーダ石灰を充填したトラップ中に通じ、ガス中に含まれる  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  等の不純物を除去して原料ガスに使用した。 $\text{CO}$  の純度は之を約  $600^\circ\text{C}$ . に加熱した酸化銅の上に導いて  $\text{CO}_2$  とし、その一定量を  $1/10 \text{ N.}-\text{Ba}(\text{OH})_2$  に吸収させて、 $\text{BaCO}_3$  の沈澱とし、之を約  $900^\circ\text{C}$ . で焼いて  $\text{BaO}$  として重量的に定量し、99% 以上の値を得た。

$\text{NH}_3$  :—市販のボンプの液體アムモニアを燒成生石灰で精製して使用した。

## 青酸合成の研究

### 2. 実験結果

§1の方法により次の2列の実験を行つた。第1列は一定温度, S.V., 及び原料ガスの一定混合比に於て反応ガスの全分析を行つて物質収支を定めたものであり, 第2列は温度, S.V., 及び混合比を色々に變へ HCN 收率に特に重點を置いて分析したものである。以下夫々の結果について述べる。

#### (a) 第1列実験

トリヤ添加硫酸觸媒 11 gr. に混合比 10 なる原料ガスを 650°C., S.V. 10 で通して得られた反応ガスの分析結果を第1表に示す。

**第1表** 反応ガスの分析結果  
觸 媒: トリヤ添加硫酸觸媒 11 gr.  
反應條件: 混合比 10, 温度 650°C., S.V. 10

原料ガス流速 c.c./min.		收 率 ×100			殘ガス流速 c.c./min.
CO	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	
100 ± 2	10.0 ± 0.1	61 ± 1 (5)	36 ± 3 (5)	58 ± 2 (3)	95 ± 3

表中 HCN, NH<sub>3</sub>, 及び CO<sub>2</sub> の「收率」とは反応ガスを 10 分間約 1 N の NaOH aq. 約 80 c.c. を入れた「NaOH 吸収瓶」中通じ, 捕集定量せられた HCN, NH<sub>3</sub> 又は CO<sub>2</sub>\*) のモル數と原料ガス中の NH<sub>3</sub> のモル數との比である。CO<sub>2</sub> は「NaOH 吸収瓶」中に吸収せられてゐる炭酸を Ba(OH)<sub>2</sub> で BaCO<sub>3</sub> として沈澱させ, 此の沈澱を約 900°C で焼いて BaO として重量的に定量した。又表の「殘ガス流速」は「NaOH 吸収瓶」から出て來た残りのガスをフローメーターに通じて測られたその流量を示す。表の「HCN 收率」等は多數回の實驗結果の平均値であつて, 之に其の平均自乗誤差と括弧内に繰返しの回數を附記し, 又 CO 等の「流速」の誤差はフローメーターの讀みの脈動による最大誤差を示す。

次に上述の殘ガスの組成を Orsat 式瓦斯分析器を用ひて定量した結果を第2表に示す。

**第2表** 殘ガスの組成百分率\*\*)

CO	H <sub>2</sub>	炭化水素	Total
93.4 ± 1.6 (5)	6.4 ± 0.4 (5)	0.4 ± 0.3 (5)	100.2 ± 1.7 (5)

第1及び第2表の結果から實驗誤差範囲内で次の事が云へる。

\*) HCN, 未反應 NH<sub>3</sub>, 及び CO<sub>2</sub> が此の「NaOH 吸収瓶」で完全に捕集せらることは, 同様の「NaOH 吸収瓶」又は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. を入れた吸収瓶を前者と並列に置き, 反應ガスを此の兩者に通じ, 後者の中に HCN, NH<sub>3</sub> 及び CO<sub>2</sub> が實驗誤差範囲内で含まれてゐない事を定量して確かめた。

\*\*\*) 之等の實驗は第1表に示す實驗と同時に行はれたのではないが, 同じ方法で作つた觸媒 11 gr. を用ひ, 同じ實驗條件で, 同じ HCN 收率を示すことを確かめた上で行はれたものである。

第1表に示す HCN と NH<sub>3</sub> の收率の和は

$$61 + 36 \pm \sqrt{1^2 + 3^2} = 97 \pm 3$$

である。従つて收率の定義に依り

i) 反応によつて消失した NH<sub>3</sub> の N はすべて HCN のになつてゐて、NH<sub>3</sub> の分解は起つてゐない。

第1表の HCN 及び CO<sub>2</sub> の收率の實驗結果によれば

ii) HCN と CO<sub>2</sub> とは等モル丈け出来る。

反應ガス中の HCN の流速は第1表に於ける原料ガス中の NH<sub>3</sub> の流速と HCN 收率との積

$$10.0 \times 0.61 \pm \sqrt{(0.1 \times 0.61)^2 + (0.01 \times 10.0)^2} = 6.1 \pm 0.1^*)$$

として、殘ガス中の H<sub>2</sub> の流速は第1表の殘ガスの流速と第2表の H<sub>2</sub> 分率との積

$$95 \times 0.064 \pm \sqrt{(3 \times 0.064)^2 + (95 \times 0.004)^2} = 6.1 \pm 0.4$$

として夫々表はされる。之等の數値の比較により、次の如く云へる。

iii) HCN と H<sub>2</sub> とは等モル丈け出来る。

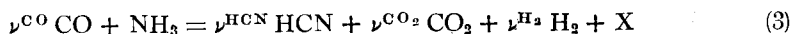
同様にして殘ガス中の CO の流速を算出し、之を原料ガス中のから差引けば反應によつて消失する CO の量に相當する流速が次のやうに得られる。

$$100 - 95 \times 0.934 \pm \sqrt{2^2 + (3 \times 0.934)^2 + (0.016 \times 95)^2} = 11.2 \pm 3.8$$

従つて次の如く云へる。

iv) CO の消失量は HCN, CO<sub>2</sub>, 及び H<sub>2</sub> の生成量の約 2 倍である。

以上の實驗結果から化學方程式を定めるために、先づ之を次の如く書き下す。



但しこの化學方程式は CO と NH<sub>3</sub> とから起つてゐるすべての化學反應の化學方程式に夫々の變化量を掛けて加へ合せたものを一般的に表はし、従つて係數  $\nu$  等は必ずしも整数でないとし、夫等のうち勝手に撰べる一つの係數  $\nu^{NH_3}$  を 1 に撰んであるものとする。又 X は HCN, CO<sub>2</sub> 又は H<sub>2</sub> 以外の生成物 (若しあるならば) を表はす各化學方程式中の項の總和を代表する。

(3) 式に於て  $\nu^{HCN}$  は 1 でなければならぬ。i) によつて左邊の NH<sub>3</sub> の係數と右邊の HCN のとは等しくなければならぬからである。次に ii) 及び iii) により

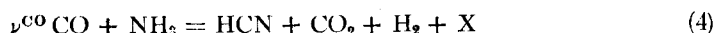
$$\nu^{CO_2} = \nu^{H_2} = 1$$

\*) 測定量  $M_1, M_2, \dots, M_i$  の函數  $M$  の誤差  $\mu$  が各測定量  $M_i$  等の誤差  $\mu_i$  等によつて次の如く表はされると云ふ誤差論の定理による。

$$(\mu)^2 = \sum_i \left( \frac{\partial M}{\partial M_i} \right)^2 (\mu_i)^2$$

## 青酸合成の研究

従つて上式は次の如くなる。



然し上式が成立つためには X は H 及び N を含んではならない。含み得るものは C 及び O であるが、それも等しい数  $\nu^{CO}-2$  宛含まれなくてはならない。従つて X は  $(\nu^{CO}-2) \text{CO}$  でなければならない。従つて

$$\nu^{CO} = 2, \quad X = 0$$

即ちここに起つてゐる反應は (1) 式のみによつて表はされる。この結論は比較的不正確な iv) によつて更に支持される。又これは第 2 表の炭化水素の分析結果と矛盾しない。其の實驗誤差を考慮すれば、在るか無いか分らず、在つたとしても他の生成物に較べて甚だ僅かであつて、實驗誤差範囲内で上述の結論が成立つことには變りはないからである。

### b) 第 2 列 實 験

前に述べたやうに溫度、S.V. 及び混合比を色々に變へ、HCN 收率の測定に特に重點を置いて行つた實驗の結果を第 3 表に示す。

之等の實驗は同表に掲げた觸媒の同一部分を以て繰返して行はれたものであつて、溫度  $650^\circ\text{C}$ 、混合比 10、S.V. 10 の實驗を他の狀況に於けるものの間に多數挟んで行ひ、HCN 收率従つて觸媒活性の再現性を確かめてある。表の「HCN 收率」等は夫等多數回の實驗結果の平均値であつて、之に其の平均自乗誤差と括弧内に繰返し回数に附記したことは第 1 表と同じである。\*)

同表の結果によれば、HCN 及び  $\text{NH}_3$  の收率の和は實驗誤差範囲内で 100% であつて、この事は消失した  $\text{NH}_3$  はすべて HCN になり、分解してゐないと云ふ前項 a i) の實驗結果が上記の廣い實驗狀況の範囲に互つて成立つことを示すものである。

第 3 表の實驗結果から次のやうに推論される。同表によれば、S.V. の小さいところでは收率は殆ど S.V. に無關係に恆定であるから、其の値は平衡のに近いとしなければならない。若し平衡から遠ければ收率は S.V. によつて變る筈だからである。この値を S.V. = 0 に岡的に外挿して得られる HCN 收率の平衡値を第 4 表に實測値として示し、之を前報<sup>1)</sup>の反應 (1) 又は (2) に於ける平衡値の理論値と比較する。

同表に示す如く實測値は反應 (1) の理論値と誤差範囲内で一致し、(2) のとは全く一致しない。従つてこの事實は、 $\text{CO}_2$  と HCN とが等モルに出來るといふ實驗事實と共に、第 2 列實驗の狀況範囲全體に互り、第 1 列實驗から結論せられたと同様の、反應は (1) のみによつて起り

\*) ここに掲げた  $\text{CO}_2$  の分析結果は反應ガスを蒸溜水中に通じ、HCN 及び未反應  $\text{NH}_3$  を除去し、此のガスから Orsat 式瓦斯分析器を用いてガス中の  $\text{CO}_2$  を  $\text{KOH}$  aq. に吸収させて定量したものであり、これが前述の「 $\text{NaOH}$  吸収瓶」に捕集せられ重量法で定量せられたものと同じ値を示すことを、 $650^\circ\text{C}$ 、混合比 10、S.V. 10 の場合に確かめてある。

第 3 表 温度, 混合比, 空間速度と HCN 収率との關係

觸 媒: トリヤ添加硫酸觸媒 約 11 gr.

反應管: 管徑 1.3 cm.φ の石英管

温度 °C.	混合比	S.V.															
		3			5			10			20			30		40	
		收 率 . × 100															
HCN	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	
600	10	59±2 (3)	35±3 (3)	59±1 (5)	34±3 (3)		57±1 (7)	38±3 (5)		50±1 (3)	44±2 (3)		44±1 (3)	46±3 (3)	36±1 (3)	52±3 (3)	
	20	77±2 (3)	18±4 (3)	76±1 (3)	25±3 (3)		72±2 (5)	24±2 (3)		68±2 (3)	27±1 (3)		63±1 (3)	30±4 (3)	57±2 (3)	38±1 (3)	
650	10			61±0.5 (5)	35±2 (5)	62±3 (3)	61±0.5 (14)	33±1 (9)	60±2 (5)	58±1 (5)	38±2 (5)	56±3 (2)	54±2 (3)	41±3 (3)	50±2 (3)	45±3 (3)	
	20	79±2 (3)	22±4 (3)	79±1 (5)	20±3 (5)		75±2 (5)	27±4 (5)	76±3 (3)	71±2 (3)	26±4 (3)				67±2 (3)	26±5 (3)	
	40						88±2 (3)	10±3 (3)		87±2 (3)	12±4 (3)						
700	10			62±1 (5)	35±4 (3)		62±1 (9)	34±3 (5)	63±2 (3)	61±1 (5)	34±4 (3)		53±1 (3)	35±3 (3)	55±1 (3)	42±2 (3)	
	20	81±2 (5)	18±3 (3)	80±1 (5)	21±2 (3)		78±1 (5)	20±2 (3)	78±3 (3)	76±1 (3)	22±4 (3)		74±2 (3)	23±3 (3)	72±1 (3)	24±3 (3)	

青酸合成の研究

他の反応例へば (2) が副生しないといふ事を支持する。

第4表 HCN 收率の平衡値

温 度 °C.	混 合 比	HCN 收率の平衡値 ×100		
		實 測 値	理 論 値	
			反 應 (1)	反 應 (2)
600	10	59	85 ~ 55	21 ~ 7
	20	77	95 ~ 74	29 ~ 10
650	10	61	84 ~ 55	23 ~ 8
	20	79	95 ~ 74	33 ~ 12
	40	88	98 ~ 80	41 ~ 15
700	10	62	84 ~ 56	26 ~ 10
	20	80	95 ~ 76	36 ~ 14

§ 3. 結 論

以上 2 列の實驗結果から次の事を歸納する。

CO と NH<sub>3</sub> から、トリヤ添加硫酸觸媒により、常壓、600 乃至 700°C., 混合比 10~40, S.F. 3 乃至 40 の範圍に於て HCN は次式に従つて合成される。



終始御懇篤な御指導を賜つた堀内所長に深謝すると共に、費用の一部を補助せられた文部省試験研究費に謝意を表す。