



Title	青酸合成の研究(第六報)：銅液洗滌廢ガスを原料とする青酸の合成並びに原料ガス中の不純物の反應に及ぼす影響
Author(s)	矢野, 武夫
Citation	觸媒, 7, 21-31
Issue Date	1951-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22420">http://hdl.handle.net/2115/22420</a>
Type	bulletin (article)
Note	原報; Original Papers
File Information	7_P21-31.pdf



[Instructions for use](#)

# 青酸合成の研究 (第六報)

銅液洗滌廢ガスを原料とする青酸の合成並びに  
原料ガス中の不純物の反應に及ぼす影響<sup>\*)</sup>

矢野 武夫

## Synthesis of Prussic Acid Part VI

Synthesis of Prussic Acid from NH<sub>3</sub> and the Waste Gas in the Ammoniacal  
Copper Scrubbing Plant, and the Effect of the Impurity in the Raw Gas

Takeo YANO

### Abstract

The investigation of the project 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 carried out by analysing the material and the product. It was found that,

(1) when O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> are removed from the raw gas the reaction,



only proceeds without side reactions in accordance with the result of the previous report with pure material, and,

(2) without removing O<sub>2</sub> the HCN-yield was appreciably depressed several side reactions being caused, whereas,

(3) the depression due to H<sub>2</sub>-presence corresponded quantitatively to the equilibrium shift.

### 緒 言

先に CO と NH<sub>3</sub> から HCN を合成する反應の基礎的研究<sup>1)2)3)</sup>を行ひ、トリヤ添加硫酸觸媒即ちアルミナゲルを担體とし、助觸媒としてトリヤを含む硫酸觸媒が、この反應の優秀な觸媒であり、反應溫度 650~700°C., 空間速度 10 乃至 20 に於て混合比 10 及び 20 の時夫々 61 及び 80% の HCN 收率が得られる事を見出した。

茲に於て著者等は此の青酸合成法の工業化を企圖し、トリヤ添加硫酸觸媒を用ひて CO と NH<sub>3</sub> から安價に純粹な HCN 或は KCN, 又は NaCN を工業的に製造する方法の研究に着手した。

先づこの合成法を工業的に實施する爲には多量に使用する原料 CO が安價に得られるといふ事が必要である。

\*) 觸媒研究所報告第 47 號

1) 木下, 矢野, 佐藤: 觸媒, 第五輯 (昭 24) 68.

2) 矢野, 金井: 觸媒, 第七輯 (昭 26) 1.

3) 堀内, 矢野, 金井: 觸媒, 第七輯 (昭 26) 8.

著者等は CO 源として、アムモニア合成工場の銅液洗滌廢ガスを採り上げ、此のガスを原料とする HCN の合成法を検討した。このガスは CO の外に不純物として O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> 等を含むから、このガスを原料として高收率に HCN を合成しやうとすれば、此等の不純物ガスの收率に及ぼす効果をしらべておかなければならない。

以下この目的の下に行つた種々の實驗及びその結果並びにそれから導かれる結論について順次述べて行くことにする。

## § 1. 試料及び實驗方法

實驗に用いた銅液洗滌廢ガスは東洋高壓株式会社北海道工業所アムモニア合成工場の銅液洗滌装置に於ける真空ポンプ後の廢ガスを試料採取口より 30 立入りゴム風船に採取して運搬して來たものである。このガスをそのまま或は液體空氣のトラップ、KOH 溶液、ソーダ石灰中を通して CO<sub>2</sub> を除き、或はその上更に、ピロガロール-KOH 溶液等を通して O<sub>2</sub> の一部又は全部を除いてガス溜に貯へて試料とした。

水素は亞鉛と稀硫酸 (1:6) より、キツプの装置により製造し、KOH 溶液、飽和過マンガン酸加里溶液、CaCl<sub>2</sub> 及び 250~300°C に熱した CuO. の上に通じ精製して試料とした。

空氣は大氣を KOH 溶液を通じ、又 N<sub>2</sub> はボンベより KOH 溶液及びピロガロール-KOH 溶液を通じ、精製して夫々の試料とした。

之等の不純物ガスと前報<sup>\*)</sup>の方法で蟻酸から製造精製した CO はガス溜に附けた目盛の讀みによつて已知の一定比に混合した。

他の試料は前報までのと同じである。

實驗装置、操作及び反應ガスの分析方法等はすべて前報までのと同じである。

## § 2. 銅液洗滌廢ガスを原料とした合成實驗

銅液洗滌廢ガスをそのまま、或は前述の如く精製して CO<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> の一部或は全部を除去したガスを原料とし、これとアムモニアとから、トリヤ添加硫酸觸媒を用ひて HCN を合成した實驗結果を第 1 表に示す。

表の「實驗番號」は上記觸媒の同一部分 (11 gr.)、同一原料ガス及び同一反應條件の下に行はれた數回の實驗結果を總括して示す。「觸媒」の欄は同一觸媒の各部分をローマ數字で、「實驗回数」のは各實驗番號に屬する實驗の回数を示す。夫等實驗の間には基準狀況 (原料ガス: 10 純 CO+1NH<sub>3</sub> 混合ガス, 溫度: 650°C, S.F.: 10) の實驗を多數回挟んで、觸媒活性の再現性を確かめ、HCN 收率が低下したら觸媒を新しい部分ととり替へる様にした。又「HCN 收率」等は夫等多數回の實驗結果の平均値であつて、これにその平均自乗誤差を附記してある。

「東壓ガス組成」の欄は東壓から持つて來た上記廢ガスの組成を Orsat ガス分析器を用ひて

\*) 文献 (2) 參照

第 1 表 銅液洗滌廢ガスを原料とした合成實驗

觸媒： トリヤ添加硫酸觸媒 11 gr.

反應溫度： 650°C.

實驗 番號	觸媒	實驗 回数	東壓ガス組成 (vol%)						精製ガス組成 (vol%)						流量 c.c./min.		收 率 ×100					放出ガス組成 (vol%)							
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub> *)	NH <sub>3</sub> (分解)	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / HCN	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>		
1	I	4							13.5	4.8	63.9	1.8	0.4	15.6	63.9	10	14±1	40	46±1										
2	II	4	13.5	4.8	63.9	1.8	0.4	15.6							76.0	10	16.5±0.5	40	44±0.5	65	4								
3		4							—	5.5	74.4	2.1	0.5	18.0	100	10	20±0.5	39±1	41±1										
4	III	6													100	10	30±1	50±2	20±2	90	3								
5		6	14.4	5.1	63.8	1.3	0.8	14.6	—	4.0	75.9	1.5	0.9	17.5	96	10	30±1	42±1	28±1										
6		4													192	10	34±1	37±2	29±2	170	5								
7	IV	8													76.5	10	36±1	47±2	17±2	65	1.8	7.0	0.1	66.6	6.8	0.3	19.2		
8		3	13.5	4.8	63.9	1.8	0.4	15.6	—	2.3	76.5	2.1	0.5	18.6	95	10	39±1	50	11										
9	V	6													100	10	46±0.5	38±2	16±2										
10		4							—	1.0	90.5	0.9	0.6	7.0	200	10	54±0	25±3	21±3										
11		6	8.2	2.0	81.7	0.8	0.5	6.3							100	10	52±1	37±2	11±2										
12		5							—	0.3	90.8	1.0	0.7	7.2	200	10	61±0.5	28±2	11±2										
13	VI	8													100	10	54±1	42±3	4±3	56	1.0	5.0	—	81.7	5.8	0.3	7.2		
14		4													200	10	63±0	34±2	3±2										
15		4	5.8	2.0	84.6	0.8	0.3	6.5	—	—	92.0	0.9	0.3	6.8	200	20	48±0	46	6										
16		4													100	5	68±1	26	6±1										

\*) NH<sub>3</sub> 收率に誤差記入のないのは1回しか定量しなかつた場合である。

## 觸 媒

定量した結果を、「精製ガス組成」のは其の不純物、CO<sub>2</sub>又はCO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の一部又は全部を除き、反應の原料として用いたガスの組成を同様にして定量して得た結果を、「COの流量」の欄は精製ガス中のCOのみの流量を、又「放出ガス組成」のは「反應ガス」を水洗し、HCN及び未反應NH<sub>3</sub>を除去した\*)ガスの組成を同様にして定量した結果を夫々示す。

實驗番號(1)乃至(3)は同一の東壓ガスを用ひ、(1)に於てはそのまま、(2)及び(3)に於ては其の不純物のうちからCO<sub>2</sub>のみを除いて行つた實驗の結果である。表に示す如くCO<sub>2</sub>の有無に拘らずHCN收率は著しく低い。そのみならずこの場合には上述の方法に依つて調べた觸媒の活性は前數報の場合と違つて著しく早く低下し、其の觸媒を採り出すと黒くなつて居る事が認められ、其の黒いものは其の觸媒をO<sub>2</sub>氣流中で熱すると消失し、液體空氣のトラップで凝縮する氣體を生ずる事からこれを炭素であるとした\*\*)。

以上に依り銅液洗滌廢ガスはそのまま或はCO<sub>2</sub>を除去しただけでは此の反應の原料ガスとして用ふる事は出來ないと結論し得る。

次に表の(4)乃至(16)はCO<sub>2</sub>を完全に除去したガスからさらにO<sub>2</sub>を一部、或は實際的に全部除いたガスを原料として實驗を行つた結果を示す。表に見る如く原料ガス中のO<sub>2</sub>含有率の減少と共にHCN收率が増大し、逆にNH<sub>3</sub>の分解率\*\*\*及びCO<sub>2</sub>收率\*\*\*\*)のHCN收率に對する比は減少する。又基準狀況の實驗を時々挟んで行ふ上述の方法に依つて調べた觸媒活性の減少はO<sub>2</sub>含有率が大きくなれば大きくなる。

此等の實驗結果の中からO<sub>2</sub>含有率のみ異なり、他の反應條件同一(反應溫度:650°C., CO流量:100 c.c./min., NH<sub>3</sub>流量:10 c.c./min.)なるものを採り出し、HCN收率と原料ガス中のO<sub>2</sub>含有率との關係を求むれば第1圖(a)に示す如く實驗誤差範圍内で直線になる。

### § 3. 一酸化炭素に已知量の不純物を加へた ガスを原料とした合成實驗

§ 2.の結果を確認するために第三報に述べたやうに蟻酸から造つて精製したCO(純度99%以上)に已知量のO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>又はN<sub>2</sub>を加へたガスとNH<sub>3</sub>を原料として行つた合成實驗の結果を

\*) 蒸溜水200 c.c.を入れた洗滌瓶中に反應ガスを通じ、その前後のガスを定量する事によりガス中のHCN及びNH<sub>3</sub>は定量的に吸収せられ、CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>等は吸収せられない事を確かめた。

\*\*) 銅液洗滌廢ガスをそのまま原料ガスとして合成を行つた場合即ち收率の最も悪い、又最も黒色を呈した使用後の觸媒5.630 gr.を採り、一旦10<sup>-5</sup> mm. Hgの眞空に引いた後、O<sub>2</sub>氣流中で加熱し、附着せる炭素を完全に燃焼させてCO<sub>2</sub>となし、生じたCO<sub>2</sub>を定量して觸媒表面上に存在してゐた炭素量を算出せる結果0.053 gr.即ち0.0094 瓦・炭素/瓦・觸媒の値を得た。此の炭素量は原子数になほして0.0094/12×6×10<sup>23</sup> = 5×10<sup>20</sup>個となる。一方此の觸媒の表面積をBET法[J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938)]で測定し1 gr.當り52 m.<sup>2</sup>を得た。今觸媒表面1 cm.<sup>2</sup>當り分子が10<sup>15</sup>個存在するとすれば1 gr.當り5×10<sup>20</sup>個の表面分子があることになり、上記の炭素原子数と一致する。以上に依り炭素は觸媒全表面を大約單分子層をなして蔽つてゐるものと見做し得る。

\*\*\*) [100 - (HCN收率 + NH<sub>3</sub>收率)]%である。但しNH<sub>3</sub>收率とは反應ガス中のNH<sub>3</sub>量の原料ガス中の大れに對する百分率である。

\*\*\*\*) CO<sub>2</sub>收率とは反應ガス中のCO<sub>2</sub>のモル数の原料ガス中のNH<sub>3</sub>のモル数に對する百分率である。

青酸合成の研究

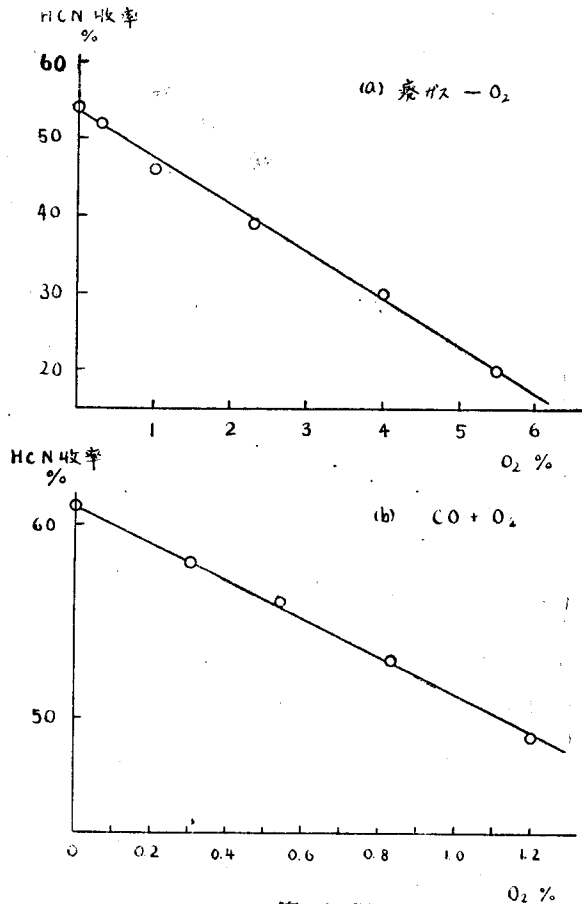
第2表に示す。

表の各欄は第1表のと同じものを表はす。基準状況の實驗(實驗番號1のもの)を各實驗の間に挟んで觸媒の再現性を確かめたのも前の場合と同様である。

實驗番號(2)乃至(5)は已知量の空気を加へて作つた原料ガスで行つた實驗結果を示す。これ等の結果からHCN收率と原料ガス中のO<sub>2</sub>含有率との關係を求むれば第1圖(b)に示す如く、此の場合にも實驗誤差範圍内で直線になる。

これを第1圖(a)と比較すれば、同一O<sub>2</sub>含有率に對するHCN收率は「CO + O<sub>2</sub>」の方が、「廢ガス - O<sub>2</sub>」よりも稍大きい。これは廢ガス中のO<sub>2</sub>以外の他の不純物に歸せられる。然しこの比較から明らかであるやうにO<sub>2</sub>の效果は他のに較べて著しく大きい。

依つてO<sub>2</sub>の無い場合の他の不純



第1圖

原料ガス中のO<sub>2</sub>のHCN收率に對する效果

第2表 (CO + 不純物ガス)を原料とした合成實驗

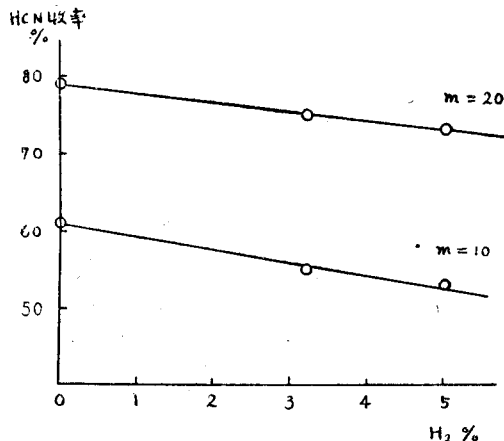
觸媒: トリヤ添加硫酸觸媒 11 gr.

反應溫度: 650°C.

實驗番號	觸媒	實驗回数	原料ガス組成 (vol%)				流量 c.c./min.		收率 ×100				
			CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> (分解)	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /HCN
1	I	8	100	—	—	—	100	10	61±0.5	36±1	3±1	60±2	1.0
2	II	5	98.5	0.3	1.2	—	100	10	58±0.5	37±2	5±2	62	1.1
3		4	97.4	0.54	2.06	—	100	10	56±0.5	37±1	7±1	60	1.1
4		5	95.8	0.83	3.3	—	100	10	53±0.5	37	10	59	1.1
5		4	94.0	1.2	4.9	—	100	10	49±0.5	39±0.5	12±1	56±2	1.15
6	III	4	95.5	0.3	1.2	3.0	100	10	53±1	44±1	4±1		
7		5	93.5	0.7	2.8	3.0	100	10	48±0	46	6	54	1.2
8	I	5	95.0	—	5.0	—	100	10	60±0.5	37±2	3±2		
9	IV	5	96.8	—	—	3.2	100	10	55±0.5	49±2	-3±2		
10		200					10	75±1	29±3	-4±3			
11		100					10	53±0.5	44±3	3±3			
12		200					10	73±1	25	2±1			

物の効果 (§ 4.) と, O<sub>2</sub> の効果 (§ 5.) とを夫々以下述べるやうに検討した.

§ 4. 酸素以外の不純物の効果

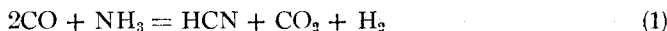


第 2 圖

原料ガス中の H<sub>2</sub> の 収率に對する効果

純粹な CO に已知量の H<sub>2</sub> を加へたガスを原料として行つた實驗結果を第 2 表 (9) 乃至 (12) に示す. この諸實驗結果を (1) のと共に第 2 圖に ○ 印で示す. 但し混合比 20, H<sub>2</sub> 含有率零に於ける HCN 収率には第三報の實驗結果 (混合比 10, 水素含有率零に於て HCN 収率がこの實驗に於けると同じく 61% になるやうな觸媒が常に與へてゐた値) をそのまま持つて來た.

此の結果を反應ガスが平衡に在り, 且次の方程式で示される青酸合成反應



以外の反應は起らないものとして\*) 導出せられるか否かを次の如く調べた.

(1) の平衡恆數  $K$  は原料ガス中の H<sub>2</sub> 分壓  $p_0^{\text{H}_2}$  なる時次の如く表はされる.

$$K = \frac{p^{\text{HCN}} (p_0^{\text{H}_2} + \Delta p^{\text{H}_2}) p^{\text{CO}_2}}{p^{\text{NH}_3} (p^{\text{CO}})^2} \quad (2)$$

茲に  $\Delta p^{\text{H}_2}$  は反應に依る H<sub>2</sub> 分壓の増加を,  $p^{\text{HCN}}$  等は反應ガス中の HCN 等の分壓を夫々示す.

第二報に於けると同様に  $p_0^{\text{NH}_3}$  及び  $p_0^{\text{CO}}$  を夫々原料ガス中の NH<sub>3</sub> 及び CO の分壓とし

$$\text{混 合 比 : —} \quad m = \frac{p_0^{\text{CO}}}{p_0^{\text{NH}_3}}$$

$$\text{HCN 収率 : —} \quad n = \frac{p^{\text{HCN}}}{p_0^{\text{NH}_3}}$$

とすれば直ちに次式を得る.

$$K = \frac{n^2 (p_0^{\text{H}_2} / p_0^{\text{NH}_3} + n)}{(1 - n) (m - 2n)^2} \quad (3)$$

第四報の實測により  $K$  に次に値を探り

$$K = (7.2 \pm 0.6) \times 10^{-3}$$

種々の原料ガス中の H<sub>2</sub> 分壓に對する HCN 収率を算出して圖示すれば, 第 2 圖の實線が得られる.

圖に見る如く實驗値は實驗誤差範圍内で計算値と一致する. 即ち原料ガス中の H<sub>2</sub> 分壓の HCN 収率に及ぼす効果は反應 (1) のみが起つてゐて而もそれが平衡に在りとして計算せられた

\*) 原料ガス中の水素含有率零なる場合に之等の事が成立つことは既に第三報に確かめられている.

結果と一致する。

次に表の (8) に示す純粋な CO に N<sub>2</sub> を加へたガスを原料として行つた實驗の結果から N<sub>2</sub> は此の反應に無關係である事が分る。

又表の (6), (7) に示す純粋な CO に H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> を加へたガスを原料として行つた實驗の結果を, (2), (4) 或は (9) に示す O<sub>2</sub> 或は H<sub>2</sub> が原料ガス中に單獨に混在する場合のと比較することにより, 之等 2 種の不純物があるときの HCN 收率の低下は, 夫々の含有率と同じ含有率で單獨に混在するときの收率の低下の和になることが分る。

### § 5. 酸素の效果

第 1 表及び第 2 表の結果から次のやうに云へる。

O<sub>2</sub> を加へれば勿論 CO の分壓が減少する。反應が (1) に従つて平衡に達するものとすれば, 其の結果 HCN 收率は減少しなければならない。然し實測の減少はこのやうにして計算せられたものの 10 倍以上も大きい。

又 O<sub>2</sub> 含有率の増大と共にアムモニアの分解率及び  $\frac{\text{CO}_2 \text{ 收率}}{\text{HCN 收率}}$  も増大し, 而もこの値は上記方程式 (1) の要求する 1 なる値よりも大きい。

即ち不純物 O<sub>2</sub> は HCN を喰つて CO<sub>2</sub> を造るとも云へる望ましくない効果を與へる。

このやうな結論を實驗結果から系統的に引出すために次のやうに推論した。

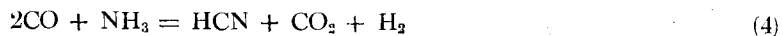
單位時間に反應管に入つて來る N<sub>2</sub> の全瓦原子數 N は出て行くものと等しいとし, 原料ガス中の各成分  $\delta$  のモル數の百分率を M <sup>$\delta$</sup>  等で, 反應ガス中のを R <sup>$\delta$</sup>  等で夫々表はせば單位時間に入つて來る各成分のモル數は  $M^\delta \frac{N}{2M^{N_2} + M^{NH_3}}$ , 出て行く各成分のは  $R^\delta \frac{N}{2R^{N_2} + R^{NH_3} + R^{HCN}}$  で夫々表はされる。

従つて兩者に共通な不變因子 N に對する比  $x^\delta = \frac{M^\delta}{2M^{N_2} + M^{NH_3}}$  と  $y^\delta = \frac{R^\delta}{2R^{N_2} + R^{NH_3} + R^{HCN}}$  とを比較して, 物質收支を論ずることが出来る。

第 1 表の (7) 及び (13) に示す實驗結果から  $x^\delta$  及び  $y^\delta$  等を計算すれば第 3 表に示す如くなる。

表の精製ガス及び放出ガスの欄には第 1 表に示した夫等の實測値を, 又原料ガス及び反應ガスの欄には實際反應に關與した全ガスに對する各成分  $\delta$  のモル數の百分率 (M <sup>$\delta$</sup>  及び R <sup>$\delta$</sup> ) 並びに上述の  $x^\delta$  及び  $y^\delta$  の計算値を夫々示す。附記した數字は第 1 表の結果又はそれから導かれた各量の平均自乘誤差<sup>\*)</sup>である。

今次式で示す如き互に獨立な反應<sup>\*\*)</sup>





第 3 表 ガ ス 組 成

実験番号	成分 (δ)		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HCN	合 計
	ガス種類										
(7)	精 製 ガ ス		—	2.3±0.3	76.5±0.8	2.1±0.3	0.5±0.2	18.5±0.9	—	—	100±0.9
	放 出 ガ ス		7.0±0.3	0.1±0.1	66.6±0.7	6.8±0.5	0.3±0.2	19.2±0.9	—	—	100±0.9
	原料 ガス	M <sup>δ</sup>	—	2.1±0.3	69.5±0.8	1.9±0.3	0.5±0.2	16.9±0.9	9.1±0.1	—	100±0.9
		x <sup>δ</sup> × 100	—	4.9±0.7	162.0±5.2	4.4±0.7	1.2±0.5	39.4±2.4	21.2±0.7	—	233.1±5.9
	反応 ガス	R <sup>δ</sup>	6.5±0.3	0.1±0.1	61.5±0.7	6.3±0.4	0.3±0.2	17.7±0.9	4.3±0.2	3.3±0.1	100±0.9
		y <sup>δ</sup> × 100	15.1±0.8	0.2±0.2	143.0±4.7	14.7±1.0	0.7±0.2	41.2±2.4	10.0±0.6	7.7±0.3	232.6±5.5
(13)	精 製 ガ ス		—	—	92.0±1.0	0.9±0.2	0.3±0.1	6.8±1.0	—	—	100±1.0
	放 出 ガ ス		5.0±0.2	—	81.7±0.8	5.8±0.3	0.3±0.1	7.2±0.9	—	—	100±0.9
	原料 ガス	M <sup>δ</sup>	—	—	84.3±0.9	0.8±0.2	0.3±0.1	6.2±1.0	8.4±0.1	—	100±1.0
		x <sup>δ</sup> × 100	—	—	405.5±27.7	3.9±1.0	1.4±0.5	29.8±5.2	40.4±2.8	—	481.0±23.3
	反応 ガス	R <sup>δ</sup>	4.6±0.2	—	75.2±0.8	5.3±0.3	0.3±0.1	6.6±0.9	3.5±0.2	4.5±0.1	100±0.9
		y <sup>δ</sup> × 100	21.7±1.6	—	354.9±23.2	25.0±2.1	1.4±0.5	31.2±4.9	16.5±1.4	21.2±1.4	471.9±23.9

—  
—  
—

—  
—  
—

青酸合成の研究

が夫々上から順に  $l_1 N, l_2 N, \dots, l_5 N$  モル\*\*\*) づつ起つてゐるとすれば次式が得られる。

$$y^{\text{HCN}} - x^{\text{HCN}} = l_1 \quad (9)$$

$$y^{\text{O}_2} - x^{\text{O}_2} = -3l_2 - l_3 - 2l_5 \quad (10)$$

$$y^{\text{CO}} - x^{\text{CO}} = -2l_1 - 2l_3 - l_4 \quad (11)$$

$$y^{\text{CO}_2} - x^{\text{CO}_2} = l_1 + 2l_3 + l_4 + l_5 \quad (12)$$

$$y^{\text{H}_2} - x^{\text{H}_2} = l_1 + l_4 \quad (13)$$

$$y^{\text{NH}_3} - x^{\text{NH}_3} = -l_1 - 4l_2 \quad (14)$$

$$y^{\text{CH}_4} - x^{\text{CH}_4} = -l_5 \quad (15)$$

即ち  $q (= 5)$  箇の未知数  $l_i$  等に就いて  $n (= 7)$  本の方程式が得られる。

従つて此等の式から  $l_i$  等を消去すれば物質收支即ち  $x^\delta$  及び  $y^\delta$  等に関する  $n - q (= 2)$  本の条件式が得られる。即ち

$$y^{\text{CO}} + y^{\text{CO}_2} + y^{\text{HCN}} + y^{\text{CH}_4} = x^{\text{CO}} + x^{\text{CO}_2} + x^{\text{HCN}} + x^{\text{CH}_4} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} 2y^{\text{CO}} + 2y^{\text{H}_2} + 3y^{\text{NH}_3} + 5y^{\text{HCN}} + 8y^{\text{CH}_4} - 4y^{\text{O}_2} \\ = 2x^{\text{CO}} + 2x^{\text{H}_2} + 3x^{\text{NH}_3} + 5x^{\text{HCN}} + 8x^{\text{CH}_4} - 4x^{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (17)$$

此等2本の条件式の各邊に第3表に示す  $x^\delta$  及び  $y^\delta$  等の値を代入すれば夫々第4表に示す如き結果を得る。

第4表 物質收支

實驗番號	條件式	$\Sigma y^\delta$	$\pm \sqrt{\Sigma (\Delta y^\delta)^2}$	$\Sigma x^\delta$	$\pm \sqrt{\Sigma (\Delta x^\delta)^2}$	$\Sigma y^\delta - \Sigma x^\delta$	$\pm \sqrt{\Sigma (\Delta y^\delta)^2 + \Sigma (\Delta x^\delta)^2}$
(7)	(16)	166.5	4.8	163.2	5.2	3.3	7.0
	(17)	388.7	6.9	386.4	7.7	2.3	10.3
(13)	(16)	399.2	23.3	406.9	27.7	-7.7	36.1
	(17)	926.5	33.2	951.2	39.5	-24.7	51.5

\*)  $x^\delta$  及び  $y^\delta$  の平均自乗誤差は

$$\Delta x^\delta = \pm \sqrt{\frac{(M)^2 (\Delta M^\delta)^2 + (M^\delta)^2 (\Delta M)^2}{M^4}}$$

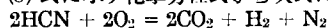
$$\Delta y^\delta = \pm \sqrt{\frac{(R)^2 (\Delta R^\delta)^2 + (R^\delta)^2 (\Delta R)^2}{R^4}}$$

として求めた。茲に  $M$  及び  $R$  は

$$\begin{aligned} M &= 2M^{\text{N}_2} + M^{\text{NH}_3} \\ R &= 2R^{\text{N}_2} + R^{\text{NH}_3} + R^{\text{HCN}} \end{aligned}$$

を示す。

\*\*) (4) 乃至 (8) 式に示す化學方程式から次式に示す HCN の燃焼反應



は  $\left[ \frac{1}{2} \times (5) + \frac{1}{2} \times (6) + 3 \times (7) - 2 \times (4) \right]$  から得られる。従つて此の方程式は本文の5本の方程式と線型に獨立ではない。即ちこの方程式で示す反應は既に本文に擧げた5本1組の方程式で示される反應に含まれている。

\*\*\*) 化學方程式の各分子式が其の物質の1瓦モルを表はすとするとき、反應によつて方程式の左邊に示す1組の物質の各量が消費されて右邊のが出來た時、其の反應が1モル起つたと云ふ。例へば(5)に於て  $\text{NH}_3$  が4モル  $\text{O}_2$  が3モル消費されて、 $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  とが夫々2モル及び6モル出來たとき、この反應は1モル起つたと云ふ。

表に見る如く、此の兩實驗の結果はいずれも (16) 及び (17) の要求を實驗誤差範囲内で満足してゐる。従つて物質收支に系統的誤差を生ずるやうな重要な反應の見落しをしてゐない事になる。

依つて (9) 乃至 (15) の關係を觀測方程式 (Observation equation) とし、最小自乗法により、 $l_1$  乃至  $l_5$  等の未知量、即ち各反應の進み方を測る各量を間接測定値としてそれ等の信頼し得る最確値及びその平均自乗誤差を算出し得る\*。

(9) 乃至 (15) に第 3 表に示す  $x^{\delta}$  及び  $y^{\delta}$  等の値を代入して得られた  $l_q$  等の値を第 5 表に示す。

第 5 表  $l_q$  等の最確値並びにそれ等の平均自乗誤差

化學方程式	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
實驗番號 $l_i, \Delta l_i$ 等	$l_1 \pm \Delta l_1$	$l_2 \pm \Delta l_2$	$l_3 \pm \Delta l_3$	$l_4 \pm \Delta l_4$	$l_5 \pm \Delta l_5$
(7)	$7.7 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.7$	$4.0 \pm 1.1$	$0.5 \pm 0.3$
(13)	$21.7 \pm 0.8$	$0.1 \pm 0.3$	$-0.3 \pm 0.3$	$0.1 \pm 1.5$	$0.0 \pm 0.1$

表に見る如く實驗番號 (7) 即ち原料ガス中に  $O_2$  が含まれてゐる場合には靑酸合成反應 (4) の外に  $NH_3$  が分解して  $N_2$  を生ずる反應 (5),  $CO$  から  $CO_2$  を生ずる反應 (6), 及び (7) 並びに  $CH_4$  の燃焼反應 (8) 等の副反應が實際に起つてゐる。此等副反應は 29 頁脚註に述べたやうに  $HCN$  の燃焼反應を含んでゐる。反應の實際の過程として  $NH_3$  の分解反應が起つてゐるのか、 $HCN$

\* 得られた  $n (= 7)$  本の未知數  $l_q$  等に関する觀測方程式を次の如く表はす。

$$\sum_q a_q \cdot l_q - M_1 = v_1 \quad (1. 1)$$

$$\sum_q a_q \cdot l_q - M_n = v_n \quad (1. n)$$

茲に  $a_q, M_n$  及び  $v_n$  等は夫々  $l_q$  の係數、觀測値及び殘差を示す。

(1) から夫々の式の重率  $p_n$  を考慮して次の如く  $q (= 5)$  本の規格方程式 (Normal equation) を作る。

$$\sum_n p_n v_n \frac{\partial v_n}{\partial l_1} = 0 \quad (2. 1)$$

$$\sum_n p_n v_n \frac{\partial v_n}{\partial l_q} = 0 \quad (2. q)$$

$$\text{茲に } p_n \propto \frac{1}{(\Delta M_n)^2} \quad (3)$$

$\Delta M_n$  は觀測値  $M_n$  の平均自乗誤差を示す。

(2) を  $l_q$  等に就いて聯立に解き、 $l_q$  等の最確値を算出した。

次に  $l_q$  等の平均自乗誤差  $\Delta l_q$  等を次式から算出した。

$$\Delta l_1 = \sqrt{\frac{\sum_n p_n v_n^2}{p_1 (n-q)}} \quad (4. 1)$$

$$\Delta l_q = \sqrt{\frac{\sum_n p_n v_n^2}{p_q (n-q)}} \quad (4. q)$$

茲に  $l_1$  の重率  $p_1$  は (2. 1) の常數項を  $-1$  に、(2. 2) 乃至 (2. q) のを  $0$  と置き、之等を聯立に解いて得られた  $l_1$  の値の逆數として算出した。同様に  $p_q$  は (2. q) の常數項を  $-1$  に、他のを  $0$  と置き、之等を聯立に解いて得られた  $l_q$  の値の逆數である。

[Bartlett; General Principles of the method of Least Squares, the Rumford Press, Concord N.H. (1915), 小平吉男; 計算法及び計算器械, 岩波書店 (1943) 第五章]

## 青酸合成の研究

の燃焼反応が起つてゐるのか、或はその両方が一所に起つてゐるのかは、物質収支からはきめられないが、いずれにしても望ましからざることは同じである。

一方実験番号(13)、即ち原料ガス中に  $O_2$  を含まない場合には青酸合成反応(4)の外にはいずれの副反応も実験誤差範囲内で起つてゐない。

従つて  $O_2$  は最も好ましからざる不純物と云はなければならない。

## § 6. 結 論

以上の諸実験結果並びにその考察から導かれた結論を集約すれば次の如し。

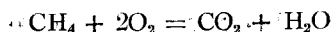
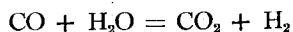
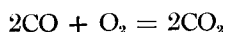
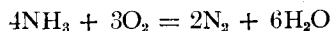
(1)  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  及び  $O_2$  を不純物として含む銅液洗滌廢ガスから後二者を除いて、これを CO 源として使用すれば



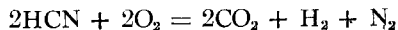
なる青酸合成反応のみ起る。

(2) (1) の場合原料ガス中の  $H_2$  の HCN 収率に及ぼす影響は青酸合成反応が平衡にありとじて計算せられる値と一致する。

(3)  $CO_2$  のみ除き  $O_2$  を除かない場合には HCN 収率が著しく減少する。この場合につき物質収支から上記反応の外に次に諸反応が併起してゐることを結論した。



然し HCN 収率の減少が上記  $NH_3$  及び CO の燃焼反応に由るものであるか、或は上記 5 本の反応の線型結合によつて導かれる HCN の燃焼反応



に由るものであるか、或は又  $O_2$  による觸媒の被毒に由るものであるか等は物質収支からは決定出来ない。

(4) (3) の場合には (1) の場合に較べて觸媒の活性が著しく早く低下し、且その減少速度は  $O_2$  含有率が大きくなれば大きくなる。

(5) 以上により銅液洗滌廢ガスはそれから  $O_2$  及び  $CO_2$  を除けば、此の青酸合成法の工業的原料ガスとして使用し得る。

終始御懇篤な御指導を賜つた期内所長並びに熱心に實驗を手傳はれた石塚和彦君に深謝すると共に實驗に使用した銅液洗滌廢ガスを贈與下さつた東洋高壓株式会社北海道工業所並び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。