



Title	青酸合成の研究(第14報) : 青酸加圧直接合成法について
Author(s)	堀内, 寿郎; 佐藤, 俊夫; 石塚, 和彦
Citation	觸媒, 14, 7-16
Issue Date	1957-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22514">http://hdl.handle.net/2115/22514</a>
Type	bulletin (article)
Note	原報; Original Papers
File Information	14_P7-16.pdf



[Instructions for use](#)

# 青酸合成の研究 (第14報)

青酸加圧直接合成法について

堀内寿郎 佐藤俊夫 石塚和彦

(北大触媒研究所)

(昭和31年12月受理)

## Synthesis of Prussic Acid (Part 14)

### Synthesis of Prussic Acid Under High Pressure

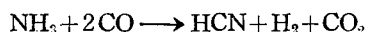
Juro HORIUTI, Toshio SATO and Kazuhiko ISHIZUKA

#### Abstract

Synthesis of prussic acid from carbon monoxide and ammonia was investigated within a pressure range from 10 to 20 kg/cm<sup>2</sup> to overcome the disadvantage realized in the atmospheric pressure method. Under certain conditions, the equilibrium amount of prussic acid could be reached at the lower temperature (550°C) and the higher space velocity (2,000~12,000) than under atmospheric pressure. The use of Cu-Al alloy as a reactor was found more favorable for the industrial production of prussic acid than quartz.

#### 緒言

一酸化炭素及びアンモニアを原料とする青酸合成反応



は硫酸及び3%トリヤを含むアルミナ触媒の使用により、常圧600乃至750°Cで略平衡に達するが、その合成速度は通常の工業的反應例えばアンモニア或いはメタノール合成反應等の速度に比較するとかなり小さく、平衡を維持する空間速度\*は高々1,200である<sup>1)-4)</sup>。この程度の空間速度では工業的実施に際して反応装置及び触媒量は著しく大とならざるを得ない。この問題を解決する方法即ち青酸合成の速度を増加させる方法は別して二つある。一つは触媒の改良であり、他は反応条件の改善である。触媒の改良による方法は現在の所見透しが得られていない。しかしながら第二の方法による問題の解決は一応可能性がある。即ち先に行われた石塚矢野<sup>5)</sup>の低圧合成実験の結果によれば、その場合の青酸合成速度は常圧のに比しかなり小さい。この結果は高圧に於ける合成速度が常圧の場合に比しかなり大きくなることを予想させ

\* 触媒1ccあたり1時間に触媒上を通過する原料ガスの容量 (N.T.P. cc)

- 1) 木下・矢野・佐藤, 触媒, 第5輯 (昭24), 68.
- 2) 矢野・金井, 触媒, 第7輯 (昭26) 1.
- 3) 矢野・金井, 触媒, 第7輯 (昭26) 8.
- 4) 矢野・堀内, 触媒, 第7輯 (昭26) 32.
- 5) 石塚・矢野, 触媒, 第10輯 (昭29) 51.

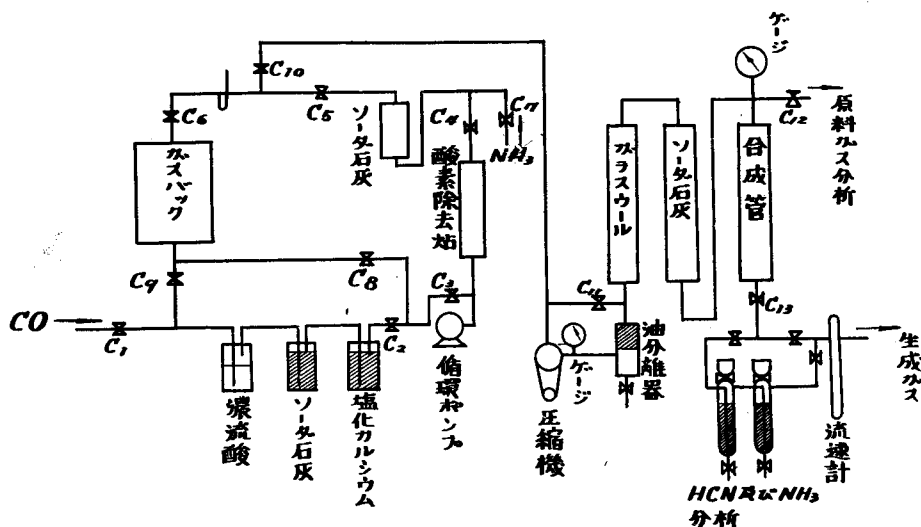
る。堀内及び山口<sup>6)</sup>の概算によれば、触媒面上の反応が律速的になる場合の速度の増加は10気圧に於いて常圧の数十倍となる。しかしながら他方常圧では略無視し得た原料ガスの分解<sup>7)</sup>も同時に増大する恐れが充分ある。又反応管として従来使用して来た石英管はその機械的脆弱性の故に工業的加圧合成管としては明らかに不適當である。

本研究の目的は、これらの実験及び概算を基として、10乃至20気圧下で青酸合成試験を実施し、原料ガスの分解或は反応管材質の問題を考慮しつつ、青酸の空間時間収量を大幅に増加される基本的条件を見出すことより、一酸化炭酸及びアンモニアを原料とする青酸直接合成法の工業的実施を有利に導かんとするものである。

一応問題解決の見通しを得たのでここに報告する。

### 実験装置及び方法

第1図に反応装置の系統を示す。系統の左半分は原料ガスの精製、混合、貯蔵の装置であり、右半分は加圧反応装置及びガス分析装置である。先づ活栓 $C_7$ 、 $C_8$ 、 $C_9$ 、 $C_{10}$ を閉じておき、蟻酸の熱硫酸による分解により発生させたCOを濃硫酸、ソーダ石灰、塩化カルシウムで精製し、更にZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒<sup>8)</sup>上に通じて混在する微量の酸素をCO<sub>2</sub>に変換しこれをソーダ石灰に吸収させた後、容積約1m<sup>3</sup>のビニール製ガスバツクに貯蔵する\*。次に市販ポンベのNH<sub>3</sub>を活栓 $C_7$ よりソーダ石灰管を経てガスバツクに導入する。後活栓 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_7$ を閉じ $C_8$ を開いて循環ポンプにより1分間約6乃至7ℓの速度で2乃至3時間混合ガスを循環させ充分均一ならしめる。次に活栓 $C_5$ 、 $C_8$ を閉じ $C_{10}$ を開いて圧縮機により混合ガスを10乃至20kg/cm<sup>2</sup>



第1図 反応装置の系統

\* このような操作にも拘らずガスバツク中のCOには常に0.1乃至0.2%の酸素が検出された。この原因は不明であるが、ガスバツクはビニール製であるので、その織目或は壁を通しての空気の拡散とも考えられる。

6) 山口・堀内，触媒，第10輯(昭29)60。

7) 堀内・佐藤・渡辺・石塚，触媒，第13輯(昭31)1。

8) 佐藤，触媒，第12輯(昭30)56。

に圧縮し、油分離器、ガラスウール及びソーダ石灰管を経て合成管に導き0.5乃至5 l/minの流速でC<sub>13</sub>より噴出させる。圧及び流速はC<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>の高圧バルブで制禦した。試験開始に先立つて合成管入口の原料ガスを一定流速でC<sub>12</sub>より導き、1Nの硫酸に通じてNH<sub>3</sub>濃度を決定し更に未吸収ガスは前述のZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上に通じ\*、ヘンペル法によるCO<sub>2</sub>の分析からO<sub>2</sub>濃度を決定した。C<sub>13</sub>から噴出させた生成ガスはカルバミン酸アンモンが凝縮しない程度に加熱させた導管を経て、約1NのNaOH水溶液及び0.1Nの硫酸吸収瓶に導き、HCN、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>を吸収させ、残ガス量を流速計により測定した。HCN及びNH<sub>3</sub>の分析方法は従来と同様である。

本試験では、原料ガス流速を直接測定しなかつたので、青酸収率即ち原料NH<sub>3</sub>のHCNへの転化率及びNH<sub>3</sub>分解即ちNH<sub>3</sub>→1/2 N<sub>2</sub>+3/2 H<sub>2</sub>により分解した原料NH<sub>3</sub>の百分率は、青酸合成及びアンモニア分解反応が併起している時の物質収支から得られる式

青酸収率 (a)

$$Kv_{\text{HCN}} \quad (1)$$

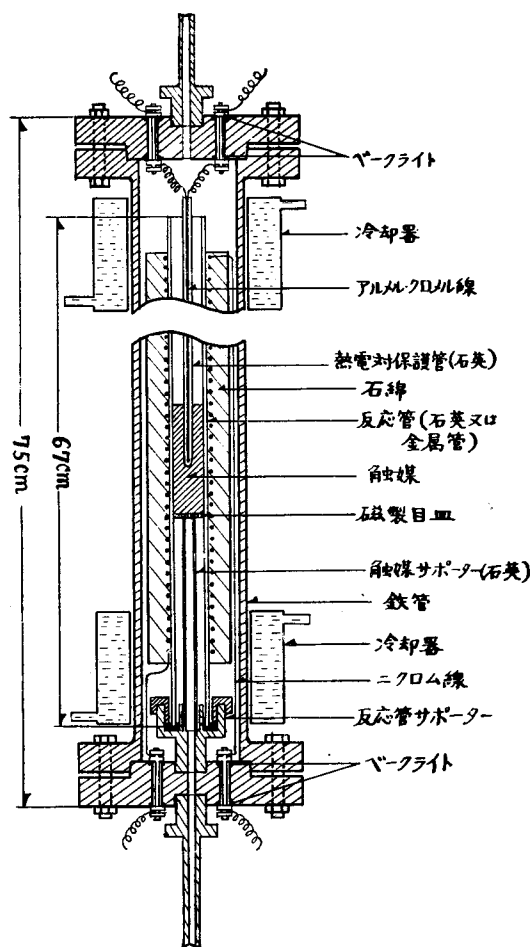
アンモニア分解率

$$100 - K(v_{\text{HCN}} + v_{\text{NH}_3}) \quad (2)$$

$$K = 100(1 + C_{\text{NH}_3})/C_{\text{NH}_3} \\ (2v_{\text{NH}_3} + 3v_{\text{HCN}} + v_r)$$

より算出した。ここにC<sub>NH<sub>3</sub></sub>は原料ガス中NH<sub>3</sub>のモル分率、v<sub>HCN</sub>、v<sub>NH<sub>3</sub></sub>、v<sub>r</sub>はそれぞれ1分間に反応管出口から流出したHCN、NH<sub>3</sub>及び未吸収残ガスの容量(cc)である。(1)式による青酸収率算定の当否については後述の実験データにより検討する。

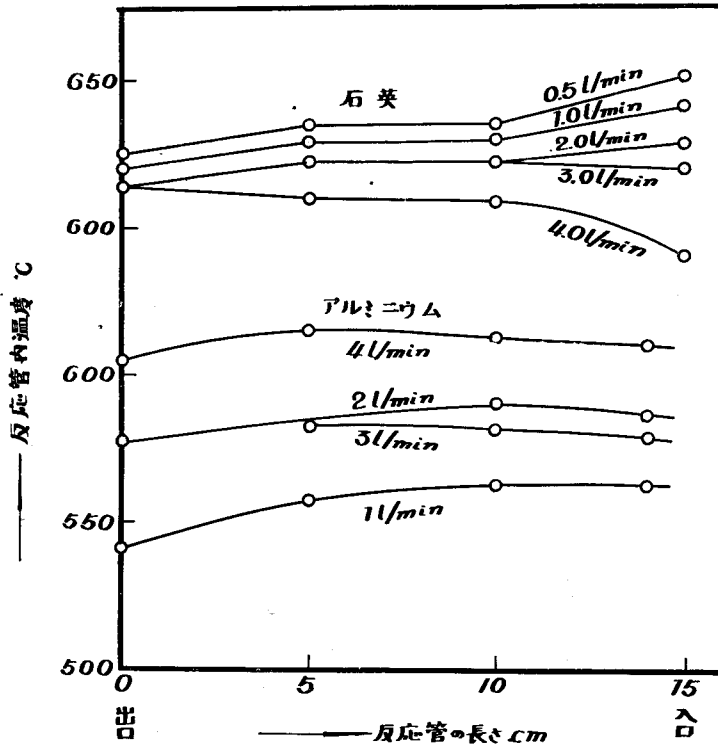
第2図に反応管の構造を示す。本試験の開始当時は、反応管として適当な金属材料は殆ど研究されていなかつた\*\*。従つて先ず常圧合成の場合と同様石英管を採用し、熱電対保護管触媒サポーター等も石英或は磁器を使用する必要があつた。この為図に示した如く石綿で保温された外径約2cmの反応管全体を外径約6cmの耐圧鉄管内に入れ、反応管内外を同じ高圧に保ち、又反応管とそのサポーターの間には石綿を密に詰込んで原料



第2図 反応管の構造

\* 0.1%以上のO<sub>2</sub>の有無は触媒層の色の観察により容易に確められる。

\*\* 一度常圧合成実験で1インチガス鉄管を反応管として使用したが、650°C S.V. 600で青酸収率は石英管の場合に比し原料ガスの分解の為半減した。



第3図 反応管の温度分布

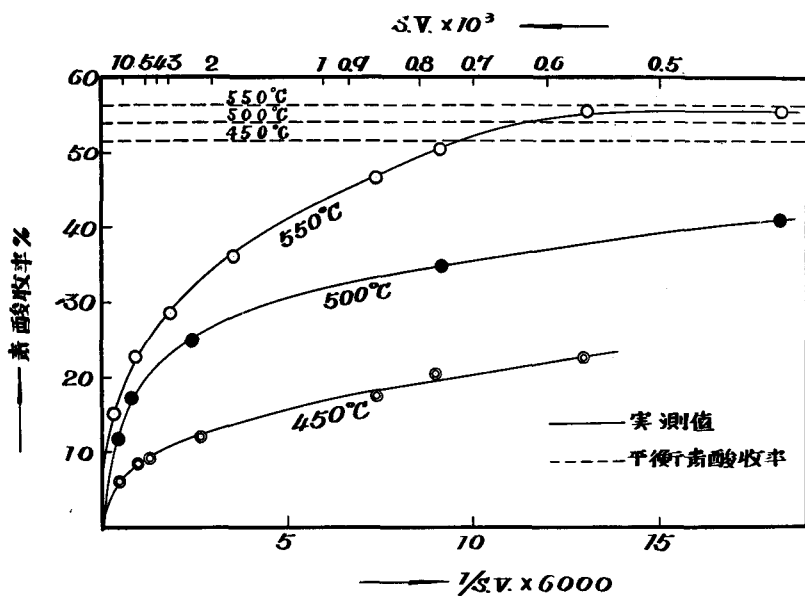
ガスが直接反応管出口へ流出するのを防止した。熱電対保護管は石英管の為、高压管上部フランジに直結出来なかつた。この為反応時に於ける温度分布は測定し得ず、反応温度は触媒層中心部の一点で測定する外はなかつた。この欠点を多少共低減させる為、試験前に常圧の空気を流しながら、反応管のみの温度分布を測定し、最高温度差が $20^{\circ}\text{C}$ 以内におさまるような反応管部分に触媒を充填した。このようにして測定された温度分布の二三の例を第3図に示す。青酸合成の反応熱は $-4.56 \text{ Kcal/mol}$ で比較的小さく、しかも $\text{CO}$ 大過剰の本試験の条件下では反応熱による触媒温度変化は差程大きくないものと推定される。反応管上部及び下部の冷却器はフランジに附随せる絶縁材料(ベークライト)を保護する為のものである。

触媒はこれまでと全く同様の方法<sup>1)</sup>で製造し、常圧流通法によりその触媒活性が $650^{\circ}\text{C}$  S.V. 600でこれまでの活性試験結果を再現することを確かめてから試験に用いた。

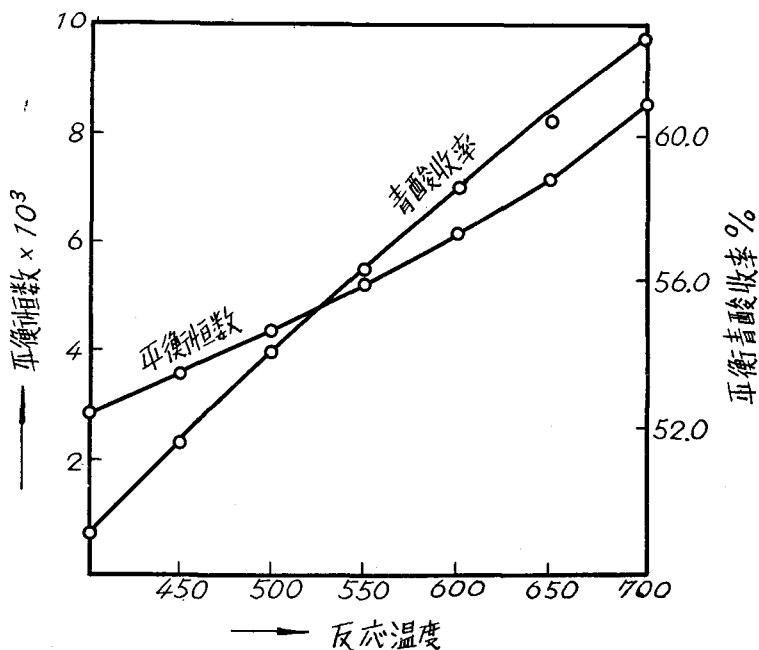
### 予備実験結果

#### 1) 常圧低温度に於ける青酸合成反応の速度及び平衡

前報までの常圧青酸合成実験は工業的観点から全て比較的反應速度の大きい $600^{\circ}\text{C}$ 以上で行われた。しかし加圧合成では、更に低温の領域も検討する必要が生ずる。何となれば、青酸合成反応の反応熱は $-4.56 \text{ Kcal/mol}$ であるから、平衡恒数従つて平衡青酸収率の温度変化は比較的小さく、反應速度さえ大きければ、 $600^{\circ}\text{C}$ 以下の低温でも $650^{\circ}\text{C}$ に於けると比較し得る収率で青酸を合成し得るからである。この観点から加圧合成の基礎データとして求めた常



第4図 常圧低温度に於ける青酸収率—S.V. 曲線  
 $NH_3 : CO = 1 : 10$

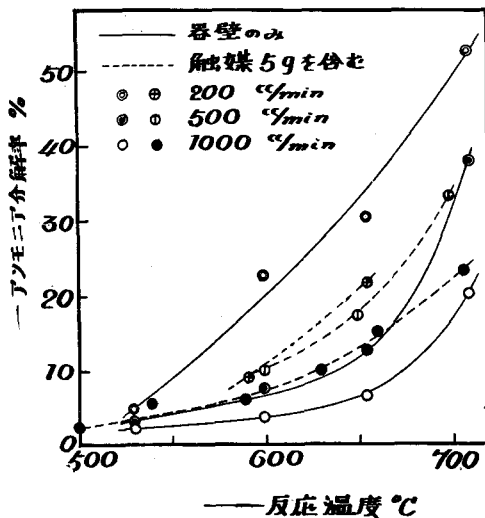


第5図 青酸合成反応の平衡恒数及び  $NH_3 : CO = 1 : 10$   
 に於ける平衡青酸収率

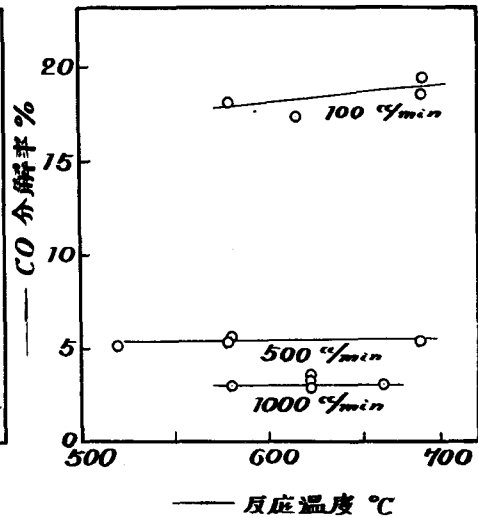
圧低温度に於ける青酸収率の実測結果を第4図に示す。550°CではS.V.約450以下で青酸収率は流速に無関係となり事実上の平衡に達する。その数値は先に求めた反応熱  $-4.56 \text{ Kcal/mol}$  及び 650°Cの平衡恒数  $7.18 \times 10^{-3}$  より、Clausius-Clapeyronの式に従つて算出した青酸収率(第5図)と誤差内で一致する。しかし500及び450°CではS.V.をかなり小さくしても、もはや平衡には到達しない。

## 2) 原料ガスの分解

常圧に於いては650°Cに於いても $\text{NH}_3$ 及び $\text{CO}$ の分解は僅少であつた<sup>7)</sup>。しかし加圧の場合は当然分解の増加が予想される。第6図に $\text{NH}_3$ を5気圧下で、第7図には $\text{CO}$ を10気圧下で透明石英反応管に通じた時の分解率を示す。常圧に比し明らかに分解が増加している。更に $\text{NH}_3$ の分解は温度及び流速の何れに対しても敏感であるが、 $\text{CO}$ の場合には温度には殆んど依存しない結果を得た。又 $\text{NH}_3$ の分解の場合、同じ反応管に触媒5gを充填した場合は点線で示す通りであり、触媒導入により特に著しく分解が増加する傾向は見られない。これ等の分解試験は純ガスについてであるので、実際の混合ガスの場合とはかなり異なることが予想させるが一応加圧合成の反応条件として、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{CO}$ 分解の比較的小さい流速0.5乃至1 l/min以上、反応温度600°C以下が適当と推定した。



第6図  $\text{NH}_3$ の分解試験結果  
 圧:  $5 \text{ kg/cm}^2$ , 反応管: 透明石英



第7図  $\text{CO}$ の分解試験結果  
 圧:  $10 \text{ kg/cm}^2$ , 反応管: 透明石英

## 加圧合成試験結果及び考察

以下述べる全ての合成試験に使用した原料ガス中 $\text{NH}_3$ 濃度は9%内外( $\text{NH}_3:\text{CO} \approx 1:10$ )であり、又前述の如く不純ガスとして $\text{CO}$ に対し0.1乃至0.2%の酸素を含む。

試験結果の説明に先立ち、先ず青酸収率として(1)式を用たことの当否について述べる。一般に青酸合成反応のみならず、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{CO}$ の分解も併起している場合、青酸収率は、

$$100 v_{\text{HCN}}/C_{\text{NH}_3} (v_{\text{NH}_3} + 2v_{\text{HCN}} + v_r - x + y) \quad (3)$$

で与えられる。ここに $x$ 及び $y$ はそれぞれ1分間に分解した $\text{NH}_3$ 及び $\text{CO}$ の容量(cc)である。

(2)式に於て  $y=0$  即ち CO の分解が無視し得る状況では

$$100 v_{\text{HCN}}/C_{\text{NH}_3} (v_{\text{NH}_3} + 2v_{\text{HCN}} + v_r - x) \quad (4)$$

となり、これは前述の(1)式即ち a と恒等的に等しい。(4)式に於て更に  $x=0$  即ち  $\text{NH}_3$  の分解も無視し得る状況では、

$$100 v_{\text{HCN}}/C_{\text{NH}_3} (v_{\text{NH}_3} + 2v_{\text{HCN}} + v_r) \quad (5)$$

となる。これを b とする。又青酸合成のみ或はそれに CO の分解が併起している場合、青酸収率は

$$100 v_{\text{HCN}}/v_{\text{NH}_3} + v_{\text{HCN}} \quad (6)$$

で与えられる。これを c とする。これら a, b, c の三量に実測の  $C_{\text{NH}_3}$ ,  $v_{\text{HCN}}$ ,  $v_{\text{NH}_3}$ ,  $v_r$  を代入して算出した数値の一例を第1及び第2表に示す。表より明らかな如く  $a \approx b \leq c$  が成立し、しかも c は平衡値約 56% をはるかに上廻る場合もある。今若し(1)式で仮定した如く CO の分解を無視すれば、(4)及び(5)式の比較から明らかに  $a \geq b$  が成立し、しかも  $C_{\text{NH}_3}$  は 0.09 程度であるから、原料全  $\text{NH}_3$  が分解したとしても、(4)式の  $x$  は  $v_{\text{NH}_3} + 2v_{\text{HCN}} + v_r$  の約 9% となり従つて  $(a-b)/a$  も約 9% 以内に止まる筈である。又同じ仮定の下では  $a \leq c$  が成立すべきである。上述の結果は明らかにこの関係を満足している。この関係は全試験を通じて殆ど測定結果について成立するので、CO 分解を無視し a により青酸収率を求めることは一応妥当と見られる\*。

第1表 反応温度 500°C, 触媒量 5g (5 cc),  $C_{\text{NH}_3}=0.092$ , 透明石英反応管

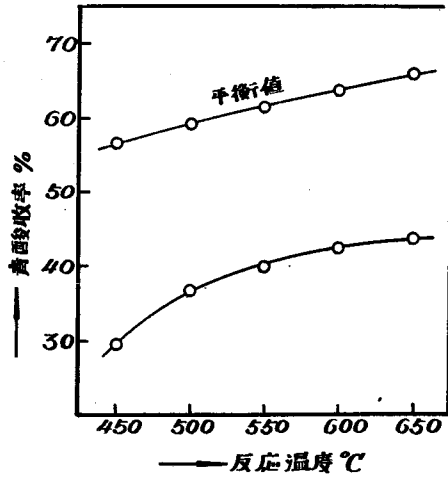
実験番号	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	S. V.	$v_r$ (cc/min)	HCN 収率 (%)			NH <sub>3</sub> 分解率 (%)
				a	b	c	
1	10	6300	500	18.5	17.3	69.1	74.3
2	10	12800	1000	30.6	29.0	63.6	51.6
3	15	6200	500	18.0	16.8	80.0	77.5
4	15	12700	1000	26.4	25.2	68.3	61.0
5	15	18600	1400	29.8	29.2	39.8	24.8

表2表 反応温度 500°C, 触媒量 15g,  $C_{\text{NH}_3}=0.087$ , 不透明石英管

実験番号	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	S. V.	$v_r$ (cc/min)	HCN 収率 (%)			NH <sub>3</sub> 分解率 (%)
				a	b	c	
1	10	2100	500	14.9	14.2	41.7	64.2
2	10	2100	500	18.4	17.4	55.9	71.1
3	10	4400	1000	36.6	35.4	60.2	39.2
4	10	6700	1500	26.6	26.2	30.6	13.0
5	10	6800	1500	27.8	27.2	30.1	11.0
6	15	2100	500	30.2	29.0	65.5	59.3
7	15	4600	1000	36.8	36.8	37.0	-0.8
8	15	9000	2000	29.0	29.1	28.8	-0.7
9	15	9000	2000	25.8	25.9	25.3	-2.1

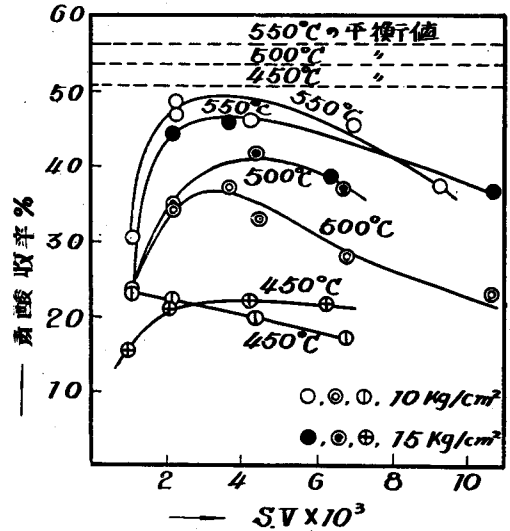
\* 昭和31年度日本化学会(講演番号14053)では簡単な為(5)式即ち b より青酸収率を求めた。しかし上述の如く b と a は数値的に大差はない。





第8図 青酸収率の温度変化

反応管：透明石英，触媒量：5g，圧：10 kg/cm<sup>2</sup>， $v_r$ ：500 cc/min (S.V. = 6400)， $C_{NH_3}$ ：0.0775



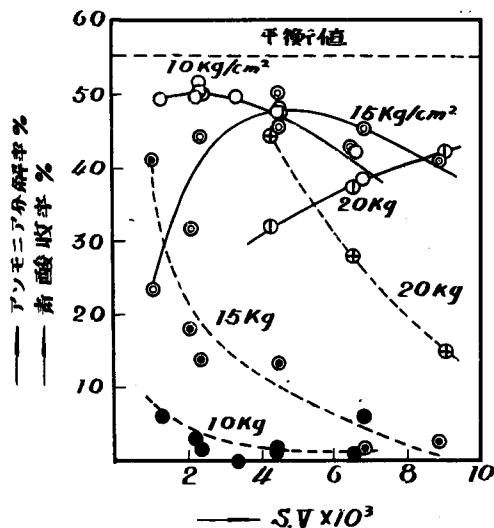
第9図 触媒量 15g を用いた合成試験結果

反応管：透明石英， $C_{NH_3}$ ：0.092

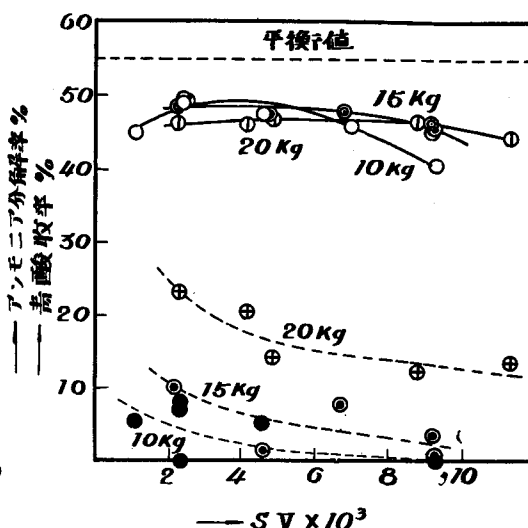
先ず透明石英管を反応管とし，触媒量を5gとした時の，500°Cに於ける青酸収率及び分解率を第1表に青酸収率の温度変化を第8図に示す。第1表より明らかな如く， $v_r$  従つて原料ガス流速の増加と共に青酸収率はむしろ増加する。又圧を上げることにより収率はむしろ低下の傾向をさえ示す。更に第8図より明らかな如く，反応温度を600°C以上としても収率は僅かに上昇するのみで，何れの場合も平衡には程遠い。一般に青酸収率も  $NH_3$  分解率も圧及び温度と共に上昇し，流速と共に減少することを考慮すれば，定性的ではあるが，上述の結果は低流速，高温，高圧では原料  $NH_3$  の分解が著しい為，又高流速，低温，低圧では青酸合成の速度が小なる為，平衡に近い青酸収率が得られぬことを示すものと推定した。第1表の  $NH_3$  分解率の結果はこれを支持する。従つて  $NH_3$  の分解を防止することが先決問題である。原料ガスの分解の原因は二つ考えられる。一つは反応管々壁に依るものであり，他は触媒自体によるものである。従つて若し触媒自体による分解が管壁のに比較して小さいならば反応管材料を改善するか或はこれまで用いたと同じ寸法の反応管に更に多くの触媒を入れ，これに対応して流速を上げることにより同じS.V.でも青酸収率は上昇する筈である。第9図及び第2表には，この線にそつて，触媒量を従来の5gより3倍の15gに増し，反応管として透明及び不透明の石英管を用いた場合の結果を示してある。第9図550°Cの試験で始めて平衡に近い収率が得られた。しかしなお10 kg/cm<sup>2</sup>より15 kg/cm<sup>2</sup>に圧を上げることにより収率はやや減少している。他方550°C及び450°Cでは正の圧効果が得られたが，常圧の場合と同様青酸収率は平衡値には程遠い。第2表の結果を見ると，低流速では透明石英の場合とかなり異なるが，高流速では略一致することが分る。

以上の試験により常圧の場合と同様<sup>7)</sup>  $NH_3$  の分解は主として反応管々壁で起り，これを減少させることにより550°C附近で平衡値に近い青酸収率の得られることが分つた。以下の試験は触媒量を更に増して30gとすることにより  $NH_3$  の分解を減少せしめ，又石英反応管に代る金属管の見通しを得る目的で実施した。結果を第10乃至13図に示す。反応温度を550°Cと固

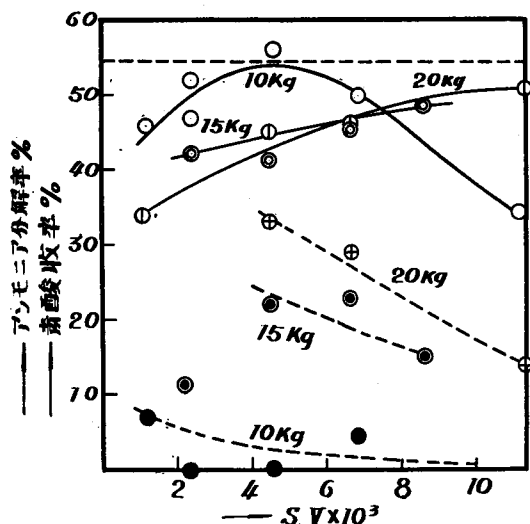
定したのは、上述の試験により略適当と見られたからである。又アルミニウムの融点が反応温度に近いと云う欠点及び銅がNH<sub>3</sub>による腐蝕がはげしいと云う欠点を承知の上で、これらを反応管材料として採用したのは、アルミニウムはその表面に触媒と同種のアルミナの皮膜を作



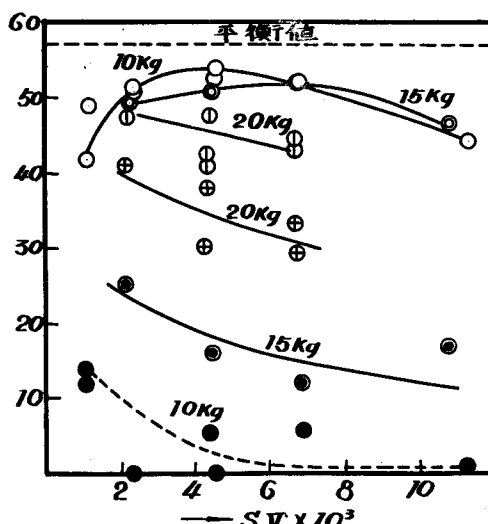
第10図 触媒量 30 g を用いた合成試験結果  
 反応管：透明石英，反応温度：550°C，  
 $C_{NH_3}$ ：0.097，——：青酸収率，-----：  
 NH<sub>3</sub> 分解率



第11図 アルミニウム管による  
 合成試験結果  
 反応温度：550°C，触媒量：30 g， $C_{NH_3}$ ：  
 0.097，——：青酸収率，-----：  
 NH<sub>3</sub> 分解率



第12図 銅管による合成試験結果  
 反応温度：550°C，触媒量：30 g， $C_{NH_3}$ ：0.097，  
 ——：青酸収率，-----：NH<sub>3</sub> 分解率



第13図 銅-アルミニウム合金管  
 による合成試験結果  
 反応温度：550°C，触媒量：30 g， $C_{NH_3}$ ：0.097，  
 ——：青酸収率，-----：NH<sub>3</sub> 分解率

ること、又純銅の接触作用は一般に小さいことから、原料ガスの分解と云う観点からは一応試験に値するものと考えたからである。銅-アルミニウム合金\*はアルミニウム及び銅の試験結果の上に立つて一步を進めたものである。試験の結果は図に示す如く何れの場合も適当な条件の撰択により S.V. 2000 乃至 12000 の範囲内の適当条件下で 50% 内外の平衡に近い青酸収率が得られた。又  $10 \text{ kg/cm}^2$  の場合は  $\text{NH}_3$  の分解は何れの場合も僅少で材質に依る差は小さいが、15 及び  $20 \text{ kg/cm}^2$  に於ける試験結果は、ここに用いた金属管が透明石英管と同等或はそれ以上の性能を有することを示す。しかし一方試験後反応管の内壁面を観察すると、アルミニウム管ではその一部が薄片状となつており局部加熱により融解したものと推定され、又銅管は全面的にその内面がざらざらになり、管の一部ははがれて触媒層の上に堆積していた。即ち予期していたアルミニウム及び銅の欠点が明らかになつたわけであるが、これを改良すべく採用した銅-アルミニウム合金では、管内面は触媒層に相当する部分のみが多少荒れている外使用前と殆んど変わらない。この多少の荒れは、原料ガス或は生成ガスによるものでないことは明らかで、触媒から生ずる微量の硫黄或は硫化水素との反応によるものと推定される\*\*。

本試験では金属反応管として二三の非鉄金属につき試験した。しかしこれは鉄系材料が本合成法に全く不適であるとする根拠に基くものではない。アンモニア、メタノール或はオクソ合成に採用されている反応管材料を通観すると、特殊鋼についても検討する価値は充分であると信ずる。

#### 総括及び結論

加圧合成法では常圧法に比し原料ガス特にアンモニアの分解が著しく、これを防止するのが先決問題であることが分つた。しかし常圧法の場合と同様このアンモニアの分解は主として反応管々壁で起ることが明らかになつたので、反応条件の改善と反応管材料の撰択により、最終的には反応温度  $550^\circ\text{C}$ 、圧力 10 乃至  $20 \text{ kg/cm}^2$ 、S.V. 2000 乃至 12000 の範囲内の適当条件下で平衡に近い 50% 内外の青酸収率を得ることが出来た。即ち本法によれば常圧法に比し反応温度を約  $100^\circ\text{C}$  切下げ、しかも青酸の空間時間収率を飛躍的に増加させることが可能である。勿論本試験により青酸加圧合成法は完成したわけではない。種々の制約から実施出来なかつた反応操置或は反応管材料の更に広範囲な検討により、本合成法は更に改善される余地は充分ある。本報告の骨子は問題解決の基本的条件を明らかにすると共に、石英反応管に代る金属反応管の撰択も必ずしも困難でないことを明らかにしたことにある。

最後に工業的な観点から見るならば、加圧法では勿論常圧法に比し加圧と云うプロセスが増加する。しかしながらこのプロセスの増加によるコストの増大は、青酸合成速度の大幅な増加により又圧を更に有効に利用すること、例えば水吸収による青酸分離に利用すること等により補つて余りあるものと信ずる。

本研究は文部省特殊研究費によつて実施されたものであり、当所小川純吾君は終始熱心に実験補助をされた。又試験操置の設計に當つて東京工業大学大山義年氏の懇切な御討論を給つた。ここに厚く感謝する。

\* 三菱金属工業株式会社製アームスブロンズ (アルミニウム 7~12%, 鉄 2~5%, ニッケル 0.5~2%, Mn 0.5~2% 残は銅) を空气中  $550^\circ\text{C}$  で数時間熱処理したもの。

\*\* 銅管の場合、使用後の壁面を塩酸で処理すると硫化水素の臭を感じる。これは触媒中に存在する硫酸或はこの還元による硫黄或は硫化水素が銅と反応してその表面に硫化物を生成した為と見られる。銅-アルミニウム合金の場合にもこの種の腐蝕は一応考えられる。