HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	青酸合成の研究(第二報)：トリアを加へた硫酸觸媒に就て
Author(s)	木下, 多喜夫; 矢野, 武夫; 佐藤, 俊夫
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 5, 60-68
Issue Date	1949-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22403
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P60-68.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

青酸合成の研究 (第二報)*)

トリアを加へた硫酸觸媒に就て

Synthesis of Prussic Acid. Part II. Capacity of Thoriated Sulphuric Acid Catalyst for Prussic Acid Preperation.

木下多喜夫　矢野武夫　佐藤俊夫
Takio Kinoshita, Takeo Yano and Toshio Sato

(昭和 22 年 7 月 30 日受理)

1. 緒　　言

前報[1]に述べられた様に堀内，木下並びに山口は高溫に於て安定な硫安の複鹽特にアムモニウム明礬がアムモニアと一酸化炭素より青酸を合成するよき觸媒となる事を理論的並びに實驗的に示しウラニヤ及びトリヤの如き多價金屬の酸化物がそれのよき助觸媒となるべき事を理論的に豫測した.

然しアムモニアと一酸化炭素とより青酸を合成する反應の平衡は著しく分解の方に偏して居るから前報の結果に依つて青酸を合成しやうとすれば各溫度に於ける平衡恒數とそれによつて定る青酸收率の上限とを調べて置くことが望ましい.

本報には先づ最も信賴し得る方法により合成反應の平衡恒數と青酸收率の上限を推算したる後其結果並びに堀内及び木下の觸媒理論に基き合成の最適觸媒及び最適條件を求めて實驗せる結果につきて報告する.

2. 青酸合成反應の平衡

一酸化炭素とアムモニアから青酸を合成するとき起り得るべき二種の反應

$$NH_3 + CO = HCN + H_2O \qquad (1)$$

$$NH_3 + 2CO = HCN + H_2 + CO_2 \qquad (2)$$

の 25°C に於ける平衡恒數は同溫度に於ける化學種 δ の生成仕事 $\mu_1(\delta)$ (Bildungsarbeit) より次式によつて算出される.

$$RT\log_e K_1 = \sum_l \nu_l^L \mu_1(\delta_l^L) - \sum_r \nu_r^R \mu_1(\delta_r^R) \qquad (3)$$

但し ν_l^L は化學方程式左邊の l 番目の化學種の係數を ν_r^R は左邊の r 番目の化學種の係數を示す. 反應 (1) 及び (2) の平衡恒數

$$K_1 = \frac{P^{HCN}\ P^{H_2O}}{P^{NH_3}\ P^{CO}}, \quad K_2 = \frac{P^{HCN}\ P^{H_2}\ P^{CO_2}}{P^{NH_3}\ (P^{CO})^2} \qquad (4), (5)$$

は 25°C に於て次の如く表はされる.

$$RT\log K_1 = -10.87 \pm 2.13\ \text{K cal}, \quad RT\log K_2 = -4.08 \pm 2.30\ \text{K cal} \qquad (6), (7)$$

但し計算に用ひた $\mu_1(\delta)$ の値は次の如くである.

---

*) 觸媒研究所報告第 36 號

1) 堀内，木下　觸媒研究所報告第 32 號

δ	NH_3	CO	HCN	CO_2	H_2O
$\mu_1(\delta)$ K cal	$-3.91^{(2)}$	$-32.88\pm0.09^{(3)}$	$28.67\pm2.00^{(3)}$	$-94.26\pm0.12^{(3)}$	$-54.59\pm0.04^{(3)}$

ここに ± を付けた數字は平均誤差又は其上限を示す.*)

かくして得らるる 25°C の平衡恒數より他の溫度のを熱力學的に算出するに必要な青酸の各溫度に於ける比熱測定値は揃つて居ないから**)統計力學的表式中の未知恒數を 25°C の既知平衡恒數によつて定め得らるる表式によつて他の溫度のを算出する方法を採つた.

(3) 式の $\mu_1(\delta)$ は單位容積に一箇丈け δ が在る系の狀態和 Q^δ と次の關係に在る.***)

$$\mu_1(\delta) = -RT\log Q^\delta$$

從つて

$$K = \frac{\prod_r \left(Q^{\delta_r^R}\right)^{\nu_r^R}}{\prod_l \left(Q^{\delta_l^L}\right)^{\nu_l^L}}$$

Q^δ 等の統計力學的表式を入れて K_1 及び K_2 は夫々次の如く表はされる.

$$K_1 = \left(\frac{m^{HCN}m^{H_2O}}{m^{NH_3}\ m^{CO}}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2}\frac{I^{HCN}}{I^{CO}}\left(\frac{I^{H_2O}}{I^{NH_3}}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\prod_{i=1}^{i=6}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i^{NH_3}}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu^{CO}}{kT}}\right)^2}{\prod_{i=1}^{i=4}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i^{HCN}}{kT}}\right)\prod_{i=1}^{i=3}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i^{H_2O}}{kT}}\right)} e^{-\frac{A_1}{kT}} \qquad (8)$$

$$K_2 = \left\{\frac{m^{HCN}m^{CO_2}m^{H_2}}{m^{NH_3}(m^{CO})_2}\right\}^{\frac{3}{2}} \frac{3hkTI^{HCN}I^{CO_2}I^{H_2}}{4(2\pi I^{NH_3}kT)^{\frac{3}{2}}(I^{CO})^2}$$

$$\frac{\prod_{i=1}^{i=6}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i^{NH_3}}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu^{CO}}{kT}}\right)^2}{\prod_{i=1}^{i=4}\left(1-e^{-\frac{h\nu^{HCN}}{kT}}\right)\prod_{i=1}^{i=4}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i^{CO_2}}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu^{H_2}}{kT}}\right)} e^{-\frac{A_2}{kT}} \qquad (9)$$

ここに h は Planck 恒數, k は Boltzmann 恒數, m は一箇分子の質量, I は慣性能率 (H_2O・NH_3 の場合の如き非直線分子の場合には三つの主軸慣性能率の幾何平均), ν は基準振動數, A_1 及び A_2 は夫々化學方程式 (1) 及び (2) の右邊の基底振動狀態のエネルギーと左邊のものとの差を示す. I 及び ν の諸値に第一表の光譜測定値を用ひて 25°C に於ける (8) 及び (9) 式の指數函數の係數を算出し同式を夫々 (6) 及び (7) 式と比較して A_1 及び A_2 を算出すれば次の値

2) Landolt "Tabellen" Erg. II, 6, 1599 頁

3) Landolt "Tabellen" Erg. III. c, 2842~2845 頁

*) HCN 以外の δ に就いては引用文献に誤差は示されてないが CO 及び CO_2 に就ては各種々の獨立な方法による値を同等重率の測定の如く取扱つて夫等の平均値とそれの平均誤差を採り, NH_3 に就てはその $\mu_1(\delta)$ が充合精確に決定せられ上表に採つた有效數字の範圍では誤差は無視されるものとした.

**) W. A. Fe'sing & G. W. Dranke, J. Amer. Chem. Soc. *58*. 1714 (1936)
W. M. D. Bryant, Ind. Eng. Chem. *25*. 820, (1933)

***) 堀內; 觸媒研究所紀要第一輯 (1948) (14, 6) 式並びに § 16 參照.

****) 堀內;「化學反應論」岩波講座「物理學」Xc 2 (1940), 26 參照

を得る.

$$N_A A_1 = 10.77 \pm 2.13\ \mathrm{K\,cal}\ (10), \qquad N_A A_2 = 1.09 \pm 2.30\ \mathrm{K\,cal}\ (11)$$

第　一　表

光譜測定による分子恒數

恒數 / 分子種	H_2	CO	CO_2	HCN	NH_3	H_2O
慣性能率* $\times 10^{40}$	0.463	14.37	70.6	18.70	2.782 2.782 4.33	1.009 1.901 2.908
基準振動數 * cm^{-1}	4276	2169	2350 1336 667.5 667.5	3290 2089 712	3334 3219 3219 1630 1630 950	3756 3600 1595

(10) 及び (11) 式の値を夫々 (8) 及び (9) 式に入れて各溫度の K_1 及び K_2 を算出すれば第二表の第二, 三行に示す諸値を得る.

第　二　表

靑酸合成の平衡恒數並びに收率

$$K_1 = \frac{P^{HCN}\,P^{H_2O}}{P^{NH_3}\,P^{CO}}, \quad K_2 = \frac{P^{HCN}\,P^{H_2}\,P^{CO_2}}{P^{NH_3}(P^{CO})^2}, \quad m = \frac{P^{CO}+P^{CO_2}+P^{HCN}}{P^{NH_3}+P^{HCN}}, \quad n = \frac{P^{HCN}}{P^{NH_3}+P^{HCN}}$$

溫度 °C	K_1	K_2	K_1 に於ける n			K_2 に於ける n		
			$m=5$	$m=10$	$m=20$	$m=5$	$m=10$	$m=20$
200	8.7×10^{-5} 9.3×10^{-7}	2.5×10^{-1} 0.019	0.02 0.00	0.03 0.00	0.04 0.01	0.81 0.30	0.93 0.46	0.95^5 0.63
300	4.6×10^{-4} 0.11	1.4 0.025	0.04^5 0.01	0.06^5 0.01	0.09 0.01^5	0.75 0.32	0.91 0.48	0.95^5 0.66
400	14.0 0.58	9.6×10^{-2} 0.31	0.08 0.01^5	0.11 0.02^5	0.15^5 0.03^5	0.71 0.33^5	0.88^5 0.50^5	0.95^5 0.69
500	3.2×10^{-3} 0.20	7.4 0.37	0.12 0.03	0.16 0.04^5	0.22^5 0.03	0.68^5 0.35	0.87 0.52^5	0.95^5 0.71^5
600	6.0 0.53	6.2 0.44	0.15^5 0.05	0.21 0.07	0.29^5 0.10	0.66 0.36^5	0.85 0.55	0.95^5 0.74
650	7.8 0.76	5.5 0.45	0.17^5 0.06	0.23^5 0.08^5	0.33 0.12	0.64^5 0.37	0.84^5 0.55^5	0.95^5 0.74^5
700	1.0×10^{-2} 0.11	5.3 0.49	0.19^5 0.07	0.26^5 0.10	0.36 0.14	0.64 0.38	0.84 0.56^5	0.95 0.76
800	1.5 0.20	4.7 0.54	0.23^5 0.09^5	0.32 0.13	0.41^5 0.18^5	0.62^5 0.38^5	0.83 0.57^5	0.94^5 0.77
900	2.0 0.32	4.4 0.59	0.27 0.12	0.36 0.16	0.46 0.22^5	0.61^5 0.39^5	0.82^5 0.59	0.94 0.77^5
1000	2.8 0.50	4.0 0.65	0.30 0.14^5	0.40 0.20	0.51 0.27^5	0.60^5 0.40^5	0.81 0.60	0.93^5 0.79^5

今一酸化炭素とアムモニアとの分子數比 m なる混合氣體を (1) 式の反應に從つて平衡に達せしめたとすれば m は平衡に於ける各氣體の分壓 P^{CO}, P^{NH_3}, P^{HCN} 及び P^{H_2O} と次の關係に

*) Sponer; Molekülspektren. I. Tabellen, Berlin (1935)

る．

$$m = \frac{P^{CO} + P^{HCN}}{P^{NH_3} + P^{HCN}} \tag{12.1}$$

又始めに使用したアムモニアが青酸に轉化した割合或は收率 n は次の如く表はされる．

$$n = \frac{P^{HCN}}{P^{NH_3} + P^{HCN}} \tag{12.2}$$

更に次の關係

$$P^{HCN} = P^{H_2O} \tag{12.3}$$

の在ることに注意して (4), (12.1), (12.2) 及び (12.3) より P^{HCN}, P^{H_2O}, P^{NH_3} 及び P^{CO} を消去すれば次式を得る．

$$K_1 = \frac{n^2}{(1-n)(m-n)} \tag{12.4}$$

反應が (2) 式によつて起る場合には m 及び n は夫々次の如く表はされる．

$$m = \frac{P^{CO} + P^{CO_2} + P^{HCN}}{P^{NH_3} + P^{HCN}} \tag{13.1}$$

$$n = \frac{P^{HCN}}{P^{HCN} + P^{NH_3}} \tag{13.2}$$

又 (2) 式により次の關係が在る．

$$P^{HCN} = P^{CO_2} = P^{H_2} \tag{13.3}$$

(5), (13.1), (13.2) 及び (13.3) 式より K_1 の場合と同樣にして次式を得る．

$$K_2 = \frac{n_3}{(1-n)(m-2n)^2} \tag{13.4}$$

(12.2) 及び (13.2) 式は全く同等 (13.1) 式は (12.1) 式を $P^{CO_2} = 0$ なる特殊の場合として含むから m, n の定義を第二表の上部に書いた樣に (13.1) 及び (13.2) 式によつて一般的に表はすことが出來る．

第二表の第四乃至第九行は各 K_1 又は K_2 より算出せる n, m の各値に於ける上限を示すものである．各欄の上下二つの n の値は μ^{HCN} の上下誤差限界に夫々相當する値である．夫等の値の示す如く $m = 5$ 乃至 $m = 20$ に於ける青酸收率の上限は特に反應が (2) 式に從つて起るとき相當高い．從つて $m = 10$ 位にし豫報の計畫に基づき溫度を上げて反應を起らせれば好收率の青酸を得る見込がある．この豫想の下に $m = 10$, 500 乃至 850°C に於て行つた實驗の結果について述べる．

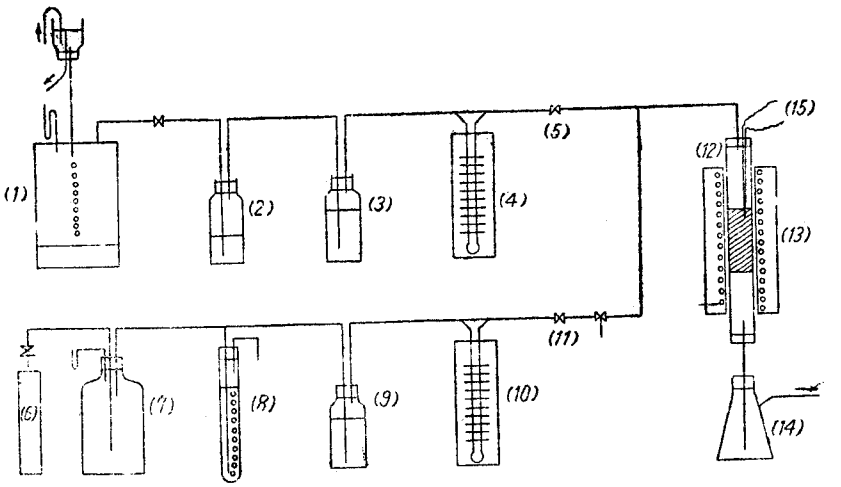
3. 實驗裝置，試料及び測定方法

a. 實驗裝置及び實驗方法

實驗裝置としては第一圖に示す如きものを用ひた．實驗方法は先づ一酸化炭素を CO- ホルダー (1) に貯へホルダーに一定の高さから水を落して CO を NaOH 吸收瓶 (2) 及びソーダ石灰

を充塡したトラップ (3) に導きガス中の CO_2 及び H_2O 等を除き純粋にせられたガスをフロメーター (4) 及びコック (5) に通しその流量の測定及び調節を行ふ.

一方アムモニアはボンベ (6) に貯へ之から蓄壓器 (7) 及び壓調節器 (8) に導き次にソーダ石灰を充塡せる管 (9) に通じ CO_2 及び H_2O を除きフロメーター (10) 及び流量調節コック (11) に通じ流量の測定及び調節を行ふ. 一定比に混合せられた CO と NH_3 を電氣爐 (I3) で反應溫度に加熱せられた觸媒を充塡せる石英管 (12) に導く. 斯くして反應を終了したガスを (14) の NaOH aq を入れた吸收瓶に導き HCN と未反應 NH_3 及び CO を捕集する. 猶反應管の溫度は白金-白金ロヂウム熱電對 (15) に依り測定する.



第一圖　實驗裝置概略系統圖

b. 試 料 調 製

一酸化炭素——市販の 80% 蟻酸を硫酸に依り熱分解してアルカリ水溶液で洗滌し更にソーダ石灰に依り水及びその他の不純物を除き原料ガスとして使用した. ガスの純度は 98～99% である.

アンモニア——アンモニアボンベのアムモニアをソーダ石灰で不純物を除去し原料ガスとして使用した.

c. 測 定 方 法

吸收瓶で捕集せられる反應ガスは反應生成物の HCN, CO_2 未反應の NH_3 及び副反應に依り生じた H_2S である. 此の中 HCN 及び NH_3 の量のみを定量した. その分析方法は次の如し,

HCN の分析—— Liebig の方法*)に從ひ先づ HCN を含むアルカリ水溶液を一定量にうすめその中から 20 cc を取り Konz NH_4OH 2 cc 及び KI 水溶液を 2 乃至 3 滴加へて 0.1 N $AgNO_3$ で滴定した. 猶 H_2S の存在する時は, 醋酸鉛の水溶液を僅か過剩に加へて PbS として除去し

*) Treadwell; Lehrbuch der anal. Chemie II. Bd. 5 aufla e s. 617.

た後分析した.

$Pb(CN)_2$ は水に溶け易く僅かの過剰は分析に影響をあたへない.

NH_3 の分析——Kieldal の方法[*]に從ひ上記の試料を丸底フラスコにとり加熱して NH_3 を追ひ出し之を一定量の 0.1 N − H_2SO_4 aq 中に吸收せしめ殘つた硫酸を 0.1 N − NaOH aq で逆滴定して NH_3 の量を測定した.

4, 實 驗 結 果

アムモニウム明礬より燒成法に依り作つた觸媒

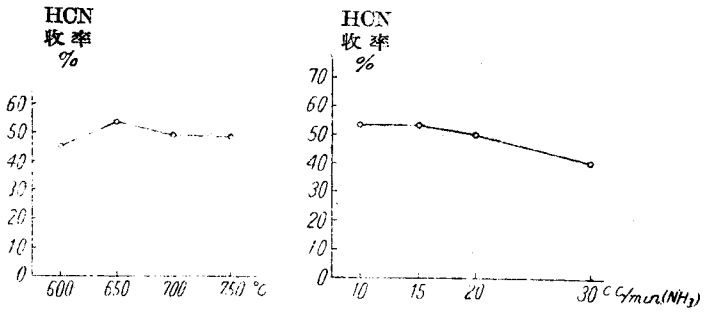
市販の硫酸アルミニウムを蒸溜水に溶かし更に硫酸アムモニウムを加へアムモニウム明礬の水溶液を作り之から再結晶に依り完全に鐵を除去した[**]アムモニウム明礬の結晶を作り原料とした. 精製アムモニウム明礬を蒸發皿に入れて加熱熔融して粘稠となるまでよく攪拌し之を 120 乃至 130°C の乾燥器に入れて 24 時間以上放置した後 5 m/m 程度の立方體に成型し更に之を 700 乃至 800°C にて燒成して觸媒とした.

實驗の結果 650°C 附近の溫度で 60% 內外の靑酸收率を示し此の種の觸媒に依り靑酸を合成し得ることを見出した. しかし此の觸媒は初期の活性大なるに比しその壽命は短く 24 時間で靑酸を成率が半減した. 此の時硫酸を添加すれば活性の回復が見られた. 猶この觸媒は比重小さく脆弱で容易に粉末化する等の缺點もあり工業的に使用し得る見込がなかつた.

b) アムモニウム明礬より沈澱法に依り作つた觸媒[***]

上記の燒成法に依る觸媒の缺點を除去する爲に沈澱法に依る觸媒を作つた. これは精製アムモニウム明礬を蒸溜水に溶かし水溶液からアムモニア水に依り水酸化アルミニウムの沈澱を落し沈澱を水洗して硫酸を除去することなく單に水を切り之を乾燥燒成して得られるアルミナゲルを坦體とする硫酸を觸媒として使用した.

此の實驗結果を第二圖に示す.



第 二 圖　(a) 溫度收率曲線　流速 10 cc/min (NH_3)　(b) 流速收率曲線　溫度 650°C

*) Treadwell; Lehrbuch der anal. Chemie II Bd. 5 auflage. s. 54.

**) 黃血鹽によりベルリンブラウンの生成を認めざる程度に鐵を除去する.

***) W. Fuchs & H. Verbek, [Ind. Eng. Chem. 27. 410 (1935)] は硝酸アルミニウムにアムモニア水を加へて得らるゝ沈澱を水洗乾燥して靑酸合成觸媒を作つて居る.

圖に示す如く此の觸媒は 50% 內外の青酸收率を示し活性は燒成觸媒に比し稍劣るがその製造に際してアムモニア水の濃度，乾燥溫度及び燒成溫度等を適當に選べば堅牢な壽命の永い工業的に使用し得る觸媒が得られることを見出した．

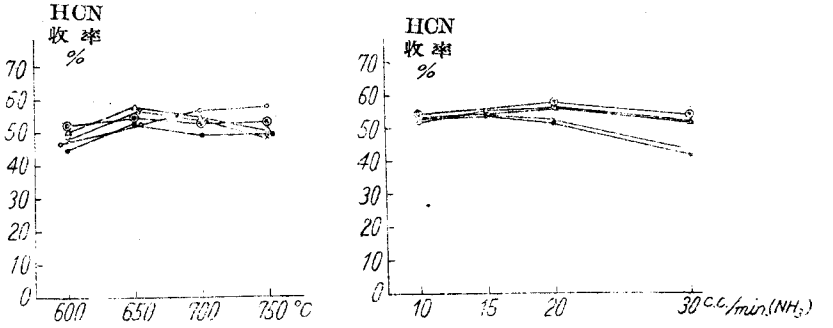
c) 助觸媒としてのトリヤの影響

前述の沈澱觸媒が工業的觸媒として有望であることを見出したがその活性が燒成觸媒に比し稍低く且溫度（700°C 以上の場合）及び流速の上昇に依る活性の減退が甚だしい．此の缺點を除去する爲に第一報によりトリヤを助觸媒として加へた．

トリヤは硝酸トリウムの結晶としてアムモニア明礬水溶液中に加へ水溶液からアムモニア水に依り共沈澱せしめた．種々のトリヤ添加率*)を有する觸媒の實驗結果を第三圖に示す．

圖に示す如くトリヤの添加率 3 % 以上のものは豫想の如く溫度及び流速の變化に依り活性に餘り影響を受けない優秀な觸媒である．

次にトリヤ添加率3%をに固定しアムモニア明礬及びアムモニア水の濃度及び沈澱の乾燥燒成の溫度時間を變へて實驗した結果次記の觸媒が最も優秀なる事を見出した．即ち精製アムモニウム明礬の 10% 溶液に約3%內外のトリヤの添加率になる如く計算量の硝酸トリウムを加へ此の水溶液に3%程度のアムモニア水をよく攪拌しながら加へて得られた沈澱を水洗することなく水を切り 50°C 內外の溫度で 4 晝夜程度乾燥し 750°C まで燒成したものである．この觸媒を今後單にトリア添加觸媒と呼ぶ．



第 三 圖　助觸媒としてトリヤの影響

觸媒：10 gr

トリヤ含有率 {◎, ○ 3%　△ 6%
× 0.5%　● 0%

(a) 溫度—收率曲線　流速 10 cc/min(NH_3)

(b) 流速—收率曲線　溫度 650°C

d) 壽 命 試 驗

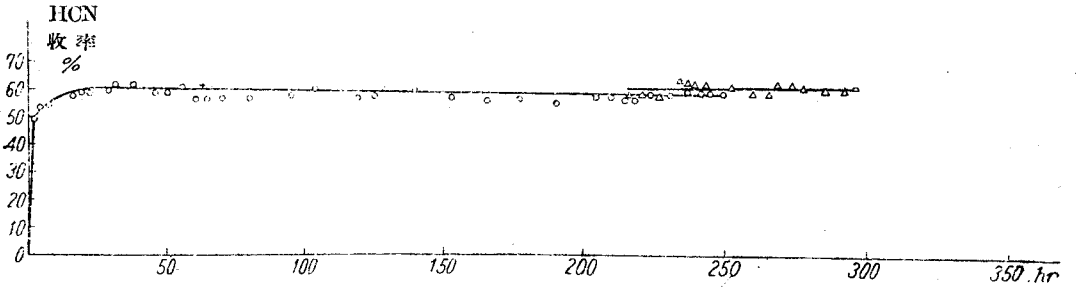
トリヤ添加觸媒を用ひて壽命試驗を行つた結果を第四圖に示す．

圖に示す如くトリア添加觸媒は 650°C 乃至 750°C の溫度範圍で 60% 內外の青酸收率を示し

*) ThO_2 の重量/Al_2O_3 の重量 × 100

且 300 時間以上も此の收率を持續した優秀な工業的に充分實用し得る觸媒である．猶この種の觸媒では反應の初期過剩の硫酸[*]の存在する時は H_2S が多量に生成し又硫黄が析出し且アムモニアの分解も甚大であつたが大體反應開始より 8 時間程度にてアムモニアの分解率は減少し同時に急速に靑酸の收率も增大し 60% 程度に達した．

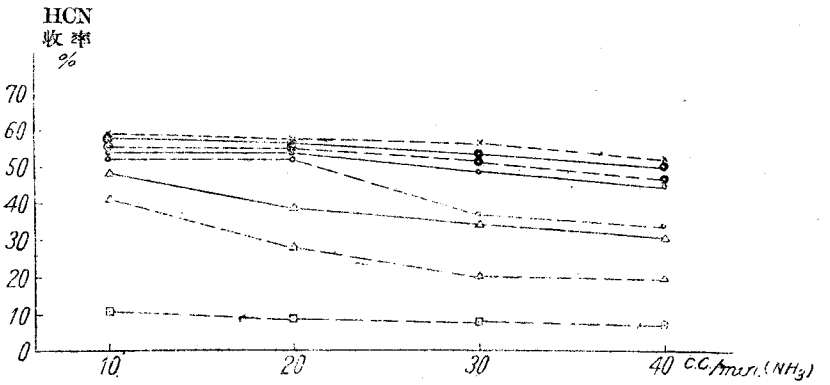
その後は靑酸の收率はほぼ一定に保たれ H_2S の生成は漸次減少するがしかし 650° で 60 時間程度迄は反應ガス中に H_2S を檢出し得た．然るに 650°C で H_2S が檢出し得なくなつた後 750°C に溫度を上昇した時再び非常に多量の H_2S の生成を檢出し得た．



第 四 圖　　壽命試驗　觸媒トリヤ添加觸媒 13 gr
流速 NH_3 : 10 cc/min　CO : 100 cc/min
溫度 650°C ○印，850°C，15 hrs 溫度ヲ上昇サセタ後ノ 650°C ノ値×印
750°C △印

c)　最適使用溫度及び流速範圍の決定

トリヤ添加觸媒に就て反應溫度及び流速を變化させて最適使用範圍を決定する實驗を行つた．



第 五 圖　　最 適 溫 度 並 び に 流 速
觸媒：トリヤ添加觸媒 13 gr
□ 500°C　○ 650°C　× 750°C
△ 600°C　◎ 700°C
實線：反應延時間 50 時間以內
破線：反應延時間 300 時間以上

*)　未使用の觸媒は約 2 %の硫酸を含む．

その結果を第五圖に示す。圖に示す如く 650° 乃至 750°C の溫度範圍が最も適當であり 650°C 以下及び 750°C 以上の溫度では青酸收率は低下し又 750°C 以下の溫度に於ては此の觸媒は再現性[*]を有して居るが 850°C に一度溫度を上昇させると再現性を失ふことを見出した此の結果を第四圖に示す。

次に流速に就ては 650°C に於ては流速の影響が，大であるが 750°C に於ては餘り影響を受けない而も流速の影響は長時間使用した後の觸媒に於て特に甚だしいことを見出した．此の結果を第五圖に示す。

之を要するに此種の觸媒は溫度 650° 乃至 750°C 及び空間速度[**] (*S.V*) 10 乃至 40 の廣い最適使用範圍を有してゐることを見出した。

5. 結　　論

以上の實驗結果より次の如く結論し得る．

完全に鐵を除去したアムモニウム明礬より沈澱法に依り作つた助觸媒としてトリヤを 3 %程度含むアルミナゲルを坦體とする硫酸觸媒が一酸化炭素とアムモニアとから青酸を合成する反應の工業的觸媒として適當なものであり混合比 10 の場合 650°C 乃至 750°C の反應溫度及び 11 乃至 33 の空間速度に於て 60% 內外の青酸收率を示し且 300 時間以上の壽命を有する事を見出した。

終始御懇篤な御指導を賜つた堀內教授に厚く感謝する．

*) 650° → 750° → 650° の如く一度溫度を變化させてもとの溫度にかへした時青酸收率等の變化しないことを示す。

**) 瓦斯流量 (cc/min)/觸媒重量 (gr)