



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



# 青酸合成の研究(第二報)\*)

## トリヤ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 Preparation.

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

1) 前報に述べられた様に堀内、木下並びに山口は高温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温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頼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



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

$$RT \log_e K_2 = \sum_l \nu_l^l \mu_1(\delta_l^l) - \sum_r \nu_r^R \mu_1(\delta_r^R) \quad (3)$$

但し  $\nu_l^l$  は化學方程式左邊の  $l$  番目の化學種の係数を  $\nu_r^R$  は左邊の  $r$  番目の化學種の係数を示す。反應 (1) 及び (2) の平衡恒數

$$K_1 = \frac{p_{\text{HCN}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{NH}_3} p_{\text{CO}}}, \quad K_2 = \frac{p_{\text{HCN}} p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{NH}_3} (p_{\text{CO}})^2} \quad (4), (5)$$

は 25°C に於て次の如く表はされる。

$$RT \log K_1 = -10.87 \pm 2.13 \text{ K cal}, \quad RT \log K_2 = -4.08 \pm 2.80 \text{ K cal} \quad (6), (7)$$

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

$\delta$	NH <sub>3</sub>	CO	HCN	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$\mu_1(\delta)$ K cal	-3.91 <sup>(2)</sup>	-32.88±0.09 <sup>(3)</sup>	28.67±2.00 <sup>(3)</sup>	-94.26±0.12 <sup>(3)</sup>	-54.59±0.04 <sup>(3)</sup>

ここに土を付けた数字は平均誤差又は其上限を示す。

かくして得らるる 25°C の平衡恒数より他の温度のを熱力學的に算出するに必要な青酸の各温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数を 25°C の既知平衡恒数によつて定め得らるる表式によつて他の温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  $\delta$  が在る系の状態和  $Q^\delta$  と次の關係に在る。\*\*\*)

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

従つて

$$K = \frac{\prod (Q_i^{\nu_i})^{\nu_i}}{\prod (Q_i^{\nu_i'})^{\nu_i'}}$$

$Q^\delta$  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。

$$K_1 = \left( \frac{m^{\text{HCN}} m^{\text{H}_2\text{O}}}{m^{\text{NH}_3} m^{\text{CO}}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{I^{\text{HCN}} I^{\text{H}_2\text{O}}}{I^{\text{NH}_3}} \frac{\prod_{i=1}^{i=6} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{NH}_3}}{kT}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{CO}}}{kT}} \right)^2}{\prod_{i=1}^{i=4} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{HCN}}}{kT}} \right) \prod_{i=1}^{i=3} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{H}_2\text{O}}}{kT}} \right)} e^{-\frac{A_1}{kT}} \quad (8)$$

$$K_2 = \left\{ \frac{m^{\text{HCN}} m^{\text{CO}_2} m^{\text{H}_2}}{m^{\text{NH}_3} (m^{\text{CO}})^2} \right\}^{-1} \frac{3h^3 k T^3 I^{\text{HCN}} I^{\text{CO}_2} I^{\text{H}_2}}{4(2\pi I^{\text{NH}_3} k T)^{\frac{3}{2}} (I^{\text{CO}})^3} \frac{\prod_{i=1}^{i=6} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{NH}_3}}{kT}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{CO}}}{kT}} \right)^2}{\prod_{i=1}^{i=4} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{HCN}}}{kT}} \right) \prod_{i=1}^{i=4} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{CO}_2}}}{kT} \right) \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\text{H}_2}}}{kT} \right)} e^{-\frac{A_2}{kT}} \quad (9)$$

ここに  $h$  は Planck 恒数,  $k$  は Boltzmann 恒数,  $m$  は一箇分子の質量,  $I$  は慣性能率 (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 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),  $\nu$  は基準振動数,  $A_1$  及び  $A_2$  は夫々化學方程式 (1) 及び (2) の右邊の基底振動状態のエネルギーと左邊のものとの差を示す.  $I$  及び  $\nu$  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) 式の指數函數の係数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  $\delta$  に就いては引用文献に誤差は示されてないが CO 及び CO<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> 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数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)

\*\*\* 堀内; 觸媒研究所紀要第一輯 (1948) (14, 6) 式並びに § 16 参照。

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

を得る.

$$N_1 A_1 = 10.77 \pm 2.13 \text{ K cal (10),}$$

$$N_1 A_2 = 1.09 \pm 2.30 \text{ K cal (11)}$$

第一 表  
光譜測定による分子恒數

分子種 恒數%	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
慣性能率* × 10 <sup>10</sup>	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 <sup>-1</sup>	4276	2169	2350 1336 667.5 667.5	3290 2089 712	3334 3219 3219 1630 1630 950	3756 3600 1505

(10) 及び (11) 式の値を夫々 (8) 及び (9) 式に入れて各温度の  $K_1$  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  
青酸合成の平衡恒數並びに收率

$$K_1 = \frac{P_{\text{HCN}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{CO}}}, \quad K_2 = \frac{P_{\text{HCN}} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{NH}_3} (P_{\text{CO}})^2}, \quad m = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{HCN}}}{P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCN}}}, \quad n = \frac{P_{\text{HCN}}}{P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCN}}}$$

温 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	$8.7 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-1}$	0.02	0.03	0.04	0.81	0.93	0.95 <sup>5</sup>
	$9.3 \times 10^{-7}$	0.019	0.00	0.00	0.01	0.30	0.46	0.63
300	$4.6 \times 10^{-4}$	1.4	0.04 <sup>5</sup>	0.06 <sup>5</sup>	0.09	0.75	0.91	0.95 <sup>5</sup>
	0.11	0.025	0.01	0.01	0.01 <sup>5</sup>	0.32	0.48	0.66
400	14.0	$9.6 \times 10^{-2}$	0.08	0.11	0.15 <sup>5</sup>	0.71	0.88 <sup>5</sup>	0.95 <sup>5</sup>
	0.58	0.31	0.01 <sup>5</sup>	0.02 <sup>5</sup>	0.03 <sup>5</sup>	0.33 <sup>5</sup>	0.50 <sup>5</sup>	0.69
500	$3.2 \times 10^{-3}$	7.4	0.12	0.16	0.22 <sup>5</sup>	0.68 <sup>5</sup>	0.87	0.95 <sup>5</sup>
	0.20	0.37	0.03	0.04 <sup>5</sup>	0.03	0.35	0.52 <sup>5</sup>	0.71 <sup>5</sup>
600	6.0	6.2	0.15 <sup>5</sup>	0.21	0.29 <sup>5</sup>	0.66	0.85	0.95 <sup>5</sup>
	0.53	0.44	0.05	0.07	0.10	0.36 <sup>5</sup>	0.55	0.74
650	7.8	5.5	0.17 <sup>5</sup>	0.23 <sup>5</sup>	0.33	0.64 <sup>5</sup>	0.84 <sup>5</sup>	0.95 <sup>5</sup>
	0.76	0.45	0.06	0.08 <sup>5</sup>	0.12	0.37	0.55 <sup>5</sup>	0.74 <sup>5</sup>
700	$1.0 \times 10^{-2}$	5.3	0.19 <sup>5</sup>	0.28 <sup>5</sup>	0.36	0.64	0.84	0.95
	0.11	0.49	0.07	0.10	0.14	0.38	0.56 <sup>5</sup>	0.76
800	1.5	4.7	0.23 <sup>5</sup>	0.32	0.41 <sup>5</sup>	0.62 <sup>5</sup>	0.83	0.94 <sup>5</sup>
	0.20	0.54	0.09 <sup>5</sup>	0.13	0.18 <sup>5</sup>	0.38 <sup>5</sup>	0.57 <sup>5</sup>	0.77
900	2.0	4.4	0.27	0.36	0.46	0.61 <sup>5</sup>	0.82 <sup>5</sup>	0.94
	0.32	0.59	0.12	0.16	0.22 <sup>5</sup>	0.39 <sup>5</sup>	0.59	0.77 <sup>5</sup>
1000	2.8	4.0	0.30	0.40	0.51	0.60 <sup>5</sup>	0.81	0.93 <sup>5</sup>
	0.50	0.65	0.14 <sup>5</sup>	0.20	0.27 <sup>5</sup>	0.40 <sup>5</sup>	0.60	0.79 <sup>5</sup>

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) 式の反應に従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  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{NH}_3}$ ,  $P_{\text{HCN}}$  及び  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  と次の關係に

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

る。

$$m = \frac{P_{CO} + P_{HCN}}{P_{NH_3} + P_{HCN}} \quad (12.1)$$

又始めに使用したア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。

$$n = \frac{P_{HCN}}{P_{NH_3} + P_{HCN}} \quad (12.2)$$

更に次の關係

$$P_{HCN} = P_{H_2O} \quad (12.3)$$

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。

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

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。

$$m = \frac{P_{CO} + P_{CO_2} + P_{HCN}}{P_{NH_3} + P_{HCN}} \quad (13.1)$$

$$n = \frac{P_{HCN}}{P_{HCN} + P_{NH_3}} \quad (13.2)$$

又 (2) 式により次の關係が在る。

$$P_{HCN} = P_{CO_2} = P_{H_2} \quad (13.3)$$

(5), (13.1), (13.2) 及び (13.3) 式より  $K_1$  の場合と同様にして次式を得る。

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

(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様に (13.1) 及び (13.2) 式によつて一般的に表はすことが出来る。

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  $\mu^{HCN}$  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) 式に従つて起るとき相當高い。従つて  $m = 10$  位にし豫報の計畫に基づき温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  $850^\circ C$  に於て行つた實驗の結果について述べる。

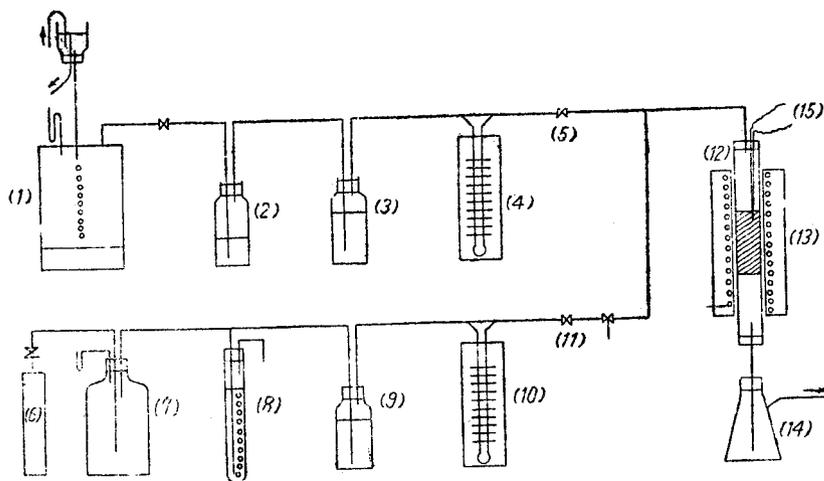
### 3. 實驗裝置, 試料及び測定方法

#### 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いた。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 吸収瓶 (2) 及びソーダ石灰

を充填したトラップ (3) に導きガス中の  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  等を除き純粹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。

一方アモニアはポンベ (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填せる管 (9) に通じ  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CO}$  と  $\text{NH}_3$  を電氣爐 (13) で反應溫度に加熱せられた觸媒を充填せる石英管 (12) に導く。斯くして反應を終了したガスを (14) の  $\text{NaOH aq}$  を入れた吸収瓶に導き  $\text{HCN}$  と未反應  $\text{NH}_3$  及び  $\text{CO}$  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

—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—アンモニアポンベのア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

吸収瓶で捕集せられる反應ガスは反應生成物の  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$  未反應の  $\text{NH}_3$  及び副反應に依り生じた  $\text{H}_2\text{S}$  である。此の中  $\text{HCN}$  及び  $\text{NH}_3$  の量のみを定量した。その分析方法は次の如し、

$\text{HCN}$  の分析—Liebig の方法に従ひ先づ  $\text{HCN}$  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  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 cc 及び  $\text{KI}$  水溶液を 2 乃至 3 滴加へて 0.1  $\text{N AgNO}_3$  で滴定した。猶  $\text{H}_2\text{S}$  の存在する時は、醋酸鉛の水溶液を僅か過剰に加へて  $\text{PbS}$  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——Kjeldal の方法に従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  $0.1N - H_2SO_4$  aq 中に吸収せしめ残つた硫酸を  $0.1N - NaOH$  aq で逆滴定して  $NH_3$  の量を測定した。

#### 4. 実験結果

アムモニウム明礬より焼成法に依り作つた觸媒

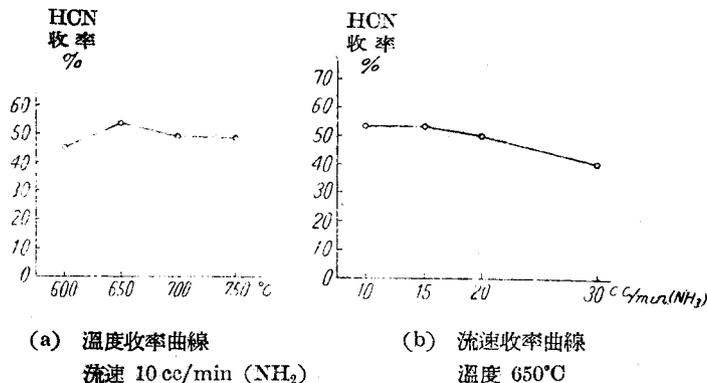
市販の硫酸アルミニウムを蒸留水に溶かし更に硫酸アムモニウムを加へアムモニウム明礬の水溶液を作り之から再結晶に依り完全に鐵を除去した<sup>\*\*)</sup>アムモニウム明礬の結晶を作り原料とした。精製アムモニウム明礬を蒸發皿に入れて加熱熔融して粘稠となるまでよく攪拌し之を  $120$  乃至  $130^\circ C$  の乾燥器に入れて  $24$  時間以上放置した後  $5$  m/m 程度の立方體に成型し更に之を  $700$  乃至  $800^\circ C$  にて焼成して觸媒とした。

實驗の結果  $650^\circ C$  附近の溫度で  $60\%$  内外の青酸收率を示し此の種の觸媒に依り青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  $24$  時間で青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<sup>\*\*\*)</sup>

上記の焼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留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焼成して得られるアルミナゲルを担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  $650^\circ C$

\*) 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. Verbeek, [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青酸合成觸媒を作つて居る。

圖に示す如く此の觸媒は 50% 内外の青酸收率を示し活性は焼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、乾燥温度及び焼成温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。

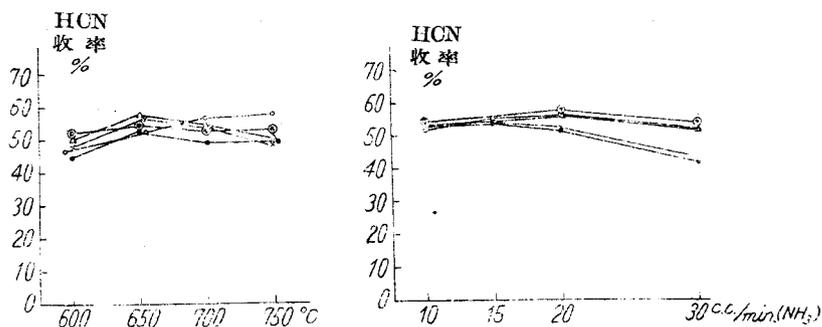
e) 助觸媒としてのトリヤの影響

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焼成觸媒に比し稍低く且温度 (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<sup>\*</sup>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温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焼成の温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% 内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 内外の温度で 4 晝夜程度乾燥し 750°C まで焼成したものである。この觸媒を今後單にトリヤ添加觸媒と呼ぶ。



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%

(a) 温度—收率曲線

(b) 流速—收率曲線

流速 10 cc/min(NH<sub>3</sub>)

温度 650°C

d) 壽命試驗

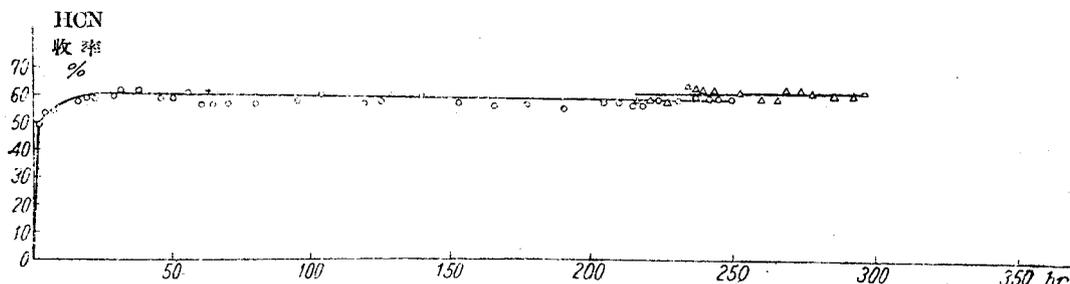
トリヤ添加觸媒を用いて壽命試驗を行つた結果を第四圖に示す。

圖に示す如くトリヤ添加觸媒は 650°C 乃至 750°C の温度範圍で 60% 内外の青酸收率を示し

\* ThO<sub>2</sub> の重量/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量 × 100

且 300 時間以上も此の收率を持続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剰の硫酸<sup>\*)</sup>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 時間程度にてアモニアの分解率は減少し同時に急速に青酸の收率も増大し 60% 程度に達した。

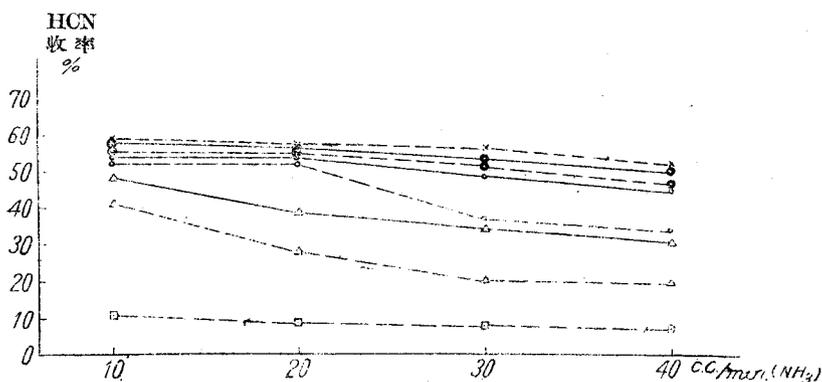
その後は青酸の收率はほぼ一定に保たれ  $H_2S$  の生成は漸次減少するがしかし 650° で 60 時間程度迄は反應ガス中に  $H_2S$  を検出し得た。然るに 650°C で  $H_2S$  が検出し得なくなつた後 750°C に温度を上昇した時再び非常に多量の  $H_2S$  の生成を検出し得た。



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  
 温度 650°C ○印, 850°C, 15 hrs 温度ヲ上昇サセタ後ノ 650°C ノ値×印  
 750°C △印

c) 最適使用温度及び流速範囲の決定

トリヤ添加觸媒に就て反應温度及び流速を變化させて最適使用範囲を決定する實驗を行つた。



第五圖 最適温度並びに流速  
 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 時間以内  
 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 の温度範圍が最も適當であり 650°C 以下及び 750°C 以上の温度では青酸收率は低下し又 750°C 以下の温度に於ては此の觸媒は再現性<sup>\*</sup>を有して居るが 850°C に一度温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温度 650° 乃至 750°C 及び空間速度<sup>\*\*</sup> (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担體とする硫酸觸媒が一酸化炭素とア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 の反應温度及び 11 乃至 33 の空間速度に於て 60% 内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内教授に厚く感謝する。

\* ) 650° → 750° → 650° の如く一度温度を變化させてもとの温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)