HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	青酸合成の研究(第四報)：合成反應の動力學と平衡
Author(s)	堀内, 壽郎; HORIUCHI, Juro; 矢野, 武夫 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 8-16
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22418
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P8-16.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

青酸合成の研究 (第四報)

合成反應の動力學と平衡*)

堀内壽郎　矢野武夫　金井一道

Synthesis of Prussic Acid Part IV

The Kinetics of the Synthetic Reaction and the Equilibrium

Juro Horiuchi, Takeo Yano and Kazumichi Kanai

Abstract

On the basis of the chemical equation,

$$2CO + NH_3 = HCN + CO_2 + H_2$$

established in the previous report, the kinetics and the equilibrium of this reaction in the presence of the Al_2O_3 supported H_2SO_4 catalyst promoted by ThO_2 was investigated by the flow method at ordinary pressure, and the $CO : NH_3$ mixing ratio 10, by varying the space velocity and temperature over the optimum range 600～700°C., the HCN-yield in each case being determined.

The reaction rate and the equilibrium HCN-yield were determined by analysing HCN-yield-*S.V.* curves, the equilibrium constants, the reaction heat, and the activation energy being calculated from the results as well as a few conclusions concerning to the mechanism derived.

緒　言

前報[1]にはトリヤ添加硫酸觸媒による青酸合成反應が實際的に次の方程式に從つて起ることを決定した.

$$2CO + NH_3 = HCN + CO_2 + H_2 \qquad (1)$$

これを基礎としてこの反應の動力學及び平衡を調べるのが本報の目的である.

そのために前諸報[1)2)]と同樣の實驗をCOとNH_3との混合比10, 常壓, 及び600乃至700°C. の最適溫度に於て, 溫度, 流量, 觸媒量及び反應管の徑を變へて行ひ, 夫々の場合のHCN收率を測定した.

この結果を解析して平衡, 速度及びそれから導かれる諸量 (之等を反應恒數と呼んで置く) を定め, これから若干の結論を引出したのが本報の內容である.

實驗方法及び試料については第二報[2)]の方法で造つた觸媒を今度はそのままでなく, 7乃至12メツシユの粒を篩分けて使つた以外は前報のとすべて同じである.

---

*) 觸媒研究所報告第45號

1) 矢野, 金井: 觸媒, 第七輯 (昭26) 1.

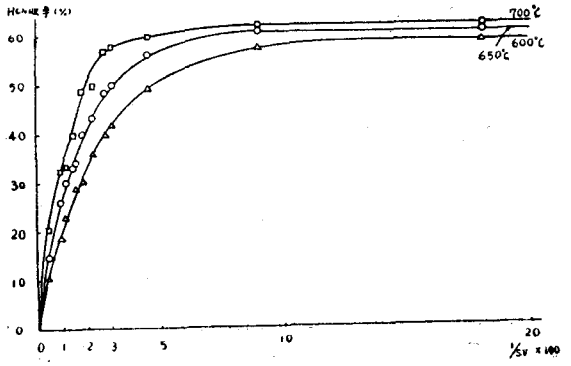
2) 木下, 矢野, 佐藤: 觸媒, 第五輯 (昭24) 68.

その記述を省略して直ちに實驗結果を述べる.

§1. 實驗結果

實驗結果を第1表に示す. 表中實驗列 I, II 等は夫々同一部分の觸媒を用ひ, 實驗狀況を順次表に示すやうに變へて連續して行つた各群の實驗を示す. HCN 收率の欄には同一狀況の下に2回乃至7回宛繰返し測定された値の平均値, 平均自乘誤差竝びに括弧内に繰返しの回數を示す. 前報に於けると同樣に基準狀況 (CO 及び NH_3 の 100 及び 10 c.c./min., 溫度 650°C.) に於ける實驗を其の間に挾んで觸媒活性の再現性を確かめた. 又時々各狀況に於て NH_3 收率を測定する事により實驗誤差範圍内で HCN 收率 + NH_3 收率 = 100% 即ち反應のみが起つてゐる事も確めてある.

表に示す如く同一空間速度 (*S.V.*) 及び溫度に於て反應管徑竝びに觸媒重量の異なる實驗の HCN 收率は實驗誤差範圍内で一致した. これは反應速度が反應ガスの線速度に無關係に空間速度のみの函數であることを示してゐる.*) 收率を縱軸に, 1/*S.V.* を横軸にとつて圖示すれば第1圖の如くなる. 以下これ等の結果を定量的に解析する.



第1圖 HCN-收率 −1/S.V. 曲線

第 1 表

實驗列	觸媒重量 gr.	流量 CO c.c./min.	流量 NH_3 c.c./min.	*S.V.* c.c./min./gr.	溫度 °C.	反應管徑 cm.	HCN 收率 %
I	1.00	100	10	110	650	0.8	25.2 ± 0.5 (5)
		200	20	220	〃	〃	15.4 ± 0.5 (3)
II	1.00	100	10	110	600	1.0	20.0 ± 0.7 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	25.8 ± 0.5 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	30.7 ± 0.8 (3)
		200	20	220	600	〃	10.2 ± 0.5 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	14.2 ± 0.7 (4)
		〃	〃	〃	700	〃	21.7 ± 0.9 (3)
III	1.00	100	10	110	600	1.6	18.2 ± 0.5 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	26.8 ± 0.8 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	33.1 ± 0.7 (2)
IV	1.00	100	10	110	600	2.0	17.9 ± 0.6 (5)
		〃	〃	〃	650	〃	26.4 ± 0.5 (7)
		〃	〃	〃	700	〃	32.8 ± 0.9 (5)
		200	20	220	600	〃	10.8 ± 0.7 (5)
		〃	〃	〃	650	〃	14.7 ± 0.5 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	21.3 ± 0.5 (5)

*) この實驗では CO と NH_3 の混合比は常に 10 である

實驗列	觸媒重量 gr	流量 CO c.c./min.	流量 NH_3 c.c./min.	S.V. c.c./min./gr.	溫度 °C.	反應管徑 cm.	HCN 收率 %
V	2.00	100	10	55	600	2.0	30.1 ± 0.5 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	40.3 ± 1.7 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	49.2 ± 1.6 (3)
		200	20	110	600	〃	20.0 ± 0.5 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	26.2 ± 1.2 (3)
		〃	〃	〃	700	〃	32.8 ± 1.0 (3)
VI	3.00	100	10	36.7	650	1.0	48.2 ± 1.2 (5)
		200	20	73.4	〃	〃	33.0 ± 1.7 (3)
VII	3.00	100	10	36.7	600	2.0	40.2 ± 1.2 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	49.0 ± 0.5 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	56.7 ± 1.0 (3)
VIII	5.00	100	10	22	600	2.0	50.2 ± 0.8 (5)
		〃	〃	〃	650	〃	56.3 ± 0.5 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	60.1 ± 0.5 (5)
IX	5.00	100	10	22	600	1.0	49.3 ± 1.4 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	55.7 ± 1.0 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	60.0 ± 0.8 (3)
		200	20	44	600	〃	36.4 ± 0.3 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	43.2 ± 1.2 (3)
		〃	〃	〃	700	〃	50.4 ± 1.0 (2)
		300	30	66	600	〃	28.8 ± 0.8 (2)
		〃	〃	〃	650	〃	34.2 ± 0.8 (3)
		〃	〃	〃	700	〃	40.3 ± 1.0 (2)
		400	40	88	600	〃	23.1 ± 0.7 (2)
		〃	〃	〃	650	〃	30.5 ± 0.8 (3)
		〃	〃	〃	700	〃	33.2 ± 0.8 (2)
X	10.00	100	10	11	600	1.0	57.3 ± 0.2 (2)
		〃	〃	〃	650	〃	61.2 ± 0.7 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	62.0 ± 0.3 (2)
XI	10.00	100	10	11	600	1.3	56.7 ± 1.7 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	61.0 ± 0.5 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	62.5 ± 0.8 (2)
XII	10.00	100	10	11	600	1.6	57.3 ± 0.8 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	61.0 ± 0.2 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	61.8 ± 0.5 (3)
XIII	10.00	100	10	11	600	2.0	58.0 ± 0.7 (5)
		〃	〃	〃	650	〃	61.0 ± 0.5 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	62.3 ± 0.8 (3)
		200	20	22	600	〃	50.2 ± 1.0 (2)
		〃	〃	〃	650	〃	56.7 ± 0.8 (3)
		〃	〃	〃	700	〃	60.0 ± 0.2 (2)
		300	30	33	600	〃	42.1 ± 1.0 (2)
		〃	〃	〃	650	〃	50.4 ± 0.9 (3)
		〃	〃	〃	700	〃	58.2 ± 0.3 (2)
		400	40	44	600	〃	35.8 ± 0.7 (2)
		〃	〃	〃	650	〃	44.3 ± 0.9 (3)
		〃	〃	〃	700	〃	50.0 ± 0.7 (2)
XIV	20.00	100	10	5.5	600	2.0	59.2 ± 0.8 (3)
		〃	〃	〃	650	〃	61.0 ± 0.5 (5)
		〃	〃	〃	700	〃	62.3 ± 0.9 (3)

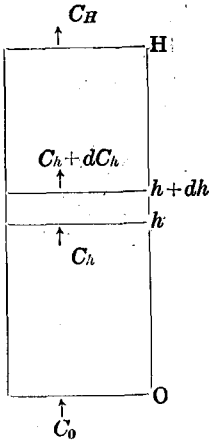
§2. 反應の解析

反應が (1) によつて起る事竝びに次の二項を前提として §1. の實驗事實を解析し，反應恆數を決定する．

I) 觸媒は均一に充塡せられ，その充塡層の各部分は恆溫，恆壓に保たれ，且等高橫斷面に於ける反應ガスの組成は恆定である．

II) 觸媒充塡層の各部分に於ては (1) の反應が定常的*) に起り，其の速度は溫度，全壓，及びその部分のガスの組成のみによつて定まる．

後に述べるやうに HCN 收率が線速度に無關係に空間速度のみの函數であるといふ §1. の實驗事實はこれ等前提の論理的歸結として導かれ，從つてこれ等はその實驗事實によつて證明せられる．



第 2 圖
反　應　管

第2圖に示す反應管の觸媒充塡層 OH の h 及び $h+dh$ なる二つの斷面に挾まれた部分に注目する．玆に h は此の斷面の充塡層の底部から測られた高さである．

(1) によれば反應が起つてもモル數は變らないから充塡層の各斷面を下から上に單位時間に通過する氣體の全モル數は h に無關係に一定である．これを M とし，h 及び $h+dh$ に於ける定常的な HCN の分率を夫々 C_h 及び C_h+dC_h とすれば，この部分で單位時間に生成する HCN のモル數は MdC_h である．一方 h なる高さに於て單位質量の觸媒により單位時間に生成する HCN のモル數を U_h とすれば，同じ量は U_hgsdh で表はされるから，これ等を等置して次の關係を得る．

$$M \cdot dC_h = U_h \cdot g \cdot s \cdot dh \tag{2}$$

玆に s は反應管の斷面積〔cm.²〕を，g は單位容積中の觸媒重量〔gr./c.c.〕を夫々示す．

然るに反應は (1) によつてのみ起るから反應ガスの組成は HCN の分率のみによつて定る．從つて (I) 及び (II) により U_h は HCN の分率 C_h のみの函數である．

依つて (2) を充塡層全體に積分して次の關係を得る．

$$\int_0^{C_H} \frac{dC_h}{U_h(C_h)} = g\frac{sH}{M} = \frac{G}{M} = \frac{v}{(S.V.)} \tag{3}$$

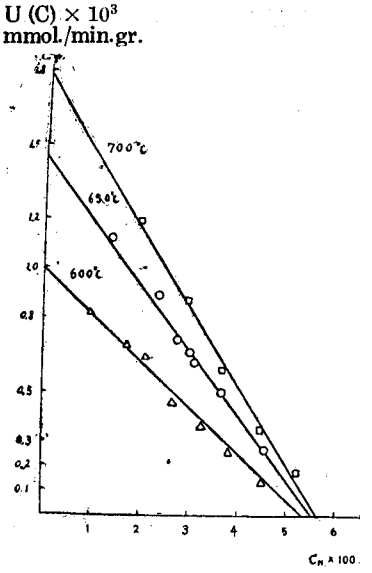
ここに $G=gsH$ は觸媒全重量を，$S.V.$ は c.c. (N. P. 20°C)/min. gr. (觸媒) 卽ち觸媒 1 gr. 當り 1 分間に流れる原料ガスの常壓 20°C に於ける容積として定義せられた空間速度を，v は 1 gr-mol の氣體の 20°C に於ける容積 (c.c.) を示す．

(3) の左邊は C_H の函數であるから同式は C_H. 從つて HCN 收率が線速度に無關係に $S.V.$

*) 堀內：「觸媒」第二輯 (昭 22) §11 參照
化學反應論，岩波講座，物理學 (昭 15) §14 參照

のみの函數であることを結論して居る.

函數 $U_h(C_h)$ を求めるために C_H 及び $S.V.$ を變數として (3) の兩邊を微分すれば次の關係を得る.



第 3 圖
反應速度—HCN 分率曲線

$$U_H(C_H) = \frac{1}{v}\frac{d\,C_H}{d\left(\frac{1}{S.V.}\right)} \tag{4}$$

第 1 圖の結果から (4) により $U(C_H)$ を求めると第 3 圖に示す如く各溫度で美事な C_H の直線函數になる. 卽ち

$$U_H(C_H) = -A\,C_H + B \tag{5}$$

但し C_H は原料ガス中の NH_3 の分率 $\frac{1}{m+1}$ と HCN 收率 n_H との積

$$C_H = \frac{n_H}{m+1} \tag{6}$$

として n_H の實測から求められた値である.

U は上述の如く現在の實驗狀況に於ては C のみの函數であるから, その C がたまには C_H であらうと無からうと其の函數型には變りない. 依つて (5) の附加記號 H を落して次の如く書き下すことができる.

$$U(C) = -A\,C + B \tag{7}$$

或は

$$C_e = \frac{B}{A} \tag{8}$$

を $U(C)=0$ に於ける C の値として $U(C)$ を次のやうに表はすことができる.

$$U(C) = A(C_e - C) \tag{9}$$

平衡恆數 K_p は第二報の (13. 4) と (6) とから得られる次式

$$K_p = \frac{C_e^3}{\left(\frac{1}{m+1} - C_e\right)\left(\frac{m}{m+1} - 2C_e\right)^2} \tag{10}$$

に C_e を (8) より代入して得られるし*), 恆壓反應熱 Q_p は其の K_p の値から次式によつて算出される.

$$Q_p = -RT^2\left(\frac{\partial \log_e K_p}{\partial T}\right)_p \tag{11}$$

一方恆壓*) (C 一定) に於ける正方向反應の活性化熱 E_c^* は其の速度 $\vec{U}$ によつて次の如く與へられる.

---

*) (1) の反應は反應によりモル數が變化しない. 從つて $K_p = K_c$, $E_c^* = E_p^*$ である.

$$E_C^* = RT^2\left(\frac{\partial \log_e \vec{U}}{\partial T}\right)_C \tag{12}$$

然るに反應速度の理論*) によれば $\vec{U}$ と (9) の U との關係は一般に次式で與へられる.

$$U = \vec{U}(1 - X^{\frac{1}{\mu}}) \tag{13. U}$$

$$X = \exp.\left(\frac{\mu^{\delta^R} - \mu^{\delta^L}}{RT}\right) \tag{13. X}$$

玆に μ は (1) の反應 1 回毎に起る律速段階の數を, $\mu^{\delta^L} \equiv 2\mu^{CO} + \mu^{NH_3}$, 及び $\mu^{\delta^R} \equiv \mu^{HCN} + \mu^{CO_2} + \mu^{H_2}$ は (1) の左邊及び右邊の素子系の化學ポテンシアルを夫々示す. μ^{CO} 等を夫々 CO 等の分率, C^{CO} 等及び分率 1 なるときの化學ポテンシアル μ_1^{CO} 等によつて次の如く表はし

$$\mu^{CO} = \mu_1^{CO} + RT\log_e C^{CO}$$

$$2\mu_1^{CO} + \mu_1^{NH_3} - (\mu_1^{HCN} + \mu_1^{CO_2} + \mu_1^{H_2}) = RT\log_e K_p$$

なる事に注意すれば X に次の表式を得る.

$$X = \frac{C^3\Big/\left(\frac{m}{m+1} - 2C\right)^2\left(\frac{1}{m+1} - C\right)}{C_e^3\Big/\left(\frac{m}{m+1} - 2C_e\right)^2\left(\frac{1}{m+1} - C_e\right)} \tag{14}$$

但し C, $\frac{m}{m+1} - 2C$, 及び $\frac{1}{m+1} - C$ 等は HCN の分率 C 及び混合比 m によつて C^{CO} 等を次の如く表はすものである.

$$C^{CO} = \frac{m}{m+1} - 2C\,, \qquad C^{NH_3} = \frac{1}{m+1} - C\,, \qquad C^{HCN} = C^{CO_2} = C^{H_2} = C$$

μ を知り $\vec{U}$ を (13), (14) によつて U 及び X で表はせば (12) により E_C^* を算出し得る.

μ は機構が確立してゐないから未だきまつてゐない. しかし 3 より大きい事はあり得ないので**), 後に示すやうに 1, 2, 及び 3 の各値に就いて E_C^* を計算した.

この活性化熱は C の各値に特有であつて, 特に $C = 0$, 卽ちまだ青酸が出來てゐない時の値は (7) により次の如くなる.

$$C = 0 \quad \text{なるとき} \qquad E_0^* = RT^2\frac{d\log_e B}{dT} \tag{15}$$

この場合には (13) の示す如く $U = \vec{U}$ となり, 從つて E_0^* は μ に無關係である.

---

*) Horiuchi ; Journ. Res. Inst. Cat. 1 (1948).

**) 反應 1 回につき同じ律速段階が μ 回繰返されるためには化學方程式に含まれる原子系は同種原子を少くとも μ 個含んでゐなければならない. (1) の反應では其の數は水素原子の 3 個が最大である.

このやうにして定められた C の各値に於ける活性化熱は次のやうな物理的意義を持つ．定常反應の速度は其の律速段階のに比例するから E_C^* は後者の活性化熱である．而も全系は恆壓に保たれてゐるから，その狀況に於ける $\vec{U}$ の溫度變化から求められた (12), (15) の溫度微分は勿論恆壓に於けるものである．從つて反應速度の理論*) により

$$E_C^* = RT + \Delta^* X_p \tag{16}$$

ここに $\Delta^* X_p$ は律速段階の原系を，反應系を恆溫，恆壓に保ちつつ，それの臨界系に持來した場合の反應系の平均エネルギー，即ちエントハルピーの增加である．然るに RT は臨界狀態を通過する運動エネルギーの平均値でであるから，E_C^* は律速段階の原系を上記條件の下に反應系から引拔き，これを臨界狀態を通過しつつある臨界系として反應系に附け加へたときの平均エネルギー增加である．

一方律速段階以外のすべての素反應は平衡にあるから，原系を反應系から引拔くときの平均エネルギーの增加は，原系と平衡にあるすべての狀態からのものの統計力學的平均値である．

然るに現在の場合反應體及び生成體は實際的にすべて氣相にあるから，この平均エネルギーの增加は實際的に律速段階の原系を氣相から採出するときのものになる．若し假りに臨界系が1箇の CO と1箇の NH_3 とから成るとすれば，E_C^* は $CO+NH_3$ を恆溫，恆壓の下に氣相から其の臨界系（臨界狀態を通過しつつある）に持ち來たすに要するエネルギーの統計力學的平均値といふことになる．

然し以上の方法によれば U, K_p, Q_p, 及び E_C^* 等の諸量（反應恆數と呼ぶ）はすべて C_H 對 $1/S.V.$ 曲線の切線の傾きから圖的に定められる．よく知られてゐるやうにこの方法はかなり不正確且或程度まで任意的であつて，得られた諸量の誤差範圍も明らかでない．

依つて次の間接法によつてここに得られた値を精密化した．

§3. 反應恆數の精密計算

U を (9) より (3) の $U(C_h)$ に代入して積分すれば次式を得る．

$$\log_e \frac{C_e - C_0}{C_e - C_H} = \frac{Av}{(S.V.)} \tag{17}$$

ここに附加記號 H 及び 0 は夫々 $h=H$ 及び $h=0$ に於ける値を表はす．現在の場合 $C_0=0$ であるから，上式は次の如く書かれる．

$$-\log_e\left(1 - \frac{C_H}{C_e}\right) = \frac{Av}{(S.V.)} \tag{18}$$

この形にすれば問題は (18) のパラメーター C_e 及び A を精密に實驗に適合させ，その誤差限界を決定することになる．このために C_e の最確値を次の如く表はす．

*) Horiuchi ; Journ. Res. Inst. Cata. 1 (1948) §35 參照

$$C_e = C_{e,0} + \varepsilon \tag{19}$$

ここに $C_{e,0}$ は第1圖から圖的に定められた C_e の値である.

C_e を (19) より (18) に代入し, ε を $C_{e,0}$ に比して小さいとしてその左邊を ε の冪級數に展開し, 二次以上の項を省略すれば次式を得る.

$$Y = \varepsilon X + Av \tag{20}$$

ここに

$$Y = -(S.V.)\log_e\left(1 - \frac{C_H}{C_{e,0}}\right) \tag{21. Y}$$

$$X = \frac{1}{v}\,\frac{(S.V.)\,C_H}{C_{e,0}\,(C_{e,0} - C_H)} \tag{21. X}$$

上式によつて ε を決定するために, 先づ第1表の結果から各一定溫度, $S.V.$ に於て實驗狀況(流速, 觸媒量及び管徑等) のいろいろ違ふ多くの測定値を採ち出し, それ等の値から各實驗狀況に於ける繰返しの回數を重率として C_H の平均値竝びにそれの平均自乘誤差を算出した. 次に其の値と $C_{e,0}$ とから (21) に從つて各溫度及び $S.V.$ に於ける X, Y を, 更にその値から線型函數 (20) の係數 ε 及び A を最小自乘法により間接測定量として算出した.

かくして得られた ε を (19) に入れて C_e を, それを (10) に入れて K_p を, 更に其の値から Q_p を夫々求めた. 即ち $\log_e K_p$ と $1/RT$ との直線關係に據り, 其の傾き Q_p を間接測定量として求めたのである.

一方上述の如くして得られた C_e と A から (9), (12), (13) 及び (14) によつて反應速度 $U(C)$ 及び恒壓に於ける活性化熱 E_C^* を求めた.

Q_p の場合と同樣に $\log_e \vec{U}(C)$ と $1/RT$ との直線關係に據り, その傾き E_C^* を間接測定量として求めたのである.

以上得られた C_e とそれから導かれた反應恒數の最確値竝びにその平均自乘誤差を一括して第2表に示す.

第 2 表

溫 度 °C.		600	650	700
C_e		0.0534 ± 0.0010	0.0549 ± 0.0008	0.0568 ± 0.0016
$K_p \times 10^3$		6.29 ± 0.65	7.18 ± 0.60	8.51 ± 1.41
Q_p kcal./mol.		−4.56 ± 0.31		
$U(C) \times 10^2$ $\frac{m\text{mol.}}{\text{gr. min.}}$	$C=0.000$	9.23 ± 0.36	13.43 ± 0.47	18.35 ± 1.50
	$C=0.030$	4.05 ± 0.40	6.08 ± 0.52	8.66 ± 1.67
	$C=0.050$	0.59 ± 0.47	1.19 ± 0.61	2.20 ± 1.94
E_C^* kcal./mol.	$C=0.000$	11.6 ± 0.3		
	$C=0.030$	12.9 ± 0.6 ~ 12.6 ± 0.6		
	$C=0.050$	22.2 ± 0.7 ~ 20.2 ± 0.7		

§4. 結　　論

第2表等の結果かの次の諸結論を得る.

(1) 此の反應の反應熱は著しく小さく，從つて他の場合に比し，反應熱の蓄積による部分的加熱をあまり心配しないで反應裝置を大きくすることが出來る.

(2) 反應速度が (9) に示す如く C_c-C に比例することは反應が擴散によつて律せられてゐるとき可能であるが，第2表の E_C^* の値は之を否定する. 若し擴散が律速的であつたならば，E_C^* は RT の程度又は精々 Q_p の程度にならなければならない. 然るに實測の E_C^* はそれのいずれよりも大きいからである.

この事は現在反應の起つてゐる觸媒面の場所に於ては反應自體が律速的であることを示してゐる.

(3) 活性化熱が HCN 分率 C と共に急激に增大することは §2. の考察に基づき觸媒面を占據する HCN 分子が增すためとすることができる. 卽ち活性化熱は同節により律速段階の原系を，臨界狀態を通過しつつある臨界系に持ち來たすに要するエネルギーである. 從つて若し HCN が臨界系の坐る場所 σ^* を塞いで居れば，活性化エネルギーの中には夫等を追い出すに要するエネルギーが含まれてゐる. そのエネルギーは臨界系の坐る場所を空けるに要するエネルギーの可能なすべての吸着狀態 (全く空いてゐる狀態をも含む) に就いての統計力學的平均値であり，從つて HCN 分率が增し，σ^* が HCN に占據されてゐる確率が增す程增さねばならぬからである.

終始熱心に實驗を手傳はれた石塚和彦君に深謝すると共に，費用の一部を補助せられた文部省試驗研究費に謝意を表す.