HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	青酸合成の研究(第七報)：中規模工業化試験
Author(s)	矢野, 武夫; 堀内, 壽郎
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 32-46
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22421
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P32-46.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

青酸合成の研究 (第七報)

中規模工業化試験*)

矢野武夫 堀内壽郎

Synthesis of Prussic Acid Part VII

The Pilot-Plant Test

Takeo YANO and Juro HORIUCHI

Abstract

The synthesis of the project was put to the pilot-plant test of the 50 folded scale of the laboratory one. On the basis of the fundamental studies on the synthetic reaction from CO and NH_3 in the presence of the Al_2O_3 supported H_2SO_4 catalyst promoted by ThO_2 the generated HCN being continuously separated from the product gas by H_2O absorption in the packed tower, concentrated by a still and fixed by NaOH.

The appropriate flow of the commercial plant and the dimensions of the equipments were thus determined with the conclusion that the process may be put to the latter.

緒 言

前報迄の實驗室規模の研究[1),2),3),4)]により CO と NH_3 からトリヤ添加硫酸觸媒を用ひて HCN を合成する反應の工業化に必要な基礎的數値を得た. 然し工業化のためには, 尙工業裝置 (Commercial Plant) の系統 (Flow), 規模 (Scale), 竝びに各機器 (Equipments) の構造, 寸法等を決定しておかなければならない.

そのために前諸報[1),2),3),4)]竝びに「吸收塔の理論」[5),6)]の諸結果に基づき, 從來の實驗室裝置の約 50 倍大の規模卽ち原料ガス流量 CO: 5 *l.*/min., NH_3: 0.5 *l.*/min. 程度の中規模工業化試驗裝置を造つて, 系統及びそれに屬する各機器の構造竝びに寸法等を決定するに必要な實驗を行つた.

以下先づ決定せられた系統に就いて略述し, 次に各部分工程の機器竝びに豫備實驗に就いて, 最後にそれ等を全系統を連續して行つた綜合實驗に就いて述べる.

---

*) 觸媒研究所報告第 48 號.

1) 木下, 矢野, 佐藤: 觸媒, 第五輯 (昭 24). 60
2) 矢野, 金井: 觸媒, 第七輯 (昭 26). 1
3) 堀內, 矢野, 金井: 觸媒, 第七輯 (昭 26). 8
4) 矢野: 觸媒, 第七輯 (昭 26). 21
5) 堀內, 矢野: 觸媒, 第三輯 (昭 23). 86
6) 矢野: 觸媒, 第五輯 (昭 24). 69

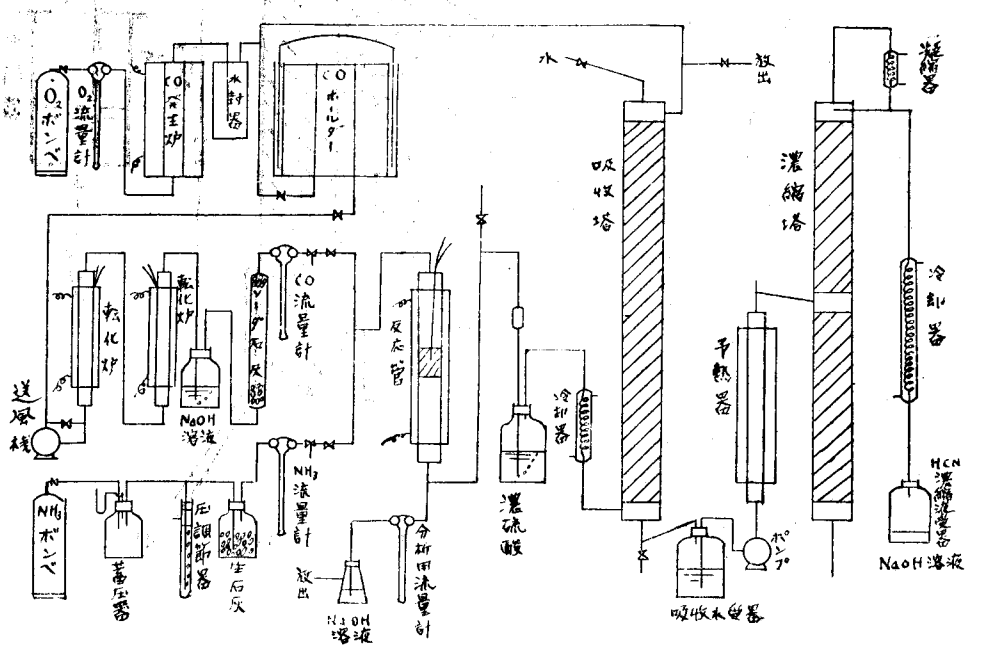
§1. 實驗裝置の系統

第1圖に示す實驗裝置の系統は大體 CO の製造精製，HCN の合成，竝びに HCN の分離，濃縮，固定なる3工程から成る．

CO の製造には木炭發生爐を用ひた．多量に要する工業裝置に蟻酸を硫酸で分解して造る實驗室實驗の方法は用ひられないからである．發生爐から得られたガスをガス溜に貯へ，此のガスを回轉送風機で木炭を詰めて 1050°C. に熱した爐(轉化爐)に通して，其の中の O_2 及び CO_2 を CO に變へ，殘つた CO_2 を NaOH 溶液及びソーダ石灰に吸收させて原料とした．實驗に當つてはこのガスを CO-流量計及び流量調節用活栓を通した後，NH_3 と混合して反應管に送つた．CO の流量は流量調節用活栓竝びに回轉送風機の入口及び出口を連結した近路 (by-path) 中に入れた活栓の開閉により調節した．

NH_3 は實驗室實驗に於けると同樣にボンベから採り，これを蓄壓器 (容量 20 立のマノメーターの附いた空瓶)，及び生石灰を容れた瓶を通した後，NH_3 流量計及び流量調節用活栓を經て CO と混合した．蓄壓器と生石灰の瓶との間から出た側管を一定の深さだけ流動パラフィン中に入れ，細くしたその尖端から絶へず氣泡を出させるようにした壓調節器によつて流量計を通る前の NH_3 をその深さによつて規定される任意の恒壓に保ち，流量調節用活栓によりその流量を調節した．

CO 流量計及び NH_3 流量計を經て合流して出來た，已知混合比の $CO + NH_3$ を反應管に送つて HCN を生成させ，冷却器から濃硫酸中を通し，未反應の NH_3 を吸收分離し，Berl の



第 1 圖　中規模工業化試驗裝置系統圖

鞍型充塡物を塡めた吸收塔に送つた.

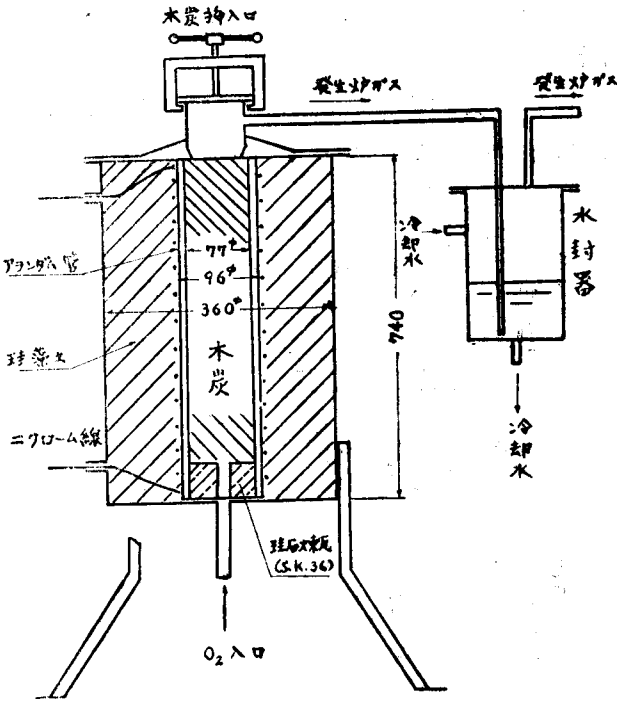
その反應ガスを吸收塔で水と向流させ，その中の HCN を水に吸收させた. HCN を吸收した水を吸收塔の底部から受器に送り，そこから更にギヤーポンプで引出し，豫熱器を經て濃縮塔の中央部に送つた.

濃縮塔は充塡塔式精溜塔であつて，その頂部から濃縮せられた HCN を含む水蒸氣を，底部から HCN を殆ど含まない回收水を流出させた. 前者を凝縮して，其の一部を塔頂に還流し，殘りを更に冷却して NaOH 溶液中に送り込んでその中の HCN を NaCN として固定し，後者をそのまま放出するか，或ひは冷却して吸收塔に還流した.

このやうな水吸收の操作を用ひたのは，若し實驗室實驗のやうに反應ガスを直接 NaOH 溶液に吸收させると，HCN と等モルに副生する CO_2*) のため，得られた NaCN の純度が低くなるばかりでなく，NaOH が浪費される. 然るに HCN の水に對する溶解度は CO, CO_2, 及び H_2 のに較べて甚だ大きいから[7]，同程度に溶解度の大きい NH_3 を豫め除いて置けば，水吸收により HCN は反應ガスから殆ど完全に分離されるからである.

§2. 一酸化炭素の發生及び精製

CO の發生爐は第 2 圖に示す如く內徑 7.7 cm.ϕ，外徑 9.6 cm.ϕ，長さ 74 cm. のアランダム管であつて，これにニクローム線を卷いて氣密にした共軸の鐵製圓壔中に收め，それ等の空間に珪藻土を詰めてアランダム管の內部を任意の溫度に調節し得るやうにしたものである. 發生爐は底部に O_2 の入口，頂部に發生ガスの出口及び木炭挿入口を具へ，ガスの出口は發生ガスの洗滌・冷却を兼ねて行ふ水封器に連なる.



第 2 圖　CO 發 生 爐

この發生爐に 3 メッシュ(mesh) 程度の木炭約 800 gr. を入れ，約 600°C. 程度に豫熱してから酸素ボ

*) 靑酸合成反應は次の化學方程式に從つて起る.
$2CO + NH_3 = HCN + CO_2 + H_2$　〔文獻 2) 參照〕

7) G. Bredig. u. M. Shirado, "Landolt" Tabellen II Erg. s. 1340.

ンベの O_2 を流速約 2.5 l./min., 壓力約 10 cm. 水柱で送り込み, 溫度約 800～900°C.*) で CO を發生させ, 水封器を通つて洗滌, 冷却されたものをガス溜に充填した.

此のガスの組成は實驗毎に多少異つて居たが, 平均組成を示せば次の如くである.

第1表 發生爐ガスの組成 (百分率)

成 分	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
容 積 (%)	10～12	2～3	58～64	15～18	5～6	5～8

次に此のガスを回轉送風機で7メツシユ程度の木炭を充填し, 電氣爐で約 1050°C.**) に加熱した2本の內徑 4 cm.ϕ, 長さ 1 m. のアランダム管の轉化爐竝びに NaOH 溶液, ソーダ石灰管に通し, 前述の如く O_2 及び CO_2 を除いて原料ガスとした. このガスの平均組成を第2表に示す.

第2表 原料ガス組成 (百分率)

成 分	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
容 積 (%)	0.5 ± 0.2	0.2 ± 0.2	64 ± 3	20 ± 2	7 ± 0.5	8 ± 3

表に見る如く, 此のガス中の CO 含率は僅か 64% であつて, 而も HCN 收率を低下させる***) 不純物 CO_2, O_2 及び H_2 を夫々 0.5, 0.2 及び 20% も含んでゐる.

§3. 反 應 器

前報迄の實驗室實驗の結果によれば, 青酸合成反應は 600～700°C. の廣い最適反應溫度範圍を有し, その反應熱は -4.56 ± 0.31 kcal./mol. であつて, HCN 收率は反應ガスの線速度には無關係に S.V. のみによつて定まる****).

この事により工業裝置の觸媒充填層を最適反應溫度に保つために特別の工夫を要しない事になる.

依つて此の實驗に於ては實驗室實驗のをそのまま擴大した內徑 7 cm.ϕ 又は 4 cm.ϕ, 長さいずれも 1 m. の2本の石英反應管のいずれかを電氣爐に入れて用ひた. 反應進行中の觸媒層の溫度は ±10°C. の範圍內で均一に保たれた.

§4. アムモニアの除去

反應ガスから HCN を水吸收によつて分離採取するためには同程度に溶解度の大きい NH_3 を先づ除去しておかねばならない. HCN がなるべく失はれずに NH_3 が完全に除去せられるや

*) 發生爐の溫度はこれに通ずる加熱電流を, 豫め酸素を通さない時に底部の酸素入口から木炭中に挿入した溫度計の讀みに對して檢度しておき, ガス發生中の加熱電流を測つて推定した.

**) 轉化爐の溫度はアランダム管の外壁の溫度を示す.

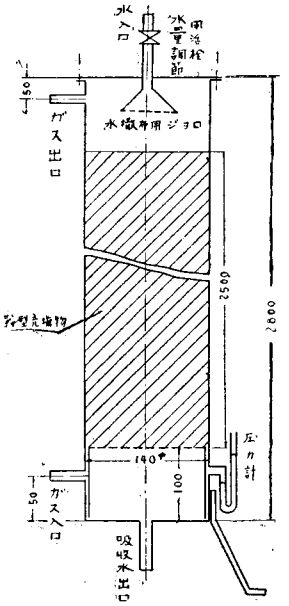
***) 文獻 (4) 參照.

****) 文獻 (3) 參照.

うな最適條件を見出すため，反應管を出て來た反應ガスを 110 c.c./min. の速度で，10%，60%，又は 98% H_2SO_4 を容れた吸收瓶に導き，この瓶に入る前及び後の試料を採つて，その中の NH_3 及び HCN の濃度を定める實驗室實驗を行つた．卽ち反應ガスをこの H_2SO_4 吸收瓶に通し，又は通さないで分析する實驗を交互に行ひ，その結果を比較したのである．分析は反應ガスを上記 H_2SO_4 吸收瓶と直列に置かれた NaOH 吸收瓶及び別の H_2SO_4 吸收瓶に順次通し，兩方に吸收された HCN 及び NH_3 を夫々定量する方法で行つた．

その結果によれば，NH_3 は何れの場合にも定量的に吸收されるが，HCN は 10% H_2SO_4 によつて殆どすべて，60% 及び 98% H_2SO_4 によつては 5% 及び 2% が夫々吸收される．

この結果により工業裝置に於ける NH_3 除去には 98% H_2SO_4 を用ふることにした．



第 3 圖　吸 收 塔

§5. 靑酸の吸收

HCN を水に吸收させて分離採取する吸收塔は第 3 圖に示す如く內徑 14 cm.ϕ，高さ 280 cm.，幅 1 cm. の Berl の鞍型充填物を不規則に充填した充填塔であつて，充填層の高さは 250 cm.，乾燥時空間率は約 33% である．塔はその頂部に水の入口，水量調節用活栓，水撒布用ジョロ，及びガス出口を，底部にガス入口，HCN 吸收水出口，及び壓力計を具へる．

この吸收塔の豫備實驗竝びに綜合實驗に於ける運轉は次の考察に基いて行つた．

單位時間に流下する吸收水の容積 V_l が餘り小さすぎれば，吸收水は各斷面に於ける充填物の一部のみを濡らして流下し，充填物の與へる氣液兩相の接觸面積が小さくなる．又 V_l が餘り大きくなれば溢汪現象が起る．V_l が適當の大きさで吸收水が充填物を一樣に濡らして流下するときには，吸收率 ϕ は前報「吸收塔の理論」[5),6)] により次の如く與へられる．

$$\phi = \frac{C_{g,0} - C_{g,H}}{C_{g,0} - \dfrac{C_{l,H}}{\gamma}} = \frac{V_l\,(C_{l,0} - C_{l,H})}{V_g\left(C_{g,0} - \dfrac{C_{l,H}}{\gamma}\right)} = \frac{1 - \exp.\left[(1-\kappa)\dfrac{K_g H}{V_g}\right]}{\kappa - \exp.\left[(1-\kappa)\dfrac{K_g H}{V_g}\right]} \quad (1)$$ *)

上式の $C_{g,H}$ 卽ち充填層の下から入つて上へ出て行く反應ガス中の充填層の最上端に於ける溶質濃度はそこから入つて來る吸收水の溶質濃度 $C_{l,H}$ と平衡にあるときの値，$\dfrac{C_{l,H}}{\gamma}$ より小さくなり得ない．但し γ は Ostwald 溶解度

$$\gamma = C_l / C_g \quad (2)$$

*) この表式は單位時間に通過する反應ガスの容積 V_g が吸收塔の各水平斷面に就いて同じであるときに成立つ．吸收が起ればこの事は成立たない．この場合には反應ガスの HCN 分率が數% に過ぎないから近似的に成立つとしてよい．

である．従つて充塡層の下から入つて來る反應ガスの溶質濃度 $C_{g,0}$ と $\frac{C_{l,H}}{\gamma}$ との差は，起り得る反應ガスの溶質濃度減少の最大値である．即ち ϕ は (1) の第2邊により反應ガスに實際起る濃度變化 $C_{g,0}-C_{g,H}$ とこの最大値との比として定義せられる．第2邊の分母，分子に單位時間に通過する反應ガスの容積 V_g を掛ければ，分子は反應ガスが單位時間に失ふ溶質の量，從つて吸收水が受取る溶質の量 $V_l(C_{l,0}-C_{l,H})$ を與へる．ここに $C_{l,0}$ は充塡層の下端から出て行くときの吸收水の溶質濃度である．從つて (1) の第3邊が得られる．「吸收塔の理論」はかく定義せられる ϕ を第4邊によつて表はす*)．ここに κ は當量流量比

$$\kappa=\frac{V_g}{\gamma V_l} \tag{3}$$

を，K は吸收塔の總括物質移動係數即ち氣液兩相の單位の接觸面積當りの吸收速度と，兩相に於ける溶質の逃散能の差 $C_g-\frac{C_l}{\gamma}$ との間の比例恒數である．s は單位距離の2枚の水平斷面の間にある充塡物が與へる氣液兩相の接觸面積を，H は充塡層の高さを表はす．從つて sH は充塡層の全接觸面積である．

ϕ を表はす (1) の第4邊から數學的に次の結論が得られる**)．

i) κ 一定なるとき，ϕ は sH と共に增すが，$0<\kappa\leqq 1$ なるとき ϕ の上限は 1，$\kappa>1$ なるとき $\frac{1}{\kappa}$ である．

ii) sH 一定なるとき，ϕ は κ の減少と共に增大する．

i) により $\kappa>1$ ならば ϕ は常に1よりも小さい．即ち反應ガス中の折角出來た HCN が吸收されないで素通りする．さうならないためには $\kappa\leqq 1$ でなければならないが，κ が1より小さい程 (3) により一定 V_g に對する V_l が大きくなり，從つて $C_{l,0}$ が小さくなつて後の濃縮に於ける熱經濟が不利になる．從つて κ は1の附近に止めておかねばならない．

さうすれば ϕ の値は (1) により sH と K とに懸る．即ち所要の ϕ を得るに必要な sH の大きさは K の値によつて定まる．從つて K の値は所要吸收塔を設計するために重要な工學的數値である．

以上の考察によれば吸收工程を合理的に扱ふには (1) が成立つやうな V_l の値と共の領域に於ける K の値とを知らなくてはならない．

然し K の決定には立入つた實驗を要するので，これを別報に讓り，ここでは單に上述の吸收塔に就き，綜合實驗の狀況から與へられる V_g の大きさ 5～9 *l.*/min.***) に對して ϕ が實驗誤差範圍內で1になる樣な V_l の最小値，從つて κ の最大値を次の豫備實驗によつてきめておくことにした．

實驗裝置を第4圖に示す．容量約 5 *l.* の試藥瓶に容れた濃度 1～2 mol./*l.* の HCN水溶液

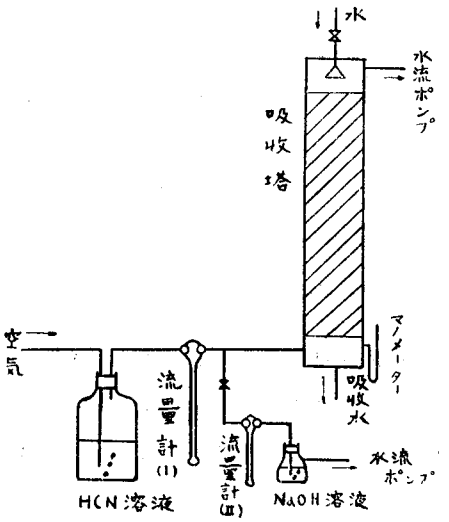
---

*) 「吸收塔の理論」〔堀內，矢野；觸媒，第三輯，(昭 23), 86〕の (11) 式の K は κ (カツパ) の誤植である．

**) 文獻 5), 6) 參照．

***) 綜合實驗に於て反應管に詰める觸媒量 250 乃至 450 gr. 竝びに最適條件に於ける $SV.=20$ c.c./min./gr. (觸媒) から本文中の V_g の値を得る．

約 3 l. に一定速度で空氣を通じ，HCN 含有空氣を流量計を經て吸收塔の下部に入れ，同時にその上部から一定流速で水を降らし，下部から出て來る吸收水を時々容量 200 c.c. の目盛付圓筒に受け，一定時間に流出したそれの容積を測つて V_l を定めると共に，その HCN 濃度 $C_{l,0}$ を測定した．HCN 含有空氣の流量 V_g は上記流量計 (I) で測り，$C_{g,0}$ はそれと吸收塔との間にある枝管から時々 HCN 含有空氣の一部 (約1/20 程度) をもう一つの流量計 (II) を經て，NaOH 溶液に導き，固定定量せられた HCN の量を流量計 (I) で測られた通過 HCN 含有空氣の全量に割付けて算出した．この實驗の全時間は 2～2.5時間であつて，吸收水又は HCN 含有空氣は 1 回夫々 1 分又は 5 分間に亙つて採取した．



第 4 圖　水吸收豫備實驗裝置

實驗結果を第 3 表に示す．

同表第 II 行の時刻は HCN 含有空氣又は數回に亙る吸收水の採取時間の眞中を，第 V 行は吸收水を採取した目盛付圓筒を入れた溫度計の讀みを，第 VIII 行は，V_g (第 III 行)，V_l (第 VI 行) 及び $\gamma = 300$*) として算出せられた κ の値を示す．

第 IV 行 $C_{g,0}$ 及び第 VII 行 $C_{l,0}$ の對數を第 II 行「時間」に對して圖示すれば豫期せられるやうに實驗誤差範圍內でよい直線關係が得られる．この關係により同一時刻の $C_{l,0}$ 及び $C_{g,0}$ を求め (3) によつて算出したのが第 IX 行の ϕ である．但し ϕ はこの實驗の特殊條件 $C_{l,II} = 0$ によつて次のやうに表はされる．

$$\phi = \frac{V_l C_{l,II}}{V_g C_{g,0}} \qquad (4)$$

ϕ は V_g 及び V_l の實驗誤差のみから豫期せられるそれの誤差範圍**) で 100% に一致してゐる．

前述の考察に基づき，この事から $V_l \geqq 60$ c.c./min.，$\kappa < 0.36$ では ϕ は實驗誤差範圍內で 1 になる事，卽ち溶質は HCN 含有空氣から實際的にすべて吸收水に移る事が結論される．

$\kappa = 0.36$ とすれば V_l の値は綜合實驗に豫想される上記の V_g の値 5～9 l/min. 及び $\gamma = 300$ から (2) によつて 50～80 c.c./min. となる．

---

*) 文獻 7) 參照．

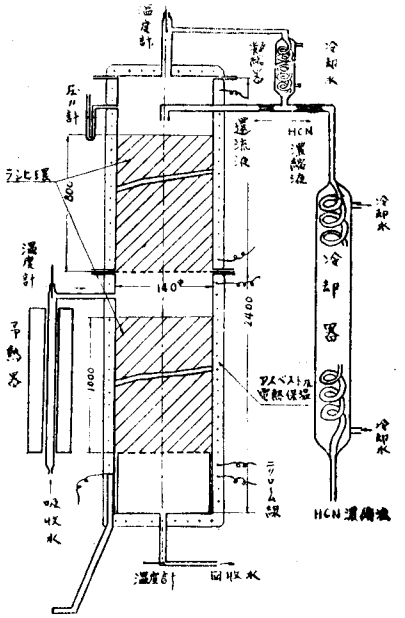
**) 誤差論によれば ϕ の相對誤差は (2) の右邊にある各量の相對誤差の平方の總和の平方根である．從つて第 3 表に示された V_g 及び V_l の値と夫等の平均誤差から得られる相對誤差の平方の和の平方根は ϕ の相對誤差の下限である．その下限の範圍內で ϕ は旣に 100% に一致するから本當の誤差範圍內では勿論一致して居なければならない．

第3表　吸收塔の豫備實驗

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
		HCN 含有空氣		吸　收　水				
實驗列	時　間 min.	流量 (V_g) l./min.	HCN 濃度 ($C_{g,0}$) mmol./l.	溫　度 °C.	流量 (V_l) c.c./min.	HCN 濃度 ($C_{l,0}$) mmol./l.	κ $\left(=\frac{V_g}{\gamma V_l}\right)$	ϕ $\left(=\frac{V_l C_{l,0}}{V_0 C_{g,0}}\right)$
1	5	6.9 ± 0.1	1.19	11	65 ± 2		0.36	0.98
	17					87.7		
	33		0.57					
	48					40.0		
	60		0.29					
	68					22.9		
	90					14.4		
	103		0.093					
	118					7.5		
	122		0.055					
2	5	7.0 ± 0.1	1.86	11	100 ± 2		0.23	0.995
	15					126		
	20		1.78					
	35					120		
	50		1.63					
	70					106		
	85		1.45					
	110					96		
	120		1.33					
3	10	4.3 ± 0.1	1.27	11	60 ± 2		0.24	0.96
	30					84.2		
	50		1.15					
	80					72.5		
	90		1.04					
	120					65.0		
	150		0.88					

§6. 青酸の濃縮

吸收塔から得られた吸收水を濃縮するために用ひた濃縮塔は第5圖に示す如く內徑14cm.ϕ, 高さ 240 cm. の充塡塔式精溜塔であつて, 直徑 1.2 cm. のラシヒ環 (Rasig Ring) を不規則に詰めた上下二つの充塡層 (その層高は夫々 80cm. 及び 100cm. 乾燥時空間率は共に約 65%) を有し, 吸收水は豫熱器を經て夫等の間に入り來り, 回收水卽ち下部充塡層を下降して HCN を失つた水は底部の出口から排出せられ, 上部充塡層を經て濃縮せられた HCN を含む水蒸氣は凝縮器により 100°C. 附近の溫度で一旦全縮せられ, 其の 3/4 が精溜塔の上部に還流せられ, 1/4 が冷却器を經て HCN 濃縮液として採出されるやうにしてある. 精溜塔に還流する液量と採取されるものとの比, 卽ち還流比を上記のやうな値 3:1 にするため, 圖に示すやうに凝縮器の下部



第 5 圖　HCN 濃裝繕置

に水平に分岐した二つの毛管を用ひ，それ等を所要還流比が得られるやうに檢度して置いた．又上記凝縮器の冷却水は其の流入量を濃縮塔の頂部の溫度計の讀みが 100°C. 附近を餘り下らないやうに調節した．

豫熱器，上下充塡層竝びに底部は別々の電氣爐で保溫せられ各部分の溫度を夫々獨立に調節し得るやうにした．

この裝置を用ひ吸收水の流量 V_1 を前節に定めた範圍にして行つた豫備實驗の結果を第 4 表に示す．

「吸收水」は特に造つた HCN 水溶液をギヤーポンプで豫熱器を經て濃縮塔に送り込んだ．「各部の溫度」は第 4 圖に示す如く各部に挿入せられた溫度計によつて測られた溫度である．「HCN 濃縮液」竝びに「回收水」の濃度及び流速は §5. に述べた吸收水のと同樣の方法で測定した値である．「濃縮率」は HCN 濃縮液の「濃度」と吸收水の濃度との比である．

第 4 表に示す如く濃縮率は 8 であつて，回收水には實驗誤差範圍内で HCN が含まれて居ない．

綜合實驗はこの豫備實驗と同じ方式で行ふ事にした．

第 4 表　靑酸濃縮の豫備實驗

吸收水	濃度 *m*mol./*l*.	45
	流量 c.c./min.	67
各部の溫度 °C.	塔　頂	96
	入　口	98
	塔　底	99
還　流　比		3
HCN 濃縮液	濃度 *m*mol./*l*.	360
	流量 c.c./min.	8
回收水	濃度 *m*mol./*l*.	0.0
濃　縮　率		8.0

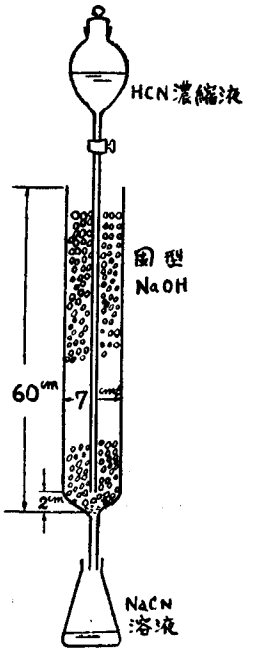
§7. 靑酸の固定

濃縮裝置から得られる HCN 濃縮液を固型 NaOH 粒の層に流し込んで下部から NaCN 溶液を流下させ，崩れ落ちる NaOH 粒層を上から補給することによつて HCN を連續的に固定する目的を以て，その豫備實驗を第 6 圖の裝置によつて行つた．卽ち豫め造つた色々な濃度の HCN 水溶液を圖の如く容量 200 c.c. の分液漏斗から一定速度で NaOH 粒層の下端から約 2 cm. 程度上のところに滴下し，流れ落ちる溶液を三角フラスコに受けて，其の中の NaCN 竝びに遊離 NaOH の濃度を定めた．圓筒狀漏斗は圖の如く徑約 7 cm.ϕ，長さ 60 cm. の硝子圓筒の下端に共軸に內徑約 0.7 cm. 長さ 12 cm. の硝子管を接合したものである．下部の硝子管の上端には硝子綿を置き，溶液と一緒に NaOH 粒が流れ落ちるのを防いだ．

實驗結果を第 5 表に示す．表中第 III 行「滴下速度」は分液漏斗の活栓を固定して HCN

第5表　青酸連續固定の實驗

I	II	III	IV	V
實驗番號	HCN 溶液		NaCH 水溶液	
	濃　度 mol./l.	滴下速度 c.c./min.	NaCH 濃度 mol./l.	NaOH 濃度 mol./l.
1	1.05	4.7	0.87	2.0
2	3.2	3.8	2.4	2.3
3	5.4	4.1	4.8	1.8
4	液体 HCN	2.3	95%	5%



第 6 圖　HCN固定裝置

水溶液を流下させ，一定容積の溶液が流れ落ちるに要する時間を測つて定めたものである．第 IV 及び V 行は流れ落ちた溶液を實驗番號毎に全部一つに集めて，その中の HCN 及び遊離鹽基の濃度を夫々 Liebig 法及び酸滴定によつて定量した値を示す．

實驗番號 (4) の液體青酸は 50°C に保つた 98% H_2SO_4 の上に NaCN の飽和溶液を滴下し，發生した HCN を水で冷した後，液體空氣で冷した受器に凝結させたものである．これを常溫で融解させて他の場合と同樣に實驗した．この場合には圓筒の下部に不透明な泥狀物を生じて流下しなかつた．實驗が終つてから其の泥狀物を採出して分析決定した NaCN 及び NaOH の百分率を第 IV，V 行の下を示す．

第 5 表の實驗結果によれば，HCN 水溶液の濃度が增すにつれて NaCN の割合が殘つた NaOH のに較べて多くなつてゐる．この結果から 5～10 mol./l. 程度の HCN 水溶液を滴下させれば，略中性の NaCN 溶液が得らるべき事を外挿によつて推測し得る．

一方若し前諸報の實驗室實驗のと同じ HCN 收率*) が得られるとすれば，吸收塔に入る反應ガス中の HCN 濃度 $C_{g,0}$ は $m = 10$ 及び 20 に於て夫々 2.3 及び 1.6 $m$mol./l. となる．然るに (3) 及び (4) により次の關係がある．

$$C_{l,0} = \phi \gamma \kappa C_{g,0} \qquad (5)$$

$\kappa = 1$ に於て $\phi = 1$ になる樣に吸收塔が設計されたとし，§5. に於けると同樣に $\gamma = 300$ とすれば，吸收水中の HCN 濃度 $C_{l,0}$ は上の $C_{g,0}$ 値により $m = 10$ 又は 20 に於て夫々 0.7 又は 0.5 mol./l. となる．前節により濃縮塔によつて 8 倍に濃縮されるとすれば，HCN 濃縮液の濃度は夫々の場合 6 又は 4 mol./l. となり，少くとも前の場合にはこの豫備實驗の結果から要求せられる濃度が得られることになる．濃度がそれより少し低くても，得られた鹽基性の NaCN 溶液

*) 前諸報實驗室實驗の結果によれば，最適條件に於て HCN 收率は m=10 又は 20 に於て夫々 0.6 及び 0.8 である．從つて反應ガス中の HCN 分率は高々 0.6/11 又は 0.8/21 である．但し分母は m+1 である．從つて $C_{g,0}$ は常壓及び吸收塔の溫度 (11°C) に於ける氣相中の全濃度 $1000/22.4 \times \frac{284}{273} = 43$ $m$mol./l. と之等分率との積は夫々 2.3 又は 1.6 $m$mol./l. となる．

に副路から直接 HCN 溶液を適當に注加して丁度中性になる様にすればよい.

然し上の計算の基礎となつてゐる HCN 收率は純 CO を原料ガスに用ひた時の値であつて, 前報[4] の如く HCN 收率は第2表に示す不純物 CO_2, H_2, 及び O_2 によつて著しく減ずる. 又吸收塔の $\kappa=1$, $\phi=1$ なる條件は理想的な場合のものであつて §5. に述べたやうにどの程度まで實際に之に近付き得るかは未だ調べられてゐない. その上濃度の高い HCN 溶液の連續處理に對する危險防止の設備を充分することが出來なかつたので, この工程を綜合實驗から省き, 濃縮塔からの HCN 濃縮液の濃度を特に大きくする事を目標としないで綜合實驗を行ふことにした.

§8. 綜 合 實 驗

前諸節に述べた各工程の豫備實驗の結果に基づき, 夫等を第1圖の系統に連結して行つた綜合實驗の結果を第6表に示す. 但し §6 の濃縮塔から得られる回收水は, 之を吸收塔に再循環しないで, その代りに新しい水道水を用ひ, 前節の HCN 固定の工程はそこに述べたやうに系統に入れないで, HCN 濃縮液を第1圖に示す如く, 直ちに NaOH 溶液中に注入して HCN を固定した.

表の「實驗番號」は混合比, 及び *S.V.* を途中で色々に變へながら行つた各連續運轉を示す. 反應管は §3 に述べた2通りの寸法のもの, A 及び B を, 觸媒は前諸報と同樣の方法で造り, 純粹な CO と NH_3 とを原料とした實驗室實驗で 650°C., $m=10$, $S.V.=10$ に於て HCN 收率61% になる事を確かめたトリヤ添加硫酸觸媒 A, B 及び C を用ひた. 即ち實驗1乃至3は同じ觸媒 A を, 4乃至6は B を, 7乃至10は C を用ひて行はれたものである.

表の上部には各反應管の寸法, 竝びに各觸媒の重量を示し, 又其處に示すやうに全實驗を通じ觸媒層の溫度は 650 ± 10°C., 濃縮塔の還流比は3である. 「實驗時刻」の欄には各連續運轉開始 (始) 及び終了 (終) の時刻を示し, 其の間に記した時刻は連續運轉の進行中分析のために反應ガス, 吸收塔の吸收水, 及び濃縮塔の回收水を採取した時刻である. 分析試料は先づ吸收水及び回收水を數回, 各回1分間に亙つて, 次に反應ガスを10分間に亙つて夫々採取し, 反應ガス採取開始時刻を試料採取時刻とした.

「原料ガス」の「CO 流量」及び「NH_3 流量」は第1圖の CO 流量計及び NH_3 流量計の讀みを, 「全流量」は兩者の和を, 「*S.V.*」は夫等の和を觸媒の瓦數に割付けた値を, 「混合比」は夫等の比を, 「測定溫度」は流量計附近の溫度を夫々示す.

「反應ガス」の「HCN 濃度」 $C_{g,0}$ は反應ガスを上述の時刻より 10 分間第1圖に示す如く分析用流量計を通し, 其の中の HCN を NaOH 溶液に吸收させ, NaOH 溶液中に捕獲された HCN を Liebig 法に從つて定量し, 其のモル數を流量計と通過時間で定まる反應ガスの室溫に於ける容積に割付けた値を示す. 「HCN 收率」は反應管に入つた NH_3 が HCN に轉化した割合であつて, $C_{g,0}$, V_0, 及び「NH_3 流量」から次式によつて算出される値である.

$$n = C_{g,0} \cdot V_g / [\mathrm{NH_3}\text{流量}]$$

吸收塔に於ける「吸收水」の「溫度」,「流量」, V_l 及び「HCN 濃度」$C_{l,0}$ は上述の時刻に吸收塔の下方の活栓から目盛付圓筒に採出された吸收水に入れた溫度計の讀み，目盛で測られた其の容積を採取時間に割付けた値及び分析された其の採取試料の HCN 濃度を夫々示す.「當量流量比」及び「吸收率」は上述の如く定められた $C_{g,0}$, V_g, $C_{l,0}$, V_l の値竝びに $\gamma = 300$ から夫々 (3) 及び (4) によつて算出された値を示す*).

濃縮塔の「溫度」は圖に示す各所に挿入された溫度計の讀みを，回收水の「濃度」は上述時刻に採出された回收水の HCN 濃度を，HCN 濃縮液の「全量」は各連續運轉毎に HCN 濃縮液をまとめて一つの NaOH 溶液中に注加し，その增量として測られたその全容積を，「濃度」は注加して得られた溶液を分析定量した HCN の全モル數を HCN 濃縮液の全量に割付けた値を，「濃縮率」は濃縮液の HCN 濃度と吸收水の HCN 濃度の平均値との比を夫々表はす.

實驗番號 (1) 乃至 (6) の連續運轉では濃縮塔の準備が整はなかつたため，(10) のはそれの加熱線が切れたため，いずれもこれを系統に加へないで實驗した.

以上の結果によれば吸收塔に就いては當量流量比 κ は 0.4 以下であつて，この事と §5 の理論とから豫期されるやうに吸收率は殆ど 1 である. 又濃縮塔の濃縮率が 7 乃至 8 なる事は豫備實驗に於けると同じである.

然し HCN 收率は前諸報の蟻酸を硫酸で分解して得られた純 CO を原料ガスとする實驗室實驗のより大分低い.

然るに前報**) の實驗室實驗の結果によれば，H_2 又は O_2 が夫々單獨に CO 中に混在するとき HCN-收率はその分率の直線函數として低下し，且 2 種以上の不純物があるときの低下は夫々の分率と同じ分率で單獨に混在するときの低下の和になる. この結果により第 2 表に示す不純物 O_2 及び H_2 の各分率に對する HCN 收率の低下を反應溫度 650°C., $S.V.=10$, $m=10$ 及び 20 に就いて計算すれば夫々 32 及び 30% となり，これを其の狀況に於ける實驗室實驗の HCN 收率 61 及び 80%***) から差引けば夫々 29 及び 50% となり，同じ狀況に於けるこの實驗の HCN 收率の平均値 30 及び 48% とよく一致する.

卽ち綜合實驗の結果は實驗室實驗のから定量的に導かれるものであつて，既に反應熱の大きさ，其の他から §3 に豫期された如く裝置の規模を 50 倍にしても實驗室實驗から豫期されない結果は現はれなかつた.

---

*) $C_{g,0}$ の値は吸收塔に入る反應ガス中の HCN 濃度でなく，濃硫酸を通過する前のであるから ϕ の算出には §4 に述べた濃硫酸通過による HCN の損失を考慮した.

**) 文獻 4) 參照.

***) 文獻 2) 參照.

第5表　青酸合成の綜合實驗

反　應　管：　A：40φ × 1000 lg mm.　B：70φ × 1000 lg mm.

觸　　媒：　A：245 gr.　B：280 gr.　C：450 gr.

觸媒層溫度：　650 ± 10°C.

實驗番號	反應管	觸媒	實驗時刻	原料ガス CO流量 l./min.	NH3流量 l./min.	全流量 l./min.	S.V. c.c./min.gr.	混合比 m	測定溫度 °C.	反應ガス HCN濃度 C_g mmol./l.	HCN收率 n%	吸收塔 吸收水 溫度 °C.	流量 V_l min./c.c.	HCN濃度 C mmol./l	當量流量比 $\kappa=\frac{rV_l}{V_g}$	吸收率 $\phi=\frac{C_{l,0}V_l}{C_{g,0}V_g}$	濃縮塔 溫度 °C. 入口	塔頂	塔底	回收水 HCN濃縮液 濃度 mmol./l.	全量 l.	濃度 mmol./l.	濃縮率
1	A	A	9.00(始)																				
			9.40	6.8	0.34	7.1	29	20	18	0.62	31	11	63	63	2.7	95							
			10.40	7.2	0.46	7.7	31	15	18	0.60	24												
			12.00(終)																				
2	A	A	9.00(始)																				
			10.50	3.0	0.29	3.3	13	10	20	0.79	22	11	60	41	5.5	97							
			12.05	2.8	0.22	3.0	12	13	20	0.73	25	11	55	38	5.5	94							
			14.00	6.5	0.32	6.8	28	20	21	0.63	32	11	130	38	5.7	101							
			15.00	7.9	0.65	8.6	31	12	21	0.69	23	11	75	78	2.6	99							
			16.00(終)																				
3	A	A	9.00(始)																				
			10.05	7.9	0.54	8.4	34	15	20	0.61	23	11	150	34	5.3	101							
			10.50	7.9	0.54	8.4	34	15	20	0.77	32	11	150	42	5.3	100							
			11.40	5.6	0.28	5.9	24	20	20	0.75	38	11	150	29	7.6	102							
			12.40	5.6	0.28	5.9	24	20	20	0.76	39	11	140	32	7.1	102							
			14.10	3.1	0.26	3.4	14	12	20	0.79	25	11	150	18	13.2	102							
			15.00	3.1	0.26	3.4	14	12	21	0.83	26	11	150	19	13.2	102							
			15.30(終)																				
4	A	B	9.00(始)																				
			10.05	2.0	0.16	2.2	8	13	19	1.23	41	11	100	27	13.6	101							
			11.30	4.0	0.22	4.2	15	19	19	0.81	38	11	130	26	9.3	101							
			12.40	4.0	0.22	4.2	15	19	19	0.93	44	11	107	35	7.6	101							
			13.20	4.0	0.22	4.2	15	19	20	0.93	44	11	105	36	7.5	100							
			14.15	6.1	0.39	6.5	23	16	20	1.00	40	11	120	54	5.5	100							
			14.55	6.1	0.39	6.5	23	16	20	0.93	37	11	120	50	5.5	101							
			15.40	6.1	0.39	6.5	23	16	20	0.96	38	11	120	51	5.5	101							
			16.30	7.6	0.47	8.1	29	16	20	0.93	38	11	103	67	4.0	100							
			17.00(終)																				

5	A	B	10.00(始)																				
			11.20	6.1	0.62	6.7	24	10	19	1.12	29	10.5	80	93	3.6	101							
			12.00	6.1	0.62	6.7	24	10	19	1.21	32	10.5	85	94	3.8	100							
			12.40	6.1	0.62	6.7	24	10	19	1.25	33	10.5	75	110	3.4	100							
			13.30	7.6	0.76	8.4	30	10	19	0.88	24	10.5	95	77	3.4	100							
			14.35	7.6	0.76	8.4	30	10	19	0.79	21	10.5	90	71	3.2	99							
			15.40	7.6	0.76	8.4	30	10	19	0.95	25	10.5	100	80	3.6	101							
			16.00(終)																				
6	A	B	10.00(始)																				
			12.15	7.6	0.76	8.4	30	10	21	1.18	31												
			13.15	7.6	0.76	8.4	30	10	21	1.16	30												
			14.10	7.6	0.38	8.0	28	20	21	0.99	51												
			14.55	7.6	0.38	8.0	28	20	21	0.99	51	10.5	83	96	3.0	101							
			15.45	3.9	0.22	4.1	15	18	21	0.90	41	10.5	83	43	6.1	101							
			16.20	3.9	0.22	4.1	15	18	21	0.78	36	10.5	80	37	5.9	101							
			17.30	6.1	0.30	6.4	23	20	20	0.91	46	10.5	78	72	3.7	101							
			18.10	6.1	0.30	6.4	23	20	20	0.81	41	10.5	80	65	3.8	101							
			18.30(終)																				
7	B	C	9.40(始)																				
			10.30	4.5	0.45	5.0	11	10	18	1.14	31	10	80	70	4.9	101	98	96	99	0.08			
			11.25	4.5	0.45	5.0	11	10	18	1.14	31	10	82	66	5.0	99	98	96	99	0.12	2.98	530	7.2
			13.45	4.5	0.45	5.0	11	10	18	1.02	28	10	80	62	4.9	101	97	96	99	0.15			
			14.45	4.5	0.45	5.0	11	10	18	1.22	33	10	80	75	4.9	101	98	96	99	0.12			
			15.05(終)																				
8	B	C	10.00(始)																				
			11.50	4.5	0.45	5.0	11	10	18	1.04	28	10	85	60	5.2	101	98	96	99	0.10			
			13.20	4.5	0.45	5.0	11	10	18	0.99	27	10	82	60	5.0	100	98	96	99	0.10	3.02	480	8.0
			14.20	4.5	0.45	5.0	11	10	18	0.91	25	10	85	51	5.2	100	98	96	99	0.08			
			15.20	4.5	0.45	5.0	11	10	18	1.17	32	10	85	68	5.2	101	98	96	99	0.12			
			15.40(終)																				
9	B	C	10.30(始)																				
			11.30	9.0	0.45	9.5	21	20	17	0.88	46	10	100	83	3.2	101	98	96	99	0.06			
			12.50	9.0	0.45	9.5	21	20	17	0.92	48	10	100	87	3.2	101	98	96	99	0.10	3.23	570	6.6
			14.00	9.0	0.45	9.5	21	20	17	0.92	48	10	100	87	3.2	101	98	96	99	0.10			
			15.00	9.0	0.45	9.5	21	20	17	0.93	49	10	100	86	3.2	100	98	96	99	0.08			
			16.00	9.0	0.45	9.5	21	20	17	0.90	47	10	100	85	3.2	101	98	96	99	0.10			
			16.20(終)																				
10	B	C	10.00(始)																				
			11.10	9.0	0.45	9.5	21	20	18	0.92	48												
			13.00	9.0	0.45	9.5	21	20	18	0.86	45												
			13.30	9.0	0.45	9.5	21	20	18	0.92	48												
			14.30	9.0	0.45	9.5	21	20	18	0.92	48												
			15.30	9.0	0.45	9.5	21	20	18	0.93	49												
			16.00(終)																				

§9. 結　　論

(1) 前報[3]の反應熱の大きさ，其の他から推論せられた様に實驗室實驗の約50倍の中規模實驗に於けるHCN收率は，前諸報[1),2),3),4)]の實驗室實驗の結果とよく符號して居り，擴大の影響 (Scale effect) は特別に認められない．

(2) HCN收率を低下させた原料ガス中の不純物 H_2，及び O_2 は工業的な CO-源には普通に豫期されるものであるから，之等の除去法を講じておかなければならない．

(3) 反應ガス中の HCN を水に吸收させ，それを濃縮して固定する一連の工程に就いては，之を工業化し得る充分な見透しが得られたが，今後更に吸收塔及び濃縮塔の設計に必要な總括物質移動係數，其の他の工學的數値を求めておく必要がある．

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．