



Title	青酸合成の研究(第10報) : 青酸合成反応 $2CO+NH_3=HCN+CO_2+H_2$ の反応ガス中から未反応 $NH_3$ を固定分離する方法
Author(s)	矢野, 武夫; YANO, Takeo; 石塚, 和彦 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 43-50
Issue Date	1954-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22457">https://hdl.handle.net/2115/22457</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P43-50.pdf



# 青酸合成の研究(第10報)

青酸合成反応  $2CO + NH_3 = HCN + CO_2 + H_2$  の反応

ガス中から未反応  $NH_3$  を固定分離する方法

矢野 武夫, 石塚 和彦

Synthesis of Prussic Acid Part X.

Separation of Ammonia from Resultant Gas of Catalysed

Synthesis,  $2CO + NH_3 = HCN + CO_2 + H_2$  by  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $NH_2$ -Deposition.

Takeo YANO and Kazuhiko ISIZUKA

## Abstract

The  $CO$ ,  $NH_3$  mixture of 2:10 mol ratio was passed over 11 gm. thoria promoted sulphuric acid-alumina catalyst [“Catalyst” 5, 68 (1949), 7, 1, 8 (1951)] at  $650^\circ C$ , 40~330cc/min rate: the resultant gas was passed through a trap cooled at  $0^\circ$ ,  $-5^\circ$  or  $-10^\circ C$ , the percentage deposition there of prussic acid or unconverted ammonia being determined by analysis.

Prussic acid deposits in the trap as  $NH_3$ ,  $CO_2$  ratio in the gas is greater than or nearly equal to 2 but not altogether otherwise. Ninety five or more ammonia deposits at in  $-10^\circ C$  and flow rate around 40cc/min. but less at higher trap temperature or flow rate.

Prussic acid deposition is prevented by adding  $CO_2$  to the gas. Resultant gas of such composition as causing no steady prussic acid deposition is capable of liberating prussic acid once deposited in the trap.

## 緒 言

前諸報以来研究して来た流動法による青酸合成反応



はトリヤ添加硫酸触媒存在の下に、常圧、 $650^\circ C$ 、原料ガス—酸化炭素及びアムモニアの混合比10, S. V. [cc. (常圧,  $20^\circ C$ /min. gr.-catl.)] が10乃至30に於て殆ど平衡まで進み原料ガス中のアムモニアは約60%青酸<sup>(1)</sup>に<sup>(2)(3)</sup>変る。アムモニアはこの反応に伴つて分解しないから、混合比を

(1) 青酸合成の研究 第2報; 木下, 矢野, 佐藤, 「触媒」第4輯 (1948), 58頁

(2) 青酸合成の研究 第3報; 矢野, 金井, 「触媒」第7輯 (1951), 1頁

(3) 青酸合成の研究 第9報; 矢野「触媒」第8輯 (1952),

## 触 媒

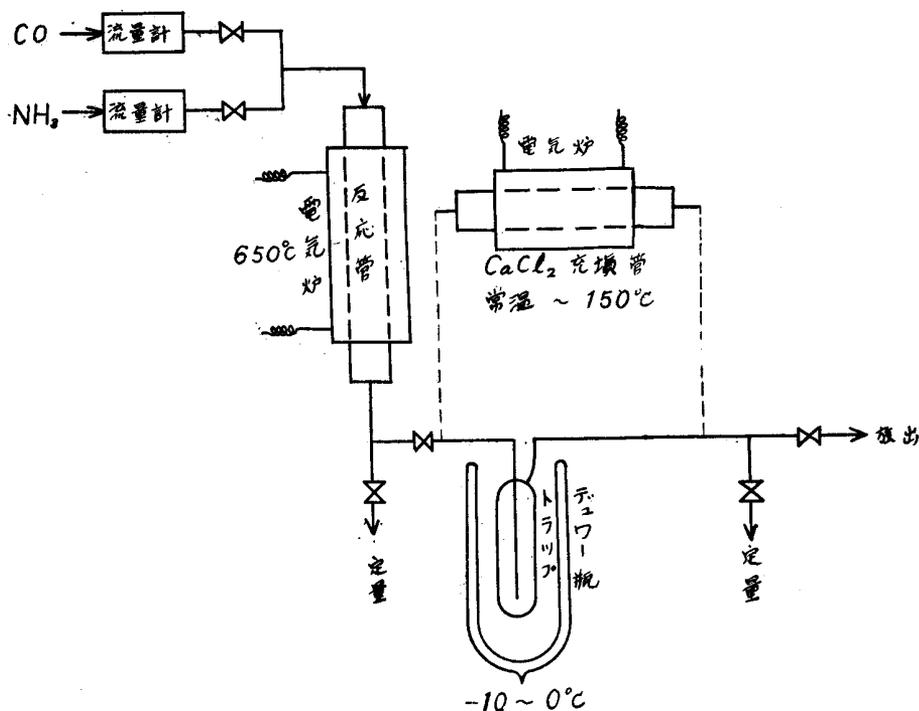
小さくすれば青酸に変わる割合は小さくなり、大きくすれば大きくなるが、何れにしても反応ガス（反応を終つて反応管から出て来るガス）中には  $HCN$  と共に相当量の未反応の  $NH_3$  が含まれている。

此の反応ガスから水吸収によつて  $HCN$  分離採取する筆者等の方法を実施する為には  $HCN$  と同程度に水に対する溶解度の大きいアムモニアを除去して置かなければならない。そのためにアムモニアを硫酸に固定しようとするれば  $HCN$  が幾分失はれる。従つて青酸が失はれないように、其上若し出来れば、アムモニアを回収して再循環し得るように分離することが望ましい。そのために反応ガスを固型塩化カルシウムの上を通過させて吸収する方法を試みたが、後に述べるやうに其結果は不満足なものであつたので、アムモニアを、同時に生成する炭酸ガスと結合させてカルバミン酸アムモニウム  $NH_4CO_2NH_2$  として固定する方法を試みて満足すべき結果を得た。以上の経過並びにカルバミン酸アムモニウムとしてアムモニアの除去し得る程度並びにそれに伴う青酸の損失程度を定量的に調べた実験について以下述べる。

### § 1 実験装置並びに方法

実験装置を第1図に示す。電気炉で  $650^{\circ} \pm 5^{\circ}C$  に加熱せられたトリヤ添加硫酸触媒 11gr を充填せる石英反応管に原料の一酸化炭素とアムモニアを夫々一定の流速に送り込んで青酸を合

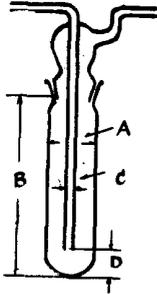
第 1 圖 実 験 装 置



成する部分は前報<sup>(2)</sup>と同様である。本報の実験に於ては得られた反応ガスを図に示すようにそのまゝ  $CaCl_2$  充填管或いは  $-10^\circ$  乃至  $0^\circ C$  に冷却せられたトラツプに通し通過前後の反応ガス中のアムモニア、青酸及び炭酸ガスを定量して夫等成分の流量を決定した。即ち其定量法は従来<sup>(1)</sup>と同様に反応ガスを  $1N NaOH$ <sup>(\*)</sup> 80cc. を容れた吸収瓶に10分間通してアムモニア、青酸及び炭酸を捕え、其中の各成分の量を分析決定するに在る。

使つたトラツプ I, II 及び III の寸法を下表及び第 2 図に示す。表に示す様に之等は導入管の径及び其下端から底までの距離を異にするが、夫等のどれを使つても、アムモニア及び青酸の取られ方が異なる事が後に述べる様に確かめられたので残りのすべての実験には II を用いた。

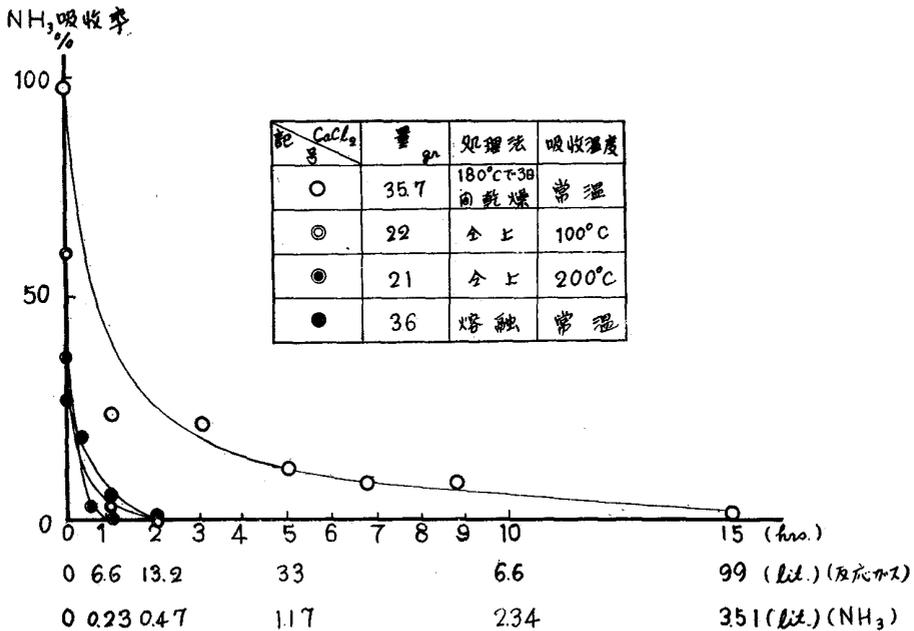
第 2 圖



種類	寸法			
	A	B	C	D
I	5.0 <sup>cm</sup>	20.0 <sup>cm</sup>	1.2 <sup>cm</sup>	4.0 <sup>cm</sup>
II	5.0	20.0	0.9	3.0
III	5.0	20.0	0.6	4.0

第 3 圖

$CaCl_2$  による反応ガス中の  $NH_3$  の吸収分離  
 反応温度:  $650^\circ C$ , S.V.: 10cc/min gm.  
 原料ガス流速:  $CO$ , 100cc/min.;  $NH_3$ , 10cc/min,  
 反応ガス組成:  $CO$ , 80%;  $NH_3$ , 2.5%;  $CO_2$ ,  $HCN$ ,  $E_2$ , 5.5%



(\*) この吸収瓶により青酸のみならずアムモニアもすべて捕集せられることは、第 2 報の実験に於て、そこに記載しなかつたが、其吸収瓶の後に連ねた稀硫酸の吸収瓶に青酸が実際的に捕えられない事を観測して確かめてある。

§ 2  $CaCl_2$  による  $NH_3$  の吸収分離

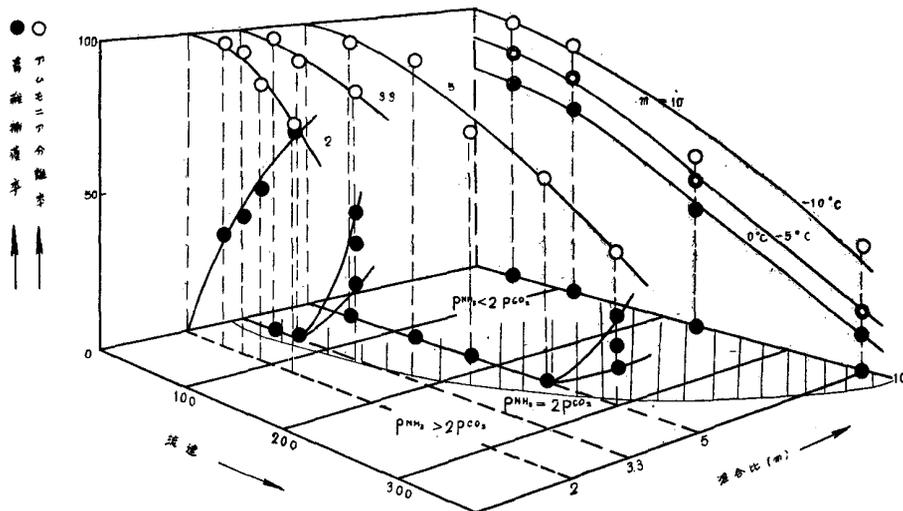
実験条件並びに結果を第3図に示す。図は、反応ガスからアムモニアが定量的に除去される率を横軸の通過時間に対して示す。通過時間の下に2段に書いた数字は各通過時間に対応する全原料ガス又はアムモニア丈の積算通過量を立て示す。

図に見られるやうに何れの場合にもアムモニアの除去率が時間と共に急激に減少し、而も始めだけでも8割以上アムモニアを除去し得るのは、実験番号(1)の、 $180^{\circ}C$ で乾燥した塩化カルシウムに常温で吸収させた場合のみである。図から推測すれば、この場合でも塩化カルシウム1gにつき数cc.のアムモニアが通ると、除去率が8割まで下つてしまう。即ち1molの塩化カルシウムはそれ迄に1/100mol程度のアムモニアしか吸収しない。其上此の場合には青酸も約15%程度失われるから、この方法は使いものにならない。

§ 3 冷却法に依る  $NH_3$  の固定分離

前諸報以来の流動法による青酸合成の実験に於て、反応ガスの放出管に白色結晶が沈着し特に冬期気温の低いとき著しいことが認められた。此の白色結晶は水及びアルコールに溶け、少し熱すれば容易に蒸発し其蒸気圧はは文献のカルバミン酸アムモウムのと一致する。之がカルバミン酸アムモウムならばその蒸気圧は $0^{\circ}C$ で数mm Hg、 $-10^{\circ}C$ で1mm Hg以下であるから、反応ガスを $-10^{\circ}$ 乃至 $0^{\circ}C$ に冷却したトラップ中に通す事により、反応ガス中の未反応アムモニアを生成 $CO_2$ と共に固定分離し得る筈である。この予想を確めるために第1図の装置を用いて実験を行つた。其結果を第1表及び第4図に示す。

第 4 図



(\*) Landolt Table Erg I. S.728.

第 1 表

実験番号	反応条件			反応ガス各成分の流量 (mmol/min)						NH <sub>3</sub> 青 酪		反応ガス各成分の流量 (mmol/min)						NH <sub>3</sub> 青 酸				
				トラップ通過前				トラップ通過後 (-10°C)				トラップ通過前				トラップ通過後 (-5°C)						
	混合比	流速 (cc/min)		NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HCN	分離率 (%)	捕獲率 (%)	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HCN	分離率 (%)	捕獲率 (%)	NH <sub>3</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HCN	分離率 (%)
1	10	5	50	0.073	0.142	0.0038	0.142	94.8	0	0.061	0.155	0.0098	0.155	84.0	0	0.092	0.14	0.274	0.14	69.8	0	
2	10	10	100	0.172	0.258	0.0191	0.258	88.5	0	0.047	0.270	0.0699	0.270	79.0	0	0.150	0.26	0.073	0.26	51.4	0	
3	10	20	200	0.400	0.460	0.179	0.460	55.4	0	0.320	0.520	0.163	0.520	49.2	0	0.070	0.50	0.211	0.50	43.0	0	
4	10	30	300	0.735	0.533	0.398	0.533	46.0	0	0.590	0.720	0.480	0.72	18.5	0	0.590	0.72	0.501	0.72	13.2	0	
5	5	10	50	0.198	0.232	0.0101	0.232	94.9	0													
6	5	20	100	0.396	0.405	0.0238	0.405	94.0	0													
7	5	30	150	0.550	0.460	0.154	0.460	72.0	0													
8	5	40	200	0.732	0.570	0.246	0.278	66.4	52													
9	5	50	250	0.976	0.794	0.0540	0.555	44.7	30													
10	3.3	10	33	0.105	0.150	0.000	0.150	100.0	0	0.043	0.145	0.0085	0.145	80.0	0	0.073	0.16	0.014	0.16	80.6	0	
11	3.3	15	50	0.210	0.218	0.0057	0.218	97.3	0	0.300	0.240	0.0695	0.240	76.8	0	0.158	0.22	0.029	0.22	81.7	0	
12	3.3	30	100	0.584	0.440	0.0890	0.196	84.7	44.5	0.450	0.630	0.137	0.630	69.2	0	0.590	0.72	0.501	0.72	30.5	0	
13	2	15	30	0.111	0.158	0.0034	0.103	96.9	35.2													
14	2	20	40	0.432	0.238	0.0039	0.115	99.1	52.4													
15	2	25	50	0.290	0.248	0.0125	0.156	95.7	37.1													
16	2	30	60	0.450	0.338	0.0600	0.0757	86.6	77.6													
17	2	40	80	0.866	0.378	0.220	0.0966	76.6	74.4													

青酸合成の研究(第10報)

触 媒

第1表の「反応ガス中の  $NH_3$ ,  $HCN$  の流量」は §1 に述べた方法によつて決定せられた値を示す。「 $NH_3$  の分離率」又は「青酸の捕獲率」はトラツプ通過前後のアムモニア又は青酸流量の差の通過前の流量に対する百分率を示す。

実験番号2の実験については前に述べたトラツプI, II及びIIIを代る用いて実験したが変らなかつた。又実験番号2の条件に於てトラツプ通過前後のアムモニア流量の差と炭酸ガス流量の差との比  $\frac{NH_3 \text{ 流量 (前)} - NH_3 \text{ 流量 (後)}}{CO_2 \text{ 流量 (前)} - CO_2 \text{ 流量 (後)}}$  を求めると第2表に示す様に3回の実験結果でその値はそれぞれ2.6, 2.3, 2.4であり青酸が殆ど捕獲されない場合其値が2附近であると

第2表

反 応 条 件			$NH_3$ 及び $CO_2$ のトラツプ前後の流量 (cc/min)				$NH_3$ 流量(前) - $NH_3$ 流量(後) $CO_2$ 流量(前) - $CO_2$ 流量(後)
混合比	流 速 (cc min)		トラツプ通過前		トラツプ通過後 (18C)		
	$NH_3$	$CO$	$NH_3$	$CO_2$	$NH_3$	$CO_2$	
10	10	100	13.6	9.2	2.0	4.8	2.6
10	10	100	13.6	7.9	2.0	2.8	2.3
10	10	100	13.6	8.0	2.0	3.1	2.4

は少くとも其場合にトラツプ内に沈着するものは最初見当を付けたアムモニア2モル炭酸ガス1モルの化合物即ちカルバミン酸アムモニウムであることを示している。

実験番号8, 9の条件に於ては之に近い他の実験条件に於ける青酸捕獲率が殆ど零であるにも拘らず、或る時は大きく或る時は小さく甚だ不安定であつて而も連続して一定状況の下に行はれた実験番号5の実験ではカルバミス酸アムモニウムが段々蓄積するに連れて青酸捕獲率が増加して行く。混合比2に於ける実験番号13—17の実験に於ては青酸捕獲率は安定であつて明らかに零ならざる値が得られている。

上表の実験結果を見透し易くしてこの現象を掴む為、之を流速(X軸)、混合比(Y軸)及びアムモニア分離率対青酸捕獲率(Z軸)比との関係を第4図の透視図に表わした。アムモニアの分離率を示す○及び青酸の捕獲率を示す●から引いた垂直線の足は混合比—流速平面上に於ける其各点の位置を示す。同平面上の細い実曲線  $P^{NH_3} = 2P^{CO_2}$  はトラツプ通過前の炭酸ガスの流速とアムモニアの流速との比が2になる点の軌跡であつて、それより混合比の大きい流速の小さい領域ではこの比は2より大きく反対の領域では小さい。この  $P^{NH_3} = 2P^{CO_2}$  界線上に足をもつ、上下に重り合つたいくつかの黒点はこの状況に於て青酸捕獲率が上に述べた様に不安定になることを示す。

§ 4 沈 着 の 機 構

第4図の実験事実は次の沈着の機構によつて説明される。

先ずアムモニアは上述の如くカルバミン酸アムモニウムを作る反応



によつて、青酸は青酸アムモニウムを作る反応



によつて夫々固相を作つて器壁に沈着するとする。夫以外のものが同時に出来るとしても以下の議論は成立つ。

第4図の  $P^{NH_3} = 2P^{CO_2}$  界線の内部で青酸の捕獲率が實際的に零であることは(A)反応(1)と(2)は同程度の温度で起るが、炭酸ガスが青酸アムモニウムを分解する反応



がそれよりも速く起つて、炭酸ガスが充分在るこの状況では結局青酸が固定されないか、或は(B)反応(1)と(2)とは同程度でなく、而も(2)が(1)に比べて甚だ遅いとしなければならぬ。併し(B)では界線の外側へ出ると急にアムモニアと青酸とが同程度の速度で固定される実験事実が説明されないから(A)を採らなければならぬ。そうすると単線附近の実験状況では、カルバミン酸アムモニウムの蓄積と共に青酸の捕獲率が段々増すと云う実験事実は次の様に説明せられる。カルバミン酸アムモニウムの結晶が段々器壁に生長して行くと、直接冷い器壁に拡散して行つてそこで沈着するアムモニア又は青酸の部分もあろうし、昇華熱を既に出来て居る結晶伝いに器壁に与えることによつて結晶する部分もあろう。前の部分については、沈着の場所に於けるアムモニアの分圧は第4図に表わされた大部分の実験の状況である  $-10^\circ C$  に於ては、気相中に比べて無視されるとしてよい。さうでなければ実測の如く流量が充分小さいときアムモニアの分離率が殆ど100%になる事は在り得ないからである。

そこに炭酸ガスが充分あれば即ち界線の充分内側では青酸が捕獲されることはない。併し界線に近付くと即ち気相内部の炭酸ガスの分圧がアムモニアの分圧の半分に近いと来ると沈着の場所に炭酸ガスが到着する速度はアムモニアのものゝ半分より小さくなる。気体成分の拡散恒数はその分子の平均速度と平均自由行路との積に比例し、平均速度は分子量が大きくなる程平均自由行路は分子半径が大きくなる程何れも小さくなるから、重い大きい炭酸ガスの拡散恒数はアムモニアのよりも小さいとしなければならぬからである。

炭酸ガスがアムモニアの半分以下の速度で沈着場所に到着するやうになると、過剰のアムモニアは青酸と(2)によつて青酸アムモニウムを作つて沈着する。この事は界線上では既に青酸が捕獲せられている実験事実を説明する。その状況に於てアムモニアの到着する速度の半分と炭酸ガスが到着する速度との差は拡散の径路が長ければ長い程ひどくなる。従つてカルバミン酸アムモニウムが沢山沈着する程青酸の捕獲は多くなる筈である。この事は単線上の実験状況に於ては沈着が進むにつれて青酸の捕獲率が大きくなる実験事実を説明する。

## § 5 確 定 實 験

実験事実を充分説明する前節の棧構から次の如く推論される。

(\*) 沈着によつて拡散の起る空間の形が段々変つて来るから厳密には定常的でない。

## 触 媒

A) 青酸の捕獲率が零でない実験状況に於て反応ガスに炭酸ガスを付加すれば青酸の捕獲率を小さくし、アムモニアの分離率を増す事が出来る。

B) 青酸が捕獲される実験状況に於てしばらく実験を継続した後、之が捕獲されないやうな炭酸ガスが充分在る状況に切換えれば捕獲されていた青酸が放出される。

この結論を確証する為に次の3つの実験を行った。

(1) 混合比 10, 流速 110cc/min, トラップ温度  $-5^{\circ}\text{C}$  に於て反応ガスに炭酸ガスを 20~30cc/min 付加した所アムモニアの分離率は79%から92%に増した。

(2) 混合比 3.3, 流速 130cc/min 及びトラップ温度  $-10^{\circ}\text{C}$  に於て(1)に於けると同じ流量の炭酸ガスを反応ガスに付加した所青酸の捕獲率は45%から6%に減少した。

(3) 混合比 3.3, 流速 130cc/min, トラップ温度  $-10^{\circ}\text{C}$  なる青酸が捕獲される状況に於ける実験を2時間続けて青酸が一定速度で捕獲される様になれた時、急に流速のみを43cc/min に変えて青酸が捕獲されない状況に持つて行つたところ、トラップ通過後の青酸流量は通過前のよりも大きくなり、それが30分続いた後、入つて来る丈出て来るやうになつた。

実験結果(1), (2), (3)は前節の機構から導かれる結論 (A), (B) を確証する。

本研究は文部省試験研究費によつて行われた。ここに謹んで謝意を表する。