HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	青酸合成の研究(第十一報)：合成速度の測定
Author(s)	矢野, 武夫; 石塚, 和彦
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 51-59
Issue Date	1954-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22458
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P51-59.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

青酸合成の研究（第十一報）
合成速度の測定

矢野武夫，石塚和彦

Synthesis of Prussic Acid Part XI
Observation of Rate.

Takeo YANO and Kazuhiko ISIZUKA

Abstract

Catalysed reaction,

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

in the presence of the thoria promoted sulphuric acid-alumina catalyst [“Catalyst” **5**, 68 (1949), **7**, 1, 8 (1951)] was followed by the flow method determining the *HCN* content in the resultant gas at the following condition: temperature: - 600°, 650° and 700°C; total pressure of gas: - 1 atm,; sum of partial pressures of CO and NH_3 in the reactant gas diluted by N_2: - 1 atm., 0.524 atm. and 0.368 atm.; mol ratio of *CO* and NH_3 in the reactant gas: - 1/2, 1,2, 5, 10 and 20.

緒　　言

前諸報以来トリヤ添加硫酸触媒の存在の下に，NH_3 と *CO* とから流動法により青酸を合成する気相不均一系触媒反応を研究して来た。

本研究の第4報[1]には合成反応，

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

の速度が触媒面の反応によつて律せられ，而もその速度が青酸濃度の直線函数であることを見出し，第8報[2]には気相不均一素反応の速度論によつて[3]，その実験事実から合成反応の機構を帰納し，それから更に工業的に重要な反応速度に対する全圧 *P* 及び混合比 m の効果について実験に問い得る結論を導いた。

1) 堀内，矢野，金井，「触媒」第5輯　P. 8 (昭26).
2) 堀内，　　同上　第8輯　P. 1 (昭27).
3) 堀内，J. Res Inst. Catal. I (1948).

本報にはこの理論的予想を確めるために行つた実験について報告する。

実験装置，方法並びに試料は次の諸点を除きすべて前報までのと同じである。

(イ) 原料ガスの流量計を $20°C\pm 0.5°C$ の空気恒温槽に入れた。

(ロ) 此の反応に無関係な[1] N_2 を原料ガスに混ぜて，$CO+NH_3$ の分圧を1気圧以下の知れた値に保ち，全圧 P の反応速度に対する効果を調べた。

(ハ) 反応管内触媒層の上，中，下，三箇所並びに反応管の外測加熱用実験炉との間隙に挿入した触媒層内の温度が $\pm 5°C$ の範囲内で恒温である様にした。

(ニ) 反応管の出入口に附した流動パラフイン圧力計に依り管内の圧力が ± 0.1～0.6cm 水柱程度の範囲内で恒圧なることを確めた。

依つて其の記述を省略して実験結果を述べる。

§1. 實　驗　結　果

実験結果を第1及び第2表に示す。第1表は $650°C$，混合比 10 に於いて原料ガスの分圧を夫々 0.524，及び 0.268atm. にして青酸収率を測定した結果を，第2表は原料ガスの分圧1気圧に於いて混合比を 20，5，2，1 及び ½ とし温度を色々に変えて行つた実験のを夫々示す。但し青酸収率とは前報に於けるのと同様，反応管から流れ出た青酸のモル数と同じ時間に流れ込むアムモニアのモル数との比である。

触媒は前諸報のと同様の方法で製造し，基準状況（常圧，混合比10，反応温度 $650°C$ 及び $S.V.$ 10）に於いて同じ青酸収率 61 % を示すことを確かめたトリヤ添加硫酸触媒試料 A，B，C 及び D を用いた。Ⅰ，Ⅱ等は A，B，C 及び D 中の何れかの同一部分を用い実験状況を表に示す順序に連続的に変えて行つた実験例を示す。

第　1　表

実　　験　　結　　果

実験例	触媒 種類	触媒 重量 gr.	流量 cc/min CO	流量 cc/min N_2	流量 cc/min NH_3	$S.V.$ $\frac{CO+NH_3\ cc/min}{gr.-catl}$	圧 atm.	温度 °C	青酸収率 %	実験回数
Ⅰ	A	2	80	240	8	44	0.268	600	4.6±0.4	(3)
								650	6.9±0.3	(5)
								700	9.4±0.3	(3)
Ⅱ	A	3	80	240	8	29.3	0.268	600	5.3±0.4	(3)
								650	7.9±0.5	(5)
								700	13.8±0.6	(3)

4) 矢野，「触媒」第7輯，P. 21（昭26）

実験列	触媒 種類	触媒 重量 gr.	流量 cc/min CO	N_2	NH_3	$S.V.$ $CO+NH_3$ cc/min gr.—catl.	圧 atm.	温度 °C	青酸収率 %	実験回数
Ⅱ	A	5	80	240	8	17.6	0.268	600	8.9±0.9	(3)
								650	12.2±0.5	(5)
								700	18.1±0.8	(3)
Ⅲ	A	8	80	240	8	11	0.268	600	11.6±0.9	(3)
								650	15.7±0.9	(5)
								700	20.8±1.2	(3)
Ⅴ	A	11	80	240	8	8	0.268	600	16.7±0.9	(5)
								650	20.6±0.6	(7)
								700	22.0±1.0	(5)
Ⅵ	A	20	80	240	8	44	0.268	600	22.7±1.4	(5)
								650	25.6±1.0	(7)
								700	29.3±1.3	(5)
Ⅶ	A	1	150	150	15	165	0.524	650	4.6±0.5	(5)
			100	100	10	110			6.3±0.7	(3)
Ⅷ	A	2	150	150	15	82.5	0.524	650	9.2±0.6	(5)
			100	100	10	5.5			17.1±0.7	(3)
Ⅸ	A	3	150	150	15	5.5	0.524	650	17.0±0.9	(5)
			100	100	10	37			23.2±0.7	(3)
Ⅹ	A	5	150	150	15	33	0.524	650	25.4±0.5	(5)
			100	100	10	22			32.7±0.8	(5)
Ⅺ	A	6	150	150	15	27.5	0.524	650	28.5±0.7	(5)
			100	100	10	18.3			37.7±0.4	(5)
Ⅻ	A	8	150	150	15	20.6	0.524	650	38.8±0.8	(5)
			100	100	10	16.3			49.8±1.2	(5)
XIII	A	11	150	150	15	15	0.524	650	45.1±1.0	(5)
			100	100	10	10			58.0±0.9	(7)
			50	50	5	5			55.0±1.4	(3)
XIV	A	20	150	150	15	8.23	0.524	650	54.0±0.8	(7)
			100	100	10	5			57.4±0.8	(7)
			50	50	5	2.4			60.9±1.2	(5)

第　2　表

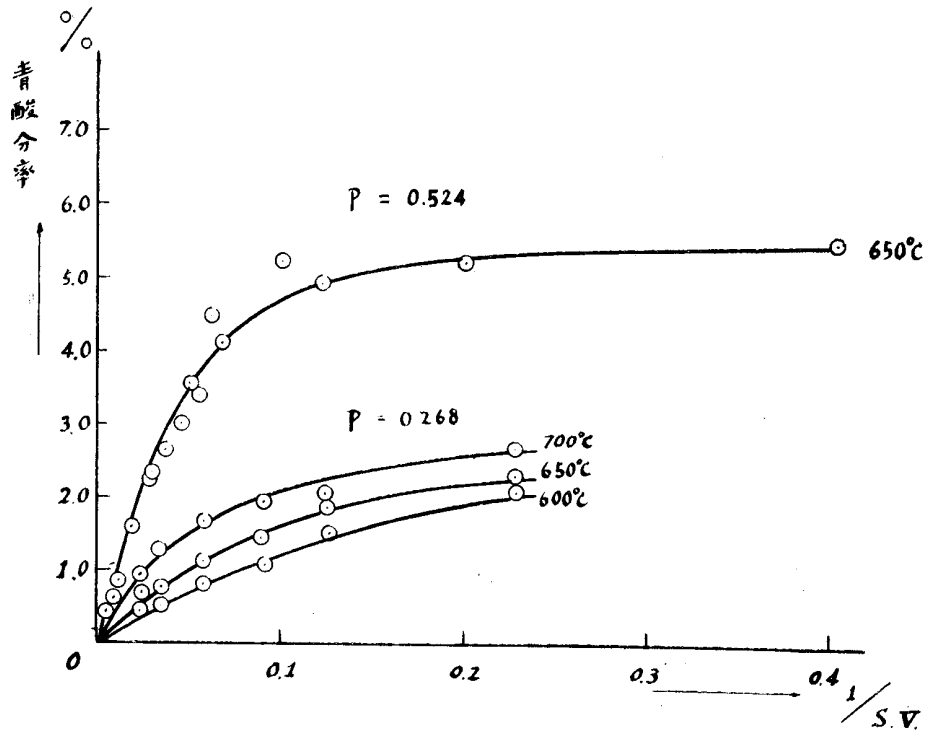
実験例	反応管	触媒 種類	触媒 重量 gr.	流量 CO c.c./min	流量 NH_3 c.c./min	S. V. $\frac{CO+NH_3\ c.c/min}{gr-catl.}$	混合比	温度 °C	青酸収率 %	実験回数
I	A	B	1	60	120	180	0.5	600	1.3±0.26	(5)
								650	2.1±0.2	(5)
								700	3.6±0.1	(3)
				90	90		1	600	2.2±0.2	(5)
								650	3.2±0.3	(3)
								700	5.6±0.3	(5)
				120	60		2	600	3.4±0.2	(7)
								650	5.1±0.2	(5)
								760	9.0±0.3	(5)
				150	30		5	650	10.7±0.3	(7)
II	A	B	2	60	120	90	0.5	600	3.9±0.2	(5)
								650	4.3±0.3	(3)
								700	6.1±0.3	(3)
				90	90		1	600	5.9±0.5	(5)
								650	9.2±0.4	(5)
								700	10.3±0.4	(5)
				120	60		2	600	9.6±0.5	(3)
								650	11.2±0.6	(5)
								700	17.0±0.5	(5)
				150	30		5	650	28.0±0.5	(7)
III	A	B	3	60	120	60	0.5	600	4.4±0.3	(5)
								650	6.4±0.3	(5)
								700	7.8±0.4	(3)
				90	90		1	600	7.6±0.5	(3)
								650	11.1±0.4	(5)
								700	12.4±0.5	(5)
				120	60		2	600	13.2±0.4	(3)
								650	16.7±0.5	(3)
								700	21.4±0.7	(3)
				150	30		5	650	32.6±0.7	(5)
IV	A	B	5	60	120	36	0.5	600	5.6±0.2	(7)
								650	7.6±0.3	(7)
								700	8.3±0.5	(5)
				90	90		1	650	9.7±0.4	(5)
								650	12.6±0.5	(3)
								700	14.1±0.4	(5)
				120	60		2	600	17.6±0.3	(5)
								650	21.0±0.4	(5)
								700	23.3±0.5	(3)
				150	30		5	650	37.7±0.8	(3)

実験例	反応管	触媒 種類	触媒 重量 gr	流量 CO c.c./min	流量 NH_3 c.c./min	S. V. $\frac{CO+NH_3\ cc./min}{gr-catl.}$	混合比	温度 °C	青酸収率 %	実験回数
V	A	B	7	60	120	26	0.5	600	6.1±0.3	(5)
								650	8.2±0.4	(3)
								700	8.7±0.4	(3)
				90	90		1	600	11.6±0.4	(5)
								650	14.0±0.4	(5)
								700	15.2±0.3	(5)
				120	60		2	600	20.0±0.3	(5)
								650	22.5±0.4	(5)
								700	24.0±0.4	(5)
				150	30		5	650	40.8±0.5	(3)
VI	A	B	10	60	120	18	0.5	600	7.2±0.5	(5)
								650	8.5±0.6	(3)
								700	8.9±0.7	(3)
				90	90		1	600	13.0±0.7	(5)
								650	14.5±0.6	(3)
								700	15.0±0.4	(5)
				120	60		2	600	21.4±0.5	(5)
								650	22.8±0.7	(3)
								700	24.4±0.5	(5)
				150	30		5	650	41.0±0.7	(3)
VII	A	C	20	60	120	9	0.5	600	8.3±0.4	(3)
								650	8.8±0.4	(5)
								700	9.1±0.5	(5)
				90	90		1	600	13.8±0.6	(3)
								650	14.6±0.4	(5)
								700	15.2±0.5	(5)
				120	60		2	600	22.0±0.5	(5)
								650	23.2±0.6	(3)
								700	24.4±0.6	(3)
				150	30		5	650	41.5±0.6	(3)
VIII	B	C	1	60	120	180	0.5	600	1.4±1.3	(5)
								650	2.0±0.4	(5)
								700	3.6±0.2	(5)
				90	90		1	600	2.2±0.3	(7)
								650	3.3±0.2	(7)
								700	5.8±0.4	(5)
				120	60		2	600	3.3±0.3	(7)
								650	5.4±0.3	(5)
								700	8.9±0.4	(5)

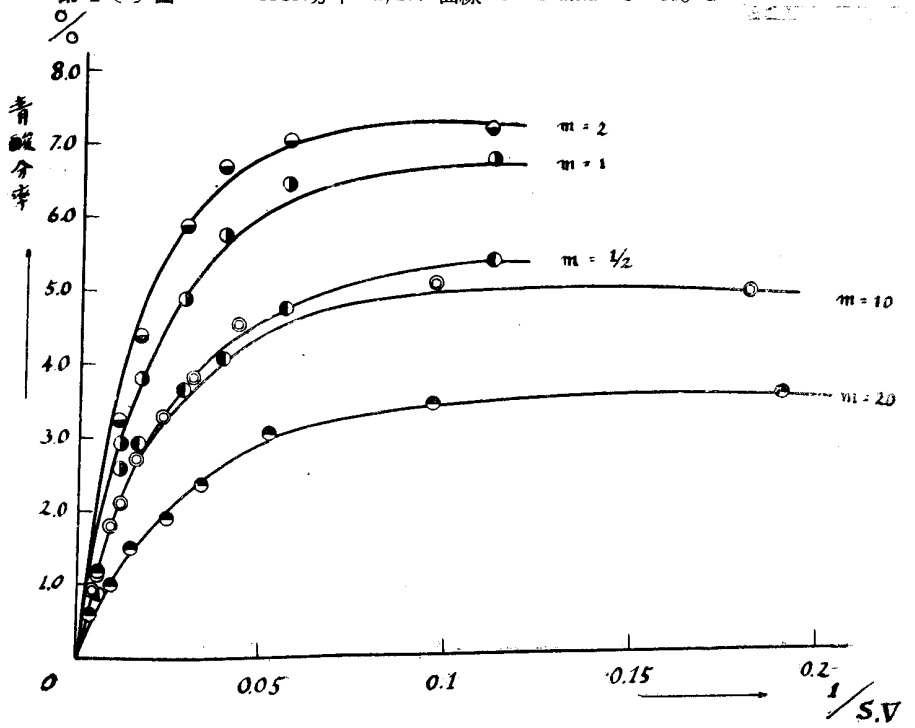
実験例	反応管	触媒 種類	触媒 重量 gr	流量 CO c.c/min	流量 NH_3 c.c/min	S.V. cc/min / gr−catl.	混合比	温度 °C	青酸収率 %	実験回数
IX	B	C	2	60	120	90	0.5	600	3.9±0.3	(7)
								650	4,5±0.4	(5)
								700	6.2±0.3	(5)
				90	90		1	600	5.9±0.4	(3)
								650	9.4±0.2	(5)
								700	10.1±0.5	(5)
				120	60		2	600	9.8±0.4	(5)
								650	11.0±0.3	(7)
								700	18.2±0.4	(7)
X	B	C	3	60	120	60	0.5	600	4.3±0.4	(7)
								650	6.8±0.4	(5)
								700	7.7±0.5	(3)
				90	90		1	600	7.6±0.3	(3)
								650	11.5±0.5	(3)
								700	12.6±0.4	(3)
				120	120		2	600	13.0±0.4	(5)
								650	17.2±0.3	(5)
								700	22.6±0.6	(5)
XI	B	C	5	60	120	26	0.5	600	5.8±0.3	(3)
								650	7.6±0.3	(5)
								700	8.4±0.4	(5)
				90	90		1	600	9.4±0.5	(5)
								650	12.8±0.7	(3)
								700	14.5±0.6	(3)
				120	60		2	600	17.8±0.4	(5)
								650	21.4±0.5	(5)
								700	24.7±0.7	(3)
XII	A	D	1	200	10	210	20	600	12.5±0.3	(5)
								650	21.6±0.5	(5)
								700	34.7±0.5	(3)
XIII	A	D	2	200	10	20	20	600	21.2±0.4	(5)
								650	27.6±0.4	(5)
								700	54.6±0.6	(5)
XN	A	D	3	200	10	70	20	600	31.3±0.3	(7)
								650	43.9±0.6	(3)
								700	62.8±0.9	(3)

実験例	反応管	触媒 種類	触媒 重量 gr	流量 CO c.c./min	流量 NH_3 c.c./min	S.V. c.c./min / gr−catl.	混合比	温度 °C	青酸収率 %	実験回数
XV	A	D	5	200	10	42	20	600	39.7±0.7	(3)
								650	56.7±0.5	(5)
								700	73.5±0.6	(5)
XVI	A	D	7	200	10	30	20	600	49.6±0.8	(3)
								650	65.3±0.7	(3)
								700	77.7±0.9	(3)
XVII	A	D	11	200	10	19.1	20	600	65.9±0.9	(5)
								650	75.2±0.8	(5)
								700	81.9±0.6	(3)
XVIII	A	D	20	200	10	10.5	20	600	74.5±0.7	(5)
								650	80.2±0.6	(5)
								700	81.5±0.5	(3)
XIX	A	D	20	100	5	5.3	20	600	80.5±0.5	(5)
								650	81.0±0.3	(5)
								700	82.0±0.4	(5)

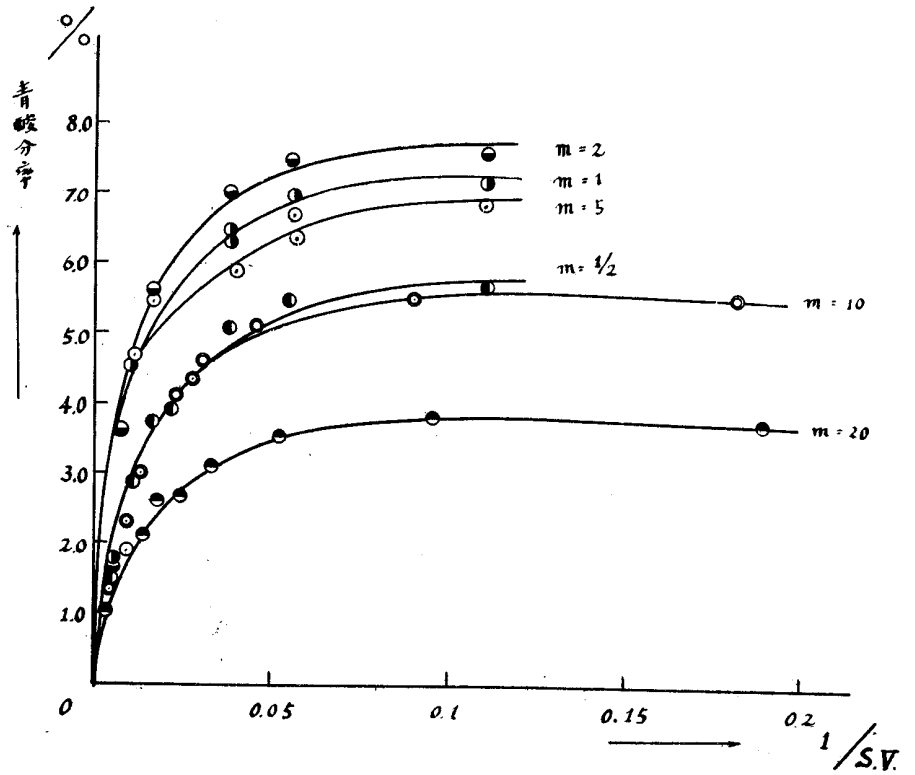
第 1 圖　　*HCN*分率—1/S.V. 曲線，混合比　m=10



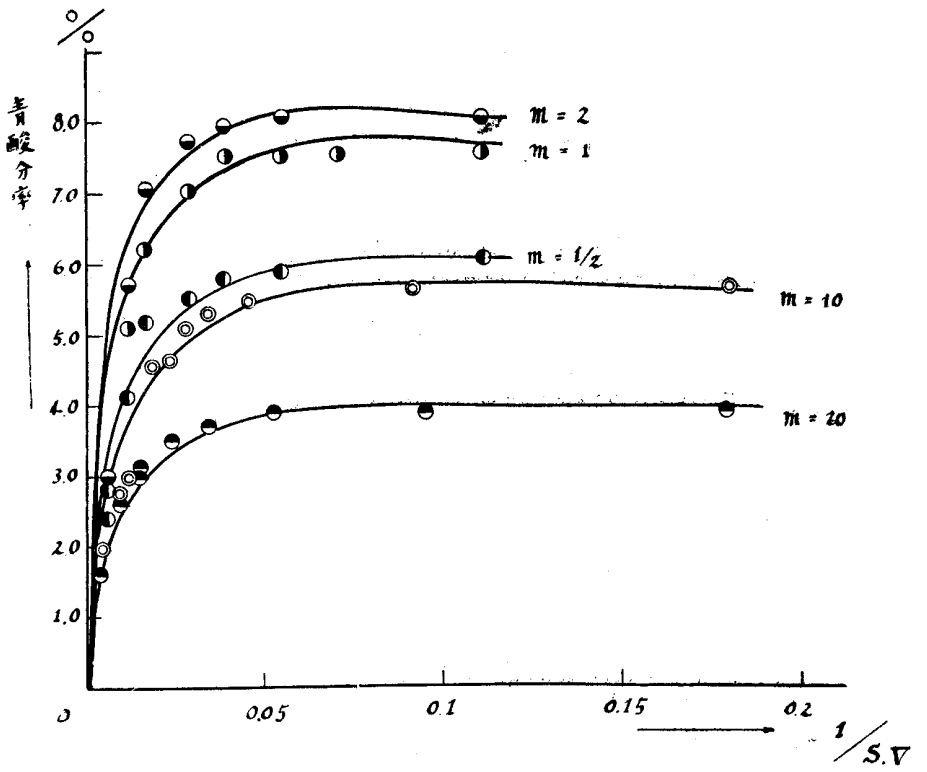
第 2 (a) 圖　　*HCN*分率—1/S.V 曲線　P=1 atm.　T=600°C



第 2 (b) 圖　　*HCN*分率—1/S.V. 曲線　P=1 atm　T=650°C



第 2 (c) 圖　　*HCN*分率 | 1/S.V. 曲線　$P=1$ atm　$T=700°C$



青酸収率は同一状況の下に括弧内の数字の示す様に 3 回乃至 7 回宛繰返し測定した値の平均値と其れの平均自乗誤差を示す。触媒活性の再現性は各実験列の最後に再び最初の実験状況に戻して同じ青酸収率を得ることに依り確かめた。又前諸報に於けると同様に各状況に於いて時々アンモニア収率[*]を測定して之と青酸収率との和が実験誤差範囲内で 100 %になることから反応 (1) のみが起つていること及び第 4 報と同様に内径を夫々 1.0cm ϕ 及び 2.0cm ϕ なる二本の反応管を用い同一 $S.\ V.$ に於いて実験することに依つて反応ガスの線速度を変え，青酸収率が此れに無関係であることを確かめている。

第 1，2 表の結果から同じ温度，圧及び混合比で，$S.\ V.$ のみ異る実験結果を抜き出して青酸分率[**]を縦軸に，$1/S.V.$ を横に軸とれば第 1 図及び第 2 図の如くなる。

本研究は文部省試験研究費によつて行われた。ここに誌して謝意を表する。

---

*) 青酸収率と同様に一定時間に反応管から流れ出すアンモニアのモル数と同じ時間に流れ込むアンモニアのモル数との比である。

**) 反応管から流れ出る青酸のモル数と，同じ時間に流れ込む原料ガスのモル数との比，即ち青酸収率を m + 1 で割つたもの。原料ガスの分圧が 1 気圧なる時にはこれはそのまゝ気相中の青酸の分率になるが，原料ガスを窒素で薄めてその分圧を 1 気圧より小さくした時にはそうはならない。