HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	青酸合成の研究(第13報)：青酸合成中規模工業化試験
Author(s)	堀内, 寿郎; 佐藤, 俊夫; 渡辺, 佳弘 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 13, 1-16
Issue Date	1956-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22504
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_P1-16.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

原　　報

青酸合成の研究 (第13報)

青酸合成中規模工業化試験

堀内寿郎　佐藤俊夫
渡辺佳弘*　石塚和彦
(北大触媒研究所)

(昭和31年1月受理)

Synthesis of Prussic Acid (Part 13)

The Pilot Plant Test

Juro HORIUTI, Toshio SATO, Yoshihiro WATANABE
and Kazuhiko ISHIZUKA

Abstract

The industrial synthesis of prussic acid by the reaction,

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

is associated with the problem of recovery of CO, because large excess CO must be used to cover the poor yield of prussic acid at equilibrium. Resultant H_2 must be removed from CO for this purpose. Unreacted NH_3 is also neccesary to recover, which amount is comparable to that of HCN.

Developing the results of investigation in this laboratory on the selective oxidation of H_2 contained in CO by Pd-catalyst, on the collection of HCN by water shower and on the separation of NH_3 as ammonium carbamate, the pilot plant test of HCN synthesis of the scale 30 times that of laboratory experiment was conducted in a flow circulating CO continuously; synthesized HCN thus collected, H_2 scraped and unreacted NH_3 recovered. The results were satisfactory except the NH_3-recovery by flowing circulated CO over the carbamate scraped from the gas was not so efficient as expected.

緒　　言

CO と NH_3 を原料とする青酸合成反応

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

は，ThO_2—H_2SO_4—Al_2O_3 触媒により，反応温度 650°C，S.V. 10 乃至 20**) で事実上平衡に達

* 住友化学工業株式会社研究部員；一時的に触媒研究所に滞在してこの研究に従事した。

** この場合の S.V. は触媒1gあたり1分間に流したガス容量である。

し，実験室実験規模の約50倍の中規模工業化試験[1]に於いても特に規模拡大による影響はなかつた。

しかしながら本反応を工業化する為にはなお次の問題が解決されなければならぬ。

第一にはCOの利用率に関する問題で，上記反応の650℃に於ける平衡恒数[2]より期待されるように，青酸収率即ちNH_3のHCNへの転化率を高めようとすれば，どうしてもNH_3に対してCOの大過剰を使用しなければならない。この生成ガス中の大部分をしめるCOの利用方法は大別して二つ考えられる。

一つはCOを青酸合成の原料ガス以外の目的に利用することである。例えばアンモニア合成工場に於ける銅液洗滌後のCOを原料として青酸を合成した後，CO及びH_2を含む廃ガスをCO転換炉に戻し，アンモニア合成原料ガスとして利用すると云つた方法である。

しかしながら水素含量の少いCOは比較的貴重なものであるから，出来ればCOを回収して再び青酸合成原料ガスとして利用することが望ましい。この為には，反応により生じたH_2を何等かの方法で除かねばならぬ。何となれば第6報より明らかなように，生成ガス中のH_2は逆反応を促進して青酸収率を低下させるからである。このCO中のH_2をパラジウム触媒により撰択的に酸化除去することに成功したので，この試験ではこれによるCO回収の方法を採用した。

次の問題はNH_3の分離及び回収である。

青酸合成反応の平衡恒数は小さいから，650℃でCOのNH_3に対する混合比mを10とし反応が平衡まで進んだとしても，約4割のNH_3が未反応のまま出てくる。従つてこのNH_3を分離するのみならず回収することが望ましい。

生成ガス中NH_3の分離方法として，未反応NH_3を反応により生じたCO_2と化合させカルバミン酸アンモンとして分離する方法[6]を採用した。(以後この方法をカーバメート法と名付ける。)その理由は，この方法は未だ実験室的な規模でしか検討されていないが，生成ガスを−10℃に冷却するとNH_3の約9割が固定分離されること，カルバン酸アンモンの室温附近に於ける解離圧がCOをその上に通してNH_3を青酸合成の原料として回収し得る程度に大きいこと，又この分離回収法によつてNH_3を全く系外に出さずに操作し得るので猛毒であるHCNに接触する危険を少くし得ること等に由る。

この研究の目的は上述のCO中H_2の分離及びカーバメート法によるNH_3の分離及び回収の工程を含む原料ガス流速3ℓ/min程度の青酸合成中規模工業化試験を実施して，これら工

1) 矢野・堀内： 触媒，第7輯，32 (昭26).
2) 堀内・矢野・金井： 触媒，第7輯，8 (昭26).
3) 矢野： 触媒，第7輯，21 (昭26).
4) 堀内・渡辺： 触媒，第9輯，36 (昭28).
5) 佐藤・石塚： 触媒，第10輯，30 (昭29).
6) 石塚・矢野： 触媒，第10輯，43 (昭29).

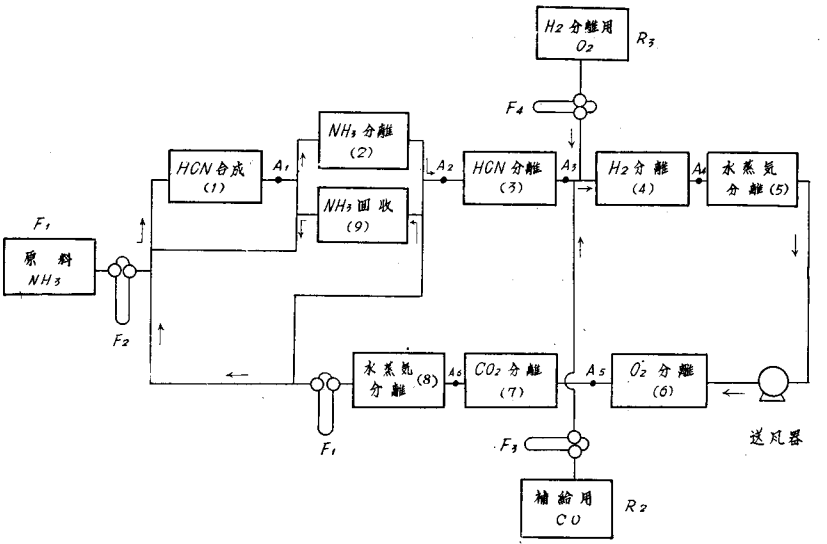
程の拡大効果を検討すると共に全工程の物質収支を明らかにして工業化の見通しを得ようとしたものである。

実際にやつて見ると多くの問題にぶつかり結果は必ずしも完全なものではないが，以下実験装置の系統，各装置の構造及びその操作条件及び綜合試験の結果について報告する。

§1. 實驗裝置の系統

第1図に実験装置の系統を示す。系統を大別すると図示するように9工程よりなる。

この系統には水に吸収された青酸を濃縮し純青酸を得る工程，及びカーバメート法によつても分離し難い微量のアンモニアを青酸より分離する工程を含んでいない。その理由はこの試験では先の中規模試験[1]で実施されなかつたCO中H_2の分離によるCOの循環と，カーバメート法によるNH_3の分離に重点を置いたこと及び微量NH_3の分離に関しては未だ基礎実験が不充分なことにある。



第1圖 実験装置の系統図

次に系統についてその概略を説明する。

(1) HCN 合成 —— $2CO+NH_3=HCN+H_2+CO_2$ により青酸を合成する。

(2) NH_3 分離 —— $2NH_3+CO_2=NH_4CO_2NH_2$ により NH_3 の大部分と CO_2 の一部を固定する。

(3) HCN 分離 —— 水吸収塔により HCN 及び微量の NH_3 を完全に吸収分離する。

(4) H_2 分離 —— (3) を出た CO，H_2，CO_2 の混合ガスに HCl 蒸発器をくぐらして微量の HCl を含ませ，更に (3) と (4) の途中から O_2 を所定量含ませて撰択酸化炉に導き H_2 を水に転換し，これを冷却分離する。

(5) 水蒸気分離 —— (4) を通過したガス中の水蒸気を硫酸により分離する。

(6) O_2 分離 —— (5) を通過したガス中には，(4) の H_2 選択酸化に於て未反応のまま流出した微量の O_2 が存在する。これを分離する為，CO と反応させて CO_2 とする。

(7) CO_2 分離 —— (3) 及び (6) の工程で生じた CO_2 及び (4) の工程で生じた微量の HCl を NaOH 水溶液に吸収させる。

(8) 水蒸気分離 —— NaOH 水溶液より追出された微量の水蒸気を生石灰により分離する。以上により CO の精製を終る。

(9) NH_3 回収 —— (8) までの工程により精製された CO はカーバメートトラップを通し，NH_3 及び CO_2 を含ませて (1) に導く。

この一循環で消耗された NH_3 及び CO はそれぞれ補給用ボンベ R_1 或はタンク R_2 より流量計 F_2, F_3 を通して補給される。ガスの循環には工程 (5) と (6) の間にある送風器を用い，その流速は F_1 の流量計で測定する。この系統図には複雑になる為書いていないが，実装置では (2) の分離用トラップと (9) の回収用トラップをそれぞれ逆に (2) を回収用，(9) を分離用に切換えが出来るように連結してある。こうすると一度分離蓄積されたカーバメートを適当温度に暖めて回収し，NH_3 源として利用し得ることになる。図の A_1……A_6 はそれぞれの場所のガス分析個所を示したものである。

§2. 實装置の構造及びその操作條件

次に実装置の構造とその操作条件を決定する為の考察及び二三の予備実験の結果について述べる。

1. 青酸合成炉

第2図に示す内径 3 cm，長さ 1 m の不透明反英管 2 本を並列に連結して合成炉とした。触媒はこれまでと同様の操作で作り各反応管にそれぞれ 170 gr を充填し，ニクロム線で加熱し，触媒層の温度を 650±10°C の範囲内で一定に保つた。CO と NH_3 の混合比 m* は次に述べる理由により約 10 とした。

例えば 650°C に於ける青酸合成反応の平衡恒数より計算した HCN 収率，NH_3 未反応率，及び生成ガス中 HCN 濃度** の混合比による変化は第3図の如くである。これと青酸合成前後の NH_3 の分離及び回収の条件を考慮すると次のようなことが言える。

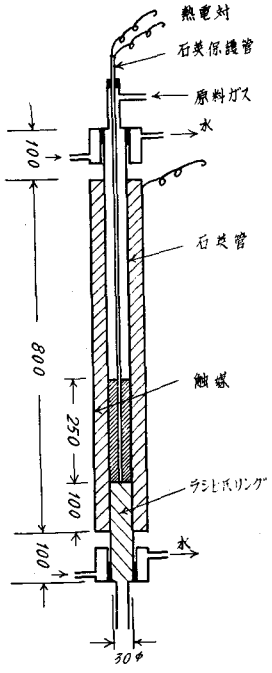
i) HCN 収率を高める為には，混合比を増加しなければならぬ。

ii) 一方生成ガス中の HCN ガス濃度を増加させる為には，i) と逆に混合比を減少させな

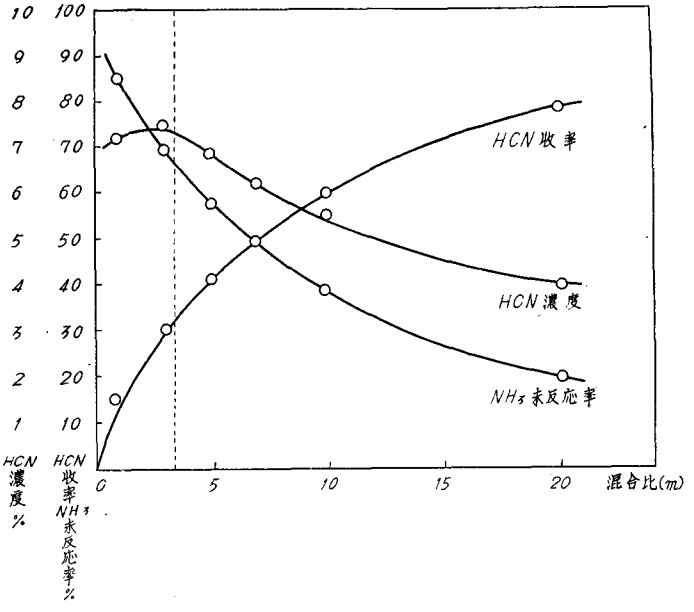
---

* 原料ガス中の CO 及び NH_3 の分圧をそれぞれ p^{CO}, p^{NH_3} とすれば $m=p^{CO}/p^{NH_3}$ である。

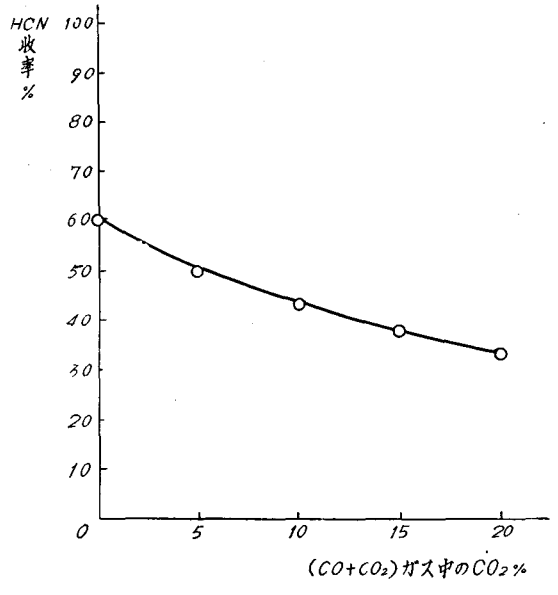
** 単位時間に反応管に流込んだ NH_3 及び混合ガスのモル数をそれぞれ M_{NH_3}, M_m, 反応管から流出した HCN のモル数を M_{HCN} とすれば 青酸収率 $= M_{HCN}\cdot 100/M_{NH_3}$, NH_3 未反応率 $= 100\,(1-M_{HCN}/M_{NH_3})$, 青酸濃度 $= M_{HCN}\cdot 100/M_m$ である。



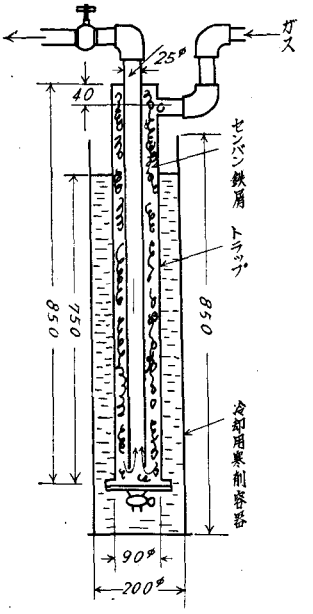
第2圖 HCN 合成炉



第3圖 HCN 收率, NH_3 未反応率, HCN ガス濃度の混合化による変化



第4圖 CO_2 混入による HCN 收率の低下
$p^{CO+CO_2}/p^{NH_3} = 10$
反応温度 650°C



第5圖 カーバメート・トラップ

ければならぬ。但し $m \fallingdotseq 3$ 以下では再びガス濃度が減少するからこれ以下には下げられぬ。

iii) カーバメート法により NH_3 の大部分を分離する為には，生成ガス中の NH_3 及び CO_2 分圧 p^{NH_3}, p^{CO_2} の間に，$p^{NH_3} < 2p^{CO_2}$ なる条件が満足されねばならぬ[6]。従つて第3図より m を3.5以上にする必要がある。

iv) 以上は純 CO を原料とした場合の制限条件であるが，§1で述べた方法で NH_3 を回収しようとすると CO_2 も同時に原料ガス中に入つて来る。CO_2 の存在は H_2 のと同様青酸収率を低下させるからこれを考慮して混合比を決めなければならぬ。CO_2 混入による HCN 収率の低下を第3図の混合比 $m=10$ の場合について平衡恒数より計算した結果を第4図に示す。図より明らかなように5% の CO_2 を含む CO を原料ガスとすると，青酸収率は50% になる。

以上の諸条件を考慮して本試験では混合比10を規準とした。

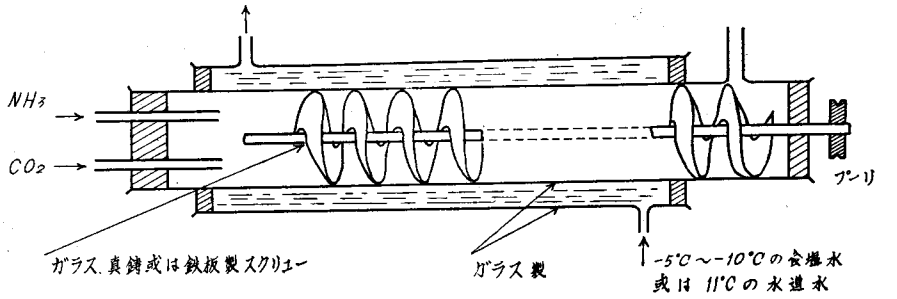
2. カーバメート法による NH_3 の分離

既報[6]によれば，カーバメート固定の能力は略トラップの冷却された部分の面積に比例し，−10°C で冷却面積 200 cm^2 のトラップにより NH_3 の約9割を固定し得る許容流速は 130 cc/min である。従つてこの30倍の規模の約 4 ℓ/min の実験では冷却面積 $200\times30=6000$ cm^2 を要する。依つて第5図の如き冷却面積約 2000 cm^2* の鉄製トラップに旋盤鉄切屑を充填したものを3本直列に連結して NH_3 の分離に用いた。各トラップの冷却温度は入口側よりそれぞれ水温 (10～15°C), 0°C, −10°C としカーバメートが各トラップに平均に固定されるように努めた。寒剤から露出しているトラップのパイプ等の部分はニクロム線を巻きつけて加熱し 50～100°C に保つた。これはカーバメートは室温 20°C 前後でも壁面に凝縮するので，この為パイプがつまるのを防止する為である。実際の試験に於いてパイプがつまつてガスが流れなくなり H_2 撰択酸化用 O_2 が過剰に酸化炉に流れ込み小爆発を起したこともある。

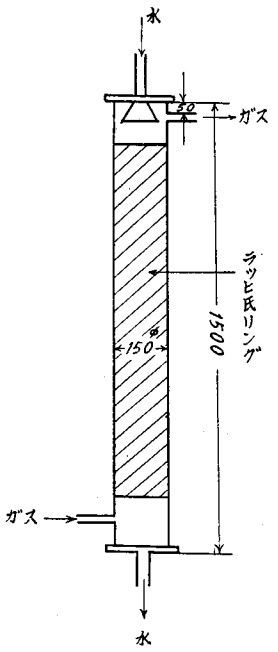
このトラップの設計で特に問題となるのはカーバメートの凝縮速度が時間と共に減少することである。これはカーバメートの熱伝導が小さく，トラップの管壁にそれが凝縮するに従つてその冷却効果が減少することに帰せられる。これを防ぐ為壁面からカーバメートを削り落して螺旋で運び常に新しい壁面が露出するような装置(第6図)を作り内部を観察した。実際にやつて見ると，凝縮したカーバメートは非常に緻密な層をなし螺旋は時々引かかつて中々上手に削り落されなかつた。特に多少水分があると螺旋にも壁面にも泥んこのようにくつついてしまう。要するにこの方法を実装置に応用するには，なお色々の問題を解決しなければならぬことを知つたので，一応この実験を中断し第5図の実験室実験規模を拡大したトラップを試験に用いた。

---

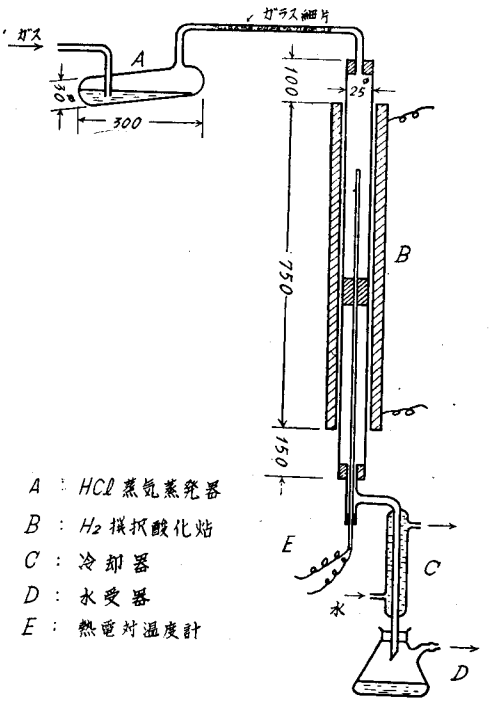
* 鉄製トラップの内径は 9 cm，寒剤に浸つている部分の長さは 75 cm である故，冷却面積は約 2100 cm^2 となる。しかし実際には，これに旋盤切屑を充填してあり，又1インチのパイプが中を通つているので計算上はこの面積の数倍になるが，熱伝導の悪いカーバメートが内壁を蔽うので内部の切屑がどれ位有効かは一寸分らない。



第6圖　スクリューコンベア



第7圖　水吸收塔



第8圖　水素分離裝置

3. 水吸收による青酸分離

前中規模工業化試験[1]に用いた吸収塔と同一のものを HCN 及び微量 NH_3 の分離に用いた。その略図を第7図に示す。第7報の(3)式 $K=V_g/\gamma V_e$ に於いて $K=0.36$ (第7報，第3表参照)，$V_g=3\,\ell$/min，$\gamma=300$ とすれば $V_e \fallingdotseq 30$ cc/min となる。ここに V_g は生成ガス流速，V_e は吸収水の流速，γ は溶質のオストワルド溶解度，K は当量流量比である。本試験では HCN 及び微量 NH_3 を系外に除くことのみを目的としたので，多少の安全率を見て吸収水流速を約 50 cc/min とした。予備実験の結果，吸収塔後のガス中には HCN 及び NH_3 の痕跡も見出さず分離の完全なるを知つた。

4. 撰擇酸化による H_2 分離

装置の略図を第8図に示す。A なる HCl 蒸気蒸発器には最純濃塩酸約 50 cc を入れ，これに反応ガスを通して塩酸を蒸発させ，更に H_2 の当量の 1.5 倍程度の O_2 を加えて，図の如き寸法の石英反応管 B に導く。反応ガスは冷却器 C により冷却し生成した水及び通過して来た塩酸の一部を凝縮分離し，D の受器に受ける。反応管上部のガラス細片は爆発防止用である。

本試験の実施当時は，未だ H_2 撰択酸化の研究は漸くその基礎実験を一応終了したばかりで，触媒及び反応条件についての詳細な知識[5]は持つていなかつた。従つてこの試験の初期に於いては撰択酸化の工程に先づ重点を置きその規模拡大効果を検討した。

先づ触媒として，基礎実験に用いた Pd-石綿[4]をそのまま充填使用したが，触媒がガス流圧の為に圧縮されガス抵抗が大きくなり，所要の 3 ℓ/min の流速でガスを流すことが出来ず，この為うつかりすると O_2 が流れ込み過ぎて爆発の原因ともなつたので試験を中止し，改めて担体の研究を開始した。その結果一応市販シリカゲル[6]が適当なることを見出したので，これに 1/500 の Pd を附着させたものを触媒とし安定に H_2 を除去し得るようになつた。

H_2 に対する O_2 の混合比は当量比で約 1.4 が最適である。

5. 濃硫酸による水蒸氣分離

10 ℓ のガラス製試薬びんに約 3 ℓ の工業用濃硫酸を入れ，H_2 を分離した後ガラス中に含まれる水蒸気を分離した。

6. 微量酸素の除去

H_2 撰択酸化には前述の通り H_2 に対しやや過剰の O_2 を用いなければならないから，撰択酸化後小量の O_2 が残る。O_2 ガスは既報により青酸合成には甚だ有害であるからこれを除いておかなければならない。この為旋盤鉄切屑約 100 g を H_2 撰択酸化炉と同寸法の反応管に充填し，400～600°C で微量の O_2 と CO を反応させて CO_2 に転化させた。

7. NaOH 溶液による CO_2 分離

10 ℓ の試薬びんに約 5 ℓ の濃 NaOH 水溶液を入れてガスを洗滌し CO_2 及び微量の HCl を除去した。

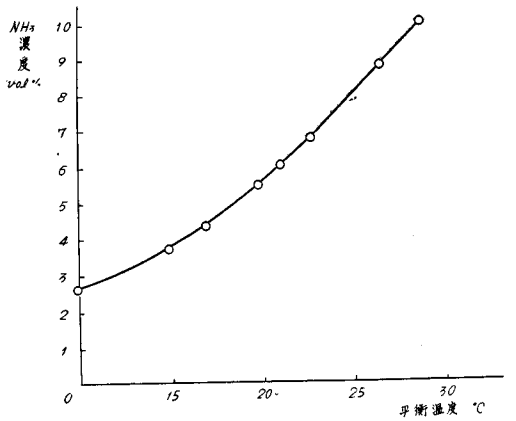
8. 生石灰による水蒸氣分離

高さ 60 cm，直径 6 cm のガラス製乾燥塔にソーダ石灰を充填して，CO_2 除去後のガスを乾燥した。

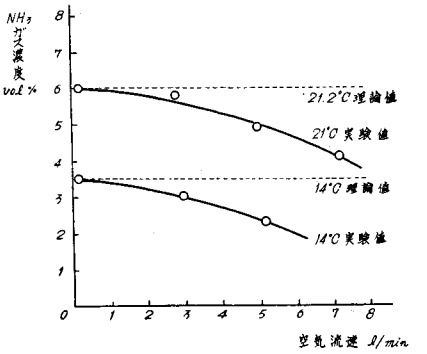
9. カーバメート蒸發による NH_3 の回収

前に述べたように NH_3 分離用トラップをそのまま回収用に使用した。第9図に示すようにカーバメートは室温附近でもかなりの解離圧[7]を示す。今青酸合成に於ける混合比 m を 10 とすれば，この原料ガス中 NH_3 の濃度は約 9% であるから，この NH_3 の半分をカーバメートより回収し，残りの半分を純 NH_3 源より補給するものとすれば，CO_2 存在により HCN 収率

7) T. R. Briggs and V. Migradichian, J. Phys. Chem. **23** (1924), 1121.



第9圖 カルバミン酸アンモニの解離圧より求めた平衡時に於ける気相中 NH_3 濃度



第10圖 NH_3 回収の実験

60% のものが 56% に低下することが第4図より分る。しかしこの程度の低下を許容すればカーバメートを NH_3 源として回収し得る。この予想に基づき，先づ予備実験として，前述のトラップ3本を直列に連結し，これに約 200 g のカーバメートを充填した後，これを乾燥空気で追出して出口の NH_3 濃度を測定した結果は第10図の如くである。図に於いて実験値とはトラップの温度を 14 及び 21°C に保つた場合の実測濃度，理論値とは同温度に於いて解離平衡にある時の NH_3 濃度である。

この結果を見ると，実測 NH_3 濃度は空気流速の小なる時，略理論値と一致するが，流速が大きくなるとかなり減少する。しかし本試験の原料ガス流速 3 ℓ/min 附近では，その減少率は約1割位で，前述の回収 NH_3 濃度 4.5% を満足する保温温度は 14～21°C 内にある。即ち 20°C 附近で所要の NH_3 を供給し得ることになる。

しかし 1% 内外の水蒸気が NH_3—CO_2 混合ガス中に含まれていると，カーバメートの凝縮速度が著しく促進される事実[8]より，原料ガスの乾燥不充分な時は，カーバメートの蒸発速度がかなり小さくなることが予想され，事実前述の実験で乾燥不充分な空気を用いた場合，約 4.5% の NH_3 濃度を得る為には約 30°C の保温温度を要した。

以上によりカーバメート法により NH_3 を回収する為には，カーバメート・トラップを通過するガスの乾燥を充分にしておかなければならぬことになる。

以上述べた実験操置の大部分はガラス製でありその連結もガラス管に依つた。従つて塩酸蒸気による装置の腐蝕等の問題は始めから除外されている。この点工業化試験としては，なお非現実的な面もあるが，本試験の主な目的である物質収支の決定には充分である。

8) 德岡： 日農化，(昭 9), **10**, 1333.

§3. 原料及び實驗方法

原 料： COは蟻酸のH_2SO_4による分解により作り1 m³のガスホールダーに溜めた。NH_3及びO_2はそれぞれ市販のボンベのものを使用し，NH_3は生石灰により乾燥，O_2はそのまま使用した。

實驗方法： 装置全空間約30 ℓを純COで置換した後，各操置を所要の条件に調整し，送風器によりCOを所定流速で循環させる。次にNH_3を所定流速で流し込み青酸合成を開始し，約1分後にO_2を計算流速で流し，反応器内部の圧が，反応開始時と同一になるように，CO及びNH_3を補給し，30分乃至1時間後に分析を開始した。運転時間は1回大体5～20時間である。

次に第1図に示した分析箇所から採つて分析したガスの種類を次表に示す。

分析箇所	ガ ス の 種 類
A_1	HCN, NH_3
A_2	HCN, NH_3
A_3	HCN, NH_3, CO_2, H_2 CO, N_2
A_4	CO_2, O_2, CO, N_2
A_5	CO_2, O_2, H_2, CO, N_2
A_6	CO_2

分析方法は大略次の如くである。

HCN及びNH_3はこれまでと同様それぞれ，リービッヒ及びキールダルの方法によつた。実際の操作は，循環ガスの流速に余り大きな影響を与えないように100 cc/min程度の流速で側管から反応ガスを導きだし，1Nのアルカリ性水溶液に，HCN，NH_3，CO_2を吸収させ，残りのガスの量を湿式ガスメーターで測定した。採取ガス量は通常1 ℓである。なお青酸合成直後のガスから試料ガスを採る時は，カーバメートが凝縮しないように導管にニクロム線を巻きつけて之を加熱した。水吸収塔通過後のガス中のHCN，NH_3の検出はそれぞれベルリン青及びネツスラーの方法に依つた。その他のガスはオルザート法により分析した。

§4. 綜合實驗結果

§2に述べた予備実験の結果に基き，全操置を系統図に示したように連結してCOを循環させ各工程に於ける物質収支及び規模拡大効果を検討した結果の一部について述べる。

試 驗 例 1

操 作 条 件

工　程	反応温度 (℃)	触　媒	触媒重量 (g)	触媒容量 (cc)
青酸合成	650 ± 10	3% ThO_2-H_2SO_4-Al_2O_2	340	350
撰択酸化	330～560	*Pd*-SiO_2	40	50
酸素除去	510～560	Fe (切屑)	100	310

原料ガス流速

循環 CO　：3 ℓ/min

補給 CO　：400 cc/min

補給 NH_3　：150 cc/min

H_2 除去用 O_2：100 cc/min

吸収水流速　：50 cc/min

NH_3 分離用トラップ冷却温度：15, 0, −10°C

NH_3 回収用トラップ保温温度：20°C

NH_3 回収用トラップには予め乾燥したカルバミン酸アンモン約200 g 充填し，NH_3 の回収能力を検討した。これらの操作条件は若し操作が理想的に行われたものとすれば，青酸合成に於ける NH_3 と CO (CO_2 を約2.3% 程度含む) の混合比は10，S.V. は略10となり，青酸収率50数%を維持出来る筈のものである。又撰択酸化用 O_2 の流速100 cc/min は H_2 に対する混合比を約1.2とするような値である。しかし実際の青酸収率はこの理論値をかなり下廻つた。このことは後で述べるように H_2 撰択酸化が不完全であつたこと，NH_3 及び CO の一部が分解した事及び合成触媒がやや失活していたことに帰せられる。先づ主な工程についての結果を述べ後に綜合的に検討する。

1) 青酸合成並びに NH_3 分離

結果を第1表に示す。分析は A_1，A_2，の順序で行い，表中「測定時刻」は反応開始から A_1 より試料を採取するまでの時間，( ) を内の数字は A_2 からの試料を採取するまでの時間を示す。

第1表　HCN 合成及び NH_3 分離工程の分析結果

実番験号	測定時刻 (min)	$M_{HCN(1)}$ (mmol/ℓ)	$M_{HCN(2)}$ (mmol/ℓ)	$M_{NH_3(1)}$ (mmol/ℓ)	$M_{NH_3(2)}$ (mmol/ℓ)	HCN 収率 (x%)	NH_3 捕獲率 (y%)	HCN 捕獲率 (z%)	$C_{HCN(1)}$ (vol%)	C_{NH_3} (vol%)
1	40 (55)	2.1	1.7	2.30	0.214	48	91	19	4.1	8.6
2	130 (135)	1.7	1.7	1.96	0.194	47	90	0	3.5	7.6
3	180 (190)	1.7	1.4$_5$	2.40	0.172	42	93	15	2.5	8.2
4	245 (255)	1.3	1.4	1.80	0.135	42	94	−23	2.7	6.5
5	440 (450)	1.4$_5$	1.3$_5$	2.43	0.150	37	93	7	2.9	7.8
6	540 (555)	1.2$_8$	1.3$_5$	1.91	0.135	41	92	− 6	2.6	6.5

M_{HCN}, M_{NH_3} はそれぞれ前述の如く生成ガスをアルカリ溶液に通じ通過した残ガス1ℓに割りつけたHCN, 及びNH_3のミリモル数でそれらに付記した( )内の数字は試料採取箇所を示す。

青酸収率xは次式によつて求めたものである。

$$x = \frac{M_{HCN(1)}}{M_{NH_3}} \cdot 100 \qquad (1)$$

$$M_{NH_3} = M_{HCN(1)} + M_{NH_3(1)} \qquad (2)$$

(2)式に明らかな如く，分解に基づくアンモニアのモル数は含まれていない。これは後述の如く one path でのアンモニア分解量は通過全アンモニアの数%程度で一応無視出来るからである。又原料ガス中NH_3或は生成ガス中のHCN濃度，C_{NH_3}, C_{HCN} は直接測定したのではなく次のようにして計算した値である。青酸合成反応によりHCNと等モル数のCO_2が出来る。又操作条件で述べたように，回収NH_3は全NH_3の略半分になるように操作したから，回収トラップから混入して来たCO_2のモル数は結局全NH_3の1/4程度*になる。

従つて

$$C_{NH_3} = \frac{\frac{22.4}{273} \cdot T \cdot M_{NH_3}}{V_t} \cdot 100\% \qquad (3)$$

$$C_{HCN}(1) = \frac{\frac{22.4}{273} \cdot T \cdot M_{HCN(1)}}{V_t} \cdot 100\% \qquad (4)$$

ここに

$$V_t = 1000 + \frac{22.4}{273} \cdot T\,(M_{HCN(1)} + M_{NH_3} + 1/4\,M_{NH_3}) \qquad (5)$$

は採取した全ガスの室温Tに於ける容積である。

NH_3及びHCNのトラップによる捕獲率y, zはカーバメート生成による反応ガス容積の減少を無視して次式により計算した。

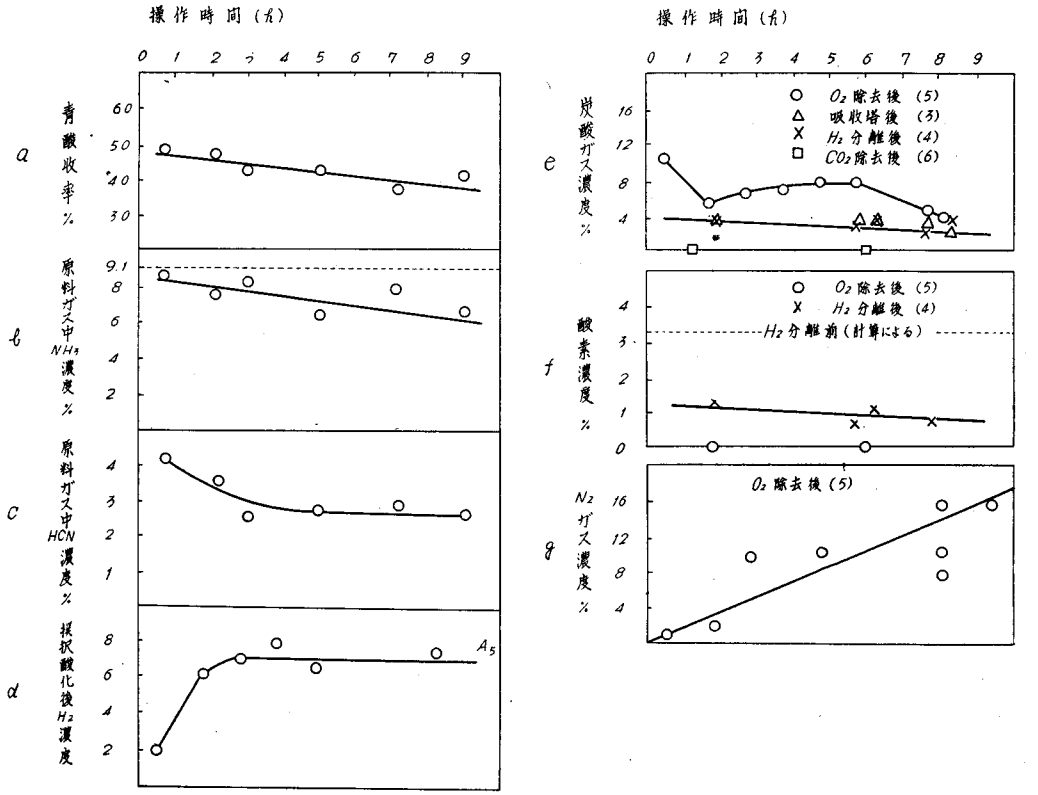
$$y = \frac{M_{NH_3(1)} - M_{NH_3(2)}}{M_{NH_3(1)}} \times 100$$

$$z = \frac{M_{HCN(1)} - M_{HCN(2)}}{M_{HCN(1)}} \times 100$$

結果は第1表に示すように，zは＋－に大きくふれるが，yはよく一致した値を示し，平均92%となる。zのふれの原因としては，トラップ前後におけるガス分析の実施時刻が正確に同一でなかつたこと，或は青酸が実際に捕獲されたり追出されたりした事等が考えられるが

---

* 後で述べるように実際にはNH_3が予定量追出されなかつたので，CO_2のモル数は$1/4\,M_{NH_3}$より少なくなるが，これによるV_tの減少は高々1%である。従つて常に(5)式のV_tを採取した全ガスの容積として計算した。



第11圖　試験例1に於ける各工程ガス分析結果

何れとも決定し難い。しかし6回の測定結果を平均すると，$z \fallingdotseq 2\%$ となるから前報[6]と同様青酸は実際的に固定蓄積されなかつたと見ることが出来る。

以上の NH_3 分離に関する結果は，実験室実験の結果と略一致する故，規模拡大による影響はそう大きくないことを示すものである。

HCN 濃度が時間的に減少していること，及びその収率が 40% 程度であることは第8項で考察する。表中 x，C_{NH_3}，$C_{HCN(1)}$ の結果を他の工程に於けるガス分析の結果と共に，第11図に示す。( )中の数字は前と同様分析箇所を示す。

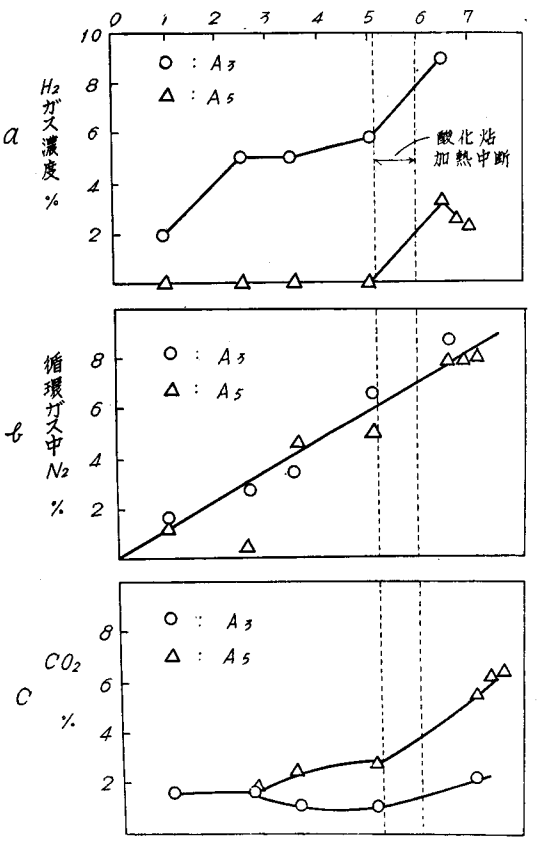
2) 水吸収による HCN 及び微量 NH_3 の分離

予備実験に於けると同様，50 cc/min の吸収水流速で HCN 及び NH_3 の分離は完全であり，その痕跡も見出されなかつた。

3) H_2 分離

第11図(d)図に示すように，この試験例に於いては多少 O_2 量が少なかつた為 H_2 を完全に零にすることは出来なかつた。しかしその蓄積は完全に抑えられ略 7% 前後を維持した。この試験と略同条件で O_2 流速を 130～150 cc/min に増し特に H_2 分離に注意して実施した試験例

では第12図(a)に示す如く，H_2は完全に除かれ，撰択酸化炤の加熱電流が中断された時，直ちにH_2が蓄積された。又第11図(e)に於ける撰択酸化炤前後A_3，A_4のガス中CO_2濃度は各時刻でそれぞれ一致している。この結果は撰択酸化反応に於いて殆んどCOが酸化されなかつたことを示すものである。



第12圖 実験例2に於けるガス分析結果

4) O_2 除去

第11図(f)に示すように，撰択酸化後約1%残るO_2はこの酸化炤で完全に除かれた。しかしながら，(e)及び(f)図からこの工程に於ける反応ガスの容積変化を無視して，$2CO+O_2=2CO_2$の反応式により物質収支を計算すると，A_5に於けるCO_2はA_4に於けるO_2の2倍即ち約2%だけ増加するに止まる筈である。しかし実際には(e)図に見られるようにこれを1乃至2%上廻つている。このことはCOの一部が$2CO\rightarrow CO_2+C$により分解した為とし得る。事実試験終了後反応管中に約4.8 gの遊離炭素があつた*。補給COの流速を計算値よりやや過剰の400 cc/minとしなければならなかつたのは主としてこのCO分解に基く。鉄触媒はこの点好ましくない。後の研究によれば銅-マンガン或は亜鉛-クロム系酸化物混合触媒が適当である**。

5) NaOHによるCO_2の除去

第11図(e)に示すようにNaOHによるCO_2除去はこの場合完全であつた。

6) NH_3の回収

回収アンモニアが予備実験通り，CO中に含まれるものとすれば，全NH_3濃度は9.1%となる筈であるが，実際には第11図(b)図に示す如くこれをかなり下廻りしかも時間と共に減少した。本試験例に於いて回収COの精製は先づ完全であつたから，水蒸気或はCO_2がカルバミン酸アンモンの分解を妨げたのが原因とは考えられない。§2に述べたNH_3凝縮速度の時間的変化と逆に，カルバミン酸アンモンの層が比較的厚い時はその蒸発速度が早く，薄くなるに

* 永久磁石により鉄触媒と遊離炭素を分離し，後者の重量を粗天秤で測つた。

** 佐藤： 未発表。

従つて遅くなつた為と推定される。しかし更に検討を要する。

7) N_2 の蓄積について

第11図(g)に見られるように循環ガス中に漸時 N_2 が蓄積されている。この点に注意して行われた第2の試験例に於いては第12図(b)に示すように結果は一層明瞭で，略時間と共に直線的に増加している。装置の全空間は約30 ℓ であるので，循環速度より，ガスが一循環した場合の N_2 の濃度の増加を計算すると，0.2～0.25% となる。* 全装置のガス圧は常圧よりやや高くして空気があやまつて吸込まれないように注意したから，これは青酸合成工程に於ける NH_3 の分解に起因するものと見なければならぬ。これが主として加熱されている合成管内壁面によるか，或は触媒によるかを確める為，試験に使用したと同じ触媒10 g を別の透明石英管に充填し又は充填しないで夫々の場合650°C 流速100 cc/min 程度の純 NH_3 を流し NH_3 の分解率を測定した。この小規模実験の結果，触媒を充填した場合もしない場合も NH_3 の分解率は1.0～1.1% 程度で差異はなかつた。即ち NH_3 の分解は主として管壁によるものであり，従つて今後青酸合成管材質及び構造には特に注意する必要があることを知つた。なお上述の NH_3 の分解率1.0～1.1% は既に発表された報告で実施された実験室実験では分析誤差内に入るので，これまでの結論と矛盾はしない。しかしガスを循環させる場合は "one path" では問題にならなかつた NH_3 の分解を充分考慮しなければならないことが結論される。

8) **青酸収率について**

前述のように理想的には50数%の青酸収率を予想したが実際には40% 程度であつた。

この原因としては触媒の失活及び原料CO中の不純ガス即ち H_2，CO_2，及び N_2 の影響が考えられる。これを確める為に，第11図に於いて比較的生成ガス濃度の変動の少なかつた運転開始後5時間目に於ける原料ガス組成 H:7%，CO:76.7%，N_2:8.0%，CO_2:1.3%，NH_3:7.0% について，平衡恒数より青酸収率及び生成ガス中の HCN 濃度 $C_{HCN(1)}$ を計算すると，夫々46% 及び3.2% となり実測値は約43% 及び2.8% である。その後の試験に於いても実測値が平衡より求めた計算値より1乃至2割小さい傾向は一致している。$C_{HCN(1)}$ の計算に於いて不純ガスの影響は計算に入れられているから，この結果は触媒の失活を意味するものと思われる。ここに使用した合成触媒は試験例1の実施以前，約3箇月間13回に渡り同種の試験に用いたものをそのまま使用したので，この間徐々に活性が失われたものと見られる。

§5 總　括

以上CO中 N_2 の分離及びカーバメート法による NH_3 の分離及び回収を含む青酸合成中規模試験結果の概要につき報告した。試験結果がかなり粗つぽいので勿論細かなことは言えないが全体を整理すると次の如くである。

---

* 青酸合成原料ガス中 NH_3 濃度は8～7% であるから，N_2 の濃度の増加量0.2～0.25% から NH_3 の合解率を算出すると4～7% となり，本文中の小規模実験の1% に較べ数倍大きい。

1. H_2 選択酸化工程を導入することにより，CO を循環させることに成功した。

2. カーバメート法による NH_3 の分離の規模を拡大して一応これに成功したが，今後更に技術的に検討を要する。NH_3 の回収についても同様である。

3. 原料 CO を循環させる場合，NH_3 の分解に基く N_2 の蓄積は無視し得ない。この NH_3 の分解反応は主として青酸合成炉内壁で起る。