青 酸 の 合 成 に つ い て

Synthesis of Hydrocyanic acid

藤 崎 辰 夫*

Tatuo Huzisaki

I 緒 言

青酸は既に古くから青化ソーダを酸分解して工業的に量産されているので、表題については経済的な得失を前提として記述すべきであろう。よく知られている通りメタアクリレートやアクリルニトリルの合成には、遊離青酸を使わない有利な合成法が現在のところ知られていない。これらの高分子製品、ことに合成繊維は将来大きい発展が予想されるので、青酸の量産方式と経済性が考慮されるのは全く自然と思われる。然しながら一般についていえるように、青酸の各合成法の優劣も立地条件に規定されることが大で一概には決定し難い。

青酸の有機合成化学への主要な利用を列記して見ると第1表のようである。これから明らかなように原料とし

て青酸は支配的な位置を占めていることが理解される。

II 青酸の合成法

青酸の合成法では青酸成分の窒素を NH_3 又は N に、炭素を CH_4 , CO 又は木炭に求められる。これ等原料の組合せによつて以下のような各法が成立する。こゝでは上述の立場から各法については簡単に、又ホルムアミド法及び CH_4 電弧法については当所で行われた研究結果を併せてやゝ詳しく記述することにする。

(1) 青化ソーダの酸分解法 青化ソーダを酸分解すれば容易に濃厚な青酸が得られるから、安価に青化ソーダが供給されるところの方法は操作の単純な優れた青酸製造法である。青化ソーダは通常カスナー法によつて製造される。この場合青酸 1t に対し Na 520 kg, NH_3

第 1 表

名 称	用 途	反 応
メタアクリル樹脂	航空機用窓ガラス, 建築材料	$\text{HCN} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CN} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
乳 酸	有機工業薬品	$\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN} \rightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$
アミノ酸	調味料	$\text{RCHO} + \text{HCN} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{R}\cdot\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
アジポニトリル	合成繊維	$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCN}} \text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{HCN}} \\ \text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$
シアヌルクロリド	染料, 合成樹脂原料	$\text{HCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$
アクリルニトリル	合成繊維, 合成ゴム, 土壤改良剤, 合成樹脂	$\begin{array}{l} (1) \text{HCN} + \text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} \\ (2) \text{HCN} + \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}} \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{CN} \\ \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} \end{array}$

* 東京工業試験所

400 kg, 木炭 400 kg を要する。このうち金属ナトリウムが製品価格を左右する。しかもこれは酸分解によって Na_2SO_4 として廃棄されるので資源的にも考慮しなければならない。我が国の工業塩はすべて国外に求められ将来工業塩が安価に輸入されうる期待は甚だ薄弱である。従つて青化ソーダも安く供給される可能性は乏しいと考えて差支えないだらう。米国の 1953 年度の全青酸生産量のうちこの方法でつくられているのは 10% にしか当らない。

(2) CO を原料とする合成法

(i) CO と NH_3 から直接青酸を合成する研究は既に 1841 年 Kuhlmann によつて Pt 触媒を用いて行われた。

次に Bredig, Elöd が 1930 年頃 この反応を 500~700°C で詳細に研究した。この時 CO を大過剰 (NH_3 に対し 10~20 倍) 使用すると NH_3 に対する収率は 65% に達することが判つた

しかし反応が吸熱反応であること、排ガスから CO を分離回収しなければならない不利益がある。

Röhm u. Haas (Darmstadt)¹⁾ はこの方法が有利であるとして戦時中装置の建設に着手したが、間接に多量の原料ガスを反応温度 700~800°C に加熱する耐熱材料を入手することが出来なかつたので大規模装置の完了直前計画を放棄した。戦後同社は次に述べる Andrussov 法へ転換したのでこの方法は未だ工業化されていないと思われる。

(ii) ギ酸メチル、ホルムアミドを中間体とするこの方法は CO をメタノールと反応させてギ酸メチルとし、これを NH_3 と作用させてホルムアミドとした後、ホルムアミドを気相分解して青酸をうる方法である。

ホルムアミドはギ酸アンモンの脱水、或いは CO と NH_3 から直接合成できるが一般に上記の方法がとられている。反応 (1), (2) は小規模では定量的に行われ (3) も実験室的には同様に進行する。又ここに使用される原料、得られる中間体の間には相当の沸点差があるので分離回収には何等の困難がない。

しかしギ酸メチルは沸点 32°C で常温でも相当大きい蒸気圧を持つので効率よく回収することについて、又ホ

ルムアミドの気相分解反応は大きい吸熱反応で反応管径の適正な決定、その給熱方法、反応管の構成材、生成した青酸と水の分離等について多くの解決を必要とし、化学工学的諸問題を含んでいることは勿論である。

ホルムアミドは沸点 193°C, 比重 1.139 でグリセリンに似た液体である。蒸気圧その他の物理恒数は明らかにされていないようである。沸点が著しく高く有機酸と同様液体は水素結合している。この分子構造に関し A. Reitz と J. Wagner²⁾ は液体ホルムアミドのラマン効果の測定効果を次の如き構造を想定して論じている。又

(I)

坪井正道³⁾ は蛋白質構造の研究でホルムアミドの赤外線吸収スペクトルの測定結果から次の様なトランス、シス型の結合の外に一部は遊離状の N-H 結合が認められる特異な液体であるとしている。

次にホルムアミドを気相分解する反応には従来多くの触媒が提案されている。 P_2O_5 , Mn, Al_2O_3 , ThO_2 , W, 軽石, シリカゲル, アルカリ土類の炭酸塩, 珪酸塩, ハロゲン化物, 熔融二酸化マンガン等はその例である。しかしアルコールの脱水触媒として使用される活性アルミナは CO と NH_3 への分解反応を促進し、活性の殆んどない熔融アルミナがむしろ青酸への分解反応には有利である。600°C では触媒のない石英管でも略々 70% の収率で青酸を与える事実から反応はむしろ熱分解反応とも考えられる。

特許を除いてアミドの分解に関する研究、特に基礎的研究は性状の明らかでないアミドを対照とするため極めて少い。G.M. Schwab⁴⁾ は分解反応を次の如く考えて常法によつて平衡を第2表の如く算定した。

$$\log K_p = \log \frac{P_{\text{HCN}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCONH}_2}} = -\frac{4815}{T} + 1.75 \log T + 3.4$$

第 2 表

T	°C	K_p	α
273	0	$10^{-9.9}$	0
500	227	0.032	0.18
600	327	2	0.7
700	427	32	0.96
1000	727	10^4	1

これによると 427°C で殆んど青酸と水に分解することになる。

ホルムアミドは既述の通り NH_3 と CO から合成される。従つて適当な触媒、例えば、Fe、活性アルミナ等が存在するときは容易に

の如く分解する。この外触媒の種類によつては複雑な分解反応を伴うから青酸合成を目的とする我々の場合は特別な注意を必要とする。殊に重合物が反応管に沈着すれば装置の運転期間に影響するので青酸取扱の上からも甚だ好ましくない。上記の反応について Schwab は Meyer 等の結果とを第3表の如く比較している。

第 3 表

°K	°C	Meyer Orthner		Schwab	
		K_p 計算	K_p 実測	K_p 計算	α 計算
273	0			0.0063	0.056
400	127	20		3.2	0.8
473	200	960	7225		
500	227	3130		160	1
600	327				1
700	427				1
1000	727				1

この方法で実際消費される原料は NH_3 と CO でその他のは理論上補給を必要としない。 NH_3 、 CO は共に石炭法アンモニア合成工場で日常大量に取扱われており、電解法工場にも副生する酸素によつて CO を生産できる。こゝには説明を省略するがアンモニア合成工場でホルムアミドを大量生産することは原料的には全然不安がないだけでなく現行の青化ソーダ法より遙かに有利に合成されうる可能性がある。資源的にみても有利な量産方式として最適な方法の一つと考えて誤りはないだらう。この方法を現在工業的に行つているのは B. A. S. F. (旧 I.G.) と Du Pont である。前者の方法は P. B. リポート⁵⁾ によつて実施の状況が明らかにされているが Du Pont 社の方法は不明である。P. B. リポートによると改善は3段階に亘つて行われているがその後も引続き進歩を遂げているものと思われる。第1図は最終の分解装置を示す系統図で 1943~1944 年、90% 青化ソーダとして月産 150 t の規模で約2ヶ月間試験された。この装置では触媒を使用せず反応管材料として鉄管を使用してホルムアミドの熱分解を行つている。(1)は蒸発器で長さ3 m, 径 50 mm の鉄管 37 本よりなり、銅製ラシヒリングを充填し、外部から加熱ガスで給熱する。(5)は反応管で長さ3 m, 径 32 mm の鉄管 191 本よりなり、伝熱条件をよくするため中心に軟鋼管が挿入されている。蒸発器と同じように加熱ガスで 430~460°C に保たれている。(9)はホルムアミドの回収器、(11)は冷却器、(13)はアンモニアの除去器、(20)は真空ポンプ、(23)は青酸の凝縮器 (24)(27)はアルカリ及び水の洗滌塔である。ホルムアミドの分解はこゝでは高度の真空下で行われる。

Du Pont 社の方法は前述の通り不明であるのでこの方法に関する同社の特許⁶⁾ を記載するにとどめる。

当所でも早くからこの方法を研究⁷⁾ し又青酸 2 kg/hr の分解装置を建設して工業化の資料をうることに努めた。

第 1 図

(3) CH_4 を原料とする合成法

(i) CH_4 と NH_3 を強熱すると次式によつて青酸を生じる。 $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 = \text{HCN} + 3\text{H}_2$

反応は大きい吸熱反応で反応管の加熱方式が困難なため、予め反応炉を燃焼ガスで高温に加熱した後原料ガスを通す方法や CH_4 の一部を燃焼させて給熱する方法⁹⁾ 等が提出されているが工業的に行われているか否か明らかでない。

CH_4 , NH_3 に空気を加え Pt 又は Pt-Rh を触媒として 1000°C で反応させると

の如く大きい発熱反応となる。この反応は Andrussov の Nitroxyl 説として著名で NH_3 を酸化して HNO をうる時中間体として HNO を生じ、 CH_4 が存在する時には青酸を生じるだろうと推定して実験を行いこれを立証したのであるが反応機構は次の如く考えられる。

Andrussov⁹⁾ によると Pt-Rh 網を使用し、流速 $3500 \text{ m}^3/\text{m}^2$, 反応温度 1000°C で NH_3 の $2/3$ が青酸に変わり、 10% は N と H に分解するが一年以上、半工業試験 ($200 \text{ kg}/\text{日}$) が行われた。この場合 CH_4 以外の炭化水素も原料として使用できるだろうと述べている。B.A.S.F. でホルムアミド法を採用したのは当時 CH_4 が豊富に得られないと考えたためである。

Rohm & Haas¹⁰⁾ 社 (米国) は 1948 年最初にこの方法を工業化した。 CH_4 の豊富な米国では Carbide and Carbon 社, Monsanto Chemical 社, Du Pont 社等この方法によつて青酸合成に着手し、イタリーの Montecatini 社もこの方法で青酸を合成している。

この方法の一例を挙げると原料ガスとして NH_3 $11 \sim 12$, CH_4 $12 \sim 13$, H_2 $2 \sim 3$ 空気 $72 \sim 75 \text{ vol}\%$ が最適である。変成ガス中の青酸は約 8% , 少量の CH_4 , H_2 , CO 以外は N_2 で O_2 は殆んど存在しない。 NH_3 についてはその 60% が青酸になり、 10% は分解損失となり、 30% は硝安として回収される。又 CH_4 については約 70% が青酸に変わったことになる。

触媒の寿命は反応温度と密接な関係があり 1000°C を越えると損耗が甚しい。適正な温度を保つため上記の様なガス組成を保つことが必要である。白金網の寿命は区々で 2000 hr , 或いは $4000 \sim 8000 \text{ hr}$, であり又 100 hr に満たない記載もある。

この方法は既知の NH_3 の酸化による硝酸合成法と同

一の要領で行われるので米国、或いは Montecatini 社の如く CH_4 を原料として NH_3 の合成を行う工場では当然採用される方法であろう。Du Pont 社が最初ホルムアミド法によつて青酸合成を開始し、以後は Andrussov 法に転換したのは両方法がどのように考えられているかを示しているものと受けとられる。我国でもこの方法が有望な特殊な条件下にありこの方法も又熱心に研究されている。

(ii) CH_4 と N による電弧法 CH_4, N_2 は共に甚だ不活性であるが電弧の高温で処理すると青酸を生成する。青酸が高温で比較的安定であることは古くからよく知られていた。v. Wartenberg¹¹⁾ は 1907 年 $2\text{C} + \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCN} - 59700 \text{ cal}$ の平衡を取り扱い、近似的に $\log[\text{P}_{\text{N}_2}\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{HCN}}^2] = 13060/T - 3.2$ から非常に高い温度でなくともかなりの青酸濃度が期待できると予期して N_2 と H_2 が等量の混合ガスの実験で平衡青酸濃度として第 4 表の値を得た。

第 4 表

温度 $^\circ\text{K}$	2148	2025	1908
青酸濃度%	4.7	3.1	1.95

又 Wallis¹²⁾ は 1906 年等量の N_2, H_2 混合ガスを炭素電極の電弧に働かせる実験を行つたが、その結果から推定する平衡状態の青酸濃度は約 40% に達する。

その後 Gordon¹³⁾ は 1937 年に第 5 表の如く報告している。

第 5 表

温度 $^\circ\text{K}$	400	800	1200	1600	2000
$\log[\text{P}_{\text{H}_2}^2/\text{P}_{\text{N}_2}\text{P}_{\text{HCN}}^2]$	15.12	6.68	3.90	2.51	1.69
青酸濃度 (%)	3.8×10^{-14}	1.0×10^{-5}	6.5×10^{-3}	1.5×10^{-1}	9.9×10^{-1}

これは v. Wartenburg の数値とは大分相違するが、何れにしても高温ではかなりの濃度を保つ青酸が低温になると急激に低濃度となる傾向が著しいことが分る。

次に $2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2$ について知るため Fink, Wroughton¹⁴⁾ の

$$\log[\text{P}_{\text{C}_2\text{N}_2}/\text{P}_{\text{N}_2}] = -15530/T + 0.855 \log T + 6.55 \times 10^{-5}T - 9.18 \times 10^{-9}T^2 - 0.50$$

と前記 Gordon の値から計算すると青酸濃度は第 6 表のようになる。

第 6 表

温度 ($^\circ\text{K}$)	400	800	1200	1600	2000
青酸濃度 (%)	100	98	94	88	83

これを見ると青酸の C_2N_2 への分解は高温においても大きくない。しかし C_2N_2 は実際は C と N へ分解するからこれより減少すると考えられる。

更に $2HCN \rightleftharpoons C_2H_2 + N_2$ による青酸の分解をみると $C_2H_2 \rightleftharpoons 2C + H_2$ に対する Kassel⁽¹⁵⁾ の平衡恒数と Gordon の平衡値から第 7 表の値が得られる。

第 7 表

温度 (°K)	400	800	1200	1600	2000
$\log \left[\frac{P^{1/2}_{C_2H_2} \cdot P^{1/2}_{N_2}}{P_{HCN}} \right]$	1.86	0.79	0.45	0.25	0.16
青酸濃度 (%)	0.68	7.5	15	22	26

勿論これも C_2H_2 が変化しない時のことで実際には減少するので青酸の分解も更に進んでその濃度は低下する。

(iii) 高温による CH_4 と N_2 との反応 CH_4 と N_2 とを強熱して青酸を生成することは古くから考えられており、例えば Geitz⁽¹⁶⁾ は 1905 年高圧電弧によつて行う研究を発表している。Abegg (1909) に掲げてある式 $2CH_4 + N_2 = 2HCN + 3H_2 - 103500 \text{ cal}$

から 1000°C で CH_4 は大部分青酸となり青酸濃度は 36% に達することになる。

前記 Kassel, Gordon 等の結果から算出すると第 8 表

第 8 表

温度 (°K)	800	1200	1600	2000	3000
$\log \left[\frac{P_{HCN} \cdot P^{3/2}_{H_2}}{P^{1/2}_{N_2} \cdot P_{CH_4}} \right]$	-6.86	-2.12	0.28	1.71	3.6
青酸濃度 (%)	0	7	30	38	40

となる、これは前記の古い値と大部相違するが、矢張り高温が青酸生成に有利であることが分る。しかし実際は CH_4 の分解、青酸の分解が起るのでこのように高い値にはならない。

CH_4 は高温で C_2H_2 へ変るのでこの C_2H_2 と N_2 から青酸が生成するものと考えられる。この場合

と考え、これと前記 Kassel⁽¹⁵⁾ の平衡恒数から (A) の平衡濃度を求めて見ると $CH_4 : N_2$ が 2:1 の場合第 9

第 9 表

温度 (°K)	800	1200	1600	2000	3000
青酸濃度 (%)	0.09	3.4	8.6	10	14
アセチレン濃度 (%)	0.009	3.3	14.3	15	13

表となる、このようにして高温で生成した高濃度の青酸は急冷しなければならないことは電弧法による硝酸と全く同様である。

実際には電弧区域には種々な粒子が存在すると考えられる。分子の解離によつて生成した原子、遊離基、励起された粒子、電離された粒子等が通常の分子と混在してそれらの間に様々の反応が起るものと思われる。又熱の作用のみでなく電気的作用は殊に減圧において又は高周波電弧等で強く作用すると思われ、前記のように単純な反応式を適用し得ない変化が起るわけである。

(iv) CH_4 と N_2 との混合比 前述の通り反応ガスを高熱の下に処理すると無益な炭素生成反応が進むからガスが電弧の高温区域を通過する時間を短くする一方反応速度を考慮する必要がある。殊に N_2 は活性が乏しく、電弧温度においても反応がおそいと見られる。そこで原料ガスの N を過剰にすることが有利であると考えられた。かようにして $C_2H_2-N_2$ 間の二次反応(青酸の生成反応)は速くなり、 CH_4 より C_2H_2 を生成する反応は比較的濃度でも充分進行しうるので適当な混合比が存在することが予想される。Briner, Baerfuss⁽¹⁶⁾ の実験結果は N の過剰が有利であることを示した。又 Küster⁽¹⁷⁾ が 11~15 mm Hg の低圧の実験結果によると、 CH_4 66.7% の時 CH_4 の 90% 余が C_2H_2 に変わりこれは青酸に 7% しか変らないが、N を過剰に CH_4 を 30% 以下にすると青酸濃度が増しその濃度は CH_4 15~25% 間にゆるやかな最高値(約 10%)を示した。東工試で行つた結果の一例は第 10 表の如くである。

第 10 表

原料ガス組成 CH_4 % N %	反応ガスの HCN %	電力収量 HCN g/kW·hr
16 79	3.6	35
20 77	4.6	44
26 72	4.3	44
31 67	3.7	40

(v) 炭素の生成 副反応として起る遊離炭素は青酸の収量を減少し、同時に電極端に炭素塊として付着生長し終には電極間を短絡し放電を消滅する支障を来す。この炭素生成は H_2 を予め加えることによつて抑制できることが古くから知られている。しかし多量の水素を加

第 11 表

原料ガス組成			電力収量 HCN g/kW·hr
H %	CH_4 %	N %	
0	35	63	37
22	29	47	30
31	16	51	25
41	11	47	21

えると青酸の電力収量が低下することは Briner⁽¹⁸⁾ 等が

示している。この点に関して当所で行つた結果は第11表の通りであつた。

(vi) 電力収量 電力収量を高くすることはこの方法の第一条件で、反応時間の適当な調節、反応ガスの急冷、原料ガスの組成、炭素生成の防止など青酸増収の要点はよく知られているにもかかわらず満足な結果が報じられていない。例えば Briner¹⁸⁾ 等は 100 mmHg の低圧で $1\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{N}$ の混合ガスを交流放電で処理して 7.39 g/kW・hr の電力収量を得た。Koenig¹⁹⁾ 等は常圧において 15% $\text{CH}_4 + 85\%$ N のガスを交流電弧で処理した時、約 8 g/kW・hr を得た。ポーランドの Jawarznie²⁰⁾ 工場では 24~26 g/kW・hr であると報じられた (CH_4 でなくガスオイルを使用)。

Briner¹⁸⁾ 等は前に述べたように、或る程度以上の高温では青酸分子の解離が起り青酸の平衡濃度は最高値を経て低下すると考え、電弧に強電力を集中して非常な高温を起そうと努めることは無駄であるとした。直流及び 50, 1800, 10^6 , 10^7 サイクルの交流を用いて比較試験を行つた結果 10^7 サイクルの場合が他の場合に比べて格段の高収量を示した。例えば $1\text{CH}_4 + 9\text{N}$ の混合ガスを常圧で処理した場合は 10^6 サイクルまでの交流の電力収量は 5~10 g/kW・hr の範囲の低い値であつたが 10^7 サイクルでは急に 28~35 g/kW・hr を得た。こゝに高周波放電の驚くべき効果が現われたかのように見えたのであるが、後に至つて²¹⁾ 高周波電力測定に誤りがあつたことが発見されてこの奇異な効果はもはや認められなくなつた。青酸合成と同様 CH_4 を使用する C_2H_2 の製造も矢張り高熱反応によるのであるが、久しい間実用されなかつた。しかし反応時間の短縮と反応ガスの急冷との重要さが認識され、これに基いて技術の改良が行われるに至つて遂に工業化が可能になつた。青酸についても全く同様のことが考えられる。なお電力収量と共に反応ガスの青酸濃度も考慮しなければならない。電力収量が良好であつても青酸濃度が低ければ分離に困難が伴うことは当然である。

(vii) CH_4 の消費量 反応ガスから青酸を分離した残ガスには C_2H_2 , H_2 , CH_4 , N_2 等が含まれる。このガスをそのまま電弧へ戻して循環させると水素は次第に蓄積してガス組成は原料として不適当なものになる。そこで水素を除去しなければならないが炭化水素と窒素を深冷によつて水素と分離することは可能であつても好ましくない。それ故最も簡単に空気で燃焼させると CH_4 , C_2H_2 も同時に失われることになる。未反応 CH_4 を少くするために電弧処理を兼ねることが考えられる。すな

わち電弧処理と青酸分離を行つた残ガスに続いて電弧処理を加え青酸分離を行う。かようにして処理回数を重ねることによつて CH_4 を成るべく利用し、最後の残留 CH_4 を少くするのである。(この場合は残ガス中の C_2H_2 も最後まで青酸生成反応に役立つ)。しかし処理を重ねるにつれて電力収量も青酸濃度も低下するから一定の限度がある。これについての実験例は第12表の通りである。

第12表

電弧 処理 回数	電弧炉入口 ガス組成			電弧炉 出口の HCN 濃度%	電弧炉出口青酸当りの	
	CH_4 %	N_2 %	H_2 %		電弧消費電力 kW・hr/kgHCN	電弧入口 CH_4 量 m^3/kgHCN
1	35	63	0	3.7	27	7.5
2	29	47	22	2.9	33	7.6
3	16	51	31	2.5	40	5.1
4	11	47	41	2.1	48	4.2

電弧 処理 回数	生成青酸当りの		電力単価 2円/kW・hr CH_4 ・10円/ m^3 のときの生成青酸当りの 電弧電力費と CH_4 費 円/kg HCN
	電弧消費電 力量 kW・hr/kgHCN	メンタ使用 量 m^3/kgHCN	
1	27	7.5	129
2	30	4.2	102
3	33	3.0	96
4	35	2.5	95

この実験はすべて交流 3300 V, 10 kVA の電弧炉で行つた結果である

これから分るように、電弧処理を4回としても3回のときより電力と CH_4 との費用は大して変らず一方青酸濃度は低くなるから次の青酸分離費が高くなり不利益となる。

(viii) 工業化 かつて Société Azot²⁰⁾ は Moscicki の電弧炉 (空中窒素固定法に使われた型式) を用いてフェロシアン化物を製造する工場をポーランドの Jaworzno に建設した。こゝでは原料炭化水素としてガスオイルを使い、これを窒素の気流で噴霧して電弧炉に導入し、こゝで気化させて直ちに反応させる。炉の出口で反応ガスを冷却して吸収塔り送り石灰乳で洗滌する。残ガスは再び返還して補給ガスオイルと共に炉に送る。反応ガスの青酸濃度は 1.3~2% であり、電力収量は 24~26 gHCN/kW・hr である。500 kW の Moscicki 電弧炉7基の設備で年間の生産高はフェロシアンカリ又はフェロシアンソーダ 1000 t である。窒素を得るにはガスオイルを空気で燃焼した後のガスから CO_2 をソーダ液で洗滌除去する。このとき年産 400 t の炭酸ソーダが得られる。

Société pour l'Industrie Chimique à Bâle は Mo-

nthey に青化ソーダ工場を設けた。この工場では Ciba-Andriessens 法²²⁾ が採用された。これを略述すると次の通りである。反応ガスは“主環路”と称する管路の中を高速度で循環する。この環路の中には電弧と冷却器とが装置してありガスは電弧で強熱されてから直ちに冷却器で急冷され、また電弧に入り熱循環を繰り返す。この主環路の側路として細い“分環路”がありこれを通して主環路の循環ガスの一部が絶えず引き出され吸収装置を通して生成物を分離した後主環路に戻される。このとき反応で消費された原料ガスを補う新しいガスが加えられる。かようにして主環路にある大量のガスは幾回も電弧を通過する一方分環路へその小部分が流出する。両環路を循環するガス流量は電力収量と物質収量が良好でかつ吸収にも適当なように調整される。電弧炉には 500 kW 単位のを幾つか使用しているが反応ガスの青酸濃度も電力収量も不明である。以上はいずれも古いことであるが、それ以来この種の工場が建設されたことを聞かない。しかし嘗ては容易に実現されなかつた CH_4 の分解による C_2H_2 の製造工場が建設されたように、この電弧法による青酸合成法も再考して見る必要があると思われる。

(4) 石灰窒素よりの合成法

石灰窒素は高温では青化物に変ずる。すなわち $\text{CaCN}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{CN})_2$ の平衡が存在し高温ほど $\text{Ca}(\text{CN})_2$ が安定²³⁾に存在することはよく知られている。通常上記の条件に従うために石灰窒素に NaCl 又は Na_2CO_3 等を添加し電気炉内で熔融して急冷すると、青化ソーダとして約 50% を含有する青化カルシウム、青化ソーダの混合物が得られる。この方法によつて得られる青化物を酸分解して青酸を大量合成している唯一の工場は Am. Cyanamid 社であるが、青酸を発生させて使用する場合には石灰窒素中に含まれる不純物、 CaC_2 、 CaS 、 Ca_3P_2 により汚損されるので精製する必要があると思われる。この方法は我国でも古くから研究²⁴⁾され、石灰窒素製造会社でも研究され、現在試験中の製造会社もある。最近²⁵⁾ Am. Cyanamid 社はアクリルニトリルの合成を目的とする青酸を Andrussow 法によつて生産する新工場を建設中である。

(5) コークス炉ガスより回収

これは合成法でなく、コークス炉ガスに含有されている青酸が装置の腐蝕、閉塞の原因となるので従来除去されていたが最近これを回収利用²⁶⁾するようになった。コークス炉ガス中の青酸はガス中の NH_3 と CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等と反応して生成するものと考えられる。従つて NH_3 の含量が高く(石炭中の窒素含量が大である程)、乾留温度が高い程青酸の生成に有利であり又水分が少い程よい。水分は青酸と高温では容易に反応し NH_3 と CO を生じる。現在 Koppers 社 (Pittsburg) だけが成功

しているといわれているが回収法は Seaboard 法による洗滌法である。回収は年間約 1,000,000 lb である。コークス炉ガス中には青酸は $0.7 \sim 1.0 \text{ g/m}^3$ ($0.06 \sim 0.09 \text{ Vol\%}$) 程度存在している。この量は石炭の N の 1~2% に相当し 1 t の石炭から約 0.3 kg の青酸が回収される。

III 結 言

以上青酸の合成について簡単な紹介を試みた。最近青酸の用途が急速に拡大され、各種の大量合成法が出現しつつあるが完全な国内原料によつて生産される化学工業原料の一つであることは誠に幸である。それ故に一層の努力によつて優秀な合成技術の確立と発達を図るべきものと思う。青酸は反応性に富む極めて有用な合成化学工業原料であるが反面最も有毒な化合物である欠点がありその 120~150 ppm を 0.5~1 hr 呼吸すると極めて危険、300 ppm は即死に至らしめるといわれている。従つて単に合成技術だけでなく慎重な取扱法と適切な安全工学の協力を必要とする。これら多くの科学技術の支援によつて健全な発達を期待して止まない。

文 献

- 1) Kautter, Leitenberger, *Chem. Ing. Techn.*, **25**, 697 (1953)
- 2) Reitz, Wagner, *Z. physik. Chem.*, (B) **43**, 339 (1939)
- 3) M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **22**, 255 (1949)
- 4) G.M. Schwab, *Z. anorg. Chem.*, **262**, 41 (1905)
- 5) P.B. 516; 34008
- 6) U.S. 1,950,875; 1,575,366; 2,534,000
- 7) 日特許 183,121; 185,092, 185,817; 198,394; 206,062
- 8) U.S. 2,596,421
- 9) P.B. 12272
- 10) Sherwood, *Petroleum Processing* **9**, 384 (1954); Updegroff: *Petroleum Refiner*, **32**, 196 (1953)
- 11) v. Wartenberg, *Z. anorg. chem.*, **52**, 299 (1907)
- 12) Wallis, *Ann.*, **345**, 353 (1906)
- 13) Gordon, *J. Chem. Phys.*, **5**, 30 (1937)
- 14) Fink, Wroughton, *Trans. Electrochem. Soc.*, **88**, 25 (1945)
- 15) Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1351 (1933)
- 16) Briner, Baerfuss, *Helv. Chim. Acta.*, **2**, 663 (1919)
- 17) Küster, *Brenn. Chem.*, **12**, 329 (1931)
- 18) Briner, Debaillets, Paillard, *Helv. Chim. Acta.*, **21**, 115 (1938)
- 19) Koenig, Hubbuch, *Z. Elektrochem.*, **28**, 202 (1922)
- 20) *Chim et Ind.*, **23**, 550 (1930)
- 21) Briner, *Helv. Chim. Acta.*, **30**, 1005 (1947)
- 22) *Chem. Zeitg.*, **52**, 941 (1928)
- 23) Kirk, Othmer, *Encycl. Chem. Tech.*, **4**, 708
- 24) 東工試報 **12**, No. 1 (1915)
- 25) *Chem. Eng. News*, May 5 (1952)
- 26) Kastens, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1882 (1951)
Klempf, *Chem. Ing. Techn.*, **25**, 18 (1953)