

尿素-水系の平衡について, I.

平衡圧力と温度との関係

木下 秀 男*

Equilibrium of Urea-Water System, I.

The Relation between Equilibrium Pressure and Temperature.

HIDEO KINOSHITA.

緒 言

尿素合成に於ける平衡圧力に関してはカルバミン酸アンモンの分解圧或は平衡圧として KRASE¹⁾, EGAN²⁾, 徳岡^{3) 4) 5)}, BRINER⁶⁾, MATIGNON and FREJACQUES⁷⁾ 及北脇⁸⁾ の報告がある。之等は北脇の 194.1°C 以外は何れも 150°C 以下である。尿素生成率が充填比により変化する事は良く知られて居るが平衡圧力が測定者により異なる事より著者は 130~240°C の温度範囲で平衡圧力も又充填比により変化する事を検討した。平衡圧力及尿素生成率を 0.1~0.9 g/cc の充填比に於て 3~24 時間の範囲で測定した。

実験装置

実験装置は反応管、圧力計及高圧弁より成り之等の連絡は外径 10 mm 内径 3 mm の鋼管を使用した。内部に潤滑油を入れた Bourdon 型圧力計は水銀を入れた U 字管により腐蝕を防ぎ高圧弁は反応管近くの枝に附した。反応管は (A) Ni-Cr steel で内容 28 cc のもの、(B) A の内部にガラス tube を入れたもの、(C) 軟鋼容器内部に厚さ 1 mm の銀を張り内容 50 cc のものの三種を使用した。

実験試料及び実験方法

使用せる尿素は再結晶により純度 99.9% のものである。先ず反応管内に規定量の尿素を入れた後各接続部を固定する。この場合パッキングは冷却時の洩れを防止する為厚さ約 1 mm の銀板を使用した。然る後高圧

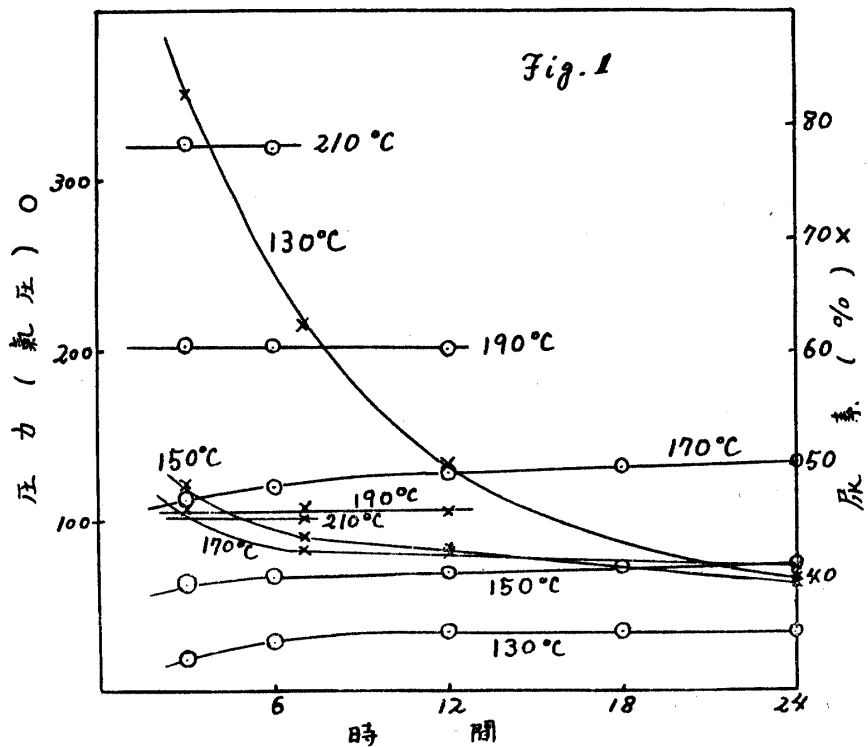
弁を真空ポンプに接続し内部を排気せる後反応管内に尿素及水を等モルになる如く水を吸入せしめる方法を用いた。之を電気炉に入れ反応管壁或は反応管内部に挿入せる熱電対により温度を測定した。温度上昇に要する時間は 1.5 乃至 2 時間であつた。反応終了後は氷水中に急冷し内容物を分析した。残留尿素量の決定は腐蝕による鉄を空気を通じて酸化し濾過後減圧下 65°C で水を蒸発せしめ析出尿素を直接秤量する方法を用いた。猶 Biurett の生成は低温処理の故無視した。

実験結果

(I) 圧力, 温度, 時間の関係

1) 時間による圧力の変化.

充填比 0.78 g/cc, 容器 (C) を用い 130, 150, 170,



* 生活科学第四講座

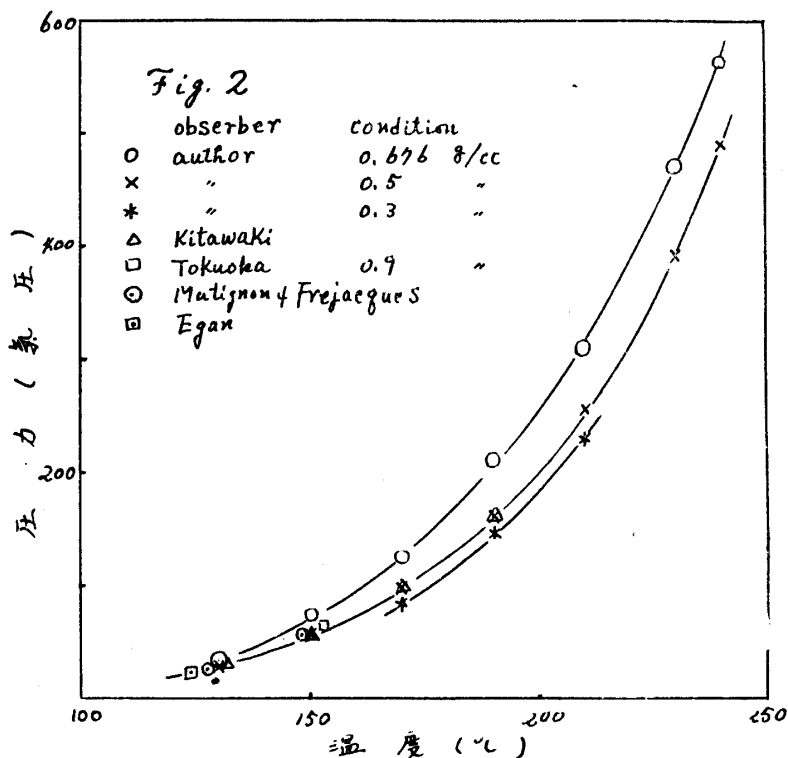


TABLE 1.

充 填 比 g/cc	容 器	温 度 °C							実 験 者
		130	150	170	190	210	230	240	
0.676	A	34	73	125	200	310	470	563	著 者
0.5	B	28	56	97	161	256	391	491	"
0.3	B			83	148	230			"
—	glass	28.8	54	97	163				(8)
0.9	Sn	28.4	56						(4)
—	glass	28	55.1						(7)

190, 210°C に於て 7~24 時間の実験を行い、圧力と時間との関係を求めた。之を Fig. 1 に示す。

2) 平衡圧力と温度の関係

容器 A 及 B を用い、130, 150, 170, 190, 210, 230, 240°C での平衡実験を行った。時間は 190°C 以上は 3 時間 170°C 以下は 7 時間である。之等の値と MATIGNON and FREJACQUES 7), EGAN 5), 徳岡 4), 北脇 8) の値を比較すると Table 1 及 Fig. 2 の如くなる。

(I) 温度、分解率、時間の関係

充填比 0.78 g/cc に於て平衡圧力測定と同時に容器内の液相を冷却後取出し残存尿素量を求めた。之を Fig. 1 に示す。

考 察

(I) 平衡圧力に就て

平衡圧力が充填比により変化する事は Fig. 2 に示

す如くである。その原因に就てはアムモニアと炭酸ガスの液相に対する溶解度の差、従って気相成分の組成に関係する如く考えられるが詳しくは後報にゆずる。容器 B 及 C を使用した場合 170°C 以下に於ては 24 時間の実験に於ても圧力の平衡は見られない。之は気相の接する部分が普通の鋼管である為に腐蝕による水素が圧力に影響すると考えられぬ事もないが 190°C 以上に於ては短時間内に圧力の平衡が見られる点から考え難い事である。且圧力曲線と尿素残存量曲線が同じ傾向を持って居り、残存尿素量も 170°C 以下に於ては 24 時間後に於ても平衡に達して居らない。従ってカルバミン酸アンモンより尿素への反応は非常に早い⁹⁾ が尿素の分解は非常に遅く、平衡圧力曲線の 170°C 以下は真の平衡圧力を与えて居ない。

反応終了後水中に冷却した場合残圧が存する。この原因は腐蝕による水素と炭酸ガスである事が確められた。水素の量は腐蝕による鉄の量に相当するものである。炭酸ガスの溶解度がアンモニアの水に対する溶解度より小なる事より炭酸ガスが過剰である事が予想される。之は徳岡氏⁴⁾ の考え方に反する。

TABLE 2.

温 度 °C	水素容積 c.c.
130	0.4
150	4.9
170	19.9
190	38.4
210	82.8

A 容器を用い充填比 0.676 g/cc の時 130, 150, 170, 190, 210°C 各 3 時間の発生水素量は Table 2 の如くなる。

平衡圧力と温度との関係については圧力の対数と絶対温度の逆数が直線関係を示す事より次の如き実験式が呈出されて居る。著者の場合に於ても充填比 0.676 及 0.5 g/cc の場合について直線関係の成立する事を確めた。之等を列記すれば次の如くなる。

$$\log P = \frac{-2346.58}{T} + 7.2789 \quad (\text{北脇})$$

$$\log P = \frac{-2741.9}{T} + 8.2680 \quad (\text{EGAN})$$

$$\log P = \frac{-2146.00}{T} + 6.936 \quad (\text{著者, } 0.676 \text{ g/cc})$$

尿素—水系の平衡について, I.

$$\log P = \frac{-2211.69}{T} + 6.989 \quad (\text{著者 } 0.5 \text{ g/cc})$$

気相成分は炭酸ガス, アムモニア, 水, 尿素である事が豫想されるが之が蒸気圧の式に当はまる物理的な意義については現在明らかでない。

(I) 尿素残存量に就て

尿素残存量の極大は 190°C に存在するが, 収率も又充填比と関係する事が豫想される。Table 3 に著者の値と之迄の諸報告の値を比較する。

TABLE 3.

温 度 °C	時 間	充 填 比 g/cc	尿 素 %	出 発 系	容 器	実 験 者
130	178	0.65	40.1	carbamate	glass	(8)
"	64	.9	40.7	"	Sn	(2)
"	24	.5	33.6	"	glass	(7)
"	"	.78	39.9	urea+water	Ag	著 者
150	"	.65	44.5	carbamate	glass	(8)
"	30	.9	44.9	"	Sn	(2)
"	4	.49	44.6	"	glass	(7)
"	24	.9	45.8	urea+water	steel	(9)
"	"	.95	44.8	carbamate	"	(9)
"	"	.78	39.5	urea+water	Ag	著 者
170	"	.65	45.6	carbamate	glass	(8)
"	"	.9	47.7	urea+water	steel	(9)
"	"	.94	47.9	carbamate	"	(9)
"	"	.78	41.0	urea+water	Ag	著 者
190	"	.65	45.3	carbamate	glass	(8)
"	"	.92	49.8	urea+water	steel	(9)
"	"	.97	49.6	carbamate	"	(9)
"	12	.78	45.8	urea+water	Ag	著 者

総 括

- (I) 尿素, 水系より出発する平衡実験を温度範囲 130 ~ 240°C に於て 0.78, 0.676, 0.5, 0.3 g/cc の充填比の下に行い, 圧力, 温度, 尿素残存量の関係を求めた。
- (II) 尿素的分解は 170°C 以下に於ては非常に遅く 24 時間に於ても平衡に達しないが, 190°C 以上では数時間内で平衡に達する。
- (III) 鉄容器を使用すれば腐蝕による水素の発生が見られ, その量は腐蝕された鉄の量に相当する。
- (IV) 冷却時の残留圧力は腐蝕による水素と炭酸ガスによるものである。
- (V) 圧力曲線については $\log P$ と $1/T$ の直線関係が存在する。
- 本研究は京都大学理学部物理化学研究室に於て, 恩師

帰山亮教授の御指導の下に行つた。厚く感謝の意を表する。又本研究の一部は文部省科学研究費によつた。併せて感謝する。

文 献

- (1) N. W. KRASE and V. L. GADDY, *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 611 (1922).
- (2) E. P. EGAN, *ibid.*, **38**, 454 (1946).
- (3) 徳岡, *J. Agr. Chem., Japan*, **10**, 1333 (1934).
- (4) " *ibid.*, **11**, 107 (1935).
- (5) " *ibid.*, **11**, 174 (1935).
- (6) E. BRINER, *J. Chim. Phys.*, **4**, 266 (1906).
- (7) C. MATIGNON and FREJACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, **31**, 394 (1922).
- (8) 北脇, 堀, 下田, *Bull. Gov. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*, **32**, No. 6 & 10 (1937).

(1952年3月受理)