

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-178779  
(P2000-178779A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)	
C 2 5 B	3/00	C 2 5 B	3/00	4 K 0 2 1
C 0 6 D	5/00	C 0 6 D	5/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-359014

(22) 出願日 平成10年12月17日 (1998. 12. 17)

(71) 出願人 594061827  
増田化学工業株式会社  
香川県高松市朝日町4丁目12番52号

(71) 出願人 598173915  
株式会社創造化学研究所  
岡山県岡山市牟佐874-5

(71) 出願人 598173926  
北村 孝雄  
香川県高松市岡本町147-94

(74) 上記3名の代理人 100078662  
弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアノゲンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 pHが4～7の範囲に緩衝されているシアンイオン含有溶液中のシアンイオンを電解酸化する工程を含むシアノゲンの製造方法。

【請求項2】 該溶液のpHが5.5～6.9の範囲に緩衝されている、請求項1記載の方法。

【請求項3】 緩衝剤が、リン酸／ホウ酸／酢酸／水酸化ナトリウム緩衝剤、クエン酸／リン酸水素二ナトリウム緩衝剤、塩酸／ナトリウム・ジエチル・マロニル尿素緩衝剤、リン酸ナトリウム／リン酸水素ナトリウム緩衝剤、酢酸／酢酸ナトリウム緩衝剤、酢酸／酢酸カリウム緩衝剤又はリン酸一カリウム／ホウ砂緩衝剤である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 該溶液中のシアンイオンが、金属シアン化物に由来する、請求項1～3のいずれか一項記載の方法。

【請求項5】 該金属シアン化物が、青酸ソーダ、青酸カリ、青酸リチウム、赤血塩、黄血塩、シアン化亜鉛、シアン化銅、シアン化銀、シアン化カドミウム、シアン化ニッケル、シアン化コバルト、シアン化金、シアン化タングステン及びシアン化水銀から選択される1種以上の塩類又は錯体である、請求項4記載の方法。

【請求項6】 該溶液中のシアンイオン濃度が、0.01～10モル%である、請求項1～5のいずれか一項記載の方法。

【請求項7】 該溶液が、更に電子伝達物質を含有する、請求項1～6のいずれか一項記載の方法

。

【請求項8】 該電子伝達物質が、銅（含有）イオン、鉄（含有）イオン、セリウム（含有）イオン及びルテニウム（含有）イオンからなる群より選択される1種以上の金属（含有）イオンである、請求項7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【従来の技術】 シアノゲン（CN）

<SB>

2

</SB>

）は、自動車のエアバックのガス発生剤であるテトラゾール類の原料として注目されている。このシアノゲンの従来の製造方法としては、古典的な化学反応としてアンモニウムオキザレートやオキザミドなどを五酸化リンで脱水する、水銀及び銀のシアン化物などを加熱分解するなどの方法があるが、一般的にはInorg. Synth., V巻、43～48頁に記載の如く、硫酸銅の水溶液に青酸ソーダ水溶液を滴下することにより、シアンイオンを酸化的に二量化させてシアノゲンを発生させる方法が利用されているほか、米国特許、W. L. Fiece and W. J. Sander, U.S. Pat. 3,020,126 (1962); CAS 56, 13805 (1962) に記載のような、青酸ガスを空気酸化してシアノゲンを製造する方法、更には、米国特許第2, 793, 991号明細書（Le Roi E. Hutchings）記載のような、青酸及び青酸ガスなどを電気化学的に酸化することによるシアノゲンの発生法などが報告されている。

【0002】しかし、これらの方法は、脱水剤、酸化剤などを大量に使用するため、その廃棄物を処理しなければならず、また、青酸の電解酸化では転化率が2%程度で実用化の域に達したのではなく、これらの欠点を克服する、より実用的な製造方法の開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、より高い転化率でシアノゲンを得ることができる、シアンイオンの電解酸化によるシアノゲンの製造方法を提供することにある。

【0004】本発明は、pHが4～7の範囲に緩衝されているシアンイオン含有溶液中のシアンイオンを電解酸化する工程を含むシアノゲンの製造方法に関する。

【0005】また、本発明は、前記溶液のpHが5.5～6.9の範囲に緩衝されている、前記方法に関する。

【0006】更に、本発明は、緩衝剤が、リン酸／ホウ酸／酢酸／水酸化ナトリウム緩衝剤、クエン酸／リン酸水素二ナトリウム緩衝剤、塩酸／ナトリウム・ジエチル・マロニル尿素緩衝剤、リン酸ナトリウム／リン酸水素ナトリウム緩衝剤、酢酸／酢酸ナトリウム緩衝剤、酢酸／酢酸カリウム緩衝剤又はリン酸一カリウム／ホウ砂緩衝剤である、前記方法に関する。

【0007】また、本発明は、前記溶液中のシアンイオンが、金属シアン化物に由来する、前記方法に関する。

【0008】更に、本発明は、前記金属シアン化物が、青酸ソーダ、青酸カリ、青酸リチウム、赤血塩、黄血塩、シアン化亜鉛、シアン化銅、シアン化銀、シアン化カドミウム、シアン化ニッケル、シアン化コバルト、シアン化金、シアン化タングステン及びシアン化水銀から選択される1種以上の塩類又は錯体である、前記方法に関する。

【0009】また、本発明は、前記溶液中のシアンイオン濃度が、0.01～10モル%である、前記方法に関する。

【0010】更に、本発明は、前記溶液が、更に電子伝達物質を含有する、前記方法に関する。

【0011】また、本発明は、前記電子伝達物質が、銅（含有）イオン、鉄（含有）イオン、セリウム（含有）イオン及びルテニウム（含有）イオンからなる群より選択される1種以上の金属

(含有) イオンである、前記方法に関する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係るpHが4～7の範囲に緩衝されているシアンイオン含有溶液で、用いられる溶媒は、極性溶媒、好ましくは水である。なお、以下では、溶媒が水であることを前提として説明するが、水以外に有機溶媒として、アセトニトリル、メタノール、エタノール、DMF、THF等及びそれらの含水有機溶媒を用いる場合にも、当業者は下記の記載を参考にして適宜実施しうるものである。

【0013】シアンイオン含有溶液をpH4～7（好ましくはpH5.5～6.9）に緩衝する緩衝剤は、特に限定されないが、好ましくは、リン酸／ホウ酸／酢酸／水酸化ナトリウム緩衝剤（例えばBritton-Robinson緩衝剤）、クエン酸／リン酸水素二ナトリウム緩衝剤（例えばMcIlvaine緩衝剤）、塩酸／ナトリウム・ジエチル・マロニル尿素緩衝剤（例えばMichaelis酸緩衝剤）、リン酸ナトリウム／リン酸水素ナトリウム緩衝剤（例えばSorensen緩衝剤）、酢酸系緩衝剤（例えば酢酸／酢酸ナトリウム緩衝剤（例えば、Walpole緩衝剤）、酢酸／酢酸カリウム緩衝剤）又はリン酸一カリウム／ホウ砂緩衝剤（例えばKolthoff緩衝剤）である。

【0014】シアンイオン含有溶液を得るために用いられるシアンイオン源は、特に限定されず、例えばシアン化水素でもよいが、好ましくは水に溶解してシアンイオンを生じる電解質である。例えば、金属シアン化物、例えば、青酸ソーダ、青酸カリ、青酸リチウム、赤血塩、黄血塩、シアン化亜鉛、シアン化銅、シアン化銀、シアン化カドミウム、シアン化ニッケル、シアン化コバルト、シアン化金、シアン化タングステン及びシアン化水銀が挙げられる。これを水に溶解することによりシアンイオン含有溶液が得られる。なお、複数種のシアンイオン源を溶解することにより、シアンイオン含有溶液を得てもよい。

【0015】溶液中のシアンイオン濃度は、好ましくは0.01～10モル%であり、特に好ましくは0.1～5モル%である。

【0016】シアンイオン含有溶液は、好ましくは、更に電子伝達物質を含有する。この電子伝達物質としては、レドックス活性な金属イオン又はこのような金属を含有するイオンが好ましく、例えば、銅（含有）イオン、鉄（含有）イオン、ルテニウム（含有）イオンが挙げられる。具体的には、硫酸銅、酢酸銅、硝酸銅、硫酸鉄、赤血塩、黄血塩、CAN、ルテニウムオキシドなどを溶液に添加することにより、溶液中に電子伝達物質が生じる。添加量は当業者が適宜決定でき、例えば硫酸銅を添加する場合には、通常、0.001～5mol程度、好ましくは0.1～2mol程度用いるのが適当である。なお、複数種の電子伝達物質を組み合わせ使用してもよい。

【0017】本発明の方法の実施に際しては、前記溶液を電極を有する電解槽に入れる。

【0018】ここで、電解槽は、種々の型のものが使用でき、例えば、陽極槽と陰極槽を分離しない非分離型電解槽、及び多孔性ガラスやナフィオンなどのイオン交換膜などで陽極槽と陰極槽を隔てた分離型電解槽のいずれを用いてもよい。なお、分離型電解槽を用いる場合には、少なくとも陽極槽のpHを4～7（好ましくは5.5～6.9）に保つ。

【0019】また、電極材料は、本電解酸化系で腐食されにくいものであれば、特に限定されない。通常、陽極としては、白金、ベータ型二酸化鉛、二酸化イリジウム、二酸化ルテニウム、二酸化パラジウムなどの貴金属酸化物でコーティングされたチタン電極、各種炭素電極、各種ステンレススチールなどの電極、更に、鉛、銅、亜鉛、錫、アルミニウムなどの溶出性のいわゆる消耗電極などが使用でき、陰極として、白金、ベータ型二酸化鉛、二酸化イリジウム、二酸化ルテニウム、二酸化パラジウムなどの貴金属酸化物でコーティングされたチタン電極、各種炭素電極、各種ステンレススチール、チタン、鉛、ニッケル、銅、亜鉛、錫、アルミニウムなどの電極が

使用できるが、これらの具体例に限定されるものではない。必要ならば、これらのメッキ電極や合金も使用できる。

【0020】上記電解反応は、通常、定電流、定電圧、定電位などの条件で、シアンイオンがほぼ消費されるまで行われるが、電解系に添加された電子伝達物質によっては、それぞれの金属イオンの陰極への析出電位より高い電位で電解するのがよく、電極間に流れる電流の電流密度は、好ましくは0.1～500 mA/cm

<SP>

2

</SP>

、特に好ましくは10～70 mA/cm

<SP>

2

</SP>

であり、上記電解での電解溶液の温度は、通常、室温～100℃程度、好ましくは室温～50℃程度である。

【0021】また、発生したシアノゲンを系外へ搬出するために、不活性ガスを用いてもよい。窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、炭酸ガスなどを小さい気泡として電解溶液中及び電解槽中を通すことがよく、具体的には、窒素ガスの微小な多数の気泡によりシアノゲンを移動させるのが適当である。

【0022】更に、シアンイオンの消費により金属水酸化物が生ずる場合には（たとえば苛性ソーダ）、それを系外に取り出して青酸ガスを吸収させることにより中和し、金属シアン化物を再生し、このものを再び電解槽へ戻してもよい。

【0023】なお、シアノゲンや青酸ガスのような危険なガス類を取り扱うため、密閉された装置内で行うのが好ましい。

【0024】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明する。

【0025】

<U>

実施例1

</U>

陰イオン交換膜で分けた2室からなる電解槽に、青酸ナトリウム

1. 9.8 g (0.48 mol%)、酢酸ナトリウム3.97 g (0.57 mol%)、酢酸  
2. 5 ml (0.5 mol%)、水85 mlを計り取りこれらを均一溶液とした後、更に酢酸を加えてpHを6.4程度に調節した。二等分してそれぞれを陽極室及び陰極室に入れた。次に、硫酸銅水溶液(1 g/10 ml) 1 mlを陽極室に滴下した後、2枚の白金板(1.0×1.5 cm

<SP>

2

</SP>

)をそれぞれ陽極、陰極として、5～10℃でかき混ぜながら0.52 V (vs.HNE)以上の陰極電位を保ちつつ、10～70 mA/cm

<SP>

2

</SP>

の定電流密度で約60分間電解した。なお、電極で発生するシアノゲンは、予め陽極室に用意した気泡発生ガラス管の先端から微粒子化された窒素ガスの気泡を大量に流しながら乾燥させて隣室へ移動させて、別に用意した液体窒素を用いるトラップに捕捉し評量した。捕集物の組成比はガスクロマト分析により算出した。捕集したシアノゲンは1.17mg(94%)であった。このシアノゲンは、別に用意した反応器でアジ化物と反応させた。

【0026】

<U>

実施例2

</U>

青酸ナトリウムの代わりに青酸カリウムを用いて、実施例1と同様の組成及び同様の電解条件で電解酸化したところ、シアノゲン(1.14mg、収率91%)が得られた。

【0027】

<U>

実施例3

</U>

陰イオン交換膜で分けた電解槽の代わりに多孔質ガラスフィルターで敷きられた分離型電解槽を用い、実施例1と同様の組成及び同様の電解条件で電解酸化したところ、シアノゲン(1.10mg、収率88%)が得られた。得られたシアノゲンは、ガスクロマト法で分析したところ、シアノゲンのリテンションタイムは実施例1のそれと完全に一致した。



