



Title	硫化ニッケル觸媒の研究(第4報) : アセチレンの部分水素添加反応
Author(s)	管, 孝男
Citation	觸媒, 1, 28-33
Issue Date	1946-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22377
Type	bulletin (article)
File Information	1_P28-33.pdf



[Instructions for use](#)

硫化ニッケル觸媒の研究 (第4報)⁽¹⁾

アセチレンの部分水素添加反應

管 孝 男

緒 言

前報⁽²⁾に、硫化皮膜を施したニッケル觸媒による有機不飽和化合物の水素添加反應は、 H^+ 若しくは H_2^+ を水素の中間體として進行すべきことを推論し、これを實驗的に確めた。さて、水素の中間體がこのやうな荷電體であれば、被添加物質の陽子親和力が大きいほどその反應の活性化熱が低下し、従つて容易に反應の進行することが期待される。

著者は先にアセトンの如きカルボニル基の水素添加反應が、硫化皮膜を施したニッケル觸媒(以下硫化ニッケル觸媒と略稱す)によつて容易に進行するが、プロピレンの如き炭素二重結合の水素添加が著しく遅いことを認め⁽³⁾た。

このことは、久保田、芳河⁽⁴⁾氏のチオフェンで毒した^{*}ニッケル觸媒による水素添加はニトロベンゼンのニトロ基にのみ起り、ベンゼン核の炭素二重結合に起らないといふ報告と共に、カルボニル基、ニトロ基の陽子親和力が相當大きく、プロピレン若しくはベンゼン等の有する炭素二重結合のそれがかなり小さいことを示唆する。

さて炭素三重結合は、その結合部に於ける電子の密度が二重結合のよりは大きい故、陽子親和力がより強いことが期待されるが、このことから若しその水素添加反應が硫化ニッケル觸媒により容易に進み得るならば、所謂部分的水素添加反應が起る見込みがある。

著者はこの見地に基いて、硫化ニッケル觸媒によるアセチレン水素添加反應の實驗を行い、比較のため硫化ニッケル觸媒の代りにニッケル觸媒を、又アセチレンの代りにエチレンを用ひて、それぞれ同様の實驗を行つた。以下その結果に就いて報告する。

1. 試 料

還元ニッケル觸媒⁽²⁾ 前報のと全く同様にして作つた。

硫化ニッケル觸媒⁽²⁾ 前報に報告せる如く、約 0.4g の還元ニッケルを 100 cc em Hg (室溫に於

(1) 觸媒研究所報告第4號

(2) 管, 同上第2號 本誌

(3) 管, 同上第3號 本誌

(4) 久保田, 芳河, 『理研彙報』(1939) 356

* 著者は久保田、芳河兩氏のチオフェンで毒する操作により、硫化ニッケル觸媒が出来ることを認めた。拙著『硫化ニッケル觸媒の研究』第2報参照

硫化ニッケル觸媒の研究

ける容積 cc 及び壓 $cm\ Hg$ との積を以つて表した氣體の量を示す) のチオフェン及び $300\ cc\ cm\ Hg$ の水素と、 $250^{\circ}C$ に4時間熱することにより硫化皮膜を施したものをを用ひた(硫化ニッケル I)。又同量の還元ニッケルを $150\ cc\ cm\ Hg$ の硫化水素と、十數時間 $300^{\circ}C$ に熱したものをを用ひても見た。(硫化ニッケル II)。

アセチレン ポンプ入のものを先づ液體空氣で固め $10^{-5}\ mm\ Hg$ まで排氣し、更に $-80^{\circ}C$ 及び液體空氣の溫度で數回分溜精製したるものをを用ひた。

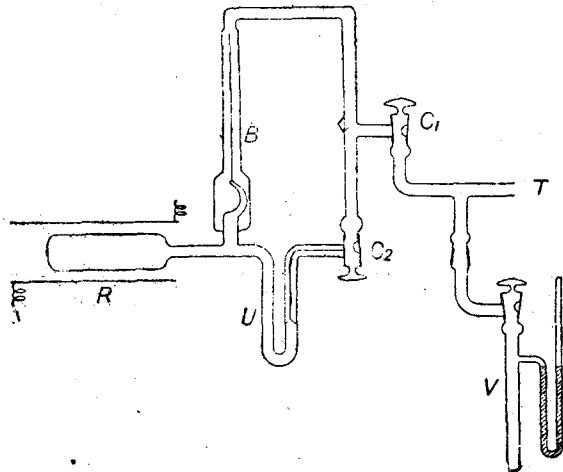
水素； 電解水素を鹽化カルシウム、 $300^{\circ}C$ に熱したる白金石綿及び五酸化磷の上を順次とほしたるものをを用ひた。

エチレン； エチルアルコールを五酸化磷により脱水したるものを、 $-80^{\circ}C$ 及び液體空氣の溫度で數回分溜精製して用ひた

硫化水素； キップの装置より得られたものを水酸化バリウムで洗滌し、液體空氣で固めて $10^{-5}\ mm\ Hg$ まで排氣し、 $-80^{\circ}C$ 及び液體空氣の溫度で數回分溜精製したるものをを用ひた。

2. 實 験

實驗裝置の要部を第11圖に示す。この部分は T を經て真空ポンプ及び一定比に混合したアセチレンと水素との混合氣體を容れた容器に連ね、必要に應じてこの部分を排氣し、或ひはこれに



第 11 圖

混合氣體を導入し得るやうにしてある R は電氣爐を以つて熱せらるる反應器を示し、豫めここに酸化ニッケル $0.5\ gr$ を入れて裝置を作り、そのままその酸化ニッケルをニッケル觸媒又は硫化ニッケル觸媒に變へた後、 $300^{\circ}C$ に於いて $10^{-5}\ mm\ Hg$ 程度に排氣してあるものである。 u は一つの枝に徑 $2\ mm$ の毛管を有する u 字管である。この裝置を用ひ、次に述べるやうに一定溫度に保つた硫化ニッケル、その他の觸媒存在に於ける上記混合氣體の壓變化をブルドン壓力計 B を用ひて或時間追跡

跡し、或場合にはその實驗後の混合氣體を分析した。觸媒存在に於ける混合氣體の壓を追跡するには、先づ活栓 C_1, C_2 を開いて T より裝置を真空に引き、次ぎに C_2 を開いたまま C_1 より混合氣體を所要溫度に保ちたる反應容器 R に導入し、直に C_2 を閉ぢて壓の變化をブルドン計 B に

より、その針先を目盛のある望遠鏡で睨んで追跡する。

この実験のみ行ふ場合には、圧差 1 mm Hg に對し針先が $\frac{1}{30}\text{ mm}$ 動く程度の感度のブルドン計 (I) を用ひ、この実験後混合氣體を分析する場合には、その場合に必要な混合氣體を反應器から真空ポンプによつて、排出する操作によつて生ずる大きな壓の差に堪へるやうな、従つて幾分鈍感な 1 mm Hg の壓差につき $\frac{1}{1000}\text{ mm}$ 動くぐらゐの感度のもの (II) を用ひた。

實驗後の混合氣體を分析するには、 u を液體空氣で冷却し、活栓 C_1 よりブルドン計の外側のガスを十分排氣し、 R 次いで C_2 を開いて反應器中の液體空氣の溫度で凝縮しないガスを排氣し、 R を室溫に復した後 u 字管に凝縮したるものを豫め排氣してある壓力計付きの容器 V に蒸溜し込む。

蒸溜後 V の活栓を閉ち、 V を室溫にして壓力を讀んで、第2、第3報に於けると同様に内容氣體を定量し、次ぎに V の下端を -100°C に冷却したる時の壓力を讀んで、同じくその時にある氣體を定量し、後の量をアセチレンの非重合水素添加生成物即ちエチレン+エタンの量とし、 V を室溫にして定めた氣體量との差を重合生成物の量とする。最後に V の内容物の -100°C に於ける揮發部分、エチレンエタンを第3報に述べたのと同様の方法によつて臭素水と振盪し、吸収せられまい氣體を再び V に戻して定量してはその量をエタンの量とし、 -100°C に於ける蒸發部分の量との差をエチレンの量とした。

各實驗を通じ、一定の初壓を以つて反應器に導入せられた混合氣體中のアセチレン、若しくはエチレンの初量は次の如くして定めた。即ち反應器を一定溫度にして置き、エチレン 1、水素 4 の混合氣體をその一定壓の下に、反應器に連る活栓 C_2 を以つて境せられた空間に入れ、直に u 字管 u を液體空氣で冷やして水素を排氣し、 u 字管に凝結したものを上記 V に移して定量し、その量を反應器の各一定溫度に就いて檢度して置き、その各價を反應器の同一溫度に於いて、導入せられた混合氣體中のアセチレン若しくはエチレンの初量とした。

3. 實驗結果

アセチレン 1・水素 4 の混合氣體を、初壓ほぼ 30 mm Hg にて硫化ニッケル 10.4 g 存在の下に 150°C に保ち、ブルドン計 I を用ひて測つた壓の時間的變化を第2圖の實測曲線 (I) に示す。縦軸は初壓と横軸の時刻に於ける壓との差 $\Delta\text{ pmm Hg}$ を示す。即ち最初の數分で壓の急激な減少が認められるが、その後は極めて緩徐な變化に移行する。

曲線 (II) は同じく硫化ニッケル觸媒を用ひ、エチレン 1 と水素 4 との混合氣體に就いて、同一狀況の實驗より得られた結果を (II)、(IV) は何れもニッケル觸媒 (0.04 g) を用ひ、 20°C の下にアセチレン 4、水素 1 及びエチレン 2、水素 1 の混合氣體に就いて同一狀況の實驗より得られ

* 水素を (II) と同量、エチレンを (III) のアセチレンの倍量用ひた。

た結果を示す

曲線(VI)及び(V)は、壓の全減少額がアセチレン及びエチレンの初壓のそれぞれ2倍及び1倍に等しきこと、従つてこの現象をエチレンのみならずアセチレンまでが、ニッケル觸媒によつて一気にエタンまで、水素添加されることに歸し得ることを示してゐる。硫化ニッケル觸媒及びアセチレン 1, 水素 4 の混合氣體の場合には、壓の最初の急激な減少はほぼアセチレンの初壓に等しい。又曲線(2)の示す如く、同じ觸媒によるエチレンの水素添加は著しく遅いこの二つの事實は、若しアセチレンがエチレンまで水素添加されて止るならば必ず現るべきものである。

然し、逆にこの二つの事實からアセチレンがすべてエチレンになつて

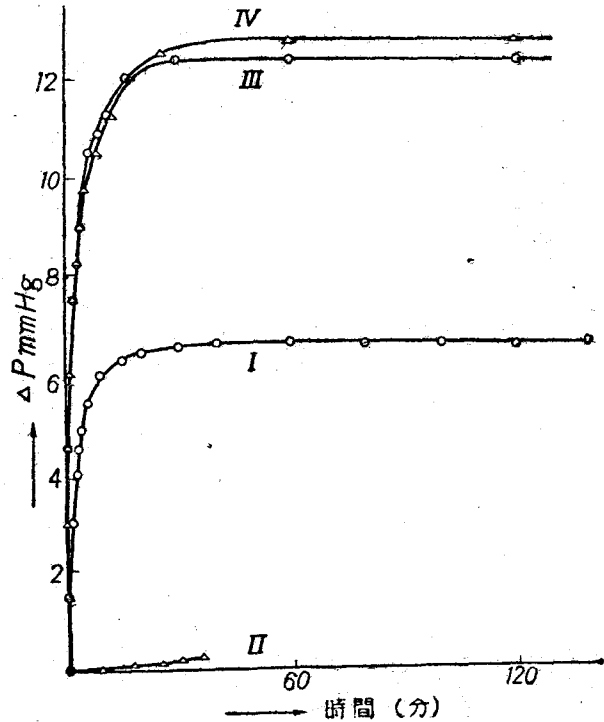
ゐるといふことは必ずしも云へない。アセチレンが例へば $2C_2H_2 + H_2 \rightarrow CH_2=CH-CH=C$ H の如く重合して水素添加を受けるとしても、重合によつて分子数が一つ減る代りに従容する水素分子の數も一つだけ減つて、結局壓變化は同じになるからである。

この問題の決定は、硫化ニッケル觸媒と接觸せしめた混合氣體の分析結果に俟たなければならぬ。

次に硫化ニッケル觸媒 II を用ひ、アセチレン 1, 水素 4 の混合氣體の初壓 125mm Hg にし、種々なる溫度に於いて混合氣體の壓を追跡した。

壓減少の経過は第12圖曲線 1 の示すものと同様なことが認められた。壓の減少が緩徐になつた時直に混合氣體を引出して分析した結果を第 1 表に示す。

第 1 行實驗番號は同一の硫化ニッケル觸媒 II により次々に行つた實驗の順序を示す。第 3 行は混合氣體を反應器に入れてから引出すまでの時間を、第 4 行はエチレン+エタン+重合物とした液體空氣で凝結する部分の全量を、第 5 行はその中の $-100^{\circ}C$ にて凝結しないエチレン+エタンとして置いた部分の全量をそれぞれ示す。



第 12 圖

ニッケル又は硫化ニッケル觸媒による
アセチレン又はエチレンと水素との反應

第 1 表

アセチレンの接觸水素添加反應生成物の分析

觸媒； 硫化ニッケル觸媒 II

混合氣體； アセチレン 1 + 水素 4

實驗 番 號	反應溫度 °C	反應時間 min	全反應 生成物量 cc. cm Hg	エチレンエタ ンの生成量 cc. cm Hg	部 分 水 添 率	重 合 度	エ タ ン 百 分 率
1	200	15	108	78	42	3.5	< 2
2	100	20	143	108	55	2.5	< 2
3	150	20	118	86	46	3.2	< 2
4	50	100	147	118	50	2.4	12
5	20	15×60	173	131	7	1.7	122

第6行はエチレンとアセチレンの初量との比 即ち部分水素添加を受くるアセチレンの全體に對する割合を、第7行は次の式によつて定義せられたアセチレンの重合度 n を、第8行はエタンエチレンに對するエタンの百分率、又は實驗誤差より算出せらるるその百分率の上限をそれぞれ示す。

$$n = \frac{\text{アセチレン初量} - (\text{エチレン} + \text{エタン生成量})}{\text{全反應生成物の量} - (\text{エチレン} + \text{エタン生成量})}$$

但し、式中の各量は氣體のモル數に比例する cc. cm Hg を以つて表す。 n は定義によりアセチレンの重合分子に含まるアセチレン分子の平均數を表す。

第2表に得られた結果によれば、次の諸事實が認められる。

- (1) 部分水素添加と同時に、アセチレンは2分子乃至3分子の重合をする。
- (2) 用いたアセチレンの中、部分水素添加を受くる割合は4割乃至6割であつて、その割合は温度の低いほど増加する。
- (3) エタンの生成は最初の數回の實驗では認められないが、4回目乃至5回目になると著しく増加する。(3)の事實はアセチレンと硫化ニッケル觸媒の表面の硫黄とか、チオフェン處理のと逆の反應を起してチオフェンを生成し、硫化皮膜が禿げてニッケルが露出するとして説明せられる。

この假説は次の實驗結果によつて證明せられた。實驗後、反應器から取出した混合氣體は Indonhenin の反應を呈し、アセチレンのみ硫化ニッケル觸媒と長らく接觸せしめたものは、顯著な同反應を呈してチオフェンの生成を示した。第2表に硫化ニッケル觸媒 II 及びアセチレン 1、水素 4 の混合氣體を用ひて、如上の實驗を行つた結果を示す。表の第1行 ϕ 印は數 cm の硫化水素を、300°C に於いて1時間觸媒に接觸せしめ置いて行つた結果を、* 印は豫めアセチレンを接

硫化ニッケル觸媒の研究

觸せしめて行つた實驗結果を示す。その他は前の實驗に引續いて特別の處理を施さずに行つた實驗の結果を示す。同表の第6行に示す如く、エタンはアセチレンの前處理を施した場合にのみ認め

第 2 表

アセチレンの接觸水素添加反應生成物の分析

觸媒；硫化ニッケル觸媒 II

混合氣體；アセチレン1+水素4

實驗 番 號	反應溫度 °C	反應時間 min	全 反 應 成 生 物 cc. cm Hg	エチレン+エ タン生成量 cc. cm Hg	エ タ ン cc. cm Hg	重 合 度
3φ	150°	20	118	86	<2	3.2
6*	"	15	137	101	10	2.5
7	"	15	146	111	19	2.3
8φ	"	15	122	90	<2	3.1
9	"	60	129	95	6	2.7
10	"	15	127	95	<2	2.9
11*	"	15	140	104	8	2.4

られるが、硫化水素の前處理の場合には長時間接觸せしめたる9を除いては、實驗誤差範囲内で認められない。

以上の實驗事實は硫化ニッケル觸媒の硫化皮膜が完全である限り、アセチレンの水素添加がエチレンで止ることを示し、緒論に豫期せられた部分水素添加を確證する。

部分水素添加に副生したアセチレンの重合は、緒言に於いて豫期してなかつたことであるが、これに就いては今後研究を進めるつもりである。

本研究に對し御懇篤なる指導を賜つた堀内壽郎教授に感謝すると共に費用の援助を受けた學術振興會並に服部報公會に謝意を表す