



Title	アセチレン結合の水素化について
Author(s)	雨宮, 良三
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 39-44
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22476
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P39-44.pdf



アセチレン結合の水素化について

雨宮良三

(東京工業大学 斯波研究室)

緒 論

アセチレン結合の水素化において選択的に二重結合の段階でとめることは、工業的にも興味のある問題である。2-ブチン-1,4ジオールの部分水素化による2-ブテン-1,4ジオールの生成について、レップ等は鉄触媒を用いているが¹⁾、筆者等はかつて行つたアセチレンの水素化の経験から、銅触媒を用いて選択的にブテンジオールを得ることに成功した。そこで銅触媒のこの選択性が、パラジウム²⁾や白金触媒³⁾についていわれているように、三重結合物質の強吸着によつて二重結合物質の水素化が抑制されることによるものなのか、或いは、本質的に二重結合の水素化反応の速度が三重結合のそれにくらべて遅いことによるものなのかを研究する目的で、アセチレンの水素化を気相で行い、銅触媒の選択性が後者であることを確かめた。

實 験

I. ブチンジオールの水素化

触 媒

【Cu-Fe】触媒 硝酸鉄の10%溶液に計算量の硝酸銅を溶かし、この混合溶液に理論量の1.2~1.5倍の炭酸カリウム溶液を加えて共沈させ、煮沸、濾過、濾液のpHが8以下になるまで洗滌後、乾燥して微粉末にする。

【Cu-珪藻土】触媒 珪藻土の10%懸濁液に計算量の硝酸銅を溶かし、これに炭酸カリウムを加えて沈澱させた。以下前記と同じ。

反 応

ブチンジオールのメタノール溶液 ($2.23 \sim 2.77 \times 10^{-3}$ mol/cc) 100 cc に触媒を水素気流中に入れ、ただちにオートクレーブに移し水素を充填して反応させる。

実 験 結 果

第1表に示す。但し生成物の分析は、水素化と臭素化により、また反応15は赤外線分光器によつてもたしかめた。表中 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ は未反応のブチンジオールを、 $-\text{C}=\text{C}-$ はブテ

ンジオールを、 $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ はブタンジオールをそれぞれあらわす。

この他、鉄触媒でも反応を行つたが、鉄よりも銅の方がすぐれており、殊に銅-珪藻土5%触媒は非常に優透な選択性をもっている。(反応14~16)

第 1 表 プチンジオールの水添

反応番號	觸 媒		觸媒量 (g)	還 元		反 應		水素 初壓 (atm.)	水 素 消費量 (atm.)	生 成 物 (%)		
	組成	Cu 量重%		温度 (°C)	時間 (hr.)	温度 (°C)	時間 (hr.)			C≡C	C=C	C—C
1	Cu-Fe	5	6	500	3	95	6	100	8	26	70	4
2	〃	5	10.8	500	2	95	6	100	5	45	55	0
3	〃	5	18	500	2	95	6	100	11	9	80	11
7	〃	10	6	500	2	65	6	100	0	—	2	—
8	〃	10	6	500	2	95	6	100		77	23	0
9	〃	10	6	500	2	125	6	100	8	18	65	17
10	〃	10	6	300	2	95	6	100	4	54	44	2
11	〃	10	6	300	2	125	6	100		3	57	40
12	〃	2.5	6	500	2	95	6	100	2	72	27	1
13	〃	2.5	6	300	2	115	6	100	5	58	40	2
14	Cu-珪 藻土	5	4	300	2	100	1.10	100	10	5	91	4
15	〃	5	4	500	2	100	6	100	10	3	97	0
16	〃	5	4	400	2	100		100	10	1	95	4
17	〃	10	4	400	2	100	3	100	18	0	63	37
18	〃	2	4.5	400	2	100	8.30	100	7	16	84	0

原料濃度は No. 1~9 が 2.77×10^{-3} mol/cc, No. 10~18 が 2.23×10^{-3} mol/cc.

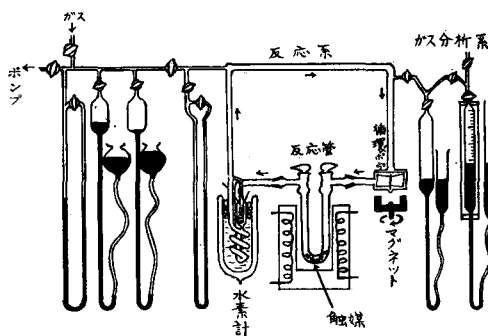
II. アセチレンの水素化

プチンジオールの水素化で優透な性質を示した 5%銅—珪藻土觸媒についてアセチレンの気相水素化を行つた。

触 媒 実験 I と同じ。但し実験の都合上直径 5 mm, 長さ 5 mm の円筒形に固めたものである。還元は 300°, 水素圧 350 mm で水素を循環させ、水素の消費がなくなるまで行つた。

装 置 第 1 図にその概略を示す。原料ガスは左側のガスピペットで各々計量後よく混合して反応系に入れる。反応は反応管のコックを開いて開始し、反応中ガスは、外部のマグネットによつて作動する循環ポンプによつて循環し反応が拡散効果によつて支配されないようにする。必要に応じて白金線をはつた水素計(熱線電橋)により反応途中の水素分圧をしらべ全圧の変化は水銀圧力計によつて読む。加熱は 140° 以上は電気炉, それ以下はグリセリンバスを用い、ともに自動制御機によつて定温を保つ。反応系容積 219.4 cc, 高温部容積約 18 cc。

分 析 反応終了後生成物を右のガス

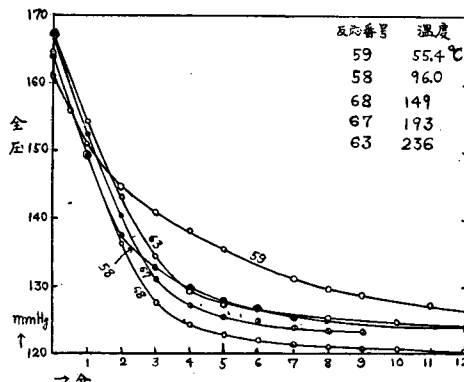


第 1 圖 反 應 装 置

ビュレットに移し、吸収法によつて分析した。92% 硫酸に吸収される分をブデン、ブタジエン(C₄)とし、未反応アセチレンは Hg(CN)₂ のアルカリ溶液、エチレンは発煙硫酸に吸収させた。また上記に吸収されずに残つたガスについて蒸気圧をしらべて、水素、エタン、ブタン(C₄)を決定した。

実験結果

反応の進行にともなう全圧の減少を第2図に、生成物の分析結果を第2表に示す。用いた触媒量は3.62gで、実験II, III, IVは同じ触媒を繰返し使用した。第2表にみるように、生成物の分析は略々同じ反応率で行つている。この結果をみると193°においてエチレンは最もよい収率を示すが、すべての反応で相当量の重合が認められ、55.5°および96°においては、水素計が著しい水素の%の増加を示し、アセチレンの消費は大部分が重合反応によることを知つた。



第2圖 アセチレンの水素添加反応
原料組成は何れもアセチレン 32~33 mm,
水素 128~135 mm

第2表 アセチレンの水添による生成物

反応番號	反應溫度 (°C)	原料組成		反應率 (%)	生成物	生成物になつた C ₂ H ₂ の量 (mm)
		H ₂ (mm)	C ₂ H ₂ (mm)			
59	55.5	123.6	32.3	96.9	エチレン C ₄ ' C ₄ P (重合物) H ₂ 消費量*	1 0.2 11*
58	96	131.5	32.1	93.5	エチレン C ₄ ' C ₄ P H ₂ 消費量	2.6 1.6 6.2 19.6 16.9
68	149	132.2	32.3	96.4	エチレン C ₄ ' C ₄ P H ₂ 消費量	4.6 8.2 3.8 14.5 23.8
67	193	134.1	33.0	96.4	エチレン C ₄ ' C ₄ P H ₂ 消費量	13.8 9.0 4.2 4.8 32.4
63	236	134.8	32.3	97.8	エチレン C ₄ ' C ₄ P H ₂ 消費量	8.9 9.8 6.2 6.7 28.6

* 生成物中 H₂ 消費量は消費された H₂ の mm である。

III. エチレンの水素化

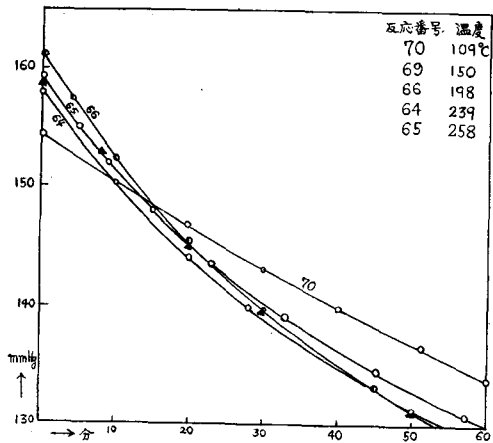
触媒および装置は II と同じ。エチレンと水素の混合気体 (モル比; 1:2.5, 分圧; エチレン 46 mm, 水素 113 mm) について 109°~258° の温度範囲で行った。反応にともなう全圧の変化を第 3 図に示す。図より明らかな如く, 低温領域 (198° 迄) では反応速度は温度の上昇と共に増加するが, 高温領域 (198° 以上) では温度の上昇につれて逆に減少する。また反応速度 r は, エチレン分圧 P_e , 水素分圧 P_h に関して見掛上次の式に近い。

低 温

$$r = k_1 P_h^{\frac{1}{2}} P_e$$

高 温

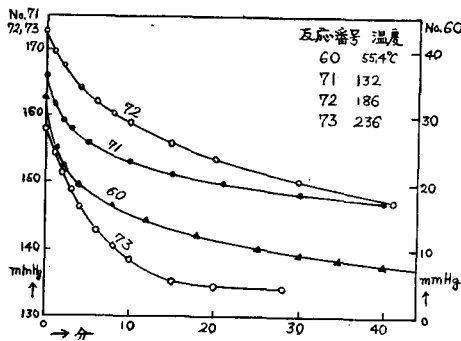
$$r = k_2 P_e$$



第 3 圖 エチレンの水素添加反応
反応 69 (150°) は点 ▲ のみにて示す。

IV. アセチレンの重合

実験 II で得られた結果によるとアセチレンの水素化には重合がともない, 特に低温ではそれが著しい。この重合がアセチレン単独で起るものであるかどうか, またその速度を水素化反応と切りはなしてしらべるため, アセチレンのみを実験 II, III と同一触媒上で反応させた。



第 4 圖 アセチレンの重合反応

55° においてはアセチレンのみを, それより高温ではアセチレンと窒素との混合気体を用いたが, 何れもアセチレンは実験 I と同じ分圧で用いている。全圧の変化を第 4 図に示すが, 185° までは生成物は圧力を示さず, 反応はアセチレンに関して大体二次反応として進行する。236° では, 反応は一次反応で, 消費されたアセチレン 300 mm に対して 3.3 mm 以上のガス状生成物が認められ, この気体はシアン化第二水銀, 92% 硫酸には吸収されず, 発煙硫酸に吸収されることから考えて, ブテン, ブタジエン, ビニールアセチレンではなく, エチレン或いは芳香族系の物質である。芳香族系が最も考えやすい。

なおこの混合 92% 硫酸に吸収される C_4 分がないことから, アセチレンの水素化において副生する C_4 , C_4 は水素が存在してはじめて出来るものであると考えられる。

考 察

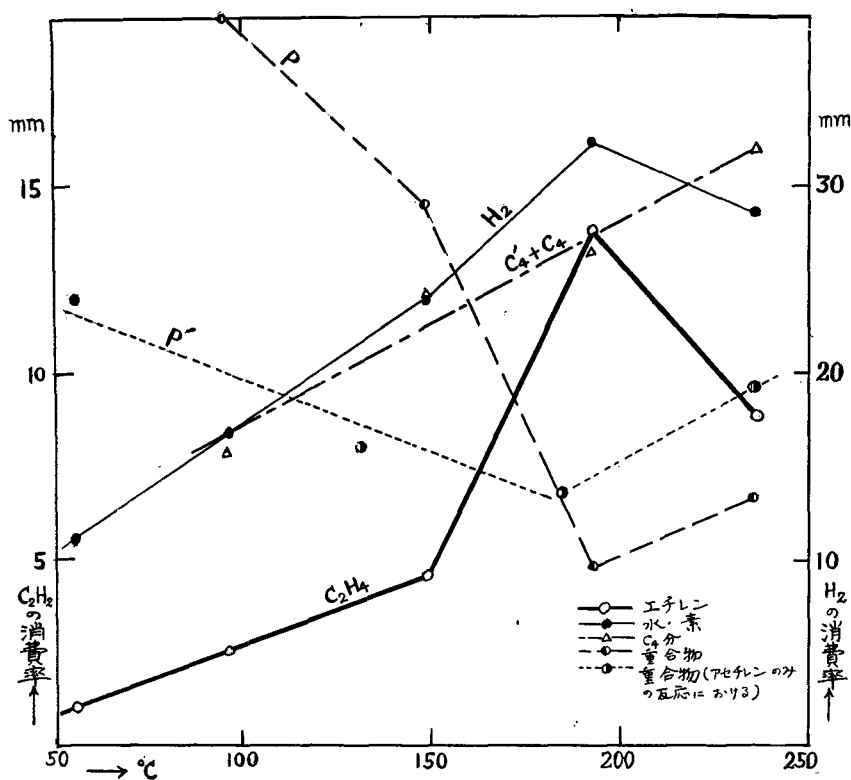
アセチレン系の三重結合の部分水素化触媒には二つの選択性が考えられる。

一つは $\text{C}\equiv\text{C}\xrightarrow{\text{H}_2}\text{C}=\text{C}$ と $\text{C}=\text{C}\xrightarrow{\text{H}_2}\text{C}-\text{C}$ の反応の間における選択性であり、いま一つは、副反応（重合など）との選択性である。

第一の選択性については P_a 触媒や²⁾ 白触媒³⁾ などにおいて認められているように、アセチレンの強固な吸着によつてエチレンの水素化を妨害し、アセチレンの存在する限りはエタンの生成が殆んど起らない場合がある。しかしこの場合はアセチレン系物質が消費されつくすと同時に、エチレン系物質の水素化が急速に起り、工業的には多に問題がある。この点をしらべるため筆者は同じ触媒を用いて、エチレンのみの水素化反応を行つたのであるが、第3図に明らかな如くアセチレンのない場合でもエチレンの水素化は非常に遅い。193°においてアセチレンの水素化におけるエチレンの生成速度と、同温度におけるエチレンのみの水素化速度を同一分圧で比較すると前者が約15倍速い。しかもこの比較が、アセチレンの水素化が多量の重合物の生成と同時に起つていて、触媒の全表面がエチレンの生成に有効でない場合であり、エチレンの水素化の方は汚されない表面で起つていることを考えれば、両反応速度の比は更に大きくなるはずである。即ち5%銅触媒はアセチレン系物質の強吸着による妨害を必要としない。

本質的な選択性を有していることがわかり、先のブチンジオールの水素化に使用して優透であつたことが理解される。

第二の選択性については、筆者の実験ではアセチレンの高重合、 C_3 、 C_4 の生成という副反応がともなうが、この関係を第2表の結果から図で表わしたのが第5図である。各生成物はそ



第5圖 アセチレンの水添による生成物と温度の關係

れをつくる為に消費されたアセチレンの分圧で表わしてある。なお P' 線は実験 IV の結果から求めた、アセチレン単独の場合の重合速度である。この重合速度はアセチレンの水素化における重合と同じ傾向を示し、 193° までは重合が減少するとエチレンの生成が増加する。また 200° 以上で低温領域とは違つた種類の重合が起り、(実験 IV) 且つその生成が増加すると、逆にエチレンの生成は減少する。このことからアセチレンの、エチレンへの水素化と、重合とは競争反応であることが考えられる。 C_2 、 C_4 分については今の段階では明らかでない。

終りにブチンジオールの水素化反応は山崎勝之助君が卒業実験で行つたものである。

文 献

- 1) P. B. Report-18852-s, p. 105.
- 2) K. Tamaru: Bull. Chem. Soc. Japan, **23**, 64, 180, 184 (1950). **24**, 164, (1951).
- 3) A. Farkas and L. Farkas: J. Am. Chem. Soc. **61**, 3396 (1939).