



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	陰性元素の被膜を施したニッケル觸媒によるアセチレンの部分還元について
Author(s)	松田, 秋八
Citation	觸媒, 3, 1-5
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30384
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P1-5.pdf



陰性元素の被膜を施したニッケル觸媒による

アセチレンの部分還元について^(*)

松 田 秋 八

1. 緒 言

陰性元素皮膜ニッケル觸媒によるアセチレンの水素添加及び重合反應に於て反應の一段階としておこる觸媒表面の吸着水素の安定状態が H^+ 或いは H_2^+ ならばアセチレンは重合及び完全水素添加をうけ、 H_2^+ ならば部分還元をうけてエチレンを生ずる（ $!$ は觸媒表面にあることを示す）。水素原子が H^+ と金屬電子 e になる反應 $H=H^++e$ に於て自由エネルギーの減少が小さい時は中間状態は $H!$ となり、大きくなるにつれて H_2^+ となり更に増加すれば H^+ が安定となる。自由エネルギーの減少は主として

1. 觸媒體の仕事函數

2. 觸媒表面に露出してゐる原子の陰性度

3. 觸媒表面の原子と水素を挟んで向ひ合つてゐる分子の陽子親和力が大きい程大きくなり

4. 觸媒表面に露出してゐる原子の半径

が小さい程大きいことが堀内教授により推論された。⁽¹⁾ 單體のニッケルに於ては中間體は $H!$ なる事が水素電極反應の過電壓と電流密度との關係の實驗結果の反應速度論的解析から歸納された機構、或いは水素の吸着熱の實驗等から推論されてゐる。此のニッケルの表面を陰性元素 S で被膜すれば單體のニッケルよりも仕事函數が増大し、之を觸媒としてアセチレンの還元を行へば水素の中間體は H_2^+ 或いは H^+ となりエチレンの生成が豫期される。單體ニッケル觸媒によるアセチレンの還元はアセチレンの約 6 割のエタンと約 4 割の重合物を生じエチレンの生成は全然認められないがニッケルに數層程度の S 被膜を施せば反應は顯著に部分還元で止り約 6 割のエチレン約 4 割の重合物を生ずる事が管教授により確められた。⁽²⁾

然るに S 被膜の場合まだ 4 割の重合を示す事は H^+ なる中間體の存在も考へられる故に S のかはりに更に原子半径が大きく陰性度が小さい陰性元素を以て Ni を被膜すれば中間體は殆んど H_2^+ ならしめる事が出来る筈である。此の豫想の下に陰性度及び原子半径の異なる陰性元素 Se ,

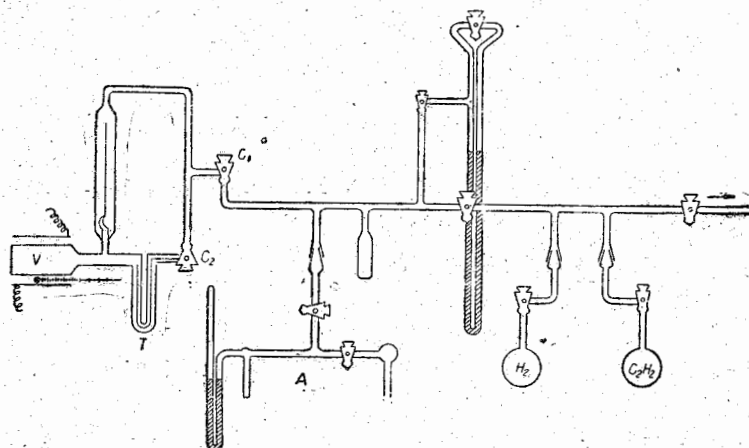
(*) 觸媒研究所報告第 16 號

(1) 堀内壽郎:「觸媒」第一輯 67 頁

(2) 管 孝男:「理研彙報」23 (1944) 337

To, As を用ひて被膜したニッケルを觸媒としてアセチレンの還元を行つた結果 Se 被膜ニッケル觸媒は4種の觸媒に於て最もエチレン合成に有效なる結果を得た。以下實驗條件及び結果について詳述する。

2. 實驗裝置及び操作



第 1 圖

反應裝置は第1圖に示す。操作は系路を 10^{-6} cm Hg 壓の眞空に引いた後、一定混合比の水素とアセチレンの混合氣體を容積 100 cc の反應及びブルドン壓力計に導入し、コック C_1 , C_2 を閉ぢて反應を始める。反應中の壓力變化はブルドン計の指針を目盛り入り顯微鏡でよみ、指針の動きが止んだときトラツプ T を液體空氣で冷却して反應を止め、反應管外のガス及び未反應の H_2 をポンプにて引き去つて後 T に凝縮したものを全部容量既知の分析裝置 A に導入する。分析は次の操作に従ふ。

- (1) -110°C と液體空氣で分溜しアセチレンの多量體とアセチレン、エタン、エチレンの二群に分離する。
- (2) アセチレン、エチレン、エタンの混合物をアセチレン吸收劑 (2 HgCl_2 , 5 KI , 4 NaOH , $8\text{ H}_2\text{O}$) に導入し吸收された量を以て未反應のアセチレンを定量する。
- (3) 残つたエチレン、エタンの混合物をエチレンの吸收劑 (硫酸水銀の硫酸溶液) に導入しエチレンを定量し残りをエタンとする。
- (4) 重合物は蒸氣壓曲線をとつて2量體, 3量體を決定しアセチレンの初期量から以上の分析生成物に費された量の差を以て固體重合物とする。

3. 觸媒精製と實驗結果

1. セレン被膜ニッケル

陰性元素の被膜を施したニッケル觸媒によるアセチレンの部分還元について
セレン被膜は單體セレンを用ひて蒸着する方法と H_2Se を用ひる方法をとつた。

(イ) 單體 Se を用ひる方法

炭酸ニッケルより精製せる酸化ニッケル 100 mg を 300°C 電解精製水素で數日間還元し得たニッケル粉末と金屬粉末セレン 50 mg と同封して 30 分間 300°C に保ち後眞空に 300°C に保つた儘引き去る。餘剩のセレンは反應管の常溫部に凝縮し去り反應の邪魔をしない。實驗結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	反應溫度	反應時間	初期全壓	初期分壓比	未反應 アセチレン	重 合 物	エチレン	エ タ ン
1	300°O	20分	6cmHg	$\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ 2 : 1	11%	6.5%	4.5%	78%
2	150	40	5	1.3 : 1	10.2	9.1	70	10.7
3	100	210	9	1.6 : 1	4.6	15	66	14.4
4	50	18時間	5	1 : 1	56	6.3	30.1	7.6

重合に費されたアセチレンの量が S 被膜の場合に比べて著しく減少し、高溫度に於てはエタンの量が多いが 150°C ではエチレンは 70% に達する。重合物は大部分 2 量體で僅に 3 量體を含んでゐる。

(ロ) セレン化水素を用ひる方法

(イ)と同様のニッケル粉末 100 mg にセレン化水素を通じて $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ にて被膜を作る。色素吸着に依り算出せるニッケル表面に單位面積當り 10^{15} 個の原子配列をなし一樣に Ni-Se 層が出来てゐるものとして「セレン化」水素の反應量から Ni-Se 層の厚さを算出し、同一觸媒に於て段々厚さを増した時の實驗結果を第 2 表に示す。

第 2 表

觸 媒	反應溫度	反應時間	初期全壓	分 壓 比	未反應 アセチレン	重 合 物	エチレン	エ タ ン
A, 14層	150°O 150	5分 10	5.5cm 5.5Hg	$\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ 2 : 1 2 : 1	10% 3	44% 24	14% 13	41% 60
B, 36 "	200 208	28 22	14 17	5 : 2 2 : 1	0 0	52 37	46 60	2 3
C, 70 "	152 150	30 22	42 37	5 : 1 6 : 1	8 9	24 23	64 62	4 6
D, 88 "	157 100	22 35	30 34	5 : 1 6 : 1	2 3	40 35	56 57	2 5
E, 121 "	150	45	32	6 : 1	7	29	58	6
F, 168 "	150	40	17	11 : 1	0	24	62	15
G, 191 "	130	45	17	21 : 1	4	34	54	8

觸 媒

H, 214 "	150 150	10 11	6.8 6.1	16 : 1 14 : 1	8 4	32 35	52 60	8 0
I, 247 "	150 150	10 11	6.4 6.1	15 : 1 14 : 1	16 12	48 56	33 32	0 0
J, 273 "	153 152 99 125 175 202 250 290 292 300	22 21 70 28 23 20 15 20 20 16	16.4 17.1 15 15.6 15.6 16 16 16 16 16	10 : 1 11 : 1 5 : 1 5 : 1 5 : 1 5 : 1 5 : 1 5 : 1 5 : 1 5 : 1	8 1 5 6 7 5 12 5 6 7	35 40 43 42 38 35 26 24 23 23	55 57 47 51 52 57 60 70 70 70	1 3 5 1 3 3 2 1 1 0
J*	280	22	16+4	5 : 1	6	29	65	0

Se 被膜が厚くなるにつれてエタンは少くなりエチレンは多くなるが部分還元率の最も良い反応温度は段々高温部にずれてくる。Ni-Se 層の厚さ約 273 層反応温度 280°C にてエタンは殆んど出来ずエチレンの収量は 70% に達し重合物も 23% に減ずる。反応管の dead space の爲に数%の未反応アセチレンを常に生じた。実験 J* に於て 4cmHg の空気を混じて反応を試みたが活性度の變化は僅かで、觸媒は空氣中に出しても安定である事が豫想される。重合物は殆んど 2 量體で僅かに 3 量體を含み固体はない。此の觸媒の電子線廻析による構造は地金の Ni の上に 50~100Å の Ni-Se 層を有し Ni の露出は全く見られない。Ni Se 層の結晶構造は六方晶系 (hexagonal system) で Se 層で劈開して表面には Se が出てゐる。Se-Se 間の距離は 5.33Å 及び 3.66Å である。⁽³⁾

2. テルル被膜ニツケル

テルル被膜は單體のテルルを用ひて蒸着す。

結果を第 3 表に示す。

第 3 表 觸媒量、酸化ニツケルとして 0.1g

觸 媒	反應溫度	反應時間	初期全壓	初期分壓比	未反應 アセチレン	重 合 物	エチレン	エ タ ン
單體ニツケル	150°O	5分	5cmHg	H ₂ :C ₂ H ₂ 4:1	0%	60%	0%	40%
280° 3 時間 Te蒸氣と接觸	155	3	9	4:1	12	52	2	24
300° 16 時間	145 145	3 3	6 6	2:1 2:1	9 7	58 54	26 25	9 14
300° 35 時間	150	3	6	2:1	5	47	40	8

Te は Se より被膜を作り難いけれども Te 層が増すにつれてエチレンが増加しエタンが減少する。反應速度は Se 被膜より著しく早い。重合物は矢張り 2 及び 3 量體で固体はない。

(3) 山口成人; 未發表

3. 砒素被膜ニッケル

砒素被膜は砒化水素 AsH_3 を用ひる。結果を第4表に示す。

第 4 表

觸 媒	反應溫度	反應時間	初期全壓	分 壓 比	未反應 アセチレン	重 合 物	エチレン	エ タ ン
單體ニッケル	135	3	7	2.5 : 1	20	34	0	46
A 1 層	145	3	6	3 : 1	31	39	0	30
B 3 "	155	5	12	2 : 1	9	43	10	36
C 7 "	155	6	18	3.5 : 1	19	42	11	29
D 20 "	155	8	19	4 : 1	15	38	4	44
E 33 "	155 200	6 4	10 10	4 : 1 4 : 1	18 20	12 38	2 0	38 42

砒素被膜は地金のニッケルと殆ど變化ないが稍エチレンを生ずる場合もある。砒素被膜は部分的に生長し大部分ニッケルが露出してゐると思はれる。

4. 結 論

陰性元素被膜ニッケル觸媒に依るアセチレンの部分還元の活性は被膜元素の陰性度により強い影響を受け S, Se, Te, As の4種の被膜觸媒に於て Se 被膜が最も良いエチレン合成觸媒である事を見出した。之は緒言に述べた理論的推論をよく裏書きするものである。此の實驗に當つて御懇切な御指導を戴いた堀内教授並びに御便宜を戴いた管、山口兩教授に厚く感謝を申し上げる。