



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アセチレンの接觸還元によるエチレンの合成(第2報)セレン被覆ニッケル觸媒に依る液相還元にて
Author(s)	管, 孝男; 伊豆, 都紀
Citation	觸媒, 3, 14-20
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30386
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P14-20.pdf



アセチレンの接觸還元によるエチレンの合成 (第2報)

セレン被覆ニッケル觸媒に依る液相還元^(*)に就て

(昭和二十年十月一日受理)

管 孝 男・伊 豆 都 紀

1. 緒 言

研究者等は第一報に於て粉末還元ニッケルの表面に陰元素の薄層を施した觸媒が電離水素分子をその表面に安住せしめそのためアセチレンの水素添加をエチレンで止め得る事を推論し實驗に問ふたところエタンの生成は豫期の如く極めて少い事更にアセチレンの重合反應も部分水素添加に伴ひ進行することを認めた。

又セレンを被覆したニッケル觸媒の反應に對する擔體の影響を觀察した結果硅藻土アスベスト及び石墨等の擔體のうち石墨が重合反應を最も抑制し部分水素添加率の他擔體に比し顯著に良好なる結果を與ふる事も認めた。

この事實に對し我々は水素添加並に重合反應に依る反應熱が被覆金屬觸媒面を局部的に熱し溫度係数の大きい重合反應^(**)が速かに進行すべきところを熱傳導の良好な石墨が熱を吸収する事に依り重合反應を抑制するものと解釋した。

然らばこの反應を液相で行へば如上の吸熱作用は更に圓滑に進み觸媒の溫度分布は均一化せられ從つてアセチレンの重合反應は一層抑制せらるゝ筈である。本報に於てはこの見解の下に液體炭化水素を觸媒の分散媒として用ひ液相還元を行つた結果に就いて報告する。

2. 試 料

觸媒：國產化學の保證は鹽基性炭酸ニッケルを空氣中で 500°C に熱し酸化物に變じたものを 5 g とり眞空容器中 350°C の溫度で水素に依り還元し更に約 80 cc N.T.P. のセレン化水素と 180°C で靜止法に依り反應せしめセレン被覆を施したものである。

水素：電解水素を 300°C に熱したる白金アスベストを通して用ひた。

アセチレン：炭化石灰に水を注ぎ發生せしめたるものを Vanino Präp: Chem II に從ひ精製して用ひた。

テトラリン：武田製化學用をその儘用ひた。

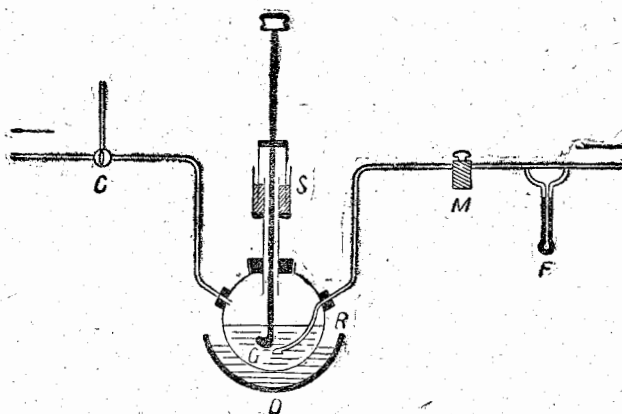
(*) 觸媒研究所報告 第 18 號

(**) 第一報參照

液體パラフィン：北海道人造石油製 (200°C~250°C) の溜分を用いた。

3. 實驗裝置及び操作

裝置の要部を第1圖に示す。



第1圖 裝置の要部

反應器 R はパイレックス製内容 1 L の三つ口フラスコである。アセチレン及び水素の所混合ガスを飽和食鹽水を充した容積 20 L のガス溜 2 個に満し鹽化カルシウム及び五酸化磷の乾燥塔を通し流速計 F 金屬コック M 噴出口 G を經て觸媒を分散せしめ且つ攪拌棒 S に依り毎秒數同轉の速度で攪拌されつつある液體中に微細氣泡狀で噴出させる、噴出口 G は徑 5 mm 厚さ約 3 mm のグラスフィルター若しくは絹布 2 枚により蔽はれて居る。

生成ガスは三方コック C を經てガス溜及び眞空裝置に連結す。

生成ガスの分析は眞空法及び Hempel 型ガスピペットに依り通常^(*)の如く行ふ。アセチレンの吸收劑としては靑化第二水銀の苛性ソーダ溶液⁽¹⁾をエチレン吸收劑としては硝酸第二水銀の硝酸溶液⁽²⁾を夫々使用した。

4. 實驗結果

1. 一般的成果：觸媒の分散媒としてテトラリン及び液體パラフィンを用ひて行つた結果を第 1

(*) 第一報参照

この方法に依れば低溫分溜によつてガス狀重合體の量を測定出來る一方蒸氣壓測定によりその性質を識別出來る。又アセチレン、エチレンエタンの量も夫々決定出來特にアセチレンの定量について之と類似反應を呈すると考へられる。ヱニルアセチレンの抱き込みに對するうれひはない。

(1) W. D. Treadwell, Trauber; Helv. Chim. Acta. 11 (1919) 61 エチレン共存の場合はエチレンを可なり溶解す。50 回振盪に依り、0.2 cc づゝ直線的に溶解することを認めたため外搜に依りアセチレンの吸收量を決定した。

(2) W.D. Treadwell, Trauber; Helv. Chim. Acta. 11 (1919) 61

表に示す。

第 1 表

(其の一)

觸 媒	分散媒 cc	反應溫度 °C	混合比 $\frac{\text{CH}\equiv\text{CH}}{\text{H}_2}$	流 速 L/Hr	收縮率	非 重 合 體 百 分 率			部分水素 添 加 率
						CH $\equiv$ CH	CH $_2$ =CH $_2$	CH $_3$ -CH $_3$	
Ni-Se No 1. 5g	テトラリン 300	186	1/1.5	1.5~2	0.5	0	98	2	58
		155	"	2	0.4 ²	0	100	0	57
		130	"	2	0.5 ¹	0	98	2	69
		120	1/4.3	2	0.9 ²	0	95	5	77
		110	1/1	2	0.5 ⁶	0	95	5	58

(其の二)

觸 媒	分 散 媒 cc	反應溫度 °C	流 速 L/Hr	收縮率	反應前	反 應 後		部分水素 添 加 率 %
					CH $\equiv$ CH %	CH $\equiv$ CH %	CH $_2$ =CH $_2$ %	
Ni-Se No 4. 5g	液體パラフィン 300	150	1		46	7	48	
		170	1		46	2	57	
	液體パラフィン 600	165	1		40	0	59	
		160	1	0.4 ⁸	42 ⁵	0	66 ⁵	75
		100	1	0.4 ⁸	42 ⁵	0	66 ⁵	75
		170	1	0.3 ²	60	3.9	83 ³	44
		170	1	0.3 ³	60	4.0	82 ³	44
		175	1		60	2.7	85	
	液體パラフィン 900	160	1		60	3.6	80	
		180	1		60	3.4	87 ⁵	
		*180	1		60	17.0	54	

* 攪拌せず

表の示す如く液相還元に係るエチレンの収率は一般的に氣相の還元の比し極めて良好である。

表(其の一)に眞空方法によつて生成ガスを分析した結果を示したが未反應のアセチレンは何れも實驗誤差範囲内で認められず非重合體中 95% 以上はエチレンである。部分水素添加率は混合比 1/1.5~1/1 の範囲で 60~70% に達し生成ガス中エチレンの純度は概ね 60% である。

表(其の二)は分散媒として液體パラフィンを使つたものであるがテトラリンを用ひた場合に比して収率は良い。

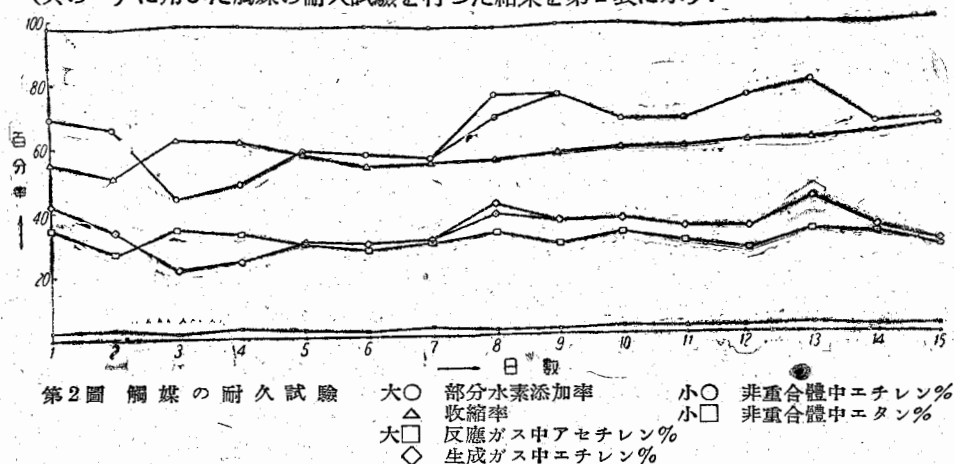
反應條件に關して結果を通覽すると温度の高い程又分散媒の量多い程、エチレン収率は良好であつて表に示される如くアセチレン 42% を含むガスを用ひた場合に生成ガス中エチレンは 66% に達し部分水素添加率は 75% である。

又アセチレン 60% を含むガスを用ひたる場合には未反應のアセチレンを生成ガス中に認むる

もエチレン純度は 87% に達する又攪拌しない時には未反応のアセチレンが顯著に認められる。

3. 觸媒の耐久試験

(其の一) に用いた觸媒の耐久試験を行つた結果を第 2 表に示す。



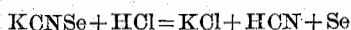
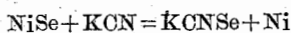
約 400l の混合ガスを 15 日間温度 180°C 毎時 1l の流速で通じ日に 1 回生成ガスの分析、収縮率の測定を行つたものであるが表に明かな如く其の間觸媒の性能に變化は認められず部分水素添加率は概ね 70% を維持する。

3 及び 4 日目の水添率低下は噴出口のグラスフィルター破損に因るもので噴出する氣泡がかなり大きい場合である。

又 8 日目よりグラスフィルター二個を並列に用いたがそのために水添率の飛躍が認められる。

4. 觸媒の分析結果

觸媒の分析は試料とその十數倍の青酸加里とを混合し水素ガス氣流中にて熔融しセレン青酸加里に變じ鹽酸で分解してセレンを遊離せしめその重量を測定する方法をとつた。



(第 2 表)

	實驗番號	試料	分析値	セレン重量%
空 試 験	1	Se 64 mg	59 mg	
	2	6 mg	5 mg	
觸 媒 No. 3	1	0.477 g	0.079 g	16 ⁵
	2	0.305 g	0.078 g	25 ⁶
	3	0.316 g	0.039 g	12 ⁶
	4	0.352 g	0.074 g	21
	5	0.141 g	0.037 g	26 ³
	6	0.320 g	0.062 g	19 ⁴
平 均				20%

一方觸媒 No 3 につきメチレンブルーの吸着に依つて表面積を求めたところ 1 gr につき凡そ 150×10^4 平方糎となる。

Ni 原子が一平方糎につき 10^{15} 箇配列せるものと假定してセレン層の厚さを推定すれば次の如くなる。

$$\begin{aligned} \text{セレン層の厚さ} &= \frac{\text{單位量觸媒中セレンの原子數}}{\text{單位量觸媒表面の 1 Ni 原子に對し Se 原子 1 がつくとした場合セレン原子數}} \\ &= \frac{0.2}{80} \times 6.06 \times 10^{23} = \frac{1.53 \times 10^{21}}{150 \times 10^4 \times 10^{15}} = \frac{1.53 \times 10^{21}}{1.5 \times 10^{21}} \approx 1 \end{aligned}$$

粉末の表面積を色素吸着に依り測定する方法は可なりの誤差を覺悟しなくてはならない。故に上記數値を其の儘信用する事は危險である。一方セレンを被覆しないニッケル粉末の表面積を Brunauer, Emmett 及び Teller の方法に従ひ窒素の低温に於ける Van der Waals 吸着によつて求めた結果は 1 g に就いて $25 \times 10^4 \text{ cm}^2$ であつた。この方法は色素吸着法より精度が遙かに良いと思はれるがこの値を用ふれば 6 原子層程度のセレンが被覆されて居ることになる。觸媒表面の状態に關しては更に電子線同析により觀察を行つたがその結果に依ればニッケルに依る同析縞の強度の約五分の一強度をセレン化ニッケルのそれが有してゐる事が觀測され電子の觸媒に對する貫徹力より推察すれば凡そ $30 \text{ \AA}$ のセレン化ニッケル被覆が施されてゐる事になる。この結果はセレン化ニッケルが 6 層程度に被覆されて居るとする先の實驗値と甚だ良い一致を示す。

5. 結果の考察

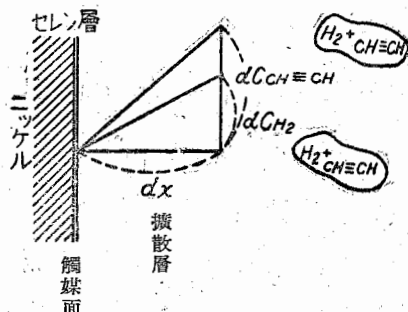
液相攪拌の有無、温度、液體量及び耐久試験に於ける氣泡の大きさ等の部分水素添加率に及ぼしたる影響を考察すればこの反應の速度律速段階が水素の液體中に於ける觸媒面への擴散にありと考へ得る。單位時間 dt に擴散層 dx を通つて運ばれる物質の量 dm は周知の如く次式で與へられる。

$$dm = D \frac{dc}{dx} s dt$$

但し D : 擴散係數。 dc : 擴散層の長さ dx に於ける濃度差

s : 物質の通過する斷面積

今アセチレンと水素が同速度で觸媒面に運ばれるとすれば重合反應と水素添加反應の活性化エネルギーが



第 3 圖

(1) Brunauer, Emmett & Teller; J.A.C.S. 59 (1937) 2682

(2) 山口:未發表

大差ない限りアセチレンと水素とは略々同じ割合を以つてエチレンを作るため消費される筈であるが若しアセチレンの擴散速度のみ水素に比して著しく速かであればアセチレンは専ら重合に消費され部分水素添加率は減少する筈である。

耐久試験を行つた反應溫度 180°C ではアセチレンの炭化水素に対する溶解度は水素のに比し極めて大きく、従つて擴散層の濃度勾配は大きいから噴出口の破損した場合に認められた部分水素率の低下或は又グラスフィルター二本を並列に用いた場合に於ける上昇等の實驗事實は水素の擴散が律速的であるとして満足的に説明される。

然るにアセチレンの液體炭化水素への溶解度は溫度上昇と共に減少し水素のは逆に増大する事が知られて居る。ベンゼンに対する兩ガスの溶解度より 180°C に於けるそれを外挿によつて求むればアセチレンは水素に対して約 3 倍の溶解度を有してゐる。擴散係数については水素の方が稍々大きい事が期待されるからこの溫度に於ける兩ガス擴散速度は略等しくなり部分水素添加率の良好な反應溫度域の凡そこの附近にある事が推定される。

實驗結果第 1 表 (其の 2) に示された溫度效果の測定値は溫度の高い程エチレン收率がよくこのことを裏書する、又アセチレン及び水素は液體炭化水素の種類に依り可なり溶解度を異にし芳香族よりはナフテン族、ナフテン族よりはパラフィン族のものが大であり、又パラフィン族では炭素原子数の小なるもの程大であるから分散媒として採用されるべき炭化水素の選擇基準が與へられる譯で實驗結果の示す如く液體パラフィンがテトラヒドロナフタリンに比し良好な收率を與へる事も如上に述べたと全く同様の理によりよく説明される。

セレンは可なり金屬的性質を有し Ni 表面で移動し原子の露出面を可及的にふさぐ事が推察されるが實際還元ニッケルを觸媒とすればエタンが可なり生成しこの被覆觸媒に依る上記接觸作用と本質的に異つて居り我々の主張する水素が被覆金屬觸媒面で電離水素分子の状態となつてアセチレンに添加されるとする考へを支持する。

6. 要 約

セレンを被覆したニッケル觸媒によつてアセチレンの部分水素添加を液相中で實施すれば觸媒の溫度分布が均一となり氣相反應に於けるより高收率を與へ得るとの推論の下に實驗を行つた結果は豫期の成果を示し、アセチレン及び水素の同容混合ガスを通じた場合生成ガス中のエチレンは 70 乃至 80% に達した。液相反應に於ける速度律速段階は水素分子の觸媒面への擴散にあることが示され反應ガスの液相中に於ける濃度を最大ならしむる反應條件がエチレン收率を大ならしむる必要な條件であることを認めた。

觸媒の耐久性に就いては 15 日間連續的に約 400 立の反應ガスを通じたる試験中未反應のアセ

(3) 堀内: Sc. Pap. I. P. C. R. 17 (1931) 181

チレン及びエタン等の生成が極めて少く部分水素添加率が恒定であるといふ保證が與へられる。

本研究に對し御指導を賜つた堀内壽郎教授に謝意を表す。又費用の一部は學術振興會に與つた。