



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アセチレンの接觸還元によるエチレンの合成(第3報)中間工業試験に就て
Author(s)	管, 孝男; 伊豆, 都紀; 高崎, 良男 他
Citation	觸媒, 3, 21-29
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30387
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P21-29.pdf



アセチレンの接觸還元に依るエチレンの合成^(*) (第3報)

中間工業試験に就て

管 孝男・伊豆都紀・高崎良男・越野 清・村山義夫

緒 言

研究者等は標題の研究に就き北海道帝國大學觸媒研究所に於て基礎的實驗を行ひ粉末還元ニッケルの表面にセレンを薄く被覆せしめたる觸媒を用ひテトラヒドロナフタリン若しくは液體パラフィンをその分散媒として水素及びアセチレン 1:1 の混合ガスをグラスフィルター若しくは絹布を通し微細氣泡狀にて噴出せしめ反應狀況によりアセチレンの 60 乃至 80% をエチレンに變ぜしむる事を得た一方觸媒の耐久力に關しても満足すべき成果を得た。

本報告に於てはこの研究の中間工業試験を富山縣魚津日本カーバイド工業株式會社に於て實施するに當り工業試験に問ふべき觸媒の性能を基礎實驗裝置に依り試験し更に工業操作に照合して二三の反應條件を吟味した上工業試験を行つた夫等の成果に就き述べる。

1. 豫 備 試 験

試 料

觸媒：國產化學保證付鹽基性炭酸ニッケルを空氣中 500°C に熱し酸化物に變じたるものを 350°C に於て水素に依り還元し酸化物 100 g に就き凡そ 1.6 l のセレン化水素ガスを真空靜止法に依り 180°C に於て反應せしめセレン被覆を施したものであつて實驗室的に試験する場合にはこの中より所要量採取して用いた。

アセチレン：日本カーバイド製のものを固體清淨劑を通して用いた。⁽¹⁾

水素：電解水素をその儘用いた。

テトラヒドロナフタリン：武田製化學用

液體パラフィン：北海道入石製 bp. 200~250°C 淡黃色

アセチレン重合油：日本カーバイド製 bp. 235~245°C α methyl naphthalin を主成分とす黄褐色

試験裝置及び操作

反應器は第2報に報告せる三つ口を有するバイレックス製 1 l フラスコ若しくは内徑 4 cm 長さ 40 cm のガラス筒で觸媒凡そ 5 g を約 500~700°C cc の液態炭化水素に分散せしめ攪拌し

(*) 觸媒研究所報告 第19號

(1) FeCl_3 : 375 g HgCl_2 : 625 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$: 25 g 硅藻土: 625 g

つゝ水素及びアセチレンの混合ガスを以下述べるが如き各種の噴出孔より微細泡状にて液相中に噴出せしむ、生成ガスの分析は總べて Hempel 型ガスビペットを用ひアセチレン及びエチレンの吸収剤は第2報と同一のものをを用ひた。

結果及びその考察

1. 分散媒の影響

觸媒の分散媒としてアセチレン及び水素の溶解度を異にするテトラヒドロナフタリン、液體パラフィン及びアセチレン重合油を使用し夫等のエチレン收率に及ぼす影響を觀測すると同時に中規模的に製造せる觸媒の性能を從來小規模的につくりをるものゝそれと比較せり。結果を次表に示す。

第 1 表 分散媒の影響

觸 媒	分 散 媒	反應溫度 °C	流 速 l/hr	反 應 前	反 應 後	
				CH≡CH %	CH ₂ =CH ₂ %	CH≡CH %
Ni~Se 5 g	液 體 パ ラ フ ィ ン 650 cc	210	1	53	76	
		198	1	50	62	
		195	1	50	74	1
		195	1	49	76	2~3
	液 體 パ ラ フ ィ ン 300 cc	200	1	50	64	4
	液 體 パ ラ フ ィ ン 900 cc	204	1	50	79	2
		204	1	58	82	3
	アセチレン重合油 500 cc	210	1	43	55	2~3
		210	1	50	60	
	液 體 パ ラ フ ィ ン 300 cc + アセチレン重合油 200 cc	200	1	50	67	3
	テ ト ラ リ ン 500 cc	190	1	60	60	1
	テ ト ラ リ ン 700 cc	195	1	66	66	1

觀測は最初反應器中にあつた空氣が主成ガスに依り逐次置換され且つ分散媒に對し溶解平衡に達し定常状態になつた時生成ガスの一部を採取し分析したものであるがガスホルダーの容積小なる爲完全に定常状態にならざる狀況もあり觀測値は可なりの變動を示す。然し乍ら一般結果として從來小規模法によりつくりたる觸媒の性能と同等の成果が得られ觸媒の工業的製造法に對し一指針が與へられる。

分散媒の質的影響に就いては豫期の如く液體パラフィンが最も良好なるエチレン收率を與へ⁽¹⁾

(1) 第2報 参照

テトラリン、アセチレン重合油が之に次ぐ、量的影響に就いては量の多い程従つて觸媒の稀釋される程收率よく 5 g の觸媒を 900 cc の液體パラフィンに分散せしめたる場合生成ガス中 80 % 近くエチレンが得られる。

2. 水の共存が及ぼす影響

中間試験装置に於ては水素及びアセチレンが水蒸氣を伴ひ反應筒に入るため液體炭化水素に水を豫め共存せしめ且つ鹽化カルシウムの乾燥塔を除去して反應を行つた結果を次表に示す。

第 2 表 水 の 影 響

觸 媒	分 散 媒	水	反應溫度 °C	流 速 l/hr	反 應 前	反 應 後	
					CH≡CH %	CH ₂ =CH ₂ %	CH≡CH %
Ni~Se 5 g	テトラリン 500 cc	無	190	1	50	60	1
		有	216	1~2	54	65	2~3

表の示す如く反應溫度アセチレンの水素との混合比等狀況を稍々異にするも水の存在有無に依つてエチレンの收率は概ね恒定なるものと思はれる。

3. 酸化鐵の影響

アセチレン及び水素が熱せられたる酸化鐵の存在の下に目的とする反應以外の接觸反應を促進するか否かを調べた。第 3 表の最終列に示さるゝが如く酸化鐵の共存がエチレン收率に及ぼす影響は極めて小さい。

第 3 表

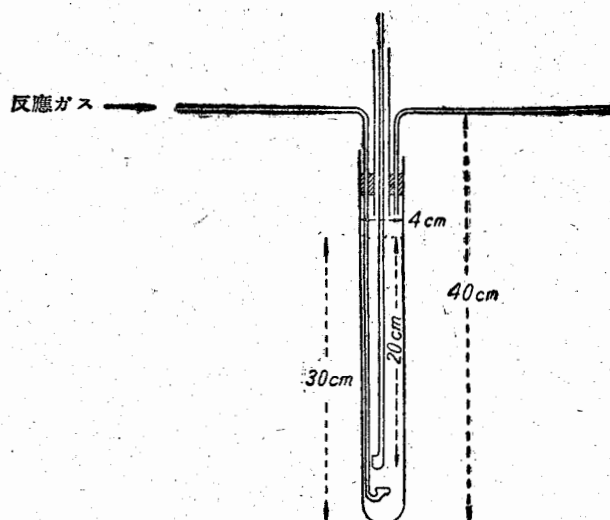
觸 媒	分 散 媒	酸化鐵	反應溫度 °C	流 速 l/hr	反 應 前	反 應 後	
					CH≡CH %	CH ₂ =CH ₂ %	CH≡CH %
Ni~Se 5 g	アセチレン 重 合 油 500	無	210	1	43	54	
		無	210	1	50	60	2~3
		ボールト ケ赤錆表面 に附着	210	1	50	57	

4. 反應筒の形狀及びガス流速の及ぼす影響

中間試験の反應筒は内徑 40 cm 長さ 150 cm の圓筒であり攪拌の效果は勿論觸媒の分散狀況も圓底フラスコの場合と當然異なる爲、それと類似せる反應筒を使用して反應を行ひ且つ流速大なる場合の試験を実施せり反應筒は先に述べた如く内徑 4 cm 高さ 40 cm のガラス圓筒で

(*) アセチレンのエチレンに變じた割合、即ち部分水素添加率は裝置よりの不規則なガス流れのため收縮率の觀測を行はず、従つて正確な値は得られないが收縮率の動搖値より計算すれば凡そ 70~80% と推定される。

液體 500 cc を納めたる狀況を下圖に示す。



第 1 圖

装置上圓底フラスコに比し液全體の攪拌効果が極めて不良なるもガス噴出口附近に於ける攪拌は充分なるものと思はれる。本反應筒を用ひて得られたる結果並に流速の影響を次に示す。

第 4 表 反應筒の形狀及び流速の影響

觸 媒	分 散 媒	反應器	反應溫度 °C	流 速 l/hr	反 應 前	反 應 後	
					CH≡CH %	CH ₂ =CH ₂ %	CH≡CH %
Ni~Se	テトラリン 500 cc	圓 底 フラスコ 1 l	190	1	50	60	1
		圓 筒 0.5 l	190	1	49	58	3~4
		圓 筒 0.5 l	184	5	48	45	~2

表に見られる如く反應筒の形狀に依りエチレン收率にさしたる變化を來さぬ事は明かである。未反應のアセチレンが若干多く認められるのが攪拌效果の不充分なる事に因るものと考へられる。

尙流速を約5倍にして得られたる結果はエチレン收率が著しく悪いこのことは氣泡の大いさに結びつけて考へれば水素の擴散速度の遅きを爲として説明され得る、然し乍ら一方温度高く攪拌激しき狀況に於ては噴出する氣泡の大いさが收率にさしたる影響を及ぼさぬ事を認めて居るがこの反應筒を用ひたる場合は攪拌效力小なる爲に氣泡が更に微細に碎かれる事なく表の示す如き結果が得られたものと考へられる。

5. 噴出孔の影響

第2報に述べた如く 130°C にて反應ガスをグラスフィルターを通し噴出せしめた際フィルターの目が大きいと著しく水添率の減少する事を認めた。然し乍らアセチレンの液體炭化水素に対する溶解度は温度上昇と共に減少し水素は増加し 200°C 近邊では兩者の溶解度の可なり近接することが知られて居る。

従つてフィルターの目の大きく氣泡の大きい場合にてこの程度の高溫にありては左程擴散速度に差異を生じ水添率が減少すると思へない。之らの點を實驗に訴へる爲に噴出孔として

1. 絹布
2. 0.5 mm~1 mm 程度の小孔約 20 に有するガラス球
3. 内徑 3 mm の硝子管

を夫々使用し略々同狀況の下に實驗を行つた結果を次に示す。

第 5 表 噴出孔の影響

觸 媒	分 散 媒	噴 出 口	反應溫度 °C	流 速 l/hr	反 應 前	反 應 後	
					CH≡CH %	CH ₂ =CH ₂ %	CH≡CH %
Ni~Se 5 g	液體パラフィン 650 cc	絹布四枚 cm ²	210	1	53	67	2~3
			198	1	50	62	
		硝子管 内徑 0.3cm	198	1	45	55	~2
			195	1 ⁵	50	50	~1
		小孔約 20 を 有する硝子球 徑 0.5 mm	190	1	49	49	2~3

實驗狀況が夫々多少異つて居るが表の示すところでは小孔を有する硝子球噴出口とする場合最も收率がよい。

然し乍ら第一列絹布を用いた場合は反應が充分定常狀態に達せざる狀況にあり之以上の收率が期待される。

結局この程度の反應溫度に於ては噴出孔の影響が低溫に比して著しく小さい事を示す。

以上得られた豫備試験の成果を列記すれば次の如くである。

1. 中間工業試験用觸媒を従來行つた小規模製造法をその儘擴張して作り其の性能を實驗室裝置に依り試験したところ何等性能の變化が認められない。即ちアセチレン 50% を含む水素との混合ガスを用ひ行へる最良の實驗狀況に於て生成ガス中 79% のエチレンが得られる。アセチレンのエチレンに轉じたる割合即ち部分水素添加率は 70% 以上と推定される。
2. 分散媒としては液體パラフィンが最も適當でありこの反應の速度律速段階がアセチレン及び水素の液相擴散にあり豫期の如く之等の溶解度が收率に對し決定的因子となる事を示唆する。
3. 分散媒の攪拌効力が充分である限り反應筒の形態は收率に影響を與へず。

4. 酸化鐵及び水の共存は收率に對し鈍感である。
5. 反應溫度域が凡そ 190~200°C にある限り噴出孔從つて氣泡の大きさは或る程度まで收率と無關係である。
6. 生成ガス中未反應のアセチレンは 1~3% 程度に觀測され反應條件との關係は不整なるも分散媒の量を比較的多量に用ふることに依り、低値へ移行せしむる事を得る。

2. 中間工業試驗(未完)

試 料

觸媒：セレン被覆粉末ニッケル凡そ 350 g 製法は先に同じ

アセチレン：投入式に依り發生せしめたるものを先と同様の清淨劑を通して用いた

純度 98~99%

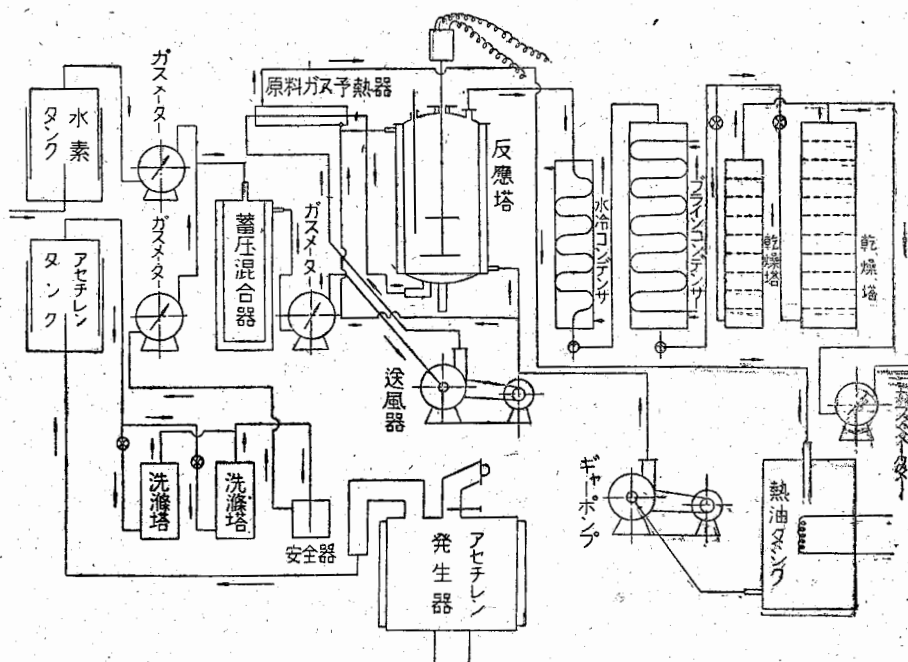
水素：先に同じ

液體パラフィン：先に同じ

アセチレン重合油：先に同じ

試験裝置及び操作

エチレン製造のフロンシートを別紙に示す水素及びアセチレンを夫々容量4立方分のホルダーに充填しアセチレンは清淨塔安全器及び流量計を水素は流量計のみを経て混合器に導かれ



第 2 圖 反 應 塔

混合ガスは更に流量計を通しブローアーに依り豫熱器を経て反應筒に送られる。

反應筒は内徑 40 cm 長さ 120 cm の内壁をホーロー引きせる鐵筒である。

二重壁の外側へは一定温度に熱したる油を通し所要温度にあたりめ其温度を熱油中に直接水銀寒暖計を封じ込み測定す。

ガス噴出孔として筒の下部一面に絹布三枚張りものをはりつけるか或は硝子綿を徑 2 cm のガス導入管に充填したものをを用いた。

觸媒の分散媒としては液體パラフィン若しくはアセチレン重合油の混合油を用ひ毎秒凡そ 4 ~ 5 回轉の速度でプロペラ二枚を有する攪拌棒に依り攪拌しつつガスを送る。

反應後のガスは水冷コンデンサー^(*)を通り流量計を経てガス溜に送り込まれる。

生成ガスの分析法は先と同様である。

試験結果及び考察

Ni-Se 觸媒 350 g, その分散媒として液體パラフィン 45 l を使用し, 絹布三枚張りのものを反應筒の二面に張つて反應を行つた。

豫備試験の結果に依ると觸媒及び分散量が固定されれば反應筒の形狀從つて液相の厚さに略々無關係に生成ガス中未反應のアセチレン 2~3% を越へない程度の流速の制限が與へられるこの基準に従へば中間試験に於ける流速は凡そ 100 l/hr でエチレンの日産 1 Kg に相當す然し乍ら本試験に於てはガス噴出面の面積, 攪拌效力等, 條件に依り最良の流速は不定なる故反應の適當な温度を先に述べたる如く 190°C~200°C の範圍に保ち先づ流速のエチレン收率に及ばず影響を觀測した結果を次表に示す。

中 間 試 験 成 果 (其の一)

試験 番 號	觸 媒	分 散 媒	反應温度 °C	混 合 比 CH ₃ CH/H ₂	流 速 l/hr	收 縮 率	反 應 後	
							CH ₂ =CH ₂ %	CH ₃ CH %
1	Ni~Se 350 g	液 體 パラフィン 45 l	192±2	1	350±20	0.45	54	8
2			192	1	350		25	11
3			192	1	350		56	11
4			192	1	350		52	11
5			192	1	350	0.45	48	6
6			192	1	350		36	6

表に示す如く最初ガス流速 350 l/hr にて生成ガス中エチレン 50% 以上未反應のアセチレン凡そ 10% を得たるに依り流速をおとし 150 l/hr に保ちたるも未反應のアセチレン尙數 % を認めた。從來基礎實驗にて得られた經驗に基き如上の成果を考察すると氣泡の細い事は絹布に信頼をおくとして液相全域にわたる攪拌效力の乏しいこと (從つて觸媒沈積の可能性あり) が推測される。次に豫備試験に依れば分散媒の量の多い程未反應のアセチレン少く收率に有利な

(*) 配管の都合上更に既設のブラインコンデンサー鹽化カルシウム充填筒を通した。

觸

媒

る故アセチレン重合油 361 を更に加へて同状況の下に反応を行つた。

結果を（其の 2）に示す。

中間工業試験成果（其の二）

試験 番 号	觸 媒	分 散 媒	反応温度 °C	混 合 比 CH≡CH/H ₂	流 速 l/hr	収 縮 率	反 應 後	
							CH ₂ =CH ₂ %	CH≡CH %
1	Ni~Se	液體パラフ イン 45 l	192±2	1	350±20	0.5	42	25
2	350 g	アセチレン重 合油 361	192	1	350	0.5	41	26

生成ガス中アセチレン%は（其の 1）に比し顯著に増加したる爲反應筒を分解し調べたところ絹布が約 5 cm 切断され觸媒が絹布の間隙及び大部は反應筒の底に沈積しており如上の不成績は觸媒の偏在に起因せることが明かになつた。

絹が反應の當初より破損して居たか或ひは又アセチレン重合油^(*)を加へてより損耗を受けたかは不明であるがこのため（其の 1）に於ても氣泡の大なること觸媒の分布不均一なる事等の状況がかんがへられる。

絹の代りに硝子綿を反應筒のガス導入部に充填して行つた成果を（其の 3）に示す。

中間工業試験成果（其の三）

試験 番 号	觸 媒	分 散 媒	反応温度 °C	混 合 比 CH≡CH/H ₂	流 速 l/hr	収 縮 率	反 應 後	
							CH ₂ =CH ₂ %	CH≡CH %
1	Ni~Se 350 g	液體パラフ イン 45 l + アセチレン 重合物 361	195±2	1	300±20	0.5	48	12
2			195	1	300		47	13
3			203	1	120±10		64	11
4			903	1	120		64	8
5			191	1	720±20		56	12
6			204	1	720		64	10
7			204	1	720		51	11
8			204	0.5	720		32	11
9			204	0.5	720		33	11

この状況に於ける觸媒の液相全體への分布は絹布に遮斷されて居る前試験に比し良好と思はれるが氣泡はかなりの大いさを有するものと推察される。

上表に示される如くエチレンは生成ガス中 50~60% に達し實驗室に於ける豫備試験のものに大略一致するが未反應のアセチレンは依然 10% 前後を含む。

以上の成果は何れも若干の未反應アセチレンを認められるが之らのアセチレンが總べて水素添加率を受くれば豫備試験のものと全く同等の收率でエチレンが得られる譯であつて最も嫌ふべきアセチレンの重合反應が特に進行して居ない事は Ni-Se 觸媒の性能につき從來通りの信

(*) 觸媒を入れず液體パラフインのみそのまま N₂ ガスにより空試験を数日行つた。

頼が與へられるアセチレン處理に關して裝置上更に改善すべき點は先にも述べたる如く。

1. 液相全域にわたる攪拌效力を充分ならしむる事。
2. 噴出孔として絹布の代りに多數の小孔を有する金屬板若しくは素焼板を使用する事等であり。これにより更に未反應アセチレンの水素添加が可能と思はれるが之らの點は今後の試験に俟ち本報に於ては工業觸媒として凡その性能を吟味するに止む。

結 言

Ni-Se 觸媒 350 g を用ひ液體炭化水素 80 l をその分散媒としてアセチレンの液相還元によるエチレンの製造試験を行つたところエチレンの收率は基礎實驗に大略一致し日産 5 kg 程度の成果を得た。

アセチレンの重合反應が特に著しく進行する事は認められないが基礎實驗に比し若干未反應のものが多かつた。この原因は觸媒の性能に非ずして液相攪拌器及びガス噴出器等裝置に歸せらるべきであり。之等の改良に依り豫備試験に於ける成果と全く同様或はそれ以上の收率が得られるものと思はれる。

本研究に對し終始御指導御鞭撻を賜つた堀内壽郎教授に厚く感謝すると共に中間工業試験に關し御援助を寄せられた日本カーバイド工業株式會社に深甚なる謝意を表す。