



始



REPORT OF THE NATURAL GAS RESEARCH INSTITUTE
GOVERNMENT OF FORMOSA

No. 5. July. 1939



臺灣總督府
天然瓦斯研究所報告
第五號

アセチレンの水素添加反應に就いて

On the Hydrogenation of Acetylene

鹽見賢吾
岩本友一

臺灣總督府天然瓦斯研究所
昭和十四年七月

ON THE HYDROGENATION OF ACETYLENE

By

Kengo SIOMI and Tomoichi IWAMOTO

We have investigated by the flow method a catalyst for obtaining liquid hydrocarbons and ethylene by hydro-polymerization of acetylene at ordinary pressure and showed that the mixed catalyst of Ni, Co and Cr was most suited of all.

The typical conditions and the results of the reaction were as shown in Table 1.

Table 1

Temp. of reduction (°C)	400	500	500	
Weight of catalyst (g)	10	20	30	
Rate of flow (l/hr)	11.4	19.2	19.2	
Vol of gas consumed (l)	61.0	147.0	1062.0	
Ratio (H ₂ :C ₂ H ₂)	1.6:1	1.2:1	1.2:1	
Contraction (%)	37	43	45.5	
Oil produced (cc/m ³ C ₂ H ₂)	221	299	405	
	C ₂ H ₂	3.4	15.0	10.4
	C ₂ H ₄	9.9	31.0	30.6
Gas analysis	C _n H _{2n}	1.0	4.5	4.5
	C ₂ H ₆	17.0	2.3	4.9
	H ₂	67.6	46.0	48.5
	N ₂	1.1	1.2	1.5

The data obtained of fractionation of the polymerized liquid are given, together with a discussion of the probable chemical composition as shown in Tables 2,3 and 4.

Table 2

Unsaturated hydrocarbons	44.6%
Aromatic hydrocarbons	26.9%
Naphthene hydrocarbons	10.7%
Paraffine hydrocarbons	18.4%

Table 3

Fraction (°C)	E.P-110	110-140	140-170	170-
Refractive index n_D^{20}	1.421	1.444	1.451	1.464
density d_4^{20}	0.685	0.739	0.749	0.778

Table 4

Distillation test of the fraction up to 200°C	
100 cc. A. S. T. M. distillation	°C
Initial b. p.	35
Percent distilled over	
5	98
10	104
15	110
20	117
25	119
30	124
35	130
40	134
45	137
50	140
55	144
60	147
65	152
70	155
75	160
80	165
85	170
90	179
95	191
End point	192
Residue	1.2 cc.
Loss	2.8 cc.

(Natural Gas Research Institute, Government of Formosa, Japan)

アセチレンの水素添加反応に就いて

鹽 見 賢 吾

岩 本 友 一

緒 言

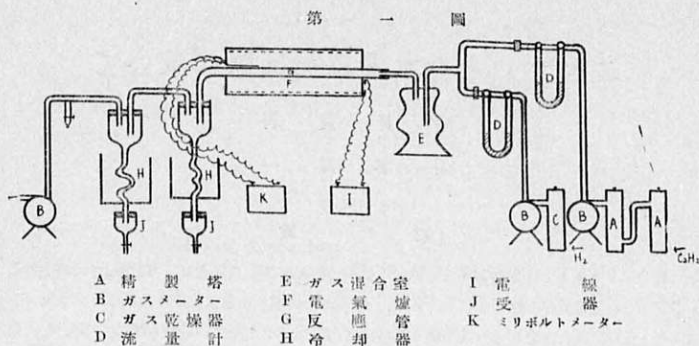
従来アセチレンの水素添加反応に就いては主としてエチレンの合成に力が注がれ、理論的にも工業的にも相当詳細な検討がされて居る。併し此の反応を適當なる條件の下に行へば水素添加反応と同時に重合反応が起り其の結果液状炭化水素を合成し得るのであるが、之に就いては未だ充分なる検討がされて居ない。次に従来發表された研究文献を列記して見ると Peters 及 Neumann¹⁾ は Fe-Ni-Cu, Fe-Ni, Fe-Ni-Pd. 等の觸媒を用ひて最高 30% の油分を得たと報告して居る。又 Fischer 及 Peters²⁾ は液状媒質中で此の反応を行ひ反應温度を適當に調節することに依りアセチレンの液化反應を圓滑に進行し得たと報告して居る。又最近 Ackermann³⁾ は Ni 又は Co 系觸媒を使用してアセチレンからエチレンの合成を試みた際液状炭化水素の生成が避くべからざることを述べて多い場合にはアセチレンの 50% 位も油分に變化したと述べて居る。併し之等の結果までは此の反應に適當した觸媒の選擇も行届いて居ないのみならず、生成油の性状に就いては何等報告されて居ない状態である。此の點を補足する積りで當研究所に於て行つた實驗の一端を報告する。

實驗装置及方法

實驗装置は流通法に依つて行ひ其の概要は次の略圖に示す通りである。

アセチレンは市販カーバイトより製シカタリゾール及びヘラトールを用ひて精製し水素と適當な割合で混合して反應管に入れる。反應に依り生成した油は水にて冷却捕集し又反應管の前後にガスマーターを置いて收縮率を計算した。輕質油をシリカゲル、活性炭等の吸着剤を用ひて秤量するのは短時間の實驗に於ては不適當である。即ちアセチレン、エチレン等の不飽和炭化水素も同時に吸着され正しい實驗値は求め難いので相當多量の輕質油の生成は認められたが測定からは除外した。反應に使用する觸媒は沈澱法に依り硝酸鹽を水酸化物とし充分洗滌し

- 1) Peter and Neumann: Ges. Abh. Reimt. Kohle. 11, 423.
- 2) Fischer and Peters: Brennstoff chemi. 12 (1931), 286.
- 3) Ackermann: Brennstoff chemi. 18 (1937), 357.



た後酸性白土を混合して 整型し 100°C に保てる恒温槽にて乾燥してから反應管内にて適當な温度で還元した瓦斯分析はヘンベル法にて行ひ、其の際飽和炭化水素は全部エタンとして計算した。

實驗結果

1) 觸媒の研究

還元性金屬として Co, Ni, Fe を擇んだ Cu は周知の如くクブレンを作る故に不適當である。最初之等の金屬を單獨にて酸性白土と混合して 整型したる觸媒 10 瓦を直径 2.5 寸の反應管に充填しアセチレン:水素 1:1 の原料瓦斯を毎時 10 立の流速で反應温度 200°C にて實驗せる結果を次表に示す。

第一表

觸 媒	還元温度 °C	反應温度 °C	流 速 l/h	原料瓦斯混合比 C ₂ H ₂ :H ₂	生成油收量 C ₂ H ₂ 1 立米=對スル	炭素ノ沈積 狀
Ni+酸性白土	350	200	10	1:1	208 cc	多 量
Co+ "	400	200	10	1:1	36	少 量
Fe+ "	500	200	10	1:1	26	"

以上の結果を見るにニッケルが最も油の收量は多くコバルト之に次ぎ鐵が最も悪い。併しニッケルの場合には炭素が著しく沈積し數時間にて反應管を閉塞す。コバルト、鐵は少量の炭素を沈積するのみである。

本實驗の目的には炭素の沈積を起すことが最も望ましくないから之を防ぐ目的で種々の助觸媒

を加へて實驗を行つた結果 Cr₂O₃ が最も良好な成績を與へた。即ち鐵に Cr₂O₃ を加へた場合には炭素の沈積は著しく減少し、コバルトの場合には 300°C まで温度を上昇せしめても水素添加反應が起らなかつた。ニッケルの場合には依然多少の炭素の沈積は認められたが其の量は著しく減少し然も油の收量は前と同條件で反應温度 200°C にてアセチレン 1 立方米に對し 200 cc を下らなかつた。

之等の結果からニッケルは油の生成に最も適當し Cr₂O₃ は炭素の生成を防止する作用があることが分つたので著者等は Co-Cr₂O₃ 系觸媒に適當量のニッケルを添加して炭素の沈積を防ぎつゝ液狀炭化水素の收量を増加せんと試みて大體所期の目的を達する事が出来た。其の實驗結果を第二表に示す。尙本實驗に於ては Co:Ni:Cr₂O₃=1:0.2:1 に等量の酸性白土を添加せる觸媒を使用し直径 25 mm のテレット管に依り 208°C にて行つたものなり。

第二表

還 元 温 度 (°C)	400	500	500	
觸 媒 使 用 量 (g)	10	20	2.0	
流 速 (l/h)	11.4	19.2	19.2	
瓦 斯 通 過 量 (l)	61.0	147	1065	
混 合 比 (H ₂ :C ₂ H ₂)	1.6:1	1.2:1	1.2:1	
收 縮 率 (%)	37	43	45.5	
生 成 油 (cc/M ³ (C ₂ H ₂))	221	299	405	
瓦 斯 分 析	C ₂ H ₂ (%)	3.4	15.0	10.4
	C ₂ H ₄	9.9	31.0	30.6
	C _n H _{2n}	1.0	4.5	4.5
	C ₂ H ₆	17.0	2.3	4.9
	H ₂	67.6	46.0	48.5
N ₂	1.1	1.2	1.5	

第二表から明かである様に適當の條件の下に於ては約 36% を液狀炭化水素にする事が出来る。同時に反應瓦斯中には 30% 内外のエチレンを含む事が分る。即ちアセチレンの約 40% がエチレンに變化するエタンに變化する割合は比較的少く觸媒の還元が充分に行はれた場合には常に 10% を越えない。

2) 重合油の性状

此の重合油の性状に就いては從來報告されて居ないので之に就いて次の試験を行つた。

先づ粗油 610 cc をレット管に使用し分留せる結果次に示す。

初溜	溜→ 200°C	270 cc (44.2%)
200°C 以上		335 cc (54.9%)
損失		5 cc (0.9%)

次に初溜より 200°C 溜分の分溜性状 (A. S. T. M. 法) を第三表に示す。

第三表

溜出量 %	温度 °C	溜出量 %	温度 °C	溜出量 %	温度 °C	乾 點	192°C
初溜	40	35	130	70	155	總溜出量	96 cc
5	98	40	134	75	160	殘 渣	1.2 cc
10	104	45	137	80	165	損 失 量	2.8 cc
15	120	50	140	85	170		
20	115	55	144	90	179		
25	119	90	147	95	191		
30	124	65	152				

次に成分を測定した。測定法は不飽和炭化水素は 80% 硫酸に吸収せしめナフテン及パラフィン炭化水素はアニンポイント法に依り測定した。第四表に示す結果を得た。

第四表

不飽和炭化水素	44.6%
芳香族	26.9
ナフテン	10.7
パラフィン	18.4

次に各溜分の比重及屈折率を測定し第五表に示す結果を得た。

第五表

溜 分 (°C)	屈 折 率 $n_D^{20^\circ C}$	比 重 $d_4^{20^\circ C}$
初溜-110	1.421	0.685
110-140	1.444	0.739
140-170	1.451	0.749
170°C 以上	1.464	0.778

之等の結果に依りガソリン中に多量の不飽和炭化水素を含み比較的大きい屈折率を示す芳香族炭化水素之に次ぎパラフィン及ナフテン炭化水素をも幾分含有する事は明かである。

200°C 以上の溜分を分溜し第六表に示す結果を得た。

第六表

温 度 °C	溜 出 量 %
200-270	43.0
270-300	21.3
300-348	2.4
殘 渣	3.30

總 括

- 1) アセチレンに水素添加を行ひ重合油の合成を行ふに適當なる觸媒を研究し Co-Ni-Cr₂O₃ 系觸媒が最も適當なりと認めた。
- 2) 重合油の分溜試験、成分試験竝に各成分の比重及び屈折率の測定等を行つた。

(和 14 年 5 月 12 日 稿)

These publications are issued at irregular intervals.

All communications relating the Reports should be addressed to the Director of the Natural Gas Research Institute, Government of Formosa, Sintiku, Formosa.

本報告は不定期に発行す

本報告に関する照會通信は

新竹市臺灣總督府天然瓦斯研究所長に宛てられ度

第一號 臺灣産石炭の液化試験

小川 亨・松井明夫・妹尾英孝

第二號 天然ガスの熱重合

桑名彦次・今井正弘

第三號 メタンの鹽素化に就て

小倉豊二郎・永井弘之・吉川幸二

第四號 天然瓦斯より水素の製造 (第一報)

小倉豊二郎・藤村雄俊

昭和14年7月18日印刷

昭和14年7月20日發行

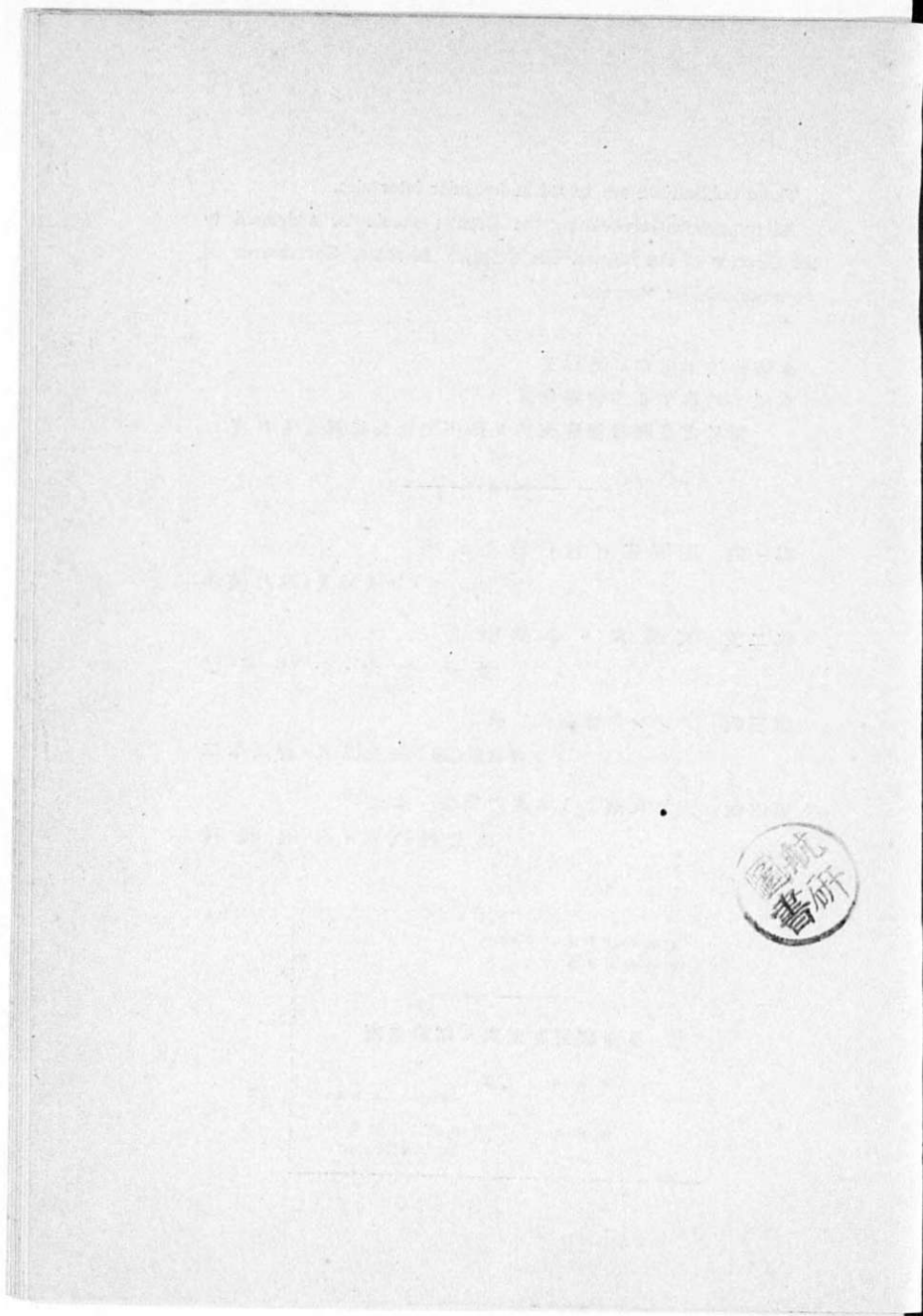
臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人 穎 川 首

臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷所 株式會社 臺灣日日新報社

臺北市大正町四丁目三十二番地



終