

原 報

カルシウム・カーバイドによるイソ及びノルマル・ ブチールアルコールの合成 (B) IV 報* 流動パラフィン中に於ける合成 (静的法)

根 岸 良 二

カーバイドの關與する反應の際に多量の熱を發生することは、著者の既に發表せる所であつて、¹⁾ 媒體を用ひざる場合 (dry system) に於ては熱の局部的蓄積を生ずる結果、不利な副反應を増大する。これ等の影響を緩和する爲、著者は液體媒體中に於てカルシウム・カーバイドの存在に依るブタノールの合成を行ひ、こゝに示すが如き結果を得たのである。これ等の結果と dry system に依る結果²⁾ との比較は次報に譲り、本報に於ては生成ガスに關して論ずる。

實 驗 方 法**

1) 方 法

ドライシステムに使用した一立廻轉式オートクレーブを再び使用した。共に60メツシ粉末狀のカーバイド及び觸媒の混合物を充填し流動パラフィンを加へ、それ等を混合した。オートクレーブ中の空氣を反應ガス (或は水素) により數回驅逐せしめた後溫度を上げた。所要の反應溫度に達するやガスを適當な限界の壓力を維持する様に必要に應じて再三導入した。普通一回の排出迄には二三回導入し、排出は反應溫度或はそれより稍低溫度にて行つた。最後の生成物排出を除いては媒體の損失を防止する爲、單に二三氣壓を残して排出せしめた。生成物は従前通り凝縮せしめた。

2) 試 料

a) カーバイド 標準條件の下に於て得たアセチレン含有量は70~75%であつた。分析例は次の如くである。

	CaC ₂	CaO	SO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₂	其他***
重量%	72	14.5	3.5	2.4	0.6	7.1

* R. Negishi: *Rev. Phys. Chem. Japan*, 15, 127 (1941); 15, 171 (1941) の兩報文を (B) I 及び (B) II 報とする。

** 著者は本實驗に協力せる左近、荒木、下野及び加納の諸氏に對し謝意を表す。

1) カルシウム・カーバイドを含む反應に關しては日本化學會誌(1942)に發表豫定。

2) R. Negishi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1942) に發表豫定。(B) III 報とす。

*** CaCO₃, 或る種の硫黄及び磷の化合物を含む。

b) 流動パラフィン テレツクス硝子製の装置を使用し、市販品を CO_2 の中にて 5 mmHg 壓の下にて蒸溜し、フラスコ中の液の温度が 250°C に一定に保たれた時蒸溜して来る凡ての低沸点の物質を除去し、後に残れる部分を採用した。標準条件の下にて液体の温度は 430°C に相應し最高の蒸気温度は 410°C であつた。之をパラフィン油 III として、液態の元素分析の結果は次の如きものである。

C=85.55% H=14.08% O=0.37% (差より)

c) 瓦斯 水性瓦斯は工業的方法に依り製し、精製せず使用したが可成の硫黄化合物を含有してゐた。水素は市販のもので純度は98%程度で、之も精製せず使用した。

d) 觸媒 使用した觸媒は第一表に示す。夫等の製法は第 B (III) 報に記述してある。

先づもつて、トリウムの觸媒活性度(液体生成物の全量に基づく)に對する影響を簡単に述べることも迂遠な事ではなからう。第一圖に示す如く、トリウムの含有量小なる時は全收量が増し、クロム及び亜鉛各1モルに對し0.05~0.20-モル*の範圍内に於て最も多くの收量を得る。トリウムの生成物の性質に對する

Table I.
Methanol Catalysts, Their Composition.
(Reduced with H_2 at 400°C for 4 hours.)

No.	Composition in Mole Ratio	Precipitating Agent	Activity*
18ab	Zn:Cr:Th 1:1:0.05	6 molar K_2CO_3	Good
21	Zn:Cr 39:61	25% NH_3	Fair
36a	Zn:Cr:Th 1:1:0.2	40% K_2CO_3	Good
25	Zn:Cr 39:61	28% NH_3	Fair

* Relative, based on the total liquid products, containing small amounts of hydrocarbons, higher alcohols, and water.

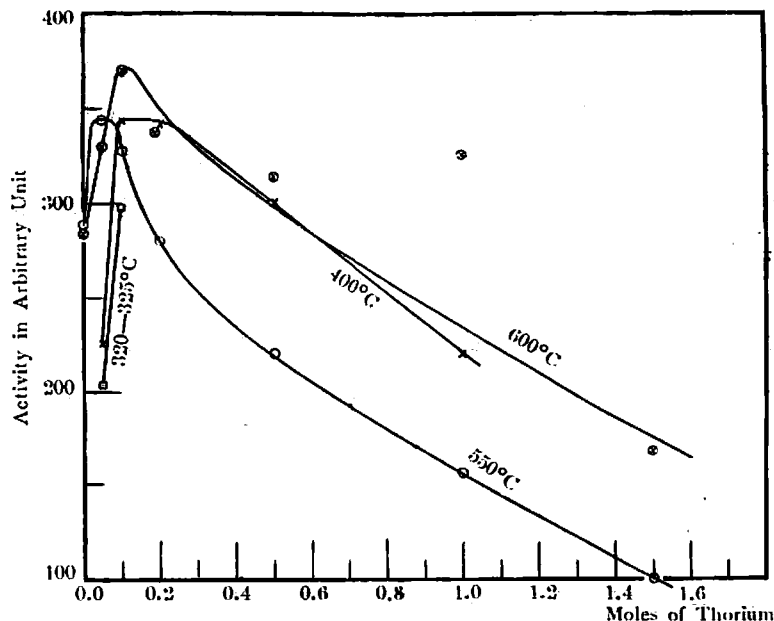


Fig. 1 Activity vs. Thorium Content (Reduction Temp $^\circ\text{C}$ are given)

* 還元温度の影響は考察されてゐないが、これは明かに圖に表はれてゐる。

影響は第二表に示す結果から分る様に極めて小さい様に思はれる。

Table II.
Methanol from Various Catalysts.
(Water gas used without purification; CO:H₂ about 1:1.25)

Expt No.	Catalyst No. and Composition*	Vol. % Methanol on Total Liq. Products.	Vol. % Other Prods.**	Reaction Conds.	
				Temp. °C	Press. Kg/cm ²
Auto. VIII _A Ser. 6	66, Cr:Zn 1:1	88.5	2.7	320	200—170
Auto. VIII _A Ser. 11	67, Cr:Zn:Th 1:1:0.1	86	3.5	320	200—170
II _{CA} Ser. 68*** (68—86)	II _{CA} , Cr:Zn:Th 0.4:0.6:0.05	85— 88	about 10	320	200

* Mole ratio.

** Consist mostly of water, higher alcohols and hydrocarbons; distillation losses not included.

*** Runs 68 and 69 not included. These two runs were made at space velocities of 1000 and 2000, respectively. Their Vol. % of methanol was about 81, much less than the others which were made at higher space velocities (3000—13500).

Autoclave runs VIII_A Ser. 6 及び VIII_A Ser. 11 は夫々密閉式オートクレーブ (II 及び III) 中に於てなされ、兩者共 15 日に亘つて 40 時間行はれた。II_{CA} Ser. 68 の実験は鉍剤を (50 瓦が約 40 cc を占める) 直径 2.5 cm の反応管に詰め込み、3000 から 13500 迄の空間速度を以て行はれた。反応時間は 12 日に亘る 95 時間であつた。

引續きトリウムの影響を研究研究中であるから、遠からず其の眞の影響をより確實に論ずる事が出来るであらうが、今迄の所では單に少量のトリウムが液態收量*には有効であるが、其内のメタノールの收量に對しては必ずしもさうではないと言ひ得るのみである。

3) 分 析**

氣態、液態、固態生成物は従前同様分析した。^{3) 4)} 固態残渣物はエーテルに依る洗滌と眞空中に於ける濾過とに依り媒體より分離し、然る後減壓下にエーテルを蒸發させ残りの部分を媒體の量として定量した。残渣物中のカーバイド及び炭酸鹽含量は媒體を含んで排出されたものとして、多數の残渣混合物の試料の平均値をとつて定量し、前者は溫水のみで後者は磷酸にて處置した。Blank test に依りこの方法には 5% 以上の確實性はない事が判明したが、本實驗に對しては充分で、正確度は低い方法が簡單なる故便宜上採用したのである。

實驗結果及び考察

液態系に於ける實驗條件及び得られた結果の二、三を第三、四、五、六表に示す。第三表に

* 本實驗に於てブタノールの生成のみならず side products としての他の炭化水素の生成も望ましくない事はない。

** 著者は上池氏に對し生成物の分析に援助されし事を深く感謝す。

3) 上池修, 片岡三郎, 仁林万木雄及び根岸良二: 工業化學會誌, 44, 1030 (1941).

4) 根岸良二, 仁林万木雄, 左近兼市及び上池修: 同誌, 45, 366 (1942).

Table III.

Experimental Conditions. (Autoclave Run Series IV_A Tabulated; Paraffin Oil III Used)

Exp. No.	Autoclave Used	Gas CO : H ₂	Catalyst No. and Wt. (gr)	Carbide (gr)	Paraffin (gr)	Reaction		Conditions Time (min.)	Condensates				Paraffin in Residue (gr)	cc boiling below Original	Condensable Gas (gr)
						Temp°C	Press Kg/cm ²		Cond.		Trap.				
									cc	gr	cc	gr			
Ser. 178	II	1: 1.23	36a, 45	300	300	300	200 - 150	1870	26	—	21.1	17.7	—	—	2.3
Ser. 139	II	1: 1.35	None	None	303	320*	200	1995	2.6	2.1	0	0	292	6.7	—
Ser. 124	II	1: 1.3	18ab, 45	300	300	330	200 - 160	2220	52.2	40.4	35.4	24	283	41.7	15.7
Ser. 58	III	1: 2	21, 22	220	220	350	198 - 130	1840	94.4**	73.6	37.4	25.5	160	6.7	26.5
Ser. 82	III	1: 1.75	21, 30	300	301	360	200 - 120	1840	253.2**	205.9	31.4	19.5	102	—	11.5
Ser. 98	II	1: 1.7	25, 30	301	300	340 - 305	200 - 120	2145	258.6**	208.7	19.0	12.8	85	—	8.0

* The first 150 minutes at 350°C.

** Large amount in "condenser" probably due to forcing out of medium;

示す如く、330°Cにて媒體の少量が分解される事は前報¹⁾に一致する。カーバイド存在下に於ては、300°C位で冷却器中に斯く多量に凝縮物が得られた事は寧ろ意外である。これを説明するとすれば媒體の一部が破壊され蒸溜されたと云ふよりも、押し出されたのであらう。此の現象は確に實驗82及び92の場合に見られた。冷却器中の凝縮物の量は反應溫度に關係するが、この平行關係は大して重要でないかも知れない。然し乍らカーバイドの存在が媒體の分解を増すと云ふ事は毫も疑ひの餘地がない。¹⁾これは IV_A Ser. 139 及び IV_A Ser. 124*の結果の示す通りである。凝縮物中、媒體よりも低沸點の物質の部分はカーバイド不存在の前者の實驗に於ては 6.7 cc であるに對し、カーバイド存在せる後者では 41.7 cc である。

第四表の結果に據れば反應溫度が低くなればなる程、230°C以下で沸騰する部分の量は増加

Table IV.
Distillation Analysis* (Vol. %)

Temp.°C Range	IV _A Ser. 124	IV _A Ser. 178	IV _A Ser. 82
<100	18.8	11.5	2.5
100-150	35.4	43.5	13.7
150-230	27.6	29.0	25.0
230-270	At 216 began to crack	—	13.4
270-300	—	—	12.2
Residue	10.8	—	24.0
Loss	7.4	—	9.2

* Made by Mr. Kamikake. The author takes this occasion to thank him for his cooperation.

Table V.
Effect of Temperature on the Yield of Iso-butanol.

Exp. No.	Vol. % on total Liquid Condensates* Crude Isobutanol (103-110°C)	Reaction Temp.°C
IV _A Ser. 178	18	300-305
IV _A Ser. 124	16	330
IV _A Ser. 82	1.8	360

* Exclusively of condensable gas.

* この實驗の結果は充分信頼に足るものであつて、その定量的考察は日本化學會誌に發表の豫定なり。

する。同様の関係は第五表に示す如く、イソブチールアルコールの収量と温度との間にも存する。然し温度の低下と共に反応速度が極めて緩慢となる。

Table VI_A.
Gaseous Analysis*, **

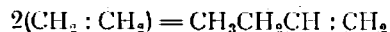
Temp°C and Run Ser.	300	330	330	340	350		360	
	178	139***	124	98	58		82	
	Gas				React.	Trap.	React.	Trap.
CO ₂	0.2	3.3	0.0	0.3	0.0	29.8	0.3	4.2
C ₂ H ₂	1.5	0.0	0.7	0.7	0.0	18.9	0.6	6.8
C ₂ H ₄	3.0	0.3	1.2	1.0	3.0	17.3	1.7	22.0
C ₃ H ₈	0.8	0.0	1.1	0.2	0.3	0.0	0.4	3.0
O ₂	0.4	0.4	0.3	0.5	0.5	0.0	0.9	0.4
CO	40.1	38.0	40.7	30.8	26.9	0.0	28.1	0.5
H ₂	47.5	33.4	50.0	55.5	50.6	0.0	27.8	0.0
CH ₄	3.7	2.1	4.3	6.5	15.4	0.0	34.1	0.0
N ₂	2.8	2.5	1.7	3.5	3.3	0.0	6.1	1.8
C ₃ H ₆	—	—	—	—	—	14.6	—	13.8
C ₄ H ₁₀	—	—	—	—	—	18.7	—	47.1
Run	185	142	131	98	73		89	

* Since CO:H₂ varied for different runs, the comparison cannot be quantitative.

** Approximately the middle run of each series taken.

*** No carbide present.

第六表は瓦斯分析の總括的結果である。メタンに對する場合を除いては、温度による瓦斯狀生成物の生成の傾向は認められない。凡てカーバイド反應に於ける如く、多量のエチレン、プロパン、ブタンがトラップの中に見出される瓦斯の中に存在する事は興味ある事である。エチレンの存在は Taylor 及び Von Hook⁵⁾ 或は A. Farkas 及び L. Farkas⁶⁾ のエチレンの生成に際し、アセチレンの水素添加は迅速であり完全であると云ふ結果に依つて定性的に説明されるであらう。ブタン及びプロパンの生成は、エチレンは炭化水素の合成に對して「key molecule」であるとの Egloff の論考によつて説明されるであらう。彼は種々な研究家⁵⁾⁷⁾⁸⁾に據り極めて容易に起るとされてゐる反應、即ち



に對し 35~37.7 K cal. per mole の活性エネルギーを得てゐる。本實驗の如く過剰の水素を有する密閉法に於て、斯く生成されたブチレンは水素添加されてブタンとなると云ふことが考へ

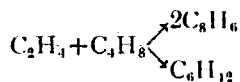
5) H. A. Taylor and A. von Hook: *J. Phys. Chem.*, **39**, 811 (1935).

6) A. Farkas and L. Farkas: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3396 (1939). 彼等に依れば活性化エネルギーは白金上に於て 12~17 K cal で、Taylor に依れば瓦斯反應に於て 42000 cal per mole 位である。

7) G. Egloff and E. Wilson: *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 917 (1935).

8) Storch: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 374 (1934).

られる。プロパンの生成を説明する爲にはエチレンが 377°C 及び 141.5 mm に於て重合された Storch⁹⁾ の結果を参考としたい。二時間以内の接觸時間に對してはブテンの生成が優勢であるが、三時間となるとプロペンの生成が最大となる。彼は



の如く高級及び低級オレフィンを興へると云ふ「disproportionation」を推論する事に依つて奇数の炭素原子を有するオレフィンの存在を説明してゐる。本實驗の場合、このプロペン*がプロパンに水素添加されると云ふ事は有り得べき事と考へられる。

液體媒體中に於て行はれた之等の實驗に於て、エタンが存在したか否かの問題は本實驗結果より解答する事は困難である。

本實驗の瓦斯分析に於て、飽和炭化水素混合物の成分は爆發の後の容積の減少と生成せられた CO_2 の容積とより計算した。若し混合物が二つ以上の成分を含んでゐるならば、その中からどれか二つの成分を選んだ場合には不確實となる。之に就いては第六B表に示された IV_A Ser. 124 のトラップに見出された瓦斯の分析の結果が暗示してゐる如く思はれる。分析方法に缺陷があるとは云へ、エタンが dry system 中には豊富にあるに拘らず液體媒體中に行はれた總ての實驗結果に於ては少しも或は極めて少量しか検出されなかつた事は偶然の結果であるとは考へられさうもない。

理論的考察からすれば、エチレン及び水素の過剰の場合にエタンの存しない事は左程不自然とは考へられない。此問題に關しては以下の如き考察が示唆的である。

第一 Egloff⁷⁾ より引用された Wood の研究に依れば、エチレンの熱反應に於ける生成物の最初に現はれる溫度及び最高生成の溫度は第七表に示すが如きものである。

Table VI_B.
Analysis of Trap. Gases.
(Autoclave Run IV_A Ser. 124)

Runs Gas	130	133	135
CO_2	26.1	30.2	32.1
C_2H_2	12.9	16.2	18.2
C_2H_4	30.4	24.8	37.1
C_nH_{2n}	1.5	1.3	1.2
O_2	0.0	0.2	0.0
CO	3.1	2.8	0.8
H_2	0.0	0.8	0.3
CH_4	11.3	8.2	0.0
C_2H_6	14.6	14.4	0.0
C_3H_8	0.0	0.0	10.3

Table VII.

Products	Temperature $^{\circ}\text{C}$	
	Initial Appearance	Maximum Formation
C_4H_{10} , C_4H_6	350—400	650—750
C_2H_6	450—500	700
CH_4	500	1000
C_2H_2	650—700	1400
Aromatics	650	800—850

* Ellis (*The Chemistry of Petroleum Derivatives*). The Chem. Catalog Co., Inc., N. Y., 1, 80 (1934) に依れば Schneider と Frolich 及び Lenher の結果は $3\text{C}_2\text{H}_4 = 2\text{C}_3\text{H}_6$ 例へばエチレンのブチレンへではなく、プロピレンへの變化の如き反應はその機構は不明なるも起り得ることを示してゐる。

第2 Moore 及び Taylor⁹⁾ のオレフィン圧力 40 mm とその6倍の過剰水素に依るオレフィンの水銀光増感水素添加に關する研究に依れば、エチレンよりエタンを生成するよりもプロパン或はブタンを夫々のオレフィンより生成する方が遙に多量であると云ふ。彼等の表は第八表に再録してある。

Table VIII.

Olefine Used	% of Olefine to Saturated Products						
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈
C ₂ H ₄	2	14	—	84	—	—	—
C ₃ H ₆	2	1	26	5	2	64	—
C ₄ H ₈	3	1	1	29	—	—	66

第三 活性化エネルギーの考察よりして、エチレン重合の活性エネルギーは水素添加のそれより小である。即ち後者は 43.2~51.5 K cal/mole⁷⁾ に對し前者は 35~37.7 K cal/mole である事は興味ある事である。エチレン、プロピレン及びブチレンに於ける水素添加の活性化エネルギーの大きさは分子量の増大と共に減ずる。この事は 55~120°C に於ける還元ニツケルに對する重水とオレフィンとの交換及び水素添加反應に關する Twigg¹⁰⁾ の實驗結果から解される所である。彼の得た實驗結果は次の如くである。

Table IX.

Olefine	Activation Energy Kcal./mole
Ethylene	8.2±0.5
Propylene	6.0
Butene -2	3.3
Isobutene	3.3

外山¹¹⁾及び歸山¹²⁾兩氏も同様な溫度範圍にて還元ニツケルに依るエチレン、プロピレン、イソブチレンの水素添加の研究に於て、水素添加の活性化エネルギーとして、同様の順序の値を得た。

以上述べた事よりして、本實驗に於けるエタンの不存は既に研究された實驗的事實と何等背馳するものでないであらうが、之等の考察も尚エタンが液體媒體に存しない* のに對し dry system 中に存するか否かの理由を完全に説明せるものとはならない。

要 約

カルシウム・カーバイド及びメタノール觸媒によるイソブチール・アルコールの合成を流動パラフィン中に於て行つた。此方法は必ずしもより效果的とは云ひ得ないにせよ、dry system に於けるよりも反應の圓滑に進行する事を認めた。

9) W. J. Moore, Jr. and H. S. Taylor: *J. Chem. Phys.*, 8, 594 (1940).

10) G. H. Twigg: *Trans. Faraday Soc.*, 35, 934 (1939).

11) O. Toyama: *Rev. Phys. Chem. Japan*, 11, 353 (1937); 12, 115 (1938); 14, 86 (1940).

12) R. Kiyama: *ibid.* 15, 137 (1941).

* 乾燥中の反應熱の蓄積がその原因とも見られるが、確實な證明の無いため斷言し得ない。二つの系に於ける重合の速度の相違は考慮に入れる可きであらう。

メタノール觸媒の觸媒活性度に對するトリウムの影響を簡單に研究し、トリウムの0.05~0.2 moles が液體生成物の全收量を増加するも、メタノールの收量には左程の影響を及ぼさない事を認めた。

エチレン、プロパン及びブタンの生成の優勢なる事並にエチレン及び水素の過剰なる場合に於てすら、エタンは存在せざる事を之等の實驗より定性的に説明した。

筆者は前滿鐵中央試驗所長丸澤常哉博士並に現滿鐵中央試驗所長佐藤正典博士に對し、終始御懇篤なる御指導と御鞭撻下されし事とを厚く感謝し、併せて本稿發表に先立ちて御閱覽を給はりたる堀場信吉先生に對し深甚の謝意を表すものである。

南滿洲鐵道株式會社

大連中央試驗所

(昭和17年3月15日受領)

THE SYNTHESIS OF ISO- AND NORMAL BUTYL ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF CALCIUM CARBIDE. (B) IV.

Synthesis in Liquid Paraffin. Static System.

By RYOJI NEGISHI.

(Abstract)

The synthesis of butanols in the presence of calcium carbide in dry system is accompanied by a large evolution of the heat of reaction which augments undesirable effects. In order to mitigate these effects, I have attempted the synthesis in liquid paraffin, and the results obtained are presented here. A comparison of these results and those of the dry systems will be given later, and here I shall concern more with the gaseous products.

The experimental details will be briefly mentioned in passing. One liter revolving autoclave was used. A mixture of carbide and catalyst, both of 60 mesh powders, was charged; the liquid paraffin which had been freed of substances boiling below 250°C at 5 mm Hg pressure was then added. The air in the autoclave was flushed out with the reaction gas (or hydrogen) several times, and the temperature raised to a desired point. The reaction gas (technically prepared water gas of $\text{CO} : \text{H}_2$ from 1 : 1.3 to 1 : 2, without any purification) was then charged and recharged as often as necessary to maintain the pressure range within the proper limits ($120\text{--}200 \text{ Kg/cm}^2$) until most of the carbide had reacted. The reaction temperature was varied from about 300 to 365°C .

The catalyst used for the conversion of water gas into methanol, which is then transformed into butanol by the action of calcium carbide, consists mainly of zinc and chromium oxides, with a small amount of thorium oxide. It has been found that 0.05 to 0.20 mole percent of thorium oxide increases the total yield of liquid products, but not necessarily that of methanol. This effect of thorium oxide is not without benefit, because in this synthesis, to obtain hydrocarbon liquids as by-products is also desirable.

It has been found that the synthesis proceeds more smoothly in liquid than in dry system, though not necessarily more effectively. As in dry, the lower the reaction temperature, the higher is the yield, but slower is the rate of reaction. The maximum yield is about 18% of the total liquid product.

One of the interesting differences between the gaseous products in this investigation and those in dry is that, at the same temperature, there is but slight amount of ethane in the former, while there is a great deal of it in the latter. There is no adequate explanation of this difference, but some reasonable suggestions have been drawn from the already existing experimental facts. These facts are first, the temperatures for the initial appearance and the maximum

formation of C_4H_8 and C_4H_6 from ethylene are lower than those of ethane from the same olefine; second, the activation energy of hydrogenation of olefines decreases with increasing number of carbon atoms (from $C=2$ to $C=4$); and third, the energy of activation of ethylene polymerization is less than that of hydrogenation.

In the present investigation, the condensable and dissolved gases found in the trap, cooled with a mixture of alcohol and solid carbon dioxide, contain appreciable amounts of ethylene, propane, and butane, and the mechanisms of their formations have been also suggested.

The Central Laboratory,

South Manchuria Railway Company, Dairen.

(March, 15, 1942)