微量アセチレンの容量分析法に関する知見*

大 森 直**, 福 田 忠 雄**, 沢 部 寿 宏**

Some Knowledges Concerning the Volumetric Analysis of Minute Amount of Acetylenes*

by Tadashi Ohmori**, Tadao Fukuda** and Hisahiro Sawabe**

Summary : Reduction of silver nitrate by hydrogen in the volumetric analysis of minute amount of acetylenes using silver nitrate was studied. Effect of temperature, concentration of hydrogen, types of reagents and solvents, etc. on the reduction by hydrogen were studied fundamentally and it was found that the temperature had the largest influence. Based on the results of these studies, a process for the volumetric analysis on minute amount of acetylenes in thermally cracked gas giving accurate results was developed by maintaining the reaction temperature at 20°C, to prevent the side reduction reaction by hydrogen.

1 緒 論

アセチレン系化合物の三重結合の活性水素は銀^{(1)~(3)}, 第一銅^{(4)~(12)} および第二水銀⁽¹³⁾イオンと容易に反応しアセチライドをつくるが, 同時に生成する水素イオンに基づくアセチレン系化合物の容量分析法はよく知られている。

この場合銅塩と水銀塩を用いる方法はいずれも銀塩法より精度や再現性が悪い。

これに反して銀塩法は, 反応性が大きいので精度も再現性も良好であるが, 水素が共存する場合硝酸銀試薬より金属銀が析出し同時に硝酸を遊離する問題について詳細に説明されていない。

すなわち硝酸銀の水素還元による金属銀生成を防止する方法として, すでに Schwenk⁽¹⁴⁾ らは酸化剤として濃厚な過酸化水素や金属酸化物を共存させるならば, 水素が共存するオレフィンでも定量的に硝酸銀で反応させることができると述べているが, アセチレンが共存すると銀アセチライドが生成するため危険である。一方 Shaw⁽⁵⁾ らはコークス炉ガスのアセチレンを分析する場合, 水素の還元反応を認め, 35wt% の濃厚な硝酸銀水溶液を用い, 溶解度の差より金属銀と銀アセチライドを個別にヒョウ量する重量法を發表しているが操作が煩雑で長時間を要する欠点がある。またアセチレンが微量 (500 ppm 以下) の場合や水素濃度等詳細な点についてなんら明らかでない。

なお筆者らの本研究関連講演 (日化第 15 年会, 講演番号 7322) 後発表のあった ASTM Proposed Method (1962) 高純度エチレン中の微量アセチレンの定量法によれば, 水素の妨害反応を抑制する方法として, 硝酸銀-エチルアルコール溶液を吸収液とし氷冷して用いる方法が記述されている。後述の熱分解ガスに適用した場合には水素濃度が大きいので, 10°C においてもアセチレンの定量値は約 8% 少な目となり分析法としてそのまま適用できなかった。また硝酸銀溶液によるアセ

チレンの分析において溶媒としてエチルアルコールと IPA の有意差については認められなかった。

本研究は水素が共存するナフサの高温熱分解系エチレン留分 (以下単に本報告では熱分解ガスとする) および水素-窒素混合ガスを用い, 硝酸銀溶液を用いる容量分析法において, 硝酸銀の水素還元反応の特性を明らかにし, さらに水素が共存しても精度よく再現性の良好な微量アセチレン容量分析法の確立について検討した結果である。

2 実 験 法

2.1 試 薬

(1) 硝酸銀 (伊東薬品製特級品) を, イソプロピルアルコール (IPA 80 vol%, H₂O 20 vol%) に溶解させ所定濃度に調製しカッ色びんに保存した。(2) カセイソーダは常法により炭酸塩を除き, 0.05 N に調整した。(3) 指示薬はメチルレッド 1.0 g と, メチレンブルー 0.5 g を 99% イソプロピルアルコール 1 l に溶解した。

2.2 分 析 法

分析装置を図 1 に示した。ガス洗気びんの内容積 125 cc, 内径 2.5 cm, 高さ 27 cm で, 送入管の先端は封じ, その周りに外径 1.5 mm の穴を 6 コあけてあわ立ちを一定にそろえるようにした。

図 1 アセチレン定量装置

分析法は従来の硝酸銀容量法⁽¹⁾に準拠した。すなわち 2.5 wt% イソプロピルアルコール性硝酸銀溶液 500 cc に混合指示薬 1 cc を添加し, 5 本の洗気びんにそれぞれ 100 cc ずつ分

* 昭和 38 年 12 月 25 日受理 日本化学会第 15 年会にて講演

** 日本石油株式会社中央技術研究所 Nippon Oil Co., Ltd., Central Technical Research Laboratory

割採取する場合を基準とした。肉厚ゴム管を用い、試料ガスとゴム管の接触面をできる限り少なくなるようにして洗気びんを直列に連結し、あらかじめ所定温度に維持した恒温槽にソウ入する。

試料ガスはいずれもボンベ入りを用いた。すなわちエチレンガス (純度 99.9%, アセチレン 22 ppm) は日石化学製, 水素 (10 vol%)—窒素 (90 vol%) 混合ガスは市販品である。試料ガスの送入速度はとくにガス送入速度の影響を調べる以外はすべて 1 l/min になるよう調節し, ガス量は乾式ガスメーター (1 l/rev.) を用い入口側で測定し圧力と温度の補正を行なった。

アセチレンおよび水素と, 硝酸銀の反応は次式で示される。

生成した HNO_3 はカセイソーダ水溶液で中和滴定し, 式 (1), (2) よりアセチレンあるいは金属銀をそれぞれ求める。金属銀の沈殿が析出する場合終点の判別がむずかしいので, pH メーター (カロメル電極を KNO_3 飽和溶液でブリッジした) を併用した。なお式 (2) が進行している場合の証明としては, 反応液をろ過後析出した金属銀 (一部は酸化銀になっている) を採取し, 硝酸に溶解して, 第 3 鉄イオンを指示薬とする常法の Volhard 法より銀量を求め, これが硝酸生成量と対応していることを確かめる方法によった。

3 実験結果と考察

3.1 水素による硝酸銀の還元反応

3.1.1 水素送入速度の影響

反応温度 40°C において 2.5 wt% 硝酸銀溶液 500 cc を使用し, 硝酸銀溶液に対する水素のみかけの接触時間 [便宜的に (送入ガスの GSV の逆数) $\times$ (H_2 送入量)] で表わすを一定とし, 試料とした水素—窒素混合ガスの送入速度を 0.2~2 l/min と変化させた場合の硝酸銀の還元による分解率を表 1 に示した。

この結果, 測定範囲における硝酸銀の分解率はほぼ同じで, 溶解した水素の拡散速度は律速でないことを示している。

表 1 ガス送入速度と硝酸銀溶液使用量の影響
(混合ガス: 水素 10 vol%, 窒素 90 vol%, 反応温度 40°C)

硝酸銀溶液 使用量 (cc)	混合ガス 送入量 (l)	混合ガス 送入速度 (l/min)	水素の 接触時間 (min)	硝酸銀の 分解量 (mg)	硝酸銀の 分解率 (wt%)
500	4	0.2	1.0	4.9	0.039
500	10	0.5	1.0	4.9	0.039
500	20	1.0	1.0	4.9	0.039
500	40	2.0	1.0	4.1	0.033
100	100	1.0	1.0	3.8	0.15
300	33.3	1.0	1.0	4.4	0.06
500	20	1.0	1.0	4.9	0.04
700	14.3	1.0	1.0	4.3	0.03

注: 水素の接触時間は便宜的に (送入ガスの GSV の逆数) $\times$ (水素送入量) で表わした。すなわち混合ガス送入速度が 1 l/min の場合, 20 l 送入したときの水素の接触時間は $(\frac{\text{hr}}{60 \times 0.5}) \times (20 \times 0.1) = 1 \text{ min}$ となる。硝酸銀 2.5 wt% IPA- H_2O 溶液

一方みかけの接触時間を一定とし, 硝酸銀溶液を 100 cc から 700 cc と変化させた場合も表 1 に示したとおり, 硝酸銀溶液の使用量に関係なく, 硝酸銀の分解量 (mg) はほぼ一定 (分解率は異なる) であることが確かめられ, みかけの水素の接触時間を尺度とすることにより, 硝酸銀の還元量と還元率を求めることがわかった。

3.1.2 硝酸銀濃度と反応温度の影響

各種濃度の硝酸銀溶液 500 cc を用い, 反応温度 10°C , 20°C , 40°C および 60°C において, 水素 (10 vol%)—窒素 (90 vol%) 混合ガスを所定量送入 (送入速度 1 l/min) した場合の硝酸銀の還元による分解率を図 2~7 に示した。

すなわち硝酸銀の還元による分解率は水素の接触時間とともに直線的に増大し, さらに各温度とも硝酸銀濃度にほぼ比例して増大することを認めた。

また反応温度を 20°C と低温にすると, 硝酸銀の分解率は著しく減少し, 特に 10°C では分解は全く起らないことが初めて見いだされた。なお 40°C あるいは 60°C と高温ほど分解率が増大する。したがって, 水素ガスによる還元反応を抑え, 同時にアセチレンを定量分析するためには, 20°C 以下の低温が望ましいと判断した。

水素濃度 10 vol%, 反応温度 20°C
硝酸銀溶液 500 cc

記号	硝酸銀濃度 (wt%)
x	2.5
Δ	5.0

図 2 硝酸銀濃度の影響 (その 1)

水素濃度 10 vol%, 反応温度 40°C
硝酸銀溶液 500 cc

記号	硝酸銀濃度 (wt%)
○	1.0
x	2.5
Δ	5.0

図 3 硝酸銀濃度の影響 (その 2)

水素濃度 10 vol%, 反応温度 60°C
硝酸銀溶液 500 cc

記号	硝酸銀濃度 (wt%)
○	1.0
x	2.5

図 4 硝酸銀濃度の影響 (その 3)

水素濃度 10 vol%
1.0 wt% 硝酸銀溶液 500 cc

記号	反応温度 (°C)
x	40
△	60

図5 反応温度の影響(その1)

水素濃度 10 vol%
2.5 wt% 硝酸銀溶液 500 cc

記号	反応温度 (°C)
○	20
x	40
△	60

図6 反応温度の影響(その2)

水素濃度 10 vol%
5.0 wt% 硝酸銀溶液 500 cc

記号	反応温度 (°C)
○	20
x	40

図7 反応温度の影響

反応温度 40°C
2.5 wt% 硝酸銀溶液 500 cc

記号	水素濃度 (vol%)
○	5
x	10
△	25
□	50
▲	100

図8 水素ガス濃度の影響(その1)

反応温度 40°C
1.0 wt% 硝酸銀溶液 500 cc

記号	水素濃度 (vol%)
○	5
x	10
△	100

図9 水素ガス濃度の影響(その2)

水素濃度 10 vol%, 反応温度 40°C
2.5 wt% 硝酸銀溶液 500 cc

記号	溶媒
○	MeOH
x	IPA
△	t-BuOH
■	アセトン

図10 各種溶媒の影響(その3)

3.1.3 水素濃度の影響

反応温度 40°C において、2.5 wt% および 1 wt% 硝酸銀溶液 500 cc に対し、各種濃度の水素ガスを所定量送入した場合の硝酸銀の分解率を図8,9に示した。

すなわち予想したように試薬に溶解する水素濃度が高いほど、硝酸銀の分解率が高いので、この範囲では水素の溶解温度が律速であると判断した。

3.1.4 溶媒の影響^{脚注1)}

同じく水素濃度 10 vol% の窒素混合ガスを使用し、反応温度 40°C において 2.5 wt% 硝酸銀溶液を用い各種の溶媒(第3ブチルアルコール、アセトン、メチルアルコール IPA) および IPA-H₂O 硝酸銀溶液の水分含量を変化させた場合の硝酸銀の分解率を図10,11に示した。

水素による硝酸銀の分解率は、第3ブチルアルコール≈アセ

トン<IPA<メチルアルコールの順序に増大することが初めて見いだされた。これらの溶媒に対する水素の溶解量は、アセトン<IPA≈メチルアルコール¹⁸⁾の順序に増大するが、メチルアルコールに対する水素の溶解量はアセトンの約1.2倍程度である¹⁹⁾。

しかし、硝酸銀の分解率はメチルアルコールを溶媒としたほうがアセトンの場合より約

水素濃度 10 vol%, 反応温度 40°C
2.5 wt% 硝酸銀溶液 500 cc

記号	水分 (wt%)
△	20
x	60
○	100

図11 水分含量の影響

脚注1) 溶媒組成は IPA-H₂O (80 vol%-20 vol%) の場合と同様に調製した。

2倍以上も大きい。分解率が水素の溶解量と一次に比例しないのは溶媒の極性に基づく溶媒効果すなわち銀イオンの水素による還元反応に溶媒が酸化還元反応を促進する働きを示すか、あるいは水素の拡散速度が異なるためと考えられるが詳細は明らかでない。しかしいづれにしても溶媒として水単独の場合を除けば溶媒の極性の大きいほうが分解率が大きいことは事実である。

表 2 硝酸銀とアセチレンの反応-硝酸銀濃度と反応温度の影響
(試料ガス送入速度 1 l/min, 硝酸銀溶液 500 cc)

反応温度 (°C)	硝酸銀濃度 (wt%)	吸気回数	アセチレン量センサ値 (ppm)	アセチレン量センサ値 (ppm)	反応温度 (°C)	硝酸銀濃度 (wt%)	吸気回数	アセチレン量センサ値 (ppm)	アセチレン量センサ値 (ppm)
10	1.0	1	34.6		40	1.0	1	52.7	
		2	30.6				2	24.5	
		3	19.8				3	13.6	
		4	10.5				4	7.4	
		5	4.5				5	1.8	
		6	0.0				合計	100.0	21.4
	2.5	1	46.1			2.5	1	54.7	
		2	25.6				2	32.0	
		3	15.4				3	11.3	
		4	9.5				4	0.0	
		5	3.4				5	0.0	
		合計	100.0	21.3			合計	100.0	21.8
20	5.0	1	50.0			5.0	1	70.3	
		2	45.4				2	20.6	
		3	4.6				3	8.2	
		4	0.0				4	0.9	
		5	0.0				5	0.0	
		合計	100.0	21.1			合計	100.0	23.0
20	1.0	1	43.0		60	1.0	1	47.3	
		2	27.9				2	26.8	
		3	13.8				3	14.3	
		4	11.8				4	8.0	
		5	3.5				5	3.6	
		6	0.0				合計	100.0	21.4
	2.5	1	64.0			2.5	1	64.0	
		2	31.5				2	24.0	
		3	3.3				3	10.0	
		4	1.2				4	2.0	
		5	0.0				5	0.0	
		合計	100.0	22.0			合計	100.0	22.5
20	5.0	1	66.7			5.0	1	70.5	
		2	28.0				2	23.6	
		3	5.3				3	5.9	
		4	0.0				4	0.0	
		5	0.0				5	0.0	
		合計	100.0	21.8			合計	100.0	22.0
20	2.5	1	64.3	アセチレン量					
		2	23.6	セチレン量					
		3	8.7	含有量					
		4	2.4						
		5	1.0						
		合計	100.0	530					

る。

また IPA-H₂O 硝酸銀溶液において水分含量が増大するほど分解率が減少するのは、試薬に対する水素ガスの溶解量の減少に基づくためと解釈される。

3.2 硝酸銀に対するアセチレンの反応

硝酸銀とアセチレンによる銀アセチライド生成反応には平衡関係が存在するため、一般に硝酸銀を大過剰に使用して、アセチライド生成の逆反応を無視できる条件で硝酸の定量が行なわれている。通常硝酸銀濃度として、2.5~5.0 wt% を使用する例が多いがその意義は必ずしも明らかでない。したがって濃度一定のアセチレンを含むエチレンガスを用い、硝酸銀濃度と使用量および反応温度の影響について検討した。

3.2.1 硝酸銀濃度と使用量および反応温度の影響

反応温度 10°C, 20°C, 40°C および 60°C において、各種濃度の硝酸銀 IPA 溶液 500 cc に (洗気びん 5 本), 22 ppm のアセチレンを含むエチレンガスを一定流速で送入した場合の洗気びん 1 本 (硝酸銀溶液 100 cc) ずつのアセチレン定量値を表 2 に示した。

硝酸銀濃度が 1 wt% でも、反応温度が 10~60°C の範囲では洗気びんを 5 本 (硝酸銀溶液 500 cc 使用) 使用すれば、アセチレン測定値はほぼ一定で十分定量的であることがわかった。硝酸銀濃度が 2.5 wt% と増大すると洗気びん 3 本 (硝酸銀溶液 300 cc) で十分定量されるが、硝酸銀濃度を 5 wt% と増加させてもやはり洗気びん 3 本を必要とした。またアセチレン含量が多い試料に対しては少なくとも洗気びん 4 本を必要とした。

以上のことから工程分析法として採用する場合、試薬 (硝酸銀溶液) は高価であるから、できるだけ少量で迅速にかつ精度の良好なことが望まれるから、硝酸銀濃度は 2.5 wt% 程度で、通常は 300 cc (洗気びん 3 本) 使用し、送入速度を 1 l/min 以下にすれば満足な結果の得られることがわかった。

3.2.2 水素共存下のアセチレン分析

反応温度 10°C, 20°C および 40°C において、2.5 wt% 硝酸銀 IPA 溶液 500 cc を使用し、22 ppm のアセチレンを含むエチレンに水素 (10 vol%) を共存させた場合のアセチレン分析値を表 3 に示した。

反応温度が 40°C の場合アセチレン定量値は相対誤差として約 36% 多目に現われる。これは硝酸銀と水素が反応して銀を析出し、同時に硝酸を遊離するためであることは前述したとおりである。

一方反応温度が 10°C の場合、アセチレン定量値の相対誤差

表 3 分析誤差の検討結果
(2.5 wt% 硝酸銀溶液 500 cc 使用, アセチレン平均値 21.8 ppm)

分析温度 (°C)	アセチレン分析値 (ppm)	誤差 (ppm)	相対誤差 (%)	備 考
10	20.4	-1.4	-6.4	試料: エチレンガス単独の場合
20	22.3	+0.5	+2.3	
40	21.8	0	0	
60	22.6	0.8	+3.6	
10	20.0	-1.8	-8.4	試料: エチレンガスに H ₂ 10% 共存
20	21.6	-0.2	-1.2	
40	29.7	+7.9	+36.6	

は 8% 少な目になる。硝酸銀と水素の反応は全く起らないが、アセチライド生成速度に水素の共存効果が影響していると考えられる。反応温度が 20°C の場合相対誤差は 2% 以下となりきわめて好結果を示した。同様にアセチレンが 100 ppm 程度の場合にも全く同じ傾向であった。

以上の事実より熱分解ガスのように水素を含有する試料のアセチレンを分析する場合、測定温度を考慮することによって、迅速に精度よく定量できることが見いだされた。

4 結 論

硝酸銀を用いる微量アセチレンの容量分析法において、水素の硝酸銀還元特性を明らかにした。すなわち反応温度の影響は最も大きく、水素濃度、試薬溶媒の効果等を基礎的に解明した。この結果から水素を含む熱分解ガスの微量アセチレンの容量分析の場合、反応温度を 20°C に保つことにより水素の還元副反応を防止し、精度よく分析できる方法を確立した。

引 用 文 献

- 1) Ross, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1180 (1919).
- 2) Shaw, J.A., Fisher, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2745 (1948).
- 3) Shaw, J.A., Fisher, E., *Anal. Chem.*, **20**, 533 (1948).
- 4) Robey, R.F., Hudson, B.E., *ibid.*, **24**, 1080 (1952).
- 5) Hyzer, R.E., *ibid.*, **24**, 1092 (1952).
- 6) Barnes, L., Morinini, L.J., *ibid.*, **27**, 1025 (1955).
- 7) 神森大彦, 工化, **58**, 538 (1955).
- 8) ASTM-D-1020, 59 (1959).
- 9) Vitorec, J., Sadek, M., *Collection Czechoslov. chem. Commun.*, **25**, 1972 (1960).
- 10) Ilosvay, L. u. N., *Chem. Ber.*, **32**, 2697 (1899).
- 11) Weaver, E.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 352 (1916).
- 12) Geioman, T.A., Kaufman, S., *Anal. Chem.*, **19**, 919 (1947).
- 13) Brustier, V., Fernandez, H.G., *Bull. Soc. chim. France*, **1954**, 1357.
- 14) Henning, N., Demling, L., *Klin. Wochschr.*, **33**, 622 (1955).
- 15) Reid, V.W., Salmon, D.G., *Analyst*, **80**, 602 (1955).
- 16) Hanna, G.J., Siggia, S., *Anal. Chem.*, **21**, 1469 (1949).
- 17) Schwenk, U., Schnech, E., D.P., 1120, 439 (Dec. 28, 1961).
- 18) Frolich, P.K., *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 548 (1931).
- 19) *International Critical Table*, **3**, 262 (1930).

国内 ニュース

五井のナフサ分解装置、来月から試運転 丸善石油化学では、五井地域に建設中のルギー法ナフサ分解、分離装置（サンドクラッカー）が近く完成、3月15日から20日までに総合的な試運転にはいる。また、本格的操業の開始時期を5月末に予定しており、このほどエチレン需要家である千葉連合各社に協力を要請した。同工場の建設は、すでにリアクターや洗浄装置の組込みが終り、エチレンタンク 5,000 kL 入り 2 基ほか、B-B 用タンク、分離装置などの据えつけも完了し3月はじめにはルギー方式としてはドルマーゲンに次いで世界で2番目。規模では最大のエチレン装置（年産 44,000 t 能力）が完成する。このため同社では同月15日からおそくとも20日までに総合的な試運転を開始し、5月末から本操業にはいる計画をたてている。そこでこのほど、千葉連合各社にこの旨を報告するとともに、とくにコンビナートとして建設工事を急いでいる新日本窒素（アセトアルデヒ

ド装置）、日曹油化（酸化エチレン、エチレングリコール）両社に対しては「同時にスタートできるよう工期を合わせてほしい」と申し入れた。丸善石油化学としては、エチレン装置のスタート時のカ動率を最低 55% は維持したい考えであり、このため、少なくとも新日窒、日曹油化両社とは足並みをそろえスタートする必要があるわけである。同社では操業開始時におけるエチレン需要量を日曹油化月間 600~700 t、新日窒 1,200~1,300 t 程度とみており、合計約 2,000 t でかろうじて 55% のカ動率に達するとしている。しかし、本年末には両社とも生産のピッチがあがり、宇部興産（ポリエチレン装置）向けの供給もあってエチレン装置はフルカ動するものとみられている。日曹油化、新日窒両社の工場建設状況は、現在日曹油化が先行、すでに粗成品のエチレングリコールを購入して蒸留し、サンプルとして出荷している。したがって、5月中旬には工場が完成する見通しであるが、一方の新日窒はやや遅れており、完成は早くても6月中旬ごろとみられている。
(石油化学 2/27)