(昭和44年5月31日受理)

ニッケルカルボニルの製造方法

米 沢 正 次**・鈴 木 重 成*

正 田 七 郎***・伊 藤 博 夫*

Preparation of Nickel Carbonyl.

Masaji YONEZAWA**, Shigenari SUZUKI*

Hichirō SYŌDA*** and Hirō ITŌ*

As clarified in our previous paper, the formation of nickel carbonyls is affected by various factors, such as reaction temperature, reaction pressure, reaction time, molar concentration of ammonium chloride in the raw materials, and so forth.

The reaction is effected through the carbonylation reaction between nickel complexes and carbon monoxide at high temperatures and high pressures. However, due to the extremely poor solubility of $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ complex in water, the continuous synthesis is not quite efficient.

Additional studies were therefore made in a more systematic manner, and some of the findings have been reported.

I. 緒 言

ニッケルカルボニルの製造法のうち、従来より湿式法として知られている方法には、〔1〕ニッケル塩水溶液にアンモニアを加えてニッケルのアンモニア錯塩を製造し、これを加圧、加熱下で一酸化炭素と反応させる方法^{1,2)}、〔2〕ニッケル塩水溶液にアルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物を加え、得られた水酸化ニッケル泥

状物に触媒等を添加し、または添加せず加圧、加温下で一酸化炭素と反応させる方法³⁻⁵⁾、〔3〕ニッケル塩もしくは水酸化ニッケルにモノエタノールアミンを加え、これに一酸化炭素を反応させる方法⁶⁾などが知られている。

これらのうち、〔1〕についてはすでに筆者らにより検討され^{1,2)}、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (ヘキサアンミンと仮称) をスタート物質とする製造方法の工業化に成功しているが、このヘキサアンミンニッケル錯塩の水に対する溶解度が低く、連続法により工業的にニッケルカルボニルを製造する場合、このニッケル錯塩の結晶の析出などによるトラブルを伴い易いため、原料錯塩濃度は130~150 g/l程度が上限となり、生産性が低かった。

この反応は従来、〔1〕式で代表されており、次式のごとき過程 1)~3) を経て完結するものと推定されている²⁾。

1) 加水分解

* 東亜合成化学工業(株) 研究所 ()

* Toa Gosei Chemical Industry Co. Ltd., Research Laboratory ()

** 東亜合成化学工業(株) 樹脂部 ()

** Toa Gosei Chemical Industry Co. Ltd., Plastic Department ()

*** 東亜合成化学工業(株) 名古屋工場 ()

*** Toa Gosei Chemical Industry Co. Ltd., Nagoya Factory ()

2) 還元

3) カルボニル化

筆者らはニッケルカルボニルの製造能力の向上をはかるため、原料ニッケル錯塩濃度のさらに高い条件においても結晶析出などの障害がなく順調に運転できる方法を開発するために次の2つの方法を検討することにした。

A法：〔1〕式の反応において塩化ニッケルのアンミン錯塩を構成するアンモニアは塩化ニッケル1モルに対し、炭酸アンモニウム1モルと塩化アンモニウム2モルを形成するために、合計4モルが直接的に寄与し、残りの2モルは必ずしも必要ではないと考える。筆者らはヘキサアンミンに塩化ニッケルを混合するか塩化ニッケルにアンモニア水を加えて、アンモニアと塩化ニッケルとのモル比を4または5に調製した物質（ニッケル錯塩を形成しているかヘキサアンミンと塩化ニッケルの混合物であるか不明）が水に対してすぐれた溶解性を示すことに着目して、これらを使用することにより生産性の向上を計る。（錯塩チャージ法と仮称）

B法：濃厚塩化ニッケル水溶液とアンモニア水を予め混合することなく、それぞれを別個の送入口より酸化炭素の存在下で圧入することにより、A法の重大な欠点である錯塩形成時の激しい発熱により副生する水酸化ニッケルその他の難溶性物質による反応器原料送入口の閉塞を防止しながら反応器内でニッケル錯塩を形成させ、そのニッケル錯塩形成時の反応熱をニッケルカルボニル生成反応に利用することにより生産の合理化を計る。（個別チャージ法と仮称）

以上のA、B2法を検討して中間試験規模による実験を行ない工業化の見とおしをつけることにし、2,3の知見を得たので報告する。

II. 実験方法

1. A法 既報文²⁾にて筆者らは空気中におけるニッケル錯塩の調製に際して塩化ニッケル1モルに対し6モル程度のアンモニア添加量の場合にニッケルカルボニル生成反応における反応率が最もすぐれており、アンモニアが6モル以下では水酸化ニッケルその他の難溶性物質の副生量が増加し、反応率が低下する。アンモニアが6モル以上になると反応系内での加水分解反応が抑制され、その結果として反応率が低下する傾向があると報告している。本報では塩化ニッケル1モルに対し、アン

モニア 4~6 モルで構成されるニッケル錯塩をスタート物質とするニッケルカルボニルの製造方法を再検討することにし、これらの錯塩をそれぞれ、テトラアンミン、ペンタアンミン、ヘキサアンミンと略称し、そのニッケル濃度はいずれも、ヘキサアンミン換算濃度 (g/l) で表わすことにした。

i. 原料

1) ニッケル錯塩溶液の調製 試薬一級の塩化ニッケルを使用してニッケル錯塩を調製したが、ヘキサアンミンの常温における溶解限界は 250 g/l 前後であるから、それ以上の高濃度試料中には常温ではヘキサアンミンが不溶解のまま存在する*。

ペンタアンミン溶液では 400 g/l 前後が溶解限界となっており、テトラアンミン溶液の場合は 550 g/l でも液状である。

筆者らはニッケルカルボニルの生産性向上のためにできるだけ高濃度ニッケル錯塩溶液を取り扱いたいので、ヘキサアンミンの高濃度試料は既報文¹⁾どおり塩化ニッケル溶液にアンモニアガスを吹込み結晶を析出させ、これを濃アンモニア水で数回洗浄し、次いでアルコールで数回洗浄してデシケーター中で乾燥して得た純度98%以上のヘキサアンミンの結晶に水を加えて調製し、ペンタアンミン、テトラアンミンは塩化ニッケル水溶液に上述の精製ヘキサアンミンの結晶を加えて調製し**、あらかじめ測定しておいた比重と濃度との関係を示す図1のグラフから試料液の濃度を求めた。

図1 ニッケル錯塩および塩化ニッケルの比重と濃度との関係

○ヘキサアンミン ⊙ペンタアンミン
×テトラアンミン △塩化ニッケル

* ヘキサアンミンの 100℃ の溶解限界は 520 g/l 程度である。（既報文¹⁾に記載）

** 1モルの塩化ニッケルに直接アンモニア水を 4~5 モル空気中で加えてニッケル錯塩を調製すると既報文²⁾に報告したとおり、反応熱により水酸化ニッケルその他の難溶性物質が沈殿し、ニッケルカルボニル生成率を低下させるので、今回は水酸化ニッケルその他の難溶性物質の副生の最も少ないヘキサアンミンと塩化ニッケルを混合する方法をとった。

この方法は飽くまでも簡便法であるので、必要に応じて後述の方法でニッケルを定量した。

2) 塩化アンモニウム 塩化アンモニウムはニッケルカルボニル生成反応の際に副生するばかりでなく、次式のようにアクリル酸エステル合成時に使用される塩酸が工業的には塩化ニッケル回収時に混入し、これよりニッケル錯塩を調製する際に塩化アンモニウムがニッケル錯塩 1 モル中に約 0.2 モル副生する。既報々文²⁾にてのべたとおり塩化アンモニウムはニッケル錯塩の安定性向上に寄与するが、ニッケルカルボニル生成反応を抑制する傾向がある。

筆者らはペンタアンミン、テトラアンミンに関しても塩化アンモニウムの影響について検討することにした。

使用した塩化アンモニウムは試薬一級品である。

3) 一酸化炭素 オートクレーブによる小実験ではギ酸を硫酸で分解して得た純 CO を主として使用したが、既報々文²⁾にあるとおり N_2 , H_2 などの不活性ガスは反応には無影響であることがわかっているため、後述の高圧合成塔を使用した中間試験ではこれら不活性ガスを含む約 90% 純度の CO を使用した。

ii. 装置

1) 実験装置 内容積 1L, 常用圧力 300 kg/cm^2 の振とう式オートクレーブ (振巾 10 cm, 振とう数 60~150 回/分に可変) を使用した。

2) 中間試験設備 高さ 144 cm, 内径 7.4 cm, これに段間隔を変更できる 12 段の多孔板を装着しており、底部にニッケル錯塩溶液, CO 送入口を有し、頂部に反応液出口および排ガス口を有する 常用圧力 450 kg/cm^2 の高圧合成塔を使用した。

iii. 分析 主として仕込原料ニッケル錯塩と未反応ニッケルの定量を行なった。

分析精度の上からはニッケルジメチルグリオキシム法⁷⁾がすぐれているが、Scott⁸⁾らの方法もかなり精度がよいので迅速分析に適した同法を主用し、ニッケルジメチルグリオキシム法を精度のチェックのため併用した。

2. B法 (個別チャージ法) 原料関係、分析法は全くA法に準じて行ない、実験装置はA法の中間試験設備を使用した。

III. 実験結果と考察

1. A法 (錯塩チャージ法)

i. 予備実験 既報々文^{1,2)}のヘキサアンミンによるニッケルカルボニル生成反応では主として反応温度は 140

図 2 反応圧力の影響

図 3 振とうの影響

図4 反応温度の影響

℃以下、圧力は約 100 kg/cm² の反応条件で行なわれたが、今回はニッケル錯塩の濃度が高いので、反応温度ならびに反応圧力を高めて実験することにした。

予備実験の目的はテトラアンミンの実用性の有無（ヘキサアンミンに代り得るか否か）、反応諸条件の探索にあったので、次の条件下で、テトラアンミン、ペンタアンミンにヘキサアンミンを対比してこれらの実用性の有無を検討した。

すなわち、ニッケル濃度はヘキサアンミン換算 400, 200, 130 g/l, 反応温度 135~170℃, 反応圧力 150~210 kg/cm², 振巾 10 cm, 振とう数 60~150回/分とし、反応時間は 2.5 時間に固定した。

これらの実験結果は図2~4に示したとおり、テトラアンミン、ペンタアンミンのいずれも実用性を有することがわかった。

ii. 最良条件の探索 予備実験より、テトラアンミンのニッケル濃度が、ヘキサアンミン換算 400 g/l でも、ニッケルカルボニルの製造に支障がなく高収率でニッケルカルボニルが得られることがわかったので、ニッケル濃度の上限を 400 g/l, 下限をヘキサアンミンの常温にお

ける溶解限界に近い 200 g/l とし、振巾 10 cm, 振とう回数 120 回/分, 反応圧力 160 kg/cm² に固定して実験した。

既報々文^{1,2)}ならびに予備実験より反応率におよぼす要因として、ニッケル錯塩濃度 (C) ヘキサアンミン換算 g/l, 反応時間 (t) hr, 反応温度 (T) °C, アンモニア/塩化ニッケルモル比 (M) および塩化アンモニウム/ニッケル錯塩モル比 (m) の5つが考えられるので、反応条件を表1のごとく設定して実験したところ、表2の結

表 1

要因	水 準								
	1			2			3		
C	200			400			300		
t	1.5	2.5	3.5	2.5	3.5	4.5	2.5	3.5	4.5
T	135	150	165	150	165	180	150	165	180
M	6			5			4		
m	0.4			0.2			1.0		

実験は $L_{27}(3^{13})$ の直交表を用いて3種の交互作用も併せわづめた。なお、わりつけの列は C 5, t 1, T 2, M 9, m 4, C×T 6.7, C×M 3.13, C×t 8.11, e 10.12 とした。ただし、e は誤差項

表 2 実験条件と実験結果

No.	t	T	m	C	M	ニッケル末 反応率(%)
1	1.5	135	0.4	200	6	21.72
2	2.5	150	0.4	400	5	16.18
3	2.5	150	0.4	300	4	10.46
4	1.5	150	0.2	200	5	2.34
5	2.5	165	0.2	400	4	4.79
6	2.5	165	0.2	300	6	0.94
7	1.5	165	1.0	200	4	4.92
8	2.5	180	1.0	400	6	2.89
9	2.5	180	1.0	300	5	0.23
10	2.5	135	1.0	200	5	22.13
11	3.5	150	1.0	400	4	9.18
12	3.5	150	1.0	300	6	6.08
13	2.5	150	0.4	200	4	2.78
14	3.5	165	0.4	400	6	2.43
15	3.5	165	0.4	300	5	0.32
16	2.5	165	0.2	200	6	0.37
17	3.5	180	0.2	400	5	0.10
18	3.5	180	0.2	300	4	0.07
19	3.5	135	0.2	200	4	4.76
20	4.5	150	0.2	400	6	3.49
21	4.5	150	0.2	300	5	4.45
22	3.5	150	1.0	200	6	2.29
23	4.5	165	1.0	400	5	2.24
24	4.5	165	1.0	300	4	0.38
25	3.5	165	0.4	200	5	0.12
26	4.5	180	0.4	400	4	0.10
27	4.5	180	0.4	300	6	0.15

果を得、これを実験計画法の手法にて解析した結果、反応寄与率はそれぞれ、(C) 8.8, (t) 11.7, (T) 63.0, (M) 0.3 および (m) 4.3% であり、(C), (t), (T) は 1% 危険率で有意、(M) は有意にならず、(m) は 5% 危険率で有意となった。

以上の結果より、テトラアンミンとヘキサアンミンの反応性には大差がなく、かえってテトラアンミンの方がヘキサアンミンより反応性が良好であることを知った。

これは単なる溶解度の差によるものと考ええる。また、既報々文²⁾にて塩化アンモニウムはニッケルカルボニル生成反応を抑制する傾向のあることが確認されているが、今回の実験によりその影響は軽微であり、実際に工業的に混入する量がニッケル錯塩 1 モルに対し 0.2 モル程度であることから重大な障害にはならないことがわかった。これら塩化アンモニウムおよび反応温度の影響については表 2 の結果に補足実験を行ない図 5, 6 の結果を得た。

以上の結果から、ニッケル錯塩濃度をさらに向上させ得る見とおしがたったので、工業生産の場合を考え、反

図 5 反応温度、塩化アンモニウム/ニッケル錯塩モル比の影響 (その 1)

図 6 反応温度、塩化アンモニウム/ニッケル錯塩モル比の影響 (その 2)

応時間を 3.5 時間、塩化アンモニウム/ニッケル錯塩モル比を 0.2 に固定してニッケル錯塩濃度 (C) をヘキサアンミン換算 400g/l と常温におけるテトラアンミンの溶解限度に近い 550g/l、アンモニア/塩化ニッケルモル比 (M) 4 と 6 とし、反応圧力 (P) は前回の実験との関連と今回使用した実験装置の常用圧力の上限ということで、160 と 210 kg/cm² の 2 水準をとり、表 3 のとおり反応条件を設定して実験したところ、表 4 の結果を得、これを実験計画法の手法にて解析した結果、反応寄与率はそれぞれ、(C) 33, (M) 20 および (P) 39% となり、

表 3

要 因	水 準	
	1	2
C	400	550
M	4	6
P	210	160

実験は $L_8(2^7)$ の直交表を用いて交互作用も 1 個併せてわりつけた。なお、わりつけの列は C1, M2, P4, C×M3, e5, 6, 7 とした。

表4 実験条件と実験結果

No.	C	M	P	ニッケル未反応率 (%)
1	400	4	210	0.13
2	"	"	160	0.60
3	"	6	210	0.25
4	"	"	160	1.37
5	550	4	210	0.25
6	"	"	160	2.77
7	"	6	210	2.50
8	"	"	160	11.44

図7 反応圧力の影響

いずれも 1% 危険率で有意となった。

この結果より、反応圧力とニッケル錯塩濃度の影響力は同程度であり、表2の結果よりこの反応に最も強い影響を与えるものは反応温度であると推定した。

また、これらの実験結果に2,3の補足実験を行ない反応圧力の影響を図7に示した。

さらに、表2,4の結果をもとにして、アンモニア/塩化ニッケルモル比4、ニッケル錯塩濃度(ヘキサアンミン換算)550 g/lの場合の最良反応条件を求めるため、210 kg/cm², 165°C と 160 kg/cm², 180°C の2つのケースについて実験したが、両者ともニッケル未反応率は0.3%以下であった。

iii. 中間試験 実験方法の項で述べた高压合成塔の底部よりアンモニア/塩化ニッケルモル比4、ニッケル錯塩濃度(ヘキサアンミン換算)500 g/lのニッケル錯塩溶液を1.5 l/hr、一酸化炭素を0.36 Nm³/hrの送入速度で送入し、180°C, 160 kg/cm²の反応条件下で反応させ、連続的に排出される未反応ニッケルを定量したところ、その未反応率はわずか0.33%に過ぎず、この実験結果が工業的に十分利用できることがわかった。

2. B法(個別チャージ法) A法の場合はいずれもヘキサアンミン単独またはこれに塩化ニッケルを混合して原料ニッケル錯塩を調製するため、いずれの場合もヘキサアンミン形成時の反応熱により誘発された加水分解反応その他の反応のため水酸化ニッケルまたは炭酸ニッケルおよびそのアンモニア錯塩などの難溶性物質の沈殿が副生し、沈殿除去等に多くのトラブルを伴うと共に原単位の低下をまねがれなかった。

これに対し、本法では濃厚塩化ニッケル水溶液とアンモニア水および一酸化炭素をそれぞれ、別個の送入口から圧入して反応させることにより、A法の場合のような

表5

NiCl ₂ 水溶液の濃度および供給速度	30%安水の供給速度	90% CO 圧入速度 Nm ³ /hr (220 kg/cm ²)	混合後の推定濃度(ヘキサアンミン換算) g/l	NH ₃ /NiCl ₂ (モル)	反応温度 (°C)	反応率 (%)
505 g/l 1.0 l/hr	1.1 l/hr	2.4	450	4	185	95
405 g/l 1.0 l/hr	0.8 l/hr	2.4	400	4	175	98
460 g/l 1.34 l/hr	1.36 l/hr	2.4	475	4	185	97
290 g/l 1.41 l/hr	0.9 l/hr	2.4	330	4	165	97
505 g/l 1.0 l/hr	1.6 l/hr	2.4	400	6	185	94
ヘキサアンミン溶液 150 g/l 2.0 l/hr	—	2.4	150	6	140	98

原料送入口その他における閉塞の懸念は全くなかった。

これは高压合成塔内で形成されるニッケル錯塩の生成熱によりすでにのべた反応機構どおり、まずニッケル錯塩の加水分解により生成した水酸化ニッケルが沈殿することなく、ただちに系内に圧入されている一酸化炭素により還元ならびにカルボニル化の一連の反応が進行するためと考えられる。表5にB法の実験結果を示す。

一方、本法は塩化ニッケルの濃厚水溶液とアンモニア水との反応を高压合成塔内で行なはせるのであるから、その反応による発生熱エネルギーを完全に一酸化炭素との反応熱に利用し得る結果となり工業的に熱経済上の意義も大きいと考える。

おわりに、本研究の発表を許可された会社当局ならびに本研究遂行上種々協力願った研究所ならびに名古屋工場有機部の諸君に深く感謝致します。

文 献

- 1) 大橋, 鈴木, 伊藤, 工化 **54** 454 (昭 26 年)
- 2) 鈴木, 伊藤, *ibid.* **54** 511 (昭 26 年)
- 3) Rohm & Haas Co. Ltd., *USP* 2,548,727
- 4) Rohm & Haas Co. Ltd., *USP* 2,548,728
- 5) 味の素 K.K. 日特公昭 31-6311
- 6) 日東化学 K.K. 日特公 34-4473
- 7) Atack, *Analyst* **38** 316 (1913)
- 8) Scott, *Standard Method of Chemical Analysis* I. 336^{a)}