



Title	サンドイッチ型ラネー触媒の研究
Author(s)	吉野, 富雄
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/193
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

サンドイッチ型 ラテー触媒の研究

吉野 富雄

概要

サンドイッチ型ラネーニッケルヒラネー銅触媒を調製して それらの性能を明らかにし、さらに これらの触媒の活性中心の性質についても 焼鉛法によつて調べた。

触媒は、ニッケルあるいは銅にアルミニウムの薄板をサンドイッチ状に重ね合わせ、加熱、加圧して 両金属の接合境界に合金層をつくり、これらをアルカリ水溶液で展開しアルミニウムを溶出して 調製した。本触媒は通常のラネー型触媒のように微粉状ではなく 板状であるため、触媒能の測定や物理化学的性質の測定に便利であるほか、再現性よくこれらの測定を行なえるといふ 特徴を持つ。

ニッケル-アルミニウムの合金層部分には $NiAl_3$ と Ni_2Al_3 の金属間化合物が生成して、アルカリ展開によって、ラネーニッケルの微粒子から成る骨格粒子が基質のニッケル板に強固に結合した形態のサンドイッチ型ラネーニッケル触媒が得られる。この触媒を焼鉛すると、アセトンの水素化では最初 $120\sim200^{\circ}\text{C}$ の間で 活性は低下し、 $200\sim400^{\circ}\text{C}$ の間ではほぼ一定で、 400°C を越えると 焼鉛温度の上昇につれて活性は減じた。一方、ベンゼンの水素化では $150\sim400^{\circ}\text{C}$ の間で 活性は一定で、これ以上の温度でその活性は急激

に低下した。これらの結果はニッケル触媒の活性中心は格子欠陥に依存するとする説とよく一致している。しかし、本触媒には通常のラテニッケル触媒の場合と同様に約8%のアルミニウムが残留しており、これが活性中心に影響を与えることも考えられるので、本触媒の活性中心の性質を十分に明らかにするにはこの点をさらに検討する必要がある。

一方、銅一アルミニウムの合金層には $CuAl_2$ と Cu_9Al_4 が生成しており、 Cu_9Al_4 はアルカリ展開後も触媒に残留している。サンドイッチ型ラテー銅触媒の1,1-プロピルアルコールに対する脱水素活性は300°C以上の焼鈍温度で消失する。しかし、この触媒にあらかじめ酸化-還元の処理を施せば、その活性は処理前の初期状態に保持されるばかりでなく、耐熱性が向上して焼鈍温度が450°Cでも活性の低下は起こらないことが見出された。その原因としてラテー銅触媒に残留しているアルミニウムなどの影響によるものと考えられるが、この点はラテニッケルの場合と同じく今後の問題である。

目 次

頁
1

緒 言

第1章 サンドイッチ型ラネニッケル触媒の活性とその諸性質

1. 1 実験	6
1. 1. 1 触媒の調製	6
1. 1. 2 実験方法	7
1. 1. 3 電子顕微鏡写真とX線分析	8
1. 1. 4 X線回折	8
1. 2 実験結果	8
1. 2. 1 触媒の活性	8
1. 2. 2 合金層と触媒の組成および構造	12
1. 2. 3 触媒表面の組織	15
1. 3 考察	19

第2章 サンドイッチ型ラネニッケル触媒の焼鉈による活性変化

2. 1 実験	25
2. 1. 1 実験方法	25
2. 2 実験結果	26
2. 2. 1 焼鉈による触媒活性の変化	26
2. 2. 2 触媒表面の組織と構造	29
2. 2. 3 触媒表面のX線回折	35
2. 3 考察	37

第3章 サンドイッチ型ラネー銅触媒の活性とその諸性質

3. 1 実験	44
3. 1. 1 触媒の調製	44
3. 1. 2 実験方法	45
3. 2 実験結果	45
3. 2. 1 触媒の脱水素活性	45
3. 2. 2 触媒の耐熱性と触媒能の再生	46
3. 2. 3 合金層と触媒の組成および構造	51
3. 2. 4 触媒表面の組織	53

3. 3 考 察

56

第4章 サンドイッチ型ラネー銅触媒の焼鉈による活性変化

59

4. 1 実験結果

59

4. 1. 1 焼鉈による触媒活性の変化

59

4. 1. 2 触媒表面の組織と構造

60

4. 1. 3 触媒の組成変化

67

4. 2 考察

69

結 言

75

緒 言

触媒として活性な金属と不活性でアルカリ水溶液に可溶な金属を合金化し、粉碎後苛性ソーダ水溶液等によって不活性な金属を溶解除去して得られるラニ一型触媒が 1925 年に見出されて以来¹⁾、この触媒はその優れた触媒能のために多くの有機合成反応に利用され、それらの場合の触媒能に関する研究は非常に多く^{2,3,4)}。またラニ一型触媒の活性中心が触媒表面のどの部分にあるかを検討した報告も少くない。さらにラニ一型触媒の活性中心を触媒しない金属の結晶構造との関係から調べた研究もある^{5,6,7)}。最近、有機化合物で触媒表面を被毒したラニニッケル触媒が不齊還元反応に有効な不齊活性中心を発現し、これによって酵素の活性中心ならびに酵素反応の本質を探るモデル実験もおこなうことが明らかにされ、この触媒の应用面が広げられたと同時に新しい視点のラニ一型触媒と不齊還元触媒の活性中心が研究されている^{8,9,10)}。現在、このように種々の面からラニ一型触媒の活性中心が調べられているが、その活性が触媒表面、ヒの部分にヒのようにして発現するのかは明らかにされておらず、本研究では主としてヒの部分に活性中心が生ずるかを検討した。

通常のラネー触媒は微粉末であるがために次のような欠点を持っていて、この触媒の物理化学的性質の測定に困難がともなう。すなむち、(1) ラネー合金からアルミニウムを溶出する反応は発熱反応で、また多量の水素ガスが発生するために合金を少量ずつアルカリ液に加えて展用する。このとき展用条件の少しが違つて触媒構造に差違が生じ、触媒に残留在アルミニウムの量が異なつてゐる。^{11~14)} そのために触媒活性に差違ができる、再現性のよい結果を得にくく、(2) 高温で熱処理すると、焼鉢によつて触媒粒子が凝集する、(3) 触媒粒子の表面組織の観察が容易でない、(4) 固定触媒式流通系での使用が困難である等の欠点を持っている。

工学的にはこの触媒の主に(4)の点を改善することを目的として固形状のラネー型触媒を調製する努力が今までにもなされてゐる。

ラネー型触媒は優れた触媒能を持つにもかかわらず、その活性中心の性質が十分に調べられていない原因の一についにべたような点が考えられる。本研究はこの触媒の(1)~(4)の欠点を除き、同じ触媒能を持つ^{板状の}サンドイッチ型ラネー触媒を調製して、この触媒を用いてラネー型触媒の活性中心の性質を明らかにすることを目的としている。次にサンドイッチ型ラネー触媒の特徴を記す。すなむち、(1) アルミニウムの溶出が通常のラネー触媒ほど急激でない¹⁵⁾、アルカリ展用条件を一

定に保ちやすく、そのために再現性のある結果が得られる。(2) 物理化学的性質の測定のために高温で熱処理を行なつても触媒粒子の凝集が起り難い上に、反応系内での熱処理が可能である。(3) 触媒粒子の表面組織と構造の観察が容易である。(4) 固定触媒式流通系^の ^が使用可能である。

固形状のラネー型触媒は Bagl¹⁵⁾によって土塊状のまゝ "ラネーニッケル" が使用されたのが最初で、その後いくつかの二三種がなされている。著者は先にラネー型合金粉末をアルミニナゲル、シリカゲルあるいは銅合金等の結合剤と一緒に成形し、焼結して、次にアルカリでアルミニウムを溶出して円柱状の触媒を調製した。そしてこれらの触媒を種々の有機化合物の反応に用いて、これらの触媒活性を調べた。^{16~19)}

しかし、これらの触媒は結合剤の影響を無視できず、そのためラネー型触媒の活性中心の性質を調べるために適した触媒ではなく、そこで"結合剤を含まない新しいサンドイッチ型ラネー触媒を作った。これらの触媒は、触媒となる金属とアルミニウムの薄板をサンドイッチ状に重ね合わせて加熱、加圧して、両金属の接合境界に合金層を生成させ、これをアルカリ展開して調製したもので、板状の基質によって金属表面にラネー型触媒が強固に結合した形態であ

る。

第1章ではサンドイッチ型ラネーニッケル触媒の調製方法について述べ、触

媒能、ニッケルとアルミニウムの合金層部分の組成、アルカリ展用触媒の組成および触媒表面の組織と構造等について検討し、本触媒が基質のニッケル表面にラニーニッケルが強固に結合した板状のラニー型ニッケル触媒であることを明らかにした。

第二章ではサンドイッチ型ラニーニッケル触媒の板状である特徴を生かして、この触媒を反応管に固定して熱処理し、気相流通法によつて触媒活性を測定した。また電子顕微鏡、X線回折、X線分析および表面積測定等によつて触媒の表面組織や構造、組成を調べた。そして、本触媒の水素化活性中心は、他のニッケル触媒についてその活性中心は格子欠陥に依存するとした格子欠陥説と一致するという興味ある結果を得た。

第三章と4章では、サンドイッチ型ラニーカン触媒の調製方法を明らかにし、この触媒の脱水素活性と諸性質を調べた結果について述べ、ニッケルの場合と同じ方法で活性中心の性質も検討した。その結果、本触媒の活性中心をシンタリシングによって消失するが、アルカリ展用後酸化と還元の処理によつて新たに生じた活性中心は耐熱性を持つことを見出した。

参考文献

- 1) M. Raney, U.S.P., 1,563,587 (C.C.A., 20, 515).

- 2) H. Adkins, "Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalysts", University of Wisconsin Press, (1937).
- 3) B. M. Bogoslowski, S.S. Kasakowa, "Skelett-Katalysatoren in der organische Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1960).
- 4) 久保松照夫, 小松信一郎, "反応触媒", 芦立出版, (1971).
- 5) A. Taylor, J. Weiss, Nature, 141, 1055 (1938).
- 6) J. Yasumura, Naturwissenschaften, 43, 514 (1956).
- 7) 石川重三郎, 日化, 82, 135 (1961).
- 8) E.M. Hofer, H.E. Hintemann, Trans. Faraday Soc., 60, 1457 (1964).
- 9) 泉美治, 有合化, 25, 1013 (1967).
- 10) 泉美治, 触媒, 12, 201 (1970).
- 11) 久保松照夫, 科学と工業, 31, 190 (1957).
- 12) 石川重三郎, 日化, 81, 837 (1960).
- 13) H. Adkins, H.R. Billica, J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948).
- 14) J. Freer, W.J.M. Pieters, R.B. Anderson, J. Catalysis, 14, 247 (1969).
- 15) A.A. Bag, T.P. Egupov, D.F. Volokitin, Maslobaino-Zhivotov Delo, 10, 10 (1934).
- 16) 安村二郎, 吉野富雄, 工化, 69, 601 (1966).
- 17) 守村二郎, 吉野富雄, 工化, 69, 1868 (1966).
- 18) 吉野富雄, 中西靖史, 工化, 72, 623 (1969).
- 19) 吉野富雄, 安村二郎, 工化, 70, 141 (1967).
- 20) J. Yasumura, T. Yoshino, T. Abe, In. Eng. Chem., 1, 252 (1968).
- 21) 吉野富雄, 日化, 89, 558 (1968).
- 22) 吉野富雄, 工化, 72, 621 (1969).

第1章 サンドイッチ型ラニッケル触媒の活性とその諸性質

ニッケルとアルミニウムの界面に生成した合金層は主として $NiAl_3$ および Ni_2Al_3 の金属間化合物から成って、これをアルカリ水溶液液で展開するとアルミニウムの大部分が溶出され、ラニッケル触媒が調製されることを明らかにした。

調製したサンドイッチ型ラニッケル触媒のアセトンおよびベンゼンに対する水素化活性を調べ、固形状にした通常のラニッケル触媒の活性と比較した。さらに、この触媒の表面組織、構造等についても検討した。

1.1 実験

1.1.1 触媒の調製

使用したニッケル板(志村化工K.K.製)の厚さは 0.05 mm で、純度は 99.96%，アルミニウム板(昭和アルミニウムK.K.製)の厚さは 0.10 mm で、純度は 99.99% である。両金属板の界面に合金層を生成させるためには金属板表面を清潔にしておく必要があり、その方法として不純物層を化学的に除去する場合と機械的に除去の場合について検討した。その結果に基づいてこれらの薄板の表面をサンドペーパーで研磨し、トリフ

レン、アセトンで洗浄して清浄にする方法を選んだ。このニッケル板をアルミニウム板でサンドイッチ状につづり、63°Cに保った窒素雰囲気の石英製熱処理炉で約1分間加熱した後、ただちに歯科用ロールで圧接し、両金属の接合境界に合金層を生成させた。接合境界全面に合金を生成させるためには、1回の加熱および圧接だけでは不十分なので、この操作を3回繰り返した。このようにして作成したニッケルとアルミニウムから成る合金層の厚さは55~65μである。このサンドイッチ板を50°Cに保った20%苛性ソーダ水溶液で展開（アルミニウムを溶解するに必要な量の10倍の苛性ソーダを使用）、次に十分に水洗してラネー型ニッケル触媒を調製した。

この触媒の見かけ表面積は $5.4 \times 10^{-3} m^2/g$ 、流通法¹⁾で測定したBET表面積は $1.7 m^2/g$ で、触媒表面は黒色である。

1. 1. 2 実験方法

触媒活性を調べる実験はすべて固定触媒式気相流通法で行なった。アセトンおよびベンゼンを被還元物質として用い、これらの水素化を行なって調整した触媒の活性を調べた。内径15mmの石英製反応管に幅3mm、長さ25mmに切った触媒1.8gを挿入した後、水素を流しながら反応温度まで昇温し、その後アセトンあるいはベンゼンと水素の混合

ガスを供給して反応させ、生成した液体および気体物質をガスクロマトグラフで分析して生成物の組成を求めた。液状生成物の分析はカラム：PEG 6000, 2m；キャリヤーガス：ヘリウム, 50 ml/min；カラム温度：100°Cの条件下で行ない、気体生成物には主として活性炭をカラムに使用し、室温で行った。

1.1.3 電子顕微鏡写真とX線分析

用いた装置は日立製 HU-11D型と同付属 HXA-1型微小部X線分析装置である。観察用試料はプラスチックスークロム-カーボン蒸着による二段レプリカ法によって調製された。

1.1.4 X線回折

装置には理学電気製自記X線回折装置 D-1型を用い、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線, 35KV, 15mAの条件で行なわれた。試料は酸化を防止するためにポリスチレン被膜で表面を被覆²⁾して分析に供した。

1.2 実験結果

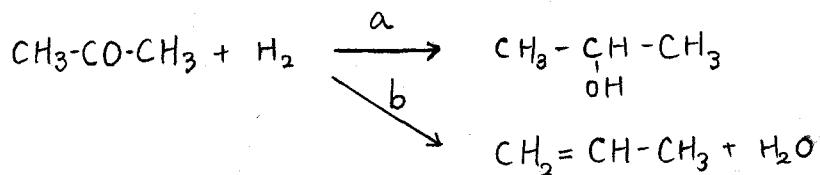
1.2.1 触媒の活性

1) アセトンの水素化活性

アルカリ展開によって活性化

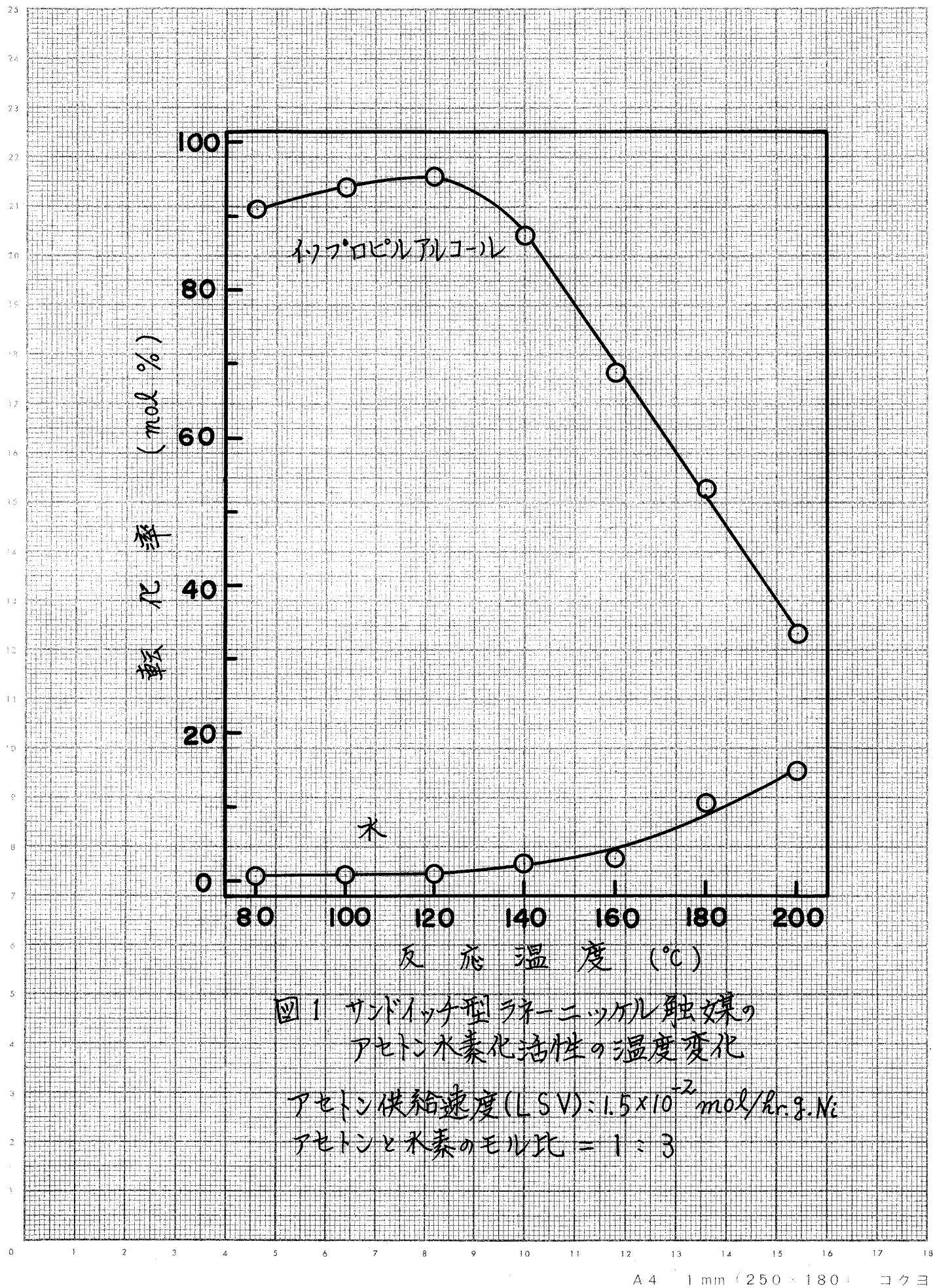
した触媒を使ってアセトンの水素化を行なひ、次の反応式で示された水素化反

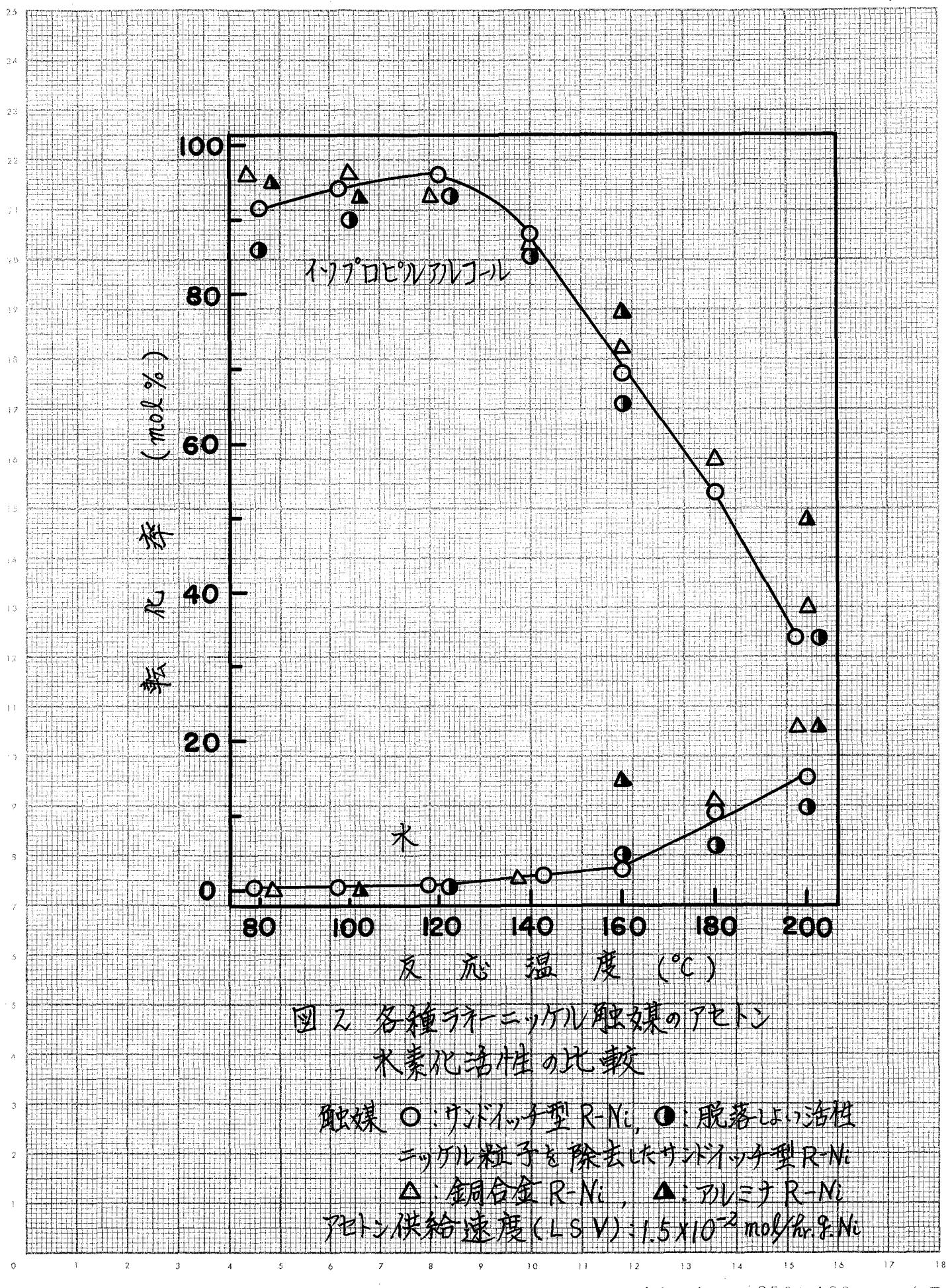
反応(a)と水素化分解反応(b)が起こる。



反応温度を80~200°Cの間で変えたときのアセトンの転化率の変化を図1と図2に示す。図1において例文は120°Cの反応温度で反応(a)は96.0%, (b)は2.9%でそれらの比は33:1であることが、気相反応において本触媒が高い水素化活性を持つことがわかる。反応(b)は温度が高くなるほど増大し200°Cでは15%に達する。ニッケル触媒の水素化活性は100°Cの反応温度で10時間反応を継続しても低下しなかった。

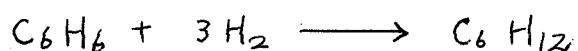
図2には銅合金およびアルミニウムを結合剤として通常のニッケル合金^{3,4)}を固形状にしてから調製した円柱状ニッケル触媒の、サンドイッチ型触媒と同一ニッケル重量当りのアセトンの転化率を比較のために示した。これら三種類の触媒の水素化(a)と水素化分解(b)に対する活性は80~140°Cの間でほぼ等しい。また、サンドイッチ型ニッケル触媒の表面には若干の脱落しきい活性ニッケル粒子が観察されるので、この部分をあらかじめ除いた触媒の水素化活性を図2に示したが、この場合には80~160°Cの間で数%活性が低下するが認められた。





サンドイッチ型ラテニッケル触媒の場合、その表面の活性化されたニッケルのオホが触媒活性に有効であるにもかかわらず"重量当たりで活性を示すと固形状ラテニッケル触媒と同じ程度の水素化活性が得られ、本質的に差異が認められない点は興味のある事柄である。

2) ベンゼンの水素化活性 150°C の反応温度で水素化
(ベンゼン) 水素のモル比 = 1:4, ベンゼン供給速度 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/hr.g-Ni}$
を行なうと次式で示される反応が起り、シクロヘキサンのオホが生成した。



シクロヘキサンの收率はサンドイッチ型触媒の場合 $88.7 \pm 2\%$, 銅合金を結合剤とした固形状触媒の場合 $87.8 \pm 2\%$ で、ベンゼンの水素化においても 150°C の反応温度で両触媒の活性はニッケル重量当たりほぼ同じであることがわかった。

1.2.2 合金層と触媒の組成および構造

ニッケルとアルミニウムのサンドイッチ状の板からアルミニウムを機械的に剥離し、ニッケル面上に現れた両金属の合金層の部分をアルカリ展開して調製した触媒をX線回折によって調べた。その結果を図3に、これを同定によって解析した結果を表1に示す。

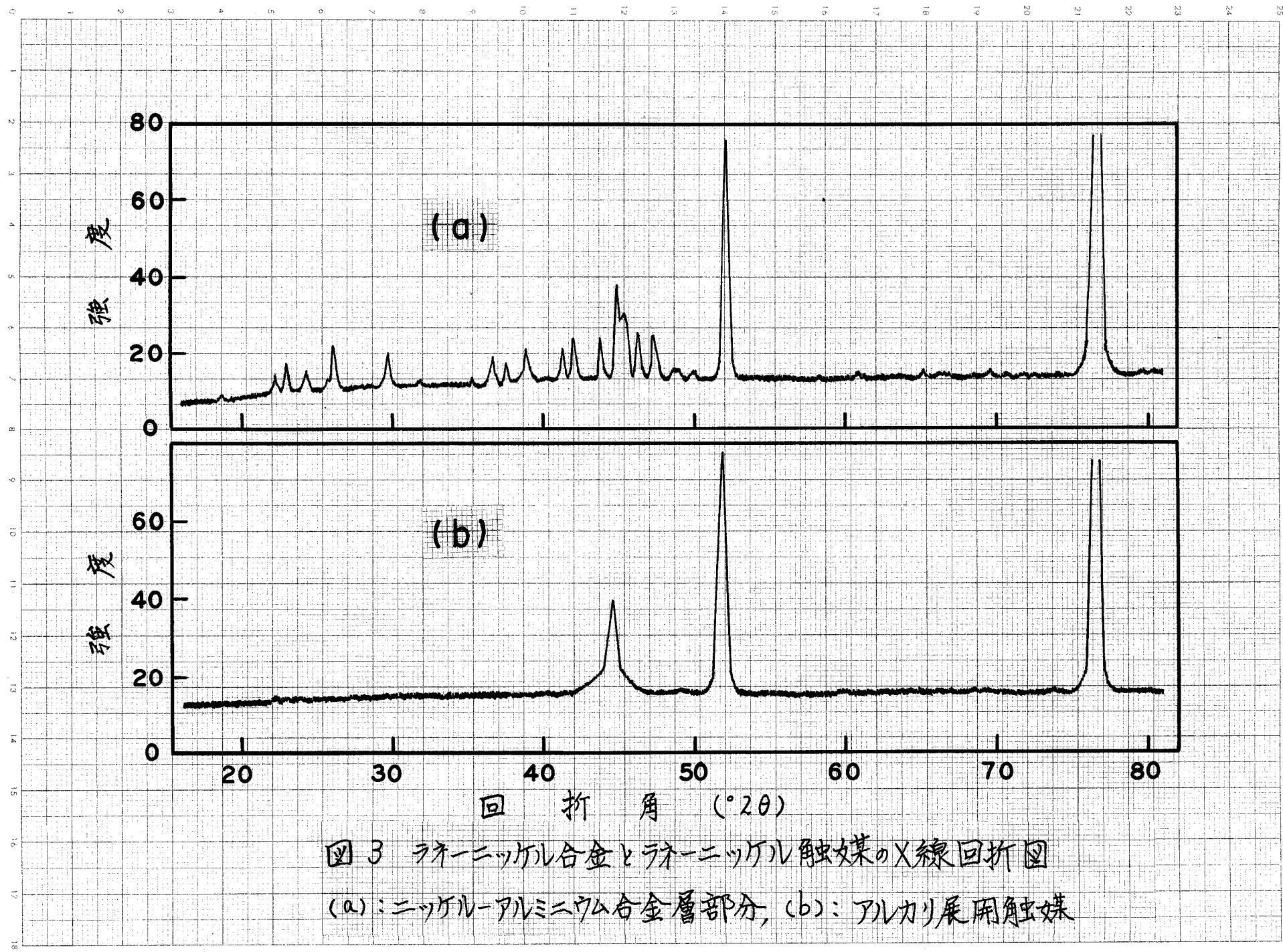


図3 ラオニックル合金とラオニックル触媒のX線回折図

(a):ニッケル-アルミニウム合金層部分, (b):アルカリ用触媒

表1 X線回折によるニッケル-アルミニウム合金層
とアルカリ展用触媒の構造

ニッケル-アルミニウム系 ⁵⁾ 面 指 数 2θ(deg) d(Å)			合 金 層 2θ(deg) d(Å)		触 媒 2θ(deg) d(Å)	
Ni_2Al_3 (0001)	18.2	4.87	17.88	4.921		
$NiAl_3$ (011)	22.1	4.02	21.95	4.054		
$NiAl_3$ (101)	22.9	3.88	23.00	3.863		
$NiAl_3$ (020)	24.1	3.68	24.02	3.688		
Ni_2Al_3 (10̄10)	25.6	3.49	25.17	3.471		
$NiAl_3$ (111)	26.0	3.44	26.20	3.428		
$NiAl_3$ (210)	29.6	3.01	29.55	3.012		
Ni_2Al_3 (10̄11)	31.4	2.85	31.20	2.871		
$NiAl_3$ (002)	32.7	2.392	37.25	2.416		
Al (111)	38.6	2.329	38.60	2.329		
$NiAl_3$ (221)	41.2	2.181	41.42	2.175		
$NiAl_3$ (031)						
$NiAl_3$ (112)	41.7	2.156	41.74	2.152		
$NiAl_3$ (131)	43.6	2.067	44.05	2.049		
Ni (111)	44.6	2.03	44.58	2.031	44.53	2.040
Al (200)	44.8	2.02	44.84	2.016		
Ni_2Al_3 (11̄20)	45.2	2.015	45.19	2.015		
Ni_2Al_3 (10̄12)						
$NiAl_3$ (230)	46.0	1.969	45.99	1.970		
$NiAl_3$ (311)	47.2	1.929	47.04	1.933		
$NiAl_3$ (122)						
$NiAl_3$ (212)	48.5	1.877	48.57	1.876		
Ni_2Al_3 (11̄21)	48.8	1.866	48.76	1.867		
$NiAl_3$ (040)	49.6	1.841	49.42	1.843		
Ni (200)	51.8	1.762	52.27	1.751	51.88	1.751
Ni (220)	76.4	0.793	76.39	0.794	76.39	0.794

合金層の回折図にはニッケルとアルミニウムによる回折線以外に新しい回折線が認められ、これらは $NiAl_3$ と Ni_2Al_3 の 2 種類の金属間化合物によるものと同定された。⁵⁾ 通常、ラニーニッケル合金は主に $NiAl_3$ と Ni_2Al_3 の 2 種類の金属間化合物から成っており^{6,7)}、この場合には 1000°C ⁸⁾ 以上の温度で合金が作られる。これに対し、同じ合金が熱間圧接の操作によって比較的低温で作製できることがわかった。

触媒の回折図にはアルミニウムに基づく回折線ではなく、ニッケルのみの回折線が認められる。しかし、この試料を X 線分析によって調べると、図 4 に示すように、アルミニウムが検出される。X 線分析と化学分析の結果、触媒層の部分にはアルミニウムが 8 wt % 程度残留しているのが判明した。

両金属の界面に生成した合金層の厚さは金属性顕微鏡で測定した結果 55~65 μ である。この部分を写真 1 に示す。

1. 2. 3 触媒表面の組織

触媒の表面組織を電子顕微鏡で観察した結果を写真 2~4 に示す。ニッケルとアルミニウムの合金層のアルミニウムが溶出されて生成したラニーニッケルは写真 2 と 3 に示されたように最大数 μ の粒子（写真、黒い部分）で、これらは基底のニッケル板に強く結合して粒子の表面にあって比較的弱く

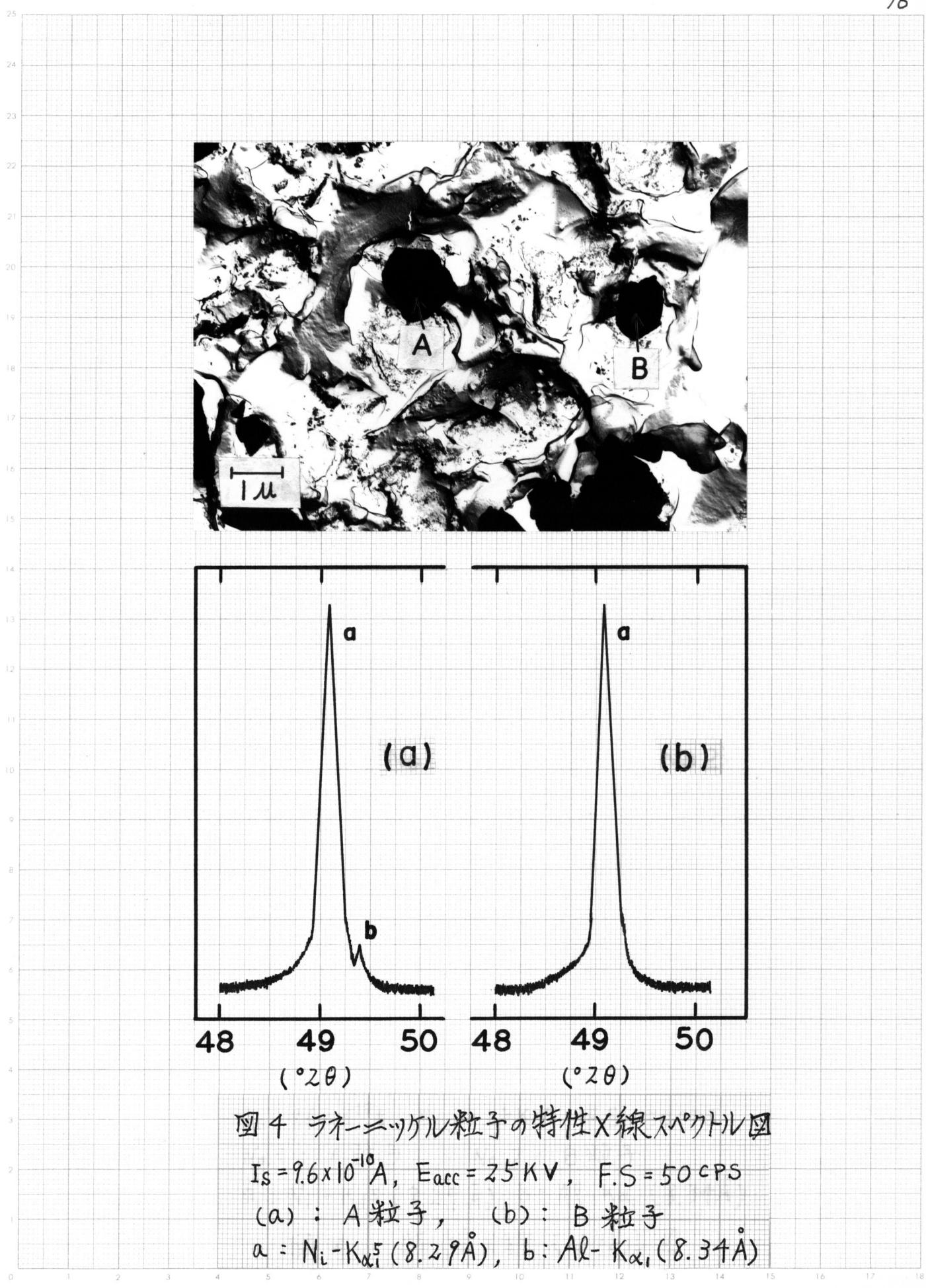
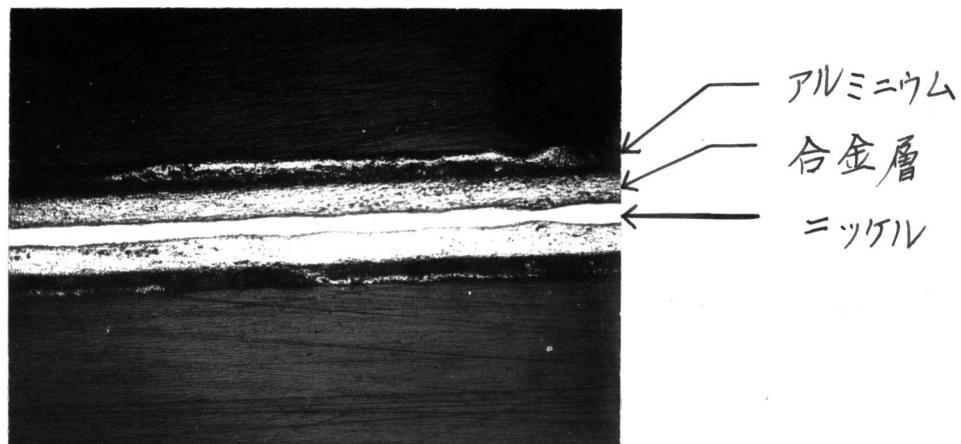


図4 ラニニ₅ケル粒子の特性X線スペクトル図

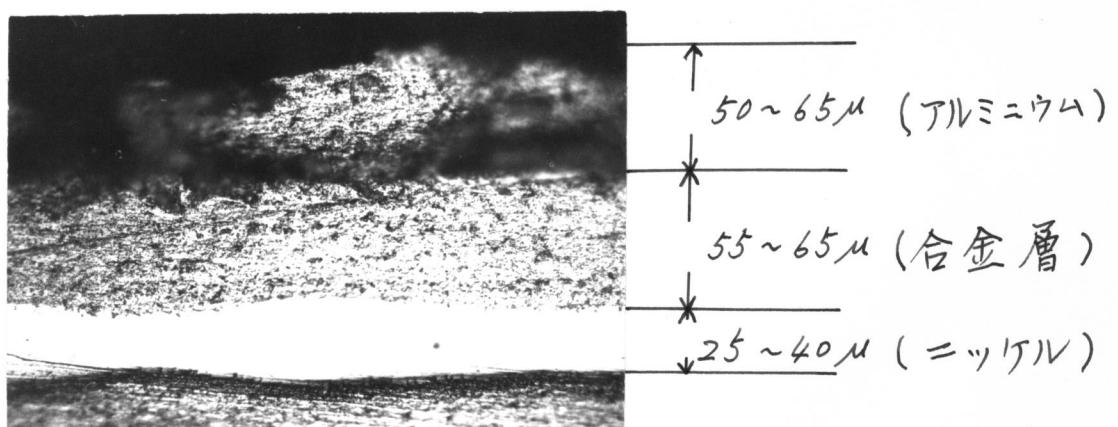
$I_S = 9.6 \times 10^{-10} \text{ A}, E_{acc} = 25 \text{ KV}, F.S = 50 \text{ CPS}$

(a) : A 粒子, (b) : B 粒子

a : $\text{Ni}-\text{K}\alpha_1$ (8.29 \AA), b : $\text{Al}-\text{K}\alpha_1$ (8.34 \AA)



$\times 78$



$\times 280$

写真 1 ニッケル-アルミニウム合金層



写真 2

50°アルカリ展開触媒
表面組織とラテニン
ケル粒子(黒い部分)

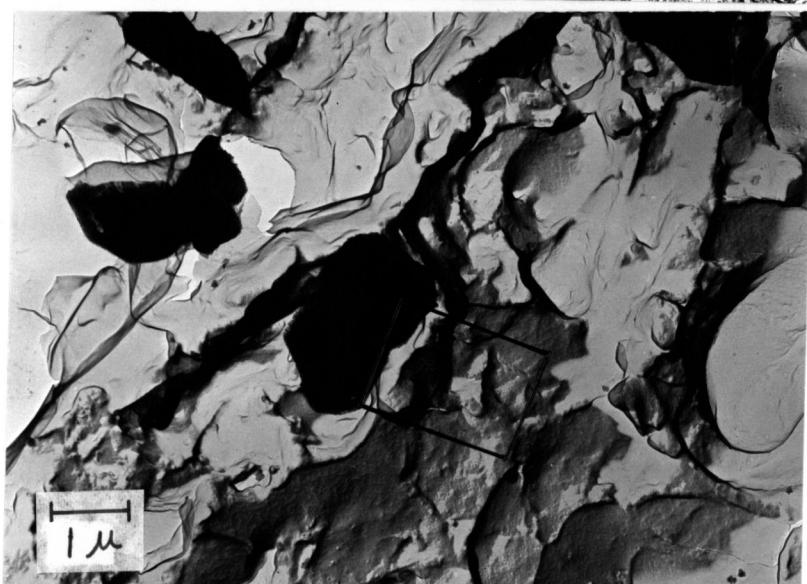


写真 3

触媒粒子の一部を
塩酸で溶解

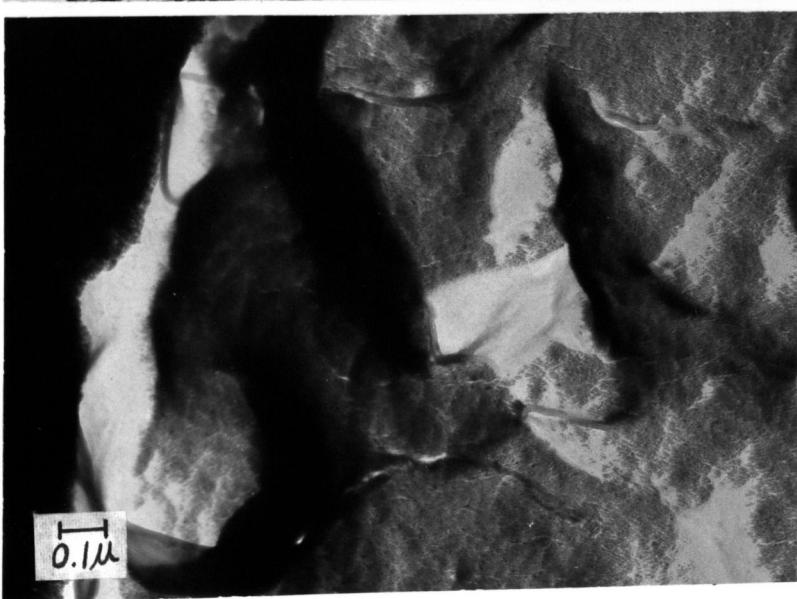


写真 4

写真 3を拡大

結合した粒子（黒い部分）から成っている。後者の比較的脱落し易い粒子は電子顕微鏡試料作成時カーボン・クロムのレプリカ膜に付着して、その試料表面の約20%を占めている。したがって、レプリカ膜を電子顕微鏡で観察することによって、触媒の表面組織のみならず、粒子の形態も直接観察することができる。その上、レプリカ膜からこれらの付着粒子を酸で溶解して除けば粒子表面の組織がより正確に観察できるはずである。写真3は酸処理したレプリカ膜を観察したもので、写真4は写真3をさらに6倍拡大したものである。

写真から、本触媒の表面は角のない粒子から成っていること、これらの粒子の表面には多くの細かい亀裂のあることがわかる。それゆえに、ラキニッケルについてすでに報告されているように^{9,10)} 本触媒の粒子も無定形に近い单一粒子の集合した骨格粒子であると考えられる。

1. 3 考 察

加熱、圧接の操作によって生成したニッケル板とアルミニウム板の界面の合金層部分は主に2種類の金属間化合物、 Ni_3Al と Ni_2Al_3 から成つ^{6,7)}ることがわかつた。文献によると、通常のラキニッケル合金はニッケルとアルミニウムの組成が種々のものが調製されている。そしてこれらの合金は

主に $NiAl_3$ および Ni_2Al_3 の金属間化合物と両金属の固溶体からできており、低ニッケル合金では $NiAl_3$ の割合が多く、また高ニッケル合金には Ni_2Al_3 も比較的多く含まれていることが知られている。それゆえに、本合金層の2種類の金属間化合物もアルミニウム側では $NiAl_3$ の、ニッケル側では Ni_2Al_3 の割合が多くなっていると考えられる。

アルカリ展開による活性化の過程で合金層のアルミニウムは溶出され、ラミニッケルが生ずるが、なお 8 wt% 程度のアルミニウムが触媒中に残りである。基質のニッケル表面に生成したこの微細なラミニッケルによつて、触媒表面積は先に述べたように見かけ表面積よりも大きな値となる。さて、図 3 にて比較的脱落による活性化ニッケルを除いた触媒の水素化活性が大であること、および触媒の表面組織(写真 2~4)でのべたことから、ラミニッケルの 80% 以上が基質のニッケル板に強固に保持されてゐると思われる。

本触媒のアセトンに対する水素化活性は反応温度 120°C で最大となり、このとき 水素化(a)と水素化分解(b)の割合は 33:1 である。この触媒が優れた水素化活性を持つことがわかる。また、この触媒の水素化活性と通常のラミニッケル触媒のそれを同じ条件において比較するために、すでにその性質を 3,4) 明らかにした 銅合金およびアルミナを結合剤とした 固形状ラミニッケル触媒の

水素化活性を図3に示し、これらの触媒の活性はほぼ等しいことをめた。ま
た、ニッケル板を研磨によって表面を清潔にし、室温でロールで圧延しただけ
でかけ表面積が同じニッケル触媒。アセトンに対する水素化活性は120°Cの
反応温度で17.1%である。

以上、合金と触媒の性質および触媒活性について調べた結果は、本触
媒の水素化に対する活性中心は合金中のアルミニウム溶出の過程でその表面
に生じたもので、通常の微粉状のラテニーニッケルと同一の触媒能、組成お
よび構造を持ってることを示唆してこそと考えられる。

電子顕微鏡観察の結果、触媒粒子は大きいもので数μのものが
認められるが、先に述べたようにこれらの粒子はアルミニウム溶出の過程で生
じた单一粒子の集合して形成された骨格粒子^{9, 11)}で、無定形に近い結晶
構造であると推測される。さらに、X線回折によって触媒粒子の性質を
調べた結果を図5に示すが、ロールによって冷間加工を受けたニッケル板
あるいはこれを焼金した場合の回折線にくらべて、本触媒の回折線は
広くひろがり、半価幅の広いことから、触媒粒子は微粒子から成ることお
よび無定形に近い結晶構造のものが多いため考えられる。^{11, 12)}このことは
¹³⁾ラテニーニッケルが急激に酸化することからも支持される。

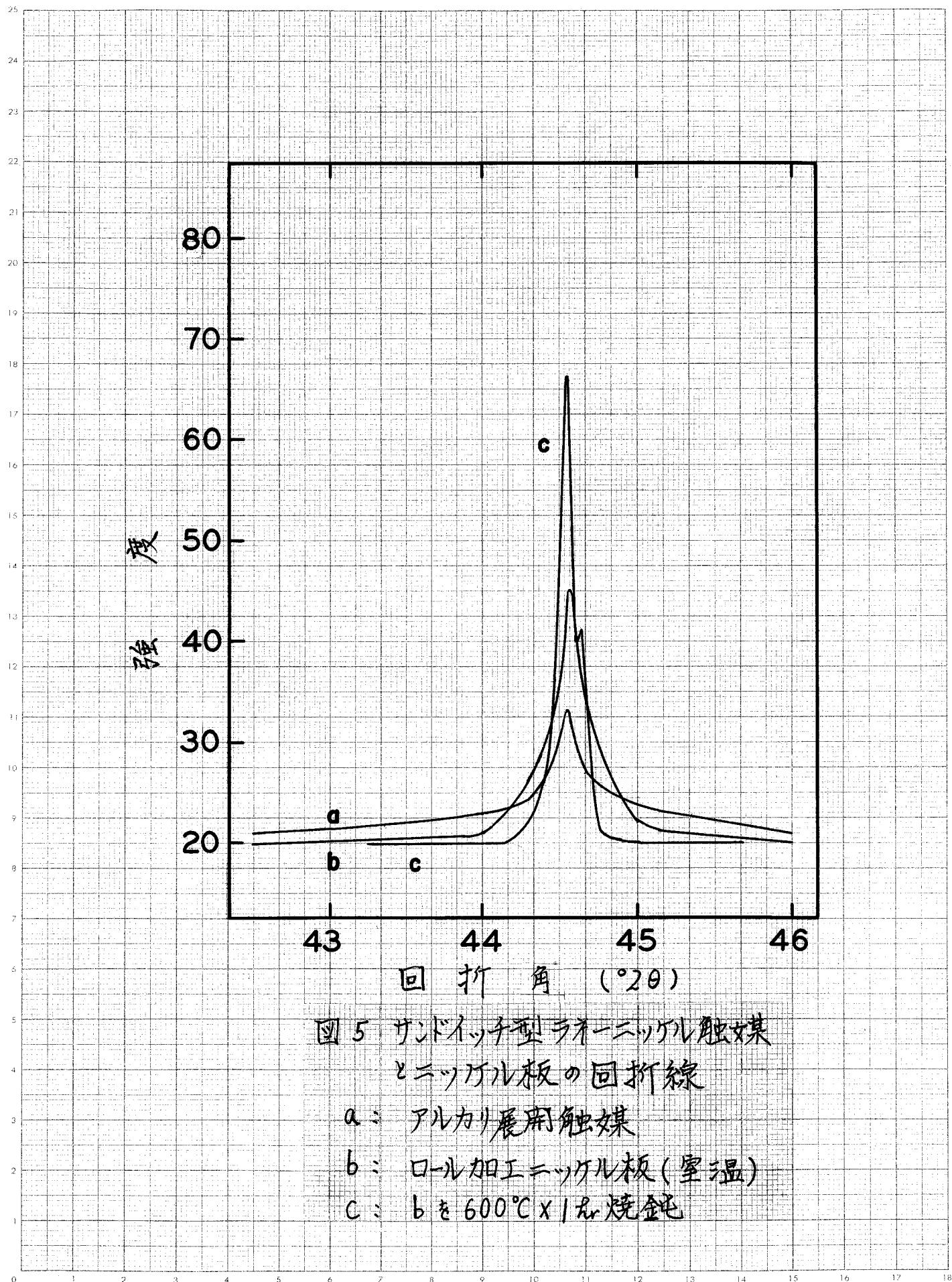


図5 サンドイッチ型ラオーニックル触媒
とニッケル板の回折線

a : アルカリ展開触媒

b : ロール加工ニッケル板(室温)

c : bを600°C×1hr焼金

(14)

触媒粒子の大きさを Scherrer の式⁽¹⁴⁾から計算によって求めたは 262 \AA で、これは通常のラニーニッケルの約 4 倍の大きさであるから、基質のニッケルの影響は無視できない。電子顕微鏡で粒子表面に認められた細い亀裂(粒界と考えられる)によつて区分された粒子は数 $10 \sim$ 数 100 \AA の大きさであるから、X 線回折によつて求められた通常のラニーニッケルの大きさはこれに相当し⁽¹⁵⁾、これらの微粒子が骨格粒子を形成して、ラニーニッケル触媒粒子⁽¹⁶⁾となつてゐるゝと考えられる。

以上、サブイッチ型ラニーニッケル合金と触媒の諸性質およびその活性を調べ、本触媒の特徴を明らかにした。このことから、ラニーニッケル触媒の活性を物理化学的に測定し、またラニーニッケル粒子の組織と構造を電子顕微鏡によつて観察して、この触媒の活性中心の性質を明らかにする上で、先に述べたように、微粉末であるがために受けた制約の一つつには板状である本触媒を用ひることによつて除外されるものと考へられる。

参考文献

- 1) F.M. Nelsen, F.T. Eggertsen, Anal. Chem., 30, 1387 (1958).
- 2) 竹下常一, 大西隆一郎, 松井敏二, 田部浩三, 触媒, 6, 270 (1964).
- 3) 吉野富雄, 安村二郎, 工化, 70, 141 (1967).
- 4) 安村二郎, 吉野富雄, 工化, 69, 601 (1966).
- 5) A.J. Bradley, A. Taylor, Proc. Roy. Soc., A159, 56 (1937).
- 6) 久保松照夫, 科学と工業, 31, 190 (1957).

- 7) 石川重三郎, 日化, 82, 1 (1961).
- 8) 脱媒学会編, “触媒工学講座 5 触媒調製および試験法”, 地図書館 (1965) P.86.
- 9) F. Fischer, Ber., 27, 253 (1934).
- 10) E. M. Hofer, H. E. Hintermann, Trans. Faraday Soc., 60, 1457 (1964).
- 11) L. Alexander, H. P. Klug, J. Appl. Phys., 21, 137 (1950).
- 12) 中島耕一, 日本金属学会誌, 30, 149 (1966).
- 13) 藤田英一, 日本金属学会誌, 30, 322 (1966).
- 14) 日本化学会編, “実験化学講座 4 固体物理化学”, 丸善 (1958) P.239.
- 15) 石川重三郎, 日化, 82, 135 (1961).
- 16) J. Yasumura, Nature, 173, 80 (1954).

第2章 サンドイッチ型ラニーニッケル触媒の焼鉈による活性変化

ニッケル触媒の活性は金属表面の特定の部分—活性中心—で生ずるが、この活性中心は (1) 特定の結晶面 (2) 結晶表面の格子欠陥 (3) 結晶粒界 (4) 結晶粒子の幾何学的大さ (5) に触媒活性が依存するものである。(6) ラニーニッケル触媒については現在までに報告も少なく、この問題を解明するためには多くの実験結果の蓄積が望まれる段階であると考えられる。

本章では、第1章で触媒能とその諸性質を明らかにしたサンドイッチ型ラニーニッケル触媒の長所を生かし、焼鉈法によって結晶構造を変化させて、同時に触媒活性を測定する方法によってこの触媒の活性中心の性質を検討した。

2.1 実験

2.1.1 実験方法

実験装置および実験方法は第1章で述べたのと全く同じである。触媒の熱処理は石英製反応管内で水素を流しながら、電気炉によつて $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で温度を上げて所定温度で行ない、次に反応温度まで自然冷却

した。

2. 2 実験結果

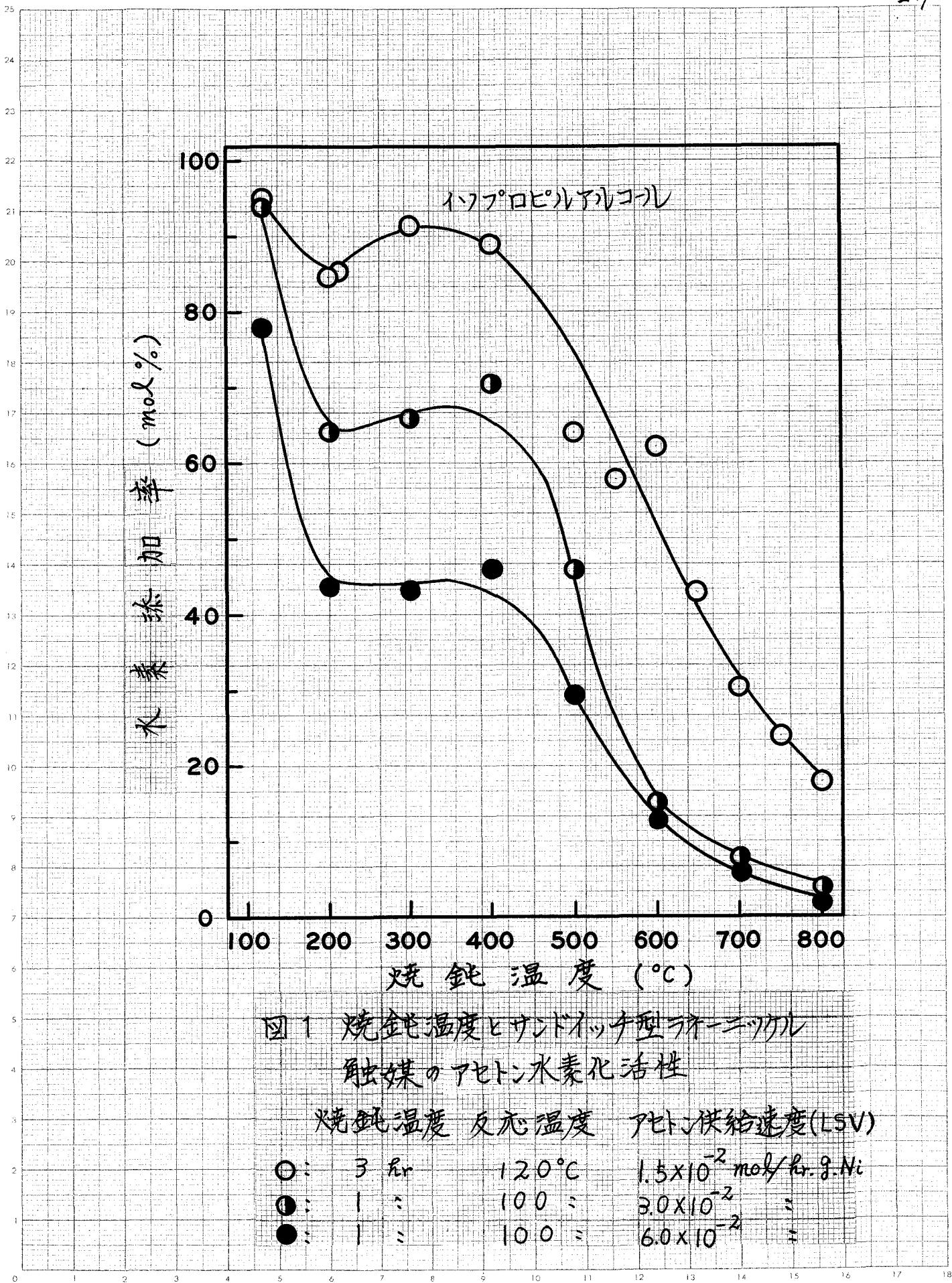
2. 2. 1 焼鉈による触媒活性の変化

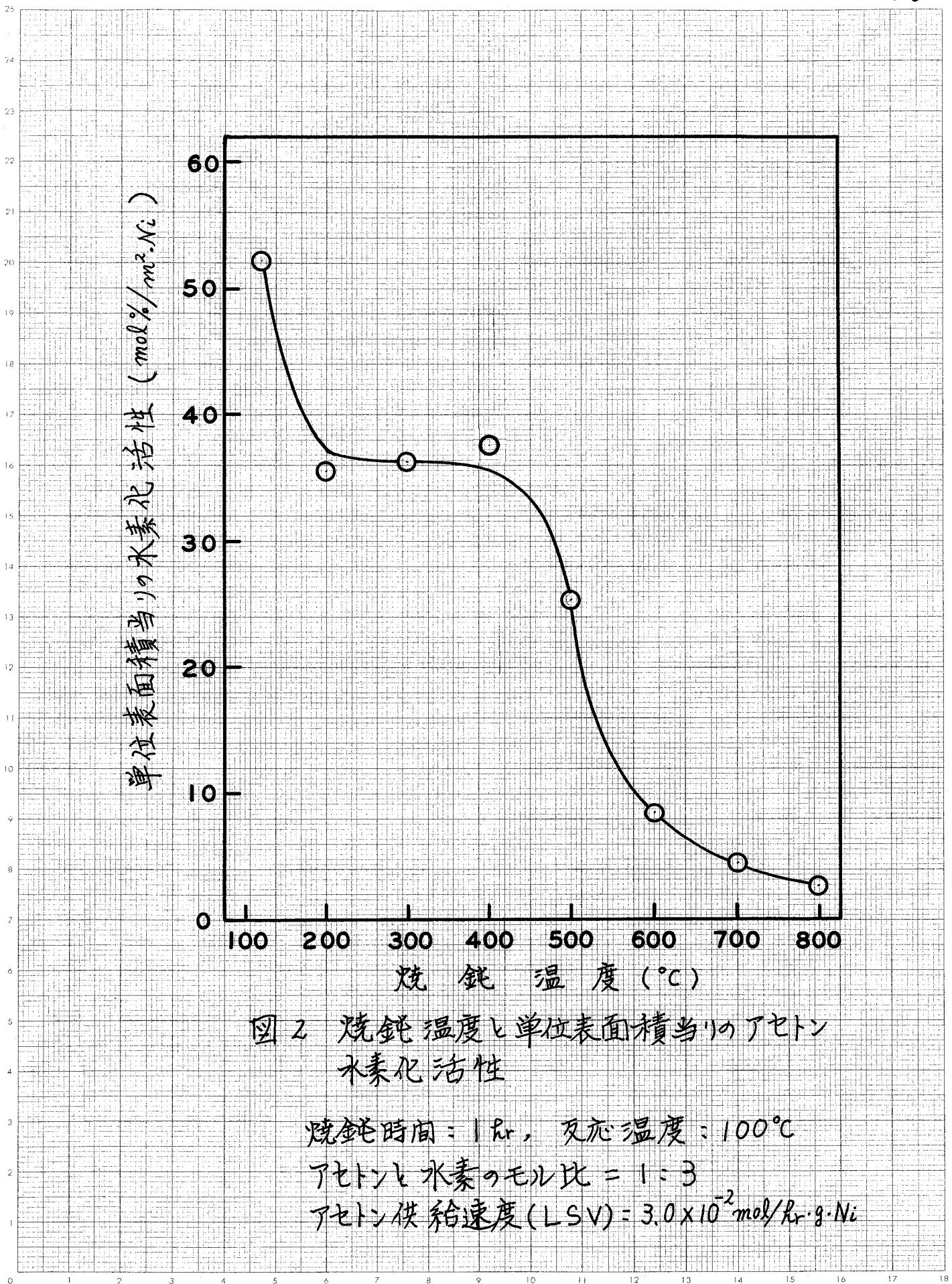
触媒の焼鉈を120~800°Cの間の所定温度で行ない、次に種々の反応条件でアセトンの水素化を行なって焼鉈触媒の活性を調べた。それらの結果を図1に示す。図において水素化反応(a)に対する活性は120~200°Cの間で低下し、次に200~400°Cの間でほぼ一定で、400°Cを越えると焼鉈温度の上昇とともに再び減少している。

表1は焼鉈触媒のBET表面積の値(50°Cアルカリ展開だけの触媒では乾燥によって十分に水分を除くことができないためにその値は低い)を、また図2に単位表面積あたりの活性を示す。図2においても図1に示されたのと同じ傾向が認められる。

表1 焼鉈による触媒表面積の変化

<u>焼鉈条件</u>		<u>表面積</u>
<u>温度</u> (°C)	<u>時間</u> (hr)	<u>(m²/g)</u>
(50°C アルカリ展開)		1.70
200	2	1.80
400	2	1.85
600	2	1.78
800	2	1.50

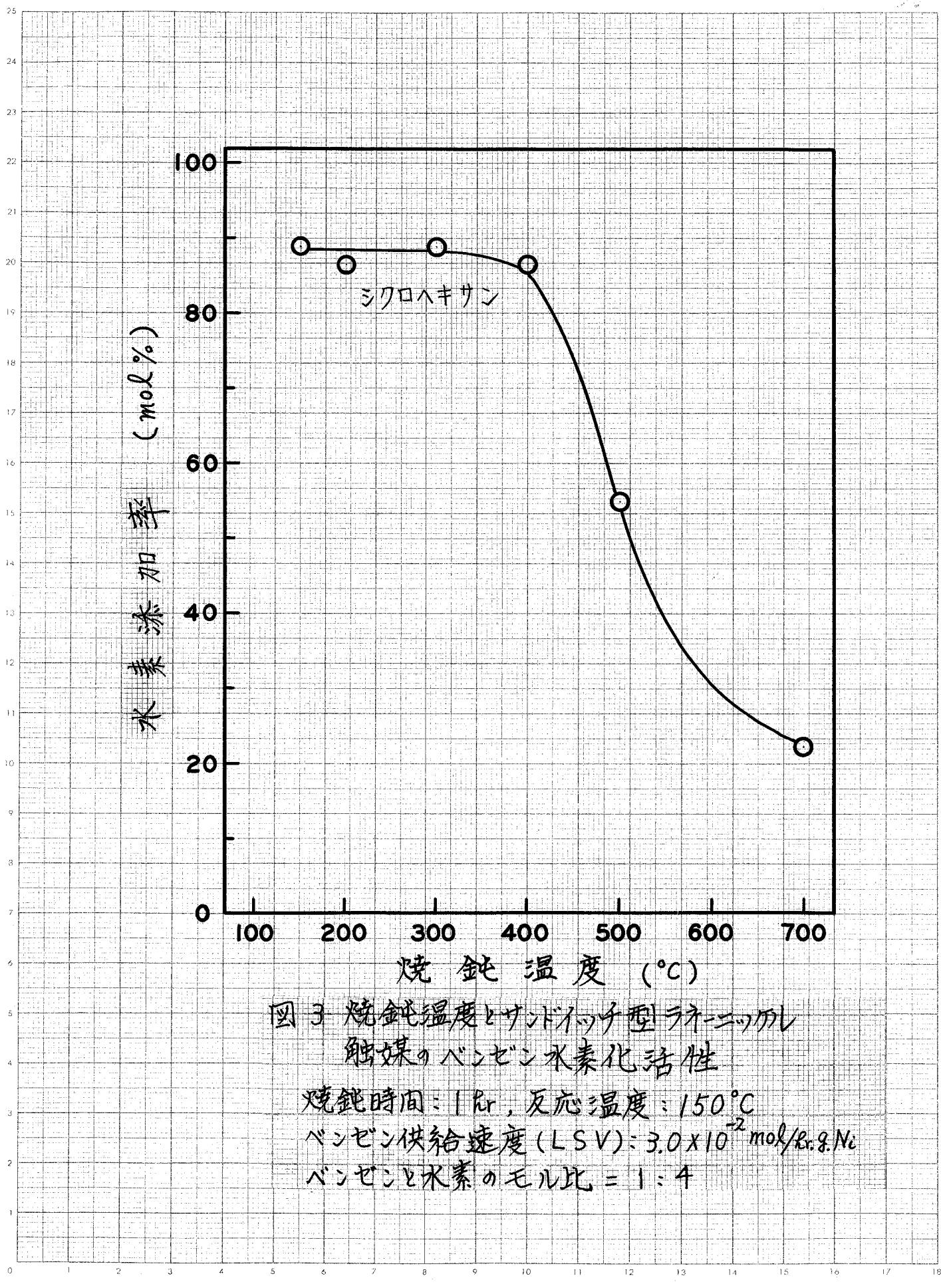




ベンゼンの水素化活性と焼鉄温度の関係を図3に示す。150°Cの反応温度で水素化を行なつたが、シクロヘキサンが生成する以外に副反応による他の生成物はなかつた。図において、触媒の水素化活性は焼鉄温度が150~400°Cの間では実験誤差の範囲でほぼ一定で、400°Cを越え3とアセトンの場合と同じく急激に低下してゐる。

2.2.2 触媒表面の組織と構造

触媒を焼鉄してその表面の変化を観察した結果を写真1~4に示す。アルカリ展開にて調製した触媒を水素中300~800°Cの温度で1時間焼鉄すると、第1章の写真2に示された比較的大きな骨格粒子は、焼鉄温度が高くなるとともに角ばるようになり、400°Cでこの粒子は角状の結晶(写真2-A)になるが、微小粒子(写真2-B)にわかれた状態になる。さらに焼鉄温度が高くなると触媒表面は温度の影響をいちじろしく受け、600°C(写真3)では脱落しそうの粒子は少なくなり表面に微細なものから数多くわたらる新しい粒子の生成してゐる(写真3-A)のが観察される。写真4は800°Cで焼鉄した場合を示すが、新しい生じた結晶がさらに大きく成長してゐる(写真4-A)のがわかる。しかし、なお触媒表面は平坦になっておらず、黒色である。また、アルカリ展開触媒(第1章写真2~4)と800°C焼鉄触媒(写真4)の表面組織を



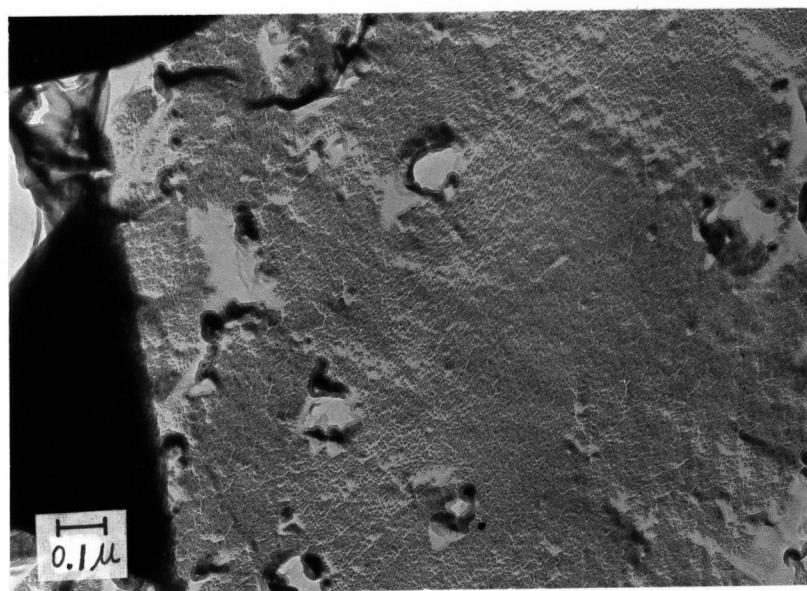
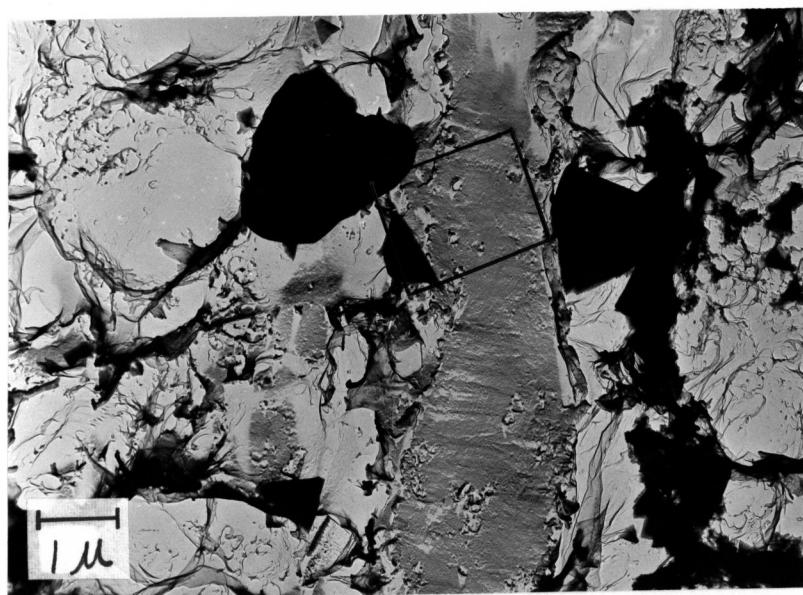


写真 1 $300^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 焼鉄

角状粒子(黒い部分)の生成

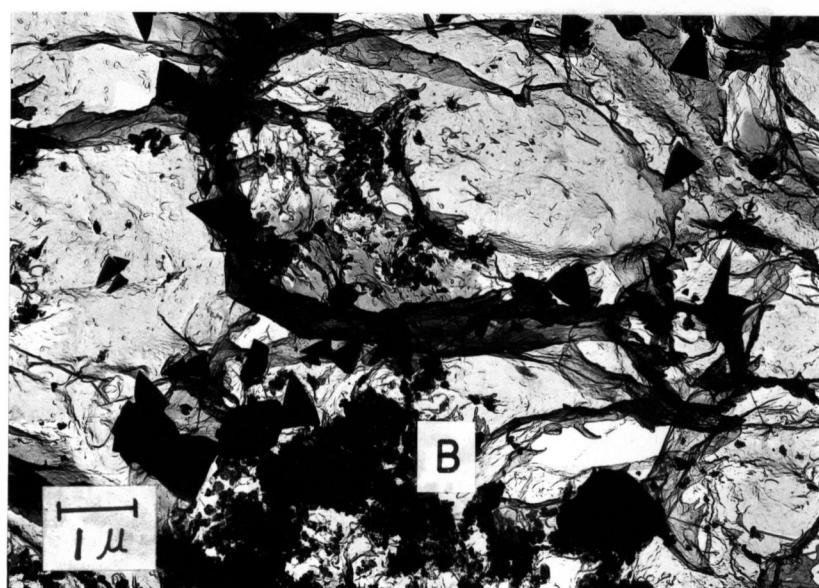
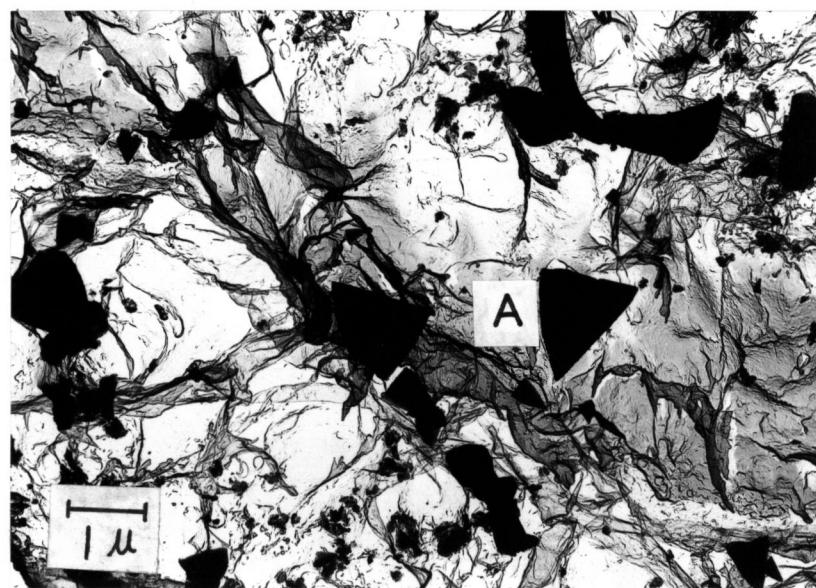


写真2 400°C×1hr 焼鉄

角状粒子(A)と小粒子集合体(B)
に変化

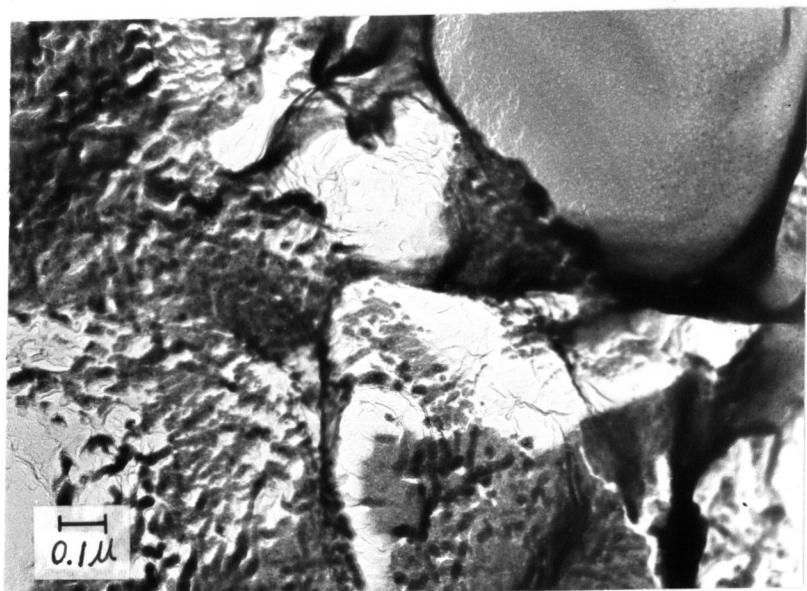
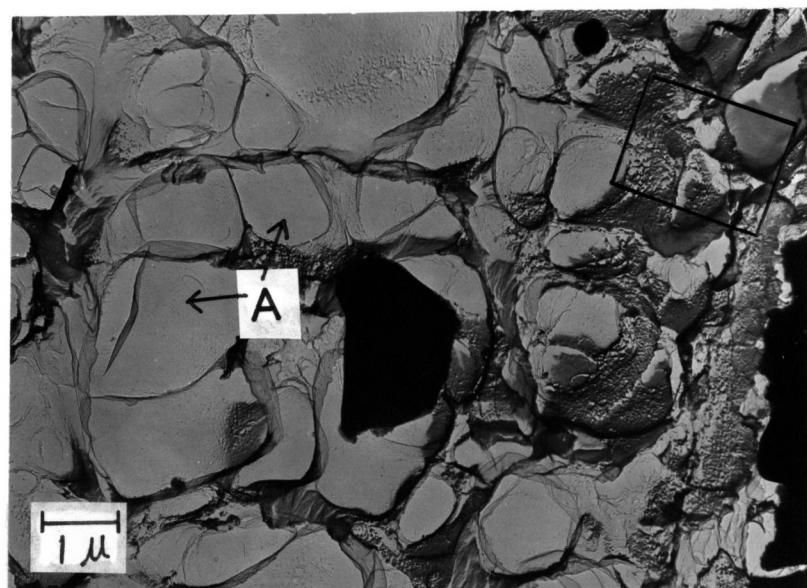


写真 3 600°C × 1hr 焼金

アルカリ展開時 ラテニッケル粒子
表面の細い亀裂の消失と新規
な粒子の生成 (A)

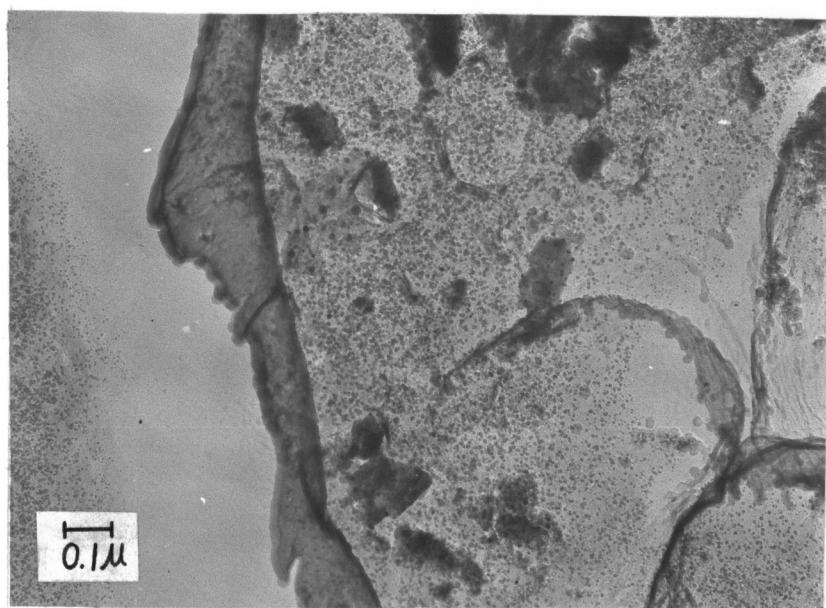
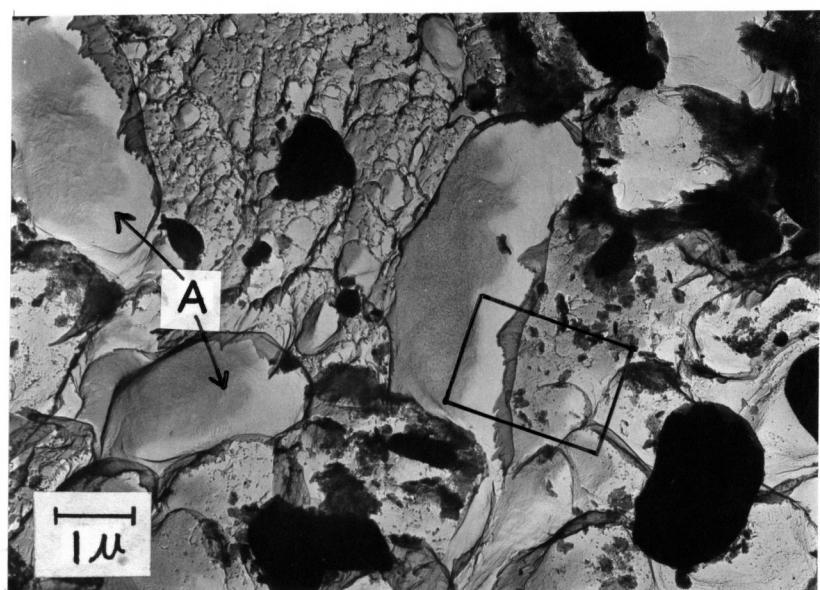


写真4 800°C × 1hr 焼鉄

新しい粒子の生成と表面組織
の著しい変化(A)

比較すると、前者に認められる粒界が後者の粒子の表面にはまったく認められない。

以上より結果から、焼鉄温度が400°Cまではアルカリ展用時の無定形に近い、单一粒子の集合した骨格粒子が~~定形の~~^{通常の}ニッケル結晶に変化する過程で、400°C以上では粒子の結晶化がさらに進み、再結晶化による新しい粒子の生成とその成長の過程であると考えられる。

2.2.3 触媒表面のX線回折

第1章(図5)においてX線回折図がラテニッケル触媒の性質をよく示すことがわかつたので、焼鉄触媒についても同じようにして調べた。アルカリ展用によって活性化した触媒を、これを水素中で熱処理した触媒のX線回折図を図4に示す。図にみて、アルカリ展用しただけで焼鉄した触媒で400°Cで焼鉄した触媒の間では回折線にはほとんど相違がないのに、400°Cを越えると変化が現われ、回折線の半価幅は狭く、強度は大となり、 76.39° に示す(220)面では $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線が分離して、再結晶化によって触媒粒子が成長しているのがわかる。その結果、基質のニッケルの回折線に似た回折線になった。

X線回折のこれらの結果は電子顕微鏡で観察した触媒粒子の成長の結果によく一致している。

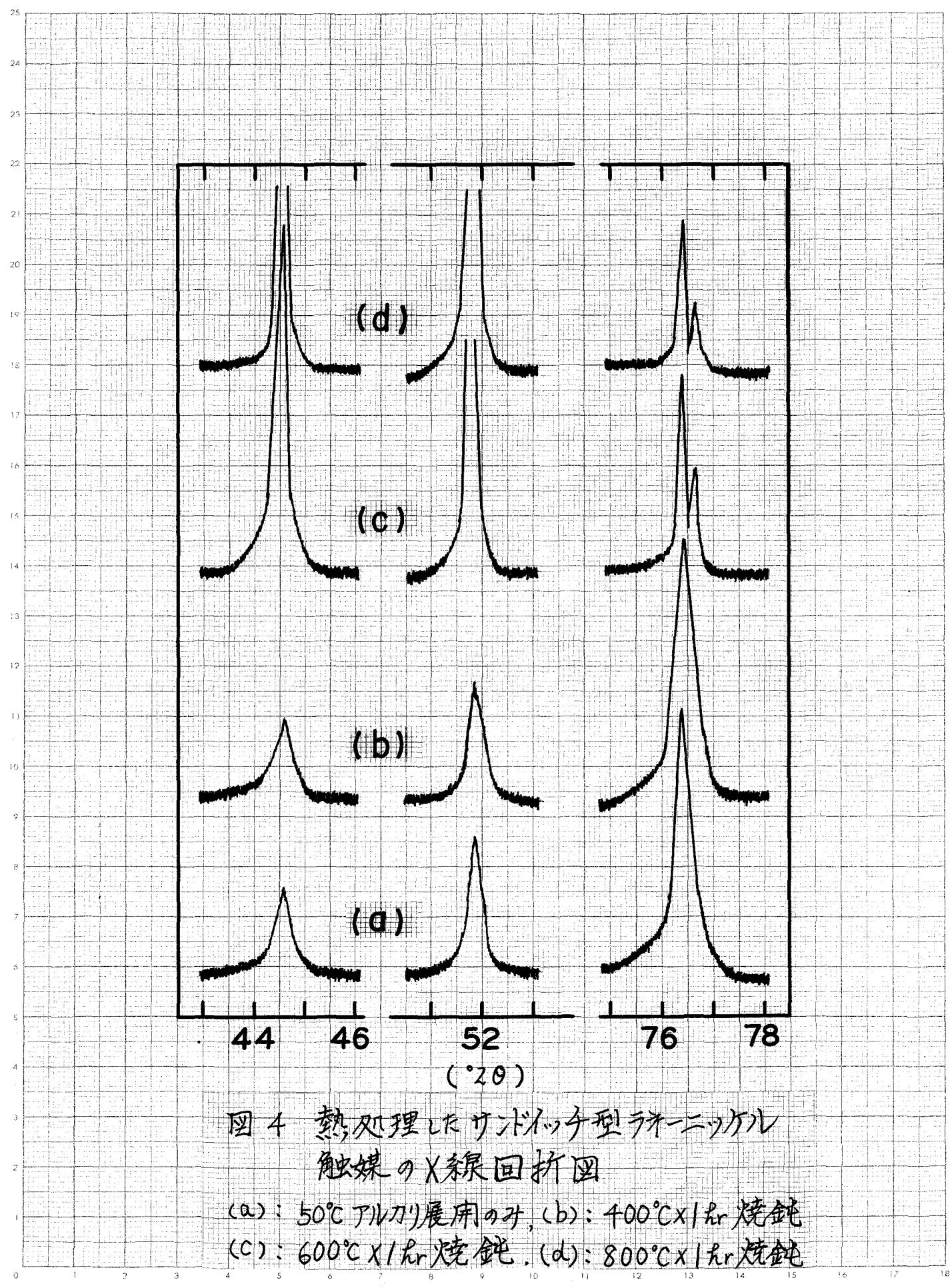


図4 热处理したサンドイッチ型ラドニッケル触媒のX線回折図

(a) : 500°Cアルカリ展開のみ, (b) : 400°C×1hr焼純
 (c) : 600°C×1hr焼純, (d) : 800°C×1hr焼純

2.3 考 察

本触媒を熱処理すると、アセトンに対する水素化活性は $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の間に低下し、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間ではほぼ一定で、 400°C 以上では温度の上昇とともにあって減少する。一方、ベンゼンの場合には $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間に水素化活性はほぼ一定で、 400°C を越えると活性は急激に低下すると、この結果が得られた。これらの事柄より、サンドイッチ型ランニッケル触媒は焼鉄温度が高く同時に単純にその水素化活性を失なうものでないことがわかる。また、単位表面積あたりの水素化活性は先に図2に示したように 200°C と 400°C 付近で急減することから、水素化活性には触媒表面が均一に寄与するのではなく、触媒表面の特定の部分が活性中心として作用し、この部分は特定の温度で消失することを示唆している。

触媒の表面組織および構造を電子顕微鏡で観察した結果、熱処理温度 400°C 附近を境にして触媒粒子の形態、表面組織が著しく変わることが判明した。すなはち、アルカリ展開によって生成した無定形に近い骨格粒子が徐々に定形のニッケル結晶に変化する過程と、 400°C 以上における結晶がさらに大きな粒子に成長する再結晶化の過程に分けられることがある。

X線回折の結果(図4)、アルカリ展開の外の触媒とこれを 400°C で焼鉄した

触媒の回折線には差が認められず、また、二の回折線から求めた粒子大きさも変わらなかったに、 400°C 以上で焼鈍した触媒では温度の影響を強く受け、粒子も大きくなっている⁷⁾。一方、触媒の比表面積の値も 400°C 以上、焼鈍で減少することがすぐに表1で示された。触媒の構造に関するこれらの結果は、特に 400°C 以上での焼鈍の場合には、触媒、表面組織と構造の観察結果と非常によく一致している。

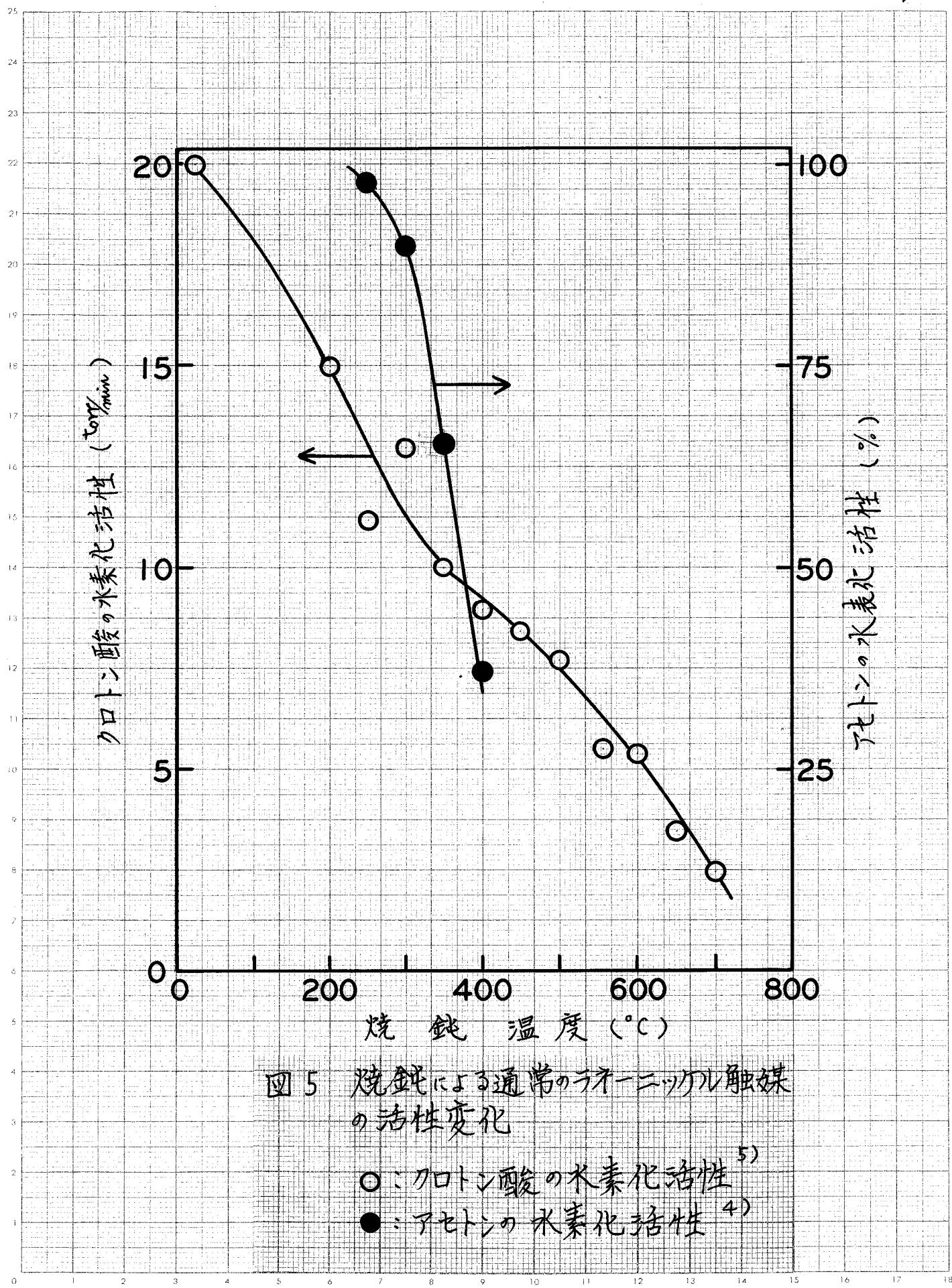
以上のかた 焼鈍触媒の水素化活性と構造の変化から、本触媒の活性中心については、アセト酸の水素化の場合 $120\sim200^{\circ}\text{C}$ の間に消失する活性中心と 400°C 以上の焼鈍で消失する活性中心の2種類が作用し、一方、ベンゼンの場合には 400°C 以上で消失する活性中心が作用していると考えるのが自然で、触媒の活性中心と構造の間に密接な関係があると思われる。実験の結果から、サンドイッチ型ラミニッケル触媒には少なくとも2種類の活性中心が存在すると考えたが、これは Pattison⁸⁾が被毒法によつてラミニッケル触媒の活性中心の性質を調べ、この触媒には少くとも2種類の活性中心のあることを示した結果と一致する。

さて、 400°C 以下の焼鈍でも触媒粒子の形態は温度の上昇とともにわずかに変化している(写真1, 2)。しかし、アセト酸およびベンゼンの水

素化活性は $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間でほぼ一定で、触媒粒子の形態の変化とは一致しない。一方、 400°C 以上では焼鉈温度が高くなると触媒粒子の結晶化が促進され、粒子が成長するともに水素化活性は低下している。^{2) 3)} これらのことから、ラミニッケル粒子の形態やその大きさ等、幾何学的構造が直接水素化活性と結びついている~~と考えられる~~。どうか簡単に結論を下し得ない。もしも次に述べるような触媒物性、又は表面の格子欠陥との関連が重要であると考える。

ラミニッケル触媒の活性中心を触媒の物性の変化と関連づけて検討した報告一つは Hoferら^{5, 6)} の研究である。彼等は、ラミニッケル粒子の高温での凝集を防ぐ目的でアルミナと混合して焼鉈をしたラミニッケル触媒を用いて、液相でクロトン酸の炭素二重結合の水素化を行なって、図5の結果を得ている。そしてこの触媒の水素化活性は粒界に依存し、焼鉈によって活性が低下するのは、微小な粒子が集合してできた骨格粒子にある粒界が焼鉈によって粒子の成長によって減少するためであるとのべている。他は宇村⁴⁾の研究で、ラミニッケルを焼鉈にてアセトンの水素化を液相で行なって、図5の結果を得ている。そして水素化活性はラミニッケルにある格子欠陥に依存し、焼鉈によってこれが消失するので水素化活性も低下していく。

図1と図5を比較すると、焼鉈による水素化活性の変化の状態が著しく異なっているのがわかる。もちろん前者は気相で行なった結果であるに対し、後者



は液相で、そのうえ触媒の形態も異なっているから、当然のことであるかもしれない。しかしながら、本触媒を焼鈍するとすでに述べたように表面組織は変化し、^{通常}無定形に近い層格粒子が~~球形~~^{球形}結晶に、さらに再結晶化による粒子の成長とともに結晶粒界は確かに減少している。それゆえにラニーニッケル触媒の活性中心をこの粒界に求めた Hofer らの結果を、本実験の結果から否定することは出来ない。

ニッケル触媒の活性中心については先に述べたように (1) 特定の結晶面と (2) 結晶表面の格子欠陥の二つの代表的な説が提出されている。
 萩原らの格子欠陥説に従うと、ニッケル触媒の活性中心は触媒表面の点欠陥と転位に依存し、高欠陥は 200°C 付近で転位は約 400°C 以上の焼鈍温度で消失する。したがって、サンドイッチ型ラニーニッケル触媒によって得られた結果は格子欠陥説によく一致している。また、焼鈍法で調べられたニッケル結晶の構造変化についての研究^{11~14)}の結果に従うと、X線回折と電子顕微鏡で観察された触媒粒子の熱処理による変化 — 無定形から~~球形~~^{球形}結晶への変化の過程と再結晶化による結晶粒子の成長の過程 — はそれぞれ高欠陥の消失と転位の消失をともなっていゝと考えられ、やはり格子欠陥説を支持¹⁵⁾している。さらに Marx ら¹⁶⁾はラニーニッケル触媒と還元ニッケル触媒や他のニッケル

触媒、水素化活性の間に差異が認められないと報告している。それゆえに、サンドイッチ型ラミニッケル触媒の活性中心は格子欠陥に依存していると考えるには可能で、これは先に述べた被毒法⁸⁾の結果とも矛盾しない。

以上要約すると、サンドイッチ型ラミニッケル触媒の活性中心は格子欠陥説でのべられている点欠陥と転位に依存していると考えられるのが得られた。しかし、ラミニッケル触媒の骨格粒子の性質を考えると、粒界が活性を発現するとして報告を否定することはできない。その上、普通数%に達する残留アルミニウムその他の残留物の挙動についても不明の点が多く残されている。^{8,16)}それゆえに、ラミニッケル触媒の活性中心の性質を十分に解明するにはこれらが残された問題を明らかにする必要があると考えられる。

参考文献

- 1) A.T. Gwathmey, R.E. Cunningham, *Adv. in Cata.*, 10, 57(1958).
- 2) 菊原逸朗, “日本化学会第24年会特別講演集”, (1971) P.263.
- 3) A. Taylor, J. Weiss, *Nature*, 141, 1055(1938).
- 4) J. Yasumura, *Naturwissenschaften*, 43, 514(1956).
- 5) E. M. Hofer, H.E. Hintermann, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1457(1964).
- 6) 石川重三郎, *日化*, 82, 135(1961).
- 7) 吉野富雄, *日化*, 89, 558(1968).
- 8) J.N. Pattison, E.F. Degering, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 611(1951).
- 9) E.M. Hofer, H.E. Hintermann, *Microtechnic*, 21, 109(1967).
- 10) I. Ubara, T. Hikino, Y. Numata, H. Hamada, Y. Kageyama, *J. Phys. Chem.*, 66, 1374(1962).

- 11) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, Proc. Roy. Soc., A 232, 252 (1955).
- 12) D. Michell, F. D. Haig, Phil. Mag., 2, 15 (1957).
- 13) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, *idid.*, 1, 528 (1956).
- 14) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, M. H. Loretto, G. W. West, Acta. Met., 8, 797 (1960).
- 15) P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering, Proc. 2nd. Inter. Congr. Catalysis, Paris, 1245 (1960).
- 16) R. J. Kokes, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 83, 29 (1961).

第3章 サンドイッチ型テニ-銅触媒の活性と諸性質

サンドイッチ型テニ-ニッケル触媒を調製したのと同じ方法でサンドイッチ型テニ-銅触媒が得られ、この触媒バイソプロピルアルコールの脱水素反応に高い活性を持つことを明らかにした。

また、種々の条件で熱処理し、触媒の耐熱性と再生法を調べる過程でアルカリ展開して調製した触媒の活性中心よりも、アルカリ展開後酸化および還元の処理をした触媒の活性中心の方が熱に対して安定であることを見出した。

3.1 実験

3.1.1 触媒、調製

使用した銅板とアルミニウム板の厚さはともに 0.10 mm で、銅(純銅板 JIS, 1種)の純度は 99.9% 以上、アルミニウム(昭和アルミニウム K.K. 製)は 99.99% である。これらの薄板の表面をニッケルの場合と同様にして清浄にし、銅板をアルミニウム板でサンドイッチ状につけ、625°C に保った窒素雰囲気の石英管熱処理炉で約 1 分間加熱した後、ただちに鹹料用ロールで圧接し、両金属の接合境界に合金層を生成させた。接合境界全面に合金を生成させることは 1 回の加熱および圧接だけでは十分なので、この操作を 3 回繰り返した。このようにして作成した銅とアルミニウムからなるサンドイッチ板を 50°C に保った 20%苛性ソーダ

水溶液で展開し、次に十分に水洗してラン型銅触媒を調製した。生成した合金層の部分の厚さは 50~90 μ である。また、触媒の見かけ表面積は $6.1 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、流通法¹⁾による BET 表面積は $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ で、その表面は黒褐色である。

3. 1. 2 実験方法

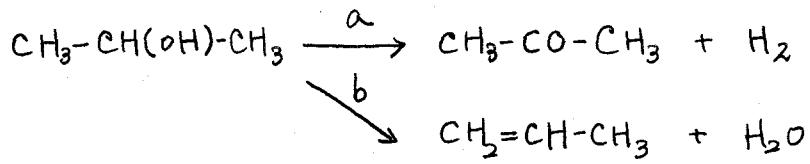
イソプロピルアルコールの気相脱水素反応はニッケル触媒の場合と同じ装置を用いて行なわれた。内径 15 mm の石英製反応管に触媒を銅の重量で 2.4 g 充填し、水素気流中で反応温度まで昇温した後、水素をイソプロピルアルコールの蒸気に切換え、供給速度 (LSV) 5.7 ml/hr.g.Cu²⁺導入して 30 分間脱水素反応を行なった。捕集した液体および気体生成物はガスクロマトグラフを用いてニッケルの場合と同じ条件で分析した。

触媒の水素中の焼純、空気酸化および水素還元の処理はいずれも上記の反応管内で行なった。また、触媒の電子顕微鏡観察、X 線分析および X 線回折はニッケルの場合と同じ方法で行なわれた。

3. 2 実験結果

3. 2. 1 触媒の脱水素活性

調製した銅触媒を用いてイソプロピルアルコールの脱水素を行なうと、次の反応式で示される脱水素反応 (a) と脱水反応 (b) が起こる。

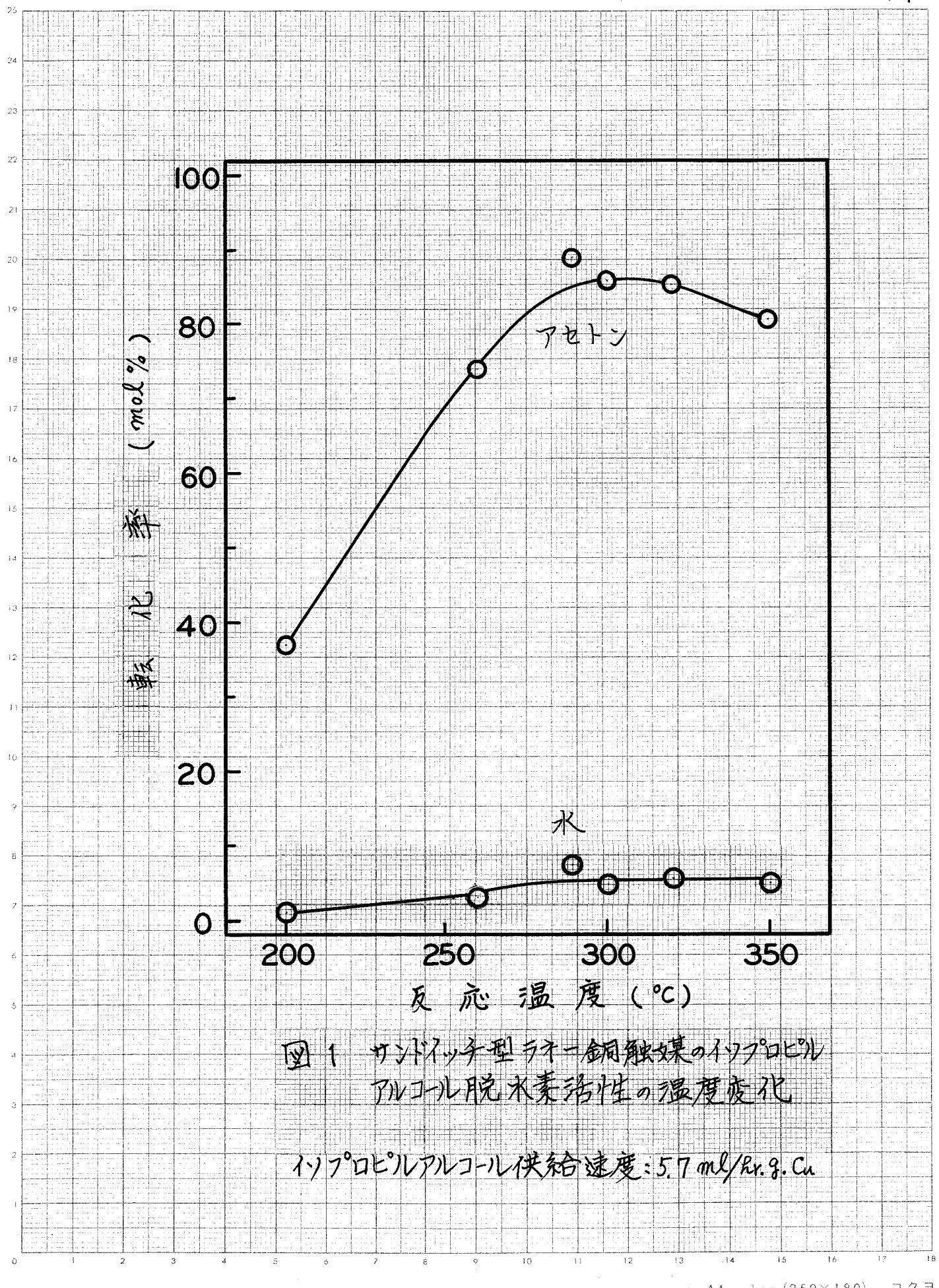


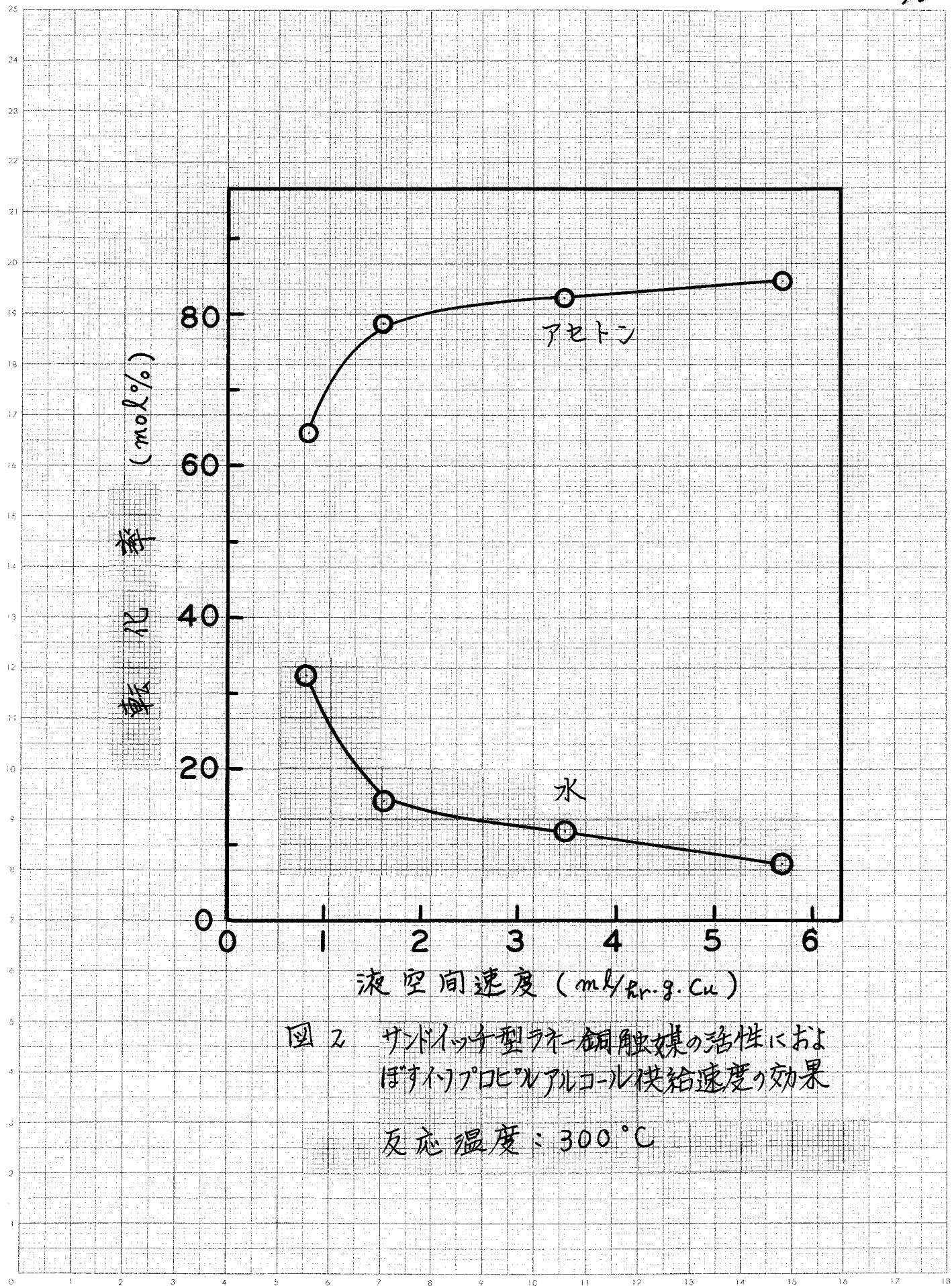
反応温度を200~350°Cの間で変えて、二の触媒の反応(a)および(b)に対する活性は図1のようにならに変化する。図において、脱水素反応(a)は290°C付近で89%に達する。このとき脱水反応(b)は7.5%である。また、この温度で反応を6時間連続して行なっても転化率は変化せず、触媒活性の低下は認められなかつた。一方、触媒活性を比較するために、より表面積が大きい、室温で圧延しただけの銅触媒と、同じく圧延した後300°Cで空気酸化および水素還元処理して調製した銅触媒を用いて、反応温度290°Cでの脱水素反応を行なつたところ、反応(a)はそれぞれ2.0%と21.4%であった。

図2にイソプロピルアルコール供給速度と触媒の活性変化の関係を示す。図において、供給速度が小さいと脱水反応(b)は起り易いことわかる。

3. 2. 2 触媒の耐熱性と触媒能の再生

銅触媒は300°C付近の温度でシンタリングによってその活性が低下する事が知られている。そこで、本触媒を水素中で焼鉄し、焼鉄温度による活性の変化から、この触媒の耐熱性を調べた。その結果を図3に示す。焼鉄は300~500°Cの範囲の一定温度で1時間行なつて、イソプロピルアルコールの脱水素





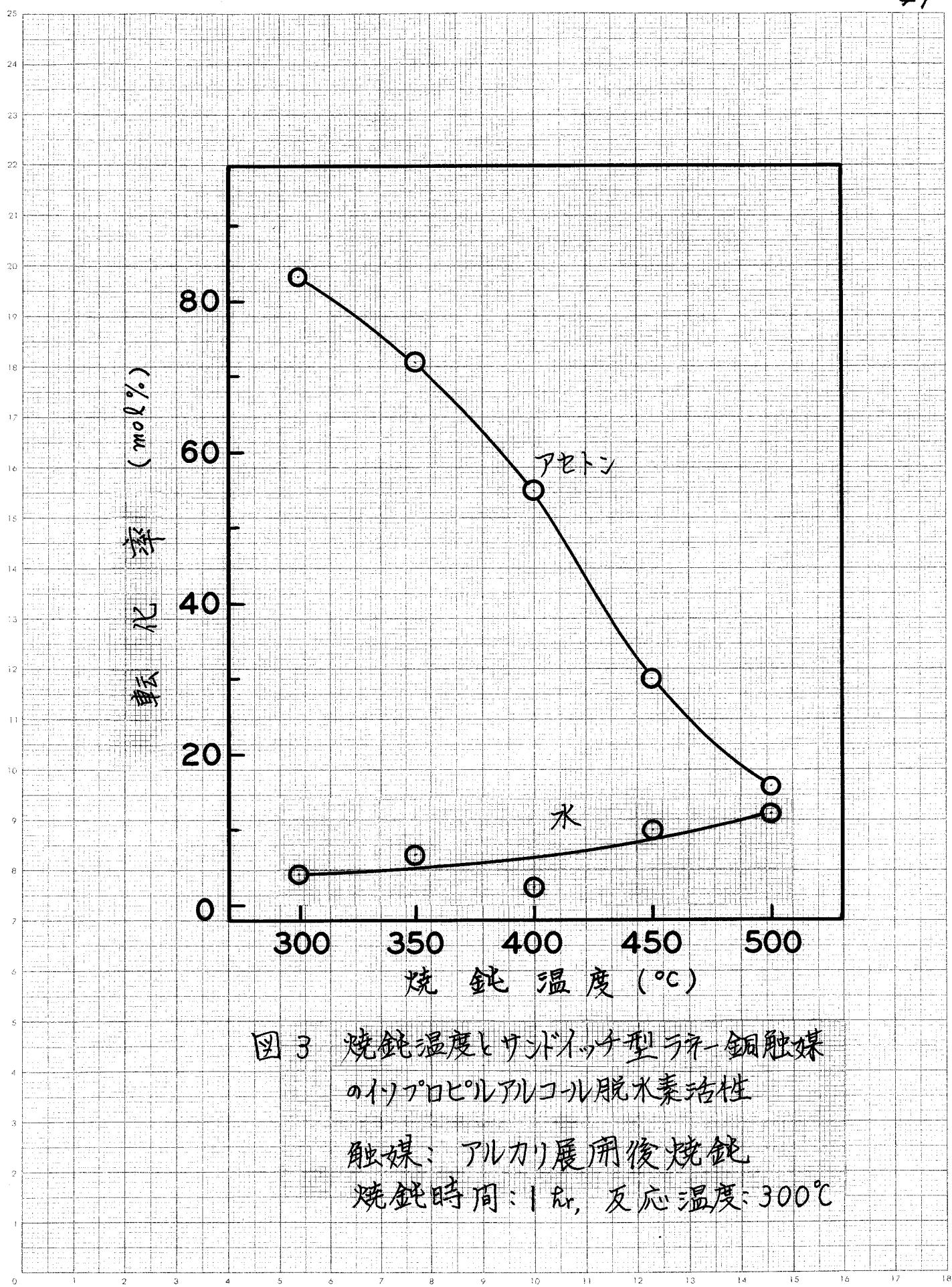


図3 烧鈍温度とサンドライ型ラテ一銅触媒のイソプロピルアルコール脱水素活性

触媒: アルカリ展用後焼鈍

焼鈍時間: 1 hr, 反応温度: 300°C

反応を 300°C で行った。その結果、焼鈍温度 300°C において脱水素活性(a)が²⁾ 85%であったが、 500°C では 16% に減少し、焼鈍温度が高くなると脱水素活性は急激に低下するのがわかった。なお、この触媒の脱水活性は温度の上昇とともに増加する傾向にある。

銅

既に、シリカを結合剤としたラネー型触媒において脱水素活性を失った触媒に酸化および還元の処理を施すと、その活性は初期の状態に回復し、再生触媒は熱に対して安定であることを見出した。²⁾ 本触媒に対して、この再生法を用いて脱水素活性が回復するかどうかを調べた。その結果、例えばアルカリ展開触媒を $450^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間焼鈍すると活性は 30% に減少するが、これを酸化 ($450^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$) - 還元 ($300^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$) 再生すると脱水素活性は 84% を示した。同じようにして表 1 に示す結果を得た。

表 1 から、酸化を $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、還元を $275 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なうかぎり、触媒の脱水素活性はアルカリ展開しただけの触媒の初期活性まで回復するばかりではなく、引続 $\times 450^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間この触媒を焼鈍してもその活性はアルカリ展開のみの触媒の活性にくらべて、数 % 低下するにすぎないことがわかる。このように本触媒の脱水素活性は再生されるばかりではなく、その耐熱性も向上するのが明らかになった。

表1 アルカリ展用のち酸化-還元処理したサンドイッチ型
テキ-銅触媒の活性

(反応温度 = 300°C, LSV: 5.7 ml/hr.g.Cu)

酸化条件	還元条件		転化率			
	温度 (°C)	時間 (hr)	温度 (°C)	時間 (hr)	アセトン (mol%)	水 (mol%)
300	1	275	1	1	85.0	5.0
400	"	"	"	"	87.4	10.7
500	"	"	"	"	85.5	8.5
500	3.5	"	"	"	88.4	7.4
300	1	400	"	"	82.8	4.0
350	0.5	450	"	"	82.1	9.8
300	1	{ 300 450 ^{a)} }	{ " } ^{a)}	{ " } ^{a)}	81.5	7.6

a) 還元後引続き焼鈍した条件

3. 2. 3 合金層と触媒の組成および構造

圧着された銅とアルミニウムのサンドイッチ状の板を合金層の部分で機械的に引き離し、表面にあらわれた部分およびアルカリ展用で調製した触媒に対してX線回折図を求めた。その結果を図4に示す。原料に用いた銅とアルミニウムの回折図には、それぞれの金属に固有の回折線しかあらわれなかつた。それに対して合金層部分の回折図には新しい回折線が認められ、たゞに合金の生成してゐるかわからず。しかし、銅側とアルミニウム側との回折図は異なつてあり、合金

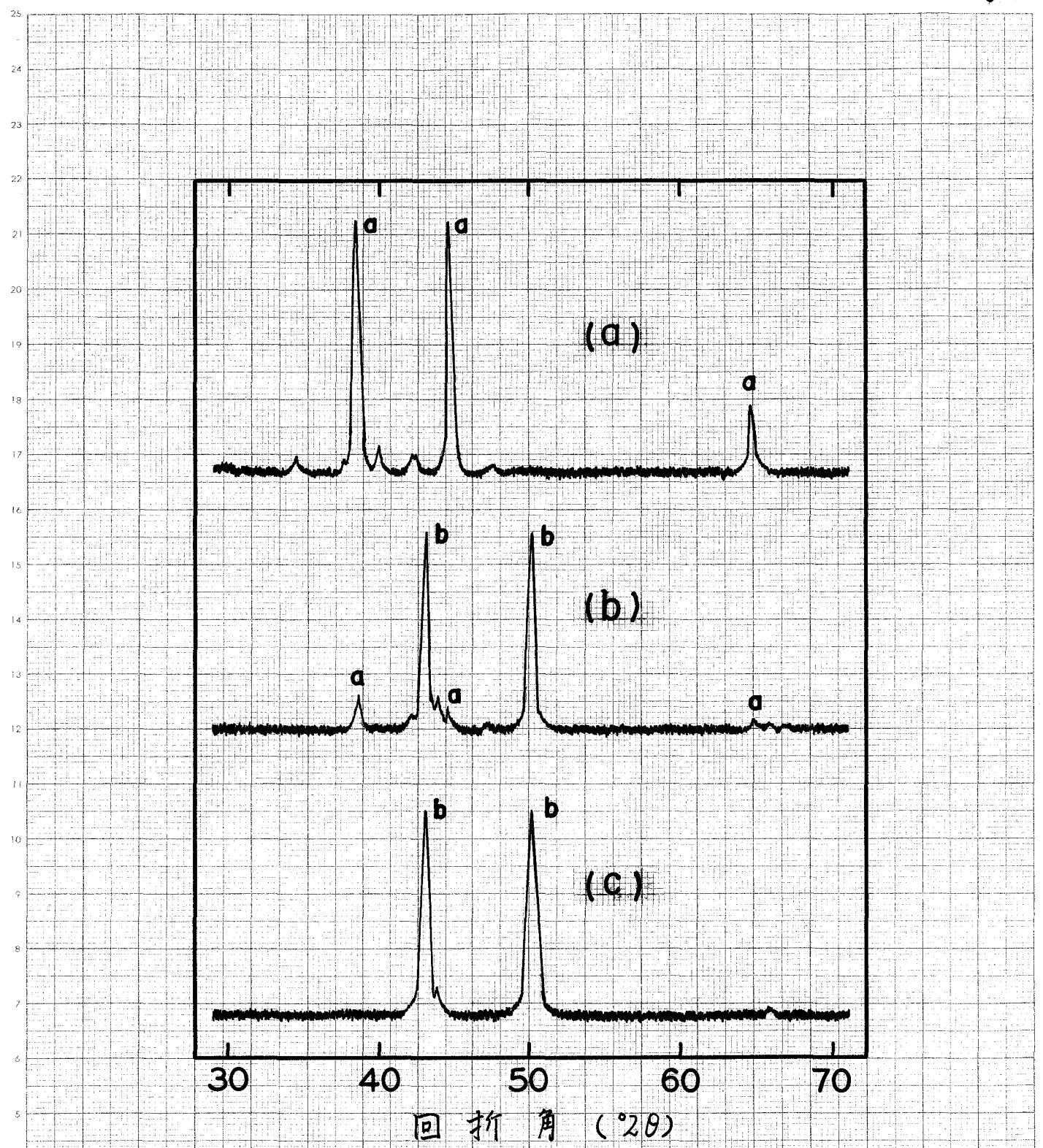


図4 ラニ-銅合金とナット型ラニ-銅
触媒のX線回折図

(a) : Al側回折, (b) : Cu側回折
(c) : アルカリ展用触媒
a : Al , b : Cu

の組成は均一ではない。

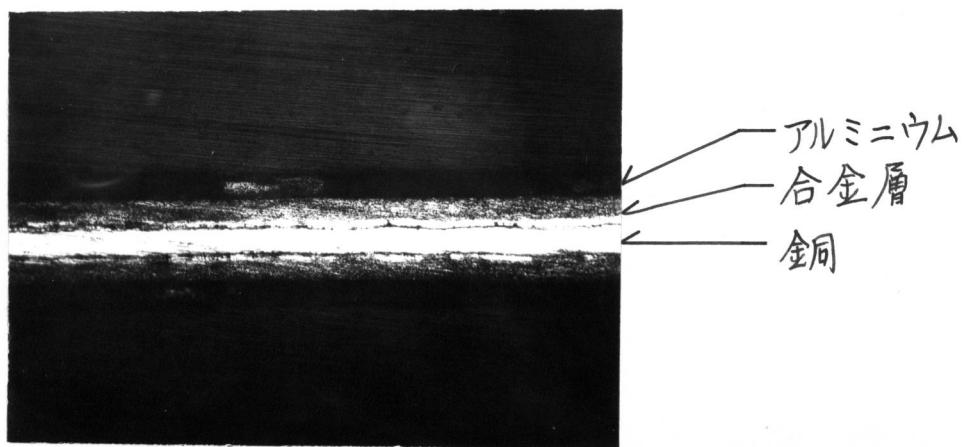
通常のラニ-銅合金は主に $CuAl_2$ の組成を持、金属間化合物から成る。
2.3 3) 図4においても、回折強度は弱いが $CuAl_2$ 属 $2\theta = 42^{\circ}12'$,
 $42^{\circ}44'$, $47^{\circ}28'$ よび $47^{\circ}54'$ の回折線が認められる。したがって金属間化
合物 $CuAl_2$ は少なくともアルミニウム側には生成していると考えられる。それ以外
に銅側の合金層部分に $2\theta = 44^{\circ}$ の回折線が認められ、これは Cu_9Al_4 の
最強回折線⁴⁾ に等しいと同定された。

アルカリ展開触媒の回折図は、銅による回折線以外に Cu_9Al_4 によ
る回折線が見出されるだけで、他の合金による回折はアルカリ展開の過程で
消失している。だが、通常のラニ-銅触媒にも Cu_9Al_4 が認められる場合がある。
3)

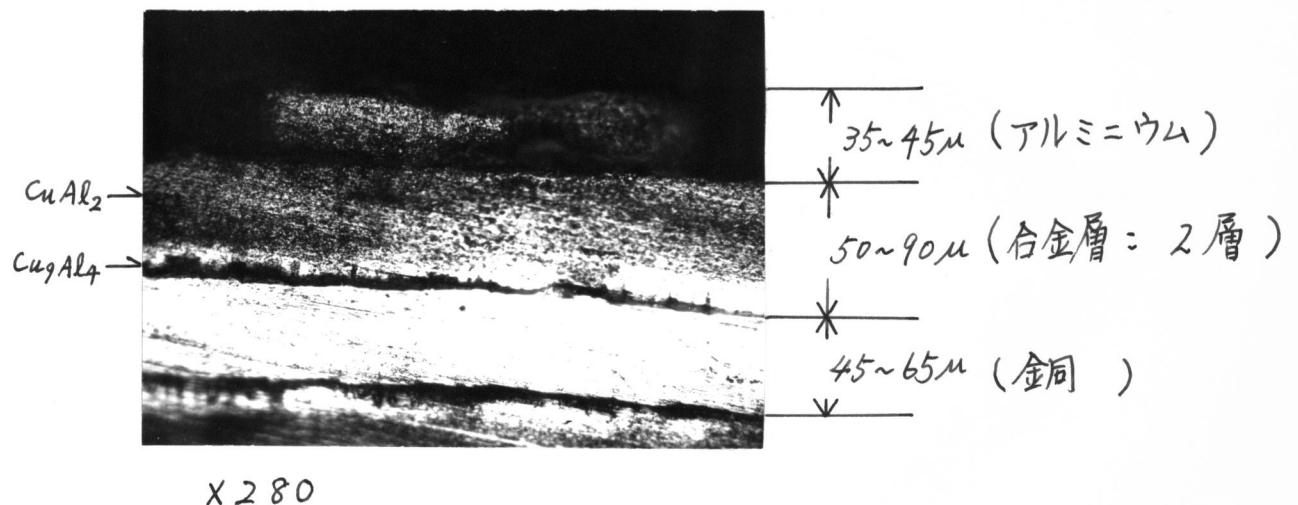
金属顕微鏡で観測すると合金層部分は 50~90 μ の厚さで、そ
層に沿って 3つのが観察され、これらは X線回折によて確認された $CuAl_2$ と
 Cu_9Al_4 がそれそれ多く部分に対応するものと思われる。この部分を写真
1 に示す。

3. 2. 4 触媒表面の組織

本触媒は、合金層からアルミニウムを溶出し、ラニ-銅粒子が基質の
銅板上に生成してできたもので、板状であるのでニッケルの場合と同じくその表



X 78



X 280

写真 1 銅-アルミニウム合金層



写真 2
50°C アルカリ展用触媒
の表面組織

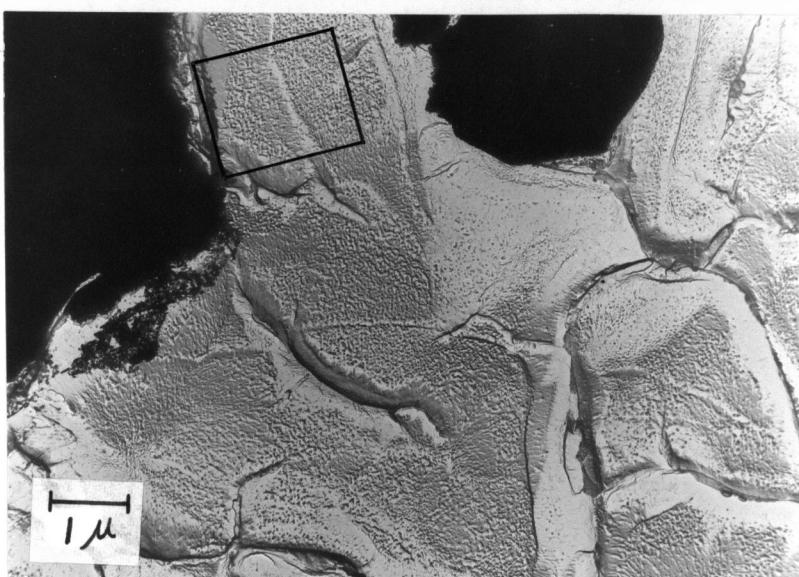


写真 3
アルカリ展用によって生
じたラテックス銅粒子(黒
い部分)とその表面組
織

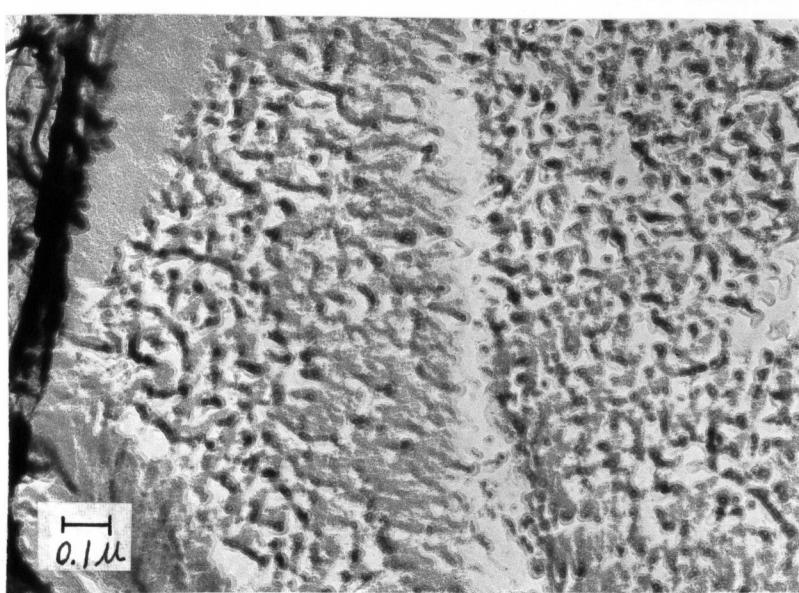


写真 4
写真 3を拡大

面の粒子の形態および組織を電子顕微鏡によって詳細に観察するのが容易である。触媒表面を観察した結果を写真3~4に示す。アルカリ展開によつて生成したラテー銅粒子はニッケルの場合に比べて観察試料のレプリカ膜に付着し易く、試料表面の40%程度を占める。これらの骨格粒子(写真3~4の黒い部分)は微小な单一粒子が集合してできたもので、その表面は凹凸の多い形態であり、大きさもで數々に達する。

3.3 考察

銅とアルミニウムの合金層の部分には $CuAl_2$ と Cu_9Al_4 の2種類の金属間化合物が生成して、 $CuAl_2$ はアルミニウム側に、 Cu_9Al_4 は基質の銅側に多く生じているがX線回折によつて判明した。

アルカリ展開すると $CuAl_2$ を構成するアルミニウムは溶出して、ラテー銅粒子が基質の銅板上に生ずるが、 Cu_9Al_4 は触媒に残留している。その結果として触媒部分に残留するアルミニウムの量は約11wt%になる。

本触媒を用いてイソプロピルアルコールの脱水素反応を $300^{\circ}C$ で行なうと、脱水素反応(a)と脱水反応(b)の割合は17:1となり、この触媒が高い脱水素活性を持ってゐるのがわかる。この活性は、酸化および還元の処理によって活性化した表面積の大きい板状銅触媒のそれより千倍以上大である。

このように脱水素活性が大きいのは、 $CuAl_2$ 中のアルミニウムが溶出する過程で微細なラニ-銅粒子が生じ、表面積が増大し、その結果として活性中心が多く生成したためであると考えられる。さらに、シリカを結合剤として固形状にした通常のラニ-銅触媒と本触媒との、シクロヘキサンールの脱水素反応における活性を比較して、本触媒が通常のラニ-銅触媒に劣らない活性を持つことをすでに明らかにした。⁵⁾

プロピレンと水を生ずる脱水反応 (b) が、銅板触媒においてはほとんど起こらないのに、本触媒では認められ同じ反応条件下約 8 % の水が生成した。この脱水活性は Cu_3Al_4 の形で触媒に残っているアルミニウムやその他の残留アルミニウムによるものと考えられる ⁶⁾ が、これについては第 4 章で考察する。

高温で触媒を焼鉄するとその脱水素活性は著しく低下する(図 3)が、銅触媒におけるこの現象はシンタリングによるものとしてよく知られている。一方、活性の低下した触媒を酸化と還元の処理によって再生すると、脱水素活性は例えば 30% から 84% に回復するのみならず、これらの処理の過程で生じた脱水素反応に有効な活性中心は熱に対して安定であるという興味ある結果が得られた。この問題については第 4 章において考察する。

以上、サンドイッチ型ラン-銅合金とこれをアルカリ展開して調製したラン-銅触媒の諸性質について調べ、また 脱水素活性とこれによぼす 熱処理 の効果を明らかにした。

1
次
章

参考文献

- 1) F. M. Nelsen, F. T. Eggertsen, Anal. Chem., 30, 1387 (1958).
- 2) 吉野富雄, 中西靖史, 工化, 72, 623 (1969).
- 3) 久保松照夫, 科学と工業, 32, 256 (1958).
- 4) A. J. Bradley, P. Jones, J. Inet. Metals, 51, 131 (1933).
- 5) 安村二郎, 吉野富雄, 工化, 69, 1868 (1966).
- 6) J. Szajder, Proc. 2nd. Inter. Congr. Catalysis, Paris, 2541 (1960).

第4章 サンドイッチ型ラバー-銅触媒の焼純による活性変化

銅とアルミニウムの二元合金から調製されたラバー-銅触媒の結晶構造と活性の関係を調べた研究はラニッケル触媒の場合に比べてさうに少ない。

1) 久保松 はアルカリ展開の過程ですでに銅の結晶化が進行し、残留アルミニウムはこの触媒の活性中心にラニッケル触媒の場合ほど寄与しないと述べている。

一方、Sznajder はこの触媒の優れた脱水素活性はラバー合金の組成に依存し、触媒に残留する酸化アルミニウムは脱水活性を持つと報告している。

第3章において、サンドイッチ型ラバー-銅触媒を熱処理すると300°C以上で急激にその脱水素活性を失なうが、アルカリ展開触媒にあらかじめ酸化と還元の処理を施せば活性は熱に対して安定になることを明らかにした。本章では、これらの熱処理触媒の結晶構造と活性中心の関係ばかりではなく、酸化と還元の処理によってこの触媒の耐熱性が向上する原因についても検討した。

実験は第3章と同じ方法で行なわれた。

4.1 実験結果

4.1.1 焼純による触媒活性の変化

アルカリ展開の2つの触媒とアルカリ展開後酸化と還元の処理を施した触媒を水素中300~500°Cの範囲の一一定温度で1時間焼純したところ、

これらの触媒のイソプロピルアルコールに対する脱水素と脱水活性は図1(a)に変化した。このとき脱水素反応を 300°C で行なったが、焼鈍温度が上昇するにつれて前者の触媒脱水活性は急激に低下するのに、後者のそれは熱に対して比較的安定²、例えば 450°C で焼鈍した場合でもなお前者の約3倍大きい。しかし、両触媒の脱水活性はほぼ同じで、焼鈍温度が 400°C を越えると共に増加して、³

シリカを結合剤として固形状にした通常のラニ-銅触媒についても同様の実験を行なったところ、図2に示すように サンドイッチ型ラニ-銅触媒の場合と同じ結果が得られた。⁴⁾

アルミニウムの残留在する本触媒の活性と比較するために、見かけ表面積の等しい、室温で圧延して調製した銅のナノ板状触媒と、これから 300°C で1時間酸化と還元の処理をそれぞれ施して活性化した銅板触媒について、イソプロピルアルコールの脱水素反応を 300°C で行なった。その結果、これらの触媒によると 脱水素反応(a)はそれぞれ 2.0% と 24.4% であつて、脱水反応(b)はほとんど認められなかつた。

4. 1. 2 触媒表面の組織と構造

アルカリ展開触媒とこれに酸化と還元の処理を施した触媒を $300\sim500$

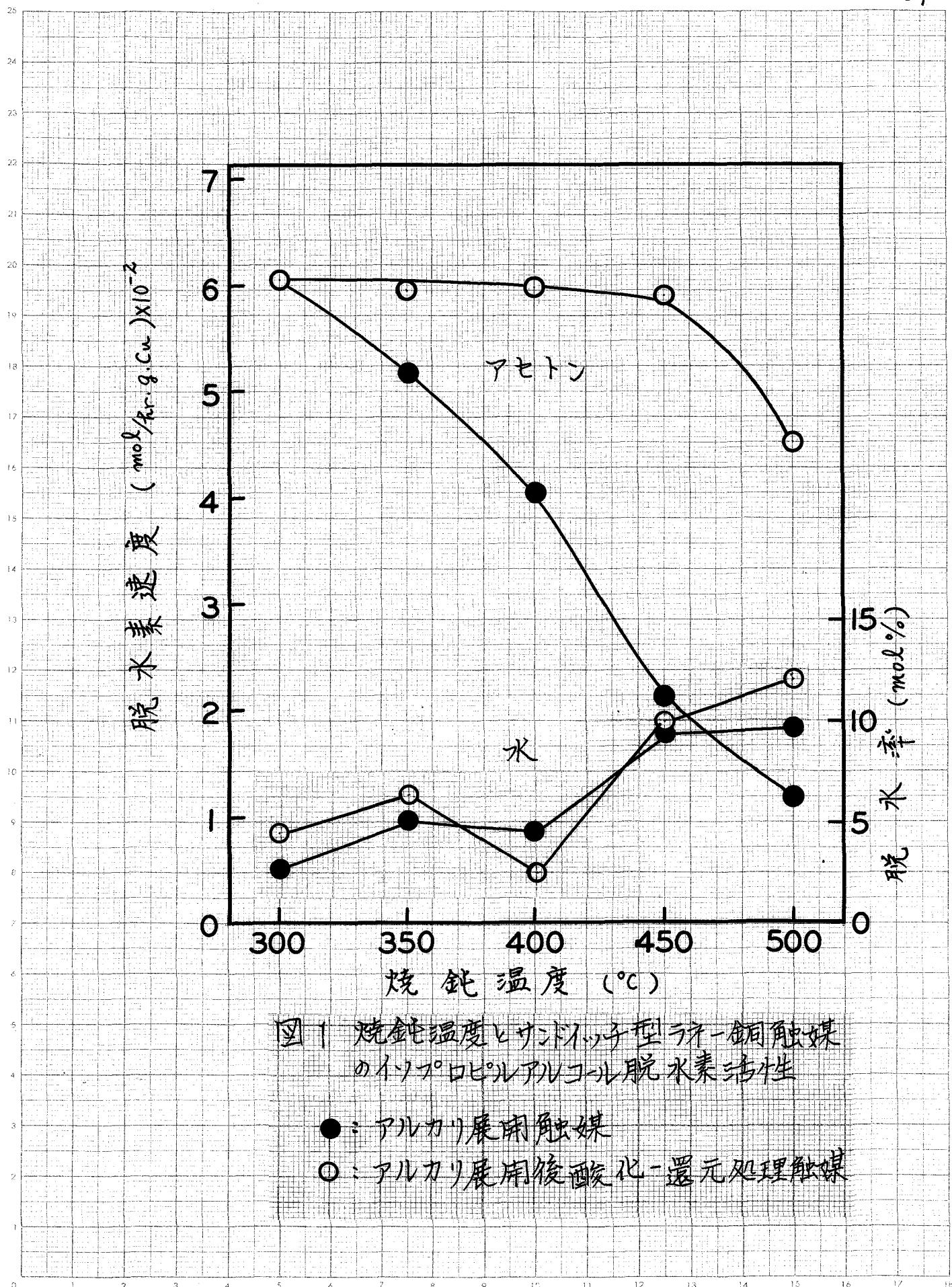
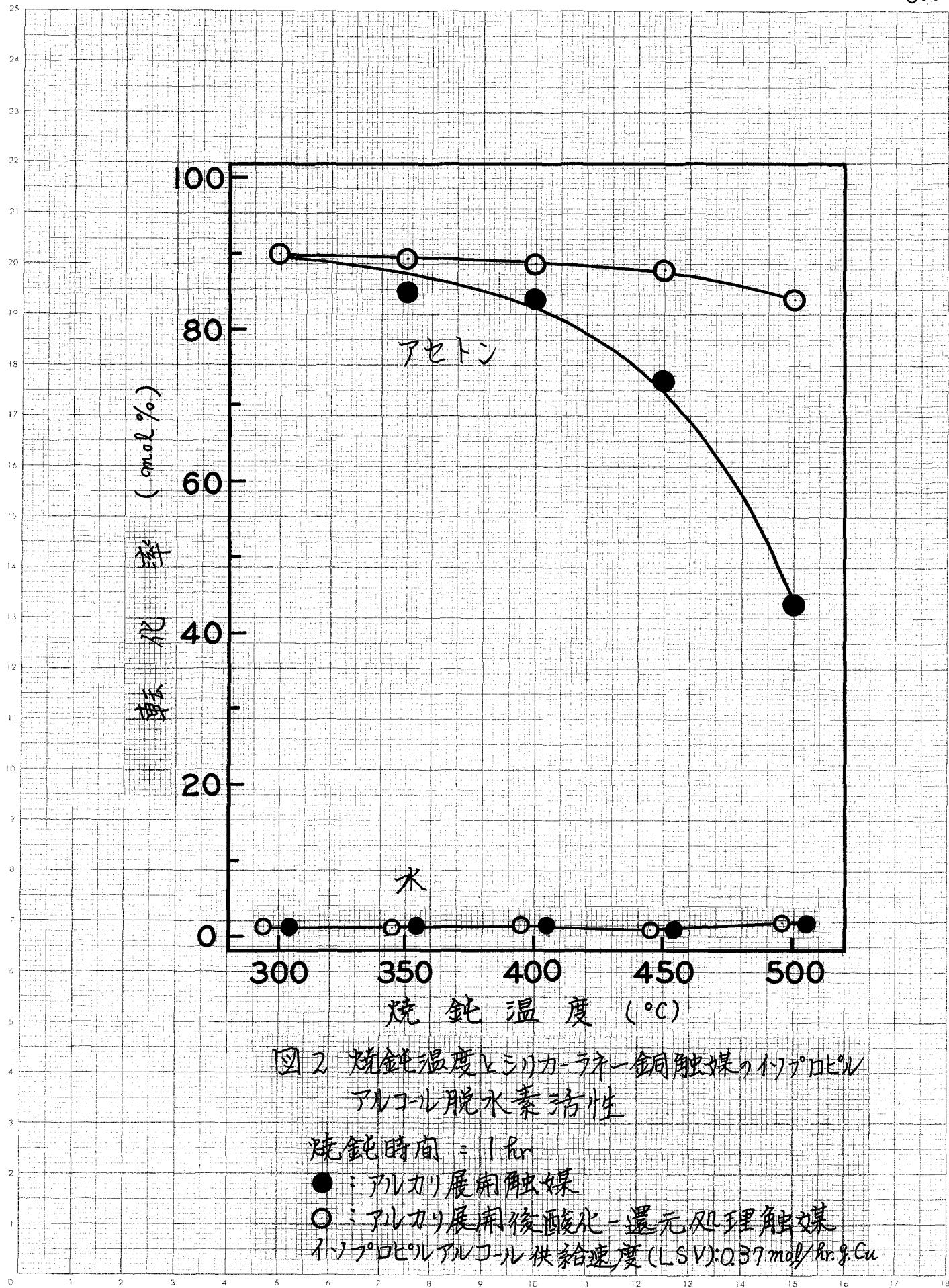


図1 烧鉱温度とサンドル子型ラバー鉱触媒のイソプロピルアルコール脱水素活性

●: アルカリ処理触媒
○: アルカリ処理後酸化-還元処理触媒



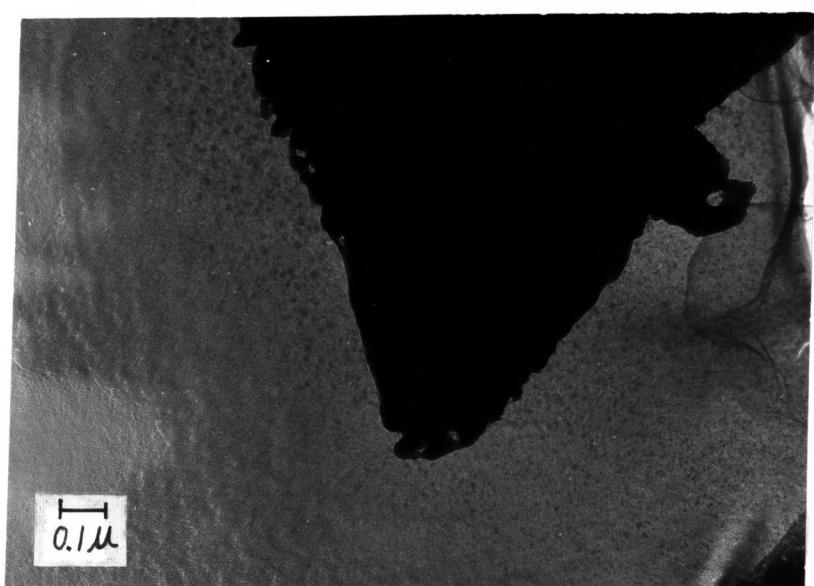
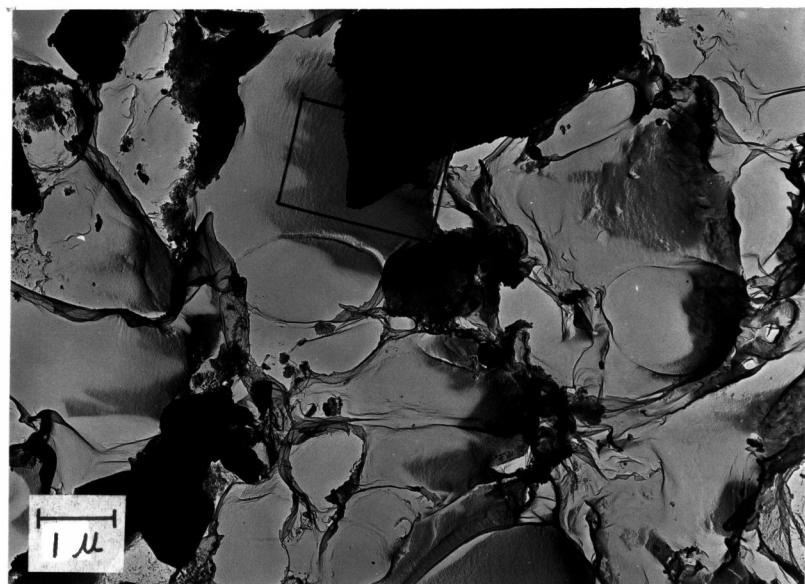
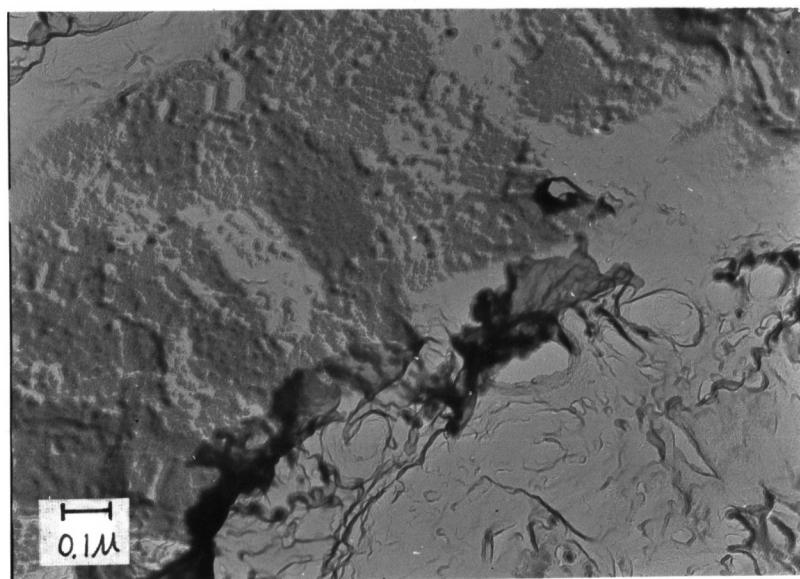
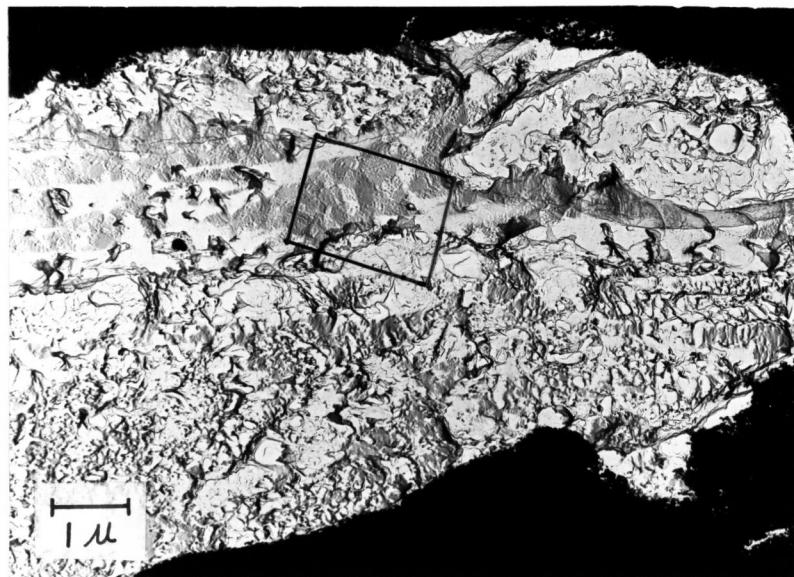


写真 1 $300^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 焼金

触媒表面の凹凸が減少



写真乙 酸化-還元処理後
300°C × 1hr 焼鈍
微細な粒子や亀裂が新に生成

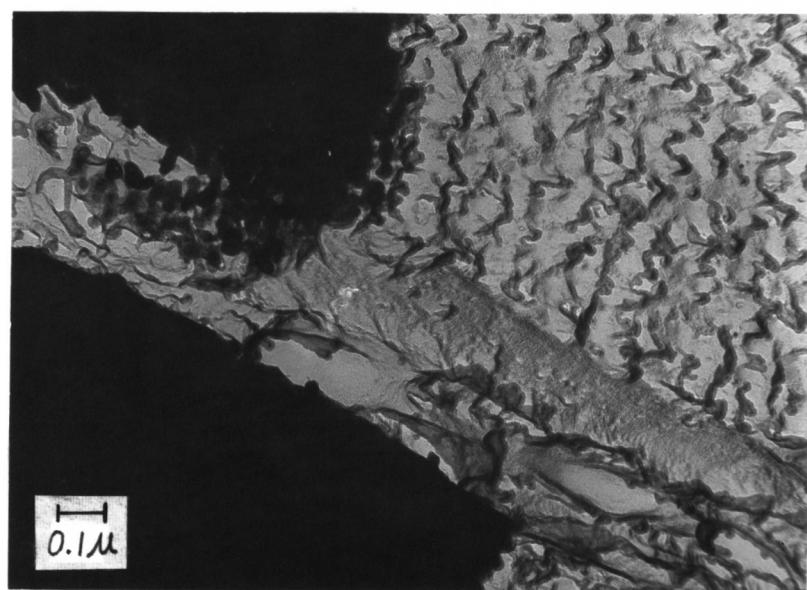
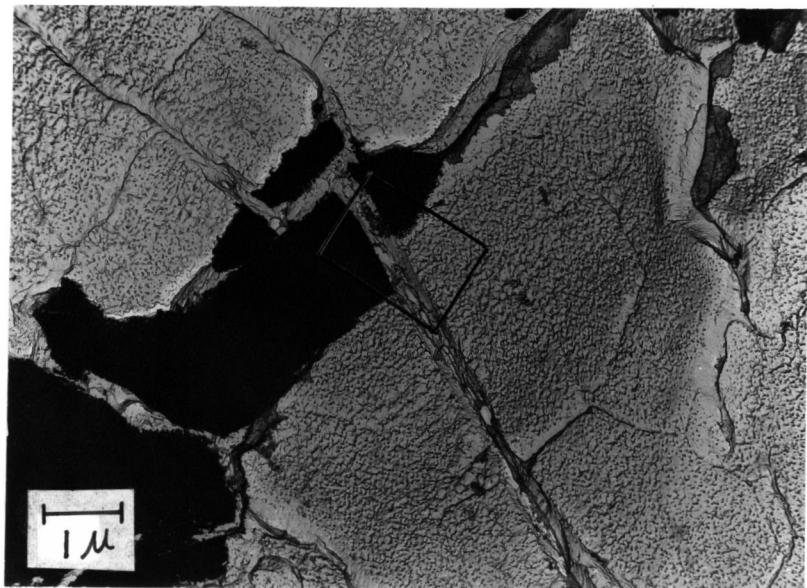


写真3 $500^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 焼鉈

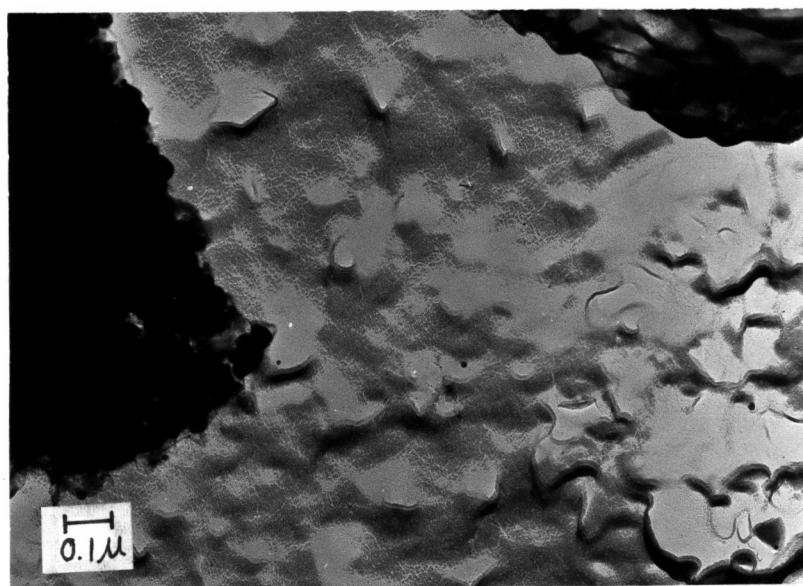
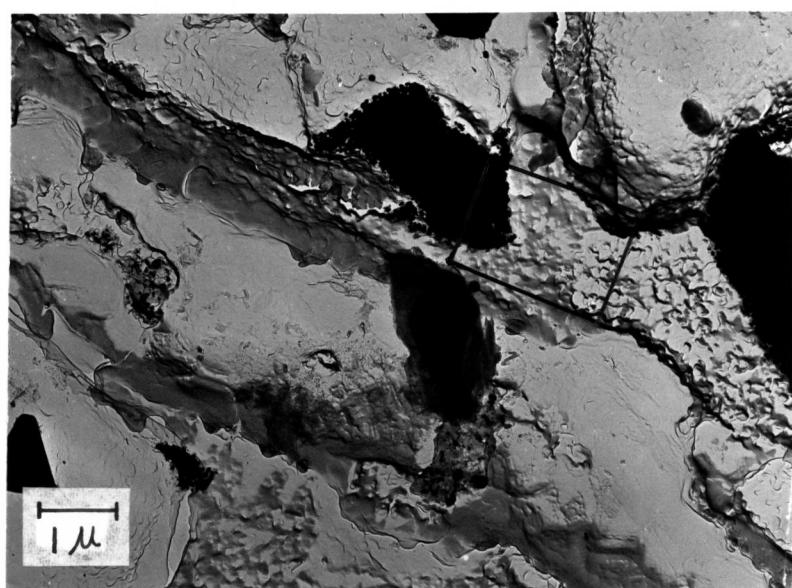


写真4 酸化-還元処理後
500°C × 1hr 焼純

°C の間で焼鉈をして、それらの表面の組織と構造を観察した結果を写真 1 ~ 4 に示す。300°C で焼鉈した両触媒(写真 1 と 2)を比較すると、酸化一還元処理を施した触媒の方が、その表面に微細な粒子や亀裂が新たに生じた結果、あるいはアルカリ展開時のラギー鋼粒子の表面(第3章写真 4)に近い組織になつてゐるのが観察される。さらに、500°C で焼鉈した触媒の場合でも酸化一還元処理による相違が認められる。写真 3 と 4 に示されたように、両触媒とともに焼鉈が進み、表面組織が変化しているが、アルカリ展開触媒の粒子は変形を除け扁くなつて、電子顕微鏡試料作成時に著しく変形して、その表面の凹凸がはげしくなつてゐる。写真 3 にこのことが認められる。

4. 1. 3 触媒の組成変化

本触媒を熱処理したときの組成の変化を X 線回折によって調べた結果を図 3(A) と (B) に示す。図 3(A) は アルカリ展開触媒を焼鉈した場合で、第 3 章でのべた触媒に残留している Cu_9Al_7 の回折線($2\theta = 44^\circ$)は 400°C 近くで消失し、代りに Cu_3Al に属する $2\theta = 42^\circ 51'$ の回折線が新たに生じ、さらに ⁵⁾ 銅の回折線の幅も金剛一アルミニウム固溶体の生成のために広くなつてゐる。図 3(B) は アルカリ展開後酸化と還元の処理をそれぞれ 300°C で行なった場合であるが、(A) と認められたのとまったく同じ結果が得られた。以上酸化と還元

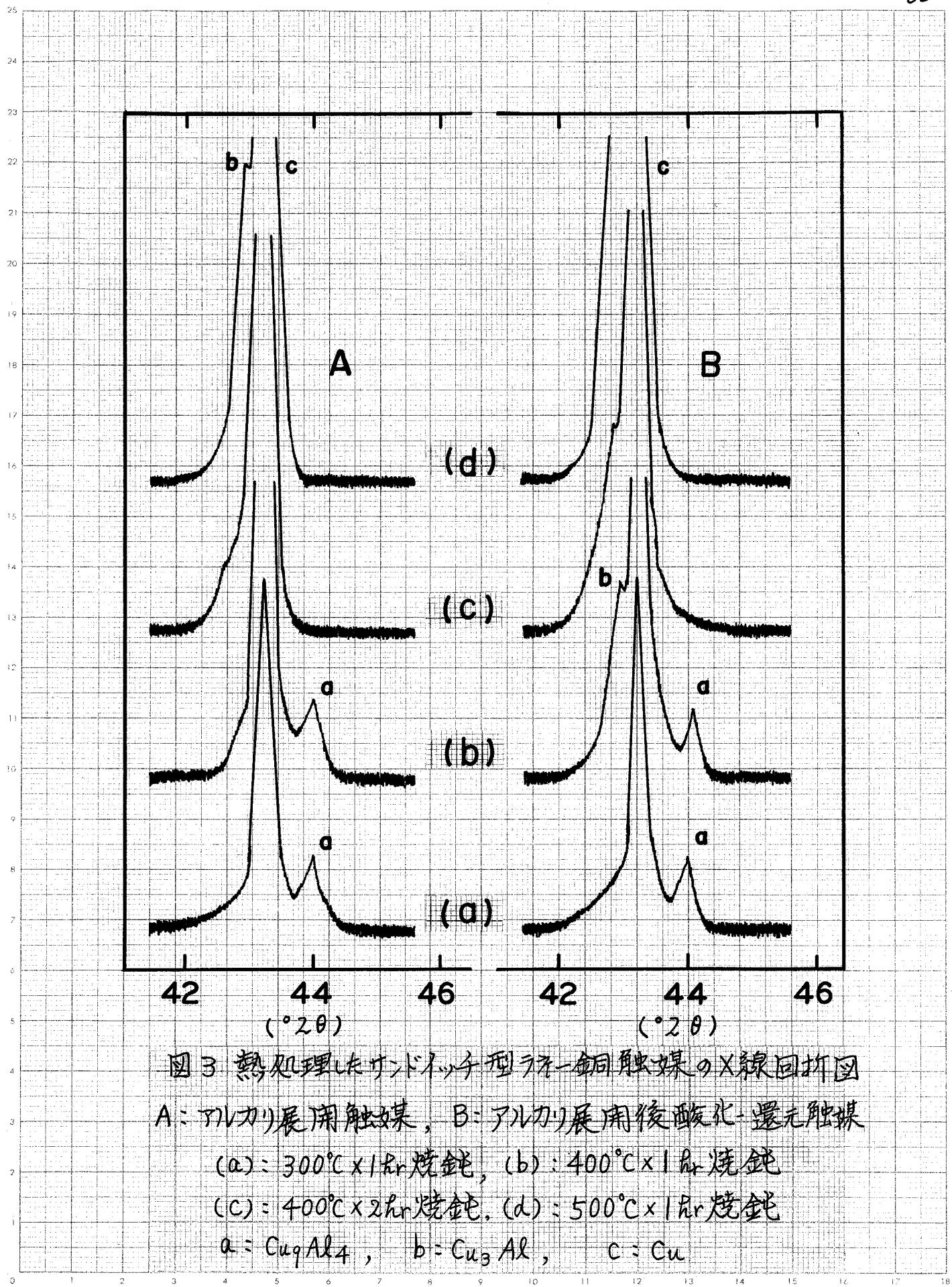


図3 热処理したサンドイッチ型ランナー銅触媒のX線回折図
A: アルカリ展用触媒, B: アルカリ展用後酸化-還元触媒

(a): $300^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 烧金, (b): $400^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 烧金

(c): $400^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 烧金, (d): $500^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 烧金

a: Cu_9Al_4 , b: Cu_3Al , c: Cu

の処理が 400°C 以下で行なわれた場合には、 Cu_9Al_4 はそのままの形で止まつて、
それが止めた。

4.2 考 察

アルカリ展開して調製したサンドwitch型ランナー銅触媒のソフロビルアルコール脱水素活性は 300°C 以上の焼鉄温度で急激に低下する(図1)。一方、一度活性を失った触媒あるいはアルカリ展開して活性化した触媒に酸化-還元の処理を施すと、初期の状態に脱水素活性を回復または保持するばかりでなく、それより耐熱性も向上する事がわかった(第3章表1 および本章図1)。例えば 500°C 焼鉄におけるアルカリ展開触媒と酸化-還元処理を施した触媒の脱水素速度比は 1.0 : 3.7 である。これに対し脱水活性の方はほとんど酸化-還元の処理の効果を受けず、 500°C における脱水率はそれぞれ 10 % と 14 % である。

これらの結果は、アルカリ展開の過程で生成した脱水素に有効な活性中心と還元の過程で生じたそれは、熱に対しては異なった挙動をとることを示している。ここでは、図2に示した通常のランナー銅触媒においても認められること、すなわち 6) 行なったリクロヘキサンールの脱水素反応 7) その他接触反応における酸化-還元処理が触媒能に本質的な変化を与えることから、この処理がランナー銅触媒の熱的性質に及ぼす影響をおよぼすものと推察される。

普通、金属銅は高温においてその結晶歪の回復と再結晶化の過程⁸⁾

で粒子の成長するよく知られている。それゆえに、銅触媒においても熱処理によってその表面構造、組織および表面積が変化し、触媒活性も低下すると考えられる。本触媒が300°C以上での温度でその脱水素活性を失なうのもこの結果によるものである。しかししながら、酸化と還元の処理によって触媒表面に発現した活性中心がアルカリ展開によつて発現したものより熱に対して安定であるという興味ある結果が得られたので、この点も含めてラニ一銅触媒の活性中心について検討する。

X線分析によると本触媒の表面には不均一にアルミニウムが残留してゐる。このアルミニウムは先のX線回折図に示された金属間化合物 Cu_9Al_4 や Cu_3Al のほかに一部分は酸化アルミニウムの形で残っていて、脱水活性をもたらしこうと推測される²⁾。まず、 Cu_9Al_4 は酸化-還元処理の有無に関係なく400°C以上の熱処理で容易に消失し、 Cu_3Al は純金剛とアルミニウムの固溶体に変化する(図3)。ところで、400°C以上の熱処理によって Cu_9Al_4 が消失し、脱水素活性も30%以下低下した触媒を酸化と還元の処理によって再生するとその活性は84%に回復し、その上熱に対しても安定になった。この事実は Cu_9Al_4 が直接脱水素活性の安定化に寄

与するものでないことを示している。

酸化アルミニウムは脱水反応に寄与していると考えられる。すなはち先に述べた板状の銅触媒およびこれに酸化一還元処理を施した触媒では脱水反応がほとんじて起らなかった、また ラニ型銅触媒には酸化一還元再生処理によっても変化を受けない脱水活性中心が存在し⁹⁾、これは酸化アルミニウムに基づくと報告されている¹⁰⁾ことから、酸化アルミニウムが触媒表面に存在してこれが脱水活性をもたらしていると考えられる。しかし、酸化アルミニウムが脱水素活性に影響をおぼすかどうかは不明である。なお、 Cu_9Al_4 が脱水活性を持たないことは、400°C以上の焼純でこの化合物が消失するのに活性の方はむしろ増加するから明らかである。

脱水活性と関連して、ラニ型触媒には酸化アルミニウムに結合した木や触媒表面に吸着した水¹⁰⁾、さらに酸化銅の還元によって生成する水の影響が考えられるので、これらについて検討したが、いずれの場合も300°C以下の温度で触媒表面から脱離し、300°Cの反応温度においてほとんじて検出されなかつた。

以上の結果から、 Cu_9Al_4 は 1-プロピルアルコールの脱水素反応における脱水素活性中心に直接作用をおぼさなければなりぬ、この活性の熱に対する

安定性および脱水活性にも関与しないことは明らかである。

アルカリ展用触媒とこれに酸化と還元の処理を施した触媒を300°Cで焼鈍して、それらの表面構造を電子顕微鏡で観察すると、後者の表面にはアルカリ展用触媒に認められない微小な粒子と亀裂が生成している(写真2)ことから、これらが後者の触媒の脱水素活性の安定化に寄与しているかも知れない。両触媒の表面積については、上に述べた表面組織と300°Cで1時間焼鈍したシリカーラネー銅触媒で得られた、アルカリ展用触媒($54.2 \text{ m}^2/\text{g}$)⁴⁾とアルカリ展用後酸化-還元処理触媒($59.3 \text{ m}^2/\text{g}$)の例から、酸化-還元処理触媒の方が大きめと考えられる。表面積についてはこれと同じことが太田ら¹¹⁾によつて報告されている。それゆえに、この表面積の増大(約10%)が触媒を高温で焼鈍しても高い脱水素活性¹²⁾を示すことに關係があるかも知れない。しかし、高温で焼鈍した酸化-還元処理触媒の1,1,1-トリヒドロアルコール脱水素速度は、500°Cの場合、アルカリ展用触媒の $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{hr.g.Cu}$ に対する $4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{hr.g.Cu}$ ²⁾、その比は1.0:3.7となり、表面積の増加率より大きいものと思われる。

以上 化合物として触媒に残留するアルミニウム、触媒の表面積および表面構造と脱水素活性中心の關係を考察したが、これらが酸化-還元処理

触媒の脱水素活性の安定化に関することを証明することはできなかった。

又て、ラニ一型銅触媒の脱水素活性には 300°C 附近で消失する活性中心と 450°C 以上になって消失する活性中心の 2 種類が関与していると考えられる結果が得られた。

(2) 銅触媒の活性中心について、菟原ら¹²⁾ は触媒表面に現出される軸位がこの触媒の活性中心であるとのべ、他方 Eley ら¹³⁾ は銅の特定の結晶面が活性中心となつていると報告している。これに付し、ラニ一型銅触媒の場合、前処理の仕方によっては、熱に対する安定性の点で異なった 2 種類の脱水素活性中心が考えられるという結果が得られた。この点を明らかにするためには、

ラニニツケルの場合と異なった挙動をとる、ラニ一型銅触媒に特有な種々の形で残留しているアルミニウムやその他の残留物質が、触媒の加熱時にした変化の状態をさらに詳細に調べる必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 久保松照夫, 科学と工業, 32, 261(1958).
- 2) J. Sznajder, Proc. 2nd. Inter. Congr. Catalysis, Paris, 2541(1960).
- 3) 吉野富雄, 工化, 72, 621(1969).
- 4) T. Yoshino, J. Catalysis, 投稿中.
- 5) A. J. Bradley, P. Jones, J. Inst. Metals, 51, 131(1933).
- 6) 安村二郎, 吉野富雄, 工化, 69, 1868(1966).
- 7) 吉野富雄, 中西靖史, 工化, 72, 623(1969).

- 8) 粉末冶金技術協会編“粉末冶金技術講座.1 粉末冶金總説・焼結機構”。
日刊工業新聞社(1964)P. 94.
- 9) 太田暢人, 佐藤真佐樹, 今村壽一, 工化, 56, 330(1953).
- 10) P. Mars, J.J.F. Scholten, P. Zwieterting, Proc. 2nd. Inter. Congr. Catalysis, Paris, 1245(1960).
- 11) 太田暢人, 佐藤真佐樹, 今村壽一, 工化, 56, 424(1953).
- 12) I. Ubara, S. Yanagimoto, K. Tani, G. Adachi, S. Teratani, J. Phys. Chem., 66, 2691(1962).
- 13) D.D. Eley, D.M. MacMahon, J. Catalysis, 14, 193(1969).

結 言

通常のラテー触媒と同じ触媒構造と触媒能を持つサンドイッチ型ラテーニッケルとラテー銅触媒が調製できることを明らかにした。これらの触媒を用ひることによつて、ラテー触媒が微粉末であるがためにその物理化学的性能を測定する際に欠点なる性質 — すでに諸言で述べた(1)～(4)の性質 — を改善することができる。すなはち、(1) アルミニウムの溶出が通常のラテー触媒ほど急激でない、アルカリ展用条件を一定に保ちやすく、そのため再現性のある結果が得られる、(2) 物理化学的性質の測定のために高温で熱処理を行なつても触媒粒子の凝集が起り難い上に、反応系や測定系内での熟処理が可能である、(3) 触媒粒子の表面組織と構造の観察が容易である、(4) 固定触媒式流通系での使用が可能である等の特徴をこれらの触媒は持つている。

また、これらのサンドイッチ型ラテー触媒の特徴を利用して、これらの活性中心の性質についても調べ、次の結果を得た。

ラテーニッケル触媒の活性中心については、ニッケル触媒の活性は格子欠陥に依存するとした格子欠陥説と一致する結果を得た。しかし、ラテーニッケル触媒に残留在するアルミニウムなどが活性中心に影響をおぼしていることが

考えられ、さらに詳細にこの点を検討し、明らかにしなければならないとの結論を得た。

チタニウム触媒については、アルカリ展用後酸化と還元の処理を施した触媒の活性中心が熱に対して安定であるのが見出され、熱に対する性質の違いから2種類の活性中心を推察できる結果が得られた。この場合にも触媒に残留するアルミニウムなどの効果が考えられ、ニッケルと同じくこの点についてさらに検討しなければならないとの結論を得た。

謝　　辞

本研究を行なうにあたり、懇切な御指導を戴いた徳島大学工学部安村二郎教授、終始御鞭撻下された徳島大学医学部河村文夫教授並びに本研究をまとめにあたり有益な御助言を賜わった大阪大学理学部音在清輝教授、廣田金岡藏名誉教授に深甚の謝意を表します。また、X線回折と金属顕微鏡による測定に御支援を下された徳島大学工学部多田修教授、電子顕微鏡観察とX線分析を行なうにあたり御助力を戴いた日立製作所並びに表面積測定を御援助下された日揮化学株式会社の方々に心から御礼申し上げます。