



|              |                                                                                 |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 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          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/193">https://hdl.handle.net/11094/193</a> |
| rights       |                                                                                 |
| Note         |                                                                                 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# サンドイッチ型ラネー触媒の研究

吉 野 富 雄

## 概 要

サンドイッチ型ラネーニッケルと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鈍法によって調べた。

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う特徴を持っている。

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いて、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。この触媒を焼鈍すると、アセトンの水素化では最初  $120 \sim 200^\circ\text{C}$  の間で活性は低下し、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$  の間ではほぼ一定で、 $400^\circ\text{C}$  を越えると焼鈍温度の上昇につれて活性は減りした。一方、ベンゼンの水素化では  $150 \sim 400^\circ\text{C}$  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ニー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いて、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-アルミニウムの合金層には  $\text{CuAl}_2$  と  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  が生成していて、 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  はアルカリ展開後も触媒に残留している。サンドイッチ型ラニー銅触媒の n-プロピルアルコールに対する脱水素活性は  $300^\circ\text{C}$  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  $450^\circ\text{C}$  でも活性の低下は起こらないことが見いだされた。その原因としてラニ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、この点はラニーニッケルの場合と同じ今後の問題である。



# 目 次

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 緒 言                            | 1  |
| 第1章 サンドイッチ型ラネーニッケル触媒の活性とその諸性質  | 6  |
| 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ーニッケル触媒の焼鈍による活性変化 | 25 |
| 2. 1 実 験                       | 25 |
| 2. 1. 1 実験方法                   | 25 |
| 2. 2 実験結果                      | 26 |
| 2. 2. 1 焼鈍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     | 44 |
| 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鈍による活性変化 | 59 |
| 4. 1    | 実 験 結 果                 | 59 |
| 4. 1. 1 | 焼鈍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とし、粉砕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ーネー型触媒が1925年に見出されて以来、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い<sup>2,3,4)</sup>。またラーネー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なくない。さらにラーネー型触媒の活性中心を触媒となる金属の結晶構造との関係から調べる研究もある<sup>5-8)</sup>。最近、有機化合物で触媒表面を被毒したラーネーニッケル触媒が不斉還元反応に有効な不斉活性中心を発現し、これによって酵素の活性中心ならぬに酵素反応の本質を採るモデル実験もおこなえることが明らかにされ、この触媒の応用面が広がられたと同時に新しい視点からラーネー型触媒と不斉還元触媒の活性中心が研究されている<sup>9,10)</sup>。現在、このように種々の面からラーネー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のどの部分にど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どの部分に活性中心が生ずるかを検討した。

通常のラニ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る、この触媒の物理化学的性質の測定に困難がともなう。すなわち、(1) ラニ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合金を少量ずつアルカリ液に加えて展開する。このとき展開条件の少しの違いによって触媒構造に差違が生じ、触媒に残留するアルミニウムの量が異なってくる。そのため触媒活性に差違ができて、再現性のよい結果を得にくい、(2) 高温で熱処理すると、焼鈍によっ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ニー型触媒を調製する努力が今までにもなされている。

ラニ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つに上にのべたような点がある。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<sup>板状の</sup>サンドイッチ型ラニー触媒を調製し、この触媒を用いてラニ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ニー触媒の特質を記す。すなわち、(1) アルミニウムの溶出が通常のラニー触媒ほど急激でないで、アルカリ展開条件を一

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っ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) 固定触媒式流通系で<sup>の</sup>使用<sup>が</sup>可能である。

固形状のラネー型触媒は Bag<sup>15)</sup>らによって土塊状のま<sup>4)</sup>で「ラネーニッケル」が使用されたのが最初で、その後いくつかのこころみ<sup>4)</sup>がなされている。著者は先にラネー型合金粉末をアルミナゲル、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<sup>16~19)</sup>。しかし、これらの触媒は結合剤の影響を無視できず、そのためにラネー型触媒の活性中心の性質を調べるの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。<sup>20~22)</sup>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、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に調製したもので、板状の基質となっている金属表面にラネー型触媒が強く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, アルカリ展開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ネーニッケルが強固に結合した板状のラネー型ニッケル触媒であることを明らかにした。

第2章ではサンドイッチ型ラネーニッケル触媒の板状であるという特徴を生かして, この触媒を反応管に固定し熱処理し, 気相流通法によっ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っ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<sup>説</sup>とした格子欠陥と一致するという興味ある結果を得た。

第3章と4章では, サンドイッチ型ラネー銅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, 本触媒の活性中心はシンタリングによって消失するが, アルカリ展開後酸化と還元処理によって新しく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. Bogoslawski, 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, "ラネ-触媒", 共立出版, (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. Hintermann, *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. Freil, W.J.M. Pieters, R.B. Anderson, *J. Catalysis*, 14, 247 (1969).
- 15) A.A. Bag, T.P. Egupov, D.F. Volokitin, *Maslobains-Zhironoe Delo*, 10, 10 (1934).
- 16) 安村二郎, 吉野富雄, *工化*, 69, 601 (1966).
- 17) 安村二郎, 吉野富雄, *工化*, 69, 1868 (1966).
- 18) 吉野富雄, 中西靖史, *工化*, 22, 623 (1969).
- 19) 吉野富雄, 安村二郎, *工化*, 70, 141 (1967).
- 20) J. Yasumura, T. Yoshino, T. Abe, *Ind. Eng. Chem.*, 1, 252 (1968).
- 21) 吉野富雄, *日化*, 89, 558 (1968).
- 22) 吉野富雄, *工化*, 22, 621 (1969).

## 第1章 サンドイッチ型ラネー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 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ および $\text{Ni}_3\text{Al}$ の金属間化合物から成っていて、これをアルカリ水溶液で展開するとアルミニウムの大部分が溶出して、ラネー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ネー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ネー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 $0.05\text{ mm}$ 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 $0.10\text{ mm}$ 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浄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く場合について検討して、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、トリク



イン、アセトンで洗淨して清淨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作り、 $630^{\circ}\text{C}$ に保った窒素雰囲気、石英製熱処理炉で約1分間加熱した後、ただちに齒科用ロルで圧接して、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 $55 \sim 65 \mu$ である。このサンドイッチ板を $50^{\circ}\text{C}$ 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)し、次に十分に水洗してラニ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 $5.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ 、流通法<sup>1)</sup>で測定したBET表面積は $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 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って調製した触媒の活性を調べた。内径 $15 \text{ mm}$ の石英製反応管に幅 $3 \text{ mm}$ 、長さ $25 \text{ mm}$ に切った触媒 $1.8 \text{ g}$ を挿入したのち、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、室温で行なった。

### 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パ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、Cu-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テレン被膜で表面を被覆<sup>2)</sup>して分析に供した。

## 1.2 実験結果

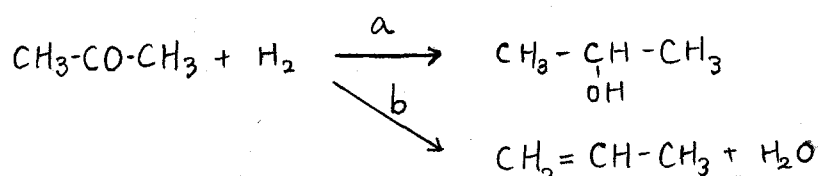
### 1.2.1 触媒の活性

#### 1) アセトンの水素化活性

アルカ展用によって活性化し

に触媒を用いてアセトンの水素化を行なうと、次の反応式で示される水素化反

反応 (a) と水素化分解反応 (b) が起こる。



反応温度を 80 ~ 200℃ 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 例え ば 120℃ 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 であることから、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) は温度が高くなると増大し 200℃ では 15% に達する。ニッケルサンドイッチ型ラネーニッケル触媒の水素化活性は 100℃ の反応温度で 10 時間 反応を継続して行っても低下しなかった。

図 2 には 銅合金およびアルミナを結合剤として 通常<sup>3,4)</sup>のラネーニッケル合金を固形状にしてから調製した円柱状ラネーニッケル触媒<sup>3,4)</sup>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℃ の間でほぼ等しい。また、サンドイッチ型ラネーニッケル触媒の表面には若干の脱落した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も図 2 に示したが、この場合には 80 ~ 160℃ の間で数% 活性が低下するが認められた。

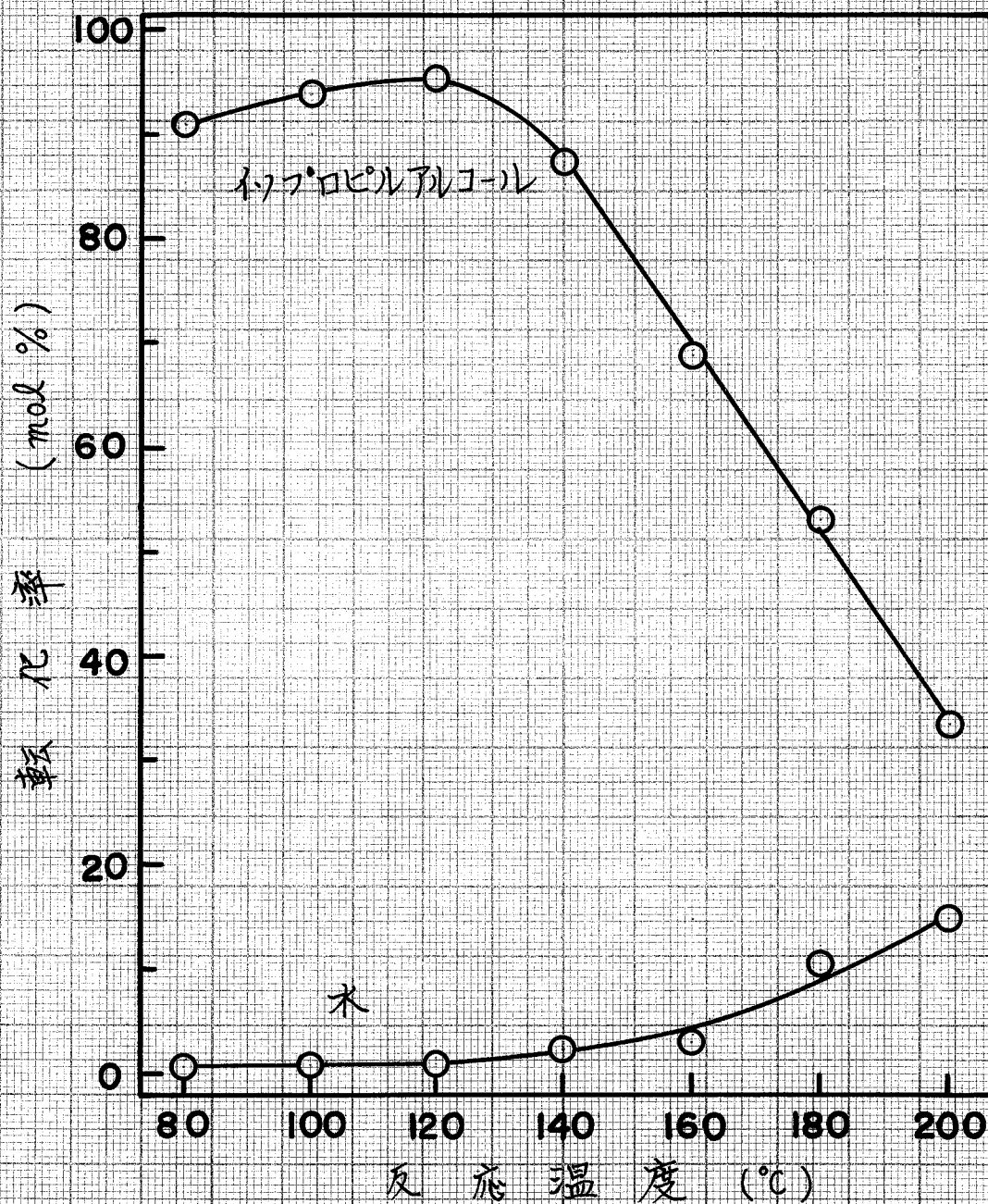


図1 サンドイッチ型ラネーニッケル触媒の  
アセトン水素化活性の温度変化

アセトン供給速度(LSV):  $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/hr.g.Ni}$

アセトンと水素のモル比 = 1 : 3

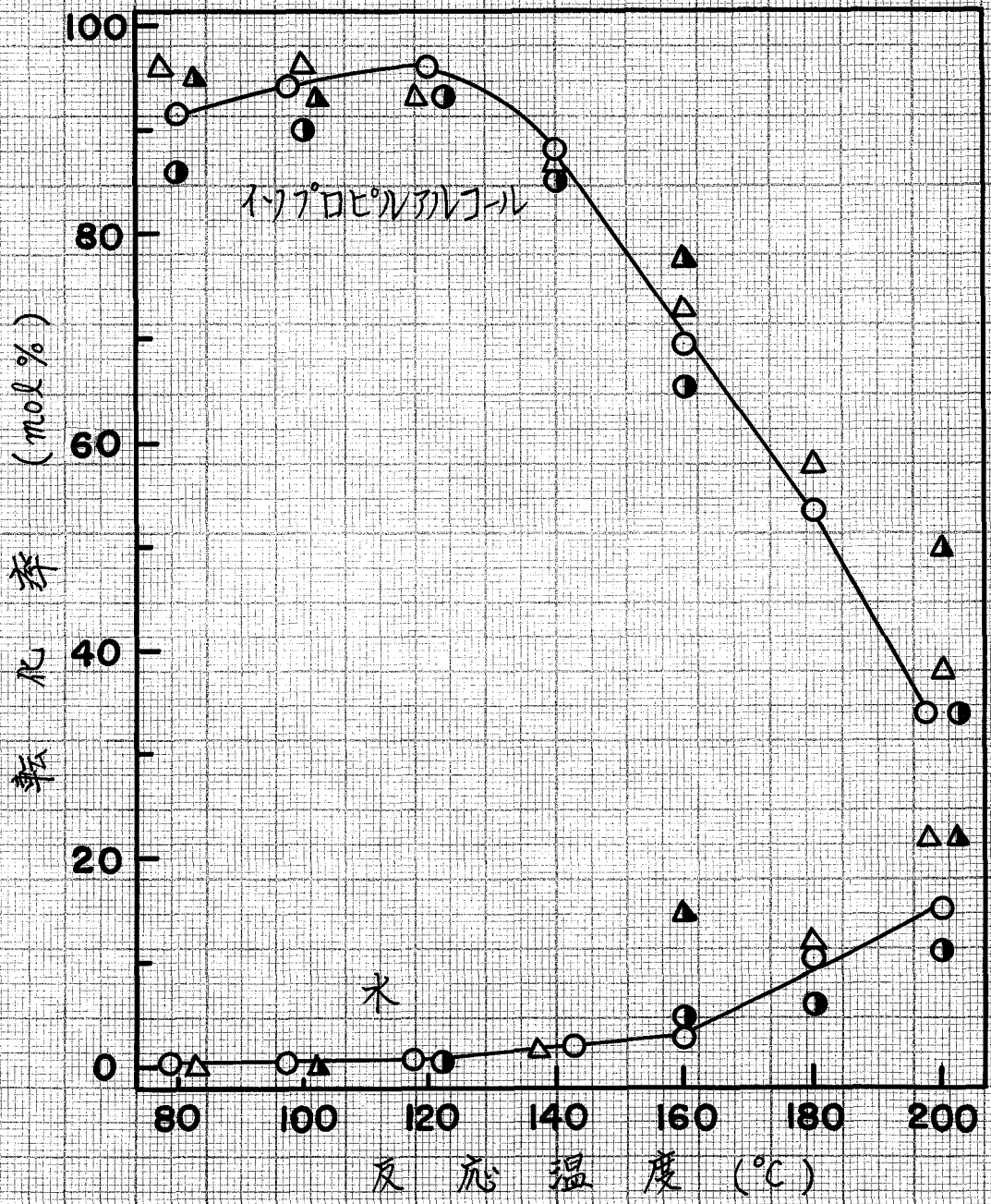


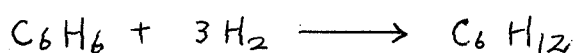
図2 各種ラネーニッケル触媒のアセトン水素化活性の比較

触媒 ○: サボイッチ型 R-Ni, ●: 脱落はじ活性  
ニッケル粒子を除去したサボイッチ型 R-Ni  
△: 銅合金 R-Ni, ▲: アルミナ R-Ni  
アセトン供給速度 (LSV):  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/hr g Ni

サンドイッチ型ラネー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みが触媒活性に有効であるにもかかわらず重量当りで活性を示す。固形状ラネー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) バンゼンの水素化活性 150°C の反応温度で水素化

(ベンゼンと水素のモル比 = 1:4, バンゼン供給速度  $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/hr.g.Ni}$ )  
を行なうと次式で示される反応が起こり、シクロヘキサンのみが生成した。



シクロヘキサンの収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  $87.2 \pm 2\%$  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て、ニッケル面上に現れた両金属の合金層の部分と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。



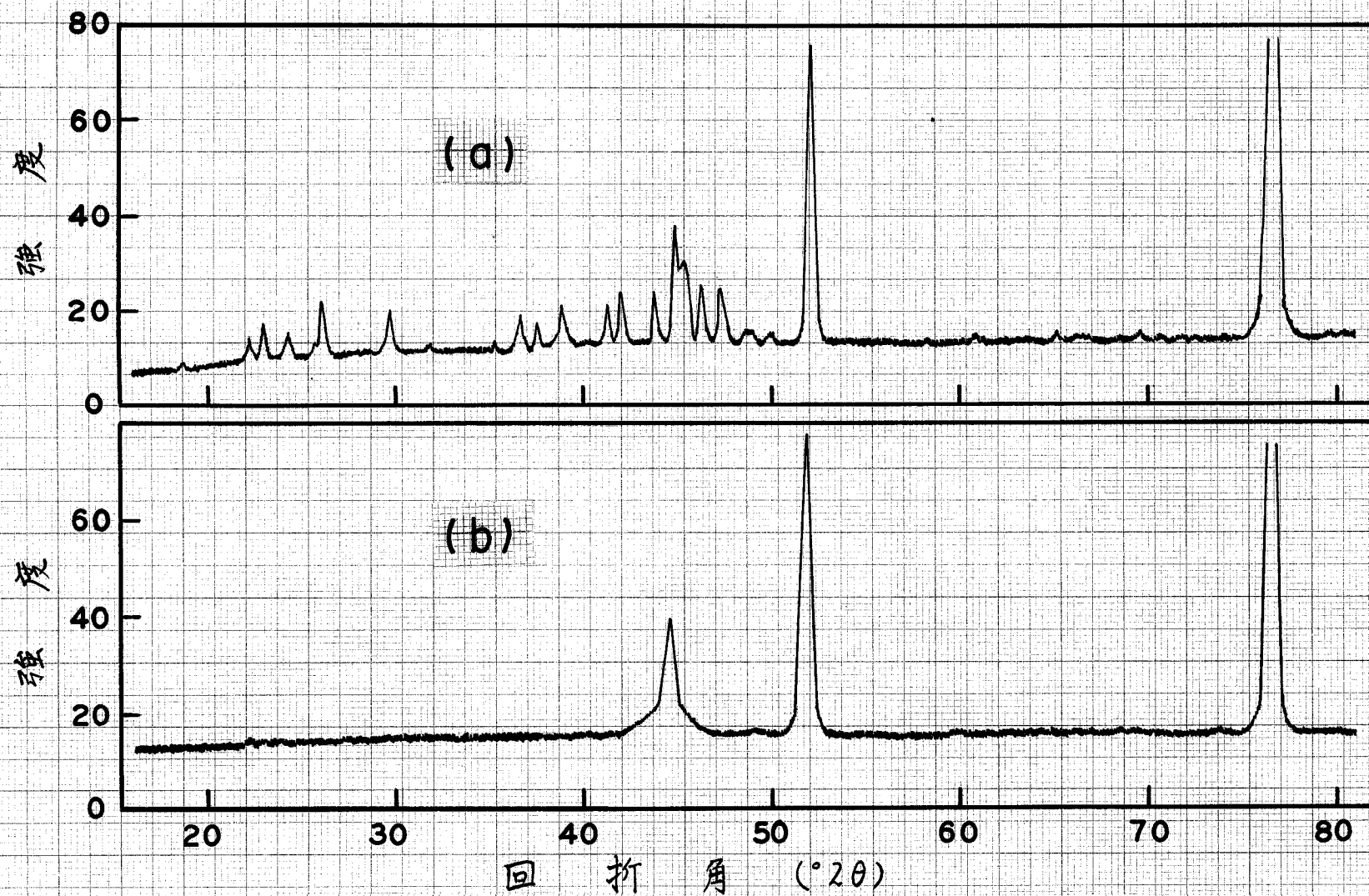


図3 ラネーニッケル合金とラネーニッケル触媒のX線回折図

(a): ニッケル-アルミニウム合金層部分, (b): アルカリ展開触媒

表1 X線回折によるニッケル-アルミニウム合金層  
とアルカリ展開触媒の構造

| ニッケル-アルミニウム系 <sup>5)</sup>                |                       |                 |  | 合金層                   |                 | 触媒                    |                 |
|-------------------------------------------|-----------------------|-----------------|--|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| 面指数                                       | $2\theta(\text{deg})$ | $d(\text{\AA})$ |  | $2\theta(\text{deg})$ | $d(\text{\AA})$ | $2\theta(\text{deg})$ | $d(\text{\AA})$ |
| $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ (0001)           | 18.2                  | 4.87            |  | 17.88                 | 4.921           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (011)                     | 22.1                  | 4.02            |  | 21.95                 | 4.054           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (101)                     | 22.9                  | 3.88            |  | 23.00                 | 3.863           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (020)                     | 24.1                  | 3.68            |  | 24.02                 | 3.688           |                       |                 |
| $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ (10 $\bar{1}$ 0) | 25.6                  | 3.49            |  | 25.77                 | 3.471           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (111)                     | 26.0                  | 3.44            |  | 26.20                 | 3.428           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (210)                     | 29.6                  | 3.01            |  | 29.55                 | 3.012           |                       |                 |
| $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ (10 $\bar{1}$ 1) | 31.4                  | 2.85            |  | 31.20                 | 2.871           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (002)                     | 37.7                  | 2.392           |  | 37.25                 | 2.416           |                       |                 |
| $\text{Al}$ (111)                         | 38.6                  | 2.329           |  | 38.60                 | 2.329           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (221)                     | 41.2                  | 2.181           |  | 41.42                 | 2.175           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (031)                     |                       |                 |  |                       |                 |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (112)                     | 41.7                  | 2.156           |  | 41.74                 | 2.152           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (131)                     | 43.6                  | 2.067           |  | 44.05                 | 2.049           |                       |                 |
| $\text{Ni}$ (111)                         | 44.6                  | 2.03            |  | 44.58                 | 2.031           | 44.53                 | 2.040           |
| $\text{Al}$ (200)                         | 44.8                  | 2.02            |  | 44.84                 | 2.016           |                       |                 |
| $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ (11 $\bar{2}$ 0) | 45.2                  | 2.015           |  | 45.19                 | 2.015           |                       |                 |
| $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ (10 $\bar{1}$ 2) |                       |                 |  |                       |                 |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (230)                     | 46.0                  | 1.969           |  | 45.99                 | 1.970           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (311)                     | 47.2                  | 1.929           |  | 47.04                 | 1.933           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (122)                     |                       |                 |  |                       |                 |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (212)                     | 48.5                  | 1.877           |  | 48.57                 | 1.876           |                       |                 |
| $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ (11 $\bar{2}$ 1) | 48.8                  | 1.866           |  | 48.76                 | 1.867           |                       |                 |
| $\text{NiAl}_3$ (040)                     | 49.6                  | 1.841           |  | 49.42                 | 1.843           |                       |                 |
| $\text{Ni}$ (200)                         | 51.8                  | 1.762           |  | 52.27                 | 1.751           | 51.88                 | 1.751           |
| $\text{Ni}$ (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  $Ni_2Al_3$  の二種類の金属間化合物によるものと同定された<sup>5)</sup>。通常のラニーニッケル合金も主に  $NiAl_3$  と  $Ni_2Al_3$  の二種類の金属間化合物から成っていて<sup>6,7)</sup>、この場合には  $1000^{\circ}C$  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。<sup>8)</sup>

触媒の回折図にはアルミニウムに基づく回折線はなく、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 に示されたように、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顕微鏡で測定した結果  $55 \sim 65 \mu$  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 に示されるように最大数  $\mu$  の粒子(写真の黒い部分)で、これらは基質のニッケル板に強く結合した粒子と表面にあって比較的弱く

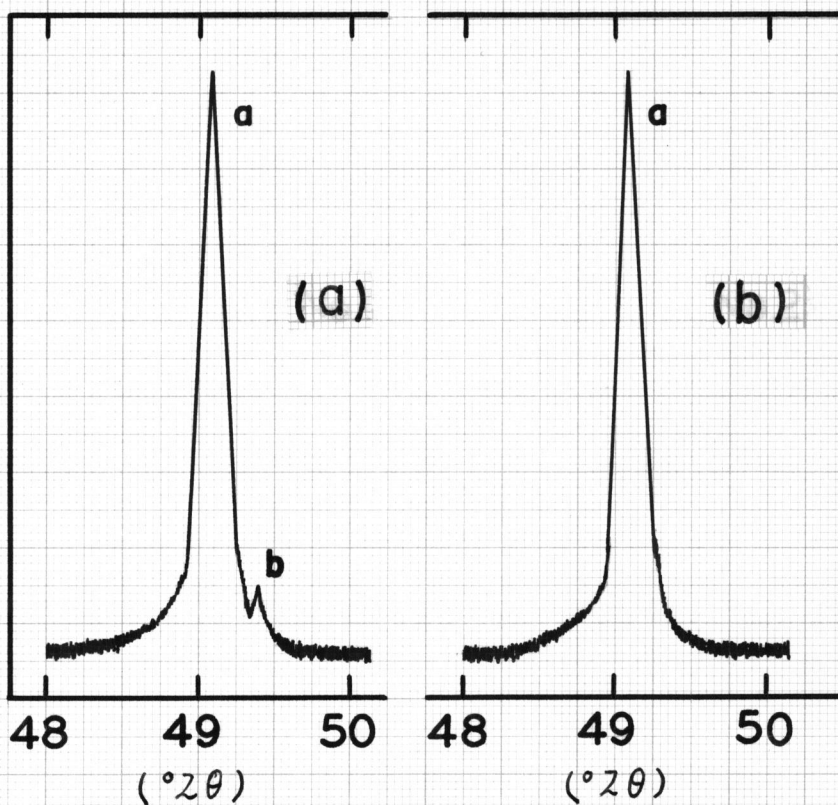
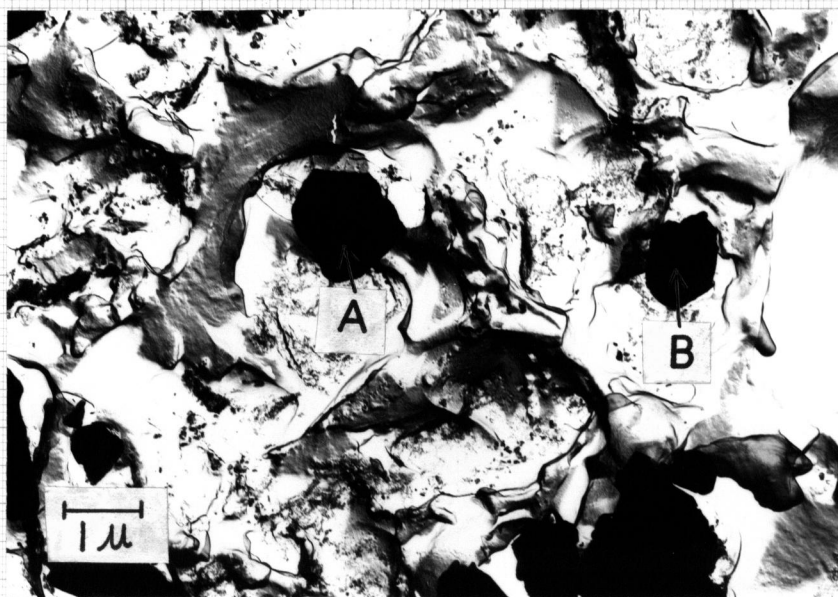
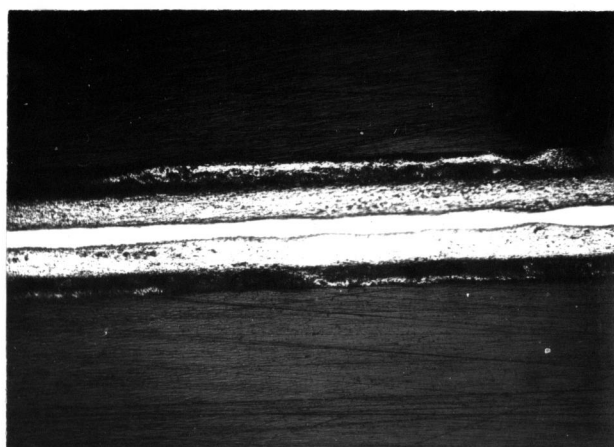


図4 ラネーニッケル粒子の特性X線スペクトル図

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

(a) : A 粒子, (b) : B 粒子

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

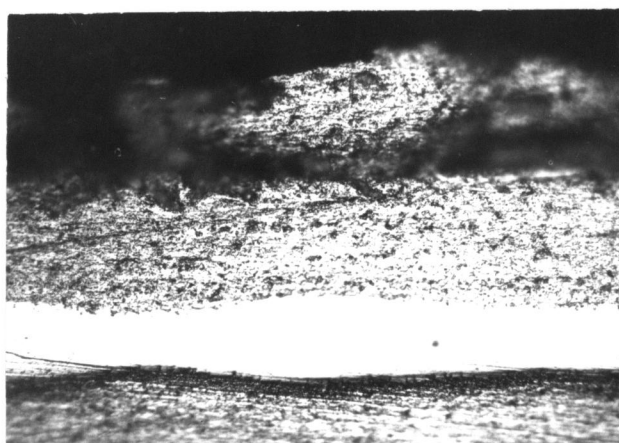


アルミニウム

合金層

ニッケル

×78

50~65 $\mu$  (アルミニウム)55~65 $\mu$  (合金層)25~40 $\mu$  (ニッケル)

×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  
表面組織とラネーニッ  
ケル粒子(黒い部分)

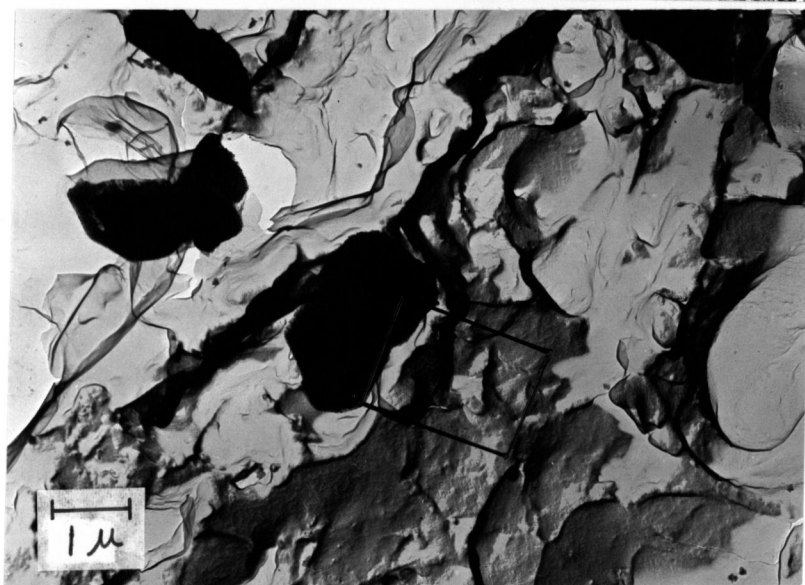


写真 3

触媒粒子の一部を  
塩酸で溶解

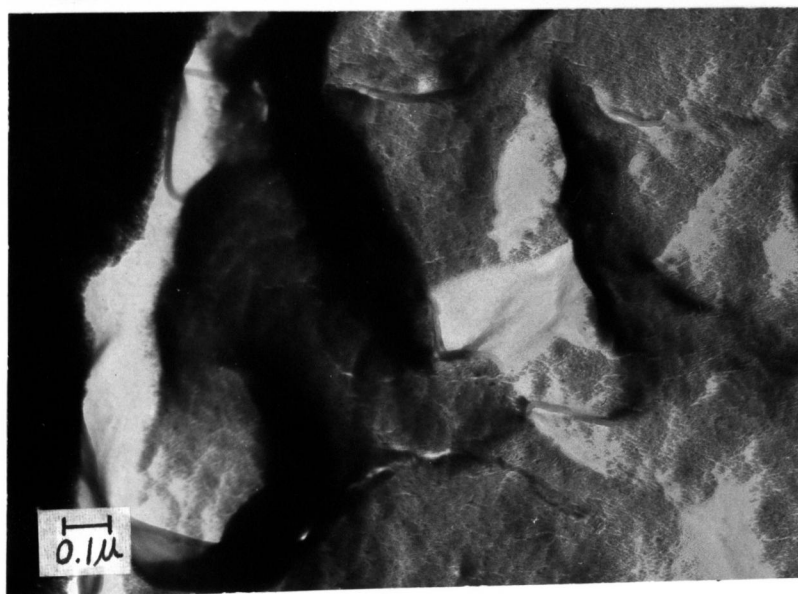


写真 4

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やす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。そして、レプリカ膜からこれらの付着粒子を酸で落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は酸処理を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、ラニーニッケルについて<sup>9,10)</sup>すでに報告されているように本触媒の粒子も無定形に近い単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、 $\text{NiAl}_3$ と $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ から成っていることがわかった。<sup>6,7)</sup>文献によると、通常のラニー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いて、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  $Ni_2Al_3$  が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。

アルの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、ラネーニッケルが生ずるが、なお8wt%程度のアルミニウムが触媒中に残留している。基質のニッケル表面に生成したこの微細なラネーニッケルによって、触媒の表面積は先にも述べたように見かけ表面積よりも大きな値になる。そして、図5にて比較的脱落した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)でも述べたことから、ラネーニッケルの80%以上が基質のニッケル板に強固に保持されていると思われる。

本触媒のアセトンに対する水素化活性は反応温度120℃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、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ネーニッケル触媒のそれとを同じ条件において比較するために、すでにその性質を明らかにした(3,4) 銅合金 およびアルミを結合剤とした 固形状ラネーニッケル触媒の

水素化活性を図るに示し、これらの触媒の活性はほぼ等しいことを示した。さらに、ニッケル板を研摩によって表面を清浄にし、室温でロールで圧延しただけで、面積表面積が同じニッケル触媒の、アモトニ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、通常の微粉状のラニーニッケルと同一の触媒能、組成および構造を持っていることを示唆していると考えられる。

電子顕微鏡観察の結果、触媒粒子は大きいもので数μm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単一粒子の集合して形成された骨格粒子<sup>9,11)</sup>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ゆるがり、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くのものである<sup>11,12)</sup>。このことは<sup>13)</sup>ラニーニッケルが急激に酸化することからも支持される。



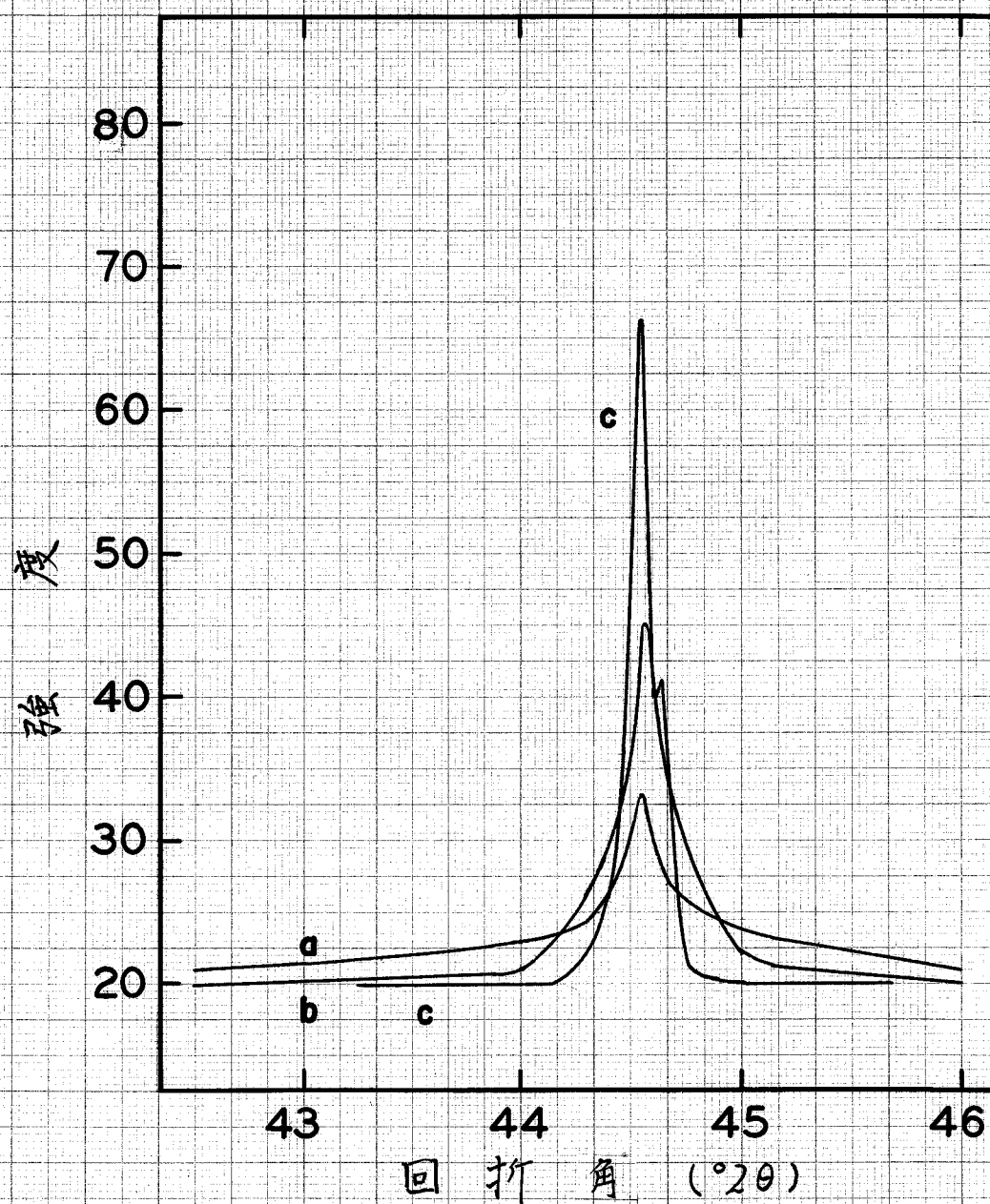


図5 サンドイッチ型ラオニッゲル触媒  
とニッゲル板の回折線

a: アルカリ展開触媒

b: ロール加工ニッゲル板(室温)

c: bを $600^{\circ}\text{C}$ ×1hr焼鈍



触媒粒子の大きさを Scherrer の式<sup>14)</sup> から計算によって求めると  $262 \text{ \AA}$  で、これは通常のラニーニッケルの約4倍の大きさであることから、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糸状の亀裂(粒界と考えられる)によって区別された粒子は数10~数100  $\text{\AA}$  の大きさであることから、X線回折によって求められている通常のラニーニッケルの大きさはこれに相当し<sup>15)</sup>、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<sup>16)</sup> となっていると考えられる。

以上、サド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、本触媒の特質を明らかにした。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規定し、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って観察して、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ていた制約のいくつかは板状である本触媒を用いることによって除かれるものと考えられる。

## 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) 石川堂三郎, 日化, 82, 1 (1961).
- 8) 触媒学会編, “触媒工学講座 5 触媒調製および試験法”, 地人書館 (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) 石川堂三郎, 日化, 82, 135 (1961).
- 16) J. Yasumura, Nature, 173, 80 (1954).

## 第2章 サトイッテ型ラーニッケル触媒の焼鈍による活性変化

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<sup>1)</sup>, (2) 結晶表面の格子欠陥<sup>2)</sup> で発現するとする二つの説がある。優れた触媒能を持つラーニッケル触媒についても活性中心の性質を結晶構造と結びつけて検討した報告がある。これらは次の3つに分けることができると思われる。すなわち, (1) 結晶表面の格子欠陥, (2) 結晶粒界<sup>3,4)</sup>, (3) 結晶粒子の幾何学的大きさ<sup>5)</sup> に触媒活性が依存するものである。しかし、ラ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さらに実験結果の集積が望まれる段階であると思われる。

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トイッテ型ラーニッケル触媒の長所を生かし、焼鈍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、電気炉によって  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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 焼鈍による触媒活性の変化

触媒の焼鈍を120~800℃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、焼鈍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℃の間で低下し、次に200~400℃の間でほぼ一定で、400℃を越えると焼鈍温度の上昇に伴って再び減少している。

表1に焼鈍触媒のBET表面積の値(50℃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かった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 焼鈍による触媒表面積の変化

| 焼 鈍 条 件                       |             | 表 面 積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|-------------------------------|-------------|------------------------------------|
| 温 度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 時 間<br>(hr) |                                    |
| (50℃ アルカリ展開)                  |             | 1.70                               |
| 200                           | 2           | 1.80                               |
| 400                           | 2           | 1.85                               |
| 600                           | 2           | 1.78                               |
| 800                           | 2           | 1.50                               |

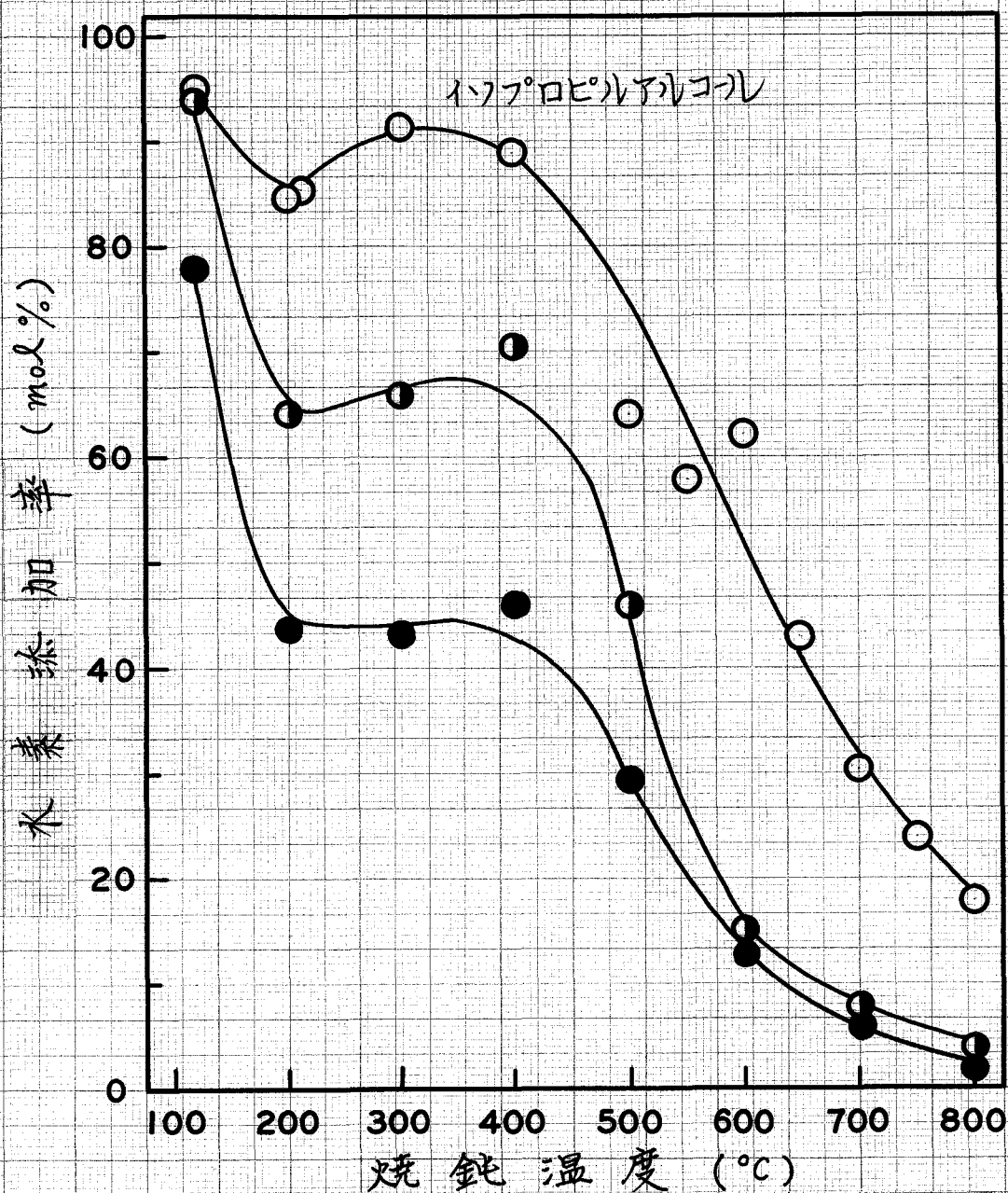


図1 焼鈍温度とサンドニッチ型フォーニッケル触媒のアセトン水素化活性

焼鈍温度 反応温度 アセトン供給速度(LSV)

|   |      |       |                                  |
|---|------|-------|----------------------------------|
| ○ | 3 hr | 120°C | $1.5 \times 10^{-2}$ mol/hr.g.Ni |
| ◐ | 1    | 100   | $3.0 \times 10^{-2}$ "           |
| ● | 1    | 100   | $6.0 \times 10^{-2}$ "           |

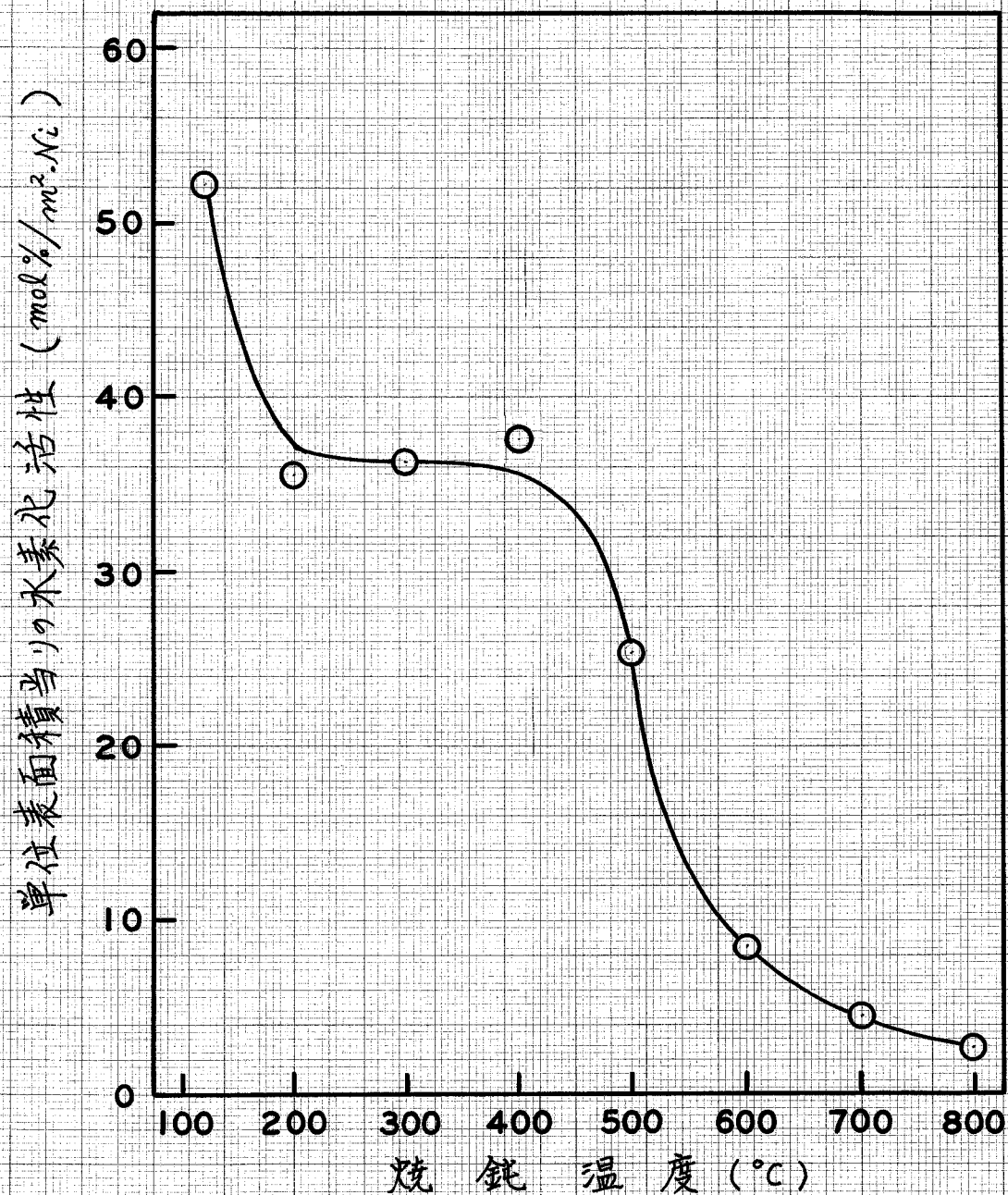


図2 焼鈍温度と単位表面積当りのアセトン水素化活性

焼鈍時間: 1hr, 反応温度:  $100^{\circ}\text{C}$

アセトンと水素のモル比 = 1:3

アセトン供給速度 (LSV) =  $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/hr}\cdot\text{g}\cdot\text{Ni}$

ベンゼンの水素化活性と焼鈍温度の関係を図3に示す。150℃の反応温度で水素化を行なったが、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った。図において、触媒の水素化活性は焼鈍温度が150~400℃の間では実験誤差の範囲ではほぼ一定で、400℃を越えるとアセトンの場合と同じく急激に低下している。

### 2.2.2 触媒表面の組織と構造

触媒を焼鈍してその表面の変化を観察した結果を写真1~4に示す。アルカリ展開で調製した触媒を水素中300~800℃の温度で1時間焼鈍すると、第1章の写真2に示した比較的大きな骨格粒子は、焼鈍温度が高くなるとともに角ばるようになり、400℃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)にゆかれた状態になる。さらに焼鈍温度が高くなると触媒表面は温度の影響をいちじるしく受け、600℃(写真3)では脱落した粒子は少なくなり表面に微細なものから徐々にわたる新しい粒子の生成している(写真3-A)のが観察される。写真4に800℃で焼鈍した場合を示すが、新しく生じた結晶がさらに大きく成長している(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℃焼鈍触媒(写真4)の表面組織を

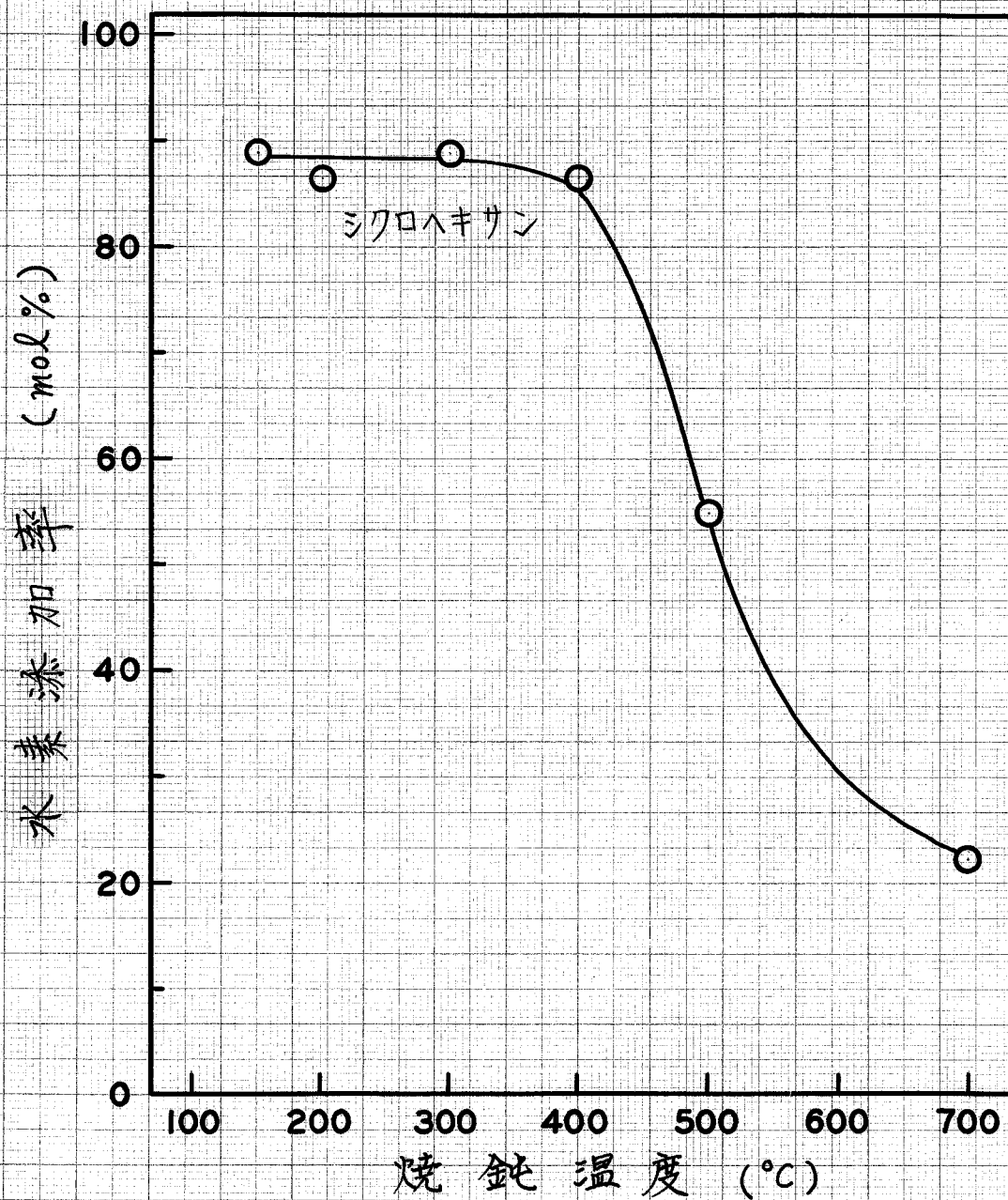


図3 焼鈍温度とサンドイッチ型ラネーニッケル触媒のベンゼン水素化活性

焼鈍時間: 1hr, 反応温度: 150°C

ベンゼン供給速度 (LSV):  $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/g.r.Ni}$

ベンゼンと水素のモル比 = 1:4



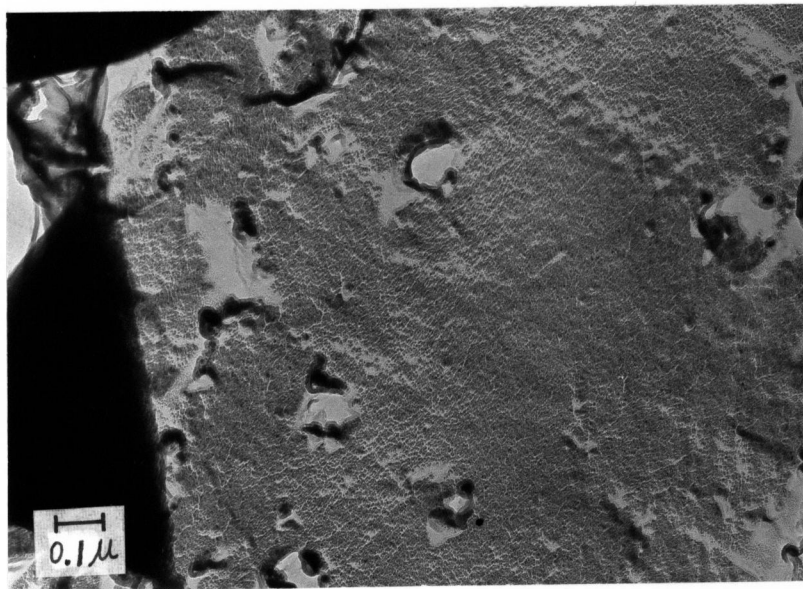
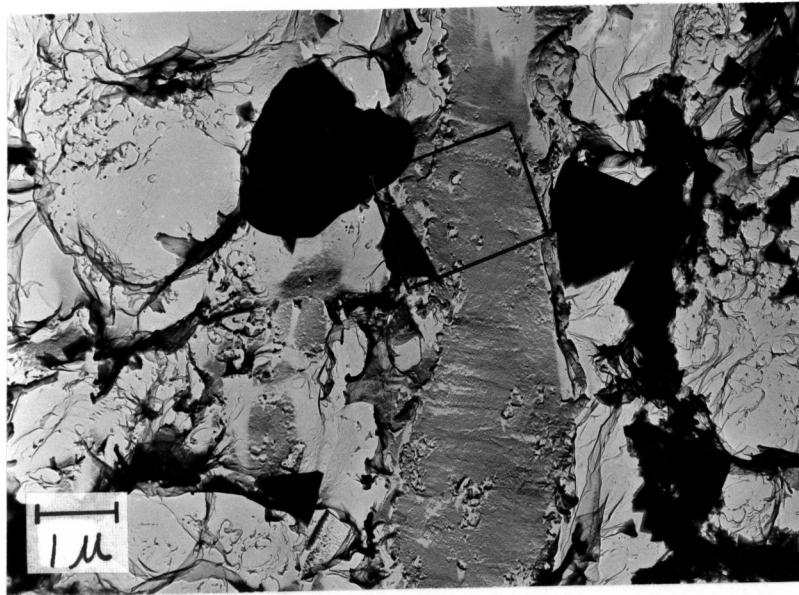


写真1 300°C x 1hr 焼鈍  
角状粒子(黒い部分)の生成

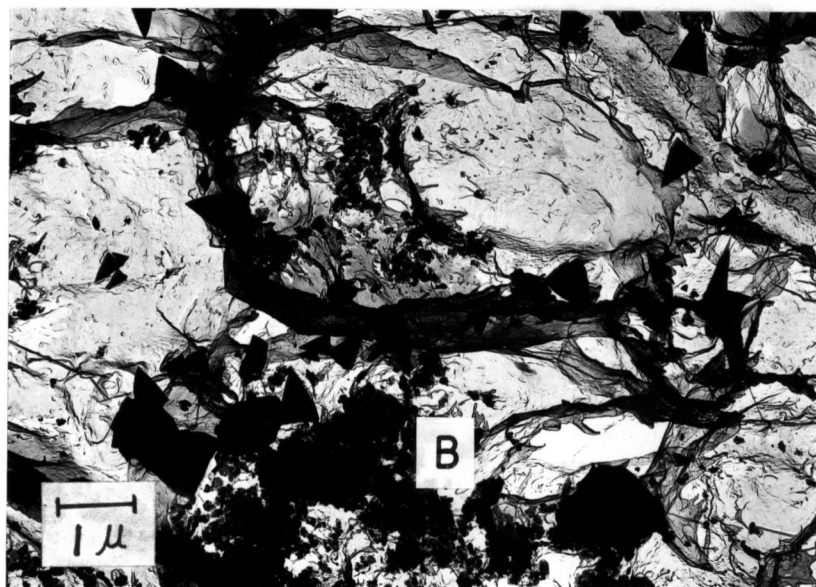
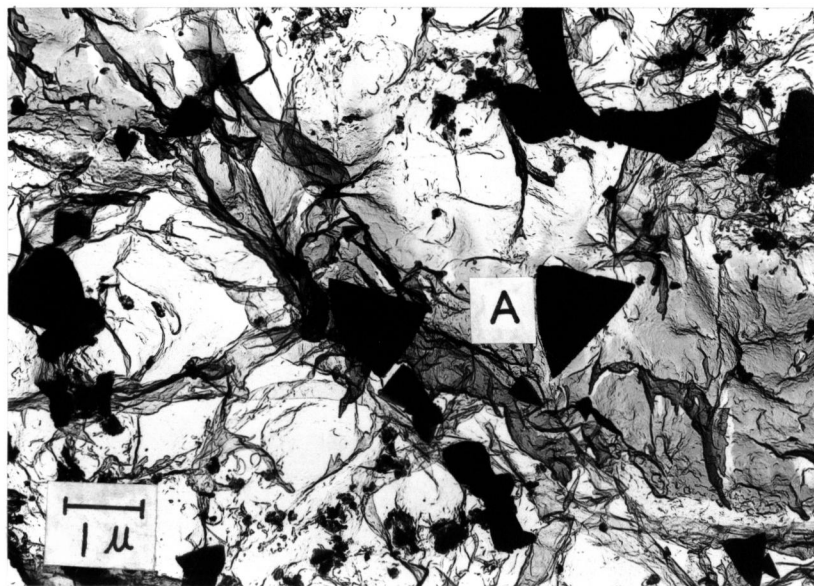


写真 2 400°C X 1 hr 焼鈍

角状粒子(A)と小粒子集合体(B)  
に变化

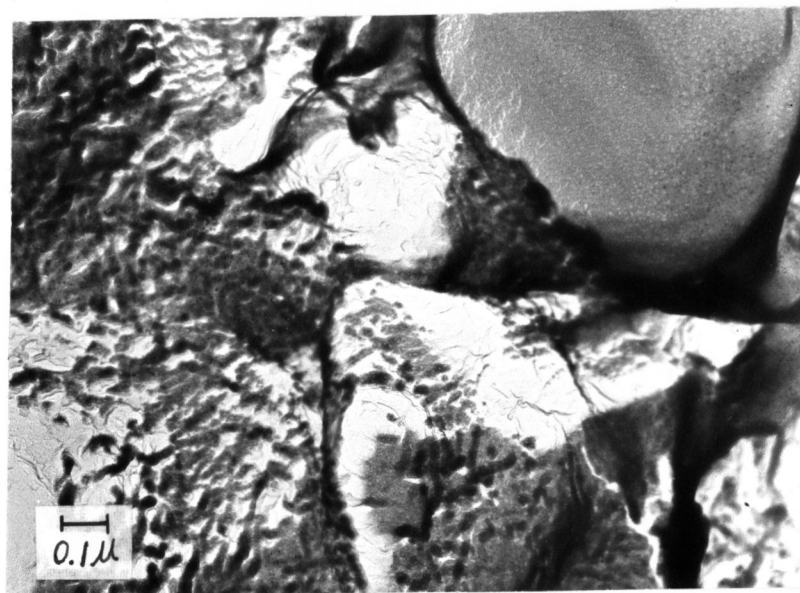
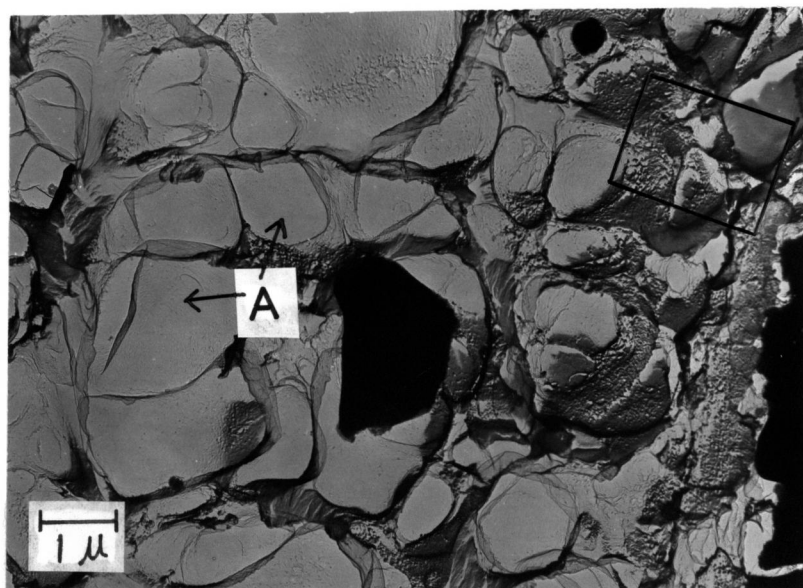


写真 3 600°C × 1hr 焼鈍

アルカリ展開時ラネーニッケル粒子  
表面の細い亀裂の消失と新し  
い粒子の生成 (A)

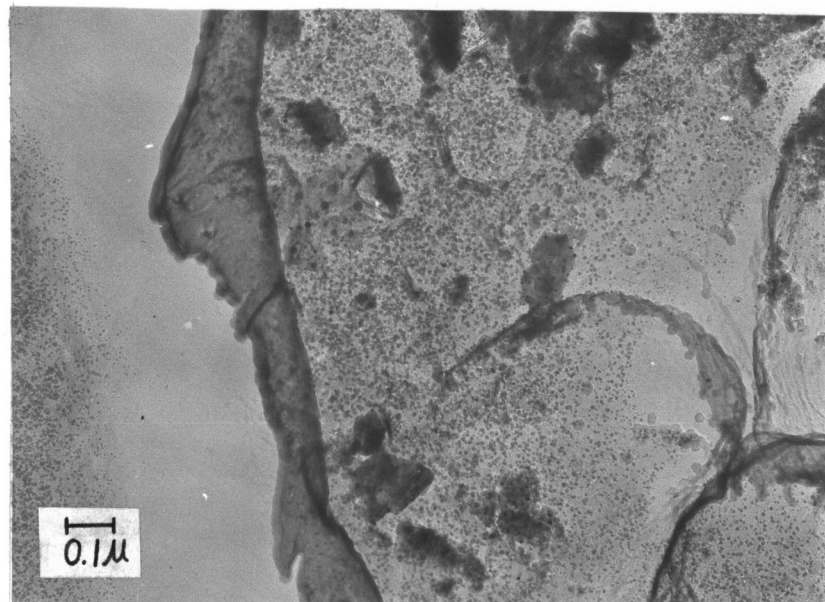
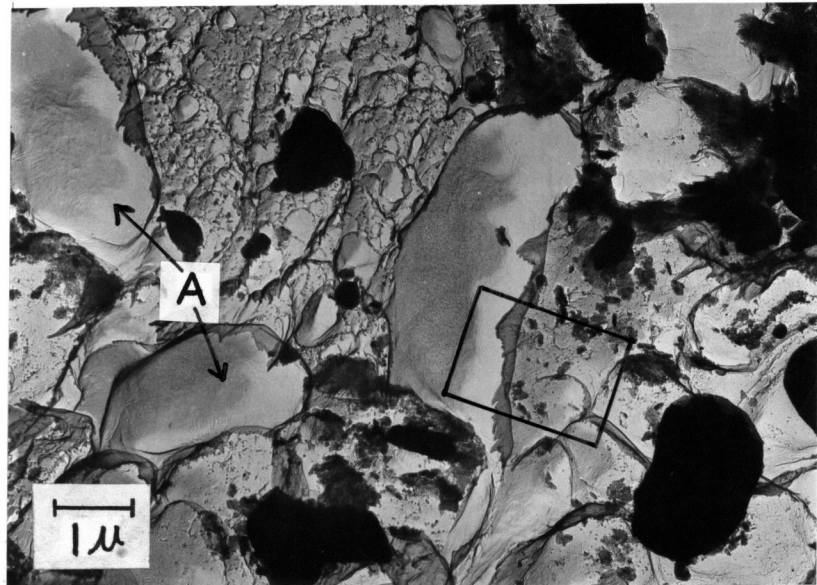


写真 4 800°C x 1hr 焼鈍

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。

以上の結果から、焼鈍温度が  $400^{\circ}\text{C}$  までは アルカリ展開時の無定形に  
通常の  
近い、単一粒子の集合した 骨格粒子が ~~定形~~ ニッケル結晶に変化する過程で、  
 $400^{\circ}\text{C}$  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 線回折図がラニーニッケル触媒の性質を  
よく示すことがわかったので、焼鈍触媒についても同じようにして調べた。アルカリ  
展開によって活性化した触媒と、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。図において、アルカリ展開しただけで焼鈍しない触媒と  $400^{\circ}\text{C}$   
 $^{\circ}\text{C}$  で焼鈍した触媒の間では回折線にはほとんど相違がないのに、 $400^{\circ}\text{C}$   
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、  
 $76.39^{\circ}$  に示す (220) 面では  $K\alpha_1$  線と  $K\alpha_2$  線とが分離して、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  
成長の結果とよく一致している。

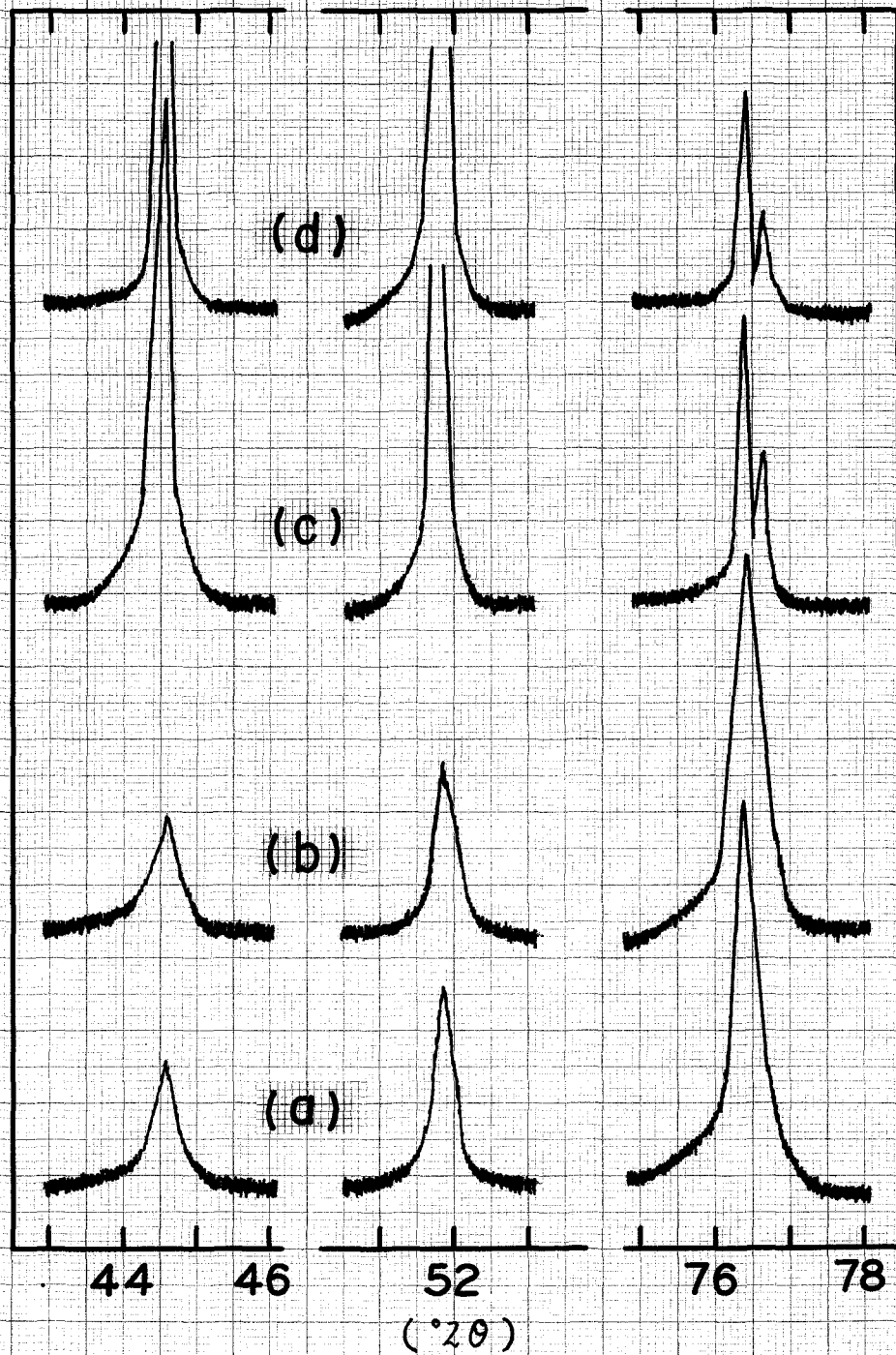


図4 熱処理したサドニッチ型ローニツガル  
触媒のX線回折図

(a):  $50^\circ\text{C}$  アルカリ展開のみ, (b):  $400^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$  焼鈍  
(c):  $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$  焼鈍, (d):  $800^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$  焼鈍



### 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 $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の間で低下し、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間ではほぼ一定で、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上では温度の上昇ともなって減少する。一方、ベンゼンの場合には $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間で水素化活性はほぼ一定で、 $400^{\circ}\text{C}$ を越えると活性は急激に低下するという結果が得られた。これらの事柄から、サイドイッチ型ラネーニッケル触媒は焼鈍温度が高くなるとともに単純にその水素化活性を失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 $200^{\circ}\text{C}$ と $400^{\circ}\text{C}$ 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  $400^{\circ}\text{C}$  付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。すなわち、アルカリ展開によって生成した無尾形に近い骨格粒子が徐々に尾形のニッケル結晶に変化する過程と、 $400^{\circ}\text{C}$  以上において結晶がさらに大きな粒子に成長する再結晶化の過程にわたることである。

X線回折の結果(図4)、アルカリ展開のみの触媒とこれを $400^{\circ}\text{C}$ で焼鈍した

触媒の回折線には差が認められず、また、この回折線から求めた粒子の大きさも変わらないのに、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上で焼鈍した触媒では温度の影響を強く受けて粒子も大きく成長している<sup>7)</sup>。一方、触媒の比表面積の値も $400^{\circ}\text{C}$ 以上で焼鈍で減少することがすでに表1で示された。触媒の構造に關係するこれらの結果は、特に $400^{\circ}\text{C}$ 以上の焼鈍の場合には、触媒の表面組織と構造の觀察結果と非常によく一致している。

以上のべ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、アセトンの水素化の場合 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ の間で消失する活性中心と $400^{\circ}\text{C}$ 以上の焼鈍で消失する活性中心の二種類が作用し、一方、ベンゼンの場合には $400^{\circ}\text{C}$ 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關係があると思われる。実験の結果から、サトイッチ型ラニーニッケル触媒には少なくとも二種類の活性中心が存在すると考えたが、このことは Pattison が被毒法によつてラニーニッケル触媒の活性中心の性質を調べ、この触媒には少なくとも二種類の活性中心のあることを示した結果と一致する。<sup>8)</sup>

さて、 $400^{\circ}\text{C}$ 以下の焼鈍でも触媒粒子の形態は温度の上昇にもなつてゆづがづ変化している(写真1, 2)。しかし、アセトンおよびベンゼンの水



水素化活性は  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  の間ではほぼ一定で、触媒粒子の形態の変化とは一致しない。一方、 $400^\circ\text{C}$  以上では焼鈍温度が高くなると触媒粒子の結晶化が促進され、粒子が成長するとともに水素化活性は低下している。<sup>しかし</sup>これらのことから、ラニー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がっている~~とは考えられぬ~~。がどうか簡単に結論を下し得ない。むしろ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<sup>と</sup>考える。

ラニー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

5,9)

検討した報告の一つは Hoyer<sup>5,9)</sup> の研究である。彼等は、ラニー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鈍したラニー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つて、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、焼鈍にともなう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<sup>4)</sup>焼鈍にともなう粒子の成長によって減少するためであるとのべている。他は宇村の研究で、ラニーニッケルを焼鈍してアセトンの水素化を液相で行なつて、図5の結果を得る。そして水素化活性はラニーニッケルにある格子欠陥に依存し、焼鈍によってこれが消失するので水素化活性も低下するとしている。

図1と図5を比較すると、焼鈍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のに対し、後者

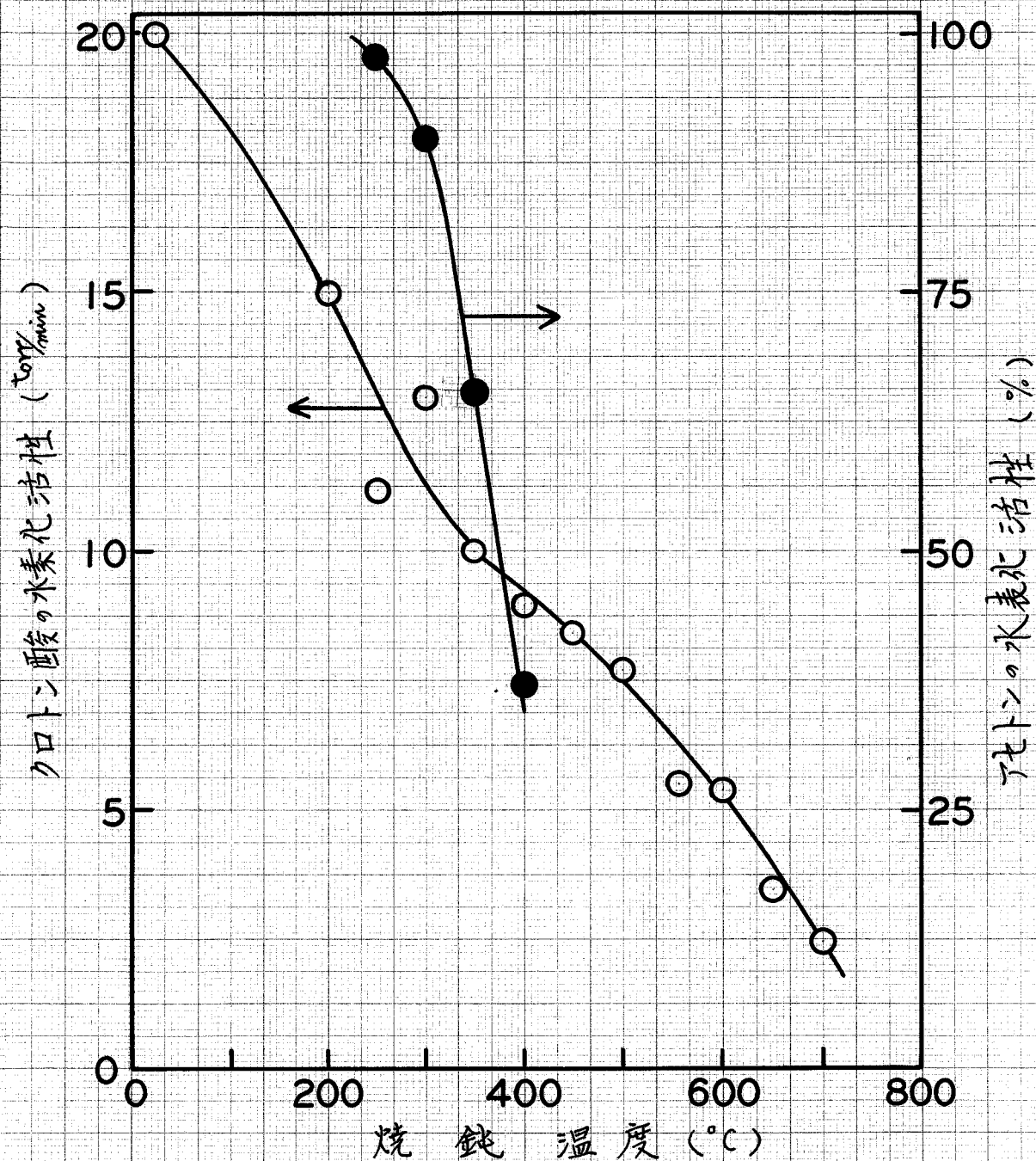


図5 焼鈍による通常のラニーニッケル触媒の活性変化

- : クロトン酸の水素化活性<sup>5)</sup>  
 ●: アセトンの水素化活性<sup>4)</sup>

は液相で、そのうえ触媒の形態も異なっていることから、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ぐにのべたように表面組織は変化し、<sup>通常</sup>無定形に近い層状粒子が~~定形~~結晶に、さらに再結晶化による粒子の成長ともなつて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のべたように (1) 特定の結晶<sup>1)</sup>面<sup>2,10)</sup>と、(2) 結晶表面の格子欠陥<sup>11~14)</sup>の二つの代表的な説が提出されている。荻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、点欠陥は  $200^{\circ}\text{C}$  付近で転位は約  $400^{\circ}\text{C}$  より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<sup>11~14)</sup>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~~定形~~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——はそれぞれ点欠陥の消失と転位の消失をもなつてゐると考えられ、やはり<sup>1)</sup>格子欠陥説を支持している。さらに Maro<sup>15)</sup>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

触媒の酸素に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、サント  
イツ型ラネー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えることは  
可能で、これは先にのべた被毒法<sup>8)</sup>の結果とも矛盾しない。

以上要約すると、サントイツ型ラネーニッケル触媒の活性中心は格子  
欠陥説で述べられている点欠陥と転位に依存していると考えられ<sup>てもよい結果が得ら</sup>~~れることが示され~~  
た。しかし、ラネー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  
現するとした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<sup>8,16)</sup>されている。  
それゆえにラネー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の残  
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) 荻原逸朗, “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, *Microtecnic*, 21, 109 (1967).
- 10) I. Ukara, 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. Mitchell, 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. Kokos, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 83, 29 (1961).

### 第3章 サンドイッチ型ラニー銅触媒の活性とその諸性質

サンドイッチ型ラニー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ラニー銅触媒が得られ、この触媒が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 触媒の調製

使用した銅板とアルミニウム板の厚さはともに  $0.10\text{ mm}$  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なぎ、 $625^\circ\text{C}$  に保った窒素雰囲気の中、石英製熱処理炉で約1分間加熱した後、ただちに齒科用ロールで圧接して、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銅とアルミニウムからなるサンドイッチ板を  $50^\circ\text{C}$  に保った  $20\%$  苛性ソーダ

水溶液で展開し、十分に十分に水洗してラネー型銅触媒を調製した。生成した合金層の部分の厚さは  $50 \sim 90 \mu$  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<sup>1)</sup> 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

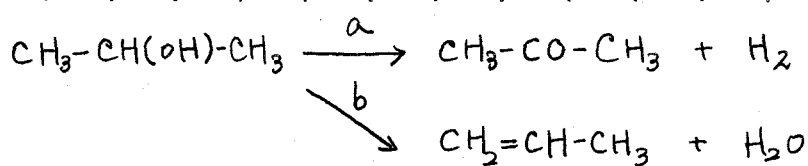
イソプロピルアルコールの気相脱水素反応はラネーニッケル触媒の場合と同じ装置を用いて行われた。内径  $15 \text{ mm}$  の石英製反応管に触媒を銅の重量で  $2.4 \text{ g}$  充填し、水素気流中で反応温度まで昇温した後、水素をイソプロピルアルコールの蒸気に切換え、供給速度 (LSV)  $5.7 \text{ ml/hr} \cdot \text{g} \cdot \text{Cu}$  で導入して 30 分間脱水素反応を行なった。捕集した液体および気体生成物はガスクロマトグラフを用いてニッケルの場合と同じ条件で分析した。

触媒の水素中での焼鈍、空気酸化および水素還元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℃の間で変えると、この触媒の反応(a)および(b)に対する活性は図1のように変化する。図において、脱水素反応(a)は290℃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時間継続して行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った。一方、触媒活性を比較するために、片かけ表面積が等しく、室温で圧延しただけの銅触媒と、同じく圧延した後300℃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℃で脱水素反応を行なったところ、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)は起こり易いことがわかる。

### 3.2.2 触媒の耐熱性と触媒能の再生

銅触媒は300℃付近の温度でシタリングによってその活性が低下することが知られている。そこで、本触媒を水素中で焼鈍し、焼鈍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。焼鈍は300~500℃の範囲の一定温度で1時間行ない、イソプロピルアルコールの脱水素



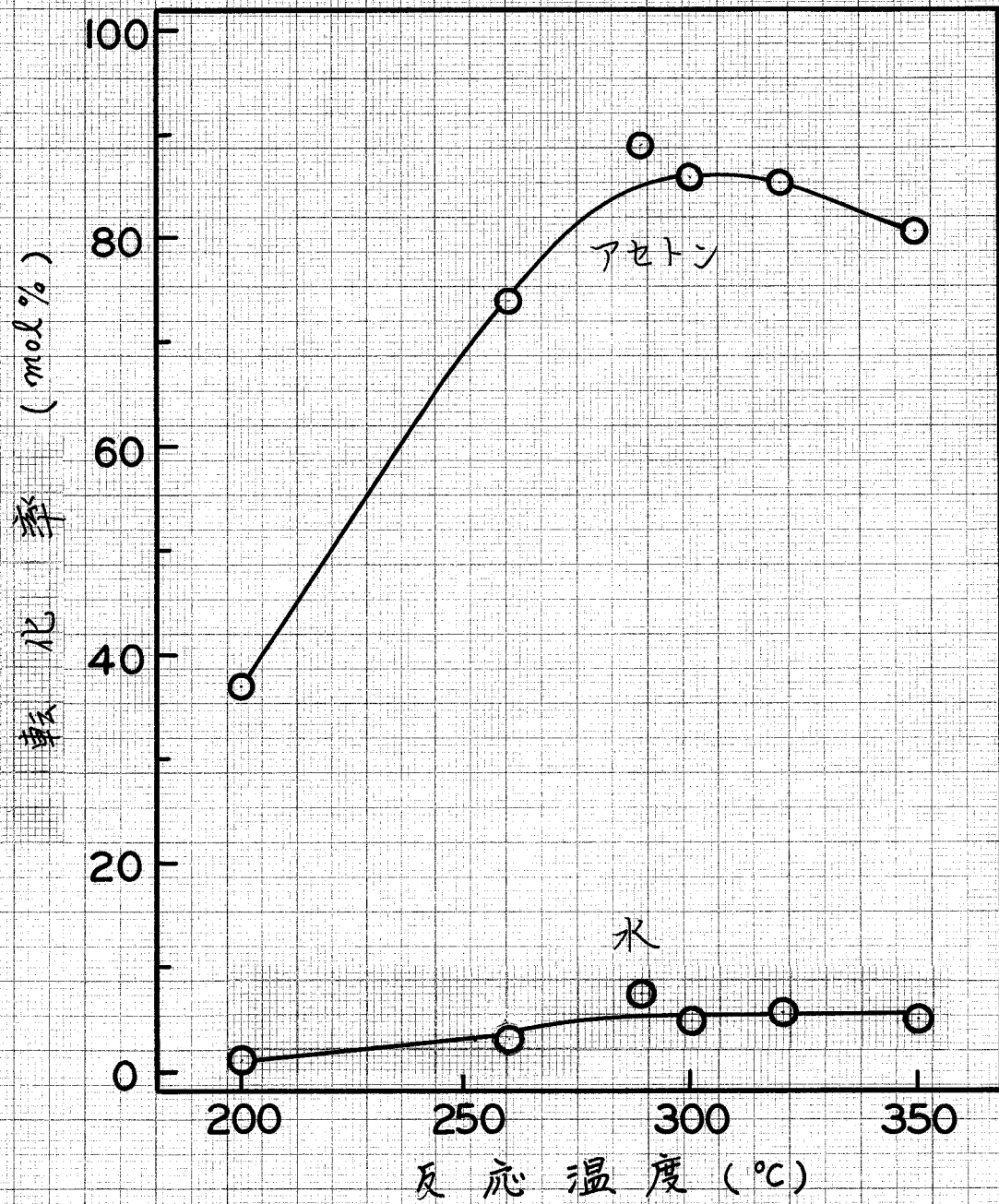


図1 サンドイッチ型ラネー銅触媒のイソプロピルアルコール脱水素活性の温度変化

イソプロピルアルコール供給速度: 5.7 ml/hr. g. Cu

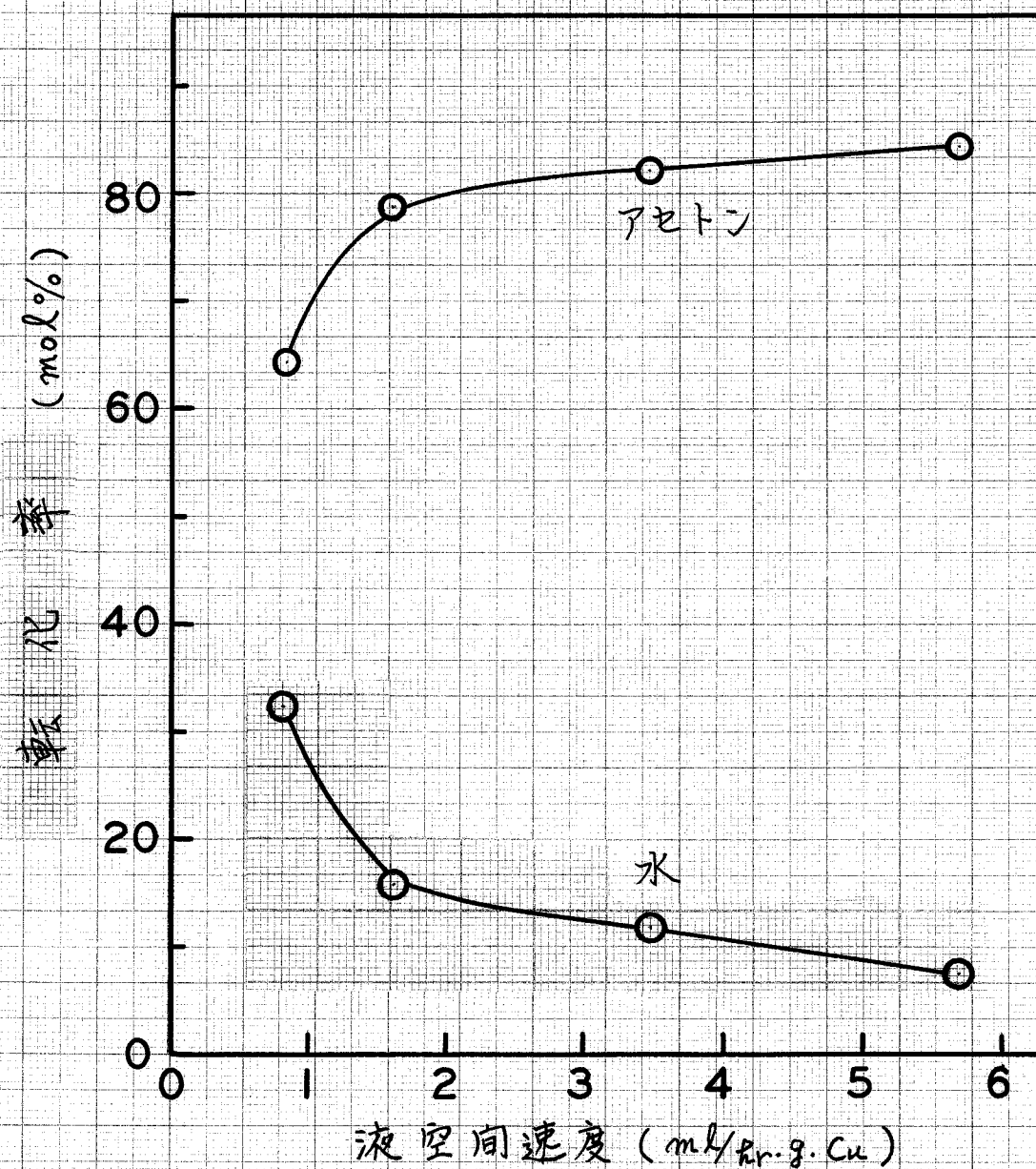


図 2 サンドイッチ型ラネー銅触媒の活性におよぼすイソプロピルアルコール供給速度の効果

反応温度: 300°C

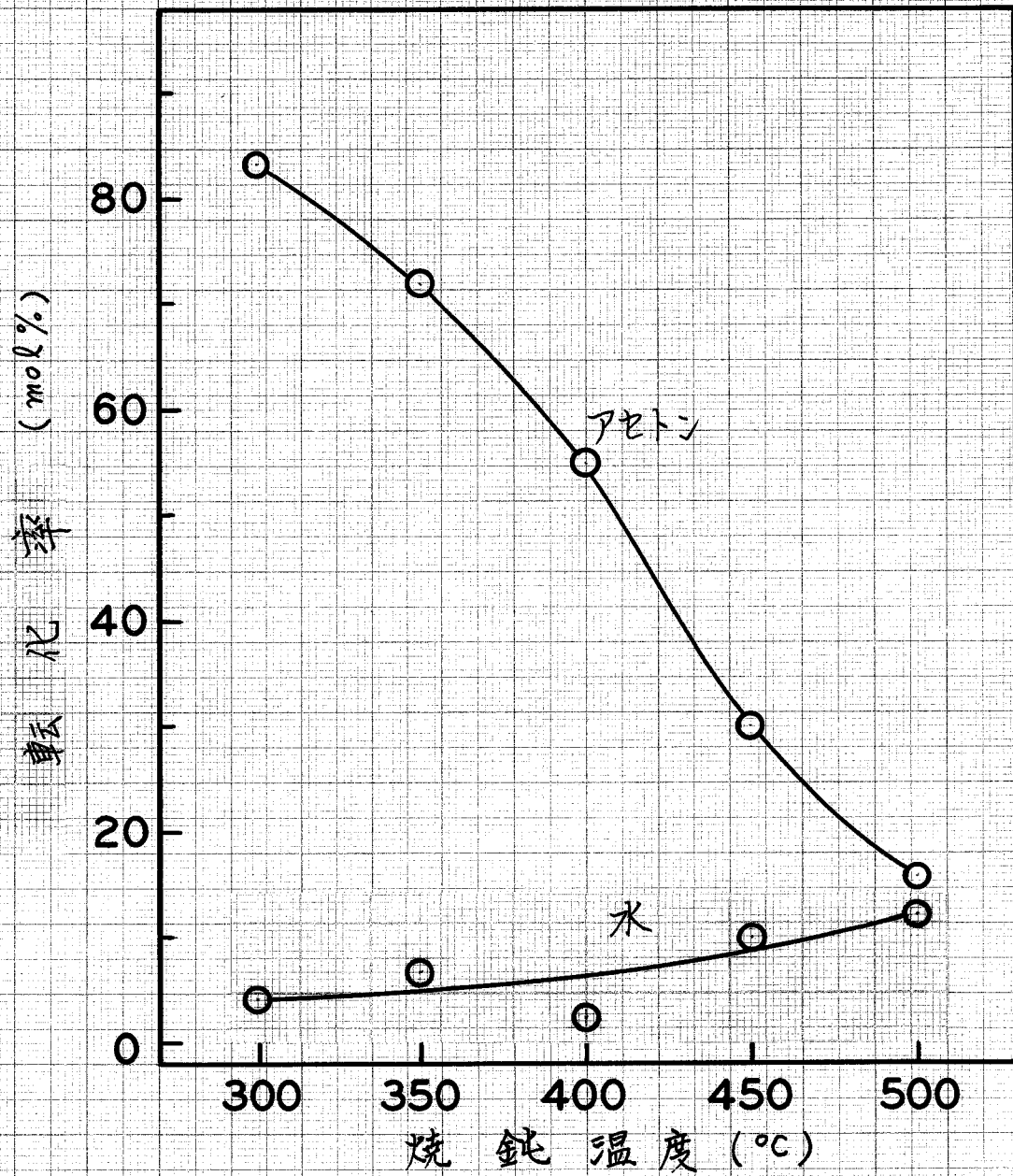


図3 焼鈍温度とサドニッチ型ラネー銅触媒  
のイソプロピルアルコール脱水素活性

触媒: アルカリ展開後焼鈍

焼鈍時間: 1 hr, 反応温度: 300°C

反応を  $300^{\circ}\text{C}$  で行った。その結果、焼鈍温度  $300^{\circ}\text{C}$  において脱水素反応 (a) が 85% であったのが、 $500^{\circ}\text{C}$  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、この触媒の脱水素活性は温度の上昇にともなう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<sup>銅</sup>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<sup>る</sup>対して安定であることを見出した。本触媒に対しても、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  $450^{\circ}\text{C}$  で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  $275 \sim 400^{\circ}\text{C}$  の範囲で行なうが、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なく、引き続き  $450^{\circ}\text{C}$  で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 アルカリ展開ののち酸化-還元処理したサトノッテ型  
ラネ-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<br>(°C) | 時間<br>(hr) | 温度<br>(°C)                                   | 時間<br>(hr) | アセトン<br>(mol%) | 水<br>(mol%) |
| 300        | 1          | 275                                          | 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 <sup>a)</sup> "<br>450 <sup>a)</sup> " |            | 81.5           | 7.6         |

a) 還元後引き続き焼鈍した条件

### 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トノッテ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開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があらわれなかった。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、たしかに合金の生成しているのがわかる。しかし、銅側とアルミニウム側とで回折図は異っており、合金

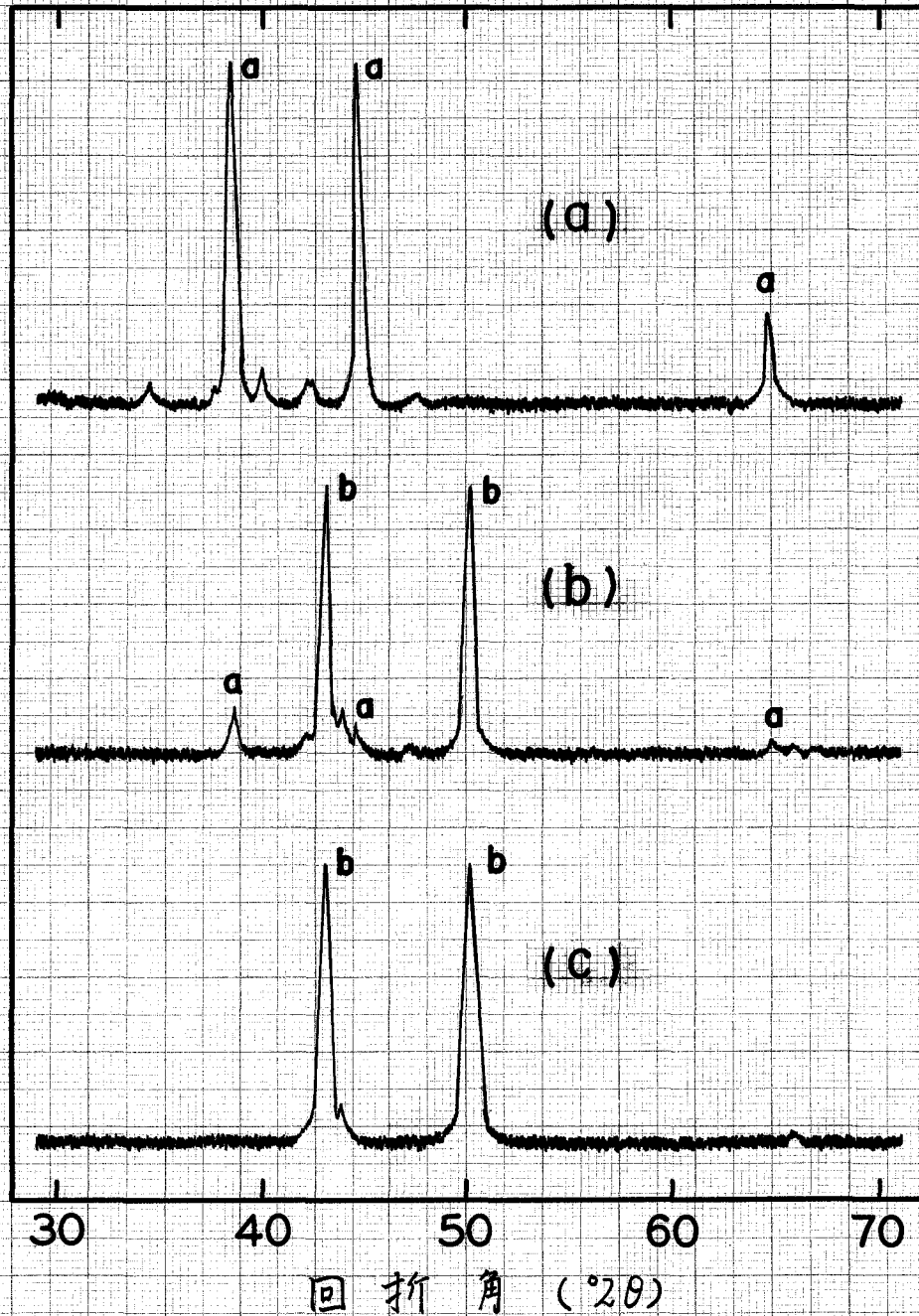


図4 ラネー銅合金とサンドナッチ型ラネー銅触媒のX線回折図

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



の組成は均一ではない。

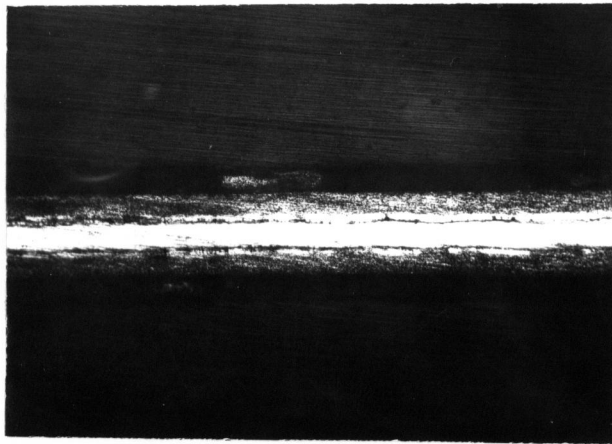
通常のラネー銅合金は主に  $\text{CuAl}_2$  の組成を持つ金属間化合物から成<sup>3)</sup>て<sup>3)</sup>いる。図4においても、回折強度は弱いが  $\text{CuAl}_2$  に属する  $2\theta = 42^\circ 12'$ ,  $42^\circ 44'$ ,  $47^\circ 28'$  および  $47^\circ 54'$  の回折<sup>4)</sup>が認められる。したがって金属間化合物  $\text{CuAl}_2$  は少なくともアルミニウム側には生成しているとみられる。それ以外に銅側の合金層部分に  $2\theta = 44^\circ$  の回折線が認められ、これは  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  の最強回折線<sup>4)</sup>に等しいと特定された。

アルカリ展開触媒の回折図には、銅による回折線以外に  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  による回折線が見い出されるだけで、他の合金による回折はアルカリ展開の過程で<sup>3)</sup>消失している。なお、通常のラネー銅触媒にも  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  が認められる場合がある。

金属顕微鏡で観測すると合金層部分は  $50 \sim 90 \mu$  の厚さで、ス層になっているのが観察され、これは X 線回折によって確認された  $\text{CuAl}_2$  と  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  がそれぞれ多い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。

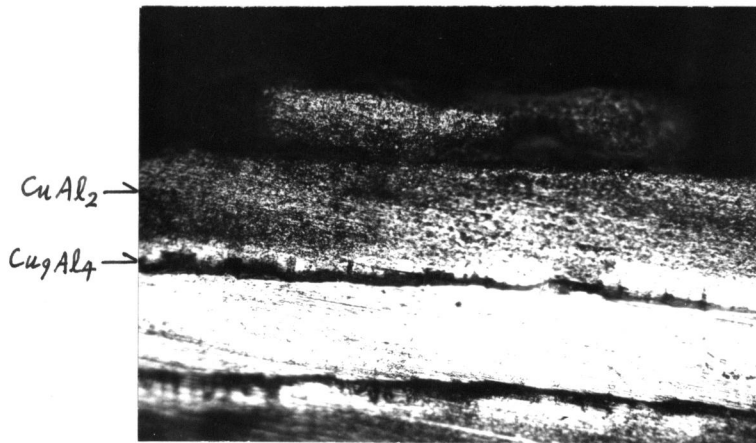
### 3. 2. 4 触媒表面の組織

本触媒は、合金層からアルミニウムを溶出し、ラネー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



アルミニウム  
合金層  
銅

X 78



↑  
35~45 $\mu$  (アルミニウム)  
\*  
50~90 $\mu$  (合金層: 2層)  
\*  
45~65 $\mu$  (銅)  
↓

$\text{CuAl}_2$  →  
 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  →

X 280

写真 1 銅-アルミニウム合金層





写真 2

50℃ アルカリ展開触媒  
の表面組織

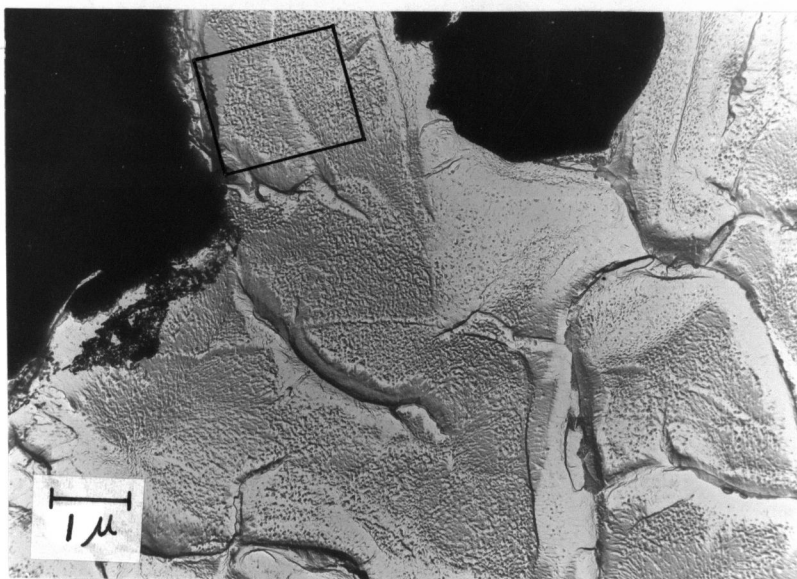


写真 3

アルカリ展開によって生  
じたラネー銅粒子(黒  
い部分)とその表面組  
織

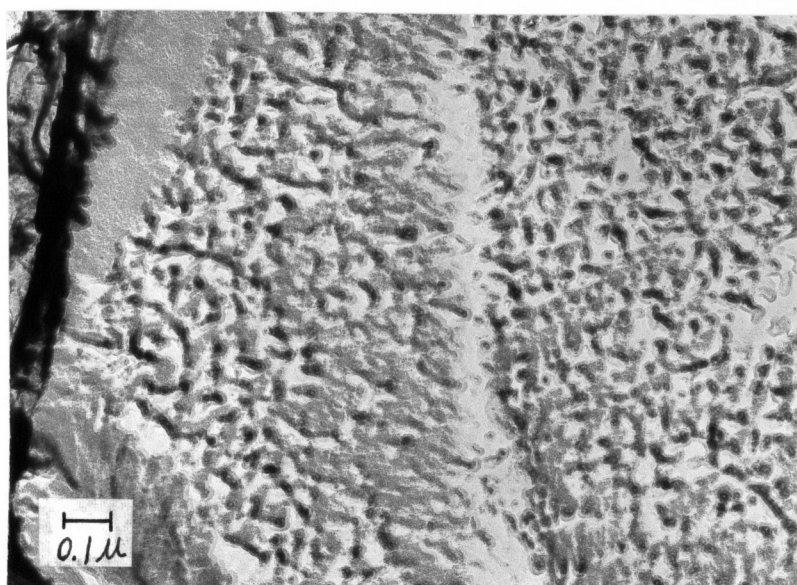


写真 4

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 2~4 に示す。アルカリ展開によって生成したラニ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 2~4 の黒い部分)は微細な単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、大きいもので数  $\mu$  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  $\text{CuAl}_2$  と  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  の二種類の金属間化合物が生成していて、 $\text{CuAl}_2$  はアルミニウム側に、 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  は基質の銅側に多く生じているのが X 線回折によって判明した。

アルカリ展開すると  $\text{CuAl}_2$  を構成するアルミニウムは溶出して、ラニー銅粒子が基質の銅板上に生ずるが、 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  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 11 wt% になる。

本触媒を用いてスツプロピルアルコールの脱水素反応を  $300^\circ\text{C}$  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いるのがわかる。この活性は、酸化および還元処理によって活性化した<sup>みかけ</sup>表面積の等しい板状銅触媒のそれより 4 倍以上大である。

このように脱水素活性が大さなのは、 $\text{Cu Al}_2$  中のアルミニウムが溶出する過程で微細なラネー銅粒子が生じ、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ネー銅触媒と本触媒との、シクロヘキサノールの脱水素反応における活性を比較して、本触媒が通常のラネー銅触媒に劣らない活性を持つことをすでに<sup>5)</sup>明らかにした。

プロピレンと水を生ずる脱水反応<sup>6)</sup>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で約8%の水が生成した。この脱水活性は  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  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<sup>6)</sup>が、これについては第4章で考察する。

高温で触媒を焼鈍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, サトイッチ型ラネ-銅合金とこれをアルカリ展開して調製したラネ-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する熱処理の効果を明らかにした。

### 参考文献

- 1) F. M. Nelsen, F. T. Eggersten, *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. Inst. Metals*, **51**, 131 (1933).
- 5) 安村二郎, 吉野富雄, *工化*, **69**, 1868 (1966).
- 6) J. Sznajder, *Proc. 2nd. Inter. Congr. Catalysis, Paris*, 2541 (1960).

## 第4章 サンドイッチ型ラネー銅触媒の焼鈍による活性変化

銅とアルミニウムの二元合金から調製されたラネー銅触媒の結晶構造と活性の関係を調べた研究はラネーニッケル触媒の場合に比してさらに少ない。

1) 久保松<sup>1)</sup> 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ネーニッケル触媒の場合ほど寄与しないと述べている。

2) 一方、Sgnajder<sup>2)</sup> はこの触媒の優れた脱水素活性はラネ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素活性を持って報告している。

第3章において、サンドイッチ型ラネー銅触媒を熱処理すると $300^{\circ}\text{C}$ 以上で急激にその脱水素活性を失うが、アルカリ展開触媒にあらかじめ酸化と還元<sup>3)</sup>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なく、酸化と還元<sup>3)</sup>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章と同じ方法で行われた。

### 4.1 実験結果

#### 4.1.1 焼鈍による触媒活性の変化

アルカリ展開のみの触媒とアルカリ展開後酸化と還元<sup>3)</sup>の処理を施した触媒を水素中 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲の一定温度で1時間焼鈍したところ、

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のように変化した。このとき脱水素反応を $300^{\circ}\text{C}$ で行なったが、焼鈍温度が上昇するにつれて前者<sup>の触媒</sup>の脱水素活性は急激に低下するのに対し、後者のそれは熱に対して比較的安定で、例えば $450^{\circ}\text{C}$ 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 $400^{\circ}\text{C}$ を越えると共に増加して行く。

シリカを結合剤として固形状にした通常のラニー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 サブインチ型ラニー銅触媒の場合と同じ結果が得られた<sup>4)</sup>。

アルミニウムが残留してい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みの板状触媒と、これに $300^{\circ}\text{C}$ で1時間酸化と還元処理をそれぞれ施して活性化させ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 $300^{\circ}\text{C}$ 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%であって、脱水反応(b)はほとんど認められなかった。

#### 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処理を施した触媒を $300\sim 500$

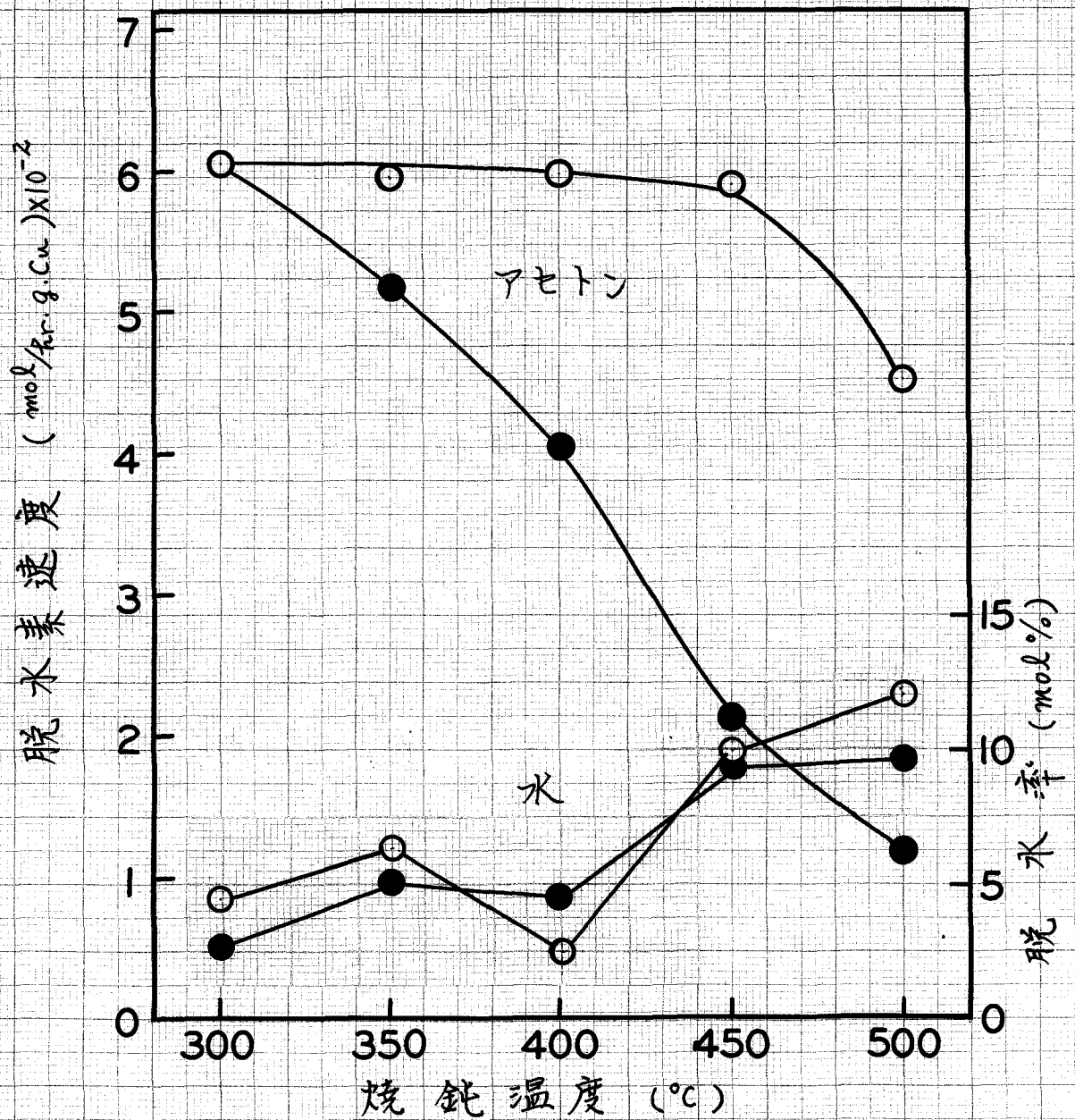


図1 焼鈍温度とサドノッ子型ラネー銅触媒のイソプロピルアルコール脱水素活性

●：アルカリ展開触媒

○：アルカリ展開後酸化-還元処理触媒



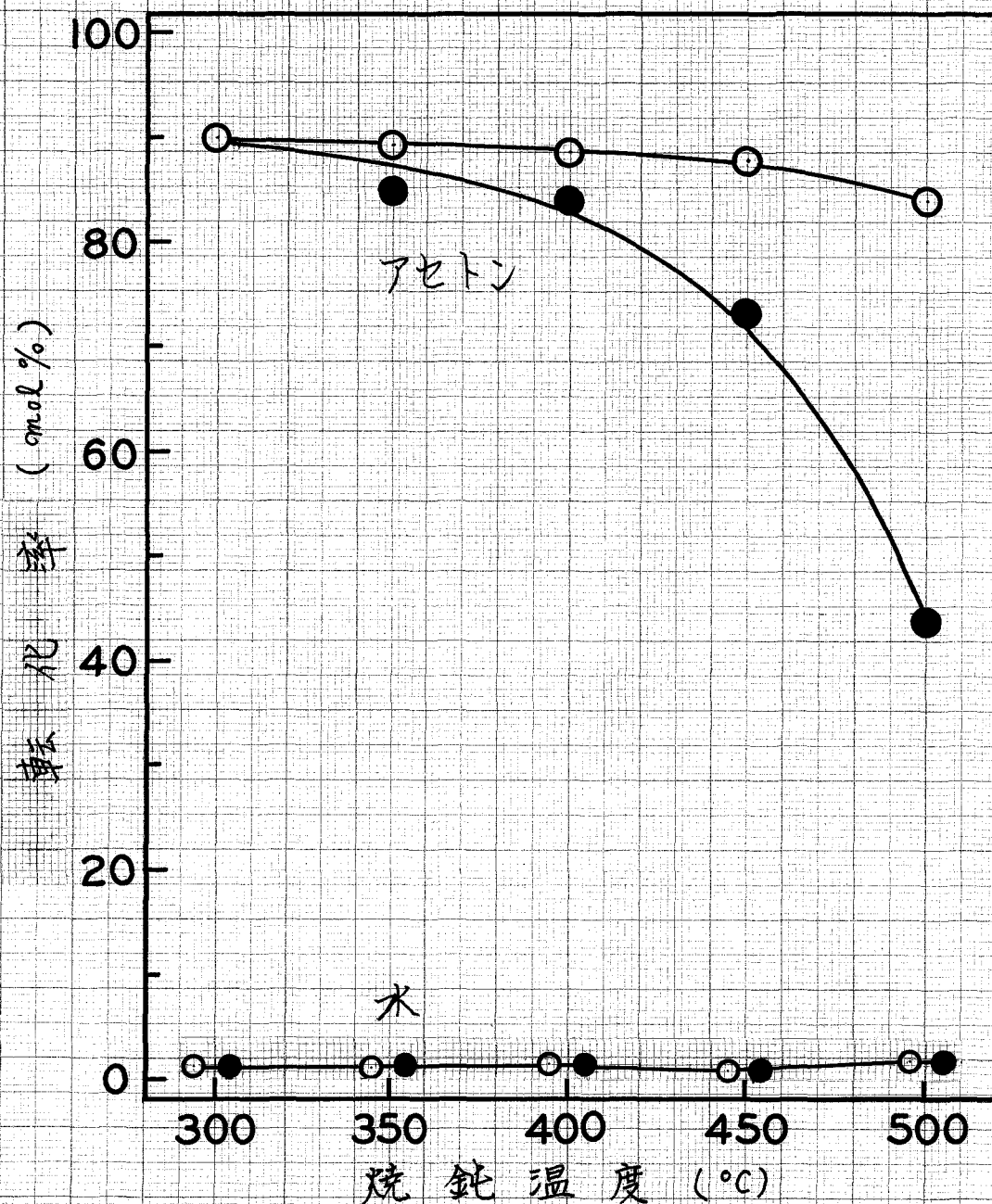


図2 焼鈍温度とシリカ-ラネー銅触媒のイソプロピルアルコール脱水素活性

焼鈍時間 = 1 hr

● : アルカリ展開触媒

○ : アルカリ展開後酸化-還元処理触媒

イソプロピルアルコール供給速度 (LSV): 0.37 mol/hr.g.Cu



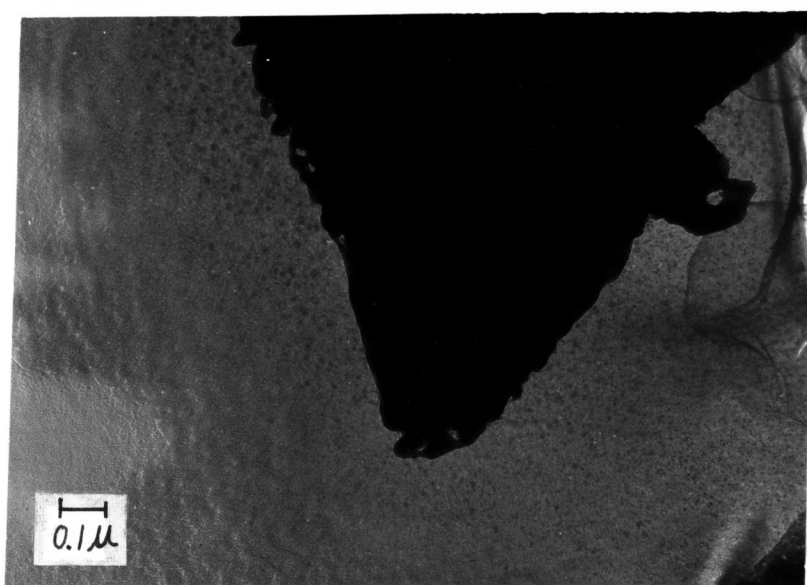
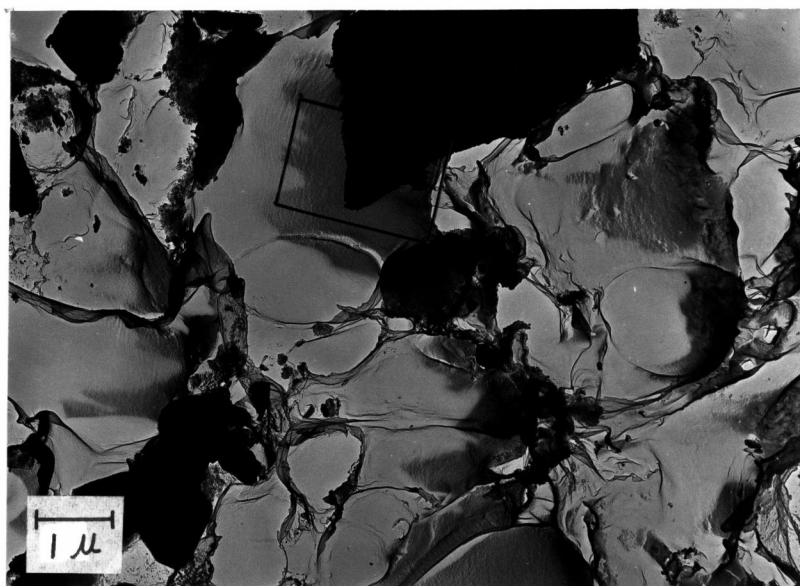


写真 1 300°C x 1 hr 焼鈍

触媒表面の凹凸が減少

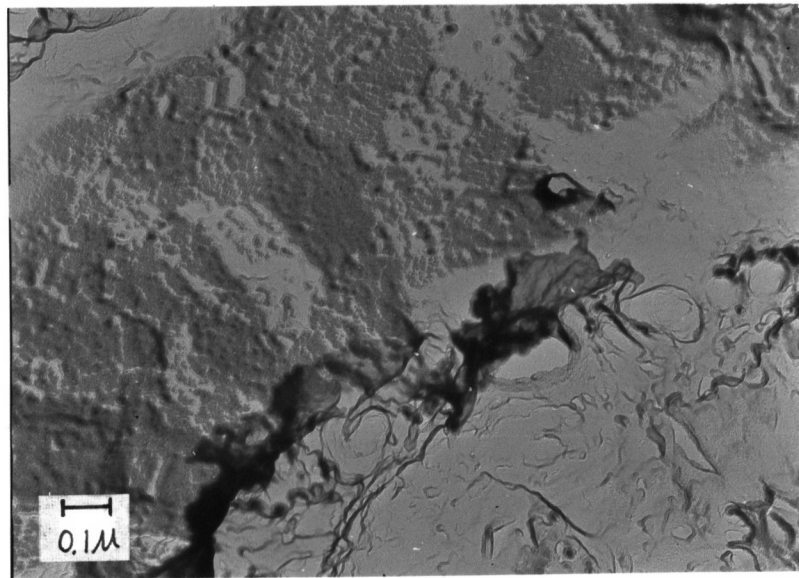
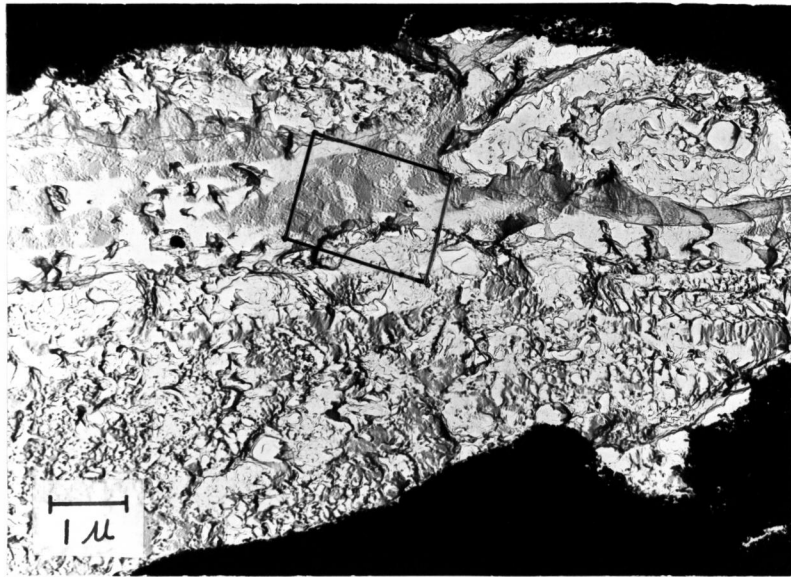


写真 2 酸化-還元処理後  
300°C x 1hr 焼鈍  
微細な粒子や亀裂が新に生成

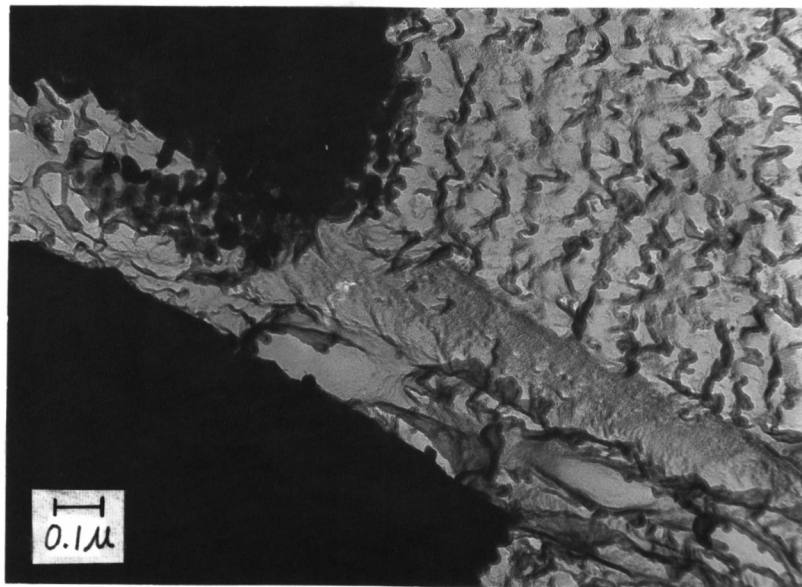
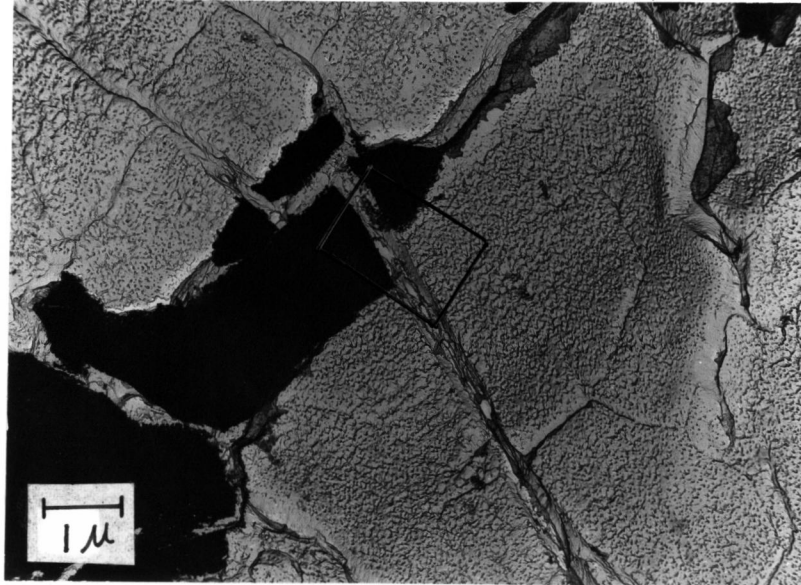


写真3 500°C x 1hr 焼鈍

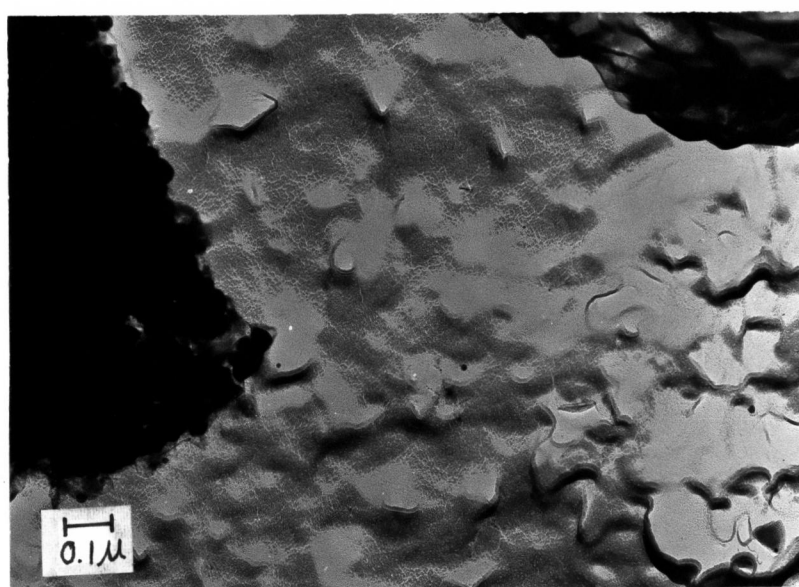
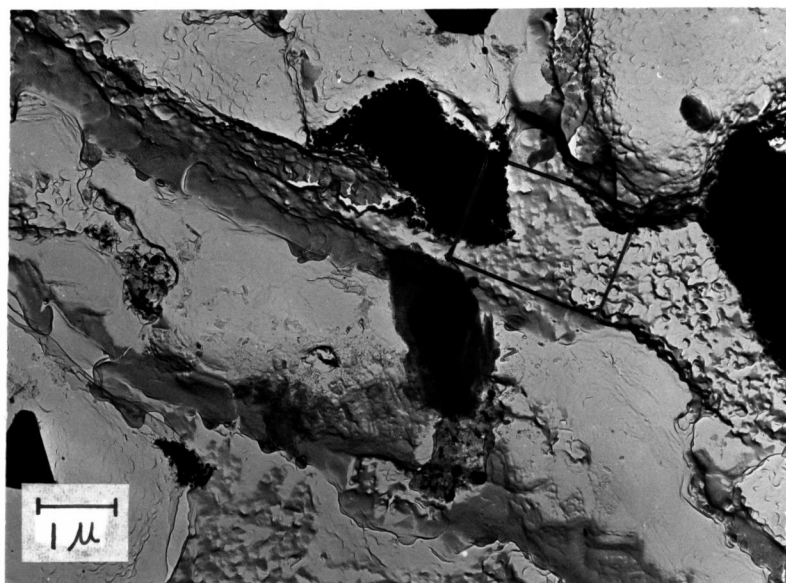


写真 4 酸化-還元処理後  
500°C × 1hr 焼鈍

℃の間で焼鈍し、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℃で焼鈍した両触媒(写真1と2)を比較すると、酸化-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<sup>5)</sup>に生じた結果、むしろアルカリ展開時のラニー銅粒子の表面(第3章写真4)に近い組織になっているのが観察される。さらに、500℃で焼鈍した触媒の場合でも酸化-還元処理による相違が認められる。写真3と4に示されるように、両触媒ともに焼鈍が進み、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受け易くなって、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っている。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鈍した場合で、第3章でのべた触媒に残留している $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ の回折線( $2\theta = 44^\circ$ )は400℃付近で消失し、代りに $\text{Cu}_3\text{Al}$ に属する $2\theta = 42^\circ 51'$ の回折線が新たに生じ、さらに銅の回折線の幅も銅-アルミニウム固溶体の生成<sup>5)</sup>のために広がっている。図3(B)はアルカリ展開後酸化と還元処理をそれぞれ300℃で行なった場合であるが、(A)で認められたのとまったく同じ結果が得られた。その上酸化と還元

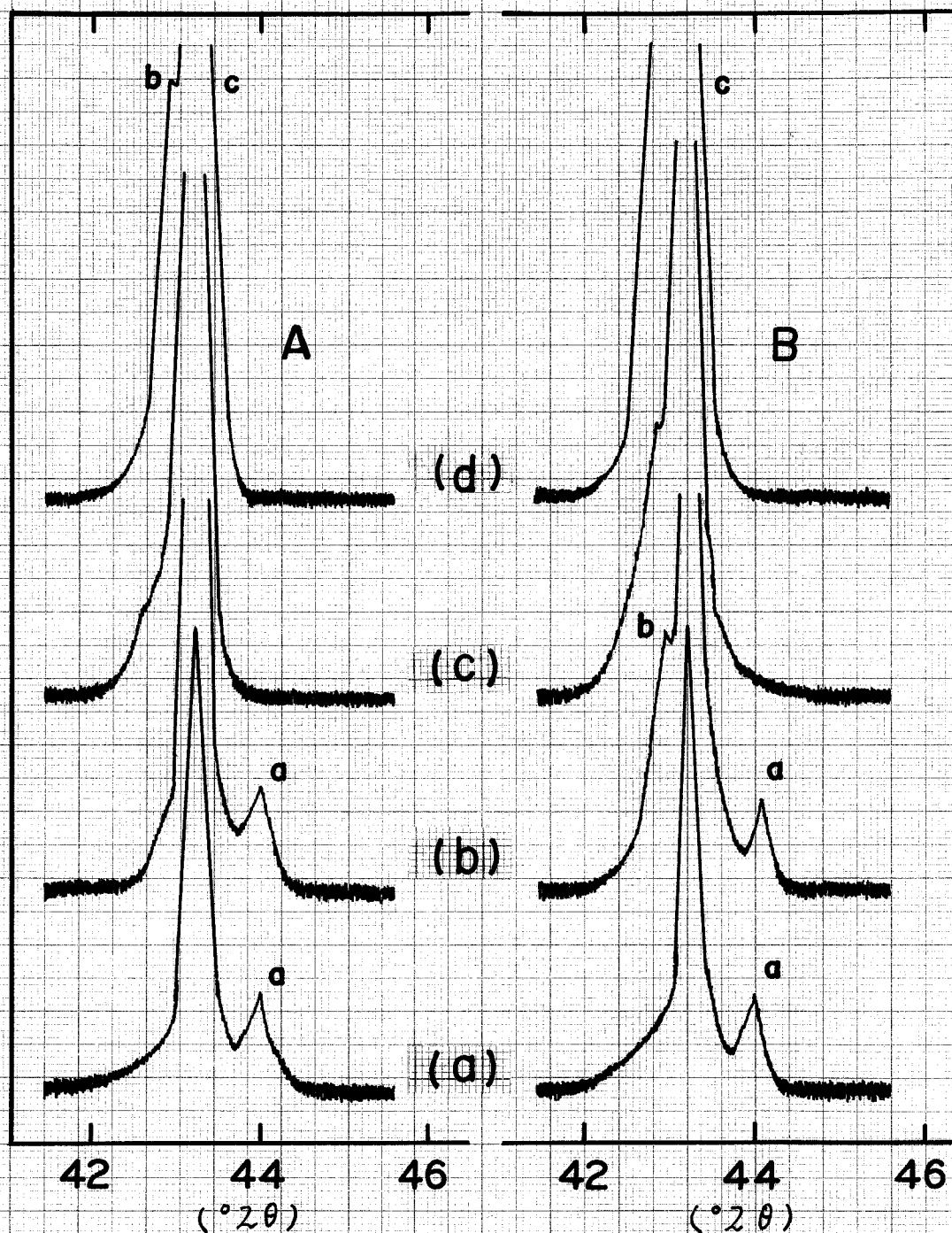


図3 熱処理したサンド型ラネー銅触媒のX線回折図

A: アルカリ展開触媒, B: アルカリ展開後酸化還元触媒

(a): 300°C x 1hr 焼鈍, (b): 400°C x 1hr 焼鈍

(c): 400°C x 2hr 焼鈍, (d): 500°C x 1hr 焼鈍

a:  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , b:  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , c: Cu

の処理が  $400^{\circ}\text{C}$  以下で行なわれた場合には,  $\text{Cu}_2\text{Al}_4$  はそのままの形でとどまっていることがわかった。

## 4.2 考 察

アルカリ展開に調製したサドニツケ型ラニー銅触媒のストプロピルアルコール脱水素活性は  $300^{\circ}\text{C}$  以上の焼鈍温度で急激に低下する(図1)。一方, 一度活性を失なった触媒あるいはアルカリ展開に活性化した触媒に酸化と還元処理を施すと, 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, それらの耐熱性も向上することがわかった(第3章表1 および本章図1)。例えは  $500^{\circ}\text{C}$  焼鈍において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の比は1.0:3.7である。これに反し脱水素活性の方はほとんど酸化と還元処理の効果を受けず,  $500^{\circ}\text{C}$  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過程で生じたそれとは, 熱に対しては異なった挙動をとることを示している。このことは, 図2に示した通常のラニー銅触媒においても認められること, またすでに  
 行なったシクロヘキサノールの脱水素反応<sup>6)</sup> その他の接触反応<sup>7)</sup> においても, 酸化-還元処理が触媒能に本質的な変化を与えないことから, これらの処理がラニー銅触媒の熱的性質に主として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<sup>8)</sup>で粒子の成長するのはよく知られている。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ている。本触媒が300℃以上の温度でその脱水素活性を失うのもこの結果によるものである。しかしながら、酸化と還元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っ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、この点も含めてラー-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いる。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 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ や $\text{Cu}_3\text{Al}$ のほか、一部分は酸化アルミニウムの形で残っており、脱水素活性をもたらしている<sup>2)</sup>と推測される。まず、 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ は酸化-還元処理の有無に関係なく400℃以上の熱処理で容易に消失し、 $\text{Cu}_3\text{Al}$ は銅とアルミニウムの固溶体に変化する(図3)。ところで、400℃以上の熱処理によって $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ が消失し、脱水素活性も30%に低下した触媒を酸化と還元処理によって再生するとその活性は84%に回復し、その上熱に対して安定になった。この事実は $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ 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。すなわち先にのべた板状の銅触媒およびこれに酸化-還元処理を施した触媒では脱水反応がほとんど起らないこと、またラニー型銅触媒には酸化-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<sup>9)</sup>、これは酸化アルミニウムに基づくと報告されている<sup>2)</sup>ことから、酸化アルミニウムが触媒表面に存在していることが脱水活性をもたらしっ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よぼすかどうかは不明である。なお、 $\text{Cu}_2\text{Al}_4$ が脱水活性を持たないことは、 $400^\circ\text{C}$ 以上の焼鈍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ことから明らかである。

脱水活性と関連し、ラニー型触媒には酸化アルミニウムに結合した水や触媒表面に吸着した水<sup>10)</sup>、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 $300^\circ\text{C}$ 以下の温度で触媒表面から脱離し、 $300^\circ\text{C}$ の反応温度においてほとんど検出されなかった。

以上の結果から、 $\text{Cu}_2\text{Al}_4$ はイソプロピルアルコールの脱水素反応において脱水素活性中心に直接作用をおよぼさなければならず、この活性の熱に対する

安定性および脱水素活性にも関与しないことは明らかである。

アルカリ展開触媒とこれに酸化と還元処理を施した触媒を300℃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開触媒に認められないうろは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のかもしれない。両触媒の表面積については、上田らの表面組織と300℃で1時間焼鈍したシリカ-チタン-銅触媒で得られた、アルカリ展開触媒(54.2 m<sup>2</sup>/g)とアルカリ展開後酸化-還元処理触媒(59.3 m<sup>2</sup>/g)の例から、酸化-還元処理触媒の方が大きいと考えられる。表面積についてはこれと同じことが太田ら<sup>11)</sup>によって報告されている。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<sup>を</sup>示すことに関係があるのかもしれない。しかし、高温で焼鈍した酸化-還元処理触媒のn-プロピルアルコール脱水素速度は、500℃の場合、アルカリ展開触媒の $1.2 \times 10^{-2}$  mol/hr.g.Cu に対し、 $4.5 \times 10^{-2}$  mol/hr.g.Cu で、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関係を考察したが、これらが酸化-還元処理

触媒の脱水素活性の安定化に關与していることを証明することはできなかった。

そして、ラー型銅触媒の脱水素活性には  $300^{\circ}\text{C}$  付近で消失する活性中心と  $450^{\circ}\text{C}$  以上になって消失する活性中心の二種類が關与していると考えられる結果が得られた。

銅触媒の活性中心について、菟原<sup>(2)</sup>は触媒表面に現われている転位がこの触媒の活性中心であるとのべ、他方 Eley<sup>(13)</sup>は銅の特定の結晶面が活性中心となっていると報告している。これに文れ、ラー型銅触媒の場合、前処理の仕方によっては、熱に対する安定性の点で異なつた二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、<sup>1)</sup>ラーニツケルの場合と異なつた挙動をとる、ラー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、触媒の加熱時による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 粉末冶金総説・焼結機構”, 日刊工業新聞社 (1964) P. 94.
- 9) 太田暢人, 佐藤眞佐樹, 今村壽一, 工化, 56, 330 (1953).
- 10) P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering, Proc. 2nd. Inter. Congr. Catalysis, Paris, 1245 (1960).
- 11) 太田暢人, 佐藤眞佐樹, 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

通常のラネ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ネーニッケルとラネー銅触媒が調製できることを明らかにした。これらの触媒を用いることによって、ラネー触媒が微粉末であるがためにその物理化学的性<sup>と</sup>能を測定する際に欠点なる性質——すでに緒言で述べた(1)~(4)の性質——を改善することができる。すなわち、(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で、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っ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) 固定触媒式流通系での使用が可能である等の特質をこれらの触媒は持っている。

また、これらのサンドイッチ型ラネー触媒の特質を利用して、これらの活性中心の性質についても言及、次の結果を得た。

ラネ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いった格子欠陥説と一致する結果を得た。しかし、ラネーニッケル触媒に残留するアルミニウムなどが活性中心に影響をおよぼしていることが

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ぬとの結論を得た。

ラネー銅触媒については、アルカリ展用後酸化と還元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い出され、熱に対する性質の違いから二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ぬとの結論を得た。

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、懇篤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るにあたり有益な御助言を賜った大阪大学理学部音在清輝教授、廣田金岡蔵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。