ラネー銅触媒組織とアクリロニトリル水和反応における 触媒活性におよぼす母合金凝固速度の影響*

大中逸雄** 山内 勇** 板屋光彦†

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 8 (1992), pp. 973-981

Effects of Solidification Rate of Mother Alloys on Structure of Raney Copper Catalysts
and Their Catalytic Activity in Hydration Reaction of Acrylonitrile

Itsuo Ohnaka, Isamu Yamauchi and Mistuhiko Itaya

Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

To improve the catalytic activity of Raney copper catalysts for the hydration reaction of acrylonitrile which is important for producing acrylamide, their mother alloys, namely Cu-70 at%Al alloys, with and without additive elements, were solidified at various cooling rates, and the structures of the mother alloys and catalysts made by leaching Al from them were examined by SEM, TEM and X-ray microanalysis. The specific surface area of the catalysts was measured by the BET nitrogen-absorption technique. The activity of the catalysts was evaluated by the conversion ratio from acrylonitrile to acrylamide by the hydration reaction. As a result, a drastic increase of the catalytic activity up to about 1.8 times as high as conventional Raney copper was realized by adding 0.8 at% of Ti or 0.7 at% of V and rapid solidification using the rotating-water-atomization process, while the cooling effect was smaller in the case of V addition. The TEM and chemical analysis revealed that the catalysts are aggregates of fine copper fibers 10 to 40 nm in diameter, containing 1 to 6 at%Al which increased by adding the third elements. The amount of residual additive elements increased with solidification rate. The catalytic activity improvement is attributed at least to the refinement of the Cu-fiber size. Further, the X-ray broadening method may underestimate the Cu-fiber size.

(Received February 4, 1992)

Keywords: rapid solidification, solidified structure, Raney-copper, copper-aluminum alloys, catalysis, specific surface area, acrylamide, acrylonitrile, hydration reaction, rotating-water-atomization

I. 緒 言

急冷凝固法, 特に単ロール法により得られたアモルファス合金(例えば, Ni-B, Ni-P, Ni-Zr, Cu-Zr 合金など)から製作された触媒の水素化能が結晶質触媒に比較して著しく良くなることが報告されている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾. 例えば, Yamashita ら⁽⁶⁾は, 単ロール法により Cu₆₂Zr₃₈ 合金アモルファスリボンを製作, 粉末化し, HNO₃, HF など処理した触媒で, オレフィンの水素化について検討した結果, 触媒活性が著しく向上することを報告している. さらに船引ら⁽⁶⁾は, リボン状 Cu₆₇Ti₃₃ アモルファス合金を1規定フッ化水素酸溶液で処理してTiを溶出し, ラネー銅触媒を製作して, アクリロニトリルの水和反応活性について調べている. そして, 純銅や結晶質 Cu₆₇Ti₃₃ 合金から製作したラネー銅に比較して触媒活性が2倍以上向上す

ることを見出している.

また, 遠心噴霧急冷法で, Ni-Al 合金を急冷凝固させ, その後Alをアルカリ水溶液で溶出, 除去することにより(以後これを“リーチング”と呼ぶ), アセトンやブチロニトリルの水素化反応の触媒活性が³, 市販触媒に比較して著しく改善されることが報告されている⁽⁷⁾.

一方, ラネー銅触媒⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾がアクリロニトリルと水を反応させ, アクリルアミドを合成させる際の触媒として現在利用されている. このラネー銅触媒は, Alを約70 at%(50 mass%)含むCu合金を0.1~10 K/s程度の冷却速度で凝固させ(内寸法0.5 m×0.15 m×0.1 m程度の金型で鋳塊を製造), 機械的に粉碎して粉末とし, Alをリーチングすることにより製造されている. しかしながら, ラネー銅の母合金となるCu-70 at%Al(以後Cu₃₀Al₇₀と略記)合金の凝固組織やラネー銅の組織に関する報告は少なく, また凝固時の冷却速度を変化させて製造したラネー銅のアク

* 1988年11月4日日本金属学会秋期大会および1990年4月5日同春期大会において発表

** 大阪大学工学部材料開発工学科

† 大阪大学大学院生, 現在: いすゞ自動車(株)

リロニトリル水和反応における触媒活性を調べた報告はほとんどない。さらに、第3元素の添加効果もラネーニッケルではある程度調べられているものの⁽⁹⁾、ラネー銅での報告は少ない。そこで、本研究では、 $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金およびこれに第3元素を添加した合金の凝固組織と冷却速度、ラネー銅の微細結晶粒径、アクリルアミド合成時の触媒活性などを調べた。なお、第3元素としては、種々の元素添加を試みたが、本報告ではIVB、VB属であるTi, Zr, V, Nb(それぞれ1 mass%添加)について報告する。

II. 実験方法

検討したラネー銅母合金は29.6 at%Cu-70.2 at%Al合金(不純物はほとんどがFeで、0.09 at%，他はSiが0.08 at%であった)，および、これにTi, Zr, V, Nbをそれぞれ0.8, 0.4, 0.7, 0.4 at%添加したものである。これらは、高周波溶解により製作した。

これらの母合金を、直径20 mmの円柱状砂型鑄型、直径10および20 mmの円柱状金型(高さ150 mm)に鑄込み、鑄塊を製作し、粉碎後、20%水酸化ナトリウム水溶液400 g中で、Na/Al(モル比)=20、温度 333 ± 5 Kの条件で、600 s間Alをリーチングして、ラネー銅を得た。さらに、溶湯を直径1 mmのノズルから288 Kの静止水

中に噴射圧力0.02 MPaで噴射したもの(以後水中噴射と呼ぶ)、および回転水噴霧法⁽¹¹⁾(ノズル径0.5 mm, ガス圧0.15 MPa, 水温273 K, 回転数5000 rpm)により得られた急冷凝固粉末を篩い分け、53~74 μm の粒子としたものを、上記と同一の条件でリーチングしてラネー銅を得た。なお、これらの方法による冷却速度の程度を見積もるため、Al-4.5 mass%Cu合金鑄塊、粉末を作り、デンドライト2次間隔を測定し、従来のデータ⁽¹²⁾から、凝固区間における冷却速度を求めたところ、砂型、 $\phi 10$ 金型、 $\phi 20$ 金型鑄造、水中噴射、回転水噴霧に対し、それぞれ0.8, 5.7, 62, 230, 4000 K/sであった。これらの値から $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金の潜熱を考慮しない場合の冷却速度は上記のプロセスに対し、それぞれ10, 70, 700, 3000, 50000 K/sと推定された(付録参照)。

得られたラネー銅の触媒活性はアクリロニトリル10 g, 水55.0 g, ラネー触媒7.0 gを混合し、343 Kで2 h反応させ、生成したアクリルアミド量を求め、転化率(=生成したアクリルアミド量/初期アクリロニトリル量)を算出して、転化率で触媒活性を比較した。

また、このようにして得られた $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 母合金およびラネー銅の組織を走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、X線マイクロアナライザー(EPMA)で観察した。TEM用試料はマイクロトームによりスライス片

Fig. 1 SEM microstructures of $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ alloy solidified at various cooling rates.

(a) Cast in sand mold, (b) Cast in metallic mold ($\phi 10$), (c) Ejected into water, (d) Rotating-water-atomized.

を切出して製作した。さらに、ラネー銅の比表面積をX線ブローディング法および窒素ガス吸着法で測定した。

Ⅲ. 結果および考察

1. 母合金の凝固組織

Fig. 1 に第 3 元素を添加しない $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金の凝固組織 (SEM 像) を示す。砂型および金型凝固させたものは白く見える矩形状の θ 相 (CuAl_2) と、 α 相と θ 相からなる共晶が黒く見えている (Fig. 1(a), (b))。より冷却速度の早い水中噴射 (Fig. 1(c))、前述のように冷却速度は約 3000 K/s) では θ 相が樹枝状に成長している。さらに冷却速度の早い回転水噴霧法 (Fig. 1(d))、冷却速度 50000 K/s) では矩形状の θ 相中に共晶が網目状に晶出している。このように晶出相の形態は冷却速度でかなり変化した。X 線解析では明瞭な準安定相は検出されなかった。

第 3 元素を添加してもマトリックス組織は基本的にほぼ同じであった。代表例として、Ti を添加した $\text{Cu}_{29.6}\text{Al}_{69.6}\text{Ti}_{0.8}$ 合金の凝固組織を Fig. 2 に示す。砂型凝固では針状の金属間化合物が生じた (Fig. 2(a))。EPMA 分析結果および状態図からこの金属間化合物は、Cu を多少固溶した Al_3Ti あるいは $\text{Al}_{72}\text{Cu}_3\text{Ti}_{25}$ ⁽¹³⁾ の可能性があるが、X 線回折では Al_3Ti のみが観察された (EPMA 分析によると Al, Cu, Ti 量はそれぞれ 74.1, 1.6, 24.3 at% であった)。

冷却速度が早い金型凝固ではこの金属間化合物は矩形状に変化した (Fig. 2(b))。この形態は $\text{Al}_{99.1}\text{Ti}_{0.9}$ 合金 (1.6 mass% Ti) における準安定相 (Al_3Ti 相) の形態と類似している。すなわち、堀ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ は、 Al_3Ti 相は 10 K/s 程度の冷却速度では針状 (3 次元的には薄板状) で、冷却速度が 3×10^3 K/s になると花びら状になることを報告している (ただし、花びら状のものは化合物そのものではなく、Al 母相と準安定 Al_3Ti 相の混合組織とされている)。しかし、本実験では花びら状ではなくファセットがはっきりしている。より冷却速度の早い回転水噴霧法で得られた粉末には SEM および X 線観察では金属間化合物の晶出は認められなかった (Fig. 2(c))。このような $\text{Al}_{99.1}\text{Ti}_{0.9}$ 合金との相違は Cu の影響によるものであろう。すなわち Ti の Cu 中への溶解度は徐冷の場合小さいものの、急冷により 20 at% 程度固溶することが報告されている⁽¹⁶⁾。したがって、回転水噴霧法の場合、Ti はほぼ固溶された可能性があるし、金型の場合にも、Cu の影響で晶出物の形態が変化したのであろう。

同様に、Nb, V, Zr を添加した場合、Fig. 3 に示すように、砂型鑄造や金型鑄造では金属間化合物が生じた。EPMA 分析では、これらの晶出物中の Al, Cu および添加元素の濃度は Nb 系では 73.5, 3.5, 23.0 at%, V 系では 76.1, 5.9, 18.0 at%, Zr 系では 54.3, 40.6, 5.1 at% であった。特に V 添加の場合、準結晶と思われる 5 回対称状

Fig. 2 SEM microstructures of $\text{Cu}_{29.6}\text{Al}_{69.6}\text{Ti}_{0.8}$ alloy solidified at various cooling rates.

(a) Cast in sand mold, (b) Cast in metallic mold ($\phi 10$), (c) Rotating-water-atomized.

化合物が生じた (Fig. 3(a), (b))。急冷凝固後焼鈍した $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 合金や約 14 at% の V を含む Al 合金を急冷凝固させると準結晶が生じることが報告されているが⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾、本合金については今後さらに TEM などで確認する必要がある。

回転水噴霧法の場合、これらの第 3 元素の添加による晶出物は、Ti の場合と同様に SEM 観察や X 線分析では見出すことができず、ほとんど固溶したものと思われる。なお、Al 系 2 元合金における急冷凝固による固溶限の拡大は Ti : 0.2~2 at%, V : 1.4~2 at%, Zr : 1.2~1.5 at% となっている⁽²¹⁾。

Fig. 3 SEM microstructures of Cu-Al-X ternary alloys.

(a) $X=0.7$ at%V, Cast in metallic mold ($\phi 20$), (b) $X=0.7\%$ V, Metallic mold ($\phi 10$), (c) $X=0.4\%$ Nb, Metallic mold ($\phi 20$), (d) $X=0.4\%$ Zr, Metallic mold ($\phi 20$)

2. ラネー銅の組織

Fig. 4 に Ti を添加しない場合とした場合のラネー銅の SEM 組成像を示す。いずれもまず共晶部分がなくなり、ほぼ Al を 1~6 at% 含む (化学分析結果) Cu 固溶体となっており、多くの亀裂が生じていた。亀裂間隔は冷却速度が早いほど短くなった。また Ti 添加により、一層細かい亀裂が生じた。亀裂発生場所と共晶との相関は特には見られなかった。さらに晶出していた金属間化合物相もリーチングによりなくなったが、分解途中と思われるものが見当らなかったことから、水酸化ナトリウム水溶液で分解したのではなく、脱落したものと考えられる。

これらのラネー銅の SEM 組成像では、共晶や化合物がなくなった他はリーチング前と極端に違う組織とはなっておらず、添加元素の影響ははっきりしなかった。

Table 1 にラネー銅に残留した Al および第 3 元素量を示すが、第 3 元素を添加すると、残留 Al が増大する傾向が見られる。また、急冷により Al および添加元素の残留濃度は増大しており、TEM 観察でラネー銅中に析出物が観察されなかったことから、Cu への固溶量が増大したのと考えられる。

亀裂が生じる理由は以下の通りであろう。θ 相 (密度実測値 $\rho(\text{Al}_2\text{Cu})=4140 \text{ kg/m}^3$, Cu 濃度 53 mass%) から低

密度の Al が除去され、高密度の純 Cu ($\rho(\text{Cu})=8960 \text{ kg/m}^3$) に近い相に変化するのであるから、共晶相を無視すると、

$$\varepsilon = \rho(\text{Al}_2\text{Cu}) \{1/\rho(\text{Al}_2\text{Cu}) - 0.53/\rho(\text{Cu})\} = 0.755$$

すなわち、約 76% の空隙あるいは収縮が発生するはずである。このため、亀裂が生じるのであろう。しかしながら、これらの亀裂だけでは体積差と釣り合わず、ラネー銅中には多くの空隙が存在することが予想される。

Fig. 5 はラネー銅の TEM 像であり、多くの空隙が分散していることが分かる。また、ラネー銅は直径 10~40 nm の繊維状あるいは微粒子の集合体であることも分かる。Young ら⁽²²⁾⁽²³⁾ は Cu-Al 2 元合金から製作したラネー銅の

Table 1 Residual Al and added elements in Raney copper catalysts (at.%). RWA: Produced through Rotating-Water-Atomization.

Alloy	Cast in sand mold		RWA	
	Al	Additive	Al	Additive
Cu-Al	1.08	—	1.12	—
Cu-Al-1Ti	1.84	1.17	5.16	1.88
Cu-Al-1V	2.57	0.59	5.53	0.92
Cu-Al-1Zr	2.56	0.66	2.52	0.91
1Nb	1.82	0.12	2.47	0.33

Fig. 4 SEM views of leached $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ and $\text{Cu}_{29.6}\text{Al}_{69.6}\text{Ti}_{0.8}$ alloys: (a) Cu-Al, Cast in sand mold, (b) Cu-Al-Ti, Sand mold, (c) Cu-Al, Rotating-water-atomized, (d) Cu-Al-Ti, Rotating-water-atomized.

レプリカ法および薄膜法による電子顕微鏡観察を行い、同様の写真を得て、ラネー銅はほぼ均一な直径の棒状単結晶の集合体で、周囲の空隙部は連続相であることを報告している。本観察結果からも同様のことが言えるが、この繊維状銅相(以後「Cu相」と呼ぶ)はかなり屈曲しているように観察される。また後述のようにCu相の長さは短い可能性がある。ラネー銅の立体的構造については今後の詳細な観察が望まれる。

また、TiおよびVを添加した場合、ラネー銅のCu相は微細化され、Ti添加の場合、冷却速度が大きいほど、より微細化された(Fig. 5(b1), (b2), Fig. 6). Nb, Zrを添加した場合もCu相は多少微細化されたが、V添加の場合と同様に、冷却速度の影響はあまり見られなかった(Fig. 7).

このような、ラネー銅のCu相の寸法変化はX線ブローディング法⁽²⁴⁾による粒径測定結果や窒素ガス吸着法による比表面積(BET面積)測定でも確認された(Fig. 6). ただし、X線ブローディング法で得られた粒子寸法はTEM像から得られたものより小さい値となった。この理由は以下の通りであろう。まず、無添加の場合のラネー銅の格子定数は冷却速度にあまり関係なく純銅の格子定数より0.1%程度大きかった。この原因としてはAlおよび水素

の固溶以外に空孔が多いことが考えられる(1 at%のAlの固溶はVegardの法則では0.05%程度の格子定数変化となる)。また、Cu相ごとに空孔濃度が異なり、したがって格子定数も異なるものと考えられる。このように格子定数が異なる微細Cu相の集合体であるラネー銅粉末にブローディング法を適用したため、粒度が過小評価されたものであろう。なお、水素、空孔濃度を減少するため熱処理するとCu相が粗大化するため、これらの影響のみを評価することは容易ではない。

TEM像から得られたCu相の寸法(TEM粒子径と呼ぶ)から比表面積を算出するため、Cu相の形状を棒状とし、かつ直径 d に対する長さの比(アスペクト比)を β とすると、比表面積 S_g は

$$S_g = (2 + 4\beta) / (\beta \rho d) \quad (1)$$

となる。ここで ρ はCuの密度である。Fig. 6に示すように、 β を1~2とするとTEM粒子径から求めた比表面積とBET面積は良く一致する。一方、X線ブローディング法で求めた粒子径はTEM粒子径より小さいので、当然のことながら β を1より小さくしないと一致せず、不合理である。BET面積の精度が本実験では不明であるが、比較的正確であるとすれば⁽⁴²⁾、この結果から、ラネー銅のCu相の長さは比較的短いものと推定される。

Fig. 5 TEM micrographs of Raney copper catalysts. (a1, a2): Without additive elements, (b1, b2): 0.8%Ti addition, (c1, c2): 0.7%V addition. (a1, b1, c1) and (a2, b2, c2) mean catalysts made through the metallic mold casting ($\phi 20$) and the rotating-water-atomization, respectively.

このようなラネー銅の結晶形態の生成機構や第3元素添加と冷却速度によるCu相の寸法変化の機構は良く分からない。Youngら^{(23)(25)–(27)}は、リーチングはCu相と溶液相が並列して進行し、Cu相が層状に成長するモデルを提案している(Fig. 8)。そして、パーライト変態や共析変態における変態進行速度と層間隔の理論式^{(28)–(34)}を応用して、反応速度と空隙間隔(ポア間隔)の関係を調べ、リーチングはAl原子のCu/ θ (Al_2Cu)相界面拡散により律速されるとしている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

しかしながら、このモデルではリーチング速度と空隙間隔の関係が与えられるだけである。このため共析変態の場合には、最大成長速度、最大エントロピー生成速度、限界安定性などが検討されているが⁽³⁴⁾、リーチングの場合についての検討はなされていない。

Fig. 6 Change in Cu-phase size in Ti-added catalyst and specific surface area with cooling rate during solidification. TEM area means specific area calculated by using Cu-phase size measured by TEM and Eq. (1).

Fig. 7 Cu-phase size change in Raney copper catalysts with cooling rate and added elements.

Fig. 8 Leaching model by Young *et al.*⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

さらに、このモデルでは θ 相がCu相と溶液相に変態すると考えられているが、このようなモデル化では、リーチングの機構と物理的イメージが分かりにくい。例えば、Alの拡散の駆動力もはっきりしないし、界面拡散係数の

Fig. 9 Nucleation of Cu-phase between Cu rods.

値や界面幅の値の妥当性の評価も容易ではない。今後、電気化学的な観点(例えば θ 相のミクロなガルバニック腐食)からの解析や水素原子による θ /Cu相界面の原子的構造変化などを考慮したより詳細な検討が必要であらう。さらに、層状、棒状から球状への形状変化⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾も考慮する必要がある。

また、Alが水酸化ナトリウムとして選択的にリーチングされ、不安定となったCu原子が結晶格子を組むことになるが、このためにはCu相の核が必要であり、Fig. 9に示すように θ 相の分解中にCu相の核が多いほどCu相は微細化されるのではなかろうか。

Cu相の核としてはCu原子のみからなる均質核とCu原子と他原子が結合した異質核が考えられる。Tiはこの観点からは異質核形成に有利であったとも考えられる。異質核形成元素としてはAlよりもCuと結合力が強く、Cuの格子を形成するのに都合の良い元素ということになるが、今のところ θ 相中での第3元素とCuとの結合力の強さや原子配置は明確ではなく今後の検討が必要である。

なお、イオン結合性を評価できる電気陰性度差は、CuとNb, Ti, V間では0.3であり、CuとZrの差は0.5とむしろ大きい(AlとNb, Ti, V, Zrの差は-0.1あるいは0.1と小さい)。しかしZrの微細化効果はTi, Vより小さく、この電気陰性度とCu相の微細化の程度とは直接的な関係はない。また、ラネー銅における残留濃度(Table 1)からも結合力が判定できると思われるが、Tiはともかく、残留濃度が低いV添加の方がZrより微細化している。したがって、残留濃度だけからも微細化の判定はできない。

さらに、リーチング時にはかなりの活性水素が発生する。したがって、水素と結合力の強いTi添加などでは、この活性水素の影響も考慮する必要があるかも知れない。いずれにしても、微細化の機構については今後の課題としたい。

3. 触媒活性

Fig. 10に種々の冷却速度で製作した $\text{Cu}_{29.6}\text{Al}_{69.6}\text{Ti}_{0.8}$ および $\text{Cu}_{29.6}\text{Al}_{69.7}\text{V}_{0.7}$ 粉末から得られたラネー銅のアクリルアミド転化率とその冷却速度の関係を示した。また、Fig. 11には砂型鋳造から得られたラネー銅と回転水噴霧法で得られたラネー銅の転化率を比較した。

Fig. 10 Change in conversion ratio from acrylonitrile to acrylamide with cooling rate during solidification.

Fig. 11 Comparison of conversion ratio obtained by using Raney copper catalysts made from slow (sand mold casting) and rapid (Rotating-Water-Atomization) solidification processing.

現在、実用化されている触媒は、無添加で冷却速度が最も低いものに相当しており、TiおよびVの添加により、触媒活性が著しく向上することが分かる(従来のラネー銅に対し、Ti添加で約180%、V添加で約170%の向上)。しかし、同じVB, VB属であるNb, Zrを添加しても効果は少なく、冷却速度依存性があり見られない。

触媒能が向上する理由としては、(a)比表面積の増大、(b)化学活性点の増大、(c)活性点における活性自体の向上、などが考えられる。

Ti添加の場合、Fig. 6, 10から分かるように、比表面積の増大とともに、触媒効果が増大していることが分かる。したがって、この場合の触媒能の向上は比表面積の増大が主な原因であろう。しかし、Vを添加した場合もCu相が微細化され比表面積は増大しているものの、冷却速度が大きくなると触媒活性が上昇するのにCu相の寸法はほとん

と同じである。したがって、この場合、比表面積のみならず、化学的効果(b), (c)も考えねばならない。化学的効果については今後の検討が必要である。さらに、添加元素の残留量の影響も考慮する必要があるが、添加量を2倍程度にしても触媒活性はあまり変化しなかった。

なお、船引ら⁽⁶⁾は、 $\text{Cu}_{67}\text{Ti}_{33}$ 合金の場合、アモルファス合金をリーチング(方法は本実験の場合と異なる)した触媒の方が、結晶質合金をリーチングしたものより、触媒活性(転化率)が約6%から12%と約2倍大きくなることを報告している。本実験での合金系(単ロール法など通常の方法でのアモルファス化は容易でない)でもアモルファス化により、活性が更に向上するかも知れないが、著しい改善は期待できないであろう。これは本実験での触媒活性は上記のものより6倍以上大きく、高活性のものほどさらに改善するのは容易ではないからである。むしろ、重要なことは、本実験結果は触媒活性の向上にはアモルファス化が必ずしも必要条件ではないことを示していることで、これは工業的には望ましいことである。

さらに、急冷凝固による触媒活性向上の理由として、残留Alの増大が考えられるが、第3元素として、Niを添加した場合、残留Alの増大とともにむしろ活性は低下するという実験データを得ている。したがって、可能性は少ないが、Ti, V 添加の場合にもこれを確認する必要があるかも知れない。

なお、回転水噴霧法でラネー銅母合金粉末を製造すれば、このように触媒能も改善できる可能性があり、粉碎工程を省略できるため従来法より有利であろう。

IV. 結 論

(1) Al-70 at%Cu 合金にTiあるいはVを1 mass% 添加し、回転水噴霧法により急冷凝固させた後、Alを溶出してラネー銅を製作することにより、アクリロニトリルからアクリルアミドへの転化率を、従来のラネー触媒より著しく大きい70~80%程度(これは従来触媒の1.7~1.8倍に相当)とすることができることを見出した。また、この方法では粉碎工程を省略できるので、従来法より有利である。

(2) V 添加の場合、急冷凝固の触媒活性への影響はTi添加の場合ほど大きくはなかった。また、Ti, V と同じVB, VB 属であるZr, Nbの添加効果はあまりなかった。

(3) 本ラネー銅は直径10~40 nmの比較的短い繊維状の微細Cu相の集合体であり、上記触媒活性の向上は少なくともCu相の微細化による比表面積の増加が寄与している。ただし、V, Nb, Zr 添加の場合、Cu相の微細化への冷却速度の影響はほとんどなかった。

(4) Al-Cu 母合金にTi, Zr, V, Nbを添加すると凝固時の冷却速度が700 K/s 程度以下では金属間化合物が生じたが、50000 K/s 程度では生じなくなった。

(5) ラネー銅はAlを1から6 at%程度含み、第3元素を添加するとAlの残留濃度が増加した。また、急冷凝固によりAlおよび第3元素の残留濃度は増大した。

(6) X線ブローディング法では微細銅相の寸法を過小評価する危険性がある。またTEM観察によるCu相の直径から算出した比表面積と、窒素ガス吸着法による比表面積の測定結果はCu相のアスペクト比を1~2とすることにより一致した。

本研究におけるTEM観察やCu-Al合金の物性値調査等でお世話になった大阪大学 森 博太郎助教授、田中敏宏博士に謝意を表します。

文 献

- (1) F. Nozaki and R. Adachi: J. Catal., **40**(1975), 166.
- (2) A. Yokoyama, H. Komiya, H. Inoue, T. Masumoto and H. M. Kimura: J. Catal., **68**(1981), 355.
- (3) S. Yoshida, H. Yamashita, T. Funabiki and T. Yonezawa: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **80**(1984), 1435.
- (4) H. Yamashita, T. Funabiki and S. Yoshida: J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984), 868.
- (5) H. Yamashita, M. Yoshikawa, T. Kaminade, T. Funabiki and S. Yoshida: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **82**(1986), 707.
- (6) 船引卓三, 尾松俊宏, 八瀬 誠, 山下弘巳, 吉田郷弘: 日本化学会春季年会, 講演番号1B40, (1986. 4. 1), 31.
- (7) C. S. Brooks, F. D. Lemkey and G. S. Golden: *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, Ed. by B. H. Kear, B. C. Giessen and M. Cohen, Elsevier Science Pub. Co., (1982), p. 397.
- (8) F. Matsuda: Chemtech., **7**(1977), 306.
- (9) 久保松照夫, 小松信一郎: ラネー触媒, 共立出版, (1971).
- (10) 浅野志郎: 現代化学, (1984) 5, 40.
- (11) 大中逸雄, 福田達一, 堤 浩章: 日本金属学会誌, **46**(1982), 1095.
- (12) R. Mehrabian: *Rapidly Solidification Processing, Principles and Technologies*, Ed. by R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, Claitor's Publ., (1978), 9.
- (13) A. Raman and K. Schubert: Z. Metallkde., **56**(1965), 99.
- (14) 堀 茂徳, 田井秀男, 成田幸郎: 軽金属, **32**(1982), 596.
- (15) S. Hori, H. Tai and Y. Narita: *Rapidly Quenched Metals*, Ed. by S. Steeb and H. Warlimont, Elsevier Science Pub., (1985), 911.
- (16) B. C. Giessen and D. Szymanski: J. Appl. Crystallogr., **4**(1971), 257.
- (17) A. Inoue, L. Arnberg, B. Lehtinen, M. Oguchi and T. Masumoto: Metall. Trans., **17A**(1986), 1657.
- (18) E. Matsubara, Y. Waseda, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Z. Natur., **43a**(1988), 505.
- (19) K. V. Rao, J. Filder and H. S. Chen: Europhys. Lett., **1**(1986) 12, 647.
- (20) Y.-W. Kim and F. H. Froes: Materials Science and Engineering, **98**(1988), 207.
- (21) H. Jones: Aluminium, **54**(1987), 274.
- (22) J. Szot, D. J. Young, A. Bourdillon and K. E. Easterling: Phil. Mag. Lett., **55**(1987), 109.

- (23) D. J. Young: *Advances in Phase Transitions*, Ed. by J. D. Embury and G. R. Purdy, Pergamon Press, Oxford, (1988), 116.
- (24) C. E. Pearce and D. Lewis: *J. Catalysis*, **26**(1972), 318.
- (25) J. B. Friedrich, D. J. Young and M. S. Wainwright: *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1981), 1845.
- (26) A. D. Tomsett, D. J. Young and M. S. Wainwright: *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1984), 2476.
- (27) N. I. Onuoha, A. D. Tomsett, M. S. Wainwright and D. J. Young: *J. Catal.*, **91**(1985), 25.
- (28) C. Zener: *Trans. AIME*, **167**(1946), 550.
- (29) D. Turnbull: *Acta Metall.*, **3**(1955), 55.
- (30) J. W. Cahn: *Acta Metall.*, **4**(1956), 449.
- (31) M. Hillert: *Jernkont. Ann.*, **141**(1957), 757.
- (32) J. W. Cahn: *Acta Metall.*, **7**(1959), 18.
- (33) B. E. Sundquist: *Acta Metall.*, **16**(1968), 1413.
- (34) M. P. Puls and J. S. Kirkaldy: *Metall. Trans.*, **3**(1972), 2777.
- (35) H. P. Stuwe and O. Kolednik: *Acta Metall.*, **36**(1988), 1705.
- (36) E. Werner: *Acta Metall.*, **37**(1989), 2047.
- (37) K. C. Mills: *J. Chem. Thermodynamics*, **9**(1977), 43.
- (38) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*. 5th, Ed., Pergamon Press, New York, (1979).
- (39) *Smithells Metals Reference Book*, Sixth Ed., Ed. by E. A. Brandes, Butterworths, London, (1983).
- (40) K. Kornemann and F. Sauerwald: *Z. Metallkde.*, **14**(1922), 10.
- (41) 山内 勇, 川元 暁, 大中逸雄, 福迫達一: 日本金属学会誌, **47**(1983), 1016.
- (42) A. D. Tomsett, M. S. Wainwright and D. J. Young: *Applied Catalysis*, **12**(1984), 43.

[付録]

$\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金の凝固区間(ΔT)における冷却速度を求めるには θ 相や共晶の潜熱データなどが必要である。ここではこれらのデータに基づく誤差を避けるため、潜熱を放出しない場合の冷却速度 $T(\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70})$ を推定した。仮定としては、Al-4.5 mass% Cu 合金の場合と熱流速が等しく、物性値の温度依存性がないとしたことである。この場合、次式が成立する：

$$\rho C_p VT(\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}) = \rho(C_p + \Delta H/\Delta T) VT(\text{Al-4.5Cu})$$

ここで、 V は鋳塊微小部分あるいは液滴 1 個の体積であり、密度 ρ 、比熱 C_p は $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 、Al-4.5Cu 合金に対しそれぞれ 4040, 2510 kg/m³, 0.27, 1.0 kJ/(kgK), Al-4.5Cu 合金の潜熱 ΔH は 394 kJ/kg, ΔT は 90 K とした⁽³⁷⁾⁻⁽⁴⁰⁾。

回転水噴霧法では通常 10⁵ K/s 程度の冷却速度が得られ⁽¹¹⁾、本実験の場合多少小さめの値となっているが、冷却されにくい⁽⁴¹⁾ Al 合金のデータを使用したことに原因があるのかもしれない。したがって、本推定値は概略値である。