図 11 Twigg の実測値に対する適合性
初期分圧 C_2H_4 : 40 mm, O_2 : 120 mm

考える。

複合反応の解析に当って、反応経路を正しく解釈していない場合、あるいは反応経路の解釈が正しくても速度式が妥当でない場合には、これらの速度式を用いての反応装置ならびに操作設計に当って大きな誤差を生ずる可能性がある。このことは、複合反応においては反応速度の解析に当って、単純反応に比しその実験範囲等により細心の注意を払う必要のあることを示すものである。

(昭和 40 年 4 月、化学工学第 30 年会一部講演)

本研究を行なうに当り触媒の製造について御教示を得た室蘭工業大学加納久雄教授、エチレンオキシド試料を頂いた日本触媒化学株式会社に感謝の意を表する次第である。

粒状化ラネーニッケル触媒の調製とアセトンに対する水素化活性^{*1}

(昭和 40 年 11 月 4 日 受理)

安村 二郎・吉野 富雄^{*2}

シリカおよびアルミナを結合剤として粒状化ラネーニッケル触媒を調製し、触媒調製条件と触媒の諸性質の関係をアセトンの水素化能によって調べた。

シリカゲル、アルミナゲルはそれぞれケイ酸ナトリウム、硫酸アルミニウムから調製し、ラネーニッケル合金粉末と混合、成形して 700~1000°C の範囲で焼結した。焼結体をアルカリで展開してアセトンの気相水素添加反応に供した。

水素添加は 80~200°C の範囲でおこない、イソプロピルアルコールの最高収率は 80°C で 96 mol% である。触媒含有率が増すと結合強度は減少し、焼結温度を高くすると結合剤と触媒との化合が進み強度は増大するが、水素化活性は低下する。触媒の崩壊は全操作過程で起こらない。

1 緒 言

ラネー型触媒は水素化、脱水素化反応等の触媒として粉末状で多く使用されているが、流通法で用いる目的で現在までにこの触媒の粒状化が種々こころみられていて、例えばラネー型触媒を粗粒のまま¹⁾、あるいは粉末状のものを担体²⁾や結合剤³⁾によって粒状化する研究がおこなわれている。

著者らはシリカゲルあるいはアルミナゲルを高温で焼成すると焼結して多孔質のシリカあるいはアルミナの骨格を形成してアルカリにも難溶であることに着目し、これらを結合剤としてラネー型触媒を粒状化する検討をおこなった。

本報告ではラネーニッケル合金粉末とシリカゲルあるいはアルミナゲルを湿式で混合、成形して高温で焼結するとシリカあるいはアルミナが結合剤となってラネーニッケル合金粉を粒状化することができて、これをアルカリ展開したものはアセトンの水素化に触媒活性を持つことが明らかになったので、これらの結果につ

いて報告する。

2 触媒の調製と実験方法

2・1 触媒の調製

2・1・1 シリカ-ラネーニッケル系触媒 シリカゲルはケイ酸ナトリウム 100 g を蒸留水 300 ml に溶解し、この溶液を 200 ml の 9% 塩酸水溶液で、かきまぜながら中和してゲルを生成させ、これをろ過して十分に洗浄する。これに所定量のラネーニッケル合金粉末を加えて混和し、10×8φ に成形して乾燥後焼結する。焼結は磁性燃焼管で空気あるいは窒素雰囲気のもとに 700~800°C の間の一定温度でおこなった。焼結体のアルカリ展開は触媒 20 g 当り 50°C の 20% カセイソーダ水溶液 200 ml で 4 時間おこなった後、フェノールフタレイン中性まで水で洗浄し、洗液をエタノールで置換して反応管に装入し、水素気流中 110°C で乾燥して反応に供した。

2・1・2 アルミナ-ラネーニッケル系触媒 アルミナは硫酸アルミニウムから調製した。100 g の硫酸アルミニウムを 300 ml の蒸留水に溶解し、これに 14% アンモニア水溶液を 100 ml 加えるとアルミナゲルが生成する。これをろ過し洗液が中性になるまで洗浄し、これに所定量のラネーニッケル合金粉を加え乳鉢でよく混和した後成形して 110°C で乾燥し焼結する。焼結はシリカ系と同じ方法で 900~1000°C でおこなった。触媒の展開はシリカ系と同

*1 本報を「ラネー型粒状触媒に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Jiro YASUMURA, Tomio YOSHINO 徳島大学工学部応用化学科：徳島市南常三島町。

1) 太田、佐藤、工化、56, 153 (1953)。

2) 山中、高木、田矢、理化学研究所報告、37, 279 (1961)。

3) 日本特許、昭 33-9876。

表1 触媒の特性値

結合剤	ラネーニッケル合金含有率(wt%)	分析値(計算値)	焼結温度 ^{a)} (°C)	気孔率(%)	圧縮強度(kg/cm ²)
シリカ	20	20.06	700	55	88.5
	40	39.92	700	60	46.8(40.8) ^{b)}
	60	61.22	750	55	—
	80	82.99	800	61	110.0
アルミナ	60	61.22	750	60	27.8
	80	82.99	750	60	12.8
アルミナ	40	43.95	900	59	135.0(65.5) ^{b)}

a) 焼結時間はシリカ系では空気中ですべて2時間、アルミナ系では窒素中で1時間

b) () 内の数値はアルカリ展開して洗浄、乾燥した試料の値

じである。これらの触媒の諸特性を表1に示す。

2.2 試薬および原料

アセトンは試薬特級を過マンガン酸カリウム法で精製して用いた。シリカにはケイ酸ナトリウム1号を、アルミナには硫酸アルミニウム試薬1級をそれぞれ市販品のまま使用した。ラネーニッケル合金は日揮化学製のニッケル含量47.7 wt% のものを用いた。

2.3 分析

2.3.1 X線分析 X線回折は東芝製 AX-102 型自記分析X線装置で、Cu-K_α 線を使い 35 kV, 12 mA でおこなった。

2.3.2 生成物の分析 柳本製ガスクロマトグラフGCP-1型を用い、液状生成物にはカラム: PEG 6000, 2 m, キャリヤガス: ヘリウム 50 ml/min, カラム温度 100°C, セル温度 150°C の条件でおこない、気体生成物には主として活性炭をカラムに使用した。

2.4 実験装置および実験方法

実験は通常の固定触媒式流通反応装置でおこなった。反応管は内径 28 mm, 長さ 500 mm の硬質ガラスを使用し、その中央部に触媒を 20 g 充填した。水素はボンベから加熱銅触媒層を通し脱酸素した後脱水し、アセトンと水素のモル比は 1:3 で反応管に供給した。捕集した液体および気体生成物の組成はガスクロマトグラフによって算出し、イソプロピルアルコールへの転化率は次の式によって求めた。

イソプロピルアルコール(%)

$$= \frac{\text{生成イソプロピルアルコール(モル数)}}{\text{供給アセトン(モル数)}} \times 100$$

未反応アセトン、水についても同様に算出した。一方未反応の水素以外の気体生成物の大部分はプロピレンであった。

3 実験結果と考察

3.1 触媒接触時間と転化率

アセトンの触媒との接触時間を変えるとイソプロピルアルコールへの転化率は図1のようになる。シリカ系のラネーニッケル合金含有率が20%と30%の場合、液空間速度(ml/hr/g.cat)が0.75と0.5(おのおのアセトン1ml当り接触時間4分、6分)の間で転化率に段階が存在するのが認められ、0.5になると転化率が增加している。しかし40%含有率の場合でも触媒焼結温度が800°Cになると活性は低下し、含有率の少ない場合と同じ傾向を示すようになる。アルミナ系は触媒含有率40%で900°C焼結の例であるが、シリカ系800°Cと比較して焼結温度が高いにもかかわらず転化率は20~30%高くなっている。以下の実験では接触時間の影響を除くために、反応条件はアセトンの液空間速度を0.5でおこなった。

図1 接触時間とイソプロピルアルコールへの転化率

シリカ系 ×: 触媒含有率 20%, Δ: 同 30%, □: 同 40% (以上 700°C),
○: 同 40% (800°C)
アルミナ系 ▽: 同 40% (空気中 900°C)

3.2 反応温度と転化率

3.2.1 シリカ-ラネーニッケル系 アセトンの水素化における触媒活性は図2、図3に示すように、ラネーニッケル合金含有率が30~60%では反応温度が100°Cで約95%の転化率でイソプロピルアルコールが生成しているが、100°Cをこえると転化率は減少しそれと共に脱水反応が増してくる。150°Cにおいては40%含有率で転化率が最大となり、触媒含有率による転化率の差は増大する。200°Cになると含有率の高い触媒でイソプロピルアルコールへの転化率が著しく低くなっている。このように含有率80%の触媒においては温度によらず脱水反応がおこりやすくなっている。

図3は空気中で焼結温度を変えた場合触媒活性の受ける変化を

図2 触媒含有率と転化率

○: 100°C, Δ: 150°C, □: 200°C

図3 シリカ系触媒の反応温度と転化率

△: 750°C, ○: 800°C (触媒含有率 40%), △, ○: イソプロピルアルコール, ▲, ●: アセトン, ▲, ●: 水

示したもので、副反応である脱水反応は反応温度の上昇とともに増大する。また触媒含有率が一定であると焼結温度が高いほど副反応は起こり難くなっている。X線回折にもとづく触媒構造には焼結温度が高くなるとシリカとラネーニッケル合金以外に新しい物質の生成が認められるが、触媒の選択性にこの物質が関与しているものと考えられる。

3.2.2 アルミナ-ラネーニッケル系 アルミナを結合剤とした場合のアセトンの水素化反応も図4のようにシリカ系と同様に反

図4 アルミナ系触媒の反応温度と転化率

○: 窒素中 900°C, △: 空気中 900°C (触媒含有率 40%), ○, △: イソプロピルアルコール, ●, ▲: アセトン, ●, ▲: 水

応温度の上昇と共に水素化活性は低下し、それによっても副反応が増している。そして焼結時の雰囲気は窒素と空気の場合で若干の差は認められるが、シリカ系の同一触媒含有率の高温焼結のものと比較すると、反応温度にかかわらずアルミナ系の方がイソプロピルアルコールへの転化率が 15~35% 増加しているのがわかる。

このように水素化活性あるいは選択性に結合剤の影響が現われ、また触媒組成、焼結温度もそれらに関与している。それと共に結合剤の結合の強さも表1のように組成および温度の影響を著しく受ける。

3.3 触媒活性の経時変化

図5に示すようにシリカ系は 20 時間後においてアセトン水素化活性は変わらないが、アルミナ系は約 7 時間後から活性が低下し始め 16 時間たつと最初の半分に活性は減じている。後者において活性の劣化が著しいが、その原因としてラネーニッケル合金とアルミナの反応による触媒構造の変化と、水素化反応にともなう析出物の触媒表面への析出の差が考えられる。

図5 触媒活性の経時変化

○: $\text{SiO}_2\text{-R-Ni}$ 40% (空気中 700°C), △: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R-Ni}$ 40% (空気中 900°C), ○, △: イソプロピルアルコール, ●, ▲: アセトン, ●, ▲: 水

図7のX線回折結果によると、900°Cで焼結したアルミナ系触媒ではニッケル-アルミニウム金属化合物の一つである NiAl_3 の例えば (111) 面 ($2\theta=25.94^\circ$) の回折がほとんど認められず、また Bradley ら⁴⁾によれば NiAl_3 は 830°C 付近ですべて融解することから、この金属化合物の一部はアルミナと反応しており、同時に組成も変化したものと考えられる。従ってこの場合は低温焼結のシリカ系と比べて触媒構造も異なっていることが推察され、これらがアルミナ系の触媒能を減少させるものと考えられる。

3.4 触媒構造

3.4.1 シリカ系 図6において空気中で焼結すると、温度が 700°C の場合と 800°C の場合で触媒構造が変わることが 2θ が 40° と 50° の間で回折像に著しい差が認められることからわかる。しかし窒素中で焼結すると 800°C でも低温焼結の場合と同じ構造となっている。800°C の触媒に認められるこれらの新しい回折線に相当する物質の成分は明らかでないが、同じ温度でも窒素中焼結ではこれが存在せず、また前者において常に焼結後重量の増加が認められたことおよび低温焼結の触媒と比較してその活性が低下していることから、高温になるとニッケル-アルミニウム合金がシリカと反応して新しい化合物が生成していると考えられる。

4) A. J. Bradley, A. Taylor, *Proc. Roy. Soc., A*, 159, 56 (1937).

図6 シリカ系触媒試料のX線回折図

No. 1: R-Ni 合金粉末, No. 2: SiO_2 , 空气中 800°C, No. 3: 窒素中 800°C, No. 4: 空气中 800°C, No. 5: 空气中 700°C (No. 3~5: 未アルカリ処理 SiO_2 -R-Ni 40%)

結合剤の作用をしているシリカは 600°C 付近から焼結が始まり、結晶化が進む⁵⁾が、本実験においても約 600°C から結晶化が始まっている。2 θ が 22.03° にシリカの結晶体の一つであるクリストバライトの回折が存在しているが、石英の回折線（最強回折線：26.6°）は認められず、従ってシリカゲルは焼結によりクリストバライトへと変化した触媒の骨格を形成すると考えられる。

3.4.2 アルミナ系 図7に示すようにアルミナは 1000°C に加熱すると結晶化して α -アルミナが生成しているが、900°C では回折線がわずかに認められる程度で大部分は無定形のままで存在している。これにラネーニッケル合金を 40% 加えて 900°C で焼結したものはやはりラネーニッケル合金のみの回折線しか現われ

5) 平田, 橋詰, 横山, 工化, 59, 321 (1956).

図7 アルミナ系触媒試料のX線回折図

No. 1: Al_2O_3 窒素中 1000°C, No. 2: Al_2O_3 窒素中 900°C, No. 3: 窒素中 1000°C, No. 4: 空气中 1000°C, No. 5: 空气中 900°C (No. 3~5: 未アルカリ処理 Al_2O_3 -R-Ni 40%)

ないが、1000°C になると α -アルミナの回折線が認められる。しかし後者の場合ニッケル-アルミニウムの 18.2° の回折線は消えてしまい、さらに 45.25° の回折角⁴⁾もずれていて、それに近い回折角は窒素中焼結で 45.1°, 空气中で 44.9° となっているのでシリカ系と同じく、新しい化合物が生成して触媒構造に変化がおこっていることは明らかである。

シリカとアルミナのこのような焼結時のニッケル-アルミニウムに対する反応性の相違が触媒活性にも影響し、その結果シリカを結合剤としたものよりもアルミナの方が焼結温度は高いにもかかわらず、アセトンの水素化能が一般に高くなると考えられる。

(昭和 40 年 4 月, 日化第 18 年会一部講演)

終りにX線回折の測定を支援し、有益な御助言を与えられた本学部藤原晴夫教授、福良二郎氏ならびに試料の提供、その他種々便宜をはかられた日揮化学株式会社に厚く御礼申し上げます。