酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるプロピレンの低次重合反応

III. 酸溶解反応による活性点の性質の検討^{*1}

(昭和 45 年 2 月 25 日 受理)

佐野 正勝・四ツ柳 隆夫・青村 和夫^{*2}

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の活性化の挙動を研究した。触媒の塩酸に対する溶解速度は、初期の段階においては放物線状の曲線で示される。しかしながら、後期の段階においては溶解速度は極端に小さくなる。この溶解し難い部分の濃度は、触媒活性化温度の上昇に比例して増加する。とくに 400~800°C の温度領域においては直線関係が見られた。また、酸に対する溶解速度は酸化ニッケルの過剰酸素量に比例して増加し、しかも γ 線照射により著しく大となった。ニッケル濃度 6.8~16.7% の触媒の溶解反応の活性化エネルギーは 3~4 kcal/mol であった。

溶解速度の γ 線照射に対する変化は、前報で報告した γ 線照射した触媒のプロピレン重合反応に対する活性の変化と対応する。以上の実験結果から、 γ 線照射した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒のプロピレン重合反応に対する活性の増加は、結晶性酸化ニッケルの過剰酸素に依存すると結論した。

1 緒 言

著者らはこれまで酸化ニッケルを添加したシリカ-アルミナ触媒のプロピレンの二量化反応に対する特異性について報告してきた^{1,2)}。その場合触媒の表面状態と触媒活性との間には、触媒の平均細孔径が二量化反応と密接な関係にあることを認めた。また、触媒の活性点は必ずしも酸点ばかりではなく、他の種類の活性点も存在することを予想しこれを確認した。さらに触媒の表面状態を表面構造の面から検討することも必要である。

従来、この種の触媒の表面構造あるいは担体物質とニッケルとの結合状態などについても若干の報告がある^{3,4)}。森川らは担体付ニッケル触媒の担体とニッケルとの結合状態とその選択的接触能との関係を検討することを目的として、水素による還元および酸による溶解などに関する実験を行なった。その結果、担体上に単に物理的に担持された酸化ニッケルは酸に可溶であり、担体と化学的に結合した酸化ニッケルは不溶であり、同時に、前者は水素還元され易く後者は還元され難いと報告している。しかし、これらの研究においては、酸溶解反応は連続的な方法によって調べられておらず、また、溶解反応速度および溶解機構についてはなら説明がなされていない。

本研究では酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の表面状態を、酸溶解反応の立場から検討する。すなわち、溶解速度の測定から溶解機構を推定し、酸溶解反応の活性点とプロピレン低次重合反応の活性点との対応関係を明らかにすることを目的としている。

2 実験 方 法

2.1 触 媒

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の調製は前報¹⁾に準じて行なった。

*1 「放射線照射固体酸触媒による酸触媒反応(第5報)」, 前報(第4報), 佐野正勝, 星野利夫, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工化, 73, 484 (1970)。

*2 Masakatsu SANO, Takao YOTSUYANAGI, Kazuo AO-MURA 北海道大学工学部：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) 佐野正勝, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工化, 72, 2393 (1969)。

2) 佐野正勝, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工化, 72, 2397 (1969)。

3) 森川 清, 野崎文男, 工化, 64, 1562 (1961)。

4) 野崎文男, 森川 清, 工化, 64, 1568 (1961)。

2.2 酸溶液への溶解方法

溶解速度の測定はつぎのようにして行なった。すなわち、2N-HCl 水溶液 100 ml を 300 ml の栓付フラスコに入れ、恒温槽内で所定の温度に達するまで約 30 分間マグネティックスターラでかくはんしたのち、触媒 1 g を添加した。なお、かくはん速度は常に一定とした。触媒懸濁溶液の一定量 (5 ml) をホールピペットで一定時間毎に採取し、これをロ別して酸溶液中の Ni^{2+} 濃度を測定した。この場合、採取する懸濁液および反応容器中に残る懸濁液中の触媒の量と酸溶液量との割合が常に同じであるという仮定のもとで実験した。試薬はすべて市販の特級品をそのまま使用した。

2.3 ニッケルイオンの分析法

酸溶液中における Ni^{2+} 濃度の分析は、日立製作所製 124 型ダブルビーム自記分光光度計により光路長 1 cm の石英セルを使用して行なった。検量線を作成するための Ni^{2+} 標準溶液は、和光純薬 K K 製特級塩化ニッケルの定量を蒸留水に溶解して調製した。 Ni^{2+} の分析には直接法を適用して 395 m μ の波長領域で測定した。

2.4 γ 線照射方法

γ 線照射の方法は前報に従った²⁾。ただし、この場合の線量率は 1.0×10^6 r/hr であった。

3 実 験 結 果

3.1 酸濃度と溶解速度との関係

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒(ニッケル濃度 20.3 wt %)の溶解量の時間的变化を図 1 に示す。溶解時間 (t) の増加につれて溶解した Ni^{2+} は図のように放物線状に変化する。また、酸濃度の増加とともに単位時間あたりの溶解量は増加する。いま溶解時間 (t) の代わりに $\sqrt{t}$ を取り、 Ni^{2+} の溶解量を $\sqrt{t}$ に対してプロットすると図 2 のような直線関係が得られる。したがって Ni^{2+} の溶解量 $c_{\text{Ni}^{2+}}$ と $\sqrt{t}$ とは

$$c_{\text{Ni}^{2+}} = k \sqrt{t} \quad (1)$$

なる式で表わされる。ここで $c_{\text{Ni}^{2+}}$ は溶解したニッケル濃度 (Ni^{2+} g/g-cat), k は定数, t は時間 (hr) である。したがって溶解速度定数 k を直線の勾配から求め溶解速度の目安とした。

図 1 溶解量の時間的变化
(触媒 600°C, 6 時間焼成, 20.3% Ni, 浴温 45°C)
○: 1N HCl, ○: 2N HCl

図 2 $\sqrt{t}$ と溶解量との関係
(触媒 600°C, 6 時間焼成, Ni 20.3%, 浴温 45°C)
○: 1N HCl, ○: 2N HCl

図 3 触媒中のニッケル濃度と溶解量との関係
(触媒 600°C, 6 時間焼成, 浴温 45°C, 2N HCl)
I: 6.8% Ni, II: 12.6% Ni, III: 20.3% Ni

3.2 触媒組成と溶解速度との関係

種々のニッケルを含有した触媒の溶解量と $\sqrt{t}$ との関係を図 3 に示す。ニッケル濃度が 6.8%, 12.6%, 20.3% と増加するとともに、溶解速度は増加する。また、溶解時間 9 時間の範囲では、ニッケル濃度 6.8% および 12.6% はおのおの 2 時間および 4 時間の溶解以後では溶解速度が著しく減少している。

図 4 触媒焼成温度と溶解量との関係
(Ni 12.6%, 2N HCl, 浴温 45°C)
I: 400°C, 6 時間焼成, II: 600°C, 6 時間焼成, III: 800°C, 6 時間焼成

図 5 初期溶解速度の温度依存性
(触媒 600°C, 6 時間焼成)
○: 6.7% Ni, ○: 12.6% Ni, ○: 16.7% Ni

3.3 触媒の焼成温度と溶解速度との関係

種々の温度で空気中で焼成した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒 (ニッケル含有量 12.6%) の溶解量と $\sqrt{t}$ との関係を図 4 に示す。いずれの温度で活性化した触媒についてもそのニッケル溶解速度は二つの部分に分けられる。すなわち、初期の放物線的関係に従って比較的容易に溶解する部分と、後期の溶解しにくい部分とが存在する。後期の溶解しにくい部分は触媒焼成温度が増加するとともに増加する。また、焼成温度が低い場合、初期の溶解速度は大であるが、焼成温度が高くなるに従って初期溶解速度は減少する。すなわち、800°C で焼成した触媒は化学量論的組成に近いと考えられる酸化ニッケルを含む^{*3}が、そのニッケル溶解速度と 400°C で焼成した触媒のそれとを比較すると、後者の速度は約 7 倍である。

3.4 溶解速度と溶解温度との関係

種々のニッケル濃度の酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の初

*3 酸化ニッケルは高温焼成程化学量論組成に近づくことが知られている。例えば 300°C 焼成では $\text{NiO}_{1.14}$, 700°C 焼成では $\text{NiO}_{1.005}$ となる。山科俊郎, 佐野正勝, 未発表。

期溶解速度のアレニウスプロットを図5に示す。この図に見られるように、溶解速度は溶解温度の上昇とともに増加し、活性化エネルギーはニッケル含有量 6.8%, 12.6% および 16.7% の各触媒においてはほぼ 3.0~4.0 kcal/mol で一定値を示す。

4 考 察

図4から明らかなように、酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒は、放物線の関係に従って容易に溶解する初期の部分ときわめて溶解し難い後期の部分とにわけられる。触媒の表面は純酸化ニッケルおよび担体と酸化ニッケルとから生成した化合物の二物質が存在するであろうことについては前報で報告した¹⁾。

森川ら⁹⁾は酸化ニッケル-アルミナ触媒において、遊離の状態で存在する結晶性酸化ニッケルは容易に溶解するが、担体と結合した無定形酸化ニッケルは溶解し難いことを報告している。著者らの実験においても溶解の初期は結晶性酸化ニッケルの部分の溶解が支配的であり、溶解の後期は非晶質な担体と結合した酸化ニッケル（森川らはおそらくアルミノ珪酸ニッケルのようなものと推測している）の部分の支配的であると考えられる。この無定形の濃度は図4から、触媒焼成温度が増加するにつれて増すことがわかる。すなわち、溶解率^{*4}と触媒焼成温度との関係をプロットすると図6が得られる。図6から明らかなように、活性化温度 400~800°C の範囲においては両者の間に直線関係が存在する。

図6 触媒焼成温度とニッケル溶解率との関係 (2 N HCl, 浴温 45°C)

800°C で焼成した触媒では初期溶解部分において溶出したニッケルは初めのニッケルの約 50% にすぎない。このことは触媒を焼成処理するときに、酸化ニッケルとシリカ-アルミナとの間に固体反応が進行し、溶解し難い無定形部分が増加するためと考えられる。固体反応は両成分の反応生成物層を通して物質移動が行なわれて進行するものであるゆえ、この反応を図7に模型的に示す。なお、A層の成分を酸化ニッケル、AB層を酸化ニッケル-シリカ-アルミナ、B層をシリカ-アルミナ成分とした。いま、Aを移動する成分と考えれば、反応の進行にともなうつぎのような過程などが考えられる。

図7 反応の模型図

i) Aの境界面Iをとって Ni^{2+} と O^{2-} の AB 層への転移

ii) AB 層中における Ni^{2+} と O^{2-} の拡散

*4 初期の比較的容易に溶解する部分で溶出した Ni^{2+} の濃度と触媒に含有されている Ni^{2+} の全濃度との比。

図8 触媒中のニッケル含有量と溶解速度との関係 (触媒 600°C, 6時間焼成, 2 N HCl, 浴温 45°C)

iii) 境界面IIに到達した Ni^{2+} と $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応

iv) 固相AおよびBの消耗

v) 固相 AB の成長

いま、AB の濃度を c_{NSA} とすれば触媒焼成温度 T との間には

$$c_{\text{NSA}} = a + kT \quad (T = 400 \sim 800^\circ\text{C}) \quad (2)$$

が成立する。ここで a , k は定数である。

触媒中のニッケル含有量と初期溶解速度との間には図8に示すように直線関係が成立する。ここではニッケル濃度は酸化ニッケル濃度と考えてよいから

$$k = k_1 c_{\text{NiO}} \quad (3)$$

なる式で表わされる。ただし、 k は初期溶解速度、 c_{NiO} は酸化ニッケルの濃度、 k_1 は定数である。前報に報告したように¹⁾、この溶解反応の反応速度が $k = k_0 n_0 \exp(-E/RT)$ で表わされるとすると（ただし、 k は溶解速度、 n_0 は活性点の数、 k_0 は定数である）、もし、ニッケル濃度の異なる各触媒において、この溶解反応の活性化エネルギー (E) が一定であるならば、溶解速度 k は活性点の数 (n_0) に比例することになる。3・4 に述べたように活性化エネルギー (E) は 3~4 kcal/mol であってほぼ一定であると見なしてよい。

著者らは前報^{5,6)}で酸化ニッケルによる過酸化水素の分解速度が、酸化ニッケル中の過剰酸素と比例関係にあることを報告した。この実験結果から、酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の溶解反応の活性点を、酸化ニッケル中の過剰酸素⁷⁾と考えてこれを溶解速度 k に対してプロットしたところ、予想されたように両者の間には比例関係の成立することがわかった（図9）。したがって、(3) 式の溶解速度 k は (4) 式で表わされる。

$$k = k_1 c_{\text{NiO}} = k_2 c_{\text{E} \times \text{O}_2} + b \quad (4)$$

5) T. Yamashina, M. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 1801 (1965).

6) 山科俊郎, 佐野正勝, 日化, 87, 553 (1966).

7) 山科俊郎, 佐野正勝, 未発表. 過剰酸素量は重量法により測定した。すなわち、触媒を 100°C で 3 時間乾燥後、電気炉内で 800°C, 5 時間焼成した。重量減少量を過剰酸素量とした。このようにして求めた結果は I. Maxim ら^{*5}と完全に一致した。

*5 I. Maxim et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 537 (1963).

図 9 触媒の酸化ニッケル中の過剰酸素と溶解速度との関係

1: 400°C, 6 hr 焼成, 2: 600°C, 6 hr 焼成, 3: 800°C, 6 hr 焼成

ただし, $c_{E \cdot O_2}$ は酸化ニッケル中の過剰酸素の濃度, k_2 は定数である。したがって, 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の酸に対する溶解反応の活性点は, 酸化ニッケル中の過剰酸素と考えてよい。

以上の考察から, 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の酸に対する溶解反応機構をつぎに述べる。すなわち, 溶解反応に関与する化学種は Ni^{2+} , O^{2-} , H_2O , OH^- , H^+ であるから

(6) 式は

すなわち, この触媒の酸溶解反応は固-液反応であるから, まず溶液中の H^+ が触媒表面の過剰酸素と反応し, OH^- または H_2O を生成する ((5) 式)。その後, さらに酸化ニッケル中の格子酸素 O^{2-} と H^+ とが反応し OH^- または H_2O を生成し, その結果 Ni^{2+} が溶出するものと考えられる ((7) 式)。また, 活性化エネルギーの値が 3~4 kcal/mol であることから, この反応の律速段階は表面化学反応ではなく, 反応に関与する化学種の細孔内拡散であると考えた。

上述のように, 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の酸に対す

図 10 γ 線照射量と溶解速度との関係
(Ni 12.6%, 600°C, 6 hr 焼成)

る活性点は, 酸化ニッケル中の過剰酸素であることが明らかとなった。著者らはこれまで γ 線照射を受けた酸化ニッケルは, 過剰酸素が増加していることを報告してきた^{5,6)}。したがって, γ 線照射を受けた酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒は, 酸に対する溶解速度が未照射のそれに比較して増加することが予想される。この考えに従って γ 線照射量と初期溶解速度との関係を図 10 に示す。 $1 \times 10^7 r$ の照射量までは初期溶解速度は未照射の場合とほとんど変わらないが, $1 \times 10^7 r$ 付近より増加しはじめ $5 \times 10^7 r$ で最大値を示す。しかし, $5 \times 10^7 r$ 以上照射量を増加しても溶解速度はかえって減少する。この溶解速度と照射量との関係は, プロピレンの低次重合反応における照射量と生成 C_6 成分組成との関係とよく類似しており²⁾, この実験結果はこの種の触媒によるプロピレン 2 量化反応における活性点の一部を, 酸化ニッケルの過剰酸素であると結論した前報の結果を支持するものである。