ニッケル-炭素系触媒体の活性におよぼす成型時の 印加圧力の影響¹⁾²⁾

(1976年6月14日受理)

秋吉 亮*・宇野博幸*・杉田治八郎*・白崎高保**

1 緒 言

充てん層反応プロセスに用いられる固体触媒体は多くの場合、反応操作を有利に行なうために適当な粒度に成型して使用されることが多い。粉末状に得られる触媒体では、成型の一方法として圧粉成型法によるペレット状化がしばしば行なわれる。ところで、多くの触媒体ではその圧縮により物理的、化学的な構造、したがって触媒能などがかなり異なることが認められている³⁾。

本研究では、粉末状活性炭を酸処理して得られるカチオン交換性炭素を担体として、これにニッケルを担持して圧粉成型し試作した触媒体について触媒活性におよぼす成型圧の影響を検討した。

2 実験方法

2.1 触媒体の試作および圧縮

使用した触媒担体は粉末状活性炭(関東化学製、一級)を既報⁴⁾の方法によって製造した。ニッケルの担持は上記の担体を用いて

Fig. 1 Relationship between apparent rate constant (k') and pressure (P) of compression for CH-I-Ni 2.0 catalyst

Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$) —

○ : 250, ● : 200, ○ : 180, ● : 150

1) この報文を“ニッケル-炭素系触媒体の製法と性能に関する研究(第3報)”とする。

2) 前報(第2報), 秋吉 亮, 白崎高保, 日化, 1976, 1181.

* 室蘭工業大学化学工学科, 050 室蘭市水元町

** 東京工業大学資源化学研究所, 152 東京都目黒区大岡山

3) 荻野義定, 河上 毅, 触媒, 7, 302(1965).

含浸法および担体表面へのニッケルアンミン錯イオンの交換により行ない、粉末状触媒体中間品とした。ここで前者により試作する触媒体を CH-I-Ni, 後者を CH-A-Ni と略記する。数字はニッケル担持量 (meq/g) を示す。

圧粉成型には油圧式圧縮器を用い、内径 13.5 mm の成型器に粉末状の触媒体中間製品約 0.5 g を充てんし、空气中成型圧 800~4800 kg/cm² の範囲で成型し、60 秒間加圧しつづけてそれぞれのペレットをつくった。活性試験にはこれらのペレットを碎き、0.7 mm 粒度のものを使用した。

2.2 活性試験

反応はパルス法により反応温度 100~250 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で 2-プロパノール (以下 IPA と略記する) 脱水素反応を行ない、それぞれの触媒体の活性を求めた。ガラス製反応器に約 0.1 g の触媒体を充てんし、焼成後水を流しながら 250 $^{\circ}\text{C}$ で還元のもの、水をキャリアーガスに用い IPA をパルスで 5 μl 注入し、その第1パルス活性をその温度における触媒活性の尺度とした。なお、本実験の反応温度範囲では脱水素反応のみとしてよいことが実証された。

3 結果および考察

Neish⁴⁾によれば, IPA の気相接触脱水素反応は IPA の分圧

Fig. 2 Relationship between apparent constant (k') and pressure (P) of compression for CH-A-Ni 2.0 catalyst

Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$) —

○ : 250, ● : 200, ○ : 180, ● : 150

4) A. C. Neish, *Can. J. Res.*, 23, 49(1945).

Fig. 3 Relationship between pressure (P) of compression and apparent activation energy (E) for dehydrogenation of 2-propanol

○ : CH-I-Ni 1.0, ● : CH-I-Ni 2.0,
⊙ : CH-A-Ni 1.0, ⊕ : CH-A-Ni 2.0

に1次の反応として扱えたとされ、また本実験でもこのことが実証された。すなわち、

$$k = -\ln(1-x)/(W/F)$$

ここで、 x は反応率(—)、 W は触媒体量(g)、 F はキャリアーガス流量(ml/min)である。本研究では、 $W/F = \text{const.}$ の条件で実験を行なったので、触媒活性の尺度としてつぎに定義する k' を用いた。

$$k' = k(W/F) = -\ln(1-x)$$

各触媒体について k' と成型圧 P の関係を求めた結果を図1, 2に示した。図からわかるように、いずれの触媒体も反応温度にかかわらずおよそ 2000 kg/cm^2 の成型圧付近で極大値をもち、その前後の成型圧では活性はほぼ同じ値を示した。このことはニッケルの担持量、担持方法に無関係に認められた。図1, 2を比較すると、ニッケル担持量が同一にもかかわらず担持方法により活性に差異が認められ、CH-A-Ni 触媒体の活性が CH-I-Ni 触媒

Fig. 4 Relationship between apparent activation energy (E) and frequency factor (A) for dehydrogenation of 2-propanol

○ : CH-I-Ni 1.0, ● : CH-I-Ni 2.0,
⊙ : CH-A-Ni 1.0, ⊕ : CH-A-Ni 2.0

体のそれより大きいことがわかる。これは担体上のニッケルの分散性に起因するものと考えた。

さらに、IPA 脱水素反応についての各成型触媒体の見かけの活性化エネルギー E を求め、 E と P との関係を図3に示した。いずれの触媒体も、脱水素反応の活性が極大を示すと同じ成型圧付近で E は極小を示した。

つぎに各成型触媒体の Arrhenius プロットからヒン度項 A の対数を求め、 E とのプロットを行なうと図4が得られる。図からわかるように、本研究のニッケル-炭素系触媒体による IPA 脱水素反応では、補償効果がみられ、

$$\ln A = 2.30 E + 1.38$$

がなり立っていることがわかる。

以上のことから、このニッケル-炭素系触媒体の場合においては、成型圧力 2000 kg/cm^2 のときに反応速度のヒン度項ならびに見かけの活性化エネルギーが上式の関係をたもちつつともに低下し、その結果見かけの速度定数が増加するものであることが結論される。

Effect of Compression Pressure on Catalytic Activity of Powdered Nickel-Carbon Catalysts*

Makoto AKIYOSHI*, Hiroyuki UNO*, Jihachiro SUGITA*
and Takayasu SHIRASAKI**

* Department of Chemical Engineering, Muroran Institute of Technology; Mizumoto-cho, Muroran-shi 050 Japan

** Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

The effects of compression pressure on the catalytic activities of powdered nickel-carbon catalysts were investigated.

The highest catalytic activity for the dehydrogenation of isopropyl alcohol was obtained by compression at about 2000 kg/cm^2 , regardless of the amounts of the supported nickel or the

supporting method of nickel. A compensation effect was observed as expressed by $\ln A = 2.30 E + 1.38$, where A is the frequency factor and E is the apparent activation energy. It was found that the increases of the apparent rate constants were due to decrease in both A and E by compression at about 2000 kg/cm².

† Studies on Preparation and Catalytic Properties of Carbon Supported Nickel Catalysts. III.