(日本化学会誌, 1979, (6), p. 703~710)

高活性酸化ニッケル触媒上でのオレフィンの水素化 および異性化反応

(1978年1月18日受理)

塚田 清・秋鹿 研一・尾崎 萃*

本報では、調製法の異なる4種の酸化ニッケル上に形成されるオレフィンの水素化および異性化の活性点を、反応停止に要するCO量から求めた活性点あたりの比活性で比較し、活性点の分類とその妥当性について検討した。

焼成法 NiO 触媒上の水素化、異性化活性点(S_M)を基準にすると、両反応に対し 10^2 倍高活性な活性点(S_H)と水素化に対し 10^3 倍高活性な活性点(S_I)の三つに分類される。 S_H は塩基性炭酸ニッケルや尿素を沈殿剤として得られる水酸化ニッケルを真空分解したときに形成される活性点であり、 CO_2 の脱離にともない生ずる低原子価ニッケルであると考えられる。 S_I は尿素法調製試料を真空分解した場合に形成され、NiO の部分還元により生ずる特定の構造をもった Ni^0 であると考えられる。一方、アンモニア水による沈殿で調製した水酸化ニッケルを真空分解しても、 S_M に相当する活性点しか生成しない。尿素法調製触媒は特異的に高活性である。

このように、従来水素化や異性化反応においてそれほど活性を示さなかった NiO 触媒も、触媒の調製法や活性化処理条件の選択によりきわめて高活性な触媒となり得ることが明らかとなった。

1 緒 言

第一遷移金属酸化物上でのブテンの異性化、およびエチレンの水素化反応については Cr_2O_3 ¹⁾, Co_3O_4 ²⁾, ZnO ³⁾ などについての研究はあるが、NiO についての研究は少ない。Kubokawa ら⁴⁾ はブテンの異性化反応を、Steiner ら⁵⁾ はエチレンの水素化反応を酸化ニッケル上で行なっている。また異性化反応に関し、 $ZnO-NiO$ ⁶⁾ や Cr_2O_3-NiO ⁷⁾ のような複合酸化物触媒との活性比較のため、あるいは $NiO-SO_2(ads)$ 系の吸着 SO_2 ガスの触媒作用を検討する目的で、単一成分として酸化ニッケルを用いた活性試験の報告がある⁸⁾。いずれにしても、これまで用いられている酸化ニッケ

ル触媒は空气中焼成により得られたものであり、報告されているように活性の低い触媒である。このため、両反応に対する詳細な研究はなされていなかったものと思われる。

酸化ニッケルは処理条件の違いにより、酸素過剰型あるいは酸素不足型の非化学量論組成をとりやすい酸化物として知られている。通常用いられている酸化ニッケルは空气中焼成によって得られる酸素過剰型の酸化物であり⁹⁾、焼成温度が高くなるにつれ過剰酸素量は減少し、量論組成の酸化物に近づく¹⁰⁾。これに対し、出発原料の真空分解により得られる酸化ニッケルは逆に酸素不足型の酸化物となり、酸化物表面に金属ニッケルの形成が認められることもある^{11)~13)}。

触媒活性は一般に触媒の調製条件、あるいは処理条件などの違いで大きく異なる。著者らは酸化ニッケルの調製法について調べてきたが、さきに報告したように尿素法で調製した水酸化ニッケルを真空分解して得られる触媒は、エチレンの水素化にきわめて高い活性を示す¹⁴⁾。本報ではこの高活性酸化ニッケルの性質を他

- * 東京工業大学資源化学研究所, 227 横浜市緑区長津田町
- 1) N. E. Cross, H. F. Leach, *J. Catal.*, **21**, 239 (1971); R. L. Burwell, Jr., A. B. Littlewood, M. Carden, G. Pass, C. T. H. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6272 (1960).
 - 2) T. Fukushima, A. Ozaki, *J. Catal.*, **32**, 376 (1974); K. Tanaka, H. Nihira, A. Ozaki, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4510 (1970).
 - 3) A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **75**, 487 (1971); W. C. Conner, R. A. Innes, R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6858 (1968).
 - 4) Y. Kubokawa, T. Adachi, T. Tomino, T. Ozawa, 4th Int. Congr. Catalysis, Moscow, No. 39 (1968).
 - 5) D. L. Harrison, D. Nicholls, H. Steiner, *J. Catal.*, **7**, 359 (1967).
 - 6) 景山芳輝, 青村和夫, 日化, 1974, 1847.
 - 7) R. J. Cvetanović, N. F. Foster, *Discuss. Faraday Soc.*, **28**, 201 (1959).
 - 8) K. Otsuka, A. Morikawa, *J. Catal.*, **46**, 71 (1977).

- 9) J. T. Richardson, W. O. Milligan, *Phys. Rev.*, **102**, 1289 (1956).
- 10) J. Deren, J. Stoch, *J. Catal.*, **18**, 249 (1970).
- 11) W. Klemm, K. Hass, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **219**, 82 (1934).
- 12) S. J. Teichner, J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 961 (1955).
- 13) Yu. N. Rufov, Z. A. Markova, *Kinet. Katal.*, **6**, 731 (1965).
- 14) G. Elshobaky, P. C. Gravelle, S. J. Teichner, Y. Trambouze, P. Turlier, *J. Chim. Phys.*, **64**, 310 (1967).
- 15) R. B. Fahim, A. I. Abu-Shady, *J. Catal.*, **17**, 10 (1970).
- 16) K. Tsukada, A. Ozaki, *Chem. Lett.*, 1977, 1425.

の製法による酸化ニッケルと比較しつつ詳細に検討したものである。

2 実験方法

2.1 触媒の調製¹⁷⁾

尿素法調製触媒 (以下 NiO(U) と略記する): 硝酸ニッケル(II)六水和物 (15g), 尿素 (15g) の 1*l* 水溶液を 90°C, 20 時間かきまぜた。このとき生じた沈殿物を濾別したのち, 脱イオン水で 20 回洗浄し, 空気中 85~120°C で乾燥した。X線回折の結果から, この試料は水和酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{18)}$ に近い構造を有することがわかった。

アンモニア水調製触媒 (以下 NiO(A) と略記する): 硝酸ニッケル (20g) の 1*l* 水溶液をかきまぜながら 25°C でアンモニア水を pH 10 ぐらいになるまで加えた。沈殿生成後, 90~100°C に 4~5 時間加熱し過剰のアンモニアを除去してから NiO(U) の場合と同様に濾過, 洗浄, 乾燥した。X線回折の結果から, 完全な水酸化ニッケルであることがわかった。

焼成触媒 (以下 NiO(B) と略記する): 硝酸ニッケル(II)六水和物を空気中加熱分解したのち, 550°C, 12 時間空気中でふたたび焼成した。X線回折の結果を検討したところ, 完全な酸化ニッケルであった。

塩基性炭酸ニッケル (以下 NiO(C) と略記する): 市販の塩基性炭酸ニッケル(II)を 85°C で乾燥したものをそのまま用いた。X線回折の結果から, 無定形の炭酸ニッケルであることがわかった。

以上, 用いた試料はすべて和光純薬社の特級試薬であり, 得られた出発原料はデシケーター中に保存した。

2.2 気体の精製

水素, 窒素, アルゴンはボンベ入りガスを Pd-Al₂O₃あるいは Cu-ケイソウ土触媒を通すことで脱酸素し, 脱水は二段の液体窒素トラップにより行なった。

一酸化炭素はボンベ入りガスを液体窒素トラップを用い凝縮させ, 気相を排気したのち -196°C で気化してくる CO を捕集する方法で行なった。

エチレンおよび 1-ブテン(高千穂化学社)は, 液体窒素とドライアイストラップを用い, 5 回ほど蒸留をくり返し精製した。

2.3 反応

20~100 mg の出発原料を 3~5 時間加熱排気したものを触媒とする。反応はすべて内容積 110 ml の閉鎖循環装置を用いた。エチレンの水素化は全圧 16 cmHg ($P_{\text{C}_2\text{H}_4} : P_{\text{H}_2} = 1 : 1.1$) で, 反応温度は各触媒の活性に応じ -78~25°C の範囲で行なった。反応は $r = k \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 \cdot P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}$ の速度式にしたがうことがわかったので, 活性は出発原料 1g あたりの速度定数で表現した。また 1-ブテンの異性化は, 反応開始 2 分後の 1-ブテン減少量を出発原料 1g あたりに換算した値を採用し, 選択性はそのとき生成した 2-ブテンのシス/トランス比で表わした。分析はガスクロマトグラフにより C₂ 成分は Porapak Q, C₄ 成分は VZ 7 カラムをそれぞれ用いた。

2.4 出発原料の分解過程

各試料を 100~150°C で十分排気し, 物理吸着水の脱離が起こらなくなるのを確かめてから昇温分解を行なった。試料を低温トラップを有する閉鎖静止系におき, 30°C ずつ昇温し, 試料の分解にともない脱離してくる気体の圧力を Pirani 真空計で読みとった。発生気体圧力は高々 2 mmHg 以下であった。この後, 脱離ガスを完全に排気してからふたたび昇温分解し, この操作を 550°C ぐらいまでくり返し行なった。

2.5 活性点数測定のための CO 前吸着

各試料を所定の温度で 5 時間排気したのち, 25°C で 1 mmHg 以下の CO を導入し, 10~30 分間吸着させた。導入した CO はほとんど吸着されたが, 吸着量を Pirani 真空計による圧測定で求め, 気相の CO を除いたのち反応ガスを導入した。

3 結果

3.1 1-ブテン異性化およびエチレン水素化反応

4 種の触媒試料を所定の温度で 3~5 時間加熱排気したのち(最終到達圧 $\leq 10^{-4}$ mmHg), ブテンの異性化反応(水素共存せず, 25°C)およびエチレンの水素化反応(-78~25°C)を行ない, 活性を求めた。その結果を図 1 に示す。NiO(U)(図 1-a)では両反応とも 250°C 以上の排気で活性が出現することがわかる。この水素化活性はきわめて高く, 常温では速すぎて活性測定が困難なため -78°C を選んだ。異性化反応は 350°C 排気で最高活性を示すのに対し, 水素化反応では 450°C 排気で最高活性が得られており, 両者の活性発現パターンは明らかに異なっている。しかし, 異性化反応の *cis/trans* 選択性は 450°C 排気で極大を示し, 水素化活性パターンと似た変化をしている。

NiO(C)(図 1-b)では両反応の最高活性がともに 350°C 排気で得られる。水素化活性は NiO(U) より低く, -30°C で測定できた。*cis/trans* の異性化選択性変化は NiO(U) の場合に似ている。

NiO(A)(図 1-c)の場合, 異性化の最高活性と -30°C での水素化の極大活性が 450°C 排気で得られている。しかし, 水素化活性は 500°C 以上の排気でふたたび増加する傾向が見られた。*cis/trans* 異性化選択性は NiO(U), (C) とは少し異なり, 500°C まではほぼ一定の値を示し, それ以上の温度で減少する。NiO(A) の 400°C 以下の排気で得られる黒色酸化ニッケル上で異性化反応を行なった場合, つねに 0.1% 程度のブタジエンが生成し, 反応後の触媒は黄緑色に変化していた。黒色酸化ニッケルは過剰酸素の存在を示すので, ブタジエン生成は酸化脱水素によると思われる。

NiO(B)(図 1-d)は空気中焼成酸化ニッケル触媒であり, 両反応とも他の三つの触媒と比較して極端に活性が低い。両反応活性とも顕著な極大を示すことなく, 排気温度の上昇とともに増大する。水素化反応(25°C)の場合, 表面過剰酸素が十分残っていると思われる 400°C 以下の排気触媒では誘導期が存在し, 低温排気触媒ほどその誘導期は長くなっていた。異性化選択性は正確な値を求めることができなかったが, *cis/trans* > 10 の範囲にあった。

3.2 出発原料の分解過程

真空加熱のさいに起きる出発原料の分解過程を脱離ガス圧測定により検討した。図 2 の縦軸は昇温によって発生した分解ガスに

17) R. L. Burwell, Jr., H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 697(1936).

18) 中塚 毅, 山下信司, 野沢 勲, 正井満夫, 飯田啓紀, 小林正弘, 白崎高保, 日化, 1972, 1362.

Fig. 1 Rate of isomerization and hydrogenation on NiO catalysts as a function of evacuation temperature

(a) : NiO(U), (b) : NiO(C), (c) : NiO(A), (d) : NiO(B)

よる圧力増加を、温度増加による微分値として示したものである。NiO(U) (図 2-a) を真空下昇温すると 250, 350, 460, 540 °C 付近でそれぞれ分解ガスを放出する。このときの分解ガスを質量分析により同定した結果、全温度領域で CO₂, H₂O が大部分であることがわかった。また低温領域では微量の NH₃, NO が、高温領域では微量の N₂ も確認された。そこで、真空加熱前の水洗済み試料を Nessler 試薬を含む水溶液に入れ煮沸したところ、赤褐色の沈殿が認められた。試料中には尿素もしくは NH₃ が残存しており、高温領域では酸化されて N₂ となって脱離すると考えられる。NO は試料に残っている硝酸イオンの分解によるものと考えられる。

そこで、調製過程で尿素を用いず、脱離ガス成分が推定しやす

い炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、黒色酸化ニッケルについても分解ガスの検討を加えた。この結果、NiO(C) (図 2-b) からの分解ガス放出は 260, 360°C 付近で、また NiO(A) (図 2-c) では 220, 325, 400, 480°C 付近、および 530°C 以上で起こることがわかった。NiO(B) (図 2-d) では 100~300°C のほか、400°C 付近とさらに 460°C 以上でもガスの発生が認められた。NiO(C) の場合、360°C のピークはドライアイストラップをつけた場合より液体窒素トラップをつけた場合の方がより明確に観察された。この温度では CO₂ の放出が多いのであろう。NiO(A) の場合、400°C 付近を境にして低温側では黒色、高温側では黄緑色に変化しており、同様に NiO(B) でも 400°C を境にして低温側では黒緑色、高温側では暗緑色に変化していた。

すなわち、400°C 付近で過剰酸素が放出されることを示す。NiO(B) のもつ過剰酸素は空气中焼成時に取り込まれる。しかし、NiO(A) の場合は真空分解の間につくられるから、外部から取り込まれたのではない。未排気の NiO(A) 試料を Nessler 試薬を含む水溶液に入れ煮沸しても呈色反応は起こらず、 NH_3 の存在は確認できなかった。

3.3 触媒活性におよぼす微少部分還元の影響

NiO(U) 上に形成される水素化活性点は -78°C で初めて活性測定が可能なおどきわめて高い活性を示す。尿素法調製試料中には尿素もしくは NH_3 が残っており、また高温排気処理でそれらが酸化されたときに生ずる N_2 が確認されていることなどから還元ニッケルの生成が考えられた。これを確かめるため、NiO(U) をまず 300°C 、5 時間排気して脱水し、2 mmHg 以下の水素を液体窒素トラップを含む反応系に導入し、 300°C 、10~30 分間反応させた。導入水素はすべて気相から失われた。このあと 300°C で 10^{-4} mmHg まで排気後温度を下げ -78°C でエチレン水素化を行なった。図 3 は横軸に出発原料 1g あたりの水素消費量、縦軸に活性をとったものである。水素消費量が $3 \text{ ml}\cdot\text{STP/g}$ で最高活性が得られることがわかる。最大活性を与える水素消費量は、この試料を完全に還元するのに要する水素量の 1.4% に相当する。

ここで注目される点は、還元率変化にともなう活性変化のパターンと図 1-a の排気温度に対する活性変化パターンがよく似ており、さらに最高活性の絶対値もよい一致を示していることである。したがって、NiO(U) 上で高温排気により形成される水素化活性点は水素還元により生ずるものと同一のものと考えられ、これが水素還元によって生ずるということは、この活性点が還元ニッケルから構成されることを示すものと考えられる。

Fig. 2 Gas evolution with increasing temperature
a: NiO(U) (-78°C trap), b: NiO(C) (-78°C trap),
b': NiO(C) (-196°C trap), c: NiO(A) (-78°C trap),
d: NiO(B) (-78°C trap)

同様に、上記の部分還元触媒上で 1-ブテンの異性化反応も試みた。さきに図 1 で示したように、NiO(U) の真空分解のさいには水素化活性が最大となると、1-ブテン異性化の *cis/trans* 比も最大を示した。図 4 に示すように、部分還元により形成された活性点では 1-ブテン異性化生成物中の *cis/trans* 比が全般に低く、最大値も示さない。異性化の活性点としては性質が異なっている。しかし、還元率が約 1.4% のところでいちじるしい活性変化が見られ、水素化活性が 1.4% 還元で最大になり、それ以上の還元ではかえって低下することから、触媒の構造変化の起きていることが示唆される。

Fig. 3 Rate of ethylene hydrogenation on NiO(U) at -78°C as a function of extent of partial reduction made after evacuation at 300°C

Fig. 4 Variation of rate and selectivity of isomerization at 25°C on NiO(U) with extent of partial reduction

上記の水素化に高活性な活性点が単に金属ニッケルの生成によるものなら、還元率の増大により活性は増すはずであり、また他の NiO 触媒を部分還元しても同様な活性が得られるはずである。そこで、調製法の異なる他の 3 種の NiO 触媒について同様な実験を試みた。NiO(B) は NiO(C) と同様 300°C、5 時間排気後に水素処理を行なったが、NiO(C) の場合は 300°C 排気後の水素処理では再現性のある結果が得られず、また NiO(A) の 300°C 排気試料では低圧の水素との反応が認められなかった。

そこで、この二つの触媒は 400°C、5 時間排気してから 300°C にもどし、水素を導入した。図 5 に示すように、どの触媒も還元率の増加とともに活性増加が認められるが極大値を示すことはなく、また活性の絶対値も NiO(U) にくらべて 1 ケタ低い。すなわち、部分還元による活性化は NiO(U) に特異的な現象である。NiO(U) を 300°C で排気した状態の表面構造が特異的であることを示す。実際、NiO(U) の場合には水素還元後の触媒の色が黒茶色から黒色へと顕著な変化を示したのに対し、他の三つの触媒では明確な変化は観察されなかった。

以上用いた部分還元触媒（還元率 4~5%）を X 線回折により

Fig. 5 Variation of hydrogenation rate at -78°C with extent of partial reduction

A: NiO(A), B: NiO(B), C: NiO(C)

検討した結果、すべての触媒上に還元ニッケルによるピークは認められず、酸化ニッケルのピークのみであった。還元により生成した金属ニッケルの量が少ないためか、あるいは金属粒径が小さすぎるために確認できなかったものと考えられる。

3.4 比活性(turn-over number)による活性比較

NiO 上の $\text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{C}_2\text{D}_4$ 交換活性は CO で被毒することが知られているので¹⁹⁾、異性化、水素化にも試みたところ、両反応の活性が失われることがわかった。そこで、反応停止に要する CO 吸着量を求め、1 活性点あたり CO 1 分子が占めるものと仮定し、その量から活性点数を求める方法をとった。図 6 にはその一例を示してある。この図のように、異性化および水素化反応の相対活性は CO 吸着量に対してほぼ直線的に減少しており、相対活性を 0 にするときの CO 吸着量を外挿により求め、活性点数を計算した。また活性点密度はこの活性点数を BET 表面積あたりに割りつけたものである(このようにして得られた活性点数は、厳密に言えばそれぞれの上限値である)。その結果を、これら活性点数に割りつけた比活性(turn-over number, N_T) とともに表 1 に示す。

水素化の場合は触媒ごとに活性測定温度が異なっているので、実測の活性化エネルギーから 25°C および -78°C の値を求め、それぞれの温度の N_T を求めた。表 1 から、4 種の触媒の活性序列はつぎのようになる。

$\text{NiO(C)} \approx \text{NiO(U)} \gg \text{NiO(A)} \approx \text{NiO(B)}$ 異性化反応

$\text{NiO(U)} \gg \text{NiO(C)} > \text{NiO(A)} \gg \text{NiO(B)}$ 水素化反応

NiO(U) は水素化のみならず異性化にも高活性な触媒である。

つぎに、さきに示したように NiO(U) 上の水素化活性点は金属ニッケルと考えられるから、比活性が純金属ニッケルと同じかどうか調べてみる必要がある。そこで、NiO(U) を 300°C で水素消費の認められなくなるまで約 5 時間循環水素で還元し、金属ニッケルを調製した。金属ニッケルの表面ニッケル原子数を求めるのに、アルゴンによる BET 表面積 ($3.75 \text{ m}^2/\text{g}$) から求める方法と、 0°C における水素吸着量から求める方法との 2 法を採用した。

ここで、単位表面積あたりの表面ニッケル原子数は $1.54 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ を²⁰⁾、また水素吸着は解離吸着を仮定した。 0°C にお

Table 1 Turn-over number (N_T) of hydrogenation and isomerization of olefins on NiO and reduced Ni

Catalyst	Evac. temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Reaction	Surface area (m^2/g)	Site density (cm^{-2})	$N_T(25^{\circ}\text{C})$ (sec^{-1})	$N_T(-78^{\circ}\text{C})$ (sec^{-1})	Activation energy (kcal/mol)
NiO(U)	350	Isomern.	147	4.7×10^{12}	2.1		
NiO(U)	450	"	86	5.3×10^{12}	1.0		
NiO(U)	450	"	—	—	1.0		
NiO(C)	350	"	124	4.4×10^{12}	4.1		
NiO(A)	450	"	91	2.1×10^{13}	0.042		
NiO(B)	450	"	12	$(4 \times 10^{13})^a$	0.01		
NiO(U)	450	Hydrogn	86	2.0×10^{12}	7.6	1.9×10^{-3}	6.4 ± 0.6
NiO(C)	350	"	124	4.8×10^{12}	0.21	9.4×10^{-4}	6.1 ± 0.3
NiO(A)	450	"	91	2.0×10^{13}	0.029	5.9×10^{-5}	6.9 ± 0.3
NiO(B)	450	"	12	$3.3 \sim 3.5 \times 10^{13}$	0.0022~0.0040	—	—
Ni ^{b)}		"	3.8	1.75×10^{15}	—	3.4×10^{-4}	—

a) Quoted from reference 19).

b) Obtained by reduction of NiO(U) at 300°C .

19) A. Ozaki, H. A-i, K. Kimura, 4th Int. Congr. Catalysis, Moscow, No. 40(1968).

20) J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press Inc. (London) Ltd. (1975) p.296.

Fig. 6 Estimation of fatal dose of CO

A: NiO(U) evacuated at 450°C for ethylene hydrogenation at -60°C

B: NiO(U) evacuated at 350°C for 1-butene isomerization at 25°C

Fig. 7 Ferromagnetic resonance spectra

A: NiO(U)-450°C, B: NiO(C)-350°C,
C: NiO(A)-450°C

ける水素平衡吸着の等温線を 0 mmHg に外挿したときに得られる水素吸着量を前記 BET 表面積に割りつけると 1.75×10^{15} atoms/cm² となり、文献値とはほぼ一致する。表 1 に示した Ni の N_T はこの値に基づくものである。このように、NiO(U) 上に形成される活性点の N_T は純金属ニッケルの N_T よりも約 50 倍大きく、NiO(U) 触媒の水素化の N_T が特異的に高いことがわかる。

3.5 ESR 測定

水素化あるいは異性化の最高活性が得られる触媒の状態を ESR により検討した。各試料を U 字型反応管に入れ（試料部は石英ガラスからなる）、所定の温度で 3 時間加熱排気したのち、測定管

Table 2 ESR parameters

Sample	Evac. temp.	g Value	ΔH (gauss)	Relative intensity ^{a)}
NiO(U)	450°C	2.82	1625	1
NiO(C)	350°C	2.93	2200	0.13
NiO(A)	450°C	≈ 2.5	≈ 1500	≈ 0

a) Calculated from the peak area of ESR signal.

の一端を封じ切り真空状態のままで室温下測定を行なった。この結果を図 7 および表 2 に示す。A は 450°C 排気 NiO(U) 試料について得られた吸収スペクトルであり、B は 350°C 排気 NiO(C) 試料の結果である。C は 450°C 排気 NiO(A) の結果であるが、A、B と同じ測定条件下では吸収がまったく見られなかったため、この図は測定感度を高くしてとったときのスペクトルである。ここで、測定感度は A を基準にした場合、B で 10 倍、C では 400 倍高くなっている。このように大きな g 値や 1000 gauss 以上にわたる幅の広い半値幅を有する ESR 吸収は、多結晶質強磁性金属ニッケルに特有のものであり²¹⁾、NiO(U) や NiO(C) は金属ニッケルを含んでいることが明らかとなった。また NiO(A) には強磁性金属ニッケルはほとんど含まれていないこともわかる。

4 考 察

4.1 出発原料の分解過程

出発原料の分解過程を検討した結果、NiO(C) にみられるカルボニル基の分解は 260°C および 360°C で、NiO(A) にみられるヒドロキシル基の分解は 220 および 325°C で起きており、尿素法調製試料に見られる 250 および 350°C での分解は、脱離ガスの分析結果も含めて両者の分解が並行して起こっていると考えられる。NiO(A)、NiO(B) に見られる 400°C での分解は、この温度を境にして触媒の色が黒色系から緑色系へと変化することや、プテンを接触させた場合、分解前ではすみやかにプタジエンが生成することなどから考え、過剰酸素の脱離に帰属される。NiO(U)、NiO(A) および NiO(B) に見られる 450°C 以上の分解は、それにとりも触媒の物性変化が明確でない。水酸化物の分解が 230°C で起こることはすでに古くから知られており²²⁾、本報の 220°C の分解がこれに対応している。また 325°C の分解は結晶内部に存在する強固に結合した残存ヒドロキシル基の分解によるものと考えられる。

4.2 異性化および水素化活性点の分類

本研究では出発原料の異なる 4 種の酸化ニッケルの異性化、水素化活性について検討したが、結果に述べたように、その活性レベルにはいちじるしい相違が見いだされた。この相違は活性点あたりの比活性について見られることから、活性点の質が異なることを示している。そこで、活性レベルの相違によって活性点を分類してみると、NiO(B) の比活性を 1 としたとき、水素化活性については 10^2 倍程度のもの、 10^3 倍程度のものの 3 種類に、また異性化活性については 10^2 倍程度のものとの 2 種類にわけられる。比活性は活性を失わせるに要する CO 吸着量により求めた

21) B. R. Loy, C. R. Noddings, *J. Catal.*, 3, 1(1964); A. A. Andreev, P. W. Selwood, *ibid.*, 8, 375(1967).

22) G. F. Füttig, A. Peter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 189, 183(1930).

活性点数に基づいているから、CO 吸着種が単一種であることを前提としている。もし CO の吸着点が Ni^0 と Ni^{2+} というように 2 種類あるときは、当然比活性の見積りに誤差を生ずる。確かに、 $\text{NiO}(\text{U})$ や $\text{NiO}(\text{C})$ 上には ESR で検出される Ni^0 があるが、異性化の活性点は選択性から考えて、金属ニッケルとは考え難い。したがって、CO 吸着点が 2 種類あることになる。

$\text{NiO}(\text{U})$ の場合、水素化活性点である金属ニッケルに吸着する CO 分子数は 2×10^{12} atoms/cm² であり、異性化活性点数 (5×10^{12} atoms/cm²) を求めるさいに、さきの水素化活性点数に相当する数だけ過大に評価されたとしても、正味の異性化活性点数は 3×10^{12} atom/cm² となり、実測値の半分くらい、すなわち、比活性にして高々 2 倍程度の誤差にしかない。ESR の結果から考えて、金属ニッケル量が $\text{NiO}(\text{U})$ よりも少ない $\text{NiO}(\text{C})$ では、CO の異種吸着によって生ずる活性点数評価のさいの誤差は $\text{NiO}(\text{U})$ の場合よりは小さいと推定でき、上記のような 10^2 倍もの比活性の相違は、活性点数の見積りにおける誤差では説明できない。

$\text{NiO}(\text{C})$ については異性化、水素化両反応の最高活性はともに 350°C で得られ、かつ最高活性を示す触媒上での異性化、水素化の活性点密度はそれぞれ 4.4×10^{12} atoms/cm² および 4.8×10^{12} atoms/cm² であり、両反応の活性点出現パターンおよび活性点密度が一致している。したがって、両反応の活性点を同一と見なし、 S_{II} とする。

$\text{NiO}(\text{B})$ では両反応の極大活性は異性化で 450°C、水素化で 350°C に見られるが、その極大点はそれほど明確に区別されるわけではない。両反応とも排気温度の上昇とともに活性が増加する傾向では一致しており、したがって両反応の活性点を分類上同一と見なし、これを S_{III} とする。

$\text{NiO}(\text{U})$ と $\text{NiO}(\text{A})$ ではそれぞれの異性化、水素化の活性点出現パターンが異なっている。 $\text{NiO}(\text{U})$ の異性化活性および選択性は S_{II} に近いが、水素化活性は S_{II} よりさらに 40 倍位も高いので、これを S_{I} とする。 $\text{NiO}(\text{A})$ の場合、水素化活性は S_{III} の約 10 倍であるが、異性化活性は S_{III} の値に近い。また、水素化、異性化両反応の活性点密度が一致していることから、両者の活性点はたがいに関係があるものと考えられ、本報では便宜上 S_{II} に分類する。以上のような一応の分類を表 3 に示す。

そこで、この分類の妥当性をさらに考察する。

S_{I} は $\text{NiO}(\text{U})$ の部分還元により生ずる水素化活性点と同等の活性を示すことから、金属ニッケルからなると考えられる。しかし $\text{NiO}(\text{C})$ 、 $\text{NiO}(\text{A})$ および $\text{NiO}(\text{B})$ を水素で部分還元しても、 S_{I} に相当する活性点は形成されないし、また S_{I} の比活性は純金属ニッケルのそれと比較して 50 倍程も高活性であるから、 S_{I}

は単に金属ニッケルというだけでなく、とくに格子欠陥の多い構造をとるものと考えられる。Charcosset ら²³⁾は NiO を部分還元するさいに、 H_2 を用いる場合と CO や NH_3 を用いる場合とでは NiO 表面の還元状態にかなりの違いがあることを指摘している。 $\text{NiO}(\text{U})$ の場合も沈殿物中に含まれている NH_3 や CO がその特定の構造の形成に役立っているのであろう。実際、 $\text{NiO}(\text{U})$ の部分還元触媒は黒色を呈するのに対し、他の部分還元触媒では顕著な色の変化が起こらない。

S_{II} は $\text{NiO}(\text{U})$ 上の異性化および $\text{NiO}(\text{C})$ 上の異性化、水素化活性点として帰属したものである。 $\text{NiO}(\text{U})$ と $\text{NiO}(\text{C})$ に共通することは、 CO_2 (および H_2O) の脱離を含むことである。おそらく、 CO_2 の脱離がこの活性点の形成に関与しているものと思われる。異性化の比活性がたがいに等しく、*cis/trans* 選択性も 2~7 ぐらいで一致している。この *cis/trans* 選択性は金属ニッケル上の値 (1 以下) と明らかに相違する。また図 1-a の矢印上の点は $\text{NiO}(\text{U})$ を 450°C で排気したのち、同温度で 30 分間、30 mmHg の H_2O で処理し、そのまま 350°C に冷却してから水蒸気をトラップして除き、3 時間、350°C で再排気し、室温にもどしてから反応を行なったときの活性および選択性を示したもので、排気温度上昇による活性低下が水蒸気処理により回復することを示す。異性化選択性も 350°C 排気後の値にもどるから、同じ活性点が水蒸気処理により再生するものと考えられる。

このことは、この活性点が Ni^0 であることを否定するものであり、上記の異性化活性点 S_{II} に関する考察を支持する。 S_{II} は $\text{NiO}(\text{C})$ 上において水素化の活性点とも見なされ、 $\text{NiO}(\text{C})$ には ESR 測定で Ni^0 が検出されるが、これは S_{II} を構成するものではないと思われる。 $\text{NiO}(\text{U})$ および $\text{NiO}(\text{C})$ にはともに Ni^0 が見いだされることを考えると、その表面はある程度還元された状態にあると推定され、このような表面上に存在する S_{II} は Ni^0 とは異なるが、 Ni^{2+} と異なる低原子価ニッケルから構成されるものと考えられる。

S_{III} は $\text{NiO}(\text{A})$ と $\text{NiO}(\text{B})$ 上の異性化、水素化両反応の活性点として帰属したものである。 $\text{NiO}(\text{B})$ の水素化の活性点密度が、さきに $\text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{C}_2\text{D}_4$ 交換反応について得られた焼成法酸化ニッケル上の活性点密度 4×10^{18} atoms/cm²¹⁹⁾ とほぼ一致していることは、 $\text{NiO}(\text{B})$ 上の活性点密度の妥当性を示すとともに、これが異性化にも適用できることを示す。表 1 の異性化比活性は水素化活性点数を基に計算した。しかし、異性化反応では *cis/trans* 選択性が 10 以上という高い値より、カルボアニオン機構で反応が進行すると思われる²⁴⁾、 S_{III} 上の異性化反応ではそのカルボアニオン機構に酸素イオンが関与すると思われる²⁵⁾。

したがって、 S_{III} はオレフィンの吸着にさいし、水素共存下ではアルキル型をとるのに対し、水素が存在しない場合には π -アリル型をとるように思われる。このような例はすでに Co_3O_4 上で報告されている²⁶⁾。 $\text{NiO}(\text{A})$ の場合、異性化活性点は S_{II} に帰属されたが水素化活性点は相対活性が S_{II} と S_{III} の中間に位置

Table 3 Classification of active sites for hydrogenation and isomerization on NiO catalysts

Catalyst	Hydrogenation		Isomerization	
	Type	Activity ^{a)}	Type	Activity ^{a)}
$\text{NiO}(\text{U})$	S_{I}	10^3	S_{II}	10^2
$\text{NiO}(\text{C})$	S_{II}	10^2	S_{II}	10^2
$\text{NiO}(\text{A})$	S_{III}	10	S_{III}	1
$\text{NiO}(\text{B})$	S_{III}	1	S_{III}	1

a) Activity ratio to that of $\text{NiO}(\text{B})$ catalyst.

23) H. Charcosset, R. Frety, G. Labbe, Y. Trambouze, *J. Catal.*, 35, 92(1974).

24) W. O. Haag, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 387(1960).

25) G. L. Haller, J. Saint-Just, *Proc. 6th Int. Congr. Catalysis*, London (1976) Vol. 1, p. 235.

26) T. Fukushima, A. Ozaki, *J. Catal.*, 41, 82(1976).

しており、また両活性点の出現パターンが異なることを考慮すると必ずしも S_{II} に帰属はできない。この点に関しては現在ブタジエンの水素化などにより検討中である。NiO(A) と NiO(B) はともに表面過剰酸素を含んでおり、酸化状態の高い表面であると思われ、このような表面上に存在する S_{II} は Ni^{2+} の性格をもつものと考えられる。既報の酸化ニッケル触媒上に形成される水素

化および異性化活性点は、本報の分類にしたがえばすべてこの型と思われる。

以上の分類とその考察により、ニッケル炭酸塩または水酸化物の真空分解によって生ずる高活性は、低原子価ニッケルまたは0価のニッケルが酸化ニッケル内に分散した状態で形成する活性点 S_{II} または S_{I} によるものと考えられる。

Study on Active Nickel Oxide Catalysts for Hydrogenation and Isomerization of Olefins

Kiyoshi TSUKADA, Ken-ichi AIKA and Atsumu OZAKI

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology;
Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227 Japan

Active sites of nickel oxide for hydrogenation and isomerization of olefins formed by decomposition of nickel compounds *in vacuo* were studied with four differently prepared nickel catalysts.

The active sites are classified into three types (S_{I} , S_{II} , and S_{III}) according to the magnitude of specific activity per fatal dose of carbon monoxide. S_{I} is about 10^3 times more active than S_{III} for hydrogenation of ethylene, and S_{II} is about 10^2 times more active than S_{III} for both reactions. The S_{III} sites are found on nickel oxide prepared by air calcination of nickel nitrate and also on a sample prepared by vacuum decomposition of nickel hydroxide precipitated with ammonia. The S_{I} sites are obtained on a sample prepared by precipitation with urea followed by vacuum decomposition at 450°C and the S_{II} sites are found on samples prepared from nickel carbonate and from the urea-precipitated hydroxide. The S_{I} site is considered to be a finely divided nickel metal specifically formed on urea-prepared sample, because a slight reduction with hydrogen reproduces an identical activity specifically on this sample, accompanied by the appearance of an ESR signal characteristic of ferromagnetic substance. The S_{II} site is considered to be a low valent nickel ion formed by removal of carbon dioxide.

In this way, it is shown that a highly active nickel oxide catalyst can be obtained by selecting the method of preparation.