

ニッケル／アルミナ触媒の調製乾燥条件の粒子内 ニッケル分布及び触媒能に及ぼす影響

上村 芳三・権原由美子*・幡手 泰雄・碓 醇
(受理 昭和59年5月31日)

EFFECTS OF THE DRYING CONDITION ON THE PROFILE OF ACTIVE COMPONENT AND ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL-ALUMINA CATALYST

Yoshimitsu UEMURA, Yumiko SHIIHARA, Yasuo HATATE
and Atsushi IKARI

In industrial catalytic processes, various supported catalysts are widely used. Recently, controlling the overall activity of catalysts, many studies on the intraparticle distribution of the active component have been reported.

In the present study, the effects of the drying conditions of impregnated supports on the intraparticle nickel distribution and on the overall catalytic activity for the hydrogenation of cyclohexene were investigated.

The results indicate the following :

- (1) Fast drying of the impregnated alumina promotes the migration of nickel towards the outer surface of the alumina,
- (2) Adsorbed nickel on alumina hardly migrates during the drying, and
- (3) The overall activity of the impregnated catalyst is affected, not only by the intraparticle distribution of nickel, but also by the state of the nickel crystallites.

緒 言

工業的にひろく用いられている担持金属触媒の製造法の一つに含浸法がある。含浸法とは、触媒担体もしくは担体に転化し得る物質に、触媒活性成分を含む化合物の溶液を含浸させ、攪拌を加え、必要により水洗を行い、乾燥あるいは熱分解をした後、活性化処理を行う担体付き触媒の一調製法である。¹⁾ こうして調製された担持金属触媒の機能をより有効に発揮させるためには、含浸後の乾燥及び活性化プロセスに関する十分な知見が必要である。

本研究では、上記の観点から、ニッケル／アルミナ系において乾燥条件が担体内ニッケル分布にどのよう

な影響を及ぼすかを検討し、さらに、これらの触媒でシクロヘキセンの水素化を行うことにより、反応活性に及ぼす担体内ニッケル分布の影響を検討した。

1. 含浸触媒の分布に関する既往の研究

1.1 含浸及び乾燥

含浸過程における活性成分の担体内移動とその制御が初めて意識されたのは、Maatmanの研究^{2,3)}においてであり、現在に至るまで多くの報告がなされている。まず、多孔性担体内における活性成分溶質の移動現象に関する基礎的取扱い^{4,5,6)}が確立され、最近ではその基礎に立脚して担体内分布を積極的に制御しようとする研究が盛んとなっている。酸との競争吸着によ

* Hitachi Microcomputer Engineering Ltd.

り分布を制御する例^{5,7,8,9,10,11)}が最も多く、その他に、担体内 pH の制御によるもの^{12,13)}、含浸液量の調節によるもの¹⁴⁾、含浸液粘度の調節によるもの¹⁵⁾等がある。含浸過程に関する研究が多いのに対し、乾燥過程が分布に与える影響についての研究例^{16,17)}は、ごく僅かである。

また、系統的な説明については、総説^{18,19,20)}や成書^{1,21)}があるので、それらを参考にされたい。

1. 2 担体内分布を持つ触媒の機能

先に述べたような方法により、担体内分布の制御がある程度可能であることは実証されたが、その機能を実験的に立証しようとする研究はほとんど見あたらない。モデル解析については、担体内分布を持つ触媒の有効係数の算出^{22,23,24,26)}や、更に進んで、限定された条件下での最適分布の推定²⁵⁾が報告されている。

2. 実 験

2. 1 ニッケル/アルミナ触媒の調製

本実験に用いたニッケル/アルミナ触媒は、触媒学会参照触媒 ALO-1 及び ALO-3 を、塩化ニッケル水溶液に含浸させた後、外部含浸液を除去し、乾燥及び還元することにより調製した。

含浸、乾燥及び還元の諸条件を表 1 に示す。表中

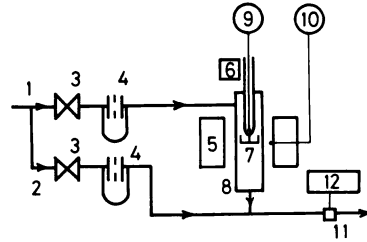
Table 1 Preparation conditions for catalyst

Processes	Conditions
Impregnation supports	ALO-1, ALO-3, Neobead C
impregnant	NiCl ₂ solution 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.32mol/l
temperature	35°C
Drying	N ₂ flow rate 10, 100, 200, 750cc-NTP/min temp. 60, 100, 400°C
drier ID	26.0mmφ
Reduction	H ₂ 100cc-NTP/min, 400°CX4hrs

に記した 6 種類の塩化ニッケル水溶液 100 cc に対し、担体を約 6 g 投入し、含浸温度 35 °C でニッケルの吸着が平衡に達するまで含浸を続けた。乾燥は、窒素ガス流通下で、流量及び温度(表 1)を変えて行った。一回の乾燥量は、約 1 g であった。還元は、水素ガス 100 cc/min 流通下、400 °C で 4 時間行った。

2. 2 乾燥装置及び操作

乾燥は、図 1 に示すような装置により行った。乾燥器本体(8)は、内径 26 mm φ のパイレックスガラス製



- | | |
|-------------------------------|----------------------|
| 1 N ₂ for drier | 7 Alumina holder |
| 2 N ₂ for dilution | 8 Drier (Pyrex tube) |
| 3 Needle valve | 9 Temp. indicator |
| 4 Orifice meter | 10 Temp. controller |
| 5 Furnace | 11 Humidity sensor |
| 6 Vibrator | 12 Humidity meter |

Fig. 1 Schematic diagram of drying apparatus

であり、内部には含浸物を保持するためのステンレスネット製ホルダー(7)が取り付けられている。この乾燥器本体(8)は、電気炉(5)により所定の温度に保たれ、また、流量制御された窒素ガスが流通するようになっている。パイプレータ(6)は、ホルダー内の粒子の一方向のみで乾燥が進行することを避けるために設置してある。また、出口ガスのラインに取り付けた湿度計(12)により、出口ガス湿度を検知し、乾燥器内部試料の乾燥速度及び乾燥率を知ることができる。

実際の運転においては、まず窒素ガスを流すと同時に加熱を開始する。定常到達後、含浸済みのアルミナをホルダー(7)に入れ、乾燥を開始する。出口ガス湿度を連続的に測定し、湿度が充分小さくなった時点で乾燥終了とした。

2. 3 触媒内ニッケル分布の測定

以上に述べたような方法により調製したニッケル/アルミナ触媒の、内部における半径方向ニッケル分布を知るために、触媒断面を X 線マイクロアナライザー(島津 ARL エレクトロンマイクロプローブ X 線アナライザー)により観察した。

X 線マイクロアナライザー用の測定用試料は、以下のようにして調製した。即ち、専用の熱可塑性樹脂に埋め込んで固定し、触媒球粒子がちょうど半分になるまでサンドペーパーで削った後、ダイヤモンドペーパースト研磨で面を仕上げ、測定用試料を得た。

2. 4 反応装置及び操作 —シクロヘキセンの水素化—

調製したニッケル/アルミナ触媒のキャラクター

ゼーションの一つとして、本触媒によるシクロヘキセンの気相水素化を行った。用いた反応装置は、図 2

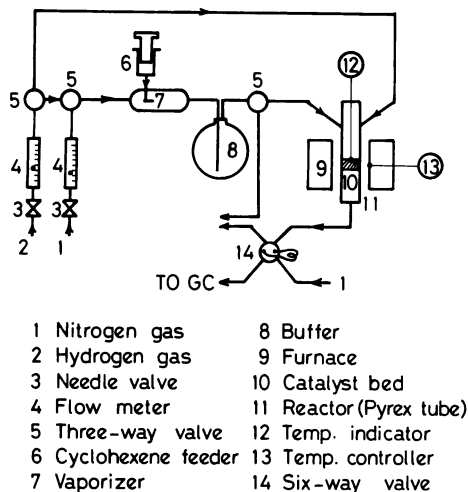


Fig. 2 Schematic diagram of reaction apparatus

に示すような常圧固定床流通型反応装置である。反応原料である水素ガス及びシクロヘキセンは、蒸発器(7)経由で反応器(11)に送られる。反応ガスは、ガスサンプラー(14)によってサンプリングされ、ガスクロマトグラフィーで分析される。反応生成物として、シクロヘキサンに加え、ベンゼンも検出された。

3. 実験結果及び考察

3. 1 各種アルミナへのニッケルイオンの吸着

図 3 に、3 種類のアルミナへのニッケルイオンの吸着平衡データを示す。Neobead C 及び ALO-3 は、

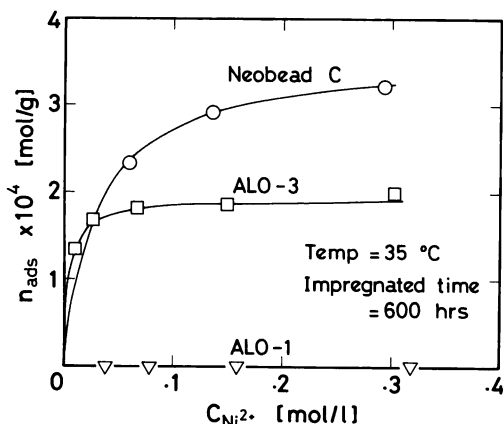
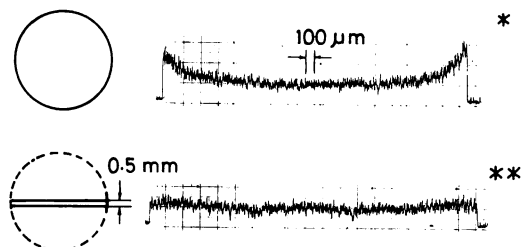


Fig. 3 NiCl₂ adsorption isotherms on aluminas

通常のラングミュア型の吸着パターンを示している。一方、ALO-1 は、ニッケルイオンをほとんど吸着していない。本実験より、Neobead C 及び ALO-3 を用いたニッケル／アルミナは吸着型触媒であり、ALO-1 を用いた場合、非吸着型触媒であることがわかる。

3. 2 触媒内ニッケル分布

図 4 は、ALO-1 を塩化ニッケル水溶液に含浸し



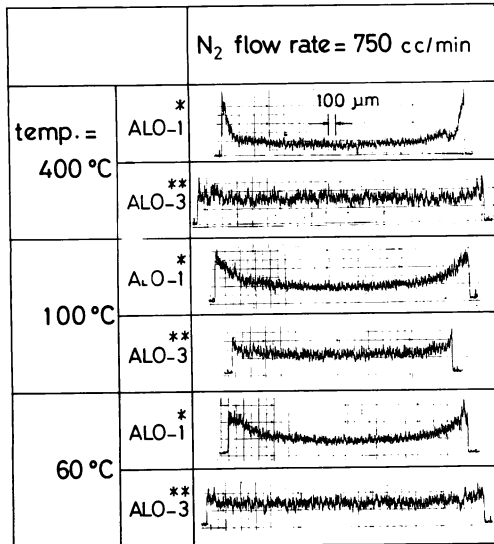
support	ALO-1
impregnating condition	
	$C_{Ni^{2+}} = 0.241 \text{ mol/l}$
	$n_{ads} = 0$
drying condition	90 °C x 900 min *
(electric oven)	90 °C x 400 min **

Fig. 4 Nickel migration during drying (EPMA response profiles)

た後、そのまま乾燥及び還元した触媒内のニッケル分布 (*) と、含浸物を厚さ 0.5 mm の薄片とした後、乾燥及び還元した触媒内のニッケル分布 (***) を X 線マイクロアナライザーで観察したものである。この図より、吸着平衡到達後の担体内ニッケル分布は、乾燥する前は半径方向に均一であるが、乾燥時にニッケルの移動が起こるため、半径方向に不均一なニッケル分布が生じることがわかる。

図 5 に、乾燥時窒素ガス流量を 750 cc/min とし、乾燥温度を変えて調製した触媒の半径方向ニッケル分布を示す。ニッケルを吸着しない ALO-1 を用いたものでは、乾燥中に触媒外表面付近へのニッケルの移動が起こっている。吸着ニッケルの寄与が大きい ALO-3 では、何れの温度でもニッケルはほとんど移動していないことがわかる。

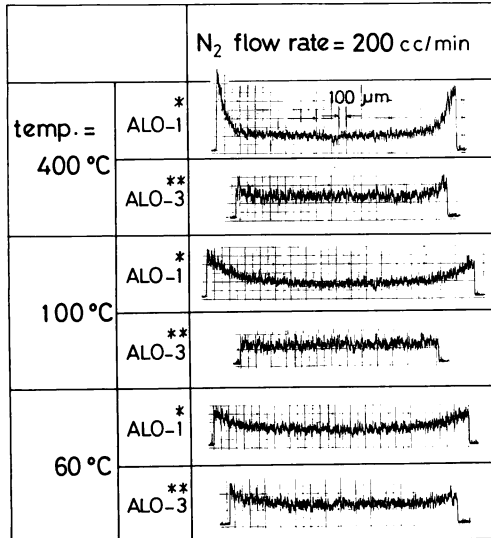
図 6 は、乾燥時窒素ガス流量が 200 cc/min の場合の結果であり、先の図 5 よりややマイルドな乾燥



* C_{Ni²⁺} = 0.241 mol/l , n_{ads} = 0

** C_{Ni²⁺} = 0.027 mol/l , n_{ads} = 1.69 × 10⁻⁴ mol/g-support

Fig. 5 Effect of drying conditions on nickel distribution (EPMA response profiles)



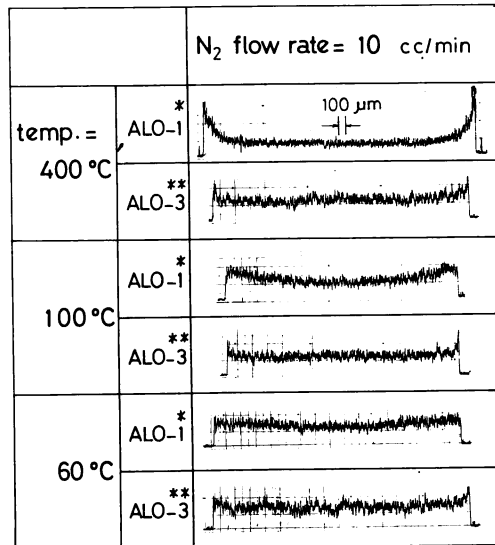
* C_{Ni²⁺} = 0.241 mol/l , n_{ads} = 0

** C_{Ni²⁺} = 0.027 mol/l , n_{ads} = 1.69 × 10⁻⁴ mol/g-support

Fig. 6 Effect of drying conditions on nickel distribution (EPMA response profiles)

条件であることから、ALO-1 におけるニッケル移動傾向に温度による差が認められる。

図7は、窒素ガス流量を更に小さくし、10 cc/min とした場合の結果であり、ALO-1 におけるニッケル移動傾向の差は更に顕著となっている。



* C_{Ni²⁺} = 0.241 mol/l , n_{ads} = 0

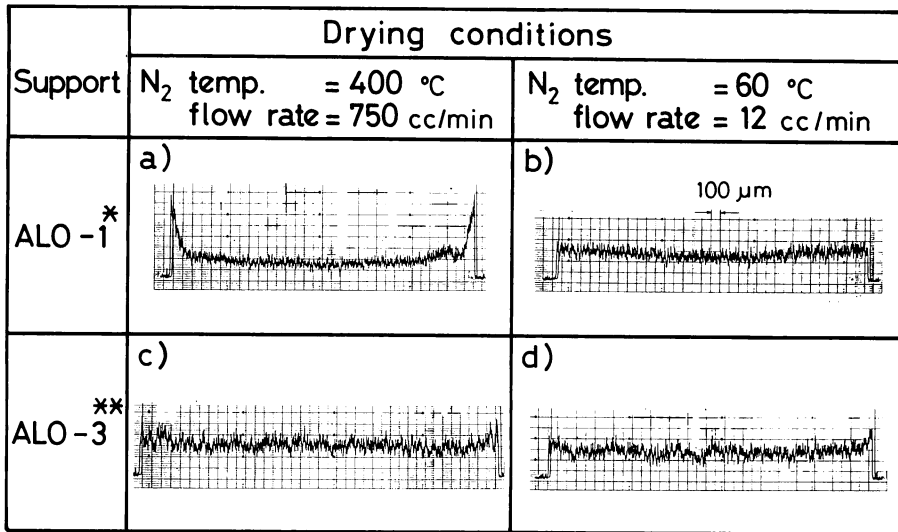
** C_{Ni²⁺} = 0.027 mol/l , n_{ads} = 1.69 × 10⁻⁴ mol/g-support

Fig. 7 Effect of drying conditions on nickel distribution (EPMA response profiles)

3. 3 シクロヘキセンの水素化

本実験においては、シクロヘキセンの水素化によるシクロヘキサン生成と同時に、脱水素生成物であるベンゼンも生成した。水素化触媒が脱水素能を併せ持つことは、古くから知られており、白金族触媒及び金触媒によるシクロヘキセンの水素化に関する Boudart らの一連の研究^{27,28,29,30)}においても、条件により生成している。²⁷⁾ 3. 2 に示した 18 種のニッケル/アルミナ触媒の中から、乾燥速度最大および最小で、それぞれ担体として ALO-1 および ALO-3 を使用した触媒計 4 種を選んで、反応実験を行った。当該 4 種の触媒のニッケル分布を図 8 に、反応実験結果を図 9 に示した。

何れの触媒においても、ベンゼンの収率が時間と共に減少するのに対し、シクロヘキサンの収率は、ほとんど変化していない。このことは、水素化と脱水素と



* C_{Ni²⁺} = 0.241 mol/l , n_{ads} = 0

** C_{Ni²⁺} = 0.027 mol/l , n_{ads} = 1.69 × 10⁻⁴ mol/g-support

Fig. 8 Nickel distribution on the fastest and the slowest drying (EPMA response profiles)

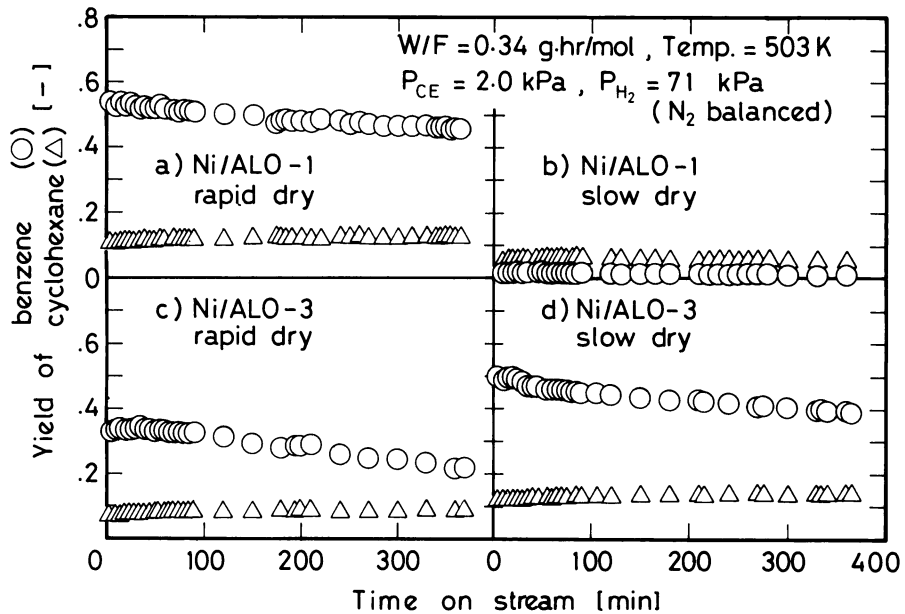


Fig. 9 Hydrogenation of cyclohexene

では、触媒上の活性点が異なり、脱水素活性点のみが選択的に劣化していることを示唆している。

図9のa)とb)の反応性の差は、ニッケル分布が異なることによる有効係数の違いに起因していると考えられる。b)およびd)の触媒は、それぞれ同様の半径方向ニッケル分布を持っているにもかかわらず、

その反応性に大きな差がみられる。この差は含浸時におけるニッケルの状態の違いに起因していると考えられる。即ち、ALO-1のニッケルは、細孔内液として存在していたものであるのに対し、ALO-3のニッケルは、そのほとんどが吸着した状態であったということである。

結 言

担持ニッケル触媒の含浸法による調製時における乾燥条件の粒子内ニッケル分布及び触媒反応性に及ぼす影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 含浸担体の乾燥においては、乾燥速度が速いほど、外表面近くへのニッケルの移動が起こり易くなる。
- (2) 吸着ニッケルの寄与が大きい触媒では、ニッケルの移動は、極めて起こり難くなる。
- (3) 触媒の反応性は、マクロなニッケル分布のみならず、ニッケル微粒子の状態にも影響される。

Nomenclature

$C_{Ni^{2+}}$	= concentration of Ni(II) ion in solution	[mol/l]
F	= total feed rate to reactor	[mol/hr]
n_{ads}	= amount of adsorbed nickel on alumina	[mol/g]
P_{CE}	= partial pressure of cyclohexene in feed gas	[kPa]
P_{H_2}	= partial pressure of hydrogen in feed gas	[kPa]
W	= weight of catalyst	[g]

Literature cited

- 1) 古尾谷逸生, “触媒調製化学”, 尾崎萃ほか編, 講談社(1980), p.49
- 2) Maatman, R. W. and C. D. Prater, *Ind. Eng. Chem.*, **49** (2), 253 (1957)
- 3) Maatman, R. W., *ibid.*, **51** (8), 913 (1959)
- 4) Harriott, P., *J. Catal.*, **14**, 43 (1969)
- 5) Vincent, R. C. and R. P. Merrill, *ibid.*, **35**, 206 (1974)
- 6) Melo, F., J. Cervelló and E. Hermana, *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 2165 (1980)
- 7) Summers, J. C. and L. L. Hegedus, *J. Catal.*, **51**, 185 (1978)
- 8) Komiyama, M., R. P. Merrill and H. F. Harnsberger, *ibid.*, **63**, 35 (1980)
- 9) Shyr, Y. and W. R. Ernst, *ibid.*, **63**, 425 (1980)
- 10) Becker, E. R. and T. A. Nuttal, *Preprints for the 2nd ISPC*, (B-5), 159 (1978)
- 11) Hegedus, L. L., T. S. Chou, J. C. Summers and N. M. Potter, *ibid.*, (B-6), 171 (1978)
- 12) 大川信明, 富田重幸, 大島栄次, *石油学会誌*, **25** (1), 21 (1982)
- 13) 小宮山宏, 片岡拓雄, 井上博愛, *化学工学論文集*, **10** (3), 337 (1984)
- 14) Chen, H. and R. B. Anderson, *J. Catal.*, **43**, 200 (1976)
- 15) Kotter, M. and L. Riekert, *Preprints for the 2nd ISPC*, (A-4), 51 (1978)
- 16) Galiasso, R., O. L. de Ochoa and P. Andreu, *Appl. Catal.*, **5**, 309 (1983)
- 17) Ochoa, O., R. Galiasso and P. Andreu, *Preprints for the 2nd ISPC*, (E-4), 493 (1978)
- 18) 荻野義定, *触媒*, **19** (5), 334 (1977)
- 19) 国森公夫, 内島俊雄, *表面*, **19** (3), 143 (1981)
- 20) 新山浩雄, *表面*, **21** (3), 168 (1983)
- 21) 白崎高保, 藤堂尚之編, “触媒調製”, 講談社(1975)
- 22) Kasaoka, S. and Y. Sakata, *J. Chem. Eng. Japan*, **1**, 138 (1968)
- 23) Shadman-Yazdi, F. and E. E. Petersen, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 227 (1972)
- 24) Becker, E. R. and J. Wei, *J. Catal.*, **46**, 365 (1977)
- 25) Dadyburjor, D. B., *AIChE J.*, **28** (5), 720 (1982)
- 26) Juang, H. and H. Wen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22** (2), 224 (1983)
- 27) Chambers, R. P. and M. Boudart, *J. Catal.*, **5**, 517 (1966)
- 28) Segal, E., R. J. Madon and M. Boudart, *ibid.*, **52**, 45 (1978)
- 29) Gonzo, E. E. and M. Boudart, *ibid.*, **52**, 462 (1978)
- 30) Madon, R. J., J. P. O'Connell and M. Boudart, *AIChE J.*, **24** (5), 904 (1978)