

気相担持法によるニッケル／アルミナ触媒の製造

上村 芳三・幡手 泰雄・碓 醇
(受理 昭和62年5月30日)

PREPARATION OF NICKEL / ALUMINA CATALYSTS BY GAS PHASE TO SURFACE DEPOSITION

Yoshimitsu UEMURA, Yasuo HATATE and Atsushi IKARI

Nickel / alumina catalysts were prepared by the deposition of nickel chloride vapor on spherical alumina (3.5mm diameter) followed by the reduction. The products were characterized by a HCl-dissolving method (to determine nickel content), an electron probe microanalysis (EPMA), and by a transmission electron micrograph (TEM).

The nickel content increased by increasing the deposition time in nickel chloride / argon, and it decreased with an increase in the deposition temperature. The nickel particle diameters observed by TEM ranged from 10 to 50 nm. Two kinds of nickel profiles, shell and uniform, were observed.

緒 論

工業的に重要な担持金属触媒の製造法としては、従来、含浸法や共沈法が広く用いられてきている。これらの方法は、金属触媒の前駆体から金属触媒として形成されるまで多くのプロセスを含み（含浸法を例に挙げるならば、1)含浸、2)乾燥、3)焼成、4)還元）、従って触媒性能の積極的制御が困難であった。

最近、気相還元法により一段プロセスで金属（Ni及びMo）微粒子を得た研究¹⁾や、気相燃焼法によるNi / SiO₂の調製²⁾が報告されている。これらの他に真空蒸着によるPt / Al₂O₃の調製³⁾、気相から担体上へのMoO₂(OH)₂吸着による担持Mo触媒の調製⁴⁾がある。このような気相担持法は、触媒の物性制御性あるいは調製における再現性に優れていることが予想されるので、担持金属触媒の新しい製造法として有望と考えられる。しかしながら、気相法による触媒調製は、前述のような初期の研究例がごく少数あるのみで、調製条件体系化のためには検討すべきことがまだ多く残されている。

筆者らは、これまでに塩化ニッケルを用いた含浸法ニッケル／アルミナ触媒に関し、担体の種類^{5,6,8,9,10)}、

担体粒子径⁷⁾、金属含有量^{7,9)}、含浸液溶媒⁹⁾及び含浸乾燥速度^{5,7,8,10)}が、触媒の物性及び反応性に及ぼす影響を検討してきた。そこで、本研究においては、気相担持法によりニッケル／アルミナ触媒を製造し、その担持条件が触媒の物性に及ぼす影響を検討した。

1. 実 験

1.1 触媒調製

担体として、直径約3.5mmの球状多孔質アルミナ（触媒学会参照触媒JRC-ALO-1、表1参照）を、ニッケル源として無水塩化ニッケルを用いて、気相担持法によりニッケル／アルミナ触媒を調製した。

Table 1. Physical properties of JRC-ALO-1

Form	White sphere
Composition	$\gamma + \gamma - \text{alumina}$ ¹²⁾
BET surface area [m ² ·kg ⁻¹]	1.69×10 ⁵ ¹¹⁾
Modal pore diameter [nm]	9.0 ¹²⁾
Specific pore volume [m ³ ·kg ⁻¹]	6.70×10 ⁻⁴ ¹²⁾

気相法による担持装置の図を図1(a)に、写真を図1(b)に示す。担持用反応器本体(10)は、内径35mm、外径42mm、長さ1mのムライト管の底部にキャリアアルゴンガス導入口、中央部にアルゴンガス及び還元用水素ガス導入口、頂部にガス出口を取り付けたもので

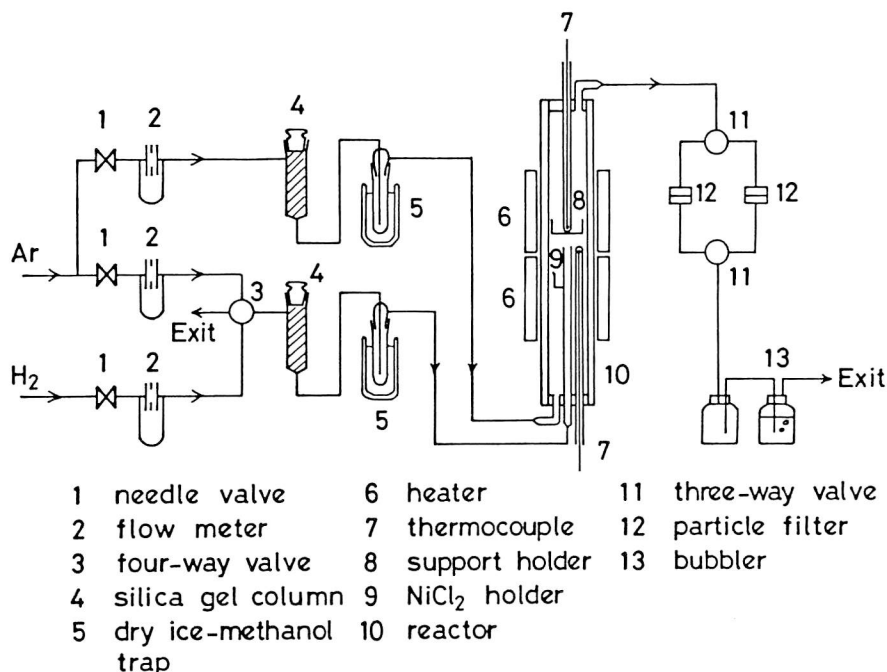


Fig. 1(a) Schematic diagram of experimental apparatus.

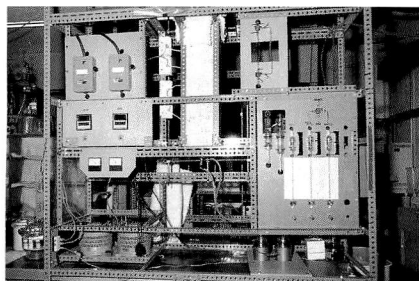


Fig. 1(b) Photograph of experimental apparatus.

構成されている。反応器下部は、塩化ニッケル蒸発部、上部は、担持及び還元部となっており、それぞれ、ニッケル網で作った塩化ニッケルホルダー(9)及びアルミナホルダー(8)が固定されている。加熱は、管の外側に巻き付けた径1mmのカンタルA1線ヒーター(6)により行った。保温のため、更に外側に、セラミックファイバー及び耐火れんがを配置している。内部温度は、管の上下より挿入した白金ロジウム熱電対(7)により測定した。

一般化した実験手順を図2に、各Runの条件を表2に示す。調製実験に際しては、約4gの無水塩化ニッケルを塩化ニッケルホルダー(9)に、約3gのアルミナをアルミナホルダー(8)にセットし、反応器底部か

らアルゴンガスを、中央部(蒸発部より下流側で、担持用アルミナホルダー(8)から下方へ10mm)からは水素ガスあるいはアルゴンガスを導入した。これらのガスは、アルミナのシンタリングを防ぐため、シリカゲルカラム(4)及びドライアイスメタノールトラップ(5)を通して十分乾燥させてから反応管(10)に送入した。系内空気をアルゴンあるいは水素で十分置換し終わった時点で、ヒーター(6)により、昇温を開始した。蒸発部及び担持部が所定の温度に到達した後、内部温度を一定に維持した。同時に雰囲気を変更、調製し、アルミナ上にニッケルを気相担持させた。以下、気相担持操作の標準的な手順を述べる。蒸発部及び担持部が所定の温度に到達した後、中央部に導入していた水素ガスを4方コック(3)の操作によりアルゴンガスに切り替えた。この操作により、塩化ニッケルホルダー(9)から発生した塩化ニッケル蒸気(実験前後の塩化ニッケル減少量により蒸気発生速度は $0.011\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)がそのままアルミナホルダー(8)中のアルミナに接触するようになる。所定時間後、再び、アルゴンガスを水素ガスに切り替え、還元を行った。所定時間の還元後、装置を室温まで放冷し、サンプルを取り出した。

今回用いた装置においては、その構造上、アルミナに担持されない気相パルクで生成するニッケル微粒子

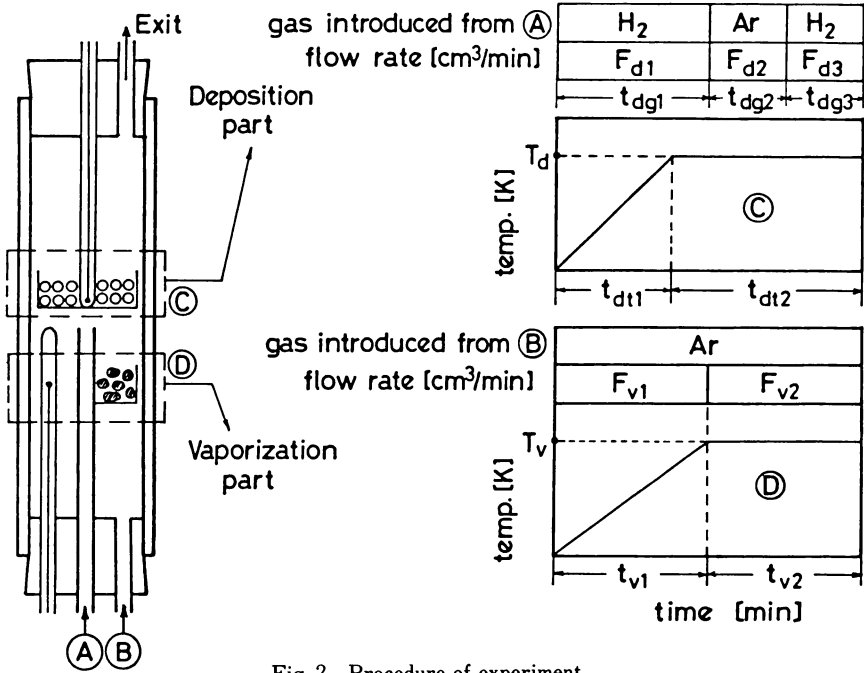


Fig. 2 Procedure of experiment.

Table 2. Preparation conditions

Run No.	vaporization part					deposition part									Ni content [wt%]		
	T _v [K]	F _v [cm ³ ·min ⁻¹]		t _v [min]		T _d [K]	t _d [min]			F _d [cm ³ ·min ⁻¹]			t _d [min]			upper sample	lower sample
		(Ar)	(Ar)				F _{d1}	F _{d2}	F _{d3}	t _{dg1}	t _{dg2}	t _{dg3}	t _{dg1}	t _{dg2}	t _{dg3}		
G1	1073	300	500	205	150	1073	205	150	—	100	100	0	175	180	0.007	1.53	
G2	1073	500	500	205	160	1073	205	160	100	—	—	365	0	0	(0.17)*	(0.17)*	
G3	1073	500	500	192	180	1073	192	180	100	100	100	192	90	90	1.43	1.73	
G5	1073	500	500	196	180	1033	170	206	100	100	100	196	90	90	1.73	1.86	
G6	1073	500	500	215	180	1013	159	236	100	100	100	215	90	90	1.96	2.20	
G7	1073	500	500	194	120	1073	194	120	100	100	100	194	30	90	1.38	1.43	

* The product was not fractionated.

も担持実験中に得られる。これらの粒子は、出口ガスの流路に設けたフィルター(12)によって捕集した。

1. 2 触媒物性の測定

1) 総ニッケル含有量 触媒の総ニッケル含有量は、触媒中のニッケルを11.6N塩酸により溶解し、試料液中のニッケル濃度をキレート滴定で測定することにより決定した。

2) 局所ニッケル含有量 触媒内部の局所ニッケル含有量は、X線マイクロアナライザ (EPMA, Shimadzu ARL microprobe X-ray analyser) により測定した。測定用試料は次のようにして作成した。触媒を

熱可塑性樹脂に埋め込み、220, 600及び1500番のサンドペーパーで触媒断面を露出させた。更に、この断面を3000番のサンドペーパーで研磨した後、真空下で炭素を蒸着して測定して測定用試料とした。加速電圧15kV, 試料電流0.05μAで行った。

3) ニッケル粒子の形態 触媒中のニッケル粒子の形状及び大きさを透過型電子顕微鏡 (TEM, Hitachi H-700H) により測定した。測定用試料は、微粉末に粉碎した試料を蒸留水に懸濁させ、上澄み液をコロジオン膜上に落とし、乾燥及び炭素蒸着することにより調製した。測定は、加速電圧200kV, フィラメント電流20μAで行った。

2. 実験結果及び考察

2.1 ニッケル含有量

今回調製した気相担持触媒の総ニッケル含有量(塩酸溶解法)を表2の右端に、EPMA(点分析)により測定した局所ニッケル含有量を図3に示す。図3中

	upper sample	lower sample
G 1	local Ni content [wt%] 0.064 0.062	11.9 0.031 10.8
G 2	0.031 0.033	
G 3	0.077 0.249	1.96 0.276
G 5	0.135 0.693	0.989 0.849
G 6	2.07 0.122 1.27	0.963 1.26 2.02 1.05 0.059 0.625
G 7	0.814 0.024 1.65 0.314 0.024 1.00	0.624 0.057 2.22

Fig. 3 Nickel concentration profiles.

の円は、触媒粒子の断面を表し、引出し線で示した数字がその位置でのニッケル含有量(EPMA法, 重量%)を表している。また、円内の斜線は、目視観察による断面の色(黒色あるいは灰色)の濃度を表しており、大まかな相対的ニッケル含有量を表すと考えられる。G1の下層サンプルは、典型的なシェル型のニッケル分布を示しており、その他のものは、概ね均一型を示している。

担持部直下の導入口からのガスが水素のみであるG2においては、表2に示されるように、その他のRunに比べてニッケル含有量が1オーダー小さい。従って、今回の調製実験においては、ニッケルの気相担持は、主として担持部直下導入口からアルゴンを導入した場合に起こる。また、その様式は、塩化ニッケル蒸気/アルゴンからアルミナ上への塩化ニッケルの沈着であると考えられる。本実験において、担持部に流通させた塩化ニッケル蒸気の方圧は、0.69kPaであり、担持部温度の最小値である1013Kにおける飽和蒸気圧

0.84kPaより小さいことから、担持部の気相バルクにおける塩化ニッケル固相の析出は無いと考えられる。

図4及び図5に、ニッケル含有量に及ぼす担持時間及び担持温度の影響をそれぞれ示す。ニッケル含有量

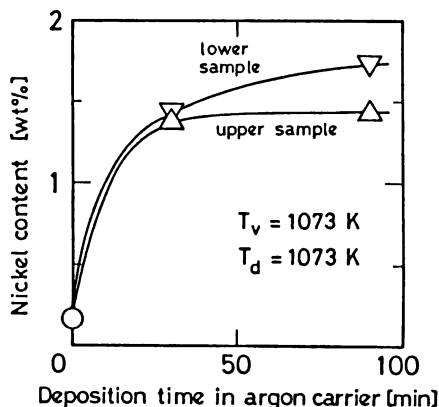


Fig. 4 Effects of deposition time on nickel content.

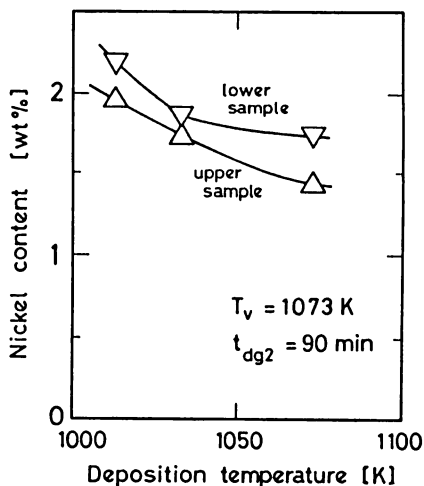


Fig. 5 Effects of deposition temperature on nickel content.

は、塩化ニッケル/アルゴン中における担持時間の増加と共に増加し、担持温度の増加と共に減少している。これらの結果から、塩化ニッケル蒸気/アルゴンからアルミナへの塩化ニッケルの沈着は、吸着によく似た挙動を示していることがわかる。Fransenら⁹⁾は、600°Cにおけるモリブデン化合物蒸気から多孔性担体(シリカ、アルミナ及びチタニア)へのモリブデン化合物の取り込みを吸着と表現している。

2. 2 ニッケル粒子の形態

図6に今回調製した気相担持ニッケル／アルミナの電子顕微鏡写真を示す。比較のため、図7に気相析出したニッケル微粒子(G2においてフィルター捕集)、図8に含浸法ニッケル／アルミナ(ニッケル含有量

1.16wt%)⁷⁾、図9に担体 ALO-1 の電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。ニッケルを担持させていない ALO-1 の電子顕微鏡写真との比較からわかるように、ニッケル粒子は、黒い点として観察される。気相担持ニッケル粒子径は、10から50nm であり(図6)、気相析出

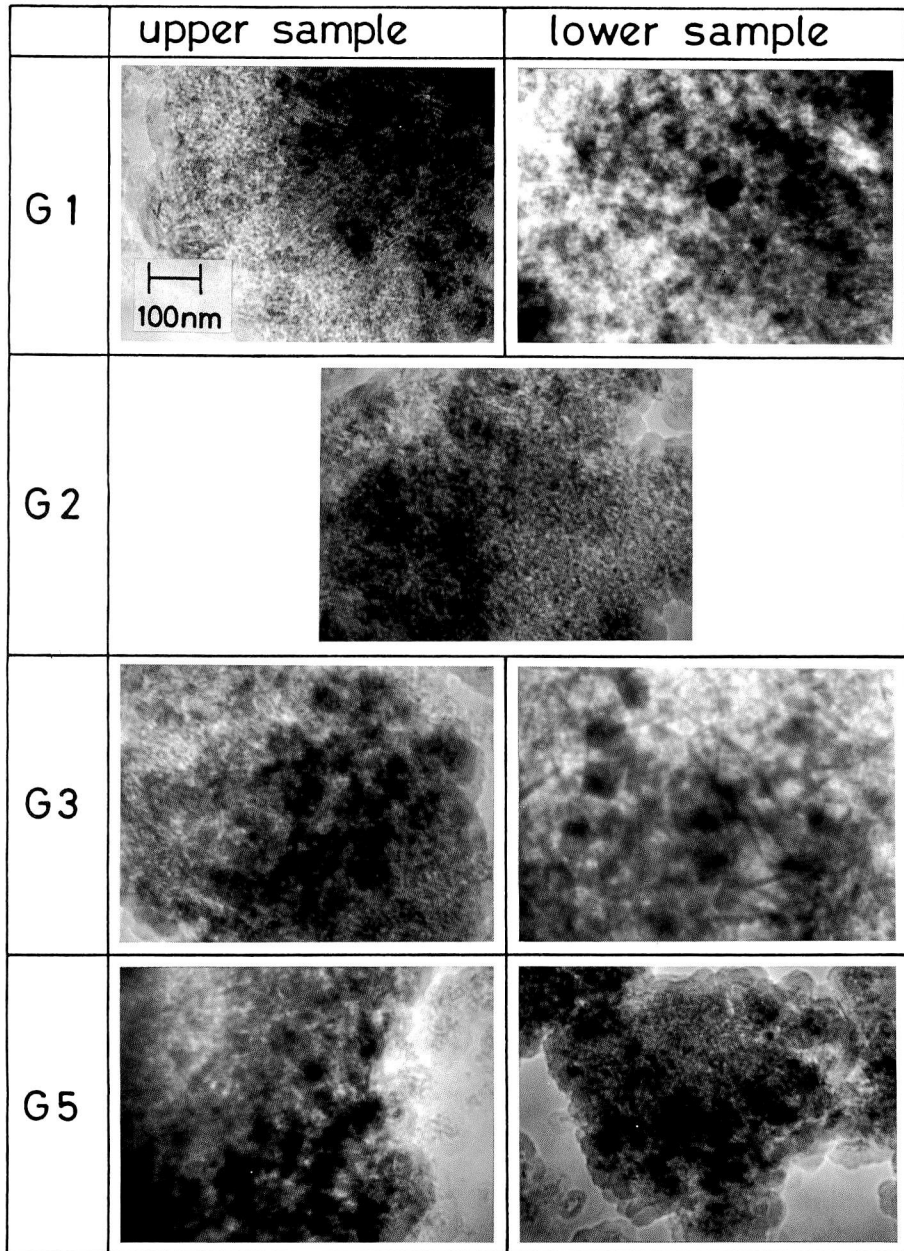


Fig. 6 Transmission electron micrographs of nickel chloride vapor deposited nickel/alumina.

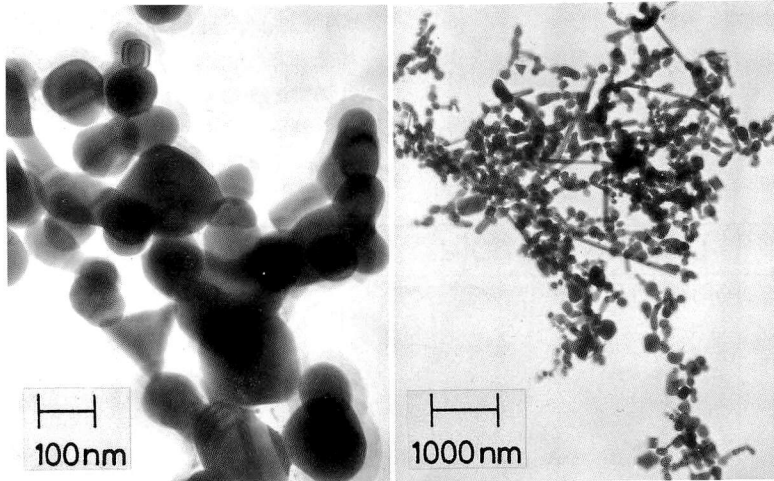


Fig. 7 Transmission electron micrographs of nickel fine particles obtained from exit in G2.

したニッケルの粒子径は、50から160nmである(図7)。また、含浸法によって調製したニッケル/アルミナ中のニッケル粒子径は、10から30nmである(図8)。

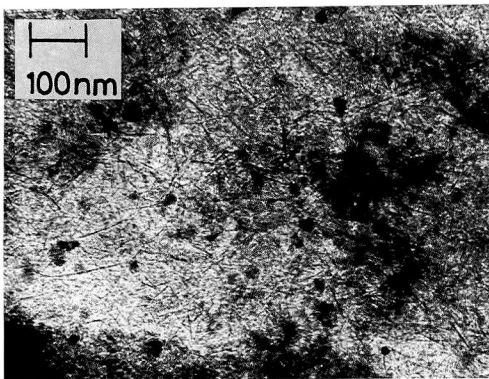


Fig. 8 Transmission electron micrographs of impregnated nickel/alumina (nickel content: 1.16wt%)

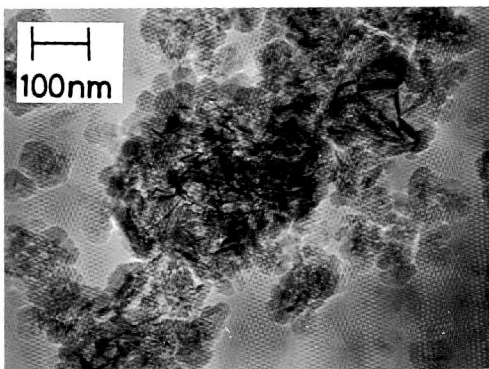


Fig. 9 Transmission electron micrograph of ALO-1.

結 言

気相担持法によりニッケル/アルミナ触媒(ニッケル含有量0.2から2.2wt%)を製造し、その担持条件が触媒の物性に及ぼす影響を検討した。その結果、以下のような知見を得た。

- 1) ニッケル含有量は、塩化ニッケル蒸気/アルゴン中における担持時間の増加と共に増加し、担持温度の増加と共に減少した。
- 2) 気相担持法により得られたニッケルの粒子径は、10から50nmであった。この結果より気相担持法によっても含浸法(10から30nm)とほぼ同等のニッケル/アルミナ触媒を得られることがわかった。
- 3) シェル型と均一型の2種類のニッケル分布が観察された。

本実験の特徴の一つは、担持及び非担持ニッケル触媒を同一の条件下で同時に製造出来ることである。このようにして得られた担持及び非担持ニッケル触媒の反応性を比較することにより、担体による効果を捉えることも今後の展開として考えられる。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費補助金(奨励研究A, 61750893)の援助を受けた。また、装置作製にあたって、九州大学工学部応用化学諸岡成治教授並びに池水喜義助手から貴重な御助言を頂いた。併せて謝意を表す。

Nomenclature

F_d	= gas flow rate of argon or hydrogen introduced from underneath of deposition part	$[\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}]$
F_v	= gas flow rate of argon introduced from reactor bottom	$[\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}]$
T_d	= temperature of deposition part	[K]
T_v	= temperature of vaporization part	[K]
t_{dg}	= time elapsed at deposition part defined in Fig. 2	[min]
t_{dt}	= time elapsed at deposition part defined in Fig. 2	[min]
t_v	= time elapsed at vaporization part defined in Fig. 2	[min]

Literature cited

- 1) 加藤康夫, 諸岡成治, 池水喜義, 安武 剛: 化学工学協会第19回秋季大会研究発表講演要旨集, SA303 (1985).
- 2) Tsugo, Y., H. Ooi, M. Yano and Y. Harano : Proceedings of World Congress III of Chemical Engineering, Vol. 4 , 310 (1986).
- 3) Baker, R. T. K., C. Thomas and R. B. Thomas : *J. Catal.*, **38**, 510 (1975).
- 4) Fransen, T., P. C. van Berge and P. Mars : Proceedings of the First International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts, 405 (1976).
- 5) 上村芳三, 椎原由美子, 幡手泰雄, 碓 醇: 鹿児島大学工学部研究報告, No. 26, 113 (1984).
- 6) 上村芳三, 幡手泰雄, 碓 醇: 鹿児島大学工学部研究報告, No. 28, 179 (1986).
- 7) Uemura, Y., Y. Hatate and A. Ikari : *J. Japan Petrol. Inst.*, **29**, 143 (1986).
- 8) Uemura, Y., Y. Hatate and A. Ikari : *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 560 (1986).
- 9) Uemura, Y., Y. Hatate and A. Ikari : *J. Japan Petrol. Inst.*, **30**, 53 (1987).
- 10) Uemura, Y., Y. Hatate and A. Ikari : *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 117 (1987).
- 11) Data-JRC-0001, 服部忠: 触媒, **22**, 115 (1980).
- 12) Data-JRC-0002, 向井田健一: 触媒, **22**, 116 (1980).