

低含有量ニッケル含浸アルミナ触媒の反応性に及ぼす 担体アルミナのニッケルイオン吸着容量の影響

上村 芳三, 幡手 泰雄, 碓 醇
(受理 昭和61年5月31日)

EFFECTS OF NICKEL(II) ION ADSORPTION CAPACITY OF ALUMINA ON REACTIVITY OF NICKEL IMPREGNATED ALUMINA CATALYSTS WITH LOW NICKEL CONTENTS

Yoshimitsu UEMURA, Yasuo HATATE and Atsushi IKARI

The physical properties and benzene hydrogenation rate of nickel impregnated alumina catalysts, prepared by using nickel(II) ion adsorptive alumina, were compared with those of catalysts using nickel(II) ion nonadsorptive alumina. The reaction rate of benzene hydrogenation was proportional to the nickel surface area of the catalysts being independent of nickel(II) ion adsorption capacity of aluminas used.

緒 言

ニッケル含浸アルミナ触媒においては、金属ニッケルの前駆体であるニッケル(II)イオンとアルミナとの間に、調製の各課程から最終的に得られる触媒においてまで強い相互作用^{1,2,3,4,5)}が存在することが知られているが、その作用機構は未だ完全に解明されたとは言えない。

前報⁶⁾においては、ニッケル(II)イオン非吸着性アルミナ(触媒学会参照触媒 JRC-ALO-1)を原料として調製したニッケル/アルミナ触媒の物性及び反応性を検討し、調製条件と触媒特性との因果関係を明らかにした。そこで、本研究においては、ニッケル-アルミナ間相互作用が異なることが予想されるニッケル(II)イオン吸着性アルミナ(触媒学会参照触媒 JRC-ALO-3)を用いて調製したニッケル/アルミナ触媒の物性及び触媒能を検討し、ニッケル-アルミナ間相互作用に関するより一般的な議論を試みた。

1. 実 験

1.1 触媒調製

担体として JRC-ALO-3 を用い、含浸法によってニッケル/アルミナ触媒を調製した。調製手順及び条件を前報⁶⁾における触媒(P1-P7, SR及びSS)も含めて図1にまとめて示した。JRC-ALO-3の主要な物性を比較のため JRC-ALO-1 と併せて表1に示した。表1からわかるように、JRC-ALO-1 はニッケル(II)イオンを吸着せず、JRC-ALO-3 は飽和吸着量 0.194 mol/kg 迄ニッケル(II)イオンを吸着する。また、ニッケル(II)イオン吸着特性以外の物性は、JRC-ALO-1 と JRC-ALO-3 との間で大きな差は無く、両担体を使用して調製した触媒を比較することによりニッケル(II)イオン吸着特性の影響を明瞭に認識することができる。今回新たに調製した触媒 SR 3 及び SS 3 は、担体として JRC-ALO-3 を使用し、初期含浸液濃度が異なる(図1)以外は SR 及び SS と同様の条件を適用した。

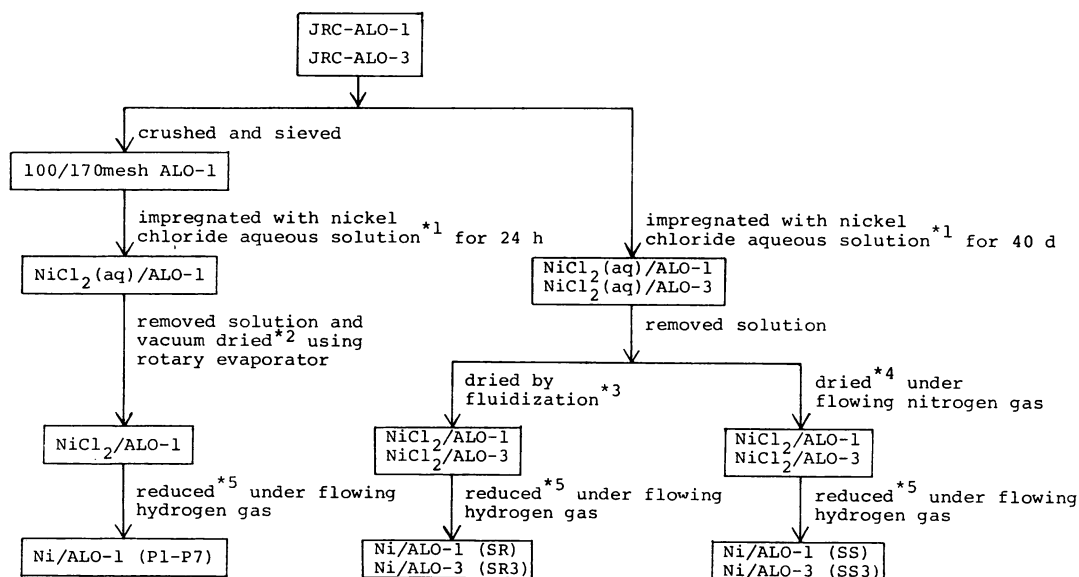


Fig. 1 Preparation of catalysts.

*1 concentration of impregnant[mol/l]:P1=0.00247, P2=0.0247, P3=0.147, P4=0.247, P5=0.591, P6=0.988, P7=1.980, SR=0.237, SS=0.237, SS3=0.151, weight of support/volume of impregnant[kg/l]:P1-P7=0.010/0.050, SR=0.095/0.16, SS=0.095/0.16, SR3=0.099/0.16, SS3=0.099/0.16, impregnation temp.=308 K.

*2 at room temperature for 1 h, subsequently at 373 K for 1 h.

*3 at 373 K for 25 min. *4 at 333 K for 10 h. *5 at 723 K for 17 h.

Table 1 Physical properties of supports.

	JRC-ALO-1	JRC-ALO-3
form	white sphere	white sphere
average diameter [mm]	3.1	3.1
composition ⁸⁾	$\eta + \gamma$ -alumina	γ -alumina
BET surface area [m ² /kg] ⁷⁾	1.69 x 10 ⁵	1.21 x 10 ⁵
modal pore diameter [nm] ⁸⁾	9.0	10.0
specific pore volume [m ³ /kg] ⁸⁾	6.70 x 10 ⁻⁴	5.28 x 10 ⁻⁴
nickel ads. n ₀ [mol/kg]	0	0.194
K [l/mol]	—	236

1. 2 触媒物性の測定

触媒の総ニッケル含有量は、触媒中のニッケルを塩酸により溶解し、試料液濃度をキレート滴定で測定することにより決定した。還元ニッケル含有量は、純酸素ガス気流下 673 K における重量増加より決定した。平均ニッケル粒子径及びニッケル粒子径分布は粉末エックス線の回折ピーク幅と透過型電子顕微鏡撮影により測定した。これらの測定法の詳しい手順は、前報⁶⁾と同様である。

1. 3 ベンゼンの水素化

ニッケル/アルミナ触媒の反応性を比較するため常圧固定床型反応装置によりベンゼンの気相接触水素化を行った。反应用試料としては、3.1 mm の触媒を破碎後、ふるい分けすることにより 100/170 メッシュに粒径を揃えたものを用いた。反応ガス中のベンゼン分圧及び水素分圧は、それぞれ 2.3 kPa 及び 70.9 kPa とした。また、反応温度は 483 K とした。

2. 実験結果及び考察

触媒の物性及び反応性の測定結果を表 2 に示した。

Table 2 Physical properties and catalytic activities of catalysts.

sample name	total nickel content [wt%]		water-soluble nickel [wt%]	reduced nickel [wt%]	$\bar{D}_{3.3}$ [nm]		$\bar{D}_{3.2}$ [nm]		$r_1 \times 10^4$ *6 [mol·kg ⁻¹ ·s ⁻¹]	S _{Ni} [m ² /kg]
	chelate titr.	from pore volume			XRD (111)	XRD (200)	TEM	TEM		
P 1	—	0.0097	—	—	—	—	—	—	0	—
P 2	0.099	0.079	—	<0.001	—	—	—	—	~10 ⁻³	—
P 3	0.711	0.575	—	0.315	—	—	—	—	0.79, 0.84	—
P 4	1.16	0.962	0.238	0.603	—	—	—	—	1.92	210
P 5	2.54	2.27	0.360	1.82	28.4	23.1	43.2	35.2	3.04, 3.27	351
P 6	4.66	3.74	0.324	3.54	67.8	44.4	69.6	52.0	3.68	462
P 7	8.25	7.23	0.181	6.79	75.2	58.6	82.9	73.8	6.17, 6.46	624
S R(W)*1	1.10	0.923	—	0.617	—	—	—	—	2.39*7	175
S R(C)*2	.65—	.66*5	—	.50—	.51	—	18.9	17.2	—	—
S R(M)*3	.66—	.73*5	—	.51—	.57	—	20.6	18.9	—	—
S R(S)*4	1.4—	4.3*5	—	1.1—	3.3	—	35.4	32.9	—	—
S S	1.07	0.923	—	0.434	—	—	29.3	26.7	1.92*7	110
S R 3	1.09	1.22	—	0.492	—	—	20.5	17.8	2.57*7	187
S S 3	1.05	1.22	—	0.551	—	—	17.3	15.2	3.48*7	246

*1 whole particle. *2 r/R=0-0.5. *3 r/R=0.5-0.77. *4 r/R=0.93-1.

*5 estimated from content in whole particle by chelate titration and profile by EMPA.

*6 T=483K, P_B=2.3kPa, P_H=70.9kPa.

*7 with 100/170 mesh catalyst prepared by crushed and sieved.

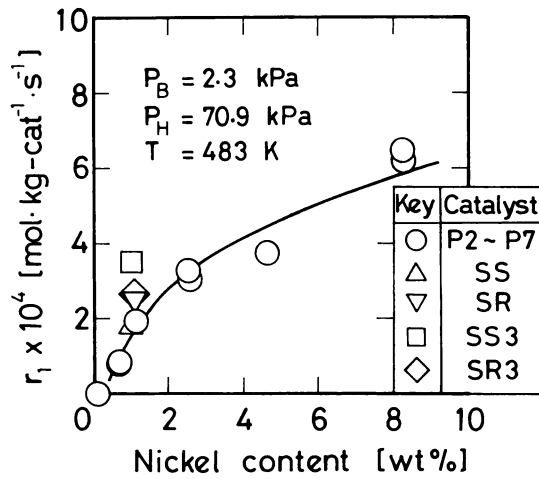


Fig. 2 Benzene hydrogenation rate as a function of total nickel content.

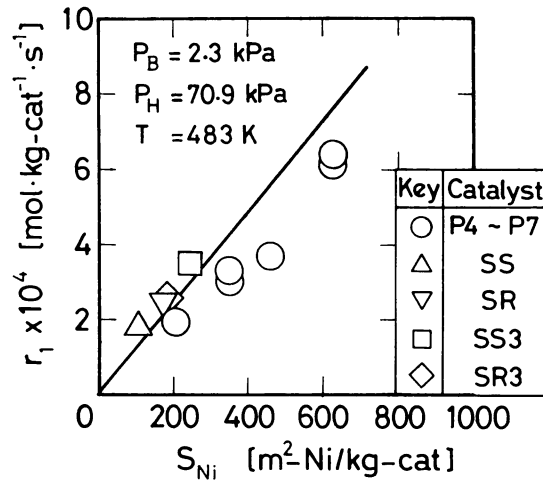


Fig. 3 Benzene hydrogenation rate as a function of nickel surface area.

ニッケル/アルミナ触媒によるベンゼン水素化反応の測定結果を図2にプロットした。触媒SS3及びSR3による結果が上に突出している。しかしながら、横軸を触媒重量あたりのニッケル表面積として反応速度をプロットすると、図3に示すようにすべてのデータは近似的に原点を通る一本の直線で代表されることがわかる。ニッケル(II)イオン非吸着性担体(JRC-ALO-1)を用いた触媒についての以前の研究⁶⁾においても、このような関係が成立することを報告した。今回、新たにニッケル(II)イオン吸着性担体(JRC-ALO-3)を用いて調製した触媒に関する結果を加えても、反応速度とニッケル表面積の間には同様の比例関係のあることが明らかにされた。

結 言

ニッケル(II)イオン吸着性アルミナを担体として調製したニッケル含浸アルミナ触媒の物性及びベンゼン水素化反応速度の測定を行った。それらの結果をニッケル(II)イオン非吸着性アルミナを用いた触媒に関する結果と比較することにより、ベンゼン水素化反応速度は、担体アルミナのニッケル(II)イオン吸着能の有無に依らず、ニッケル表面積に正比例するという知見を得た。

Nomenclature

\bar{D}_{32} = surface mean diameter of nickel particle [nm]

\bar{D}_{43}	= volume mean diameter of nickel particle	[nm]
K	= adsorption equilibrium constant of Langmuir isotherm	[l/mol]
n_0	= saturation adsorption amount of Langmuir isotherm	[mol/kg]
P_B	= partial pressure of benzene	[kPa]
P_H	= partial pressure of hydrogen	[kPa]
r	= distance from center of catalyst particle	[m]
r_1	= hydrogenation rate of benzene (1st step)	[mol·kg-cat ⁻¹ ·s ⁻¹]
R	= radius of catalyst particle	[m]
S_{Ni}	= metal nickel surface area per unit mass of catalyst	[m ² -Ni/kg-cat]
T	= reaction temperature	[K]

Literature cited

- 1) Peri, J. B., *J. Catal.*, **86**, 84 (1984).
- 2) Zielinski, J., *J. Catal.*, **76**, 157 (1982).
- 3) Burggraf, L. W. and D. E. Leyden, *J. Catal.*, **78**, 360 (1982).
- 4) Gimzewski, J. K., B. D. Padalia and S. Affrossman, *J. Catal.*, **55**, 250 (1978).
- 5) Wu, M. and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **83**(15), 2003 (1979).
- 6) Uemura, Y., Y. Hatate and A. Ikari, *J. Japan Petrol. Inst.*, **29**(2), 143 (1986).
- 7) Data-JRC-0001, Hattori, T., *Shokubai (Catalyst)*, **22**(2), 115 (1980).
- 8) Data-JRC-0002, Mukaida, K., *Shokubai (Catalyst)*, **22**(2), 116 (1980).