

ORIGINALS (1)

プレート型 Raney 鉄触媒の製法とその水素化活性

中林 一朗*・中嶋 正次*・吉野 富雄**・安部 哲***

*徳島大学工学部化学工学教室 〒770 徳島市南常三島町 2-1

**徳島文理大学薬学部放射薬品学教室 〒770 徳島市山城町

***日揮化学株式会社 〒100 東京都千代田区大手町

(1984 年 1 月 26 日 受理)

Preparation and Hydrogenation Activities of Plate Type Raney Iron Catalysts

Ichiro NAKABAYASHI*, Shoji NAKAJIMA*, Tomio YOSHINO**
and Satoshi ABE***

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tokushima
University, Minamijosanjima-cho, Tokushima 770

**Department of Radiopharmaceuticals, Faculty of Pharmaceutical Science,
Tokushima University of Arts and Science, Yamashiro-cho, Tokushima, 770

***Nikki Chemical Co., Ltd., Ohtemachi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100

(Received January 26, 1984)

This paper describes the surface structure and hydrogenation activity of plate-type Raney iron catalysts. When molten aluminum was sprayed onto surface of iron plate and the plate was heated, an alloy layer was formed at the boundary. Raney iron catalyst was prepared by leaching aluminum from the alloy with an aqueous sodium hydroxide. The characteristics of the alloy phase and the surface of the catalyst were determined by means of an electron probe microanalyzer and X-ray diffractometer. The alloy phase was FeAl₃ and Fe₂Al₃. Catalyst based on alloy from SUS 304 (stainless steel containing 8% Ni and 18% Cr) substrate exhibited greater activity in hydrogenation of acetone than a similar catalyst based on SUS 430 (Stainless steel containing 16% Cr).

1. 緒 言

Raney 鉄触媒についての研究は Paul 等¹⁾によって行なわれ、この触媒が水素化能を持つ事が明らかにされた。しかし、Raney ニッケル触媒と比較して、Raney 鉄の活性は低く、水に対する抵抗性、活性の再現性に乏しい²⁾などの理由から、現在まで注目されなかった。しかし、最近、Raney 鉄触媒はプレート型接触反応エレメントとして改良され、再び注目を浴びようになってきた³⁾。著者らは種々のタイプの Raney ニッケル触媒を作成⁴⁻⁶⁾、触媒の表面構造⁷⁾、組織⁸⁾、保有水素量等との関連性⁹⁾について検討を行ってきた。本研究では、Raney ニッケル触媒作製の手法を鋼板に応用し、任意の形状に工作し得るプレート型 Raney 鉄触媒を作ることが出来たので、これら Raney 鉄触媒の表面組織および

構造と水素化活性との関係について考察した。

2. 解媒の調製と実験方法

2.1 触媒の調製

触媒用材料として、一般に市販されている鋼板を使用、それらの分析値を Table 1 に示した。これらの鋼板の両表面にアセチレン炎を用いる金属溶射機（メタリコン）で、99% のアルミニウム線（直径 2 mm）を厚み 0.2~0.5 mm で溶射し、Al-Fe-Al 板を作製した。このようにして得た試料板を 20×30 mm の大きさに切断し、空气中で 600~800℃ の温度範囲で 30 分熱処理、その後両金属界面での密着性を良くする為、一度電気炉から取り出し、圧延機にかけ、再び熱処理を 30 分行なって合金板を作製した。これらの合金板を 20% 水酸化ナトリウム水溶液（液温 50℃）中で展開、水素発生が停止

Table 1 Chemical analysis of iron plates

Substrate	Compositions(%)		
	C	Cr	Ni
SS 41	0.2	—	—
SK 5	0.8	—	—
SK 4	0.9	—	—
SCr	0.3	1.0	—
SUS 430	0.06	16.5	—
SUS 304	0.04	18.8	8.7

した後、水洗し、プレート型 Raney 鉄触媒を得た。

2.2 合金および表面の解析方法および装置

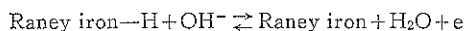
Fe-Al 板界面での合金生成過程の検討には理学電機製差熱分析、熱重量分析装置を用いた。合金の種類、アルカリ展開後の触媒の表面構造変化の解析には理学電機製自記X線分析装置を用いた。合金層断面、触媒表面の元素分析には日本電子製微小X線分析装置を用いた。

2.3 触媒活性の測定

触媒活性の測定は 50°C におけるアセトンの気相水素付加反応を用い、水素圧は大気圧に固定、水素の体積減少によって反応量を求めた。生成物は日立製作所製ガスクロマトグラフによって確認、最終の反応収率をこれで求めた。

2.4 触媒の保有水素量の測定

アルカリ展開時に触媒が保有する水素量を求めるのに電気化学的方法により行なった。試料電極に触媒を、対極に白金板、参照電極に飽和カロメル電極を使用した。ポテンシオスタット、自動加電圧装置に北斗電工製のものを用いた。電解液には 20% の水酸化ナトリウム水溶液 (20°C)、電位走査速度は 5 mV/sec とした。触媒の電位-電流曲線から、保有水素のイオン化電気量を求めた。アルカリ液中の電極反応は次のようなものと考えられる。



なお、使用前に H-セル中に窒素ガスを吹き込み、溶存酸素等を除去した。

3. 実験結果と考察

3.1 プレート型 Raney 鉄合金の生成

Fe-Al 板の示差熱分析および熱重量分析結果の一例を Fig. 1 に示した。Fig. 1 から明らかなように軟鋼 (SS 41) では 550°C 付近から、発熱反応が起りはじめ、680°C 付近で最大発熱ピークを示し、ステンレス (SUS 430) では 600°C 付近から発熱が起りはじめ、700°C 付近で最大となる。他の鋼板についてもこれらとほぼ同様の挙動を示すことから、Fe-Al 合金の生成は 600°C 付近

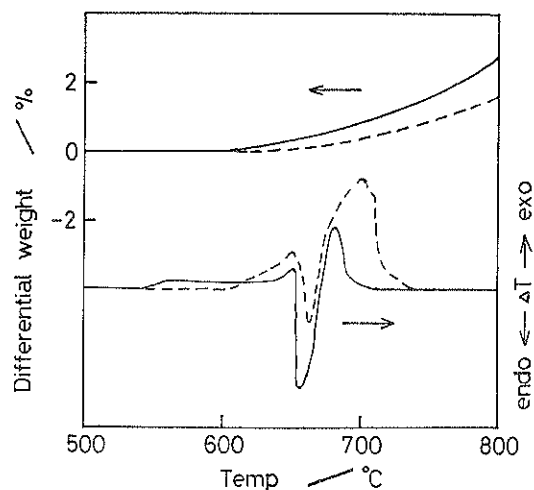


Fig. 1 Differential thermal analyses and gravimetric analyses of Fe-Al plates in air. —: SS 41, ---: SUS 430.

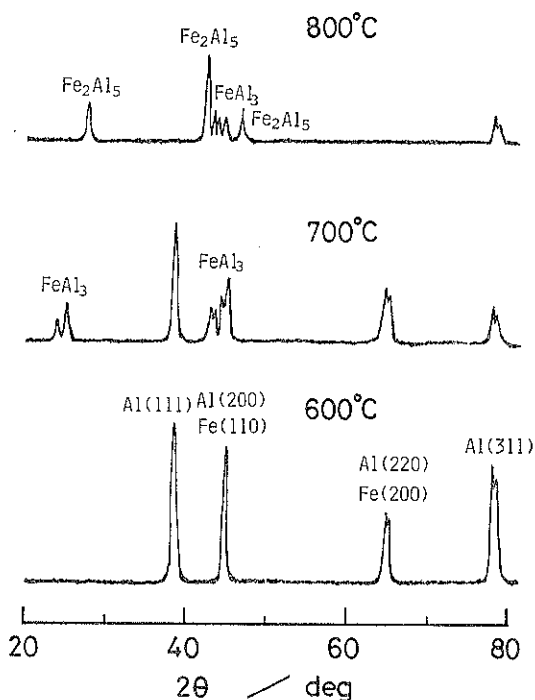


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for Fe(SS 41)-Al alloy plates

から起り始めるものと考えられる。また、650°C 付近にアルミニウムの融解を示す急激な吸熱ピークが見られる (アルミニウムの融点は 670°C) が、これは鉄の共存による融点降下が起ったことを意味している。

熱重量分析から、空気中におけるステンレスの高温酸化は軟鋼に比べて、小さいことが判る。この傾向は他の

文献にも見られる通りである。窒素雰囲気中の示差熱および熱重量分析では、鋼材による差異は認められないが、700°C 以上においてアルミニウムの蒸発に基づく重量減少が観察される。

種々の温度で熱処理を行った軟鋼 SS 41-アルミニウム板の X 線回折図を Fig. 2 に示した。600°C 熱処理の場合には α 鉄 (体心立方) およびアルミニウムの回折線が見られるのみで、合金の生成は認められない。熱処理温度、700°C の場合には Fe-Al の金属間化合物として、 FeAl_3 の生成が認められる。また、800°C ではアルミニウム金属は消失し、新しく Fe_2Al_5 の回折ピークが現われ、2 種の金属間化合物が共存するようになる。熱処理温度が 800°C 以上になると、 FeAl_3 の減少とともに Fe_2Al_5 の回折ピークが顕著になる。さらに 1,000°C 近くになると、鉄の酸化物に由来する回折線が現われてくる。Fe-Al 系相図によれば、金属間化合物として上記物質のほか FeAl , Fe_3Al 等が知られているが、本実験は固相界面での反応であり、熔融状態とは反応過程が異なるため、2 種類の化合物しか生成しないものと考えられる。他の種類の鋼材についても、合金量において差

異は認められるものの、ほぼ同様の挙動を示すことがわかった。

Fe-Al 板界面の合金層の厚さを微小 X 線分析器を用いて求めた。Fig. 3 および Fig. 4 にクロム鋼、ステンレス鋼-アルミニウム板をそれぞれ 700°C で熱処理した場合の断面の組成像、鉄およびアルミニウムの特性 X 線 ($K\alpha$) 像を示した。また、Fig. 5 には 700°C における各鋼板-アルミニウムについての断面の線分析結果を示した。いずれも試料移動速度は 0.5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ である。Fig. 3 および Fig. 4 から、鉄とアルミニウムとの界面において、合金層を形成している様子が 2 次的に良くわかる。特にクロム鋼などはクサビ状に元素が分布し、合金層はかなり厚い。Fig. 5 は断面の 1 次元的な測定結果である。同一温度で熱処理を行なった場合、鋼材の種類による差異が大きい。熱処理温度が 800°C になると、いずれの試料とも、表面層まで Fe-Al 合金を形成する。

3.2 プレート型 Raney 鉄触媒の表面構造

Raney 鉄触媒の X 線回折図を Fig. 6 に示した。回折に用いた試料は軟鋼 (SS 41)-Al を熱処理後、アルカリ展開したものである。600°C 熱処理の場合、通常の α

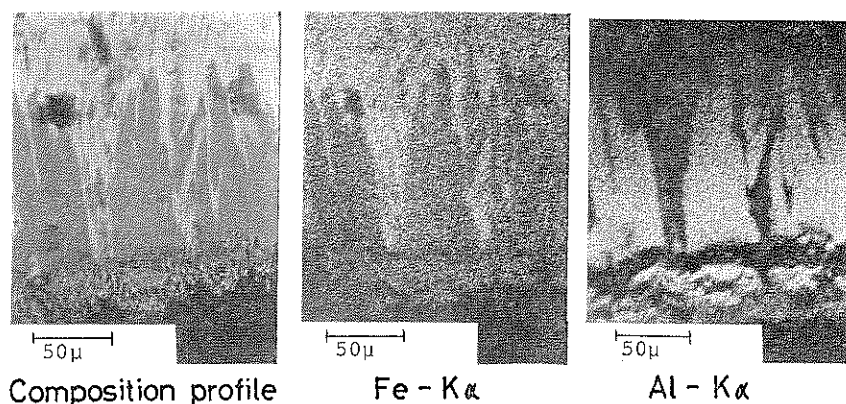


Fig. 3 Cross section of Raney iron (SCr)-Al boundary heated at 700°C

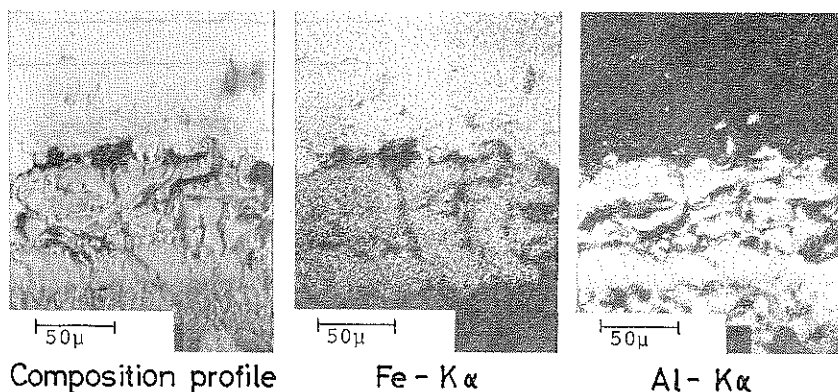
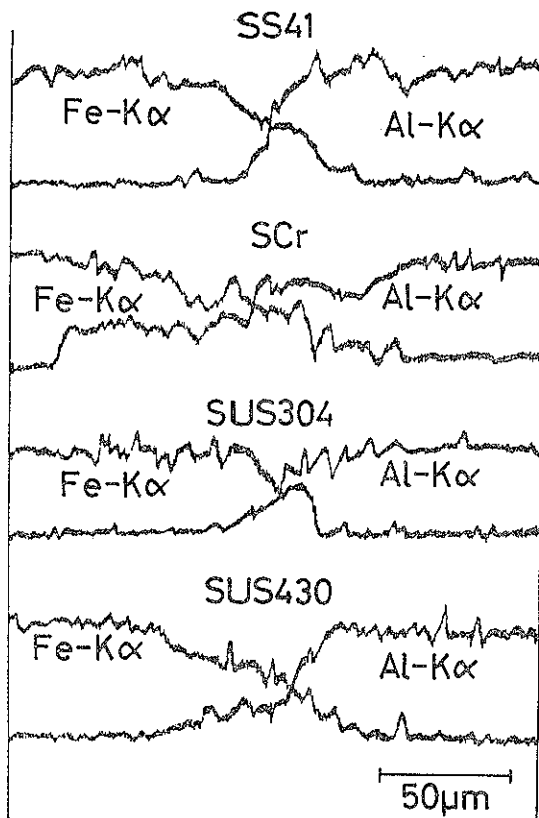


Fig. 4 Cross section of Raney iron (SUS 430)-Al boundary heated at 700°C



Scanning distance

Fig. 5 Line X-ray analyses on the cross sections of Raney iron alloys (sample scanning speed : 0.5 μm/sec)

鉄のX線回折図と比較して、各々の面のピークはわずかにブロードとなり、700, 800°Cになると、図から明らかなように、回折ピークの半価幅は大きくなり、特に鉄の(200)面はピークが消失する。Scherrerの式を用いて、この図から鉄の結晶子の大きさを求めた¹⁰⁾結果、600°Cで350Å, 700°Cおよび800°Cでそれぞれ100, 90Åという値を得た。この値は板状のRaney ニッケル触媒におけるニッケルの結晶子の大きさよりかなり小さい。軟鋼以外の鋼材について同様のX線回折を行った結果、結晶子の大きさは鋼材の種類に大きく依存しており、処理温度が高いほど小さいことがわかった。Raney ニッケル触媒では、Ni-Al板を800°C熱処理後、アルカリ展開すると、アルカリに難溶な Ni_3Al_2 が相当量表面近くに残存するが、Raney 鉄触媒の場合には、これに対応する合金の存在はX線的には検出できなかった。

3.3 プレート型 Raney 鉄触媒の水素化活性

Raney 鉄触媒の活性を調べるために、アセトンの水素化を行った。生成物は2-プロパノールのみで副反応

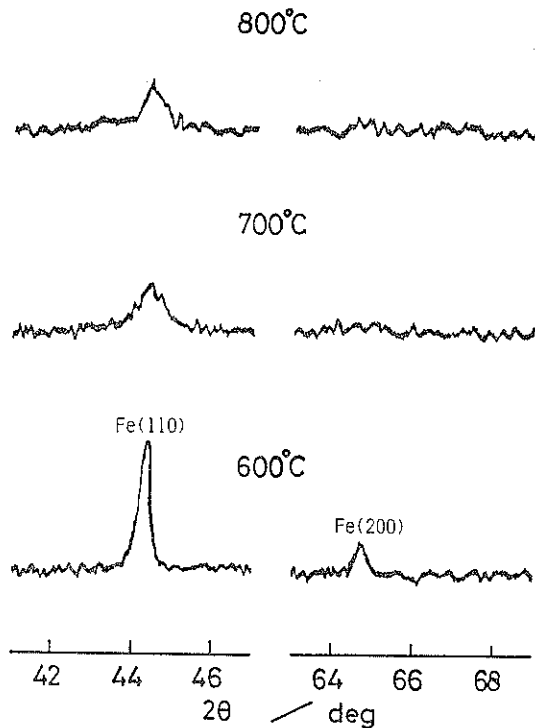


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for Raney iron (SS 41) catalysts

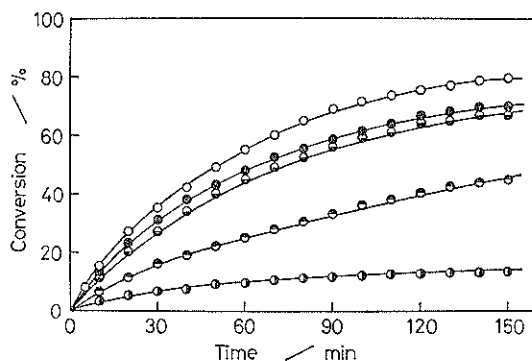


Fig. 7 Conversion vs. reaction time for the hydrogenation of acetone. Catalysts prepared from Fe(SS 41)-Al alloy. (●) : 600°C, (◐) : 650°C, (○) : 700°C, (◑) : 750°C, (◒) : 800°C.

は起こらなかった。Fig. 7 はアセトンの水素化における時間-転化率関係である。触媒として軟鋼 SS 41 を基材とする Raney 鉄を使用している。水素化活性は熱処理温度 600°C から現れはじめ、750°C 熱処理温度で最大を示し、その後は熱処理温度の増加とともに活性は減少する。これは X 線回折図にも示されているように、800°C 熱処理では Fe_2Al_3 が金属間化合物の主成分であるが、これが FeAl_3 と比較してアルカリに難溶である

ためと考えられる。Raney ニッケル触媒の場合には、最大活性を示す熱処理温度が 700°C ⁵⁾ であるのに対して、Raney 鉄触媒の場合には約 50°C 高い熱処理が必要である。また、Raney 鉄触媒のアセトンの水素化反応の初期反応速度は Raney ニッケル触媒のその約 70% であった。

Fig. 8 は種々の鋼材を用い、 750°C 熱処理から得られた Raney 鉄触媒の水素化活性を比較検討した結果である。一般に Raney 鉄触媒はわずかの不純物元素により、活性が変化し、このことが触媒の活性の再現性の悪さの原因と考えられている²⁾ が、著者らの実験もこの事実を示唆しているように思われる。Fig. 8 から SUS 304、いわゆる 18-8 ステンレスを用いた試料が一番活性が大きく、次に SS 41、炭素量の多い SK 5、SK 4 の工具鋼、Cr をわずかに含有しているクロム鋼、16-Cr のステンレス SUS 430 の順となり、炭素量が多い鋼板は活性が低く、Cr 元素もまた活性低下の原因になっていると推定される。前述したように、同一鋼材において、結晶子

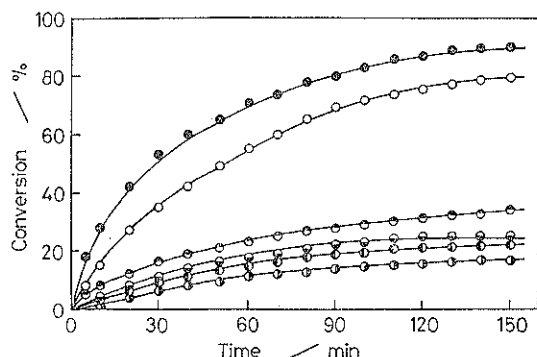


Fig. 8 Effect of composition of iron steel on activity of Raney iron catalysts at 60°C . ●: SUS 304, ○: SS 41, ◐: SK 5, ◑: SK 4, ◒: SCr, ◓: SUS 430.

の大きさと活性とは反比例するが、同程度の結晶子の大きさを有する触媒を比較した場合には、混入している元素の種類によって大きく活性は変化する。

3.4 Raney 鉄触媒表面の微小 X 線分析

Fig. 9 に SUS 304-Al 板 750°C 熱処理合金から得られた Raney 鉄触媒の表面組成像および特性 X 線像を示した。触媒の表面組織は滑らかではなく、かなり凹凸のはげしいことがわかる。この触媒はニッケル触媒¹¹⁾と同様にイオウ化合物によって毒されるので、触媒を硫化水素飽和水溶液 (20°C) に 5 秒間浸漬したものを試料として、それぞれの特性 X 線像の解析を行った。Fig. 9 から明らかなように、アルミニウムの分布にはかなりの濃淡があり、展開した触媒表面には未溶解の Fe-Al 合金が残存しているものと思われる。沈積したイオウはかなり均一に分布していることから、触媒活性点は触媒表面にほぼ均一に分布していると推定される。また、水素化活性が大きい触媒ほど単位時間に沈積するイオウの量も多い事が判った。

3.5 アルカリ展開時における保有水素量

Raney ニッケル触媒の場合、アルカリ展開時の触媒の持つ保有水素量と触媒活性との関連性について、従来から数多くの議論がなされている²⁾。著者らは以前に触媒の保有水素量を求める方法を開発した¹²⁾。そこで Raney 鉄について、同様の手法を用いて水素量を求めた。Fig. 10 に SUS 304-Al を各温度で熱処理し、展開した Raney 鉄触媒の電位 (vs. SCE)-電流曲線を示した。Raney 鉄触媒の自然電極電位は鋼材の種類にかかわらず、 -1.1 V (vs. SCE) 以下同じであった。この自然電極電位から正方向に電位を掃引させると、 -0.8 V 付近で最大電流に達し、電極表面の水素がイオン化される。さらに電位を正に変化させると、 $+0.2\text{ V}$ 付近に鉄の酸化と思われる酸化波が見られ、 $+0.3\text{ V}$ 以後は試料電極からの酸素発生となる。その後負方向に電位を掃引

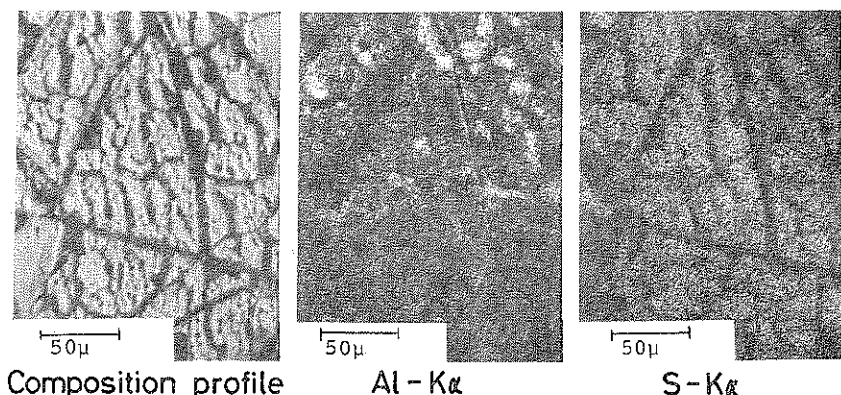


Fig. 9 Surface of Raney iron (SUS 304) catalyst (prepared from 750°C Fe-Al alloy).

した場合、 -1.05 V では水素が発生し、長時間発生させると、自然電極電位は -1.0 V 付近を示す。再び正の方向に電位を変化させると、 -0.8 V 付近のピークは非常に小さくなる。これらの事から -0.8 V 付近に見られ

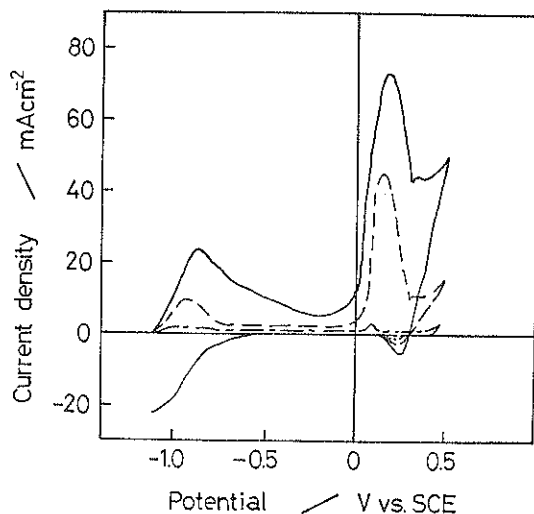


Fig. 10 Cyclic voltammograms on plate Raney iron (SUS 304) catalysts in 20% NaOH solution at 20°C . Sweep rate= 5 mV/sec .
 ----- : 600°C , - · - · - : 700°C , — : 750°C .

るピークは水素のイオン化波と考えられ、触媒の保有水素量を示すものと思われる。この図から水素量を求めると、 600°C 熱処理で 0.8 クーロン、 700°C で 1.0 クーロン、 750 、 800°C で 1.4 クーロンとなっており、触媒活性の順と一致している。Raney ニッケル触媒の持つ保有水素量が約 20 クーロンであり、Raney 鉄触媒は水素をあまり多く保有しないと考えられる。一方 SS41 など は -0.9 と -0.5 V の電位で 2 つピークが現われ、合わせた電気量は 10 クーロンとなり、鋼材の種類によって、さまざまな電位-電流曲線を示す。これらの事から、Raney 鉄触媒の保有水素量と触媒活性との関係は、同一種類の鋼材から作製した触媒においては、並行関係となる。しかし、異種の鋼材から成る触媒では比較出来ないことがわかった。

4. ま と め

以上の実験結果をまとめて、Table 2 に示した。触媒活性は反応時間 2 時間後の 2-プロパノール収率を、保有水素量は触媒の見かけの表面積 1 cm^2 あたりの電気量で示し、鉄の結晶子の大きさは、回折ピーク (110) と (200) から求めた値を平均した。*印は X 線の回折線がブロードすぎて、結晶子の大きさが求められなかったも

Table 2 Properties of Raney iron alloys and catalysts

Substrate	Raney iron alloy			Raney iron catalyst		
	Alloying temp. ($^\circ\text{C}$)	Thickness (μm)	Component	Crystal size ($\text{\AA}$)	H_2 content (COUL)	Activity (%)
SS 41	600	10	—	300	1.2	13
	650	20	—	250	3.1	40
	700	60	FeAl_3	100	8.7	63
	750	100	FeAl_3	90	10.5	76
	800	150	Fe_2Al_5 , FeAl_3	90	11.4	67
SK 5	600	0	—	350	0.6	8
	700	50	FeAl_3	90	2.2	17
	750	90	FeAl_3 , Fe_2Al_5	85	7.4	32
SK 4	600	0	—	350	0.6	9
	700	50	FeAl_3	110	2.1	13
	750	80	FeAl_3 , Fe_2Al_5	100	6.8	24
SCr	600	0	—	450	0.8	11
	700	130	FeAl_3	200	2.4	17
	750	180	FeAl_3	200	9.7	21
SUS 430	600	0	—	300	0.1	6
	700	80	FeAl_3	*	1.0	10
	750	100	FeAl_3 , Fe_2Al_5	*	1.2	16
SUS 304	600	10	—	220	0.8	14
	700	40	FeAl_3	*	1.0	65
	750	80	FeAl_3	*	1.4	87

のを示す。

Table 2 から, Fe-Al 合金量の多少にかかわらず, 炭素含有量が多い鋼材ほど低活性であることがわかる。また, Cr 元素も混入した場合, 活性を抑制する作用がある。一方, Ni を含む鋼材としては SUS 304 のみで, データとして不足であるが, Cr が含有しているにもかかわらず, 軟鋼 (低炭素鋼) より高活性である。この触媒の場合, 混入している Ni が Raney ニッケル触媒となつて, 表面に適当に分散され, 高活性を得たとも考えられる。

また, SUS 304 以外はすべて体心立方晶の α 鉄であり, 強磁性体に属する。一方 SUS 304 は面心立方晶の γ 鉄から成り, 磁場に対して, 強磁性挙動は示さないが, Fe-Al 合金を作り, アルカリ展開した Raney 鉄触媒は強磁性挙動を示すようになる。この磁気的性質については, 今後研究する必要があると考えられる。

終わりに, 本研究を行なうにあたり, 御助力下さいました井原清君, 横川広伸君, 浅野利博君, 西野博道君に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. Paul and G. Hilly: Compt. rend. **206** (1938) 608.
- 2) 久保松照夫, 小松信一郎: 「ラネー触媒」共立出版 (1971)
- 3) 武岡 壮: 化学工学 **45** (1981) 433.
- 4) J. Yasumura, T. Yoshino and S. Abe: Ind Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **7** (1968) 252.
- 5) 中林一朗: 工化 **74** (1971) 1527.
- 6) I. Nakabayashi, T. Yoshino and S. Abe: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **22** (1983) 578.
- 7) 中林一朗, 増田精造, 安村二郎: 日化 **90** (1969) 344.
- 8) 中林一朗, 増田精造, 安村二郎: 日化 **90** (1969) 1073.
- 9) I. Nakabayashi, T. Hisano and T. Terazawa: J. Catal. **58** (1979) 74.
- 10) 日本化学会編「実験化学講座 4 固体物理化学」丸善 (1961) p. 238.
- 11) J. Yasumura and I. Nakabayashi: Chem. Lett., 1972 (1972) 511.
- 12) 中林一朗, 寺沢敏夫, 久野武夫: 分析機器 **13** (1975) 102.