(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-128754
(P2014-128754A)
(43)公開日　平成26年7月10日(2014.7.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 33/00	***(2006.01)***	B01J	33/00	A	4G169
B01J 23/755	***(2006.01)***	B01J	23/74	321Z	4H039
C07B 61/00	*(2006.01)*	C07B	61/00	300	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2012-286901 (P2012-286901)
(22)出願日　平成24年12月28日 (2012.12.28)

(71)出願人　000190024
日揮触媒化成株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町５８０番地
(74)代理人　100160864
弁理士　高橋　政治
(74)代理人　100095212
弁理士　安藤　武
(74)代理人　100114638
弁理士　中野　寛也
(72)発明者　田中　瞬
新潟県新潟市秋葉区滝谷本町１番２６号
日揮触媒化成株式会社新潟事業所内
(72)発明者　小島　千尋
新潟県新潟市秋葉区滝谷本町１番２６号
日揮触媒化成株式会社新潟事業所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】還元安定化ニッケル触媒及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】大気中で発火することなく低温で再還元処理が可能な還元安定化ニッケル触媒の提供。
【解決手段】触媒を構成する成分として、Ｎｉ、Ｍｇ及びＡｌを含む還元安定化ニッケル触媒であって、ＮｉをＮｉＯ換算で３４～３９質量％含み、ＭｇをＭｇＯ換算で３～５質量％含み、ＡｌをＡｌ$_2$Ｏ$_3$換算で３８～４３質量％含み、昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて、５０～３５０℃のピーク面積をＡ、５０～２００℃のピーク面積をＢとしたとき、Ｂ／Ａの値が４０～７０％である還元安定化ニッケル触媒。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
触媒を構成する成分として、Ｎｉ、Ｍｇ及びＡｌを含む還元安定化ニッケル触媒であって、
ＮｉをＮｉＯ換算で３４～３９質量％含み、ＭｇをＭｇＯ換算で３～５質量％含み、ＡｌをAl_2O_3換算で３８～４３質量％含み、昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて、５０～３５０℃のピーク面積をＡ、５０～２００℃のピーク面積をＢとしたとき、Ｂ／Ａの値が４０～７０％である還元安定化ニッケル触媒。
【請求項２】
水素吸着量が７０～１５０μｍｏｌ/ｇであるニッケル触媒が得られる、請求項１記載の還元安定化ニッケル系触媒。
【請求項３】
表面積が１５０～２５０m^2／ｇである請求項１又は２記載の還元安定化ニッケル系触媒。
【請求項４】
触媒成分として、Ｎｉ、Ｍｇ及びＡｌを含む還元安定化ニッケル触媒の製造方法であって、
製造工程に触媒成分中に含まれるＮｉを活性化して還元ニッケル触媒を得る還元工程及び活性化したＮｉの表面に被膜を形成する安定化工程を含み、
前記安定化工程が、前記還元ニッケル触媒を二酸化炭素雰囲気内で処理した後、反応温度が５０～９０℃の条件で、発熱温度が１００～１４０℃になるような酸素濃度の酸素含有雰囲気内で処理して、活性化したＮｉの表面に被膜を形成する工程である、還元安定化ニッケル触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は還元安定化ニッケル系触媒及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ニッケル系触媒は、１８９７年頃に気相水素化反応に使用し、その有効性が認められて以来、各種の固体触媒中最も広く使用され、その研究も盛んに行われてきた。ニッケル系触媒は、合成化学上重要な触媒であり、主に水素化反応、脱水素反応に使用されている。また、これ以外にも還元脱硫、還元アルキル化、還元アミノ化、レドックス反応にも使用されている。更に、触媒用途以外でも硫黄や酸素の吸着剤として優れた特性を示すことが知られている。
【０００３】
ニッケル系触媒を主用途である水素化、脱水素反応に使用する場合、酸化ニッケル、水酸化ニッケル又は塩基性炭酸ニッケルを水素気流中で加熱還元して得られる還元ニッケル触媒、ニッケルとほかの金属との合金をアルカリや酸で展開して得られるラネーニッケル触媒、ニッケルの有機酸塩の熱分解によって得られる触媒、ニッケル塩の溶液を還元処理して得られるニッケル系触媒などが用いられる。これらの触媒は、金属状態のニッケルを活性成分としている。
【０００４】
金属状態のニッケルは、空気中に取り出すと酸素と反応して酸化ニッケルとなり活性を失う。また、酸素と反応する過程で発生する反応熱により発火する危険があることが知られている。従って、空気中で金属状態のニッケルを取り扱う場合は、水やアルコール中に浸漬する方法、硬化油中に分散固化したりする方法、金属状態のニッケルの表面に表面酸化により被膜を形成して安定化する方法などが取られている。この中で、表面酸化により酸化被膜を形成して安定化する方法（以下、安定化と称する）が、従来より広く行われて

いる。
【０００５】
例えば、特許文献１では、珪藻土附炭酸ニッケル（ニッケル含有量４０％）を径３ｍｍ、高さ４ｍｍに造粒したものを、空気流通下３８０℃付近で分解し、４００℃付近で水素還元した後、触媒層の温度が１５０℃付近で均一になるよう調整し、水蒸気を流通しつつ、酸素濃度が４％になるような窒素と空気との混合ガスを流通させることで、大気中にとりだしても安定な触媒の製造方法が記載されている。
【０００６】
また、特許文献２では、硝酸ニッケルと重クロム酸アンモニウム溶液に珪藻土を浸漬し、乾燥した後、空気流通下で３３０℃まで昇温した触媒（ニッケル担持量１２重量％、クロム担持量２重量％）を、水素気流下３７０℃で還元し、さらに酸素濃度が０．１体積％の窒素流通下８０℃で５時間加熱することにより、大気中に取り出しても安全な触媒の製造方法が記載されている。
【０００７】
更に、特許文献３では、ラネーニッケル合金（Ｎｉ：Ａｌ＝４２：５８）を苛性ソーダ溶液で展開した後、水洗及びアルコール洗浄し、減圧下で炭酸ガスを吸着させることで、大気中に取り出しても安定なラネー触媒の製造方法が記載されている。
【０００８】
安定化した触媒は、表面が酸化被膜により被覆されているため、この状態では触媒活性を示さない。触媒として使用する場合は、反応装置内で再還元処理を行い被膜を除去する必要がある。再還元処理の条件は、使用する反応装置によって様々であるが、再還元処理に高温を要する場合、反応装置の設計上、反応器の材料費や付帯設備が増えて設備コストが高額になりやすい。また、再還元処理に高温が必要な触媒は、再還元処理を行っても触媒中に被膜が残りやすく、想定した触媒活性が得られない場合もある。
【０００９】
また、再還元処理をしやすくするために、酸化被膜の量を少なくしすぎると、大気中で取り扱う際に発火する危険がある。そこで、大気中で発火することなく、より低い温度で再還元処理が可能な被膜を形成した触媒及びその製造方法が求められている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１０】
【特許文献１】特公昭３１－４３６８号公報
【特許文献２】特開２００５－１１８６７６号公報
【特許文献２】特公昭３５－６３６５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明は、大気中で発火することなく低温で再還元処理が可能な還元安定化ニッケル触媒及びその製造方法を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明者は、上記課題を解決するため鋭意努力を重ねた結果、ＮｉをＮｉＯ換算で３４～３９質量％含み、ＭｇをＭｇＯ換算で３～５質量％含み、ＡｌをAl_2O_3換算で３８～４３質量％含み、かつ、昇温還元測定を行うと特徴的なＴＰＲスペクトルが得られる還元安定化ニッケル触媒は、大気中で発火することなく、低温で再還元処理が可能であることを見出した。また、本発明者は、このような還元安定化ニッケル触媒は、特定組成の触媒前駆体を用いて水素還元を行った後、二酸化炭素雰囲気内で処理し、更に反応温度が５０～９０℃の条件で、発熱温度が１００～１４０℃になるような酸素濃度の酸素含有雰囲気内で処理して、活性化したＮｉの表面に被膜を形成する方法によって製造することが好ましいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の効果】
【００１３】
本発明によれば、大気中で発火することなく低温で再還元処理が可能な還元安定化ニッケル触媒及びその製造方法が提供される。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】実施例及び比較例により得られた還元安定化ニッケル触媒の昇温還元スペクトル（以下、ＴＰＲスペクトルともいう）である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
［還元安定化ニッケル触媒］
本発明における還元安定化ニッケル触媒は、触媒を構成する成分として、Ｎｉ、Ｍｇ及びＡｌを含む還元安定化ニッケル触媒であって、ＮｉをＮｉＯ換算で３４～３９質量％含み、ＭｇをＭｇＯ換算で３～５質量％含み、ＡｌをAl_2O_3換算で３８～４３質量％含み、Ｎｉの表面に被膜を備え、昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて、５０～３５０℃のピーク面積をＡ、２００℃以下のピーク面積をＢとしたとき、Ｂ／Ａの値が４０～７０％を示すものである。
【００１６】
還元安定化ニッケル触媒は、ＮｉをＮｉＯ換算で３４～３９質量％含むが、この含有率は３５質量％以上であることが好ましく、３６質量％以上であることがより好ましく、３７質量％以上であることが更に好ましい。
還元安定化ニッケル触媒は、ＭｇをＭｇＯ換算で３～５質量％含むが、この含有率は３．５質量％以上であることが好ましく、４．０質量％以上であることがより好ましく、４．４質量％以上であることが更に好ましい。
還元安定化ニッケル触媒は、ＡｌをAl_2O_3換算で３８～４３質量％含むが、この含有率は３９質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、４１質量％以上であることが更に好ましい。
前記還元安定化ニッケルにおけるＮｉ、Ｍｇ及びＡｌの含有量が上記のような範囲から外れると、反応時の触媒活性の低下や副生成物の増加を招く可能性がある。
【００１７】
なお、還元安定化ニッケル触媒におけるＮｉ、Ｍｇ及びＡｌの含有率は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ＩＣＰ）によって測定するものとする。具体的には、アルカリ熔融法により試料を溶解した溶液を調製し、ＩＣＰ装置（例えば、ＶＡＲＩＡＮ、ＩＣＰ７３０－ＥＳ）を用いてＮｉ、Ｍｇ及びＡｌの含有量を算出し、それぞれ、ＮｉＯ、ＭｇＯ及びAl_2O_3に換算して求めるものとする。
【００１８】
本発明の還元安定化ニッケル触媒は、昇温還元測定を行うと、上記のような特徴的なＴＰＲスペクトルが得られる。
前記昇温還元測定とは、試料に、アルゴンに１０体積％の水素を含む混合ガスを一定流量で流通接触させながら一定の昇温速度で加熱し、各温度における水素濃度の減少量を測定する方法である。具体的には、３５５～７１０μｍの粒度に調整した０．０３ｇの本発明の還元安定化ニッケル触媒を入れた反応管にセットし、１０体積％水素／アルゴンの混合ガスを３０ｃｃ／ｍｉｎで流通させる。その後、本発明の還元安定化ニッケル触媒が入った反応管を、室温から１０００℃まで１０℃／分で昇温させて、反応管から排出されるガス中に含まる水素濃度を熱伝導検出器（ＴＣＤ）によって検出することにより、各温度における水素濃度を測定する。そして、横軸を温度（℃）、縦軸をＴＣＤ電圧とするＴＰＲスペクトル（チャート）を得る。
本発明において、昇温還元測定の水素濃度の減少は酸化被膜の再還元によるものとみなし、還元安定化ニッケル触媒の被膜の取れやすさをこの方法で評価している。
【００１９】

前記昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて、ＴＣＤ電圧とは水素濃度を表すものであり、水素濃度が減少すると、ＴＣＤ電圧は上昇する。つまり、ＴＣＤ電圧の増加は、水素の消費量を示す。したがって、ＴＰＲスペクトルにおいて、低温にあるピークは再還元時に取れやすい酸化被膜に由来するものであり、高温にあるピークは再還元時に取れにくい酸化被膜に由来するものである。本発明では、再還元時の酸化被膜の取れやすさを表すため、ＴＰＲスペクトルにおける５０～３５０℃のピーク面積をＡ、５０～２００℃のピーク面積をＢとしたとき、Ａは全被膜量、Ｂは再還元時に低温でとれる被膜量として、全被膜量Ａに対する再還元時に低温でとれる被膜量Ｂの比率Ｂ／Ａ（百分率、％）で、酸化被膜の状態を評価した。

【００２０】

前記還元安定化ニッケル触媒を水素等を用いて還元するとニッケル触媒が得られる。本発明の還元安定化ニッケル触媒は、還元することで水素吸着量が好ましくは７０～１５０μｍｏｌ/ｇ、より好ましくは８０～１５０μｍｏｌ/ｇであるニッケル触媒が得られる。水素吸着量は、触媒活性を示すニッケルに吸着した水素量を表しており、これは触媒活性点の量と置き換えることができる。つまり、触媒活性点の量が多いほど触媒活性は大きくなる傾向がある。

【００２１】

前記還元安定化ニッケル触媒の比表面積は、１５０～２５０m^2/ｇであることが好ましく、２００～２５０m^2/ｇであることが更に好ましい。比表面積が小さすぎると、触媒活性点の量が減少して触媒活性が低下する可能性がある。

【００２２】

前記還元安定化ニッケル触媒は、主に水素化反応に好適に使用でき、特に樹脂の水素添加反応用として好適である。また、水素化反応以外にも、硫黄や酸素の吸着剤として優れた特性を示す。

【００２３】

［還元安定化ニッケル触媒の製造方法］

上記のような還元安定化ニッケル触媒の製造方法は特に限定されないが、触媒成分として、Ｎｉ、Ｍｇ及びＡｌを含む還元安定化ニッケル触媒の製造方法であって、製造工程に触媒成分中に含まれるＮｉを活性化して還元ニッケル触媒を得る還元工程及び活性化したＮｉの表面に被膜を形成する安定化工程を含み、前記安定化工程が、前記還元ニッケル触媒を二酸化炭素雰囲気内で処理した後、反応温度が５０～９０℃の条件で、発熱温度が１００～１４０℃になるような酸素濃度の酸素含有雰囲気内で処理して、活性化したＮｉの表面に被膜を形成する工程である、還元安定化ニッケル触媒の製造方法によって、製造することが好ましい。

本発明の還元安定化ニッケル触媒は、このような還元工程及び安定化工程を備える製造方法によって製造することが好ましいが、更に、前駆体調製工程及び分解工程を備える製造方法によって製造することがより好ましい。

【００２４】

以下に前駆体調製工程、分解工程、還元工程及び安定化工程の各工程を詳細に説明する。

【００２５】

［前駆体調製工程］

前駆体調製工程は、アルミナ及びマグネシウムの担体の表面にニッケル化合物（例えば水酸化ニッケルや炭酸ニッケル）を沈着させることができる方法であれば特に限定されず、従来公知の方法を適用することができる。

例えば、微粒子状のアルミナ担体を分散させた液体（母液）へ、硫酸ニッケル、硝酸ニッケルなどのニッケル塩を溶解した酸性の液体（酸液）と、炭酸ナトリウムなどを溶解したアルカリ性の液体（アルカリ液）とを注加した後、微粒子状のマグネシウム担体を添加して混合することで、担体表面に触媒成分を沈着した沈殿物を得る方法（沈殿法）が挙げられる。このような方法によって、担体の表面に水酸化ニッケル及び炭酸ニッケルを含む

化合物が沈着した前駆体を、沈殿物として得ることができる。生成した沈殿物を濾過等して、ケーキ状の前駆体が得られる。

【００２６】

上記のような沈殿法によって得られたケーキ状の前駆体は、必要に応じて水等を用いて洗浄して不純物（例えばSO_4^{2-}、NO^{3-}など）を除去する。具体的には、上記のように濾過等で得られたケーキを、水に懸濁し攪拌する懸濁洗浄を行い、濾過した後、更に必要に応じて懸濁洗浄及び濾過を繰り返し行うことで不純物を除去する。特にSO_4^{2-}などは、ニッケルの被毒物質であるため、触媒中に残留すると、触媒として使用するとき、触媒活性を低下させる恐れがある。

【００２７】

前記ケーキ状の前駆体は、その後、乾燥機等で水分を除去し、必要によって顆粒状や粉末状に粉砕される。乾燥は、ケーキ中の水分を除去できる方法であれば特に限定されず、具体的には、電気乾燥機、箱型乾燥機、バンド乾燥機などが使用される。また、ケーキ状の前駆体を水に分散させ、スプレードライやスラリードライにより乾燥させることもできる。

【００２８】

顆粒状や粉末状の乾燥した前駆体は、必要によって種々の形状に成型することができる。具体的には、打錠成形機を用いて半径３～１０ｍｍ、高さ３～１０ｍｍ程度の円柱状のタブレットに成型したり、押し出し成型機を用いて半径２～４ｍｍ、長さ２～１０ｍｍ程度の円柱状に成型することができる。また、触媒の形状は円柱状に限定されるものではなく、触媒反応や反応装置の設計に合わせて様々な形状をとる。

【００２９】

［分解工程］

分解工程は、前駆体調製工程によって得られた前駆体に含まれる沈殿物の塩を熱処理によって分解し、ニッケル酸化物からなる焼成体を得る工程である。具体的には、マッフル炉、ロータリーキルン、ガス炉などを用いて、３００～５００℃程度の反応温度にて、例えば３～６時間、前記乾燥体を保持することで焼成体を得ることができる。分解工程では、得られた沈殿物の状態によって最適な条件は異なるが、分解温度が低すぎると沈殿物の塩が残留する可能性があり、また分解温度が高すぎるとニッケル酸化物がシンタリング（焼結）を起こし、触媒活性の低下を招く可能性がある。更に、分解時間が短すぎても同様に沈殿物の塩が残留する可能性があり、長すぎてもニッケル酸化物がシンタリング（焼結）を起こし、触媒活性の低下を招く可能性がある。

【００３０】

［還元工程］

還元工程は、焼成体を水素等に接触させてニッケル酸化物を還元し、還元ニッケル触媒を得る工程である。具体的には、例えば、焼成体を反応容器に充填し、水素流通下にて３８０～４５０℃の反応温度で、１～４８時間保持することにより、還元ニッケル触媒を得ることができる。反応温度は、低すぎるとニッケル酸化物が残留し触媒活性の低下を招く可能性があり、温度が高すぎると、生成したニッケルがシンタリングを起こし、触媒活性の低下を招く可能性がある。反応時間も同様に、短すぎるとニッケル酸化物が残留し触媒活性の低下を招く可能性があり、長すぎると、生成したニッケルがシンタリングを起こし、触媒活性の低下を招く可能性がある。

【００３１】

［安定化工程］

安定化工程は、上記工程で得られた還元ニッケル触媒の表面に不活性な被膜を形成させ、大気下で安定に触媒を取り扱うことを可能にする工程である。具体的には、上記工程にて得られた還元ニッケル触媒に、二酸化炭素及び酸素を接触させることで被膜を形成する。

【００３２】

例えば、上記のように、焼成体を反応容器に充填して還元処理して還元工程が終了した

後、得られた還元ニッケル触媒の温度を５０～９０℃に調節し、その後、（好ましくは５０～９０℃に調節した）二酸化炭素を導入する。ここで、反応容器内の二酸化炭素濃度を徐々に上昇させ、反応容器内の二酸化炭素濃度が最終的に９０～１００体積％の状態となった後、１～１０時間保持する。保持時間が少ないと、十分に二酸化炭素の被膜を形成することができず、ＴＰＲスペクトルの５０～２００℃のピーク面積Ｂが減少する可能性がある。

【００３３】

そして、例えば、二酸化炭素被膜の形成が終了した後、二酸化炭素雰囲気の反応容器内へ、酸素濃度を調節しつつ酸素又は酸素含有ガス（空気等）を導入する。ここで、酸素又は酸素含有ガスを導入する前であって二酸化炭素雰囲気で処理した後の還元ニッケル触媒の温度（以下「反応温度」ともいう）は５０～９０℃とする。また、ニッケルの酸化被膜形成反応に伴い発熱するが、発熱温度が１４０℃以下になるようにする。そして、最終的に系内の酸素濃度が１０体積％となり、反応温度まで温度が低下した状態で、１時間保持することにより還元安定化ニッケル触媒を得ることができる。ここで、反応温度が低すぎると、酸化被膜を十分に形成することができず、空気中に取り出した際、発火する危険がある。また、反応温度が高すぎても、酸化被膜の量が多くなり、結果としてＴＰＲスペクトルにおける５０～３５０℃（特に２００～３５０℃の領域）のピーク面積Ａが増加する。更に、ニッケルの酸化被膜形成反応に伴う発熱により、温度が１５０℃を超えると、二酸化炭素の被膜が減少し、ＴＰＲスペクトルの５０～２００℃のピーク面積Ｂが減少する。

【００３４】

なお、発熱温度は二酸化炭素雰囲気で処理した後の還元ニッケル触媒の温度であって、酸素含有雰囲気において発熱して到達する最高温度を意味するものとする。

【００３５】

還元安定化ニッケル触媒は、必要によって粉末状や顆粒状に粉砕される。特に、懸濁床で使用する場合には、粉末状で、粒度分布のメジアン径が１～１５０μｍであることが好ましく、５～３０μｍであることがより好ましく、８～１７μｍであることが更に好ましい。メジアン径が小さすぎると、反応物との分離が困難になり、大きすぎると触媒活性が低下する可能性がある。

【実施例】

【００３６】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００３７】

［Ｎｉ、Ｍｇ、Ａｌ含有量］

Ｎｉ、Ｍｇ及びＡｌの含有量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ＩＣＰ）によって測定した。具体的には、アルカリ熔融法により試料を溶解した溶液を調製し、ＩＣＰ装置（ＶＡＲＩＡＮ、ＩＣＰ７３０－ＥＳ）を用いてＮｉ、Ｍｇ及びＡｌの含有量を算出し、それぞれ、ＮｉＯ、ＭｇＯ及びAl_2O_3に換算した。

【００３８】

［水素吸着量］

水素吸着量は、試料を静止系ガス吸着装置（自社にてガラス細工にて作成、真空ポンプ、デジタルマノメーター、ガス溜めバルーン、ガラスサンプラー菅、小型電気炉等にて構成される）を用いて測定した。具体的には、２００℃に加熱した水素雰囲気下で３０ｍｉｎ水素還元を行い、真空脱離したのち、常温で水素吸着をおこなった。水素吸着量は、平衡圧と吸着量の関係：ラングミュラー型吸着として算出した。具体的には、平衡圧４点の水素吸着量を測定し、平衡圧と水素吸着量の線形近似により求められる近似式を用いて、０torrの水素吸着量（外挿値）を求め、これを水素吸着量とした。

【００３９】

［比表面積］

比表面積は窒素吸着法（ＢＥＴ法）により算出した。具体的には、比表面積測定装置（ｍｏｕｎｔｅｃｈ製、Ｍａｃｓｏｒｂ１２２０）を用いて、試料を約０．２ｇ測定セルに入れ、窒素ガス気流中、２５０℃で４０分間脱ガス処理を行った後、試料を窒素３０容積％とヘリウム７０容積％の混合ガス気流中で液体窒素温度に保ち、窒素を試料に平衡吸着させる。そして、上記混合ガスを流しながら試料の温度を徐々に室温まで上昇させ、その間に脱離した窒素量を測定し、測定後の試料重量で割ることで試料の比表面積を算出した。

【００４０】

［粒度分布］

粒度分布は、レーザー回折法により測定した。具体的には、レーザー散乱式粒度分布測定装置（ＨＯＲＩＢＡ　ＬＡ－９５０Ｖ２）を用い、試料を２％ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液へ添加し、超音波分散及び攪拌によって分散させて、透過率が６０～８０％となるように調節した後、測定を行った。測定により得られた粒度分布から、メジアン径を算出した。

【００４１】

［触媒活性（トルエン水素添加反応）］

触媒活性は、トルエンの水素化反応により一定の反応条件下におけるトルエン添加率で評価した。ここで、トルエン添加率とは、下記の式１に示す計算方法により求められる。なお、式１における反応後の溶液中のトルエン量及び反応前の溶液中のトルエン量は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。具体的には、オートクレーブ反応装置（日東高圧株式会社製）を用いて、反応容器内に試料を０．２５ｇ、トルエン２５ｍｌ、ｎ－ヘキサン５０ｍｌを入れた後、反応容器を密閉し水素を５０Ｍｐａまで導入する。９００ｒｐｍの速度で反応容器内を撹拌しながら、一定の昇温速度で反応容器内の温度を１６０℃まで昇温させ、そのまま１時間保持して常温まで冷却することで反応を完了した。

【００４２】

式１・・・トルエン転化率＝１００×（反応後の溶液中のトルエン量）／（反応前の溶液中のトルエン量）

【００４３】

［ＴＰＲスペクトル］

ＴＰＲスペクトルは、前述の昇温還元法により測定した。具体的には、触媒分析装置（日本ベル株式会社製、ＢＥＬＣＡＴ－Ａ）を用いて測定し、ＴＰＲスペクトルを得た。得られたＴＰＲスペクトルから、５０～３５０℃のピーク面積をＡ、５０～２００℃のピーク面積をＢを求め、その比率Ｂ／Ａ（百分率、％）を算出した。

【００４４】

＜実施例１＞

［前駆体調製工程］

１０Ｌの攪拌槽に水道水を１．７Ｌ入れ、７０℃に調整した後、６００ｇのアルミナ（バーサルアルミナＶ２５０、D_{50}＝５０μｍ、コンデア社製）を投入した。そして、１５分間攪拌してアルミナを水道水に分散させた。このようにして得られた、アルミナが分散した水道水を、以下では「母液（Ａ）」という。

【００４５】

別容器に、硫酸ニッケル水和物（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$、和光純薬工業社製）１５３４．２０ｇを水道水３．６Ｌに溶解し、７３℃に調整した。ここで得られた溶液を、以下では「酸液（Ｂ）」という。

【００４６】

更に別容器を用いて、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3、関東化学社製）２３１３．１４ｇを水道水３．１Ｌに溶解し、７３℃に調整した。ここで得られた溶液を、以下では「アルカリ液（Ｃ）」という。

【００４７】

酸液（Ｂ）とアルカリ液（Ｃ）とを、各々、チューブポンプを用いて、同時に、８０分

かけて母液（Ａ）へ注加した。注加中は母液（Ａ）（正確には、母液（Ａ）に酸液（Ｂ）及びアルカリ液（Ｃ）を注加した液体）を７０℃に保持しつつ攪拌した。そして、更に注加終了後も同温度で２時間攪拌を継続して熟成させた。その後、得られたスラリーを、ヌッチェを用いて減圧濾過し、ケーキ状の前駆体を得た。

【００４８】

得られたケーキ状の前駆体の全量を５０℃に調整した５Ｌの温水へ投入し、スラリー化して、懸濁洗浄及び濾過を行った。同工程を繰り返し行い、濾液の電気伝導度が１．５ｍｓ／ｃｍとなったところで洗浄を終了した。

【００４９】

箱型乾燥機を用いて、ケーキ状の前駆体を１２０℃で１２時間乾燥した。乾燥後のケーキはハンマークラッシャーミルを用いてケーキを粉砕し粉末状の前駆体を得た。乾燥粉のメジアン径は８μｍであった。

【００５０】

［分解工程］

１Ｌのニーダーを用い、１バッチあたり前駆体２００ｇと、アルミナゾル（商品名：アルミナゾル２００、日産化学社製）７６．２ｇと、酸化マグネシウム（商品名：キョーワマグ、協和化学工業株式会社）９ｇと、水道水１４０ｇとを混練した後、２軸オーガ押出機を用いて３ｍｍφの円柱状の前駆体を得た。

【００５１】

３ｍｍφの円柱状の前駆体を、マッフル炉を用いて４２０℃で６時間焼成して焼成体を得た。

【００５２】

［還元工程］

焼成体を、循環式還元機を用いて水素還元をおこなった。焼成体を循環式還元機の反応容器に３０００ｇ仕込んだ。ガス流通速度はＳＶ４５０ｈｒ$^{-1}$となるように設定し、水素雰囲気下で４２０℃まで昇温した後、２５時間保持した。

【００５３】

［安定化工程］

保持が終了した後、８０℃まで冷却した。また、冷却の途中で雰囲気を水素から窒素へ変更した。温度が８０℃であることを確認して、雰囲気を二酸化炭素へ変更し、二酸化炭素濃度が１００体積％で１時間保持した。

【００５４】

保持が終了し、温度が８０℃であることを確認した後、１００℃を超えないように注意しながら空気を供給した。酸素濃度が１０体積％に達した後、１時間保持し温度が８０～８５℃の範囲にあることを確認してから室温まで冷却を行った。

【００５５】

室温まで冷却し、還元安定化ニッケル触媒を大気中に取り出した。還元安定化ニッケル触媒を、ハンマークラッシャーミルで粉砕し粉末状の還元安定化ニッケル触媒を得た。粉末状の還元安定化ニッケル触媒について、粒度分布を測定した結果、メジアン径は１５μｍであった。

【００５６】

粉末状の還元安定化ニッケル触媒について、Ｎｉ、Ｍｇ、Ａｌ含有量、水素吸着量、比表面積、触媒活性、ＴＰＲスペクトルの測定を行ったところ、以下の結果が得られた。また、測定結果を反応条件と併せて表１に示す。更に、得られたＴＰＲスペクトルを図１に示す。

Ｎｉ含有量（ＮｉＯ換算）	３８質量％
Ｍｇ含有量（ＭｇＯ換算）	４．５質量％
Ａｌ含有量（Al_2O_3換算）	４２質量％
水素吸着量	１０３μｍｏｌ／ｇ
比表面積	２３５m^2／ｇ

触媒活性（トルエン添加率）　３１％
比率Ｂ／Ａ（ＴＰＲスペクトル）　６４．２％

【００５７】
＜実施例２＞
前駆体調製工程から還元工程までは、実施例１と同様の条件で行った。

【００５８】
［安定化工程］
保持が終了した後、８０℃まで冷却した。また、冷却の途中で雰囲気を水素から窒素へ変更した。温度が８０℃であることを確認して、雰囲気を二酸化炭素へ変更し、二酸化炭素濃度が１００体積％で１時間保持した。

【００５９】
保持が終了し、温度が８０℃であることを確認した後、１３０℃を超えないように注意しながら空気を供給した。酸素濃度が１０体積％に達した後、１時間保持し温度が８０～８５℃の範囲にあることを確認してから室温まで冷却を行った。

【００６０】
室温まで冷却し、還元安定化ニッケル触媒を大気中に取り出した。還元安定化ニッケル触媒を、ハンマークラッシャーミルで粉砕し粉末状の還元安定化ニッケル触媒を得た。粉末状の還元安定化ニッケル触媒について、粒度分布を測定した結果、メジアン径は１２μｍであった。

【００６１】
粉末状の還元安定化ニッケル触媒について、Ｎｉ、Ｍｇ、Ａｌ含有量、水素吸着量、比表面積、触媒活性、ＴＰＲスペクトルの測定を行ったところ、以下の結果が得られた。また、測定結果を反応条件と併せて表１に示す。更に、得られたＴＰＲスペクトルを図１に示す。

Ｎｉ含有量（ＮｉＯ換算）　３９質量％
Ｍｇ含有量（ＭｇＯ換算）　４．４質量％
Ａｌ含有量（Al_2O_3換算）　４１質量％
水素吸着量　９０μｍｏｌ／ｇ
比表面積　２２７m^2／ｇ
触媒活性（トルエン添加率）　２８％
比率Ｂ／Ａ（ＴＰＲスペクトル）　５３．５％

【００６２】
＜比較例１＞
前駆体調製工程から還元工程までは、実施例１と同様の条件で行った。

【００６３】
［安定化工程］
保持が終了した後、８０℃まで冷却した。また、冷却の途中で雰囲気を水素から窒素へ変更した。温度が８０℃であることを確認して、雰囲気を二酸化炭素へ変更し、二酸化炭素濃度が１００体積％で１時間保持した。

【００６４】
保持が終了し、温度が８０℃であることを確認した後、１５０℃を超えないように注意しながら空気を供給した。酸素濃度が１０体積％に達した後、１時間保持し温度が８０～８５℃の範囲にあることを確認してから室温まで冷却を行った。

【００６５】
室温まで冷却し、還元安定化ニッケル触媒を大気中に取り出した。還元安定化ニッケル触媒を、ハンマークラッシャーミルで粉砕し粉末状の還元安定化ニッケル触媒を得た。粉末状の還元安定化ニッケル触媒について、粒度分布を測定した結果、メジアン径は１４μｍであった。

【００６６】
粉末状の還元安定化ニッケル触媒について、Ｎｉ、Ｍｇ、Ａｌ含有量、水素吸着量、比

表面積、触媒活性、ＴＰＲスペクトルの測定を行ったところ、以下の結果が得られた。また、測定結果を反応条件と併せて表１に示す。更に、得られたＴＰＲスペクトルを図１に示す。

Ｎｉ含有量（ＮｉＯ換算）	３９質量％
Ｍｇ含有量（ＭｇＯ換算）	４．４質量％
Ａｌ含有量（Al_2O_3換算）	４２質量％
水素吸着量	５２μｍｏｌ／ｇ
比表面積	１９５m^2／ｇ
触媒活性（トルエン添加率）	４％
比率Ｂ／Ａ（ＴＰＲスペクトル）	３２．１％

＜比較例２＞

前駆体調製工程から還元工程までは、実施例１と同様の条件で行った。

【００６７】

［安定化工程］

保持が終了した後、３０℃まで冷却した。また、冷却の途中で雰囲気を水素から窒素へ変更した。温度が３０℃であることを確認して、雰囲気を二酸化炭素へ変更し、二酸化炭素濃度が１００体積％で１時間保持した。

【００６８】

保持が終了し、温度が３０℃であることを確認した後、５０℃を超えないように注意しながら空気を供給した。酸素濃度が１０体積％に達した後、１時間保持し温度が３０～３５℃の範囲にあることを確認してから室温まで冷却を行った。

【００６９】

室温まで冷却し、還元安定化ニッケル触媒を大気中に取り出した。還元安定化ニッケル触媒を、ハンマークラッシャーミルで粉砕したところ、急激な発熱が起こり発火した。

【００７０】

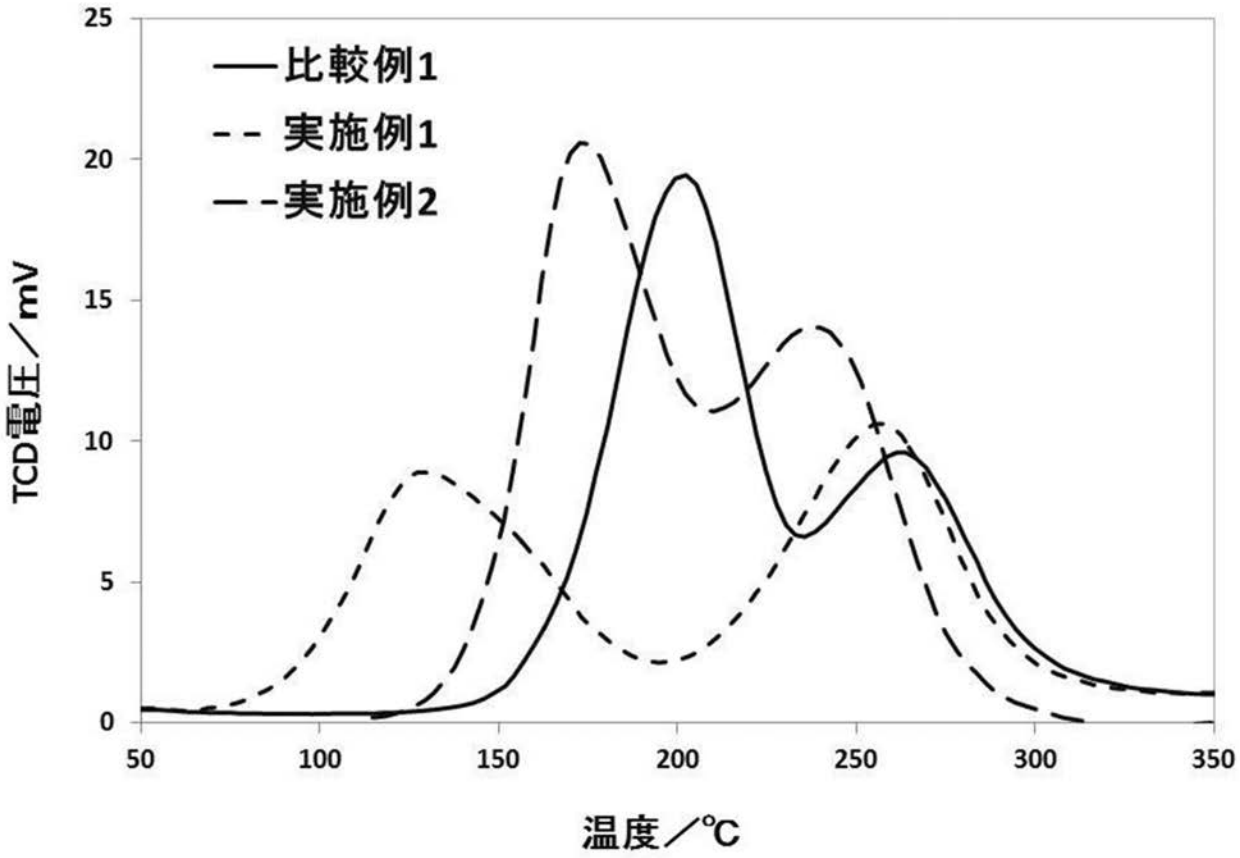
実施例１、２及び比較例１から安定化工程の発熱温度が高くなるにつれて、比率Ｂ／Ａ（ＴＰＲスペクトル）が小さくなる傾向が確認された。また、比率Ｂ／Ａ（ＴＰＲスペクトル）が小さくなるにつれて、触媒活性も低下する傾向が見られた。

【００７１】

【表１】

	反応温度(℃)	発熱温度(℃)	トルエン転化率(%)	水素吸着量(μmol／g)	比率B/A(%)	比表面積(m^2／g)	NiO(質量%)	Al_2O_3(質量%)	MgO(質量%)
実施例１	80	100	31	103	64	235	38	42	4.5
実施例２	80	130	28	90	54	227	39	41	4.3
比較例１	80	150	4	52	32	195	39	42	4.4
比較例２	30	50	発火した						

【図１】


比較例1
実施例1
実施例2
TCD電圧／mV
温度／℃
25
20
15
10
5
0
50
100
150
200
250
300
350

フロントページの続き

(72)発明者　小熊　一樹
新潟県新潟市秋葉区滝谷本町１番２６号　日揮触媒化成株式会社新潟事業所内

Ｆターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA15 BA01A BA01B BA06A BA06B BB06A BB06B BC68A
BC68B CB02 DA06 EA02Y EB18Y EC03X ED05 FA01 FA02 FB07
FB14 FB20 FB30 FB37 FB44 FB67 FB78 FC04 FC08
4H039 CA40 CB10