



瞬時混合共ゲル化法により調製したシリカアルミナゲルの諸特性に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-05-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 平野, 博人 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2078

瞬時混合共ゲル化法により調製した
シリカアルミナゲルの諸特性に関する研究

1999年3月

平野 博人

①

博士学位論文

瞬時混合共ゲル化法により調製した
シリカアルミナゲルの諸特性に関する研究

1999年3月

平野 博人

目 次

第1章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の背景	2
1.2.1 酸化物触媒の調製法	2
1.2.2 複合酸化物の調製過程	5
1.2.3 瞬時混合共ゲル化法の原理	11
1.2.4 酸化物触媒の凝集構造	13
1.2.5 酸化物触媒の固体酸性	13
1.2.6 固体酸塩基の触媒作用	17
1.3 本研究の目的	20
1.4 本研究の構成と概要	22
引用文献	24
第2章 調製過程における操作因子が構造, 固体酸性および触媒活性に及ぼす影響	26
2.1 はじめに	26
2.2 実験方法	27
2.2.1 試料調製	27
2.2.2 細孔構造, 固体酸量, 反応活性および化学組成の測定	32
2.3 実験結果および考察	33
2.3.1 調製条件と細孔構造, 化学組成	33
2.3.2 構成粒子の粒子径と細孔分布との関係	41
2.3.3 固体酸量と触媒活性	47
2.4 まとめ	53
引用文献	55

第3章 組成の違いが構造、酸特性および触媒活性に	
及ぼす影響	56
3.1 はじめに	56
3.2 実験方法	57
3.2.1 試料調製	57
3.2.2 組成、構造特性、固体酸性および触媒活性	60
3.3 実験結果および考察	61
3.3.1 組成	61
3.3.2 構造特性	63
3.3.3 固体酸量と触媒活性	65
3.3.4 酸点発現機構	71
3.4 まとめ	75
引用文献	76
第4章 生成ゲルの平均組成と一次粒子の表面・バルク組成	77
4.1 はじめに	77
4.2 実験方法	78
4.2.1 試料調製	78
4.2.2 組成分析	81
4.3 結果および考察	82
4.3.1 洗浄によるナトリウムの除去ならびに シリカとアルミナの溶出	82
4.3.2 生成ゲル固体粒子組成	90
4.3.3 化学分析と蛍光X線分析	92
4.3.4 表面組成とバルク組成	93
4.3.5 表面酸点構造	98
4.4 まとめ	99
引用文献	100

第5章 生成ゲル中の残存ナトリウムが比表面積, 固体酸および 触媒特性へ及ぼす影響	101
5.1 はじめに	101
5.2 実験方法	102
5.2.1 試料調製	102
5.2.2 組成分析ならびに比表面積, 固体酸量および 触媒活性の測定	105
5.3 結果および考察	106
5.3.1 洗浄による組成変化	106
5.3.2 洗浄によるナトリウム除去	109
5.3.3 ナトリウム残存量と固体酸性, 触媒活性	110
5.3.4 ナトリウム残存量と比表面積	116
5.4 まとめ	120
引用文献	121
第6章 結論	122
6.1 はじめに	122
6.1 各章の結論	122
6.2 総括	126
発表論文	127
口頭発表	129
謝辞	131

第1章 緒論

1.1 はじめに

シリカアルミナの固体酸触媒は、天然の酸性白土を硫酸で加熱処理した活性白土にはじまり、その中の有効成分の研究から非晶質の合成シリカアルミナが産み出された。当初は、アルミナ含有量が14mass%の低アルミナとよばれる触媒が開発され、石油の接触分解用の触媒として利用されてきた。その後、アルミナ含有量が25mass%から28mass%へと増加した高アルミナとよばれる触媒も開発され、さらに、高い性能を持つ結晶性のゼオライトに至るまで、活性ならびに耐熱性の改良が行われた。また、他の合成固体酸触媒の開発研究も数多く行われ、シリカマグネシア、シリカジルコニア、アルミナボリアなど多数の固体酸が合成された。その中でもシリカアルミナは、酸触媒、担体としても広く応用され、クラッキング、重合、異性化、アルキル化、分解、付加などの諸反応の触媒とする研究もきわめて多く、固体酸触媒の代表とされている。

このようなシリカアルミナに代表される複合酸化物の物性は、アルミナやシリカなどの単独の金属酸化物の物性の単なる足し合わせではなく、複合化により新たに発現するものである。このため、複合化により各種触媒や機能材料など数多くの機能性を開くものである。しかしながら、調製された複合酸化物は無定形物質であるため、調製法の相違が固体酸性や触媒活性などの諸物性に及ぼす影響が著しく、再現性よく調製することに難があるとされている。このため、ある機能性を発現させるために物性を制御するねらいから、調製法に関して膨大な研究がなされている。しかし、調製法の相違がなぜ触媒作用の相違をもたらすのかについては必ずしも明らかではなく、触媒の調製法や組成の違いにより触媒の

物理的および化学的性質がどのように変わり、固体酸性や触媒活性にどのように影響するのかを系統的に調べた例も多いとは言えない。

近年の複合酸化物の諸研究にみられる調製法を Table1-1 に示す¹⁾。これらの調製法の研究の主眼点は、調製条件を検討することにより、成分を均一にし、物性制御を行い、より特徴のある複合酸化物固体酸触媒を得ることにある。

1.2 研究の背景

1.2.1 酸化物触媒の調製法

酸化物の最も一般的な調製法としては、Table1-1にみられるように、(1)共ゲル化(共沈)法、(2)沈着法、(3)混練法がある。これらについて以下に説明する。

(1)共ゲル化(共沈)法²⁾

2種以上の成分をもつゲルまたは沈殿の粉体触媒を得る方法である。1種以上の活性成分溶液と担体成分溶液を混合した後、沈殿剤を加えて共ゲル(共沈殿)をつくる方法と、2種以上の活性成分溶液を混合するだけで、沈殿剤を加えることなく共ゲル化(共沈)する場合とがある。次いで、洗浄、乾燥、焼成の操作を行い、共ゲル(共沈)触媒が得られる。この方法は均一性のよいものを調製できるが、溶液濃度、pH、温度、添加順序、注入速度といった操作因子が多いため制御には十分な予備的研究が必要である。

(2)沈着法²⁾

活性成分の溶液(多くは金属塩水溶液)に担体粉体を浸したのち、攪拌しながら沈殿剤を加え、不溶性の活性成分の沈殿(多くは金属水酸化物)を担体上につくる方法である。次いで、洗浄、乾燥、焼成を行う。担体には、成型品のほか、粉末、ヒドロゲル、ヒドロゾル状のものも使

Table 1-1¹⁾ The type of the mixed oxides preparation

Mixed oxide	Method	Raw materials	Precipitant
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Precipitation	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{SiO}_2$	NH_3
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Coprecipitation	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Al}(\text{OPri})_3, \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Si}(\text{OEt})_4$	$\text{NH}_3, \text{HNO}_3$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Complexing	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Al}(\text{OPri})_3, \text{Si}(\text{OEt})_4$	None, HCl
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Kneading	$\text{TiO}_2, \text{SiO}_2$	None
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Precipitation	$\text{TiOSO}_4, \text{SiO}_2$	NH_3
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Coprecipitation	$\text{TiCl}_4, \text{Ti}(\text{OPri})_4, \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Si}(\text{OEt})_4$	NH_3, AcOH
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Complexing	$\text{Ti}(\text{OEt})_4, \text{Si}(\text{OMe})_4$	None
$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	Precipitation	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{Si}(\text{OMe})_4$	None
$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	Coprecipitation	$\text{Zr}(\text{OPrn})_4, \text{Si}(\text{OEt})_4$	None
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Kneading	$\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	None
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Precipitation	$\text{TiCl}_4, \text{Ti}(\text{OPri})_4, \text{Al}_2\text{O}_3$	None
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Coprecipitation	$\text{Ti}(\text{OPri})_4, \text{Al}(\text{OPri})_3$	None

用できる。均一性は共沈法と同程度が期待できるが、粒状または成型担体の細孔内への活性成分の不均一な沈着が問題となる。

(3) 混練法²⁾

複数の活性成分溶液を個々に作り、これらに沈殿剤を加えて個々の活性成分の沈殿を作る。次に担体用の湿潤沈殿（あるいはヒドロゲル）または乾燥沈殿粉（あるいはキセロゲル粉）に活性成分沈殿粉を配合しボールミルなどで長時間混練（あるいは摩砕）する方法である。活性成分と担体成分の混合比を任意に選べ、多成分系触媒の調製法としては再現性のよい方法であるが、配合成分の硬度、粒度などにより均一性に難があり、ボールミル内壁やボールからの不純物混入等にも問題がある。

これらのなかでも、共ゲル化（共沈）法は工業的によく用いられている調製法の一つであり、操作法が簡便なため多種の複合酸化物調製に用いられている。しかし、共ゲル化法の最大の問題点は、二成分共ゲルの場合では、原料の加水分解速度の違いから第一成分のゲル粒子生成が第二成分より先に起こり、均一な組成のゲル粒子が得られない場合が多いことである。このような問題点を踏まえて、本研究では、成分の均一な複合酸化物を得る方法とされる均一沈殿法³⁾、均密沈殿法⁴⁾などのうち、著者は主としてゲル生成に対して均密沈殿法を適用することとし、更に改良して、“瞬時混合共ゲル化法”を提唱⁵⁾した。

また、新しい試みとしては、Table 1-1にみられるように、原料に金属アルコキシドを用いたいわゆるアルコキシド法により、均一性の高い複合酸化物を得ている研究報告^{6) 7)}もある。この方法では、触媒活性を低下させるといわれているナトリウムイオンなどを原料に含まないという利点もあるが、原料は共ゲル化法に比べて非常に高価であり、この原料の高さに見合うだけの活性向上を期待できない限り、経済的には工業反応装置に用いるにはいたらず、研究室レベルのものである。

1.2.2 複合酸化物の調製過程

複合酸化物を調製する際にはFig.1-1に示すように、1)原料溶液の調製、2)混合・共ゲル生成を行い、触媒の前駆体をつくり、これに引き続き、3)熟成、4)洗浄、5)乾燥、6)焼成の各工程が含まれる。各工程について以下に説明する。

1)原料溶液の調製では、シリカアルミナの場合、シリカ成分の原料としては、水ガラス(ケイ酸ナトリウム)水溶液が、アルミナの原料としては、硝酸アルミニウムや硫酸アルミニウム水溶液が広く用いられる。シリカやアルミナの場合、どちらもシリコンやアルミニウムの水和分子がモノマーとして生じ、これが過飽和状態に至り、縮重合してそれぞれのゲルを生成する。母液の濃度に対する生成粒子の大きさの関係について、Fig.1-2に定性的に示す⁸⁾。熟成時間によっても変化するが、一般的には、稀薄溶液からは核が少数発生し、この少ない核に溶液内溶質が析出するため大きい粒子の沈殿が生成する。沈殿が生成し始めてからの時間が長くなれば当然粒子は大きく成長する。逆に濃厚溶液を用いると、核発生数は多くなるため核一個当たりの溶質量がかえって少なくなり、成長粒子は細かいものとなることわかる(Weimarn則⁸⁾)。

2)混合・共ゲル生成では、溶液の混合により、系内の目的成分の溶解度積に達すると沈殿粒子またはゲル粒子が生成してくる。沈殿粒子形成は、正、負荷のイオンの集合によってできるクラスター(沈殿核)の発生に始まり、次いで粒子成長により沈殿粒子あるいはゲル粒子となる。Fig.1-3に溶解度曲線⁹⁾を示す。この図中の不安定領域に反応系が存在するときに核発生が起こる。不安定領域で過飽和度が大きいほど核発生は持続し、多数の核が発生する。核発生によりイオン濃度は減少し、過飽和溶解度曲線を越えて準安定領域にはいるとゲル生成系の物質では粒成長、すなわちゲル一次粒子が形成される。この沈殿核生成からゲル粒



Fig.1-1 Schematic diagram of catalyst preparation process.

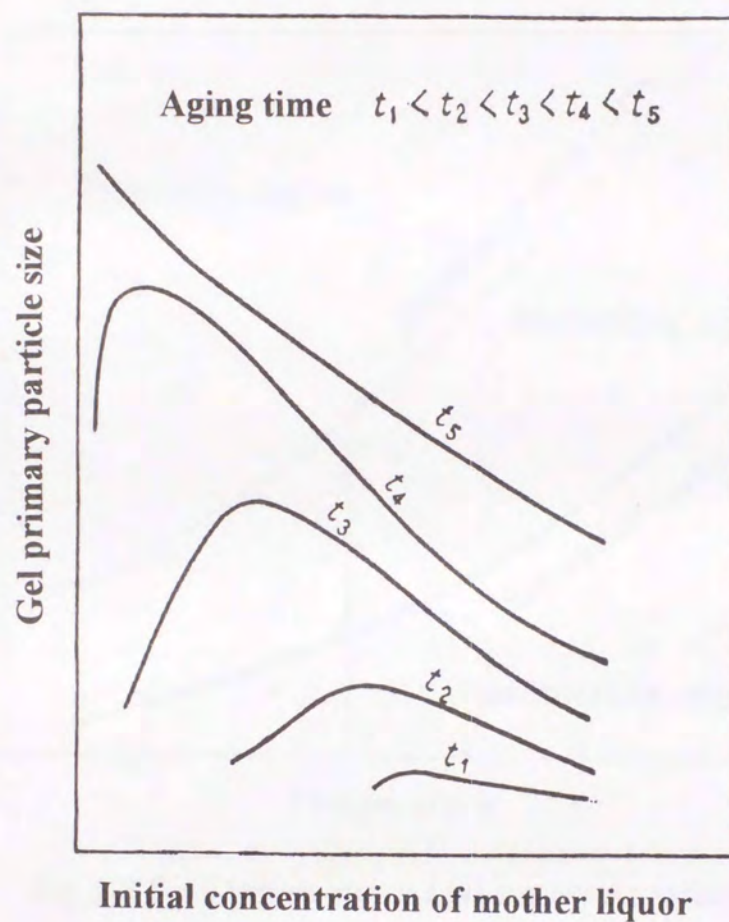


Fig.1-2 Relationship between the gel primary particle size obtained and the initial concentration of mother liquor.

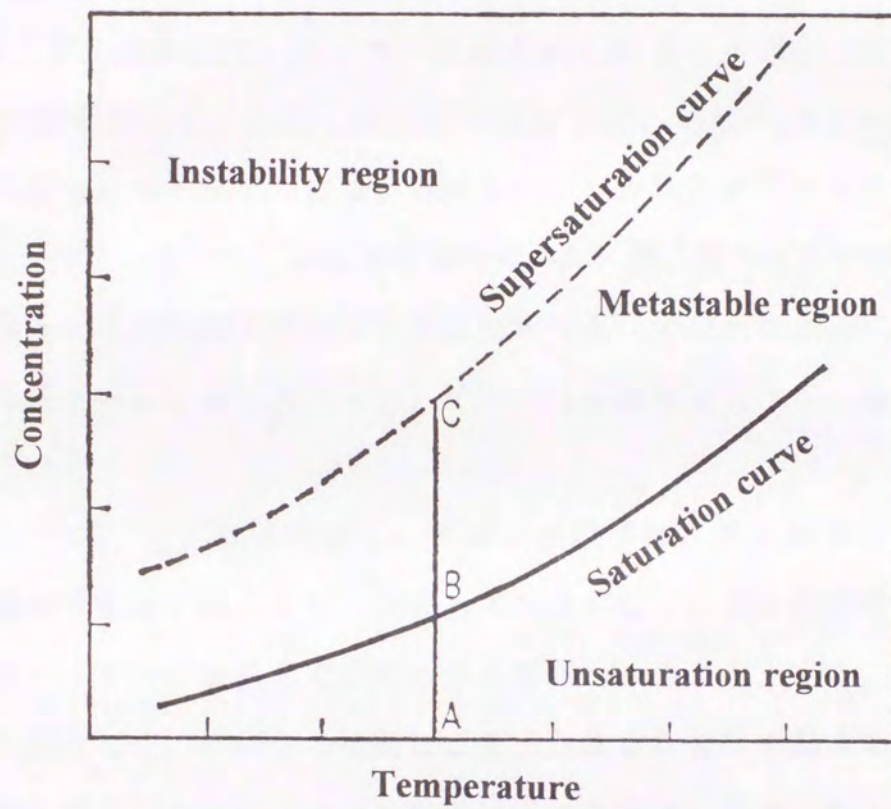


Fig.1-3 Saturation curve and supersaturation curve.

子へのプロセスには化学因子と物理因子が含まれ、それらの条件によって得られる沈殿の物性が決定づけられる。均質な共ゲル粒子を生成するためには、混合系均一過飽和溶液からの核発生、ゲル一次粒子への成長、ゲル化が順次起こることが必要となる。ゲル生成過程の模式図をFig.1-4に示す。ゲルの生成は、モノマーの重合から始まり、さらに重合し一次粒子が形成される。生成したゲル一次粒子は、溶液のpHや共存イオンの存在などにより粒子の成長が促進され、ゾル状態が維持されると最後には沈殿する。しかし、表面電荷が中和され、粒子間の斥力が減少し、粒子が凝集し3次元網目構造をもち固化すると、すなわちゲルになる。小さな粒子が凝集しゲル化すると、ゲルの比表面積は大きく、細孔容積は小さくなる。

3) 熟成では、生成直後の新しいゲル一次粒子は、ゲル化体として母液と接触させておくと、さらに成長して大きくなり、ゲル粒子のつながった部分やエッジなどが消えて平滑となる傾向がみられる。また、単一核の成長と並行して、核同士の凝結による二次的な集合体の形成といった成長も見られる。さらに、小さな粒子は大きな粒子に比べ、大きな溶解度をもつため、微細な粒子が溶解し大きな粒子の表面に析出して粒子が成長する Ostwald 熟成の現象が起こる。

4) 洗浄は、不要成分の除去を目的として行われる。水洗いが一般的である。また、原料にナトリウムを含む水ガラスなどを用いた場合には、アンモニア水を用いて Na^+ を NH_4^+ でイオン交換することも行われる。洗浄により不要成分をどこまで除去できるかが、触媒成型体の構造や触媒活性に大きく影響するといわれている。

5) 乾燥は、室温から 100°C 程度の温度で、空气中あるいは不活性ガス中で行われる。

6) 焼成は、不要成分の除去、触媒活性点（固体酸点）生成、機械的

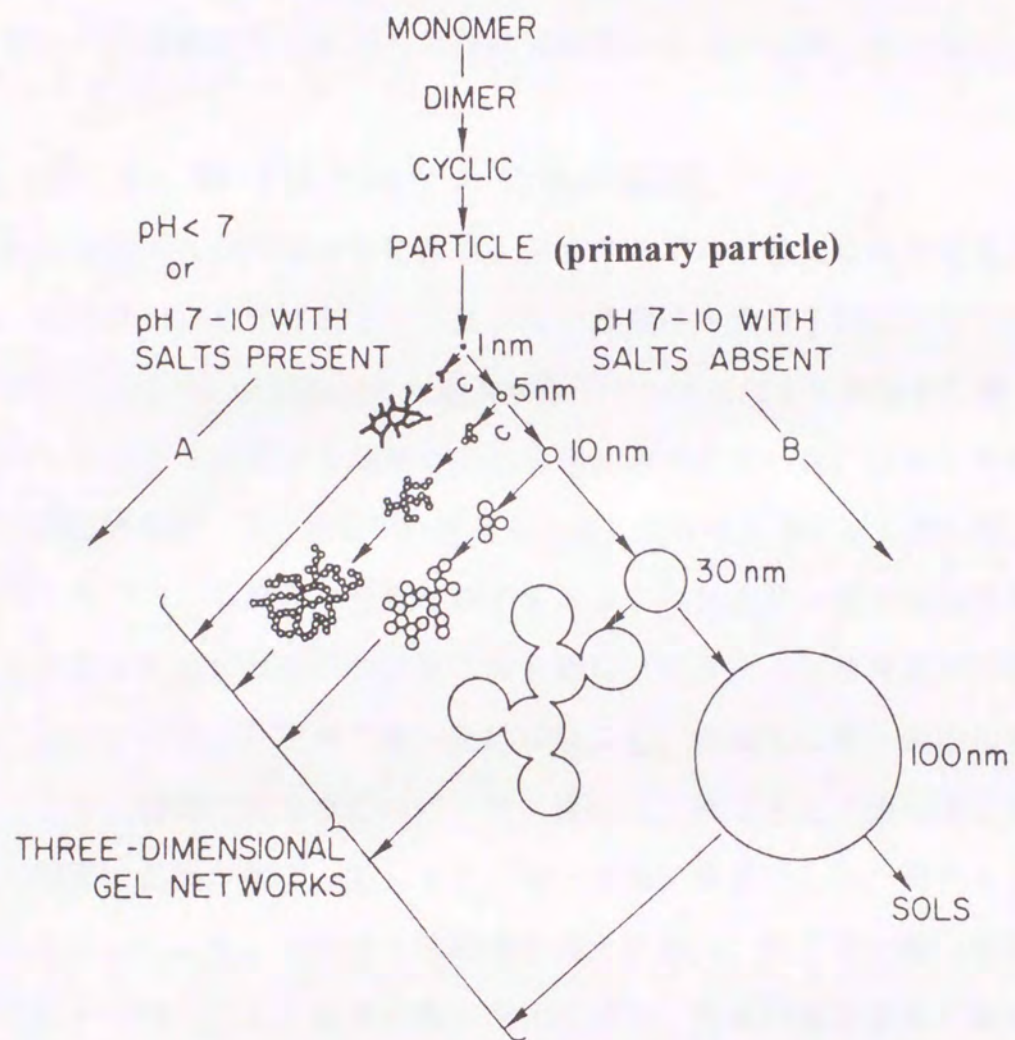


Fig.1-4 Scheme of gel formation.

強度を向上させるなどの目的により、200～600℃程度で空気中において行われる。温度が高すぎるとシンタリングが起こって比表面積が低下するので、実験を通して目的触媒ごとに触媒活性点（固体酸点）生成に最適な焼成温度・時間を選ぶ必要がある。

以上のように、各工程での操作因子が触媒物性に大きく影響するため、操作因子と触媒物性との関連を系統的に結びつけることが必要となる。

1.2.3 瞬時混合共ゲル化法の原理

不均質な共ゲルが生成する要因は、溶液系の不均質性によると考えられる。溶液系が不均質であると、共ゲルの組成や一次粒子径に不均質性を有する。そこで、2種以上の水溶液から共ゲル化法により調製する際、液相から固相を生成させる段階を、①過飽和溶液の均一化、②待ち時間後、一斉に核発生、③一次粒子への成長の後、ゲル化に分ける。この際、②の待ち時間内に溶液の均一化が終了するように反応第一液を容器内で高速かきまぜ状態におきつつ、第二液を瞬時（できるだけ短時間が望ましく、実験では約1秒程度であった）に注入し、機械的に均一過飽和溶液をつくる。瞬時に行わなければ、第二液の注入終了まえに第一液によるゲル粒子の析出が起こってしまう。均一過飽和溶液からの一斉ゲル化が起こることにより、予定通りの組成を備え、かつ、粒子径の揃った生成一次粒子が得られる。従来の共ゲル化法では、溶液の混合過程の操作法を、「溶液を滴下する」、「徐々に加える」というようなあいまいな表現で示されている。本研究では、待ち時間内に溶液の混合が終了するように瞬時に加え、一斉ゲル化を起こさせるという点を強調し、原理は均密共沈法⁴⁾と同じであるが、これを“瞬時混合共ゲル化法”⁵⁾とした。瞬時混合共ゲル化法の原理の概念図をFig. 1-5に示す。反応容器には、高速かきまぜのできるミキサーを用いるのが有効である。

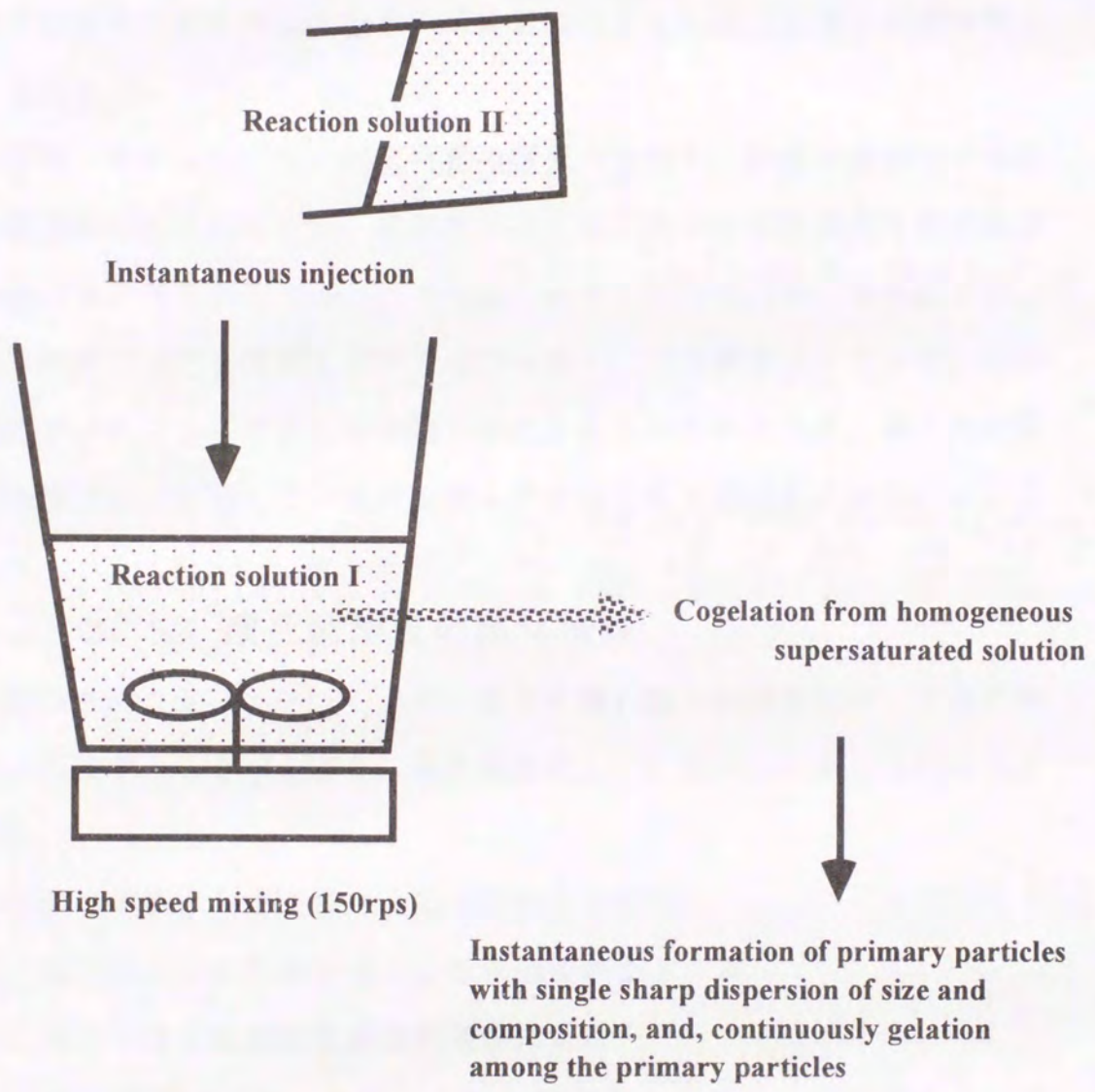


Fig1-5 Principle of the instantaneous mixing gel formation.

1.2.4 酸化物触媒の凝集構造

調製された酸化物は、Fig. 1-6に示すように、一般的には一次粒子が凝集し成型粒子を構成する多孔体である。一次粒子の外表面積が触媒体としての表面積であり、酸化物単位質量あたりの表面積が比表面積である。そして、一次粒子の間隙が細孔であり、通常、細孔は、細孔径またはその分布である細孔径分布と単位質量当たりの細孔容積を代表特性として表す。

不均一系触媒反応は、反応物質の細孔内拡散と一次粒子表面での反応の各過程が含まれるため、成型粒子径と反応分子の拡散係数を含む無次元数にまとめられたThiele数の関数で表すことができる。本研究では、成型触媒の活性を問題とするものではなく、ゲル調製法によって、固体酸点がどのようにできるかを明らかにするものであるため、細孔内拡散が触媒活性に影響しない領域を選んで反応活性を測定している。

1.2.5 酸化物触媒の固体酸性

調製されたシリカアルミナゲルなどの酸化物の触媒作用が、表面の酸性に起因することがわかり、固体酸触媒として認められるようになったのは、

- 1) 酸塩基指示薬を吸着させると酸性色を呈する
- 2) 塩基性分子を吸着させると触媒活性が低下する
- 3) 酸点の数と触媒活性が比例関係にある
- 4) 均一系でよく知られている酸触媒反応を不均一の固体酸によっても同じく促進する
- 5) 生成物分布は反応中間体がカチオンであることを示唆する

などの結果による¹⁰⁾

固体酸性を有する酸化物の酸性発現の原因となっている構造上の因子

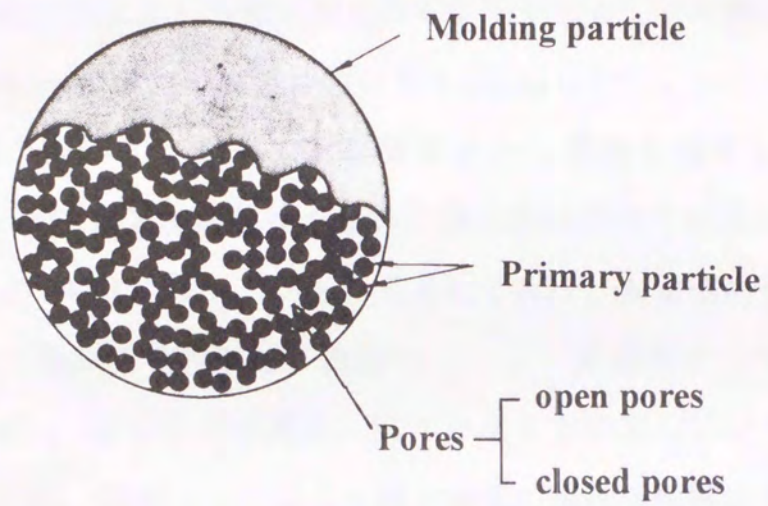


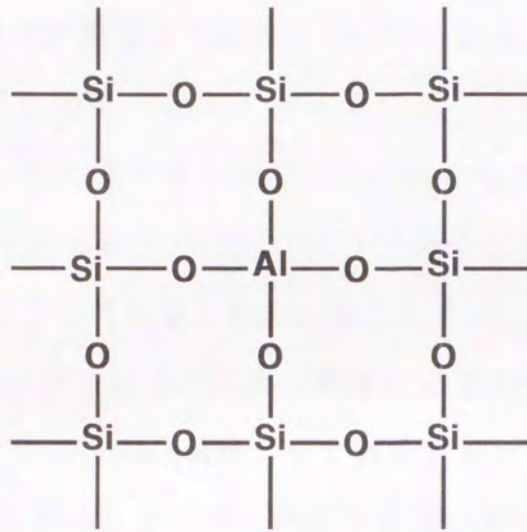
Fig.1-6 Structure of molding particle.

としては、その表面における酸素およびSiとAlの配列、結合角など（結晶であれば結晶構造）が問題になる。特に、複合酸化物の示す固体酸性が、構成成分単独よりも強い酸性を示すことである。複合により新たに発現する酸点は、どのような化学構造に基づき、また構成成分の性質をどのように反映するのかという点を明らかにしなければならない。複合酸化物の代表として知られているシリカアルミナの酸点の構造として、Hansfordの最初の提案に続いてThomasは¹⁾シリカの四面体構造中の4個のSiが3個のAlで同形置換された構造を提唱した。また、Léonardら²⁾はX線散乱法を用いた構造的な研究と従来知見とを合わせて酸点の構造を論じている。それによれば、無定形のシリカアルミナにおいて酸点を発現させる構造は、1)シリカ構造中へのAlの同形置換構造、2) η -アルミナ型構造、3)ムライト型構造の三つであるとしている。さらに、田部ら³⁾は2元酸化物系の酸性発現構造を次の二つの前提を基にモデルとして提案した。

- 1) 両成分金属イオンの配位数は複合しても変わらない。
- 2) 酸素イオンの配位数は複合系では主成分酸化物での配位数に等しい。

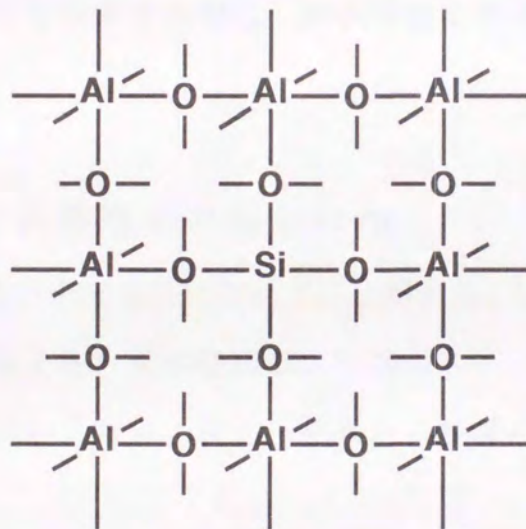
これらの仮定に基づいて描かれたモデルにおいて、静電結合の不均衡で負電荷が過剰となれば、プロトンが引きつけられてBrønsted酸点となり、正電荷過剰の場合はLewis酸点が発現するとした。

シリカアルミナの酸点発現構造モデルを表すとFig.1-7のようになる。シリカ主成分側では4配位のAl原子が2配位のOと4配位のSiからなる四つのO-Si結合で取り囲まれている場合、四つのAl-O結合の電荷の差は-1になりH⁺を引きつけてBrønsted酸点が発現する。また、アルミナ主成分側では4配位のSi原子が4配位のOと6配位のAlからなる四つのO-Al結合で取り囲まれている場合、四つのSi-O結合の電荷の差は



charge difference: $(3/4 - 2/2) \cdot 4 = -1$

(S) : SiO_2 is major



charge difference: $(4/4 - 2/4) \cdot 4 = +2$

(A) : Al_2O_3 is major

Fig.1-7 Basic structures for acid generation on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

+2になりLewis酸点が発現すると考えられる。Ilerは、粒子表面に形成された負電荷過剰となるアルミノシリケートサイトに付加した H^+ がBrønsted酸点として機能すると報告^{14) 15)}しており、Fripiatら^{16) 17)}は、アルミナ主成分のものではアルミナ構造中に含まれる表面のSiがLewis酸性を示すとしている。Lewis酸点が発現しても H_2O のLewis酸点への吸着が起こると、 H_2O の吸着・解離により OH^- はLewis酸点に静電的に結合し、 H^+ がBrønsted酸点として機能する。

このような酸点発現は、シリカとアルミナがいかに均一に複合化されるかがカギとなる。また、ナトリウムなどの陽イオンが存在すると酸点を中和する¹⁸⁾とされている。したがって、調製過程において、一次粒子の均質性に影響する混合・ゲル化過程、および、ナトリウム除去のための洗浄工程で起こる現象を理解し、固体酸性と関連づけることが必要となる。

1.2.6 固体酸塩基の触媒作用

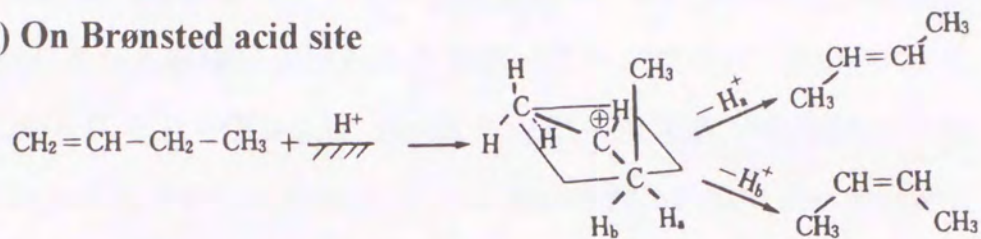
触媒の性能は反応分子の活性化の仕方に反映する。活性化が異なると、異なる生成分子を与える。反応機構がよく知られている反応を、性質が未知である触媒を用いて行い、反応の結果から触媒の性能を推定することができる。

オレフィンの異性化反応は多くの酸塩基により触媒される。二重結合移行が観測できる最も簡単なオレフィンであるブテンの異性化は、反応機構について多くの研究がなされており、Fig.1-8に示すように、三つの反応機構¹⁹⁾に大別される。

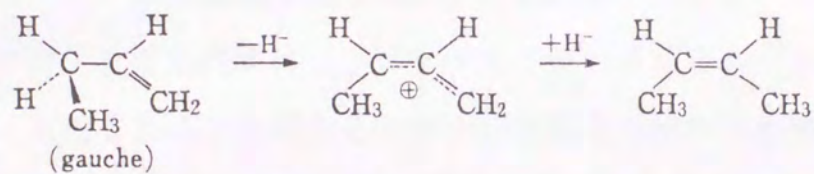
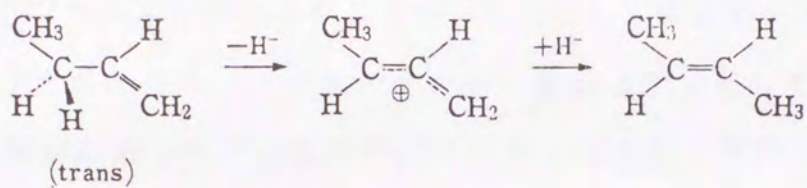
(1) Brønsted酸点上での反応機構

ブテンの異性化反応は、プロトンの付加によるブチルカルベニウム中間体を經由して進行する。1-ブテンは触媒表面からプロトンを受け取っ

(a) On Brønsted acid site



(b) On Lewis acid site



(c) On basic site

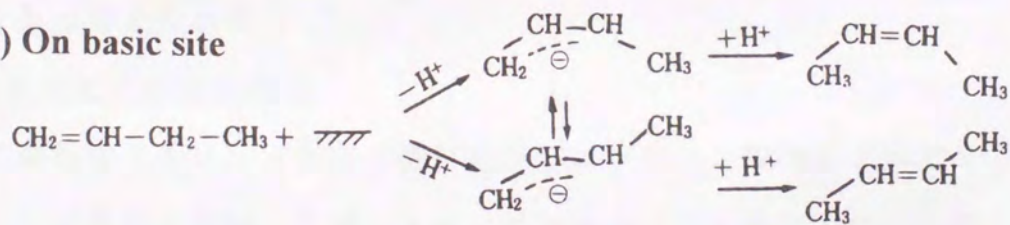


Fig.1-8 Reaction mechanism of 1-butene isomerization.

てカルベニウムイオンとして吸着し、 C_4 は立体障害を少なくするため触媒面に垂直方向に位置するように立体配置をとる。この吸着状態から C_3 の H_a が H^+ として触媒にとられるとシス-2-ブテンが、 H_b が H^+ として触媒にとられるとトランス-2-ブテンが生成する。 H_a と H_b がとれる確率は同じであるから、生成するシスおよびトランス-2-ブテンの比は1になるはずである。

(2) Lewis酸点上での反応機構

Lewis酸を触媒とした場合は、Lewis酸がブテンから水素のアニオンを引き抜きブテニルカルベニウムイオンを生成して異性化が進むと考えられる。ブテニルカルベニウムイオンは二重結合性を有しており $C_2 \sim C_3$ 軸の回転が束縛されているので、トランス型とシス型のブテニルカルベニウムイオン間の変換は起こらない。したがって、トランスおよびシス-2-ブテンの生成比は1-ブテンのトランス型とゴーシュ型の存在の割合に支配されることになる。ゴーシュ型とトランス型の存在比は2対1であることが知られているので、異性化がこの機構で起こるなら、1-ブテンから生成するシスおよびトランス-2-ブテンの生成比は2対1となると考えられる。

(3) 塩基点上での反応機構

塩基性酸化物上では、ブテンの異性化反応はプロトン解離によるアリルアニオン中間体を経由して進行する。この場合ブテニルアニオンが配位する金属カチオンの大きさや位置によりシス/トランス異性体比が異なる。塩基性の強い(M^{n+} の電気陰性度の大きい、 M^{n+} のイオン半径の小さい)金属酸化物ほどシス/トランス比は大きくなる。

1.3 本研究の目的

以上述べたシリカアルミナゲルの触媒調製に関する諸問題をまとめて Fig.1-9に固体酸触媒研究の概念として示した。すなわち、①調製条件、②構造・組成、ならびに、③固体酸性・触媒活性の三つの部分が相互に関連しあっており、③の機能を高めようとするとき①も②も関連するので、各物性値の関係を系統的・科学的に明らかにすることが必要となる。粒子径均一で組成均質なシリカアルミナゲルを調製することが可能となれば、触媒特性としての固体酸に基づく反応結果を容易に整理し理解できることになる。

本論文では水ガラスと硝酸アルミニウムの水溶液から瞬時混合共ゲル化法によりシリカアルミナゲルを調製し、ゲル一次粒子の粒子径均一、組成均質ならびに再現性が達成されることを実験的に証明する。また、調製条件や組成と固体酸性および触媒活性との関係、目標量論組成と実測組成との関係、ならびに、組成が固体酸性、触媒活性に及ぼす影響を明らかにし、共ゲル生成過程について検討する。その上にたって高活性を現す組成を明らかにし、従来発表されている結果との比較検討を行う。このことにより、シリカアルミナの酸点発現構造についても言及する。さらに、ナトリウムを含む原料を使用する以上、ナトリウムが諸物性に及ぼす影響を系統的に調べる必要がある。したがって、洗浄条件とナトリウム残存量、ならびに、ナトリウム残存量と固体酸性および触媒活性との関係を論じる。シリカアルミナの複合によってもたらされた酸点構造体に静電的に吸着したナトリウムを除去することが洗浄であるから、これにより本来形成された固体酸点が触媒活性点として機能することを明確にする。

これらのことを深く理解することにより、“瞬時混合共ゲル化法”が、粒子径均一、組成均質なシリカアルミナゲルを得る一手段であることを

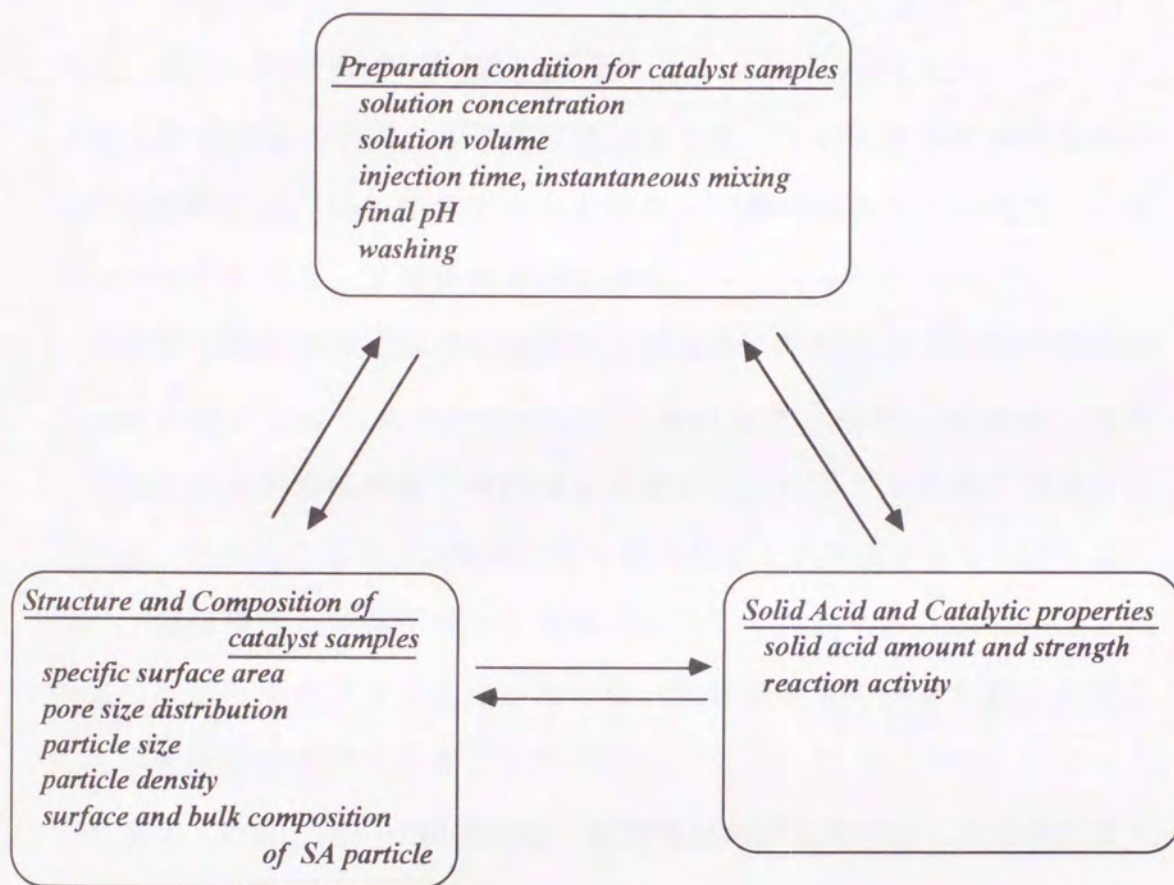


Fig.1-9 Concept for solid acid catalyst research.

本論文で報告したい。また、固体酸点に関して、これまで公表され蓄積された研究をまとめた統一的知見と本論文で得られた結果とが一致することを述べたい。

1.4 本研究の構成と概要

第1章「緒論」では、本研究の背景として、シリカアルミナゲルの一般的な調製法について概説するとともに、“瞬時混合共ゲル化法”の原理について説明し、本研究の目的を示す。

第2章「調製過程における操作因子が構造、酸特性および触媒活性に及ぼす影響」では、共ゲル生成反応における注入時間、最終pH、混合方向および原料溶液濃度の操作因子に着目し、取得ゲルの細孔構造、化学組成、固体酸性ならびに触媒活性と操作因子との関係を明らかにする。また、固体酸性と触媒活性との相関についても検討する。これらより、提案した瞬時混合共ゲル化法が均一な一次粒子径をもつゲル粒子を得ることが可能な調製法であることを示す。

第3章「組成の違いが構造特性、酸特性および触媒活性に及ぼす影響」では、組成の異なる9種類のゲルについて、その化学組成、比表面積、真密度、1次粒子径、固体酸量ならびに触媒活性の測定を行い、組成の変化による各物性値への影響を明らかにする。さらに、酸点の発現構造を田部らの二元酸化物のモデル構造を基に、最も効率よく酸点発現が起る表面配列モデルを提案し、最大酸量を与える組成の推算を行なう。

第4章「生成ゲルの平均組成と一次粒子の表面・バルク組成」では、シリカアルミナゲルを繰り返し調製し、調製過程の中の洗浄工程において、ヒドロゲルのイオン交換水への高速かきまぜによる分散およびろ過による分離を行い、この洗浄を5回繰り返し、各洗浄回数でのヒドロゲルとろ液を採取する。この共ゲルからろ液へ溶出するNa, Si, Alイオ

ンの溶出量と共ゲルの組成を湿式化学分析とICP分析により求める。また、焼成が表面組成に与える影響を調べるため、共ゲルの焼成温度を変化させ蛍光X線分析によりアルミナ含有量を求める。これらより、目標組成と実測組成との関係、ならびに、生成する一次粒子のバルクおよび表面組成の関係について明らかにする。また、瞬時混合共ゲル化法は、再現性に優れた調製法であり、組成の均質性も達成できることを示す。

第5章「生成ゲル中の残存ナトリウムが比表面積・固体酸および触媒特性へ及ぼす影響」では、洗浄工程において、ヒドロゲルのイオン交換水への高速かきまぜによる分散およびろ過による洗浄を0回から5回繰り返したものの、さらに、アンモニア水による洗浄を1回行ったものまで採取し、洗浄回数の異なるゲル中のナトリウム量を分析する。ナトリウム残存量から、洗浄によるナトリウム除去機構について考察し、また、残存ナトリウムが固体酸量、触媒活性および比表面積に及ぼす影響について明らかにする。

第6章「結論」では、第5章まで得られた知見を総括する。まず、瞬時混合共ゲル化法が、粒子径均一、組成均質なゲル一次粒子を得ることが可能な調製法であることを示す。次に、組成が構造、固体酸性および触媒活性に及ぼす影響について要約し、生成ゲル一次粒子の表面およびバルク組成の関係について述べる。また、生成ゲル中の残存ナトリウムが、比表面積、固体酸性および触媒活性に及ぼす影響について要約する。

引用文献

- 1) 鳥羽誠, 触媒, 36, 319 (1994)
- 2) 触媒学会編, “触媒講座 5 触媒設計”, 講談社, (1989) p. 39.
- 3) L. Gorden, M. L. Salutsky, H. H. Willarrd, “*Precipitation from Homogeneous Solution*” (1959) Jonh Wiley & Sons, N.Y.
- 4) 白崎高保, 塩田利一, 萩原弘, 申玉鉉, 加藤誠軌, 森川清, 工化, 68, 279 (1965)
- 5) 平野博人, 平沼充安, 向井田健一, 日化, 1992, 915
- 6) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annila, V. Komppa, *J. Mol. Catal.*, **91**, 277 (1994)
- 7) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annila, V. Komppa, *J. Mater. Chem.*, **4**, 585 (1994)
- 8) P. P. von Weimarn, *Chem. Revs.*, **2**, 217 (1926)
- 9) H. A. Laitinen, “*Chemical Analysis*”, 218, McGraw-Hill (1960)
- 10) 触媒学会編, “触媒講座 2 固体物性と触媒作用”, 講談社, (1989) p. 139.
- 11) C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949)
- 12) A. Leonard, P. Ratnasamy, F. D. Dealerck and J. J. Fripiat, *Discussions Faraday Soc.*, **98** (1971)
- 13) K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1064 (1974)
- 14) R. K. Iler, “*The Chemistry of Silica*”, John Wiley & Sons, New York (1979) p. 407, p. 710.
- 15) K. H. Bourne, F. R. Cannings, and R. C. Pitkethly, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2197 (1970).
- 16) A. Léonard, S. Suzuki, J. J. Fripiat, and C. De Kimpe, *J. Phys. Chem.*,

68, 2608 (1964).

17) J.J.Fripiat, A.Léonard, and J.B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3274 (1965).

18) J.Take, T.Ueda, and Y.Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1581 (1978).

19) 上松敬禧, 有合化, 30, 874 (1972)

第2章 調製過程における操作因子が構造， 固体酸性および触媒活性に及ぼす影響

2.1 はじめに

溶液の濃度が沈殿剤の添加などによって、溶解度または溶解度積を超えると沈殿が生成してくる。沈殿形成は、電荷の異なるイオンの集合によってできるクラスター（沈殿核）の発生に始まり、次いで粒成長してゲル粒子となる。このクラスター生成からゲル粒子への過程には多くの化学因子と物理因子が含まれ、それらの生成条件によって得られるゲルの物性が決定される。

ゲル調製過程において取得ゲルの粒子径、細孔構造、組成等の性状に影響を与えると考えられる因子¹⁾は1)濃度、2)試薬の種類、3)pH、4)温度、5)かくはん速度、6)注入速度、7)混合方向、8)共存イオン、9)焼成温度、10)焼成時間等であるとされている。本章では、これら諸因子の中で特に混合過程に着目し1)、3)、6)、7)の項目を取り上げる。2)、4)、5)、9)、10)の項目は同一条件にする。本研究では、シリカアルミナゲルの調製は、共ゲル化法を採用する。

まず、試料組成をアルミナ含有量25mass%になるような水溶液の配合に限定し、注入時間、混合方向ならびにゲル化後のpH移動の三点に要因を絞り、この調製条件とゲル試料の細孔構造および化学組成、固体酸量、触媒活性との関係、ならびに、これらの四つの間の相互関係について考察する。次に、組成一定で、原料溶液濃度のみを変えて、溶液濃度が比表面積、細孔径分布に及ぼす影響について考察する。

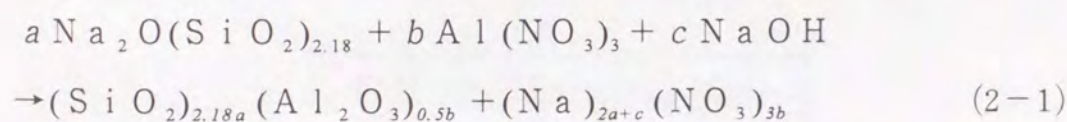
共ゲル化法により調製されたシリカアルミナゲルについては、原²⁾により詳細に報告されているが、それによると、沈着法と混練法とは細孔

構造も固体酸量もほとんど変わらないが、共ゲル化法の場合これらに比べて比表面積、細孔容積の小さいものが得られ、固体酸量も少ないとしている。アルミナ含有量が5mass%から25mass%へと増大すると比表面積、細孔容積はともに減少することから、ゲルの形成時にAlの共存は大きい一次粒子を生成させ、かつ、これらの凝集度をも大きくすると報告している。酸量の減少については考察されていない。また、この報告では細孔構造に関しては比表面積と細孔容積についてしか取りあげられておらず、細孔径についての考察はなされていない。細孔容積は古くから細孔構造の特性因子としてよく用いられているが、アルミナ含有量が増加する系列の試料を比較検討する場合に固体密度も同時に変化してしまうので、組成の異なる多孔体間の空間体積の割合を比較するには細孔容積では不十分であり、空間率を用いるべきと考える。

2.2 実験方法

2.2.1 試料調製

触媒調製のフローチャートをFig.2-1に示す。原料溶液に用いた水ガラス（JIS1号ケイ酸ナトリウムに相当する和光純薬1級品、ケイ曹比2.18は分析値）と硝酸アルミニウムの量論関係に基づいた一般式を示す。



式中NaOHは、取得シリカアルミナ中のアルミナ含有量が20.6mass%のとき $c=0$ 、これより大きいとき $c>0$ 、小さいとNaOHの代わりに HNO_3 を用いる。本章で目標とするアルミナ含有量25mass%の場合 $c/a=0.569$

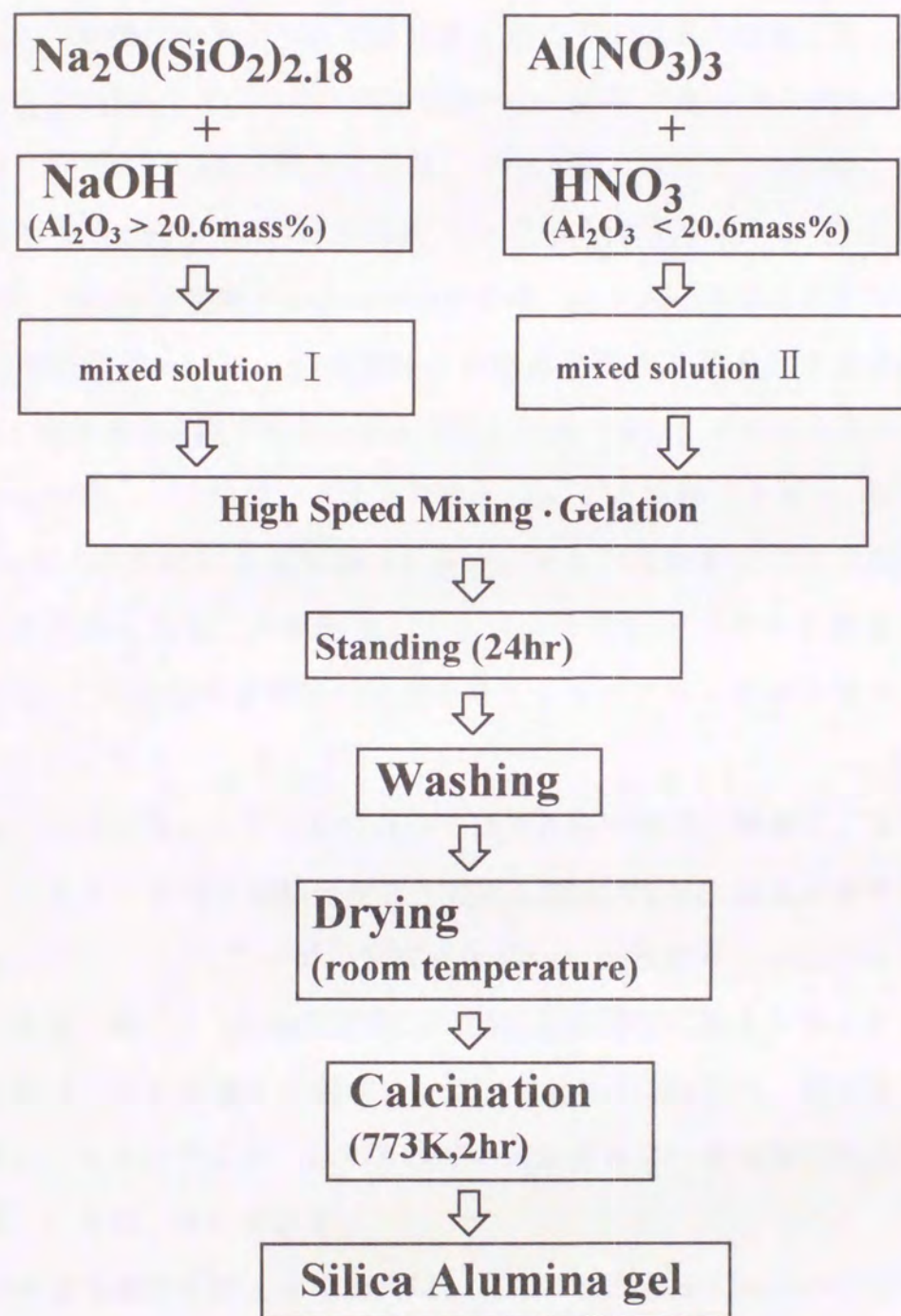


Fig.2-1 Flow diagram of catalyst preparation process.

となる。水ガラス1mol ($a=1$) に対して硝酸アルミニウム0.856mol, NaOH0.569molとなる。これを濃度0.4mol/Lの水ガラス, 硝酸アルミニウム, 水酸化ナトリウムの水溶液としてゲル化反応に供した。用いた液容量をTable 2-1に示す。第I溶液の340mLは, 水ガラス215mLと水酸化ナトリウム125mLの混合水溶液, 450mLは, 水ガラス286mLと水酸化ナトリウム164mLの混合水溶液 (以下Siと略記する), 第II溶液の184mL, 245mLは硝酸アルミニウム水溶液 (以下Alと略記する) である。混合方向のSi→Alは, Al水溶液をを反応容器内で高速かきまぜ状態におき, Si水溶液を滴下することを意味し, Al→Siは, その逆を意味する。

ゲル化後, 一夜静置, イオン交換水1Lによる洗浄 (3回), 0.1mol/Lアンモニア水1Lによる洗浄 (1回), イオン交換水1Lによる洗浄 (1回) を行なった後, ろ過脱水したペースト状ヒドロゲルを成型, 乾燥 (室温), 500°Cで2時間の焼成を経てシリカアルミナのキセロゲルペレットとした。

両水溶液の混合とゲル化においてはそれらの濃度, 体積比, 温度ならびにかきまぜ羽根の回転速度を一定とした上で, (1)注入に要する時間の長さ (t), (2)ヒドロゲル生成直後のpHの酸性側あるいはアルカリ側への移動, 熟成, (3)混合方向 (Si溶液をAl溶液に加える場合とその逆方向混合) 等の影響を検討する。ここに注入時間 t とは, 滴下する水溶液を, ミキサー中でかくはんされている水溶液に一定流量で注入するのに要した時間 (秒) である。

原料溶液濃度を変える場合には, アルミナ含有率25mass%一定とし, 溶液濃度を0.2mol/Lから0.8mol/Lまで変化させた。Table 2-2に用いた溶液量を示す。試料名をSA-(溶液濃度)-(アルミナ含有率)の形式で示している。注入時間は1秒, 混合方向はAl→Siに限定し, ゲル化後の操作は, 上記と同様である。

Table 2-1 Preparation condition for the silica alumina gels

Sample	solution I (Si) / mL	solution II (Al) / mL	Adding direction	Pour time t / s	Final pH
SA-1	340	184	Si → Al	1	4.50
SA-2	340	184	Si → Al	31	4.50
SA-3	340	184	Si → Al	4200	4.50
SA-4	340	184	Si → Al	1	3.68
SA-5	340	184	Si → Al	1	6.72
SA-6	450	245	Al → Si	1	4.50
SA-7	450	245	Al → Si	1680	4.50

Table 2-2 Preparation condition for the silica alumina gels
with different concentration of raw material

Sample	solution I		solution II	Final pH
	Sodium silicate / mL	Sodium hydroxide / mL	Aluminium nitrate / mL	
SA-0.2-25	400	230	345	4.13
SA-0.3-25	468	266	400	3.80
SA-0.4-25	501	285	430	3.80
SA-0.5-25	400	228	345	3.70
SA-0.6-25	335	190	285	3.72
SA-0.8-25	215	125	184	3.89

混合・ゲル化に用いるかくはん回分反応器として、2L容積のガラスコップの底部に150rpsのステンレス製4枚羽根（先端鋭利な軸流型羽根）を持つ調理用ミキサー（ナショナルMX-150S型）を用いた。

2.2.2 細孔構造，固体酸量，反応活性および化学組成の測定

細孔構造を代表する因子としての比表面積，空間率，細孔径分布は，窒素吸着法（液体窒素温度におけるBET表面積³⁾および窒素の脱着等温線データのCranston-Inkley法^{3), 4)}による細孔径分布）および水銀圧入法³⁾（水銀ポロシメータによる細孔径分布，細孔容積，見かけ密度⁵⁾）を適宜併用して求めた。

固体酸量の測定は，通常のアミン滴定法⁶⁾を用いて行った。

1-ブテンの異性化反応に関しては，固定床流通反応器（内径10mm，キャリアーガス水素 30~60mL/min，1-ブテンモル分率0.01~0.02）により1次反応としての反応速度定数を測定した。反応温度は，試料ゲル粒子を細孔内拡散の影響を受けない程度の小粒子径（100メッシュ以下）とした上で，外部拡散律速とならない範囲（180~210℃）とした。このことから，反応温度 190℃での反応速度定数を真の触媒反応活性として用いた。分析は，ガスクロマトグラフィ（FID，Arキャリアー，30℃，分離カラムVZ-7，5m）によって行った。

蛍光X線分析による試料の実組成分析では，瞬時混合ゲル化法でシリカとアルミナをそれぞれ別々に調製し，それらのキセロゲル粉末を精秤配合後，めのう乳鉢で摩砕して偏りをなくし，アルミナ含有率（mass%）既知の混合物試料とした。混合物試料をセルロース粉末上に分散させアルミニウムリング中に圧縮成型し，マイラー膜で覆って，蛍光X線分析装置（理学電機ガイガーフレックスIKF304M，Cr管球，40kV

20mA, EDDT) にて, 真空中でSiK α とAlK α の強度を測定した. 測定結果より, 相対濃度と相対強度の検量線をあらかじめ作成した. 検量線をFig.2-2に示す. C_{Al} , C_{Si} はAl, Siの蛍光X線分析におけるカウント数であり, $C_{Al}/(C_{Al}+C_{Si})$ をアルミニウム相対強度とした. この検量線により定量分析を行った.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 調製条件と細孔構造, 化学組成

(1) 注入時間 (注入速度) と混合方向の影響

かくはん速度が速く, 系内の化学平衡がゲル化時間内に達成される場合, 注入時間 (注入速度) の大きく異なるSA-1, 2, 3の間にはTable2-3, Fig.2-3に示すように, 比表面積, 化学組成および見かけ密度の実測値および細孔径分布に明らかな変化がみられる. SA-1のシャープな細孔径分布は, 注入時間がゲル化時間より短いためである. 一度, 均一過飽和溶液ができ, その後に全成分が一度に固相を析出するため, ゲル構成粒子の粒子径は揃い, したがって, それら粒子の充填空隙も揃って, シャープな分布を持つに至ったものと考えられる. 比表面積も一度に生成した小粒子のため, 大きい方に属する. これに比べて, SA-3は, 注入時間が長く後から入ったゲル化剤 (Al水溶液) による固相析出が, すでに生成しているゲル粒子上に不均一に起こって大粒子ができること, 長時間にわたる反応期間に溶質濃度が低下し, 低濃度液からの析出が微小粒子を生成することなどにより粒子径分布は極めて広くなる. その結果, 細孔径分布も広くなったと考えられる.

以上の現象を総括すると, SA-1からSA-3へと注入時間が長くなるにつれて比表面積は減少した. 細孔径分布は幅広へ移行すると同時にモード細孔径は増大し, 見かけ密度は減少した. アルミナ含量はいずれも目

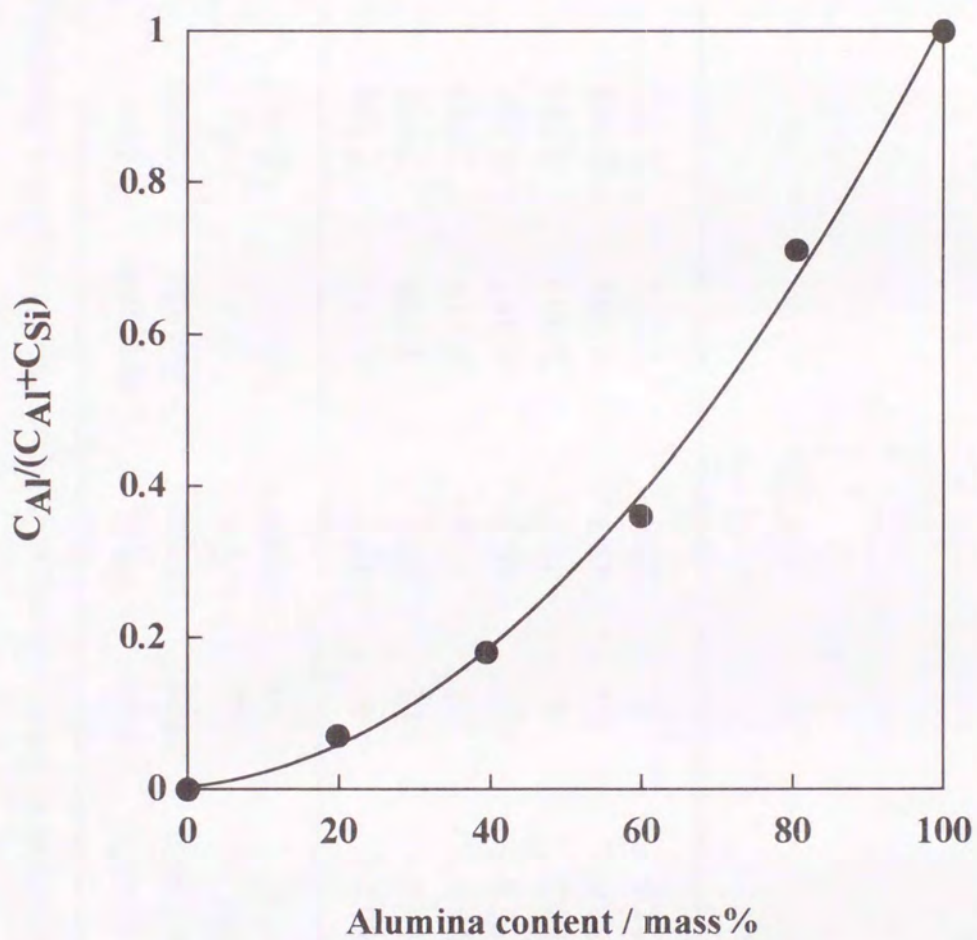


Fig.2-2 Working curve of fluorescence X-ray analysis for silica-alumina.

Table 2-3 Structural characteristics and composition for the silica alumina gels

Sample	BET specific surface area S _m / m ² g ⁻¹	Pore size a _{mod} / nm	Al ₂ O ₃ content Ca / mass%	Apparent density ρ _a / g cm ⁻³	True density ρ _t / g cm ⁻³	Porosity ε
SA-1	186.2	9	47.7	1.221	2.539	0.519
SA-2	166.2	14	47.1	1.028	2.551	0.597
SA-3	103.9	24	49.1	0.919	2.587	0.645
SA-4	155.6	17	40.2	0.987	2.461	0.599
SA-5	182.2	6	45.7	1.469	2.582	0.431
SA-6	192.6	10	47.7	1.205	2.548	0.527
SA-7	224.0	4	48.0	1.226	2.532	0.516

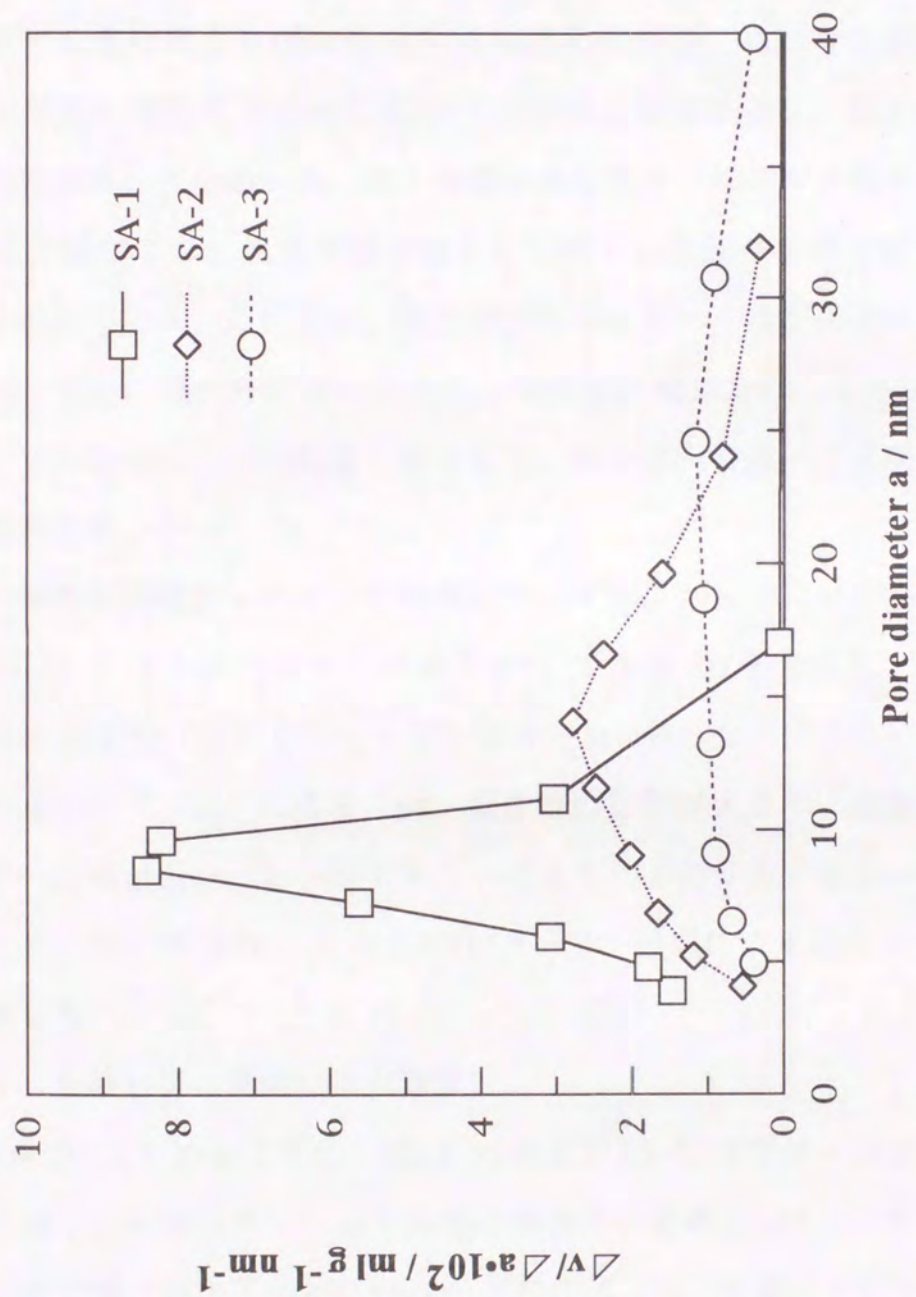


Fig.2-3 Effect of the pour time on the pore size distribution.

標値 (25mass%) を大きく上回った。細孔構造の特性を評価するのに空間率を $\epsilon = 1 - (\rho_a / \rho_t)$ より求めると、注入時間が長くなるにつれて増加していることがわかった。

混合方向の影響については、Table 2-3, Fig.2-4に示すように、注入時間がゲル化時間より短い場合のSA-6は比表面積、見かけ密度、空間率および細孔径分布など全てにSA-1と酷似な構造を示し、混合方向による影響はみられなかった。注入時間が長くなり一部のゲル化が先行する場合のSA-7では、比表面積が増大しており、平均粒子径が減少することを示している。このため、細孔径分布は、モード径が小さい方へ移動した。また、見かけ密度は増大し、空間率は減少した。これらはSA-1とSA-2またはSA-3との関係と逆であり、混合方向の違いを反映していると思われる。

均一過飽和溶液からのゲル化時間については、シリカについての研究⁷⁾が多い。シリカのモノマーがポリマー(1次粒子)を形成し2次元凝集、3次元凝集(何れもシロキサン結合—Si—O—Si—による)によりゲル化するので、 Si^{4+} の濃度、pH、温度等の影響が大きく、数秒から数百時間へと幅が広い。シリカアルミナのような2成分系の場合の報告はみられないが、本実験でSA-1またはSA-6での視察による結果では3~4秒であった。

(2) 最終pHの移動による影響

Table 2-3でわかるように、SA-1~3およびSA-6, 7では一定分量比の溶液を加え合わせたので、注入時間に関係なく最終pHは4.5であった。最終pHの影響を調べるためにSA-1のゲル化完了後、硝酸またはNaOHを添加して、そのpHをシフトさせた。その結果は、Table 2-3およびFig.2-5に示す。SA-1を基準にして、硝酸添加により酸性へシフトしたSA-4 (pH=3.68) は、比表面積は減少、細孔径分布はモード径の大きい

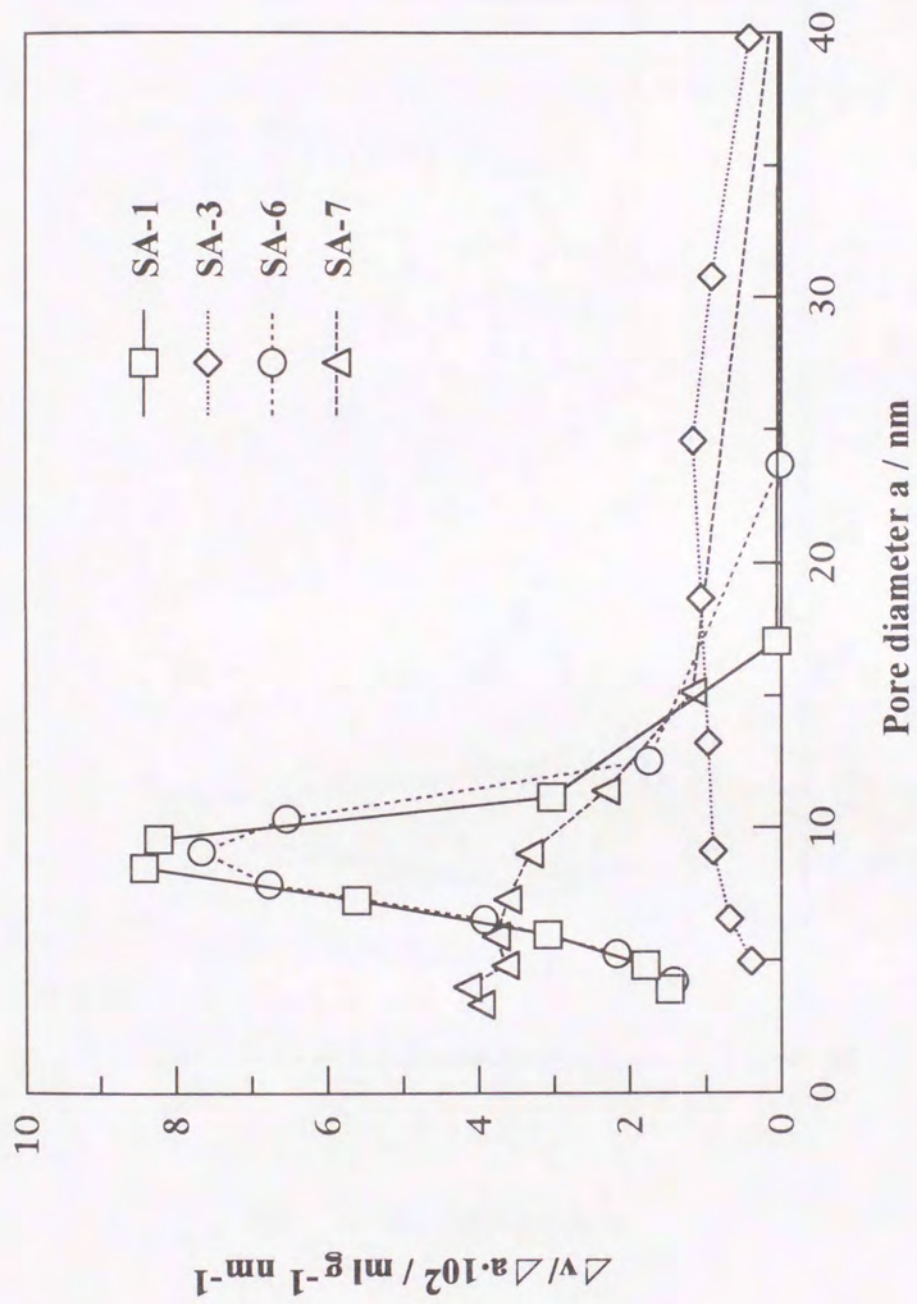


Fig.2-4 Effect of the adding direction and the pour time on the pore size distribution.

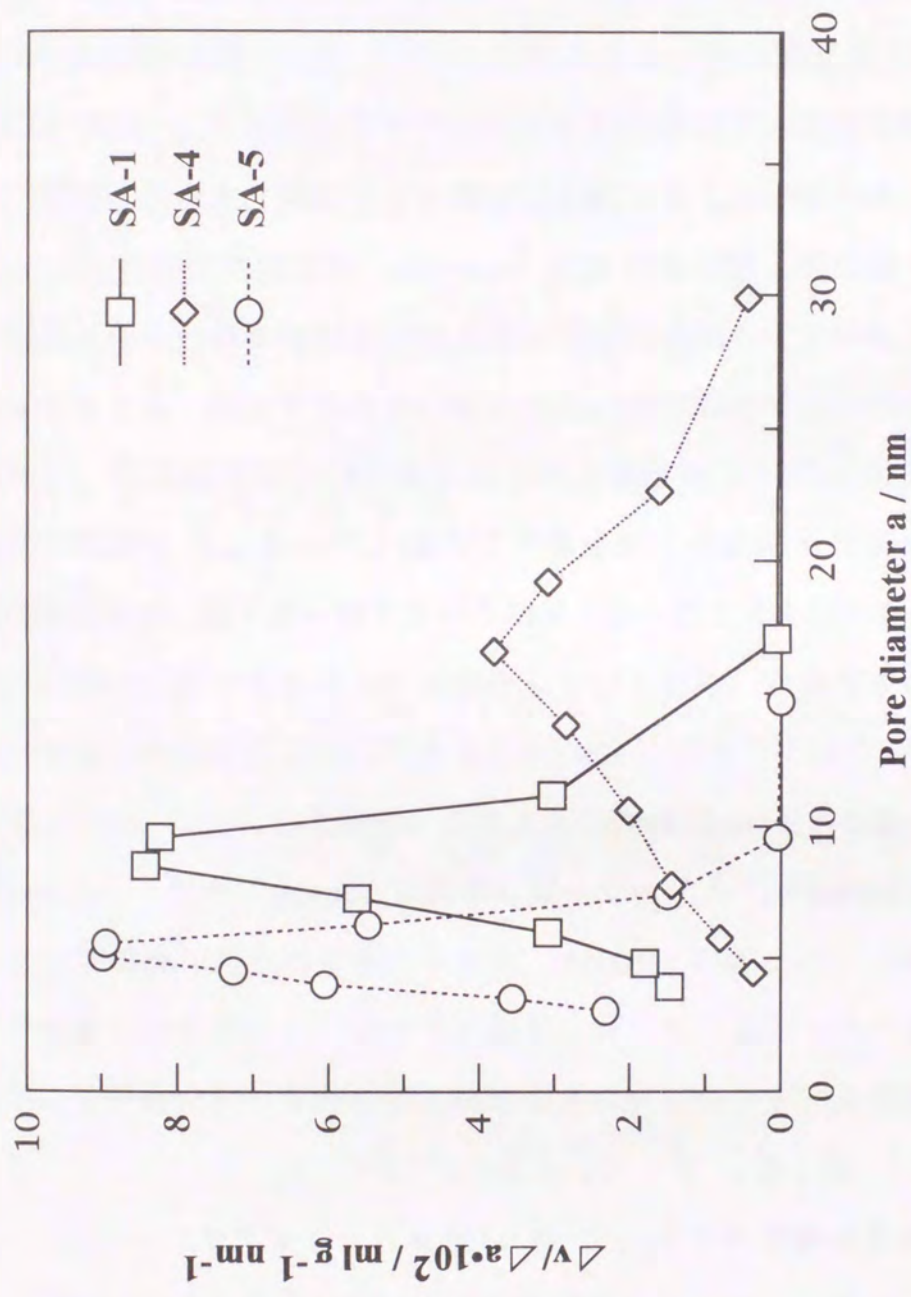


Fig.2-5 Effect of the final pH on the pore size distribution.

方へ移動しつつブロードに、見かけ密度は減少、空間率は増加した。また、全試料中この場合のみアルミナ含有量は著しく減少した。NaOH添加によりアルカリ側へシフトしたSA-5 (pH=6.72) は比表面積はあまり変わっていないが、細孔径分布は小モード径側へ移動した。見かけ密度は増大、空間率は減少した。これらのことから、pHの影響として、pH=4.5で得られたシリカアルミナゲルをより酸性側にするとゲル粒子の増大が、反対にアルカリ側にすると微小化が起こることがわかる。

SA-1ゲルのゲル化完了時 (pH=4.5) にはかなり粒子径の揃った粒子から構成されているとはいえ、粒子径は完全には揃ってはいない。これらの粒子のうち、幾分でも小さい粒子は低pH側ではとくに Al^{3+} の溶解性に富み⁸⁾、溶出Alイオンは大粒子表面に析出するというオストワルド熟成⁹⁾が進行する。よって、SA-4では構成粒子の大粒子化がおり、比表面積の減少、細孔径の増大という結果となったと考えられる。また、低pHの溶液中にはかなりの Al^{3+} が溶存しているため、取得ゲル中のアルミナ含有量は減少すると考えられる。一方SA-5のようにpHを4.5から中性付近 (pH=6.72) にした場合、シリカの溶解度はpH=4.5と比べてあまり変わらない¹⁰⁾が、pH=4.5で液相に残っていた Al^{3+} が $Al(OH)_3$ の微細粒子として析出したものと考えられる。 $Al(OH)_3$ の析出は、pHが5から8の間で顕著⁹⁾であり、これがすでに固相をなしているシリカアルミナゲルのゲル粒子間で起こるため細孔径は小さい側にシフトしたものと推考される。

SA-1からSA-7のアルミナ含有量について、全ての試料は量論値のアルミナ25mass%よりも高い40mass%以上の値を示した。これはゲル化時のpH=4.5でのコロイド状シリカの溶解度の高さ¹¹⁾によるものと考えられる。

(3) 原料溶液濃度の影響

原料溶液濃度を变化させた試料の比表面積、細孔モード径ならびにアルミナ組成を Table 2-4 に、細孔径分布を Fig. 2-6 に示す。また、原料溶液濃度と比表面積、細孔モード径の関係を Fig. 2-7 に示す。ゲル化時間よりも短い注入時間 (1 秒) で調製した試料は、どの濃度においても細孔径分布はシャープであり、均一過飽和溶液からの固相析出によりゲル粒子径は揃ったものになることがわかった。また、溶液濃度が高くなると、細孔径のモード径は小径側にシフトし、したがって、細孔を構成する粒子径も小さくなり、比表面積は増加する傾向を示した。これは、高濃度側で生成するゲル一次粒子の粒子径が小さくなることを示している。触媒材料としては比表面積が大きい方が望ましいが、濃度が高くなりすぎるとゲル化反応の均一性が失われるため、原料溶液濃度は 0.6 mol/L が適当である。

2.3.2 構成粒子の粒子径と細孔径分布との関係

ゲル化時間よりも短い時間内に溶液の混合を終え、均一過飽和溶液からの一斉析出を起こさせれば、構成する粒子の粒子径は揃ったものになり、したがって、細孔径分布のシャープなものが得られることを述べた。

単一の粒子径、または、複数の粒子径の粒子をランダムに充てんすることによってどのような粒子間隙が得られるのかについて、著者らは、ガラスビーズの充てん体試料を用いて構成粒子径と細孔径分布との相関関係について報告^{1,2)}している。用いたガラスビーズは、実際の沈殿粒子あるいはゲル一次粒子などと比べて比較的大粒子の重力支配・非凝集系であるが、そのランダムな充てん体構造の構造粒子の粒子径と細孔径分布の関係は、非重力支配系・凝集系の触媒、セラミックなどの凝集構造体の多孔質材料にも十分適用できると考えられる。

Table 2-4 Structural characteristics and composition for the silica alumina gels

Sample	BET specific surface area Sm / m ² g ⁻¹	Pore size a _{mod} / nm	Al ₂ O ₃ content Ca / mass%
SA-0.2-25	165.5	9.0	49.3
SA-0.3-25	176.6	9.0	49.2
SA-0.4-25	219.7	9.0	46.4
SA-0.5-25	197.7	7.2	46.5
SA-0.6-25	202.5	8.0	45.3
SA-0.8-25	207.2	3.5	42.5

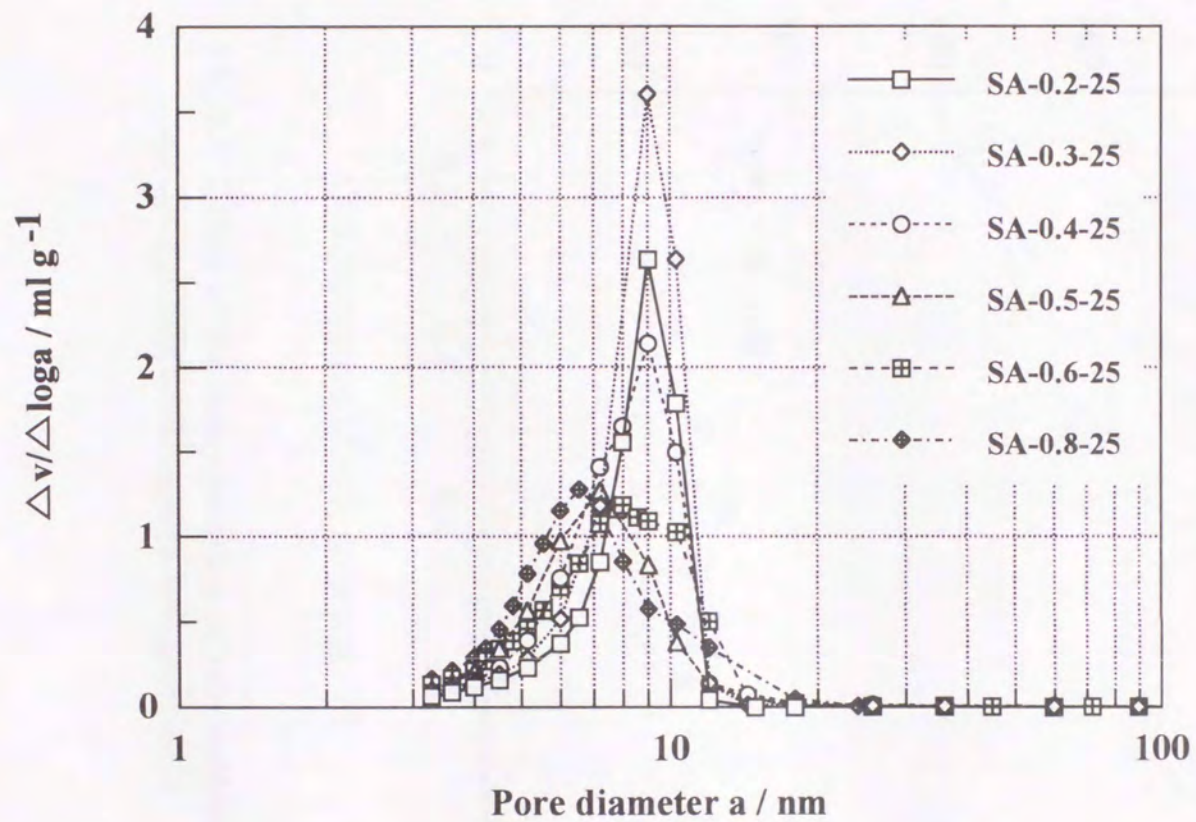


Fig.2-6 Effect of the concentration of raw materials on the pore size distribution.

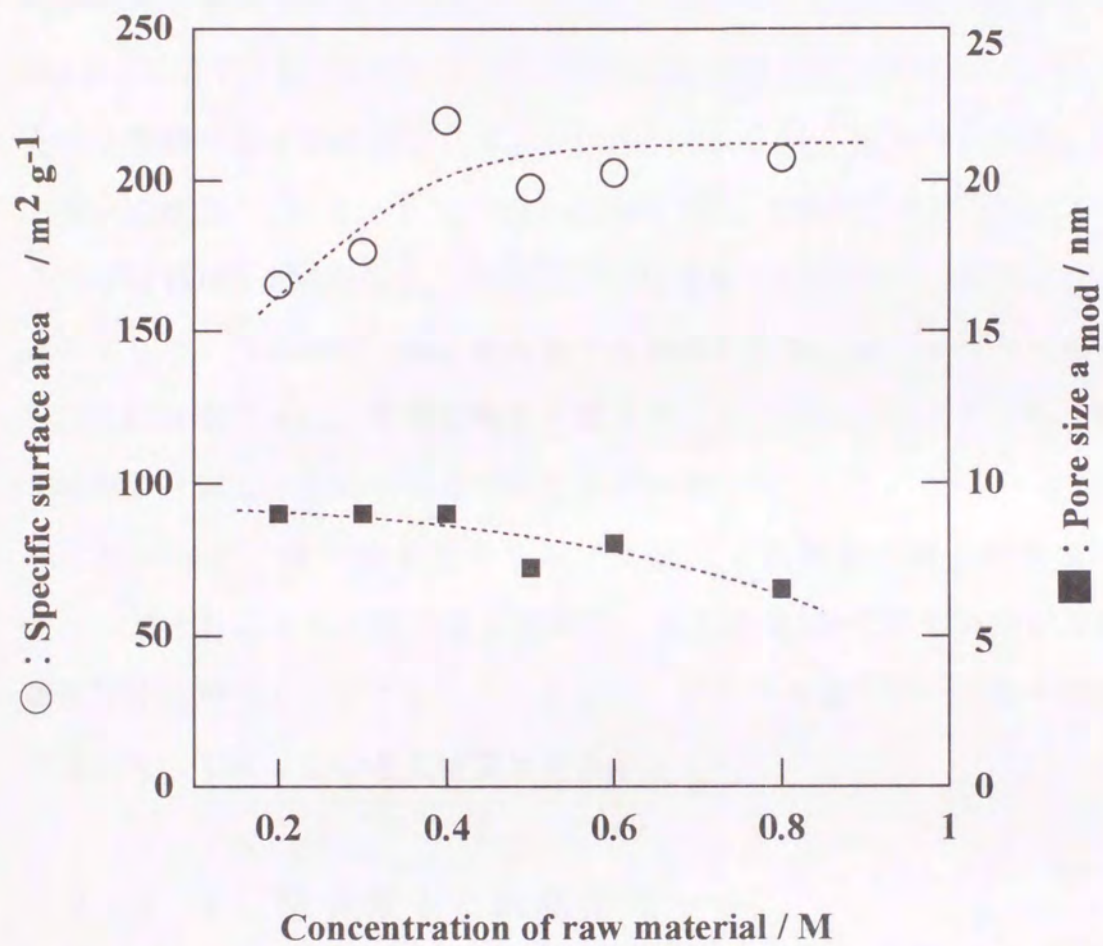


Fig.2-7 Effect of the concentration of raw materials on the specific surface area and pore size.

用いたガラスビーズの平均粒子径 (Ferret径) およびその標準偏差を Table 2-5 に示す。各試料の単成分充てんによる成型体を単成分系試料 GB1-1~GB1-5 とする。すべての充てん体試料は円筒形ガラス容器 (内径 7.5mm, 深さ 27mm) にタッピングにより充てんされたものである。この GB1 系 5 個の充てん体試料の水銀圧入法による積分型細孔径分布を Fig. 2-8 に示す。Fig. 2-8 からすべての曲線はきわめてシャープであり、各々は横軸の異なる位置で立ち上がっている。これは構成粒子の粒子径の違いに対応している。また、GB1 系試料に対して空間率を求めた結果、その平均値は 0.396 であり、斜方格子の理論値 (0.3954) に極めて近い値を示した。一成分均一粒子径の充てん体多孔質粒子はシャープな単峰性細孔径分布を有し、不規則充てん構造であるにもかかわらず、斜方格子結晶に近似した空間率を有することがわかった。

したがって、単一粒子径のランダム充てん体構造の細孔径分布はシャープであるとの実験結果を適用し、注入時間 1 秒で得られたゲルの細孔径分布がシャープであったことから、ゲルを構成する一次粒子の粒子径は均一であるとの考えは妥当である。

2.3.3 固体酸量と触媒活性

取得ゲル SA-1~7 の測定固体酸量 A_a を強度別に Table 2-6 に示す。各試料の酸量に違いが認められる。この様な差異をもたらすものとして、第一にゲル構成粒子内部のシリカとアルミナの組成ならびにそれらの原子オーダーの混合度が、第二に細孔構造がある。後者に関しては、固体酸量が Hammett 指示薬の変色を目安に n -ブチルアミンの滴定により測定されるので、原理的には指示薬およびアミンが溶媒で満たされたゲル細孔内に拡散できるかどうかで、固体酸測定量が変わると考えられる。しかし細孔構造の測定媒体である窒素分子と n -ブチルアミンの間にそ

Table 2-5 Average Particle Diameter, Standard Deviation, Sieve Openings (U/L), and Sieving Method for Preparation of Uni-size Glass Beads (GB-1 Series)

Specimen	Ave. Particle* Diameter	Standard* Deviation	Seive Open'g Upper/Lower	Sieving Method
GB1-1	200 μm	5.3 μm	246/208 μm	Std. Sieving (JIS)
GB1-2	143	5.9	124/104	Std. Sieving (JIS)
GB1-3	89	5.6	88/74	Std. Sieving (JIS)
GB1-4	45	4.8	50/43	Wet Ultra Sound MS
GB1-5	33	3.7	38/25	Wet Ultra Sound MS

* Feret's diameter (under an optical microscope, 110~250 particles were measured)
The standard deviations were calculated from the diameters measured.

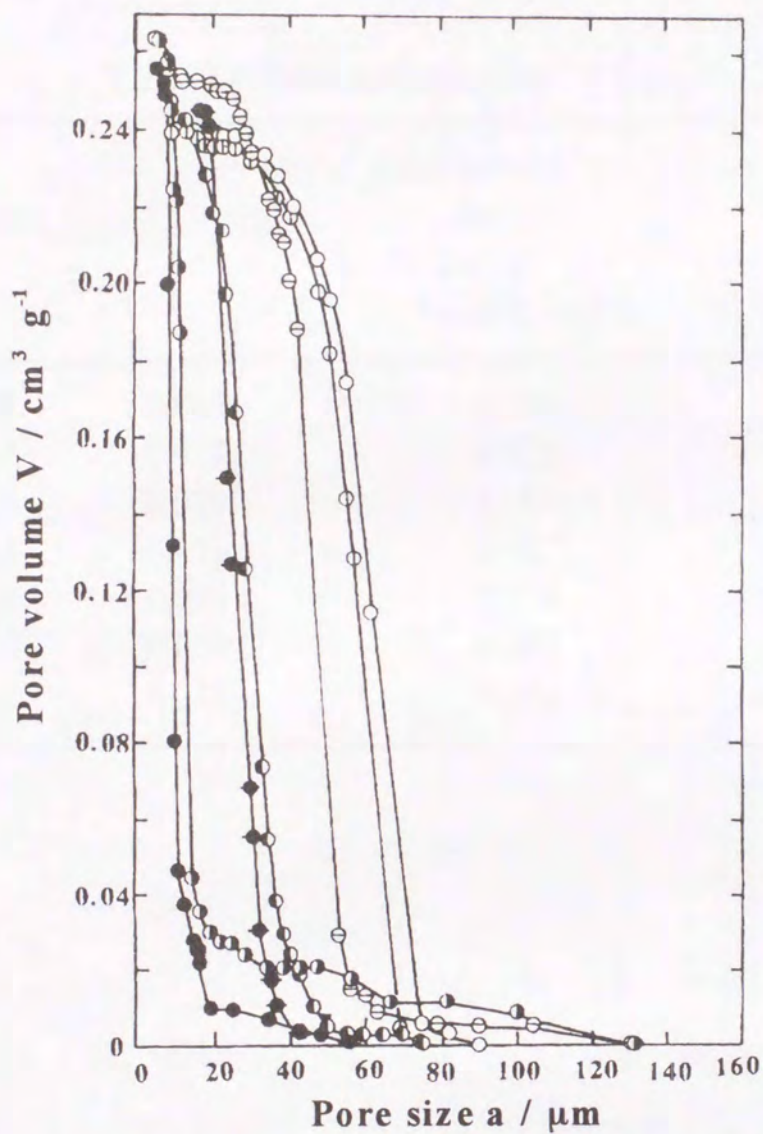


Fig. 2-8 Cumulative pore size distributions of the GB-1 packings.

Key for particle diameter as ○ : 200 μm,
 ⊕ : 161, ⊖ : 143, ◐ : 96, ◑ : 89, ◒ : 45, and ◓ : 33.

Table 2-6 Solid acid amounts

Sample	Acid amount Aa / mmol g ⁻¹		
	$+3.3 \geq H_0 > -3.0$	$-3.0 \geq H_0 > -5.6$	$-3.0 \geq H_0$
SA-1	0.045	0.084	0.141
SA-2	0.077	0.038	0.210
SA-3	0.019	0.104	0.042
SA-4	0.116	0.017	0.152
SA-5	0.084	0.058	0.068
SA-6	0.059	0.061	0.195
SA-7	0.073	0.062	0.200

れほど大きな吸着占有面積の差異はないと考え、ここでは問題にしない。従って、Table 2-6に示した固体酸量は調製条件を反映した表面化学組成による表面特性であると考えられる。

反応は、ゲルの細孔に基づく拡散抵抗を無視できる粒径（多孔質触媒粒度 $17\mu\text{m}$ (100メッシュ-under)）を予備実験で確認してから行ったので、真の活性（細孔内拡散に基づく触媒有効係数 η は1で、触媒体積基準の1次不可逆反応速度定数 $k_v(\text{s}^{-1})$ ）と考えられる。Table 2-7に実測の真の反応速度定数ならびに1-ブテン異性化反応による初期生成物のシスおよびトランス-2-ブテンの比（c/t比）を示す。

本実験でのc/t比はほぼ1であった。第1章の1.7節に示した反応機構より、本実験で調製したシリカアルミナ触媒はBrønsted酸点が主であると考えられる。このことは、共ゲル化法によるシリカアルミナのLewis酸量はBrønsted酸量に比べて極端に少ないとした斯波らの報告¹³⁾と一致している。また、アミン吸着で測定される固体酸量はBrønsted酸とLewis酸さらに物理吸着が含まれるが、少量のLewis酸があったとしても、本実験のような低温ではLewis酸は気相中の水分子の吸着によりBrønsted酸に変わっていることも考えられる。

以上固体酸性と1-ブテン異性化活性の特性を考慮して、これらの関係を解析した。両特性の相関を検討するにあたり、質量基準、表面基準、体積基準の各値で整理を行った。すべてにほぼ良好な相関が見られ、その中で一番よい相関性を示したのが体積基準であった。また、著者らは多孔質触媒内の反応も考えていくという立場から体積基準を採用した。以下その整理法を示す。

①全く触媒活性を示さなかった試料SA-5に着目し、その全固体酸量 $0.210\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ を全て物理吸着量とした。

②試料*i*（*i*は試料SA-1~7の試料番号1~7を示す）の物理吸着量

Table 2-7 Catalytic activity

Sample	Apparent acid amount ^{a)}	Chemisorptive acid amount	Acid amount effective to the reaction	Intrinsic rate constant ^{b)}	cis/trans ratio	
	Aa (+3.3 \geq H ₀) / mmol g ⁻¹	A _{mc} / mmol g ⁻¹	A _v / mmol cm ⁻³	k _v / s ⁻¹	180°C	210°C
SA-1	0.270	0.055	0.068	10.81	1.45	1.20
SA-2	0.353	0.078	0.081	12.13	1.02	0.80
SA-3	0.165	0.045	0.042	6.19	1.26	0.96
SA-4	0.285	0.106	0.104	23.53	0.68	0.72
SA-5	0.210	0	0	0	-	-
SA-6	0.315	0.093	0.112	23.18	1.40	0.82
SA-7	0.335	0.077	0.094	19.54	1.15	0.84
					Average 1.03	

a) Johnson's method.

b) 1-butene isomerization. k_v is defined as rate constant based on the catalyst volume.

A_{npi} を推定するために、吸着点の表面密度が7つの試料ともほぼ等しいと考え、試料SA-5の表面密度 A_{a5}/S_{n5} と等しいと仮定した次式で求める。

$$A_{npi} = (A_{a5}/S_{n5}) \times S_{ni} = 0.210 \times (S_{ni}/S_{n5})$$

$$\text{ただし、} A_{a5} = A_{np5}$$

従って試料 i の化学吸着固体酸量 A_{nci} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) は、全固体酸量 A_{ai} と物理吸着量 A_{npi} との差

$$A_{nci} = A_{ai} - A_{npi}$$

として推算し、反応に有効な強度を有する酸点の量とした。

③試料 i の有効吸着量 A_{nci} に実測した見かけ密度 ρ_{ai} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) を乗じて多孔質固体の単位体積あたりの有効固体酸量 A_{vci} を求めた。

Table 2-7にこれらの値を示した。

Table 2-7より、物理構造が等しいSA-1と6の有効固体酸量ならびに反応速度定数を比較すると大きく違うことがわかる。混合方向による影響は、物理構造に関しては見られなかったが、表面特性としての固体酸量や触媒活性には影響を与え、制御の難しさがうかがえる。おそらく、ゲル構成粒子個々の表面化学組成の違いであろう。

前述の単位体積あたりの真の反応速度定数 k_{vci} に対して A_{vci} をプロットし、Fig. 2-9に示す。図から明らかなように両者にはよい相関関係が認められた。

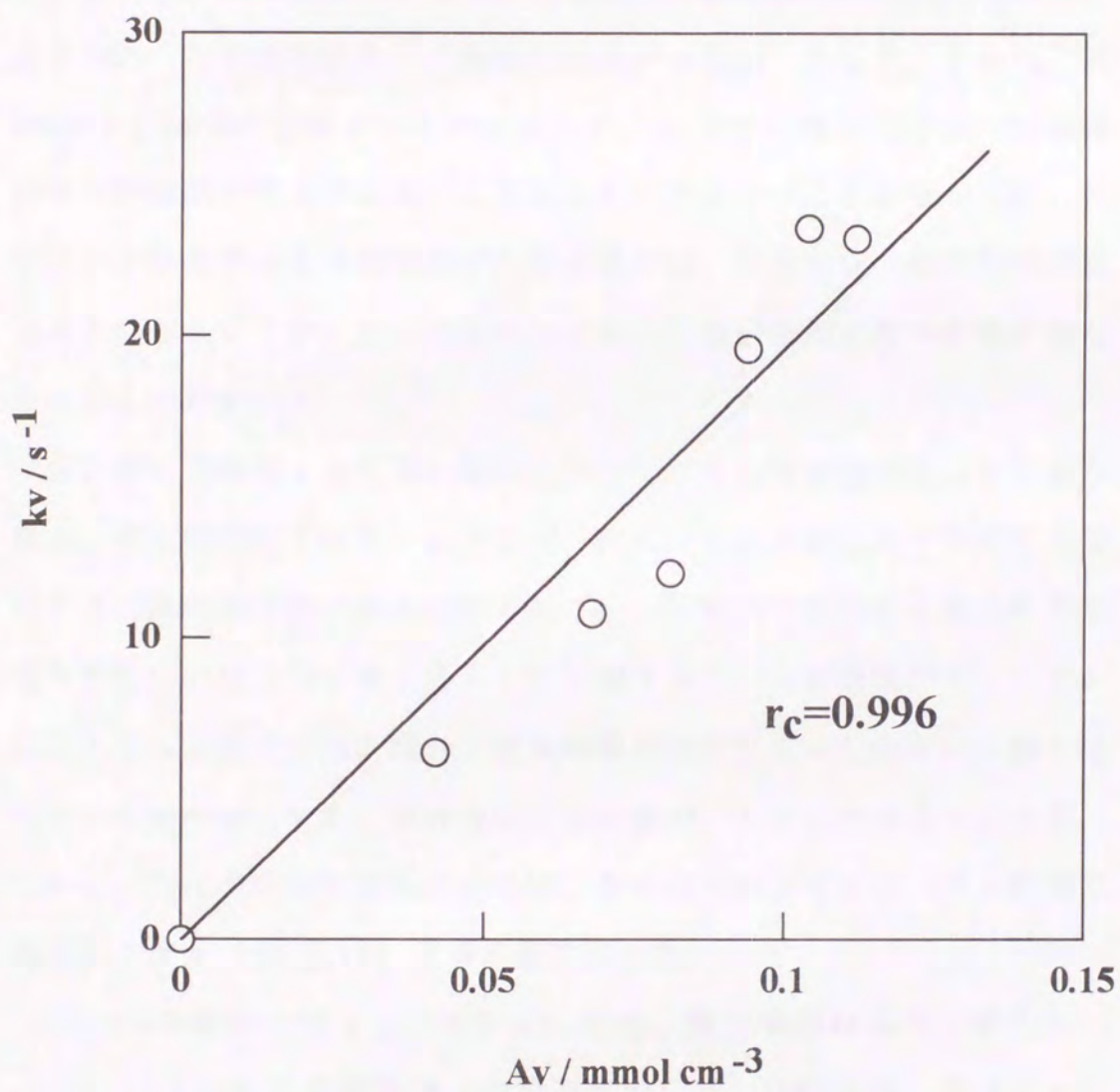


Fig.2-9 Relationship between the intrinsic rate constant and the effective acid amount to the reaction for the catalysts prepared.

2.4 まとめ

共ゲル化法によるシリカアルミナゲルの調製に関して、本章で得られた知見はつぎのとおりである。

(1) ゲル化時間以内に均一過飽和溶液が得られるならば、生成ゲル粒子は粒子径が揃ったものとなり、平均組成や細孔構造はほぼ同一のものとなった。この調製法を、“瞬時混合共ゲル化法”とした。しかし、試料SA-1とSA-6の比較からわかるように、1-ブテン異性化活性や固体酸性などの表面特性までは同一にすることができないことがわかった。古くからシリカアルミナ調製のゲル化反応では、混合方向で触媒特性が異なるといわれてきたが、シリカ成分にアルミナ成分を加えた方が高活性となることがわかった。

(2) ゲル化時間よりも長い時間をかけてゲル化剤溶液の注入を行なう場合、ゲル構成粒子は均一にならず、巨大に析出成長したゲル粒子が生成する。同時に系内の濃度が低下していった時点で生成する微小粒子までを含む広い粒子径分布となる。ケイ酸ナトリウムが硝酸アルミニウムに注入される混合方向の場合、注入時間が長くなるにしたがい、細孔径のモード径が増大する。混合方向が逆の場合、モード径は小さくなる。しかし、何れの場合も細孔径分布は、ゲル化時間よりも短い注入時間で得られるゲル(SA-1, 6)よりも幅広になる。

(3) pHの移動を行なうことによっても、細孔構造は大きく変化し、pHが3.68では比表面積低下(大粒子生成)でかつ細孔径分布はモード径が大きい方にシフトし幅広になる。固体酸量および触媒活性はいずれも最大であった。これに対して、pHが6.72のとき、細孔径分布はモード径が小さくなり、鋭い分布となる。

(4) 溶液濃度が高くなると生成するゲル一次粒子の粒子径が小さくなるため、細孔径のモード径は小径側にシフトし、比表面積は大きくなる。

瞬時混合法でゲル化させると、どの濃度において細孔径分布はもシャープであり、均一過飽和溶液からの固相析出によりゲル粒子径は均一になることがわかった。

(5) 有効固体酸量（体積基準）推定値と1-ブテン異性化反応における反応速度定数（体積基準）の間には良好な相関関係がみられた。

引用文献

- 1) 白崎高保, 藤堂尚之編, “触媒調製”, 講談社サイエンティフィック (1974) p. 16. ; 太秦康光, 西村雅吉, 後藤克己, 触媒学会編, “触媒工学講座 5 触媒調製および試験法”, 地人書館 (1967) p. 1.
- 2) 原穆, 旭硝子研究報告, 15, 45 (1965).
- 3) 触媒学会編, “触媒工学講座 4 触媒基礎測定法”, 地人書館, (1967) p. 50.
- 4) R.W.Cranston, F.A.Inkley, “*Adv. in Catalysis*” *Academic Press*, 9, 143 (1957).
- 5) K.Mukaida, *Powder Technology*, 29, 99 (1981).
- 6) 松崎五三男, 福田安男, 小林竜朗, 久保浩一, 田部浩三, 触媒, 11, 210 (1969); O.Johnson, *J. Phys. Chem.*, 59, 827 (1955).
- 7) R.C.Merrill, R.W.Spencer, *J. Phys. & Colloid Chem.*, 54, 806 (1950).
- 8) J.E.Singley, *J. Am. Water Works Assoc.*, 60 (NO.11) 1280 (1968); 佐藤護郎, 触媒, 14, 134 (1972).
- 9) 後藤克己, “触媒の化学と工学”, 化学同人 (化学増刊12号), 115 (1963); 向井田健一, “触媒工学講座 5 (工学編) 触媒設計”, 講談社 (1985) p. 49; 新山浩雄, “触媒工学講座 5 (工学編) 触媒設計”, 講談社 (1985), p. 131.
- 10) R.K.Iler, “*The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*”, Cornell Univ. Press, New York (1955) p.9.
- 11) R.K.Iler, “*The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*”, Cornell Univ. Press, New York (1955) p.4.
- 12) 向井田健一, 平野博人, 勝又弘治, 粉碎, 39, 4 (1995)
- 13) 斯波忠夫, 佐藤正雄, 服部英, 吉田和昭, 触媒, 6, 80 (1964)

第3章 組成の違いが構造，酸特性および触媒活性に及ぼす影響

3.1 はじめに

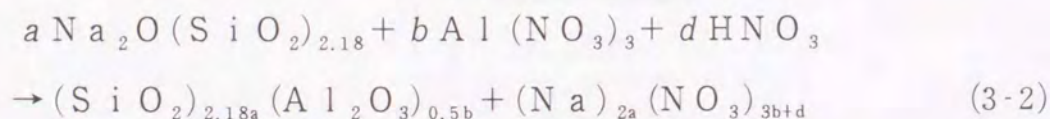
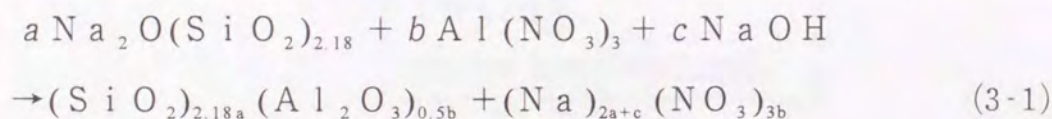
瞬時混合共ゲル化法を用いるならば，ゲル一次粒子径の均一化が達成される¹⁾ことを前章で述べた．本章では，原料溶液の混合体積比を変えることにより組成の異なる9種類のシリカアルミナゲル（アルミナ含有率で8, 10, 13, 25, 30, 40, 50, 60, 80mass%）を瞬時混合共ゲル化法により調製する．組成の違いが，生成ゲル粒子の一次粒子径，比表面積，密度，固体酸量および触媒活性に及ぼす影響について考察し，組成と諸物性との関連について検討する．さらに，原料溶液組成と生成ゲル粒子組成との関係についても検討し，共ゲル化法で難点とされている取得ゲルの組成の制御についても検討する．

さらに，二成分系の複合酸化物固体酸触媒の酸点の発現機構に関して，第1章の1.6節で述べたように，Thomas²⁾や田部ら³⁾は，イオン結合性結晶として M_1-O-M_2 結合（ M_1 は主成分の金属イオン， M_2 は第二成分の金属イオン）が形成されると，そこに電荷の不均衡を生ずるため酸点が発現するとしている．この考えを基に，最も効率よく酸点発現が起こる表面配列モデルを提案し，最大酸点数を与える組成，酸点発現機構について検討する．

3.2 実験方法

3.2.1 試料調製

触媒試料調製法のフローチャートをFig.3-1に示す。ゲルはすべて瞬時混合共ゲル化法により調製した。ケイ酸ナトリウム水溶液（または水酸化ナトリウム水溶液との混合溶液）をミキサーのポットに入れ、高速（150rpm）でかきまぜつつ硝酸アルミニウム水溶液（または硝酸水溶液との混合溶液）を瞬時（1sec）に注入する。混合方向の影響については、ケイ酸ナトリウム水溶液中に硝酸アルミニウム水溶液を加えた方がその反対の加え方よりも高活性な試料が得られることは前章で述べた。用いた試薬は、ケイ酸ナトリウムとして和光1級SiO₂/Na₂Oモル比2.18、硝酸アルミニウムとして和光1級9水塩を用いた。共存させた水酸化ナトリウム、硝酸も和光1級である。各水溶液の量は次に示す量論式より求める。



量論比でアルミナ含有率が20.6mass%以上のときは(3-1)式、20.6mass%以下のときは(3-2)式を用いた。

アルミナ組成量論値を8, 10, 13, 25, 30, 40, 50, 60, 80mass%となるように溶液量を調製した。溶液濃度は、前章の2.3.1節(3)で述べたように0.6mol/Lとした。Table 3-1の第一欄に、試料名を、SA（アルミナ量論組成）の形式で示し、第二欄から第四欄に各溶液体積を示す。

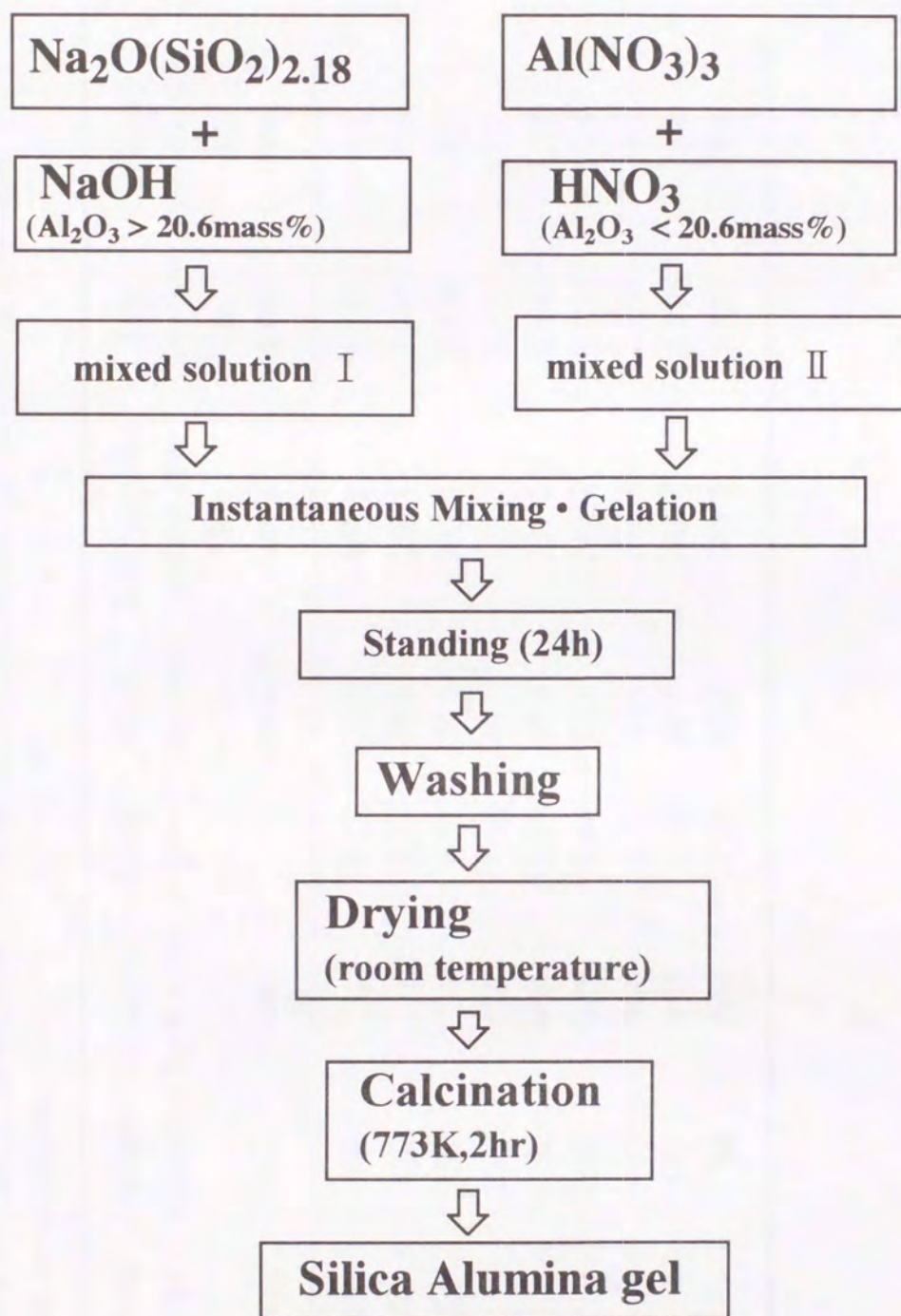


Fig.3-1 Flow diagram of the instantaneous mixing cogelation.

Table 3-1 Preparation condition, composition and structural characteristics for the silica alumina gels with different compositions

Sample	Aluminium nitrate / mL	Nitric acid / mL	Sodium silicate / mL	Sodium hydroxide / mL	Final pH	Al ₂ O ₃ content fa / mass%	BET specific surface area Sm / m ² g ⁻¹	True density ρ_t / g cm ⁻³	Primary particle size dp / nm
SA 08	67	400	300	-	3.29	16.0	403.2	2.389	6.2
SA 10	94	379	330	-	3.51	19.8	336.5	2.368	7.5
SA 13	135	300	350	-	3.54	24.0	295.8	2.406	8.4
SA 25	184	-	215	125	3.63	47.1	219.7	2.370	11.5
SA 30	385	-	350	454	3.89	45.4	221.8	2.447	11.1
SA 40	343	-	200	625	4.44	62.5	214.2	2.453	11.4
SA 50	256	-	100	568	5.31	70.0	236.5	2.708	9.4
SA 60	385	-	100	956	6.10	82.0	284.8	2.579	8.2
SA 80	342	-	34	960	7.92	93.0	367.3	2.828	5.8

3.2.2 組成，構造特性，固体酸性および触媒活性

アルミナの実測組成は，蛍光X線分析（理学電気ガイガーフレックス I K F を用い，セルローズ粉末充填層上層に試料粉末を少量広げて成型し真空中で測定）により，シリコン，アルミニウムにつき相対濃度と相対強度の検量線をあらかじめ作成しておき定量した．検量線は第2章の Fig.2-2 に示したものをを用いた．

構造特性としての比表面積 S_m は，窒素吸着（液体窒素温度）により BET 表面積解析法⁴⁾ で求めた．真密度 ρ_t は，ピクノメータによる水置換法で測定した．一次粒子径 d_p は， $d_p = 6 / (S_m \cdot \rho_t)$ より球相当直径として求めた．

固体酸量は，通常のアミン滴定法⁵⁾ を用い，酸強度 $H_0 \leq +3.3$ の酸量の測定を行なった．

反応活性の測定は，1-ブテンの異性化反応を用いて行なった．反応に関しては，固定床流通反応器により一次反応としての反応速度定数を測定した．試料を 100メッシュ以下とし，細孔内拡散の影響のない条件で反応温度 463K での反応速度定数を真の触媒反応活性として用いた．分析は，ガスクロマトグラフィー（FID， H_2 キャリヤー，30℃，ガラスカラム VZ-7，4m）によって行なった．

3.3 実験結果および考察

3.3.1 組成

共ゲル化反応において、原料溶液から生成するシリカアルミナは、液組成のまま生成ゲル固体粒子になるとは限らない。本研究では、調製して得た試料の蛍光X線分析によるアルミナの含有率は、Table 3-1に示すように、量論比よりも常に高い値を示した。

ここで、原料溶液から量論比で得られるアルミナの組成を液相組成、生成ゲル固体粒子の実測のアルミナの組成を固相組成としてFig.3-2にプロットした。Fig.3-2からわかるように、気液平衡にみられるRaoultの法則に類似した関係を示し、ここでは固液平衡とみなすことができる。

平田⁶⁾は、任意のABC三成分系の気液平衡について、任意に選んだ第三成分Cの濃度が十分大きくなる（C成分が80mol%以上）と、A成分やB成分の周囲には大体C成分だけしかないわけであるから、二成分系AとCおよび二成分系BとCの関係が三成分系ABCでのAとBとの関係とみなし得るようになり、C成分を抜きにした気液平衡関係はあたかも理想溶液における関係になるとしている。この考えを固液平衡に拡張し、ここでアルミナ(A)－シリカ(B)－水(C)の三成分系にあてはめてみる。触媒調製に用いた溶液濃度は0.6mol/Lなので、液相において第三成分である水の濃度が十分大きい場合という条件を満足する。すなわち、固液平衡では析出度の大きい方の成分に富んだゲル粒子が得られるものと考えられる。本実験の均一過飽和溶液からの一斉ゲル化では、アルミナの析出度が大きいために全体としてアルミナに富んだゲル粒子になったと結果的に考えられる。

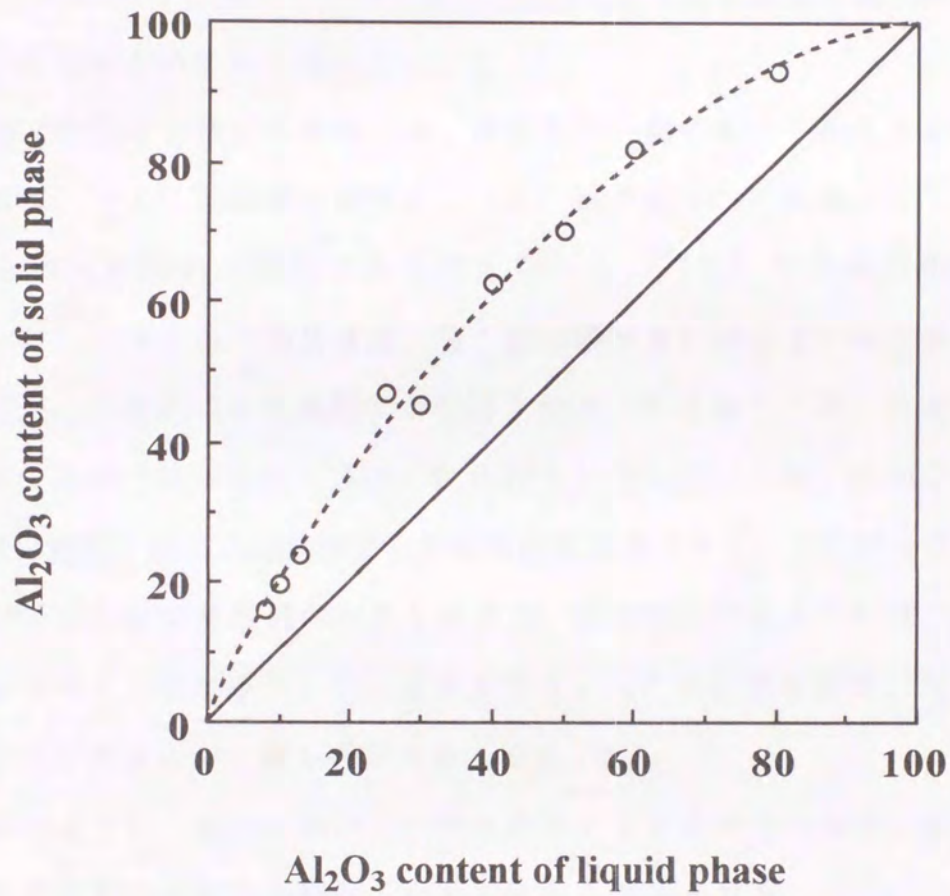


Fig.3-2 Al₂O₃ content liquid phase before gelation and deposited solid phase for the SiO₂-Al₂O₃ Water ternary system.

3.3.2 構造特性

得られた複合ゲル試料の構造特性として、比表面積、真密度ならびに一次粒子径を Table 3-1 に示す。

Fig.3-3 に、実測のアルミナ含有率と比表面積、一次粒子径の関係を示す。Fig.3-3 より、アルミナ含有率が 50mass% 付近で比表面積は極小値、一次粒子径は極大値をもつ傾向を示した。

溶液内での粒子の回分生成過程は、過飽和均一溶液をつくることが可能であれば、(1) 沈殿核の発生と、(2) 核の粒子への成長、の二つの過程を順次直列的に進行すると考えられる。(1) では過飽和度 ($(Q - S) / S$; Q : 調合濃度, S : 飽和溶解度) が大きいほど多数の核が発生し、それにより過飽和が解消される。引き続き (2) の過程において、系内の核は等しく成長し固体粒子となっていくが、系内の成長化学種 (溶質) がこれに消費されて成長過程は終了する。したがって、発生核が多ければ成長粒径は小さく止まる。過飽和度が小さければ、核発生数は少なく、核が成長して粒成長を終了するために拡散距離が長いため長時間を要するが、粒子径は大きくなる。

本報告のように、組成の異なる試料を調製する 2 成分系の場合、組成の違いにより異なる飽和溶解度 S が存在すると考えられる。しかし、その S の値を別な方法で求めておくことができないので、結果から逆に推論を行う。すなわち、アルミナ含有率 50mass% 付近で比表面積が極小値を示したのは、調合濃度 Q が一定で、最も飽和溶解度 S が大きかった (過飽和度が小さかった) ためであると考えられる。

シリカ粒子とアルミナ粒子が物理的に混合したものであるならば比表面積は組成に対して直線的变化を示すはずである。森本ら⁷⁾や白崎⁸⁾は、ゲル混練法によって得られたシリカアルミナの比表面積について、直線関係が得られていることを示している。したがって、Fig.3-3 は、瞬

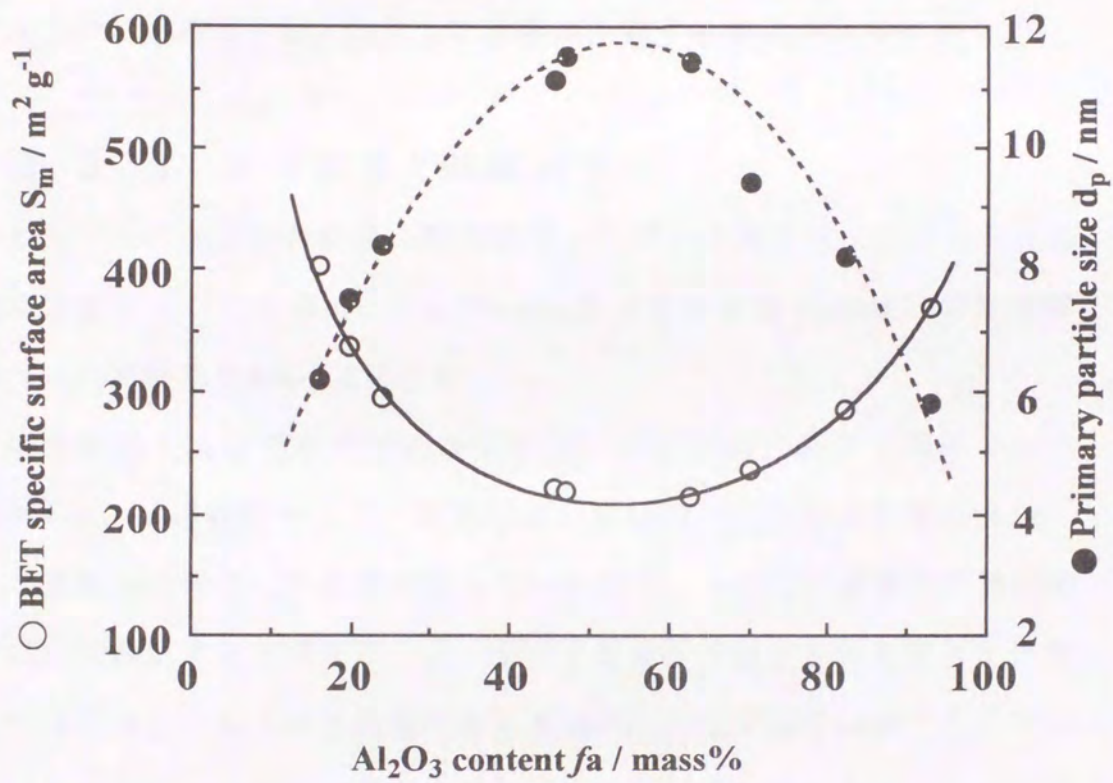


Fig.3-3 BET specific surface area and primary particle size of SiO₂-Al₂O₃ of different composition.

時混合共ゲル化法により，化学的に混合し複合化されたシリカアルミナゲル粒子が得られることを示唆しているものと考えられる。

真密度は，Fig.3-4に示すように実測のアルミナ含有率に対して正の相関を示し，シリカとアルミナに対する文献値⁹⁾につながる傾向を示した。ピクノメータによる測定法の性質を反映し，ばらつきはみられるが，アルミナ含有率が50mass%以上で急激に上昇する傾向がみられた。

3.3.3 固体酸量と触媒活性

取得ゲルの測定固体酸量，酸点密度，1-ブテン異性化反応による反応速度定数ならびに生成cis-およびtrans-2-ブテンの比(c/t比)の転化率0への外挿値をTable 3-2に示す。

固体酸量と反応速度定数の測定に用いた試料は，粉末（標準フルイ100メッシュ通過粒分）で，反応においては細孔内拡散の影響のないことを実験的に確認した条件で行っているため，一次粒子表面の性質が両者に直接対応すると考えてよい。蛍光X線分析で測定されたアルミナ含有率は表面とバルクの平均値であり表面のみの値ではないが，このアルミナ含有率を一次粒子表面の性質として用い，固体酸量ならびに反応速度定数との関係をつぎに検討する。

Fig.3-5に実測のアルミナ含有率と固体酸量，反応速度定数の関係を示す。Fig.3-5より，アルミナ含有率が20および60～70mass%付近では相関する二つの極大値を示した。シリカアルミナは，複合化することによりシリカまたはアルミナ単体ではみられない高活性を示すことが知られているが，本調製法で得られた試料は，シリカ主成分側とアルミナ主成分側の両方に複合化による高活性な酸点がみられた。また，c/t比は，すべての組成の試料に対してほぼ1に近似されることから，触媒試料の活性点はいずれもBrønsted酸点として機能していると考えられる。

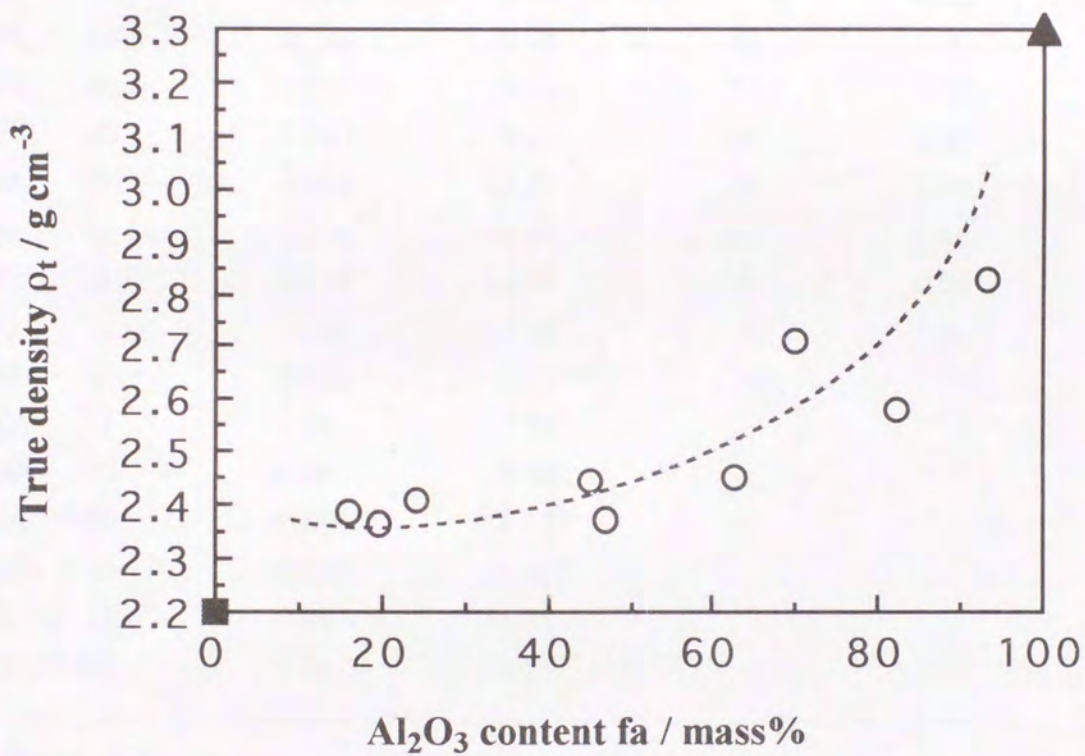


Fig.3-4 True density of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ of different composition
 ■; silica gel, ▲; alumina gel.

Table 3-2 Solid acid and catalytic performance

Sample	Alumina content	Acid amount	Acid density	Rate constant	cis/trans ratio
	fa / mass%	Am (+3.3 \geq H ₀) / mmol g ⁻¹	As·10 ⁴ / mmol m ⁻²	km / cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹	
SA 08	16.0	0.242	6.00	7	1.15
SA 10	19.8	0.333	9.90	59	1.00
SA 13	24.0	0.239	8.08	25	1.10
SA 25	47.1	0.203	9.24	16	1.20
SA 30	45.4	0.255	11.50	25	1.09
SA 40	62.5	0.275	12.84	43	0.95
SA 50	70.0	0.352	14.88	30	0.85
SA 60	82.0	0.202	7.09	3	1.20
SA 80	93.0	0.023	0.63	0.5	1.20
AC-LA	11	0.43	7.89 ^{a)}		
AC-HA	23	0.36	5.90 ^{a)}		
SK-LA	10	0.438	8.51 ^{b)}		
SK-HA	25	0.419	6.86 ^{b)}		
SACG 89	11	0.41	11.7 ^{c)}		
SACG 80	20	0.24	12.5 ^{c)}		

a) H.A. Benesi, J. Phys. Chem., 61, 970 (1957).

b) H. Matumoto, Syokubai, 11, 220 (1969).

c) T. Shiba, M. Sato, H. Hattori, K. Yoshida, Shokubai, 6, 80 (1964).

AC-LA: American Cyanamid-Low Alumina (Al₂O₃ 11% by deposition method);-

HA: High Alumina (Al₂O₃ 23% by deposition method).

SK-LA: Syokubai Kasei-Low Alumina (Al₂O₃ 10% by deposition method); -HA: High Alumina (Al₂O₃ 25% by deposition method).

SACG 89: Silica alumina co-gelled with 89% silica, reported by Shiba et al^{c)}

SACG 80: The same as above, with 89% silica. ^{c)}

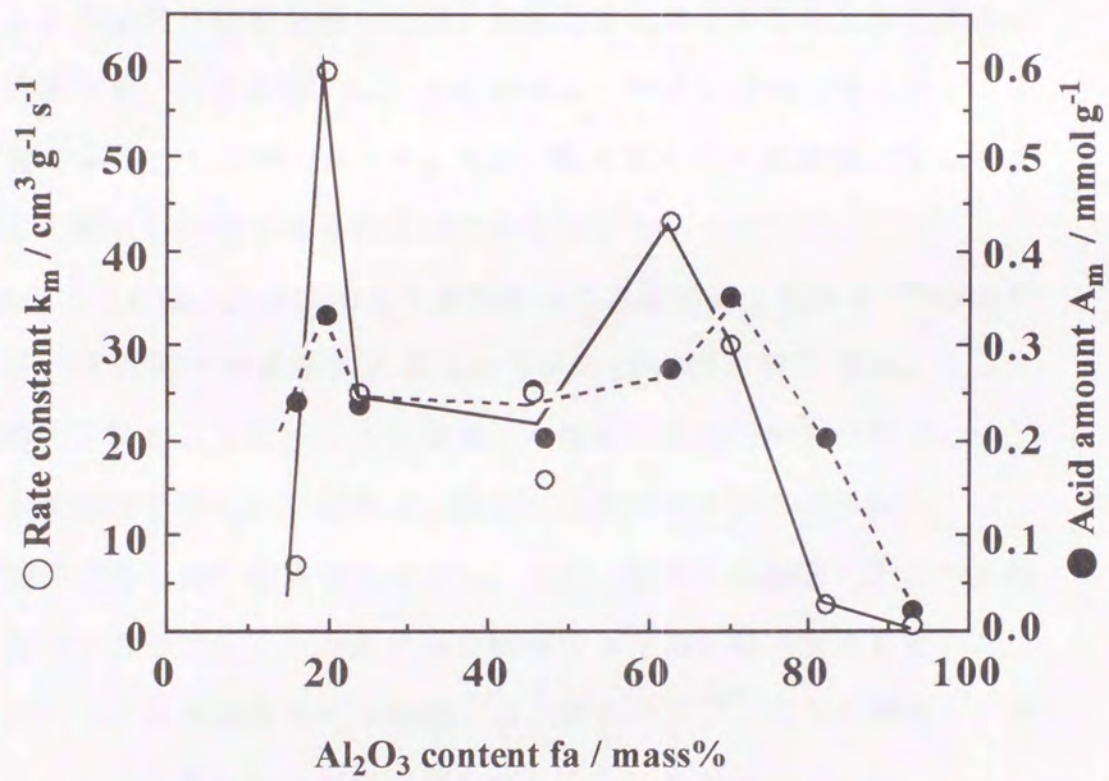


Fig.3-5 Acid amount and rate constant of SiO₂-Al₂O₃ of different composition.

Fig.3-5に示した固体酸量，反応速度定数は，質量基準によるものであるが，比表面積基準を用いても同様な傾向を示す．このことは，比表面積の増加にも増して酸量，活性が増大することを示している．Table 3-2に酸点密度を示したが，固体酸量と同様にアルミナ含有率20と70mass%で極大値を示した．反応が起こるのは触媒粒子の表面であるので，より高活性な触媒を得るには，表面積を大きくすることが条件の一つではあるが，粒子表面上にいかにか効率よく酸点を発現させるかが，より重要である．したがって，Fig.3-5の極大値を示す組成は，もっとも効率よく酸点を発現させる組成比であることを示している．

Table 3-2には，沈着法により調製された市販触媒と斯波ら¹⁰⁾が共ゲル化法（沈殿剤の全量を加え終えた時点のpHが固相析出開始となるように組成を決める方法）により調製した触媒の酸点密度も合わせて示した．本調製法で得られた試料は，極端に活性が小さいものを除いては，市販触媒よりも高い酸点密度を示し，また，斯波らの調製した共ゲル触媒と比較するとアルミナ主成分側の試料でより高い酸点密度を示した．したがって，瞬時混合共ゲル化法では，従来の共ゲル化法と同様に，沈着法に比べて均質な触媒試料が得られることを示唆している．

つぎに，固体酸量と反応速度定数との関係をFig.3-6に示す．Fig.3-6より，固体酸量が $0.20\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上で，固体酸量と反応活性との間により相関関係が認められた．Fig.3-6において相関関係を示す直線が原点を通らないのは，ここで測定した固体酸量は，酸強度 $H_0\leq+3.3$ の酸量であり，反応に寄与しない酸強度の酸量や物理吸着量をも含んでいるためであろう．

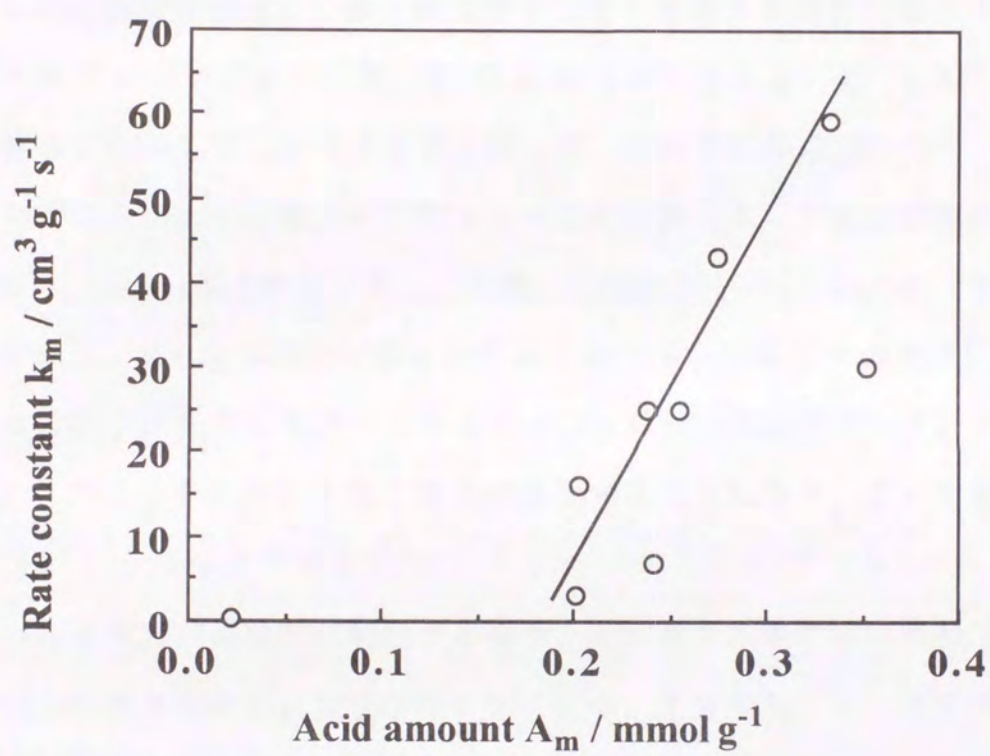


Fig.3-6 Relationship between the rate constant and the acid amount of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ of different compositions.

3.3.4 酸点発現機構

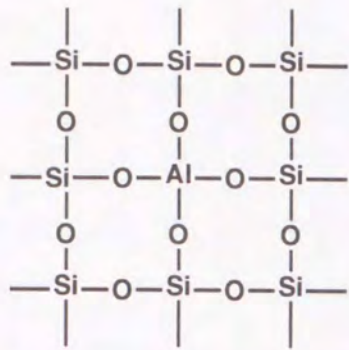
複合酸化物の酸点発現機構は、Thomas²⁾や田部ら³⁾により結晶構造論的に主成分側の酸化物中の金属イオンが第二成分の金属イオンと置換されることにより M_1-O-M_2 結合 (M_1 は主成分の金属イオン, M_2 は第二成分の金属イオン) が形成されると, そこに電荷の不均衡が生じるため酸点が発現するとしている. この考えを基に, 最も効率よく酸点発現が起こる表面構造を提案し, 最大酸点数を与える組成の推算を行なった.

シリカアルミナにおいては, $Si-O-Al$ 結合ができると, Si^{4+} と Al^{3+} の陽電荷差に起因して, シリカ主成分側 (S) では負電荷過剰となり, プロトンがつきBrønsted酸点が, アルミナ主成分側 (A) では正電荷が過剰となり, Lewis酸点が生ずる. この酸点発現構造をFig.3-7(a)に示す.

つぎに, このFig.3-7(a)に示した二次元配列を, アルミナの格子[A], シリカの格子[S]を用いて表わしたものがFig.3-7(b)の酸点エレメントである. このときそれぞれ1個の酸点が発現することになり, これを基本配列 (S_1), (A_1) で表わした.

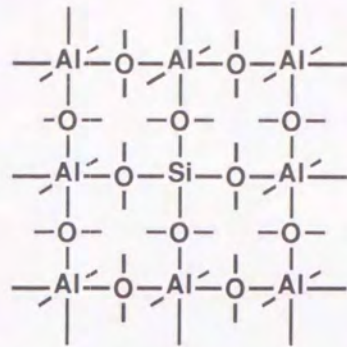
この基本配列が連続的に配列する場合, その最も効率のよい良好な表面配列を図示するとFig.3-7(c)のようになる. すなわち, シリカ主成分側では, [S]で囲まれた中に[A]が入ることによりケイ素とアルミニウムの電荷の差による酸点の発現が無駄なくおこり, 酸点の数が最大になる. アルミナ主成分側では, [A]で囲まれた中に[S]が入り, 同様に最大酸点数を与える. [A]が連続したり, [S]が連続する場合は酸点発現に寄与しないと考えられる. このとき, 表面拡張配列を (S_n), (A_n) とする.

Fig.3-7(c)の配列は, (2×2) 構造の繰り返し配列とみることができ. したがって, この表面拡張配列での[A]の出現個数割合は, シリカ主成分側 (S_n) では1/4, アルミナ主成分側 (A_n) では3/4となる. これを, アルミナ, シリカの分子量を102, 60として質量基準に換算した.



charge difference: $(3/4 - 2/2) \cdot 4 = -1$

(S) : SiO_2 is major



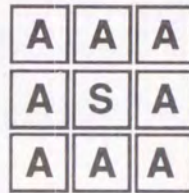
charge difference: $(4/4 - 2/4) \cdot 4 = +2$

(A) : Al_2O_3 is major

(a) Basic structures after Tanabe

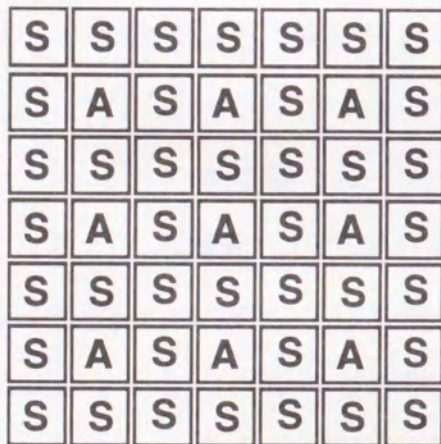


(S₁)



(A₁)

(b) Acid element model



(S_n)



(A_n)

(c) Optimal arrangement using the elements

Fig.3-7 Model surface arrangement for acid generation on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$$f_a(S_n) = \frac{Al_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

$$= \frac{(102 \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{2})}{(60 \times \frac{1}{4}) + (102 \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{2})} = 0.22$$

$$f_a(A_n) = \frac{(102 \times \frac{3}{4} \times \frac{1}{2})}{(60 \times \frac{1}{4}) + (102 \times \frac{3}{4} \times \frac{1}{2})} = 0.72$$

計算結果より，最大酸点数を与える組成は，シリカ主成分側で22mass%，アルミナ主成分側で72mass%となる．この推算結果とFig.3-5の固体酸量の測定結果とはよく一致している．このことは，瞬時混合共ゲル化法により，シリカとアルミナの原子レベルでの化学的混合が起こり均質なゲルが得られることを示唆している．

この研究で用いたシリカアルミナは，多くのシリカアルミナと同様にアモルファスであるから，Fig.3-7(c)で示したような正規の結晶構造をもつものではなく，統計的にこのような配列の出現確率が生まれるということである．

アルミナ主成分側では，前に述べたように，Lewis酸点が生ずることになるが，本研究の反応実験条件（463K）では，水分子の酸点への吸着によりBrønsted酸点として働くため，結果として1-ブテン異性化反応のc/t比が1となったものと解釈される．

シリカアルミナの組成と触媒活性との関連について，Léonardら¹¹⁾は，共沈法で調製した触媒について，クメン分解活性はアルミナ含有率が20および60mass%付近にふたつの活性極大があり，第一の極大は，同形置換構造によるBrønsted酸点，第二の極大は，ムライト型構造によるLewis酸点と報告しているが，活性極大は明瞭でない．また，斯波ら¹⁰⁾は，混練法により調製した触媒について，Brønsted酸量はアルミナ含有

率が30mass%付近で極大値をもつとしている。

シリカ主成分側の酸点発現構造は、本研究、Léonardら¹¹⁾、および斯波ら¹⁰⁾の研究に共通しており、また、他の文献^{12) 13) 14)}からも、同形置換構造によるBrønsted酸点の発現であるといえる。アルミナ主成分側の酸点発現構造については、本研究で用いた瞬時混合共ゲル化法では全体として均質にSi-O-Al結合ができるため、田部らの二元酸化物のモデル構造より推定したような表面配列モデルにより酸点が発現したものと思われる。

瞬時混合共ゲル化法では、混練法や沈着法よりも化学的混合度のよい均質なゲルが得られるため、表面配列モデルにより推算した最大酸点数を与える組成と実測の活性ならびに酸量の極大組成がよりよい一致をみせたと考えられる。

3.4 まとめ

高速かくはん下での瞬時混合共ゲル化法により得られた組成の異なるシリカアルミナゲルに関して、本章で得られた知見は次のとおりである。

(1) 均一過飽和水溶液からのシリカアルミナゲルの析出では、量論組成よりアルミナ含有率の高いゲル粒子が得られた。その様子は、気液平衡のRaoultの法則に類似した固液平衡曲線で表わされた。

(2) 複合化により比表面積は減少していくことがわかった。すなわち、ゲル一次粒子は複合化により大粒子化していき、アルミナ含有率50mass%付近で最大に達することがわかった。

(3) 1-ブテン異性化反応の速度定数を測定すると、アルミナ組成20ならびに60mass%で極大値を示す。これは、 $H_0 \leq +3.3$ の固体酸量の極大値組成20ならびに70mass%とよく一致し、速度定数と固体酸量の間にはよい相関関係がみられた。

(4) 田部の固体酸発現に関する仮説に基づく、二成分混合表面配列モデルにより上記(3)の固体酸量および触媒活性の極大を示す組成を推定できた。また、その表面配列モデルによる固体酸種は、組成22mass%のときBrønsted酸点、組成72mass%のときLewis酸点であると推定されたが、463Kにおける生成2-ブテンのc/t比は、全ての組成で1、すなわちBrønsted酸点上で反応が起こっているという結果を与えた。反応温度が低いため H_2O 分子の配位によるLewis酸からBrønsted酸への転換があったと考えた。

引用文献

- 1) 平野博人, 平沼充安, 向井田健一, 日化, 1989, 961
- 2) C.L.Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949)
- 3) K.Tanabe, T.Sumiyoshi, K.Shibata, T.Kiyoura, J.Kitagaw, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1064 (1974)
- 4) 触媒学会編, “触媒工学講座 4, 触媒基礎測定法”, 地人書館 (1967) p. 50
- 5) 松崎五三男, 福田安男, 小林竜朗, 久保浩一, 田部浩三, 触媒, **11**, 210 (1969); O.Johnson, *J.phys. Chem.*, **59**, 827 (1955)
- 6) 平田光穂, 化学工学, **25**, 665 (1961)
- 7) Tetsuo Morimoto, Mahiko Nagao, and Junichiro Imai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1282 (1971)
- 8) 白崎高保, 触媒, **11**, 83 (1969)
- 9) 日本化学会編, “化学便覧 (応用編)” 改訂 3 版, 丸善 (1980) p. 124
- 10) 斯波忠夫, 佐藤正雄, 服部英, 吉田和昭, 触媒, **6**, 80 (1964)
- 11) A.Lèonard, P.Ratnasamy, F.D.Dealerck, J.J.Fripiat, *Discuss. Faraday Soc.*, **52**, 98 (1972)
- 12) A.Lèonard, Sho Suzuki, J.J.Fripiat, and C.De Kimpe, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2608 (1964)
- 13) J.J.Fripiat, A.Lèonard, and J.B.Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3274 (1965)
- 14) Tetsuo Morimoto, Junichiro Imai, and Mahiko Nagao, *J. Phys. Chem.*, **78**, 704 (1974)

第4章 生成ゲルの平均組成と 一次粒子の表面・バルク組成

4.1 はじめに

第3章では、瞬時混合共ゲル化法による均一過飽和溶液からの一斉ゲル化では、アルミナの析出度が大きくシリカの溶出率が高いため、調製されたものの組成のシリカアルミナでもアルミナに富んだゲル粒子となり、原料溶液から量論比で得られる液相組成と生成ゲル固体粒子の固相組成の間に固液平衡関係の成立があり得る¹⁾と結論した。

本章では、前章の固液平衡関係を確認するために、シリカアルミナゲル一次粒子形成におけるゲル化反応時の固相析出とその後の洗浄でのシリカおよびアルミナの溶出の挙動について検討を行う。そのために、前章と同様にシリカアルミナゲルをケイ酸ナトリウムと硝酸アルミニウムの水溶液から瞬時混合共ゲル化法により調製し、ゲル化反応後の固相と液相の成分を化学分析により求める。さらに、調製過程で行われる不要成分のナトリウム除去を主目的とした洗浄工程で、湿潤ゲルのイオン交換水への高速かきまぜによる分散と吸引ろ過とによる固液分離の洗浄操作を繰り返し行い、この操作により得られるろ液とゲル固体粒子の成分を化学分析により求める。このような手段で、シリカアルミナゲルの固相析出とその後の洗浄工程におけるシリカおよびアルミナの溶出の挙動を詳細に捉えることができる。また、ろ液およびゲル固体粒子中のナトリウム分量を求めることにより、洗浄による不要成分除去効果を定量的に考察する。

4.2 実験方法

4.2.1 試料調製

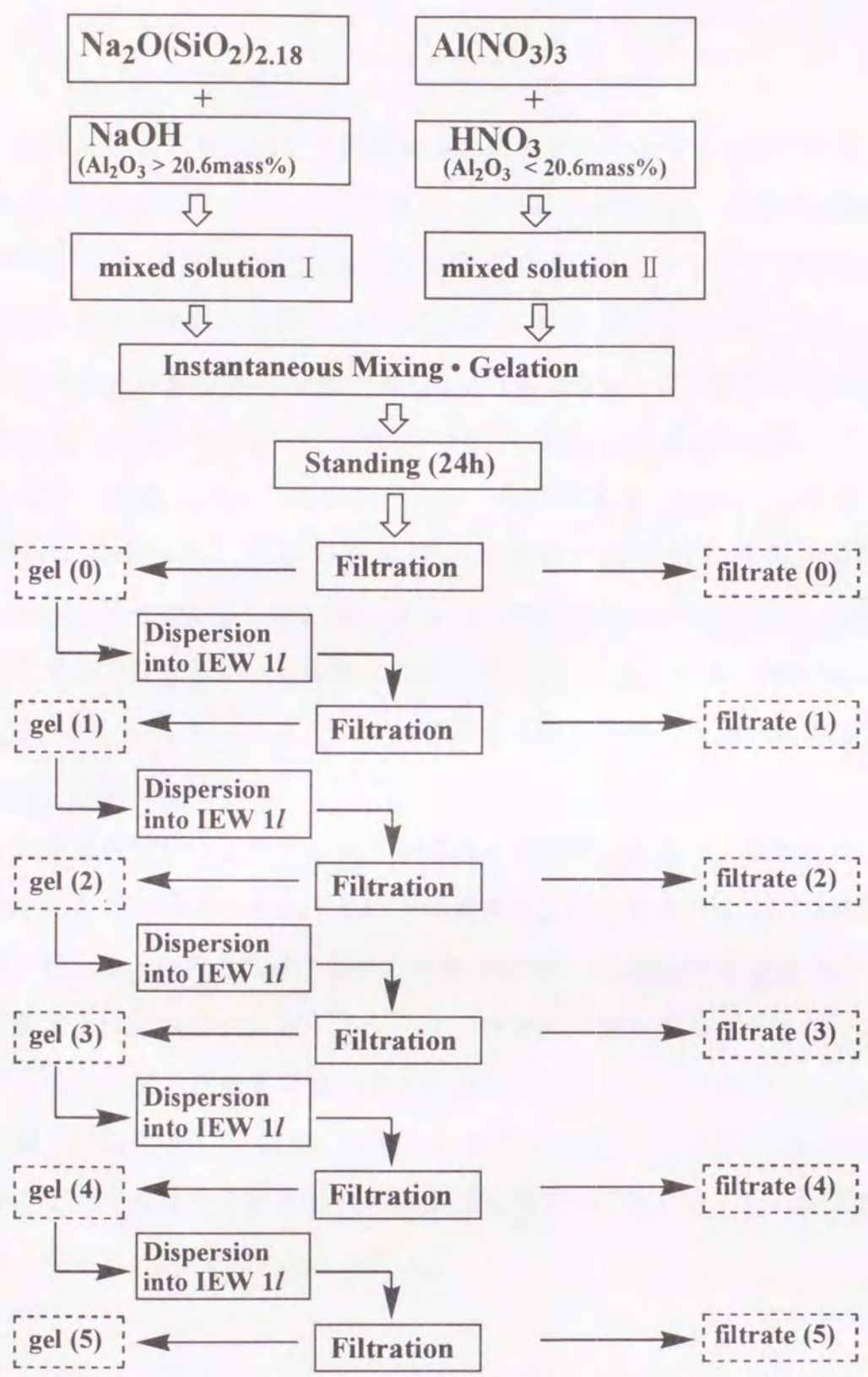
シリカアルミナゲルは、第3章で示した調製法により、目標アルミナ含有量（量論値）が0, 10, 20.6, 30, 50, 80, 100mass%となるよう調製した。Table 4-1に各組成のゲルを調製するのに必要な水溶液量を示す。Table 4-1の試料名は、「SA（目標アルミナ含有量）」の形式で示した。溶液濃度は0.6mol/L一定であるが、100mass%の試料調製に使用する水酸化ナトリウム水溶液のみ取量を上げるため1.8mol/Lとした。

試料調製過程での洗浄工程のフローチャートをFig.4-1に示す。まず、Table 4-1に示した各水溶液量を調製し瞬時混合共ゲル化させ、その後、静置（粗製ゲルのままポリ容器にて24時間熟成）、吸引ろ過し得られたゲルとろ液がゲル(0)、ろ液(0)である。次に、各水溶液量の調製から始まり、瞬時混合共ゲル化、静置、吸引ろ過を行って得られたゲル(0)をイオン交換水1L中へ分散し、吸引ろ過して得たゲルおよびろ液試料がゲル(1)、ろ液(1)である。以下、すべて水溶液量の調製から始まり、瞬時混合共ゲル化、静置、吸引ろ過を行い、湿潤ゲルのイオン交換水（1L）への高速かきまぜによる分散とその後の吸引ろ過からなる洗浄操作において、その洗浄回数のみが異なるゲルおよびろ液試料がゲル(2)、ろ液(2)からゲル(5)、ろ液(5)である。したがって、一つの組成について洗浄を行わない試料も含め洗浄操作回数が異なる6種類のゲルとろ液が得られる。湿潤ゲルのイオン交換水1Lへの分散は、瞬時混合共ゲル化に用いた2Lガラス容器のミキサーを使い、室温で1分間の高速かきまぜ（150rps）を行った。吸引ろ過により得られるろ滓のゲルは、乾燥（30℃、24時間）、焼成（500℃、2時間）を行い生成ゲル固体粒子試料とした。

Table 4-1 Preparation conditions for the silica alumina gels with different compositions ,
and stoichiometrical values

Sample	Volumes of 0.6M aqueous solution of				Stoichiometrical contents of		
	Aluminium nitrate / mL	Nitric acid / mL	Sodium silicate / mL	Sodium hydroxide / mL	Na _(s) content / mg	Al _(s) content / mg	Si _(s) content / mg
SA 0	-	650	350	-	8945	0	11870
SA 10	113	455	432	-	10981	1836	14572
SA 20.6	380	-	620	-	15829	6218	21004
SA 30	317	-	314	369	13226	5176	10637
SA 50	273	-	117	610	11467	4452	3934
SA 80	260	-	27	713	10763	4216	912
SA 100	505	-	-	495 ^{a)}	21046	8246	0

a) of 1.8M aqueous solution.



IEW: ion exchanged water

Fig.4-1 Flow diagram of the gel preparation process including washing processes required to obtain the specimens gels and filtrates for the chemical analysis.

4.2.2 組成分析

化学分析による生成ゲル固体粒子の組成分析は次のように行った。生成ゲル固体粒子よりシリカ成分をフッ化水素で揮散させ、塩酸で溶解後、アルミニウムはICP発光分光分析装置（島津シーケンシャル形高周波プラズマ発光分光分析装置 ICPS-1000V，波長 Al 396.3nm）により、ナトリウムは原子吸光分析装置（日立180-50形 原子吸光/炎光分光光度計，空気-アセチレン，波長 Na 589.0nm）により定量した。ケイ素は、重量法により求めた。また、灼熱減量を、800℃，1時間の処理条件で求めた。ろ液の分析は、ろ液中の懸濁物質を遠心分離器（3000rpm×10min）で分離した後の上澄み液について、アルミニウムとケイ素はICP発光分光装置（上記と同じく，波長 Al 396.3nm，Si 251.7nm）により、ナトリウムは原子吸光分析装置（上記と同じ方法）により定量した。

蛍光X線分析による生成ゲル固体粒子の組成分析では、瞬時混合法でシリカとアルミナをそれぞれ別々に調製し、それらのキセロゲル粉末を精秤配合後、めのう乳鉢で摩砕して偏りをなくし、混合物試料をセルロース粉末上に分散させアルミニウムリング中に圧縮成型し、マイラー膜で覆って、蛍光X線分析装置（理学電機ガイガーフレックスIKF304M，Cr管球，40kV 20mA，EDDT）にて、真空中でSiK α とAlK α の強度を測定して相対濃度と相対強度の検量線をあらかじめ作成した。検量線は第2章のFig.2-2を用いた。

4.3 結果および考察

4.3.1 洗浄によるナトリウムの除去ならびにシリカとアルミナの溶出

(1) ろ液のpHおよびNa, Al, Si濃度変化

Table 4-1には、各シリカアルミナ試料を調製するのに必要な試薬水溶液の濃度と体積を示し、共ゲル化反応により得られるヒドロゲル中に含まれるであろう元素の量論値を元素別（量論値であるので(s)を付しNa(s), Al(s), Si(s)と記す）に示した。Table 4-2には、共ゲル化反応直後の最終pH, 24時間静置後吸引ろ過により生じたろ液（ろ液(0)）ならびに洗浄操作回数の異なるろ液（ろ液(1)からろ液(5)）のpHとろ液体積(Vf), ろ液のNa, AlおよびSiの溶液濃度(Na(f), Al(f), Si(f))を示す。

ろ液中のNa濃度は、どの組成の試料においても洗浄により著しく減少することがわかる。これは、洗浄操作により不要成分のナトリウムの大部分が除去されることを示しているが、洗浄操作を5回行ったろ液(5)にはまだナトリウムが含まれており、この洗浄条件では完全に除去するには至っていない。

Table 4-2において、AlおよびSiの溶出の挙動をSA0からSA100へと系別にみると、「イオン交換水への湿潤ゲル粒子の分散」と「ろ過による固液分離」からなる洗浄操作の繰り返しにより、SA0の試料では、ろ液中のSi濃度は高まり、これにともないpHも低値から高値へ移行している。SA10では、洗浄によりろ液中のAlとSiの濃度は減少し、pHは低値から中性付近に移行する。ろ液中のSi濃度はAl濃度に比べ著しく高く変動も大きい。SA20.6およびSA30においても洗浄によりろ液中のAlとSiの濃度は減少していき、pHも低値から中性付近に移行する。ゲル化反応液（これをろ液(0)としている）でAlの濃度の方がSiのそれより高

Table 4-2 Final pH, pH and volume of the filtrates, and the concentrations of the solutes in the filtrates

Sample (Final pH)	Filtrate pH	Filtrate Volume V_f / mL	In filtrate, Concentrations of			
			$Na_{(f)}$ / mg/L	$Al_{(f)}$ / mg/L	$Si_{(f)}$ / mg/L	
SA 0 (7.47)	filtrate(0)	7.73	390	8143	-	51.5
	(1)	8.12	895	2809	-	64.7
	(2)	8.65	1090	1156	-	72.0
	(3)	9.16	1055	359	-	79.9
	(4)	9.46	1160	121	-	88.2
	(5)	9.50	1050	77.4	-	93.2
SA 10 (3.54)	filtrate(0)	3.61	460	10300	55.7	151.2
	(1)	3.98	1130	4320	49.2	502.9
	(2)	4.98	1020	738	10.8	158.0
	(3)	5.48	1050	123	4.18	60.7
	(4)	6.50	1053	15.8	1.04	32.6
	(5)	7.02	955	4.12	4.13	73.1
SA 20.6 (3.72)	filtrate(0)	3.85	310	13700	163	66.6
	(1)	4.17	1115	6400	24.3	50.9
	(2)	4.61	1210	2220	1.84	37.0
	(3)	5.40	1090	630	3.16	48.7
	(4)	6.18	1130	161	2.34	44.7
	(5)	6.64	1040	44.2	1.12	38.8
SA 30 (3.94)	filtrate(0)	3.96	585	10800	115	87.4
	(1)	4.41	1110	3180	10.3	45.6
	(2)	4.95	1085	819	0.18	20.8
	(3)	5.44	1040	164	0.01	15.3
	(4)	6.37	1075	26.4	2.41	27.5
	(5)	7.02	1035	3.32	1.67	28.3
SA 50 (4.75)	filtrate(0)	5.04	750	11610	0.35	22.6
	(1)	5.40	890	2434	0.51	18.9
	(2)	5.13	1087	296	0.92	21.3
	(3)	6.32	1030	72.3	0.07	12.5
	(4)	7.09	1015	10.8	0.13	10.4
	(5)	7.06	1025	2.78	0.05	9.1
SA 80 (6.62)	filtrate(0)	5.23	770	9880	0.27	0.65
	(1)	5.56	1050	1600	0.80	0.87
	(2)	5.72	1180	230	9.09	3.28
	(3)	4.55	1055	11.7	26.1	6.10
	(4)	4.83	1070	1.88	31.2	8.61
	(5)	4.74	990	1.34	26.6	8.49
SA 100 (8.60)	filtrate(0)	5.88	350	17100	0.05	-
	(1)	5.81	1270	7520	0.08	-
	(2)	5.65	1085	2040	0.21	-
	(3)	5.60	1080	570	3.35	-
	(4)	5.13	1120	112	36.7	-
	(5)	5.03	1030	16.4	145	-

Final pH in parenthesis is the value measured just after gel formation reaction.

いが、洗浄によりAl濃度は急激に低下し、Si濃度は高値を維持している。SA50では、ろ液のAl濃度は非常に低く、Siの濃度は洗浄により減少し、pHも5程度から中性付近へと変化する。SA80では、SA10からSA50までとは逆に、洗浄を繰り返すにつれろ液のAlとSiは低濃度ながら高くなり、しかもAlの濃度の方が高くなる。このときpHは酸性領域内で僅かに低下する。SA100では、洗浄によりろ液中のAl濃度が急激に高くなり、これにともないpHも酸性側へ僅かに推移する。

以上、系別に洗浄によってpHおよびろ液中のNa, Al, Si濃度の変化を概観した。このことから、ろ液のpHは、Siの含有量が高い試料(SA0からSA50)では洗浄により中性からアルカリ側へ、または、酸性から中性域へ移行し、Alの含有量が高いSA80, SA100では酸性側へ移行することがわかる。また、ヒドロゲル生成直後の最終pHとこれを24時間熟成後ろ過して得られるろ液(0)のpHとには違いがみられ、シリカ主成分の試料(SA0からSA50)ではろ液(0)のpHはやや高くなり、反対にアルミナ主成分の試料(SA80, SA100)ではろ液(0)のpHは低くなる傾向があることがわかる。このようなpH変化は、液相に存在する溶出イオンの影響で、シリカ主成分系ではSiイオンの、アルミナ主成分系ではAlイオンの影響によるものと考えられる。液相に存在するSiイオンやAlイオンは裸の Si^{4+} や Al^{3+} イオンとしては存在せず、単核錯イオンの $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ やこれらが縮合した多核錯イオンとして存在している^{2) 3)}と考えられる。Siイオンの単核錯体が縮合して多核錯体を形成するときは OH^- の放出²⁾が起こる。また、Alイオンの単核錯体は解離して、プロトンを生成し、その後縮合して多核錯体を形成³⁾する。このことが、ろ液のpH変化をもたらすものと考えられる。

(2) ろ液のpHとAl, Si濃度との関係

ろ液のpHとろ液中のAlおよびSi濃度との関係をプロットしFig.4-2に

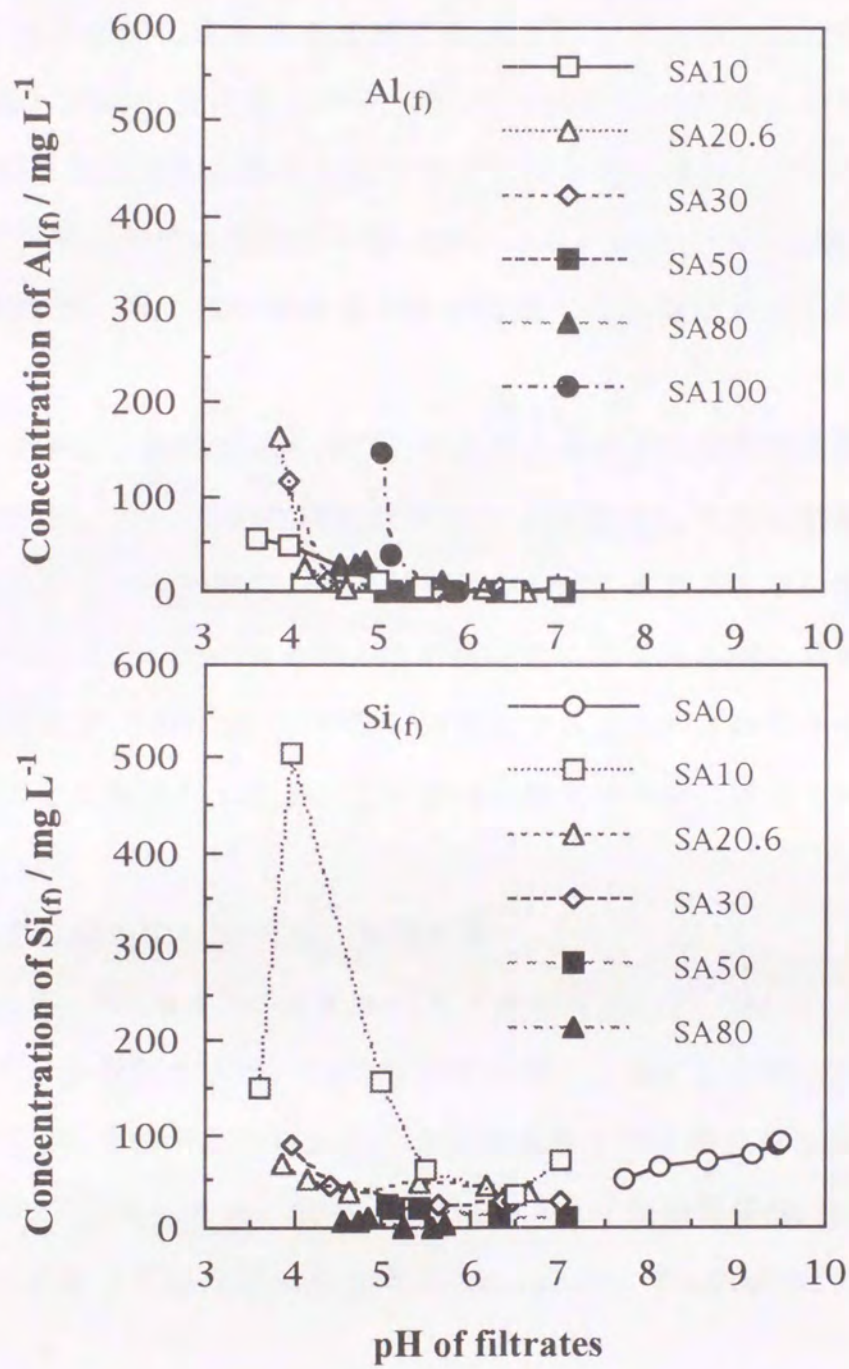


Fig.4-2 Variations of Al ion's and Si ion's concentrations eluted into each filtrate with pH value.

示す。Fig.4-2より一見して、AlとSiのpHによる溶出が大きく異なることがわかる。Alについては、アルミナ100%のSA100ではpH 5付近で急激な溶出がみられるが、二成分系の試料ではpH 5以上ではほとんど溶出せず、pH 4以下で溶出量の増加がみられる。Siについては、シリカ100%のSA0ではそれ自体の特性を反映してアルカリ域で溶出している。また、SA10では低pH側で非常に高い溶出がみられ、SA20.6からSA80では溶出量は僅かで、低pH側で溶出量が僅かに高くなる傾向を示している。

著者らは、アルミナ組成25mass%のシリカアルミナゲル調製時の最終pHの影響について、いったん生成したゲルのpHを測定した後硝酸を加えて酸性側にシフトさせた場合、 Al^{3+} の溶解性⁴⁾のためアルミナの組成が著しく減少し、また、NaOHを加えて中性付近にシフトさせた場合はシリカの溶解度に比べ $\text{Al}(\text{OH})_3$ の析出が顕著⁵⁾であるためアルミナの組成が増加したことを報告⁶⁾したが、この変化の傾向は今回の結果と一致した。

(3) ろ液中に溶出するNa, Al, Si積算量

Table 4-3には、Table 4-2のろ液量 V_f とろ液濃度 $\text{Na}(f)$, $\text{Al}(f)$, $\text{Si}(f)$ から溶出イオン質量を求め、24時間静置後吸引ろ過により生じたゲル反応液のろ液(0)を洗浄回数0とし、各洗浄回数までの積算値 ΣNa , ΣAl , ΣSi として示す。また、積算値をTable 4-1の量論質量 $\text{Na}(s)$, $\text{Al}(s)$, $\text{Si}(s)$ で除して得た溶出百分率 $\Sigma \text{Na}/\text{Na}(s)$, $\Sigma \text{Al}/\text{Al}(s)$, $\Sigma \text{Si}/\text{Si}(s)$ をも示す。

洗浄によるナトリウムの除去効果については、どの組成の試料についても洗浄回数2回で原料溶液中に含まれる量のほぼ80%がろ液中に溶出し除去されたが、その後の洗浄効果は僅かである。

Fig.4-3には、ろ液中に溶出するAlならびにSi量を、ゲル化反応液へ

Table 4-3 Cumulative amounts of Na, Al and Si ions eluted and these proportions to the each stoichiometrical

Sample	Number of washing	ΣNa /mg	$\frac{\Sigma Na}{Na_{(s)}}$ /%	ΣAl /mg	$\frac{\Sigma Al}{Al_{(s)}}$ /%	ΣSi /mg	$\frac{\Sigma Si}{Si_{(s)}}$ /%
SA 0	0	3176	35.5	-	-	20.1	0.17
	1	5690	63.6	-	-	78.0	0.66
	2	6950	77.7	-	-	156.5	1.32
	3	7329	81.9	-	-	240.8	2.03
	4	7469	83.5	-	-	343.1	2.89
	5	7550	84.4	-	-	440.9	3.72

SA 10	0	4738	43.1	25.6	1.40	69.6	0.48
	1	9620	87.6	81.2	4.42	637.9	4.38
	2	10373	94.5	92.2	5.02	799.1	5.48
	3	10502	95.6	96.6	5.26	862.8	5.92
	4	10519	95.8	99.6	5.42	897.1	6.16
	5	10523	95.8	103.5	5.63	966.9	6.64

SA 20.6	0	4247	26.8	50.5	0.81	20.6	0.10
	1	11383	71.9	77.6	1.25	77.1	0.37
	2	14069	88.9	79.9	1.28	121.8	0.58
	3	14756	93.2	83.3	1.34	174.9	0.83
	4	14938	94.4	85.9	1.38	225.4	1.07
	5	14984	94.7	87.1	1.40	265.8	1.27

SA 30	0	6318	47.8	67.3	1.30	51.1	0.48
	1	9848	74.5	78.7	1.52	101.7	0.96
	2	10736	81.2	78.9	1.52	127.2	1.20
	3	10907	82.5	79.2	1.53	155.8	1.47
	4	10935	82.7	81.8	1.58	185.4	1.74
	5	10939	82.7	83.5	1.61	214.7	2.02

SA 50	0	8708	75.9	0.3	0.01	17.0	0.43
	1	10874	94.8	0.8	0.02	33.8	0.86
	2	11196	97.6	1.8	0.04	57.0	1.45
	3	11270	98.3	1.9	0.04	69.9	1.78
	4	11281	98.4	2.0	0.05	80.5	2.05
	5	11284	98.4	2.0	0.05	89.8	2.28

SA 80	0	7608	70.7	0.2	0.01	0.5	0.06
	1	9288	86.3	1.0	0.03	1.4	0.16
	2	9559	88.8	11.8	0.28	5.3	0.58
	3	9571	88.9	39.3	0.93	11.7	1.29
	4	9573	88.9	72.7	1.72	20.9	2.30
	5	9575	89.0	99.0	2.35	29.3	3.22

SA 100	0	5985	28.4	0.0	0	-	-
	1	15535	73.8	0.1	0.001	-	-
	2	17749	84.3	0.3	0.004	-	-
	3	18364	87.3	4.0	0.05	-	-
	4	18490	87.9	45.1	0.55	-	-
	5	18507	87.9	194.4	2.36	-	-

$$\Sigma Na = \sum_{i=0}^5 (C_{Na(i)} \times V_f(i)) \quad , \text{Likewise,} \quad \Sigma Al = \sum_{i=0}^5 (C_{Al(i)} \times V_f(i)), \quad \Sigma Si = \sum_{i=0}^5 (C_{Si(i)} \times V_f(i))$$

See Table 4-1 for $Na_{(s)}$, $Al_{(s)}$ and $Si_{(s)}$

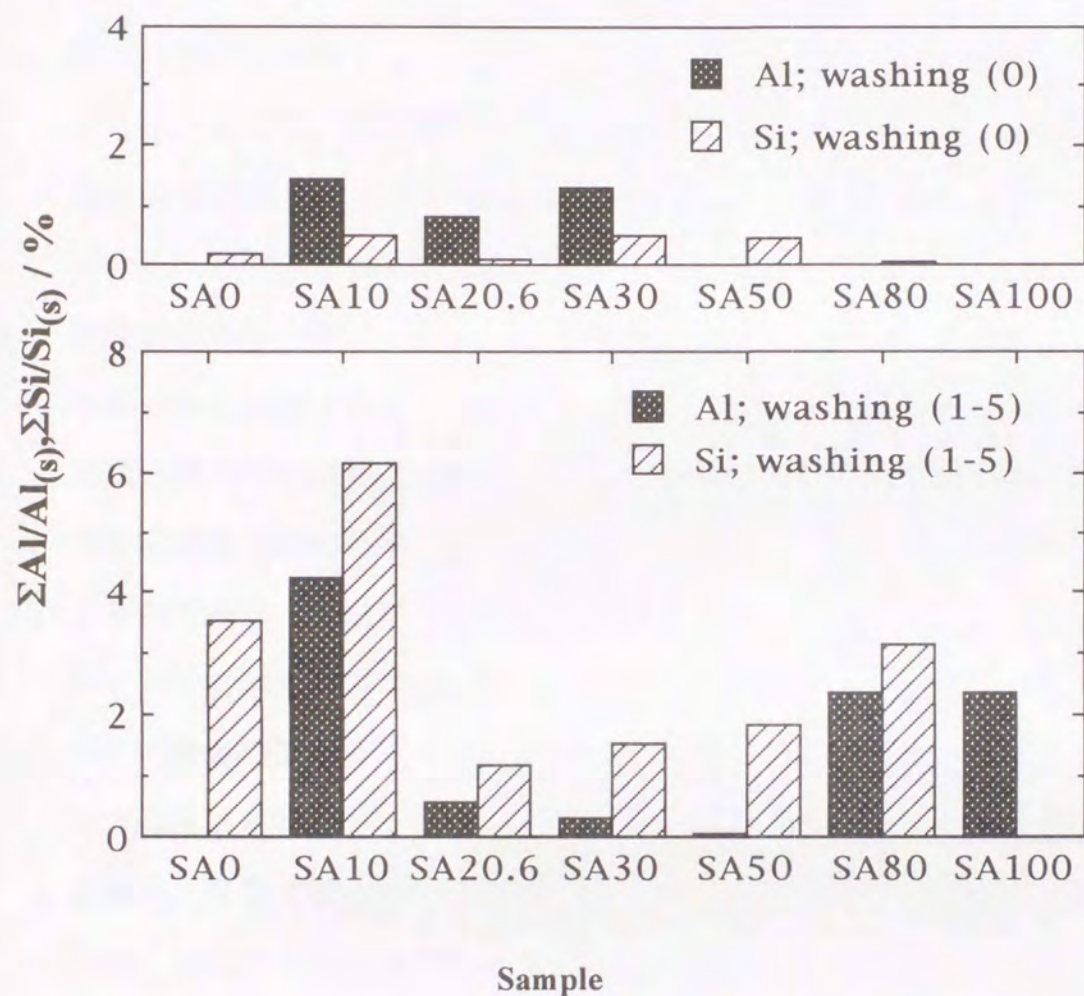


Fig.4-3 Variations of the ratios $\Sigma Al/Al(s)$ and $\Sigma Si/Si(s)$ with the number of washing, based on Table 4-3.

の溶出（洗浄(0)）と洗浄によるろ液への溶出（洗浄(1-5)）とにわけ、AlとSiの溶出率を示す。ゲル化反応液への溶出は、未反応成分や核発生からゲル粒子への成長段階あるいは熟成中の溶出であり、ゲル化反応時のpHが4以下のSA10, SA20.6, SA30においてAlの溶出率が高くなっている。これは、酸性側でAlの溶解性が大きいためである。溶出量は、量論的に固相となるべき量の2%以下であり、目標組成から大きくくるわせるほどではないことがわかる。つまり、ゲル化反応時では均一過飽和溶液からの一斉ゲル化により量論組成通りのゲル粒子が生成していると考えることができる。その後、5回の洗浄によりさらに溶出するが、二成分系のどの試料でもSiの溶出率が高くなっている。このことは、ほぼ量論組成で固相となった二成分ゲル粒子から、その固相組成比で溶出するのではなく、Siの方が多く溶出することを示している。つまり、洗浄においてはSiの方が溶出しやすい。これは、コロイド状のシリカおよびケイ酸塩の溶解度⁷⁾の高さ（不安定性）に由来するものと考えられる。また、洗浄はゲル粒子をイオン交換水中に分散させることにより行っているため、成分の溶出はゲル粒子の表面で起こっていると考えることができる。したがって、洗浄による溶出も目標組成を大きくくるわせるほどの量ではないが、溶出がゲル粒子の表面で起こっているならば、表面はシリカ成分の方が多く溶出しアルミナ成分に富んだ表面組成となり、内部組成とは異なると考えられる。

4.3.2 生成ゲル固体粒子組成

Table 4-4に洗浄操作回数の異なる生成ゲル固体粒子組成の化学分析結果を示した。ナトリウム、アルミニウム、ケイ素の酸化物換算量および灼熱減量とこれらの合計量、アルミナとシリカの成分割合から求めたアルミナ含有量を示す。

どの組成の試料においても洗浄により、酸化ナトリウム量は減少し、不要成分除去効果はみられるが、3回以上繰り返してもその効果は小さい。本洗浄条件での最終的な酸化ナトリウムの残存量は、低アルミナ側のSA10、SA20.6で高くなっている。

灼熱減量は、洗浄により減少した。灼熱減量のほとんどは付着水、吸着水であると考えられる。

アルミナ含有量は、SA0およびSA100を除いてすべて僅かに量論値と異なっているものの目標の量論組成に近接していることがわかった。このことから生成ゲル固体粒子は瞬時混合共ゲル化法により原料溶液から量論的に析出すると結論してよいことがわかった。SA0試料では、原料試薬のケイ酸ナトリウムに含まれる不純物としてのアルミニウムがみられる。また、各組成の試料の調製では、すべて水溶液の調製から始めているので、6回の共ゲル化反応を行ったことになるが、6回ともほぼ同じ組成の共ゲルが得られたことがわかる。このことより、瞬時混合共ゲル化法は、組成に関して再現性の優れた調製法であり、組成の均質性も十分達成できることがわかった。

前章では、蛍光X線分析の結果から目標組成よりアルミナに富んだゲル固体粒子になると結論したが、本報告の化学分析の結果では目標組成通りのゲル固体粒子が得られていることを確認した。そこで、この二つの分析法による結果の違いは何に起因するかさらに検討した。

Table 4-4 Analytical results of the silica alumina gels

Sample		Content of				Total	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2}$ / mass%
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂ / mass%	IgLoss		
SA 0	gel(0)	15.9	0.15	53.6	29.4	99.05	0.3
	(1)	8.79	0.21	74.6	16.0	99.60	0.3
	(2)	4.73	0.24	87.9	7.50	100.37	0.3
	(3)	2.98	0.24	93.3	3.96	100.48	0.3
	(4)	2.19	0.26	96.0	2.32	100.77	0.3
	(5)	1.99	0.26	96.6	2.06	100.91	0.3
SA 10	gel(0)	13.8	5.97	57.6	19.7	97.07	9.4
	(1)	6.80	8.01	77.4	8.25	100.46	9.4
	(2)	3.65	8.73	81.9	3.91	98.19	9.6
	(3)	3.00	9.07	85.5	2.27	99.84	9.6
	(4)	3.06	8.88	85.7	1.64	99.28	9.4
	(5)	3.49	9.69	86.2	0.86	100.24	10.1
SA 20.6	gel(0)	17.4	12.2	52.1	17.9	99.60	18.9
	(1)	10.4	16.0	65.8	7.94	100.14	19.5
	(2)	5.01	18.0	75.2	1.80	100.01	19.2
	(3)	3.41	17.8	76.3	2.39	99.90	18.9
	(4)	3.06	18.1	75.7	3.23	100.10	19.3
	(5)	3.11	18.3	75.8	2.96	100.17	19.5
SA 30	gel(0)	14.2	20.0	51.8	12.8	98.80	27.9
	(1)	6.75	24.9	65.3	3.14	100.09	27.6
	(2)	2.35	26.5	68.5	2.75	100.10	27.8
	(3)	1.71	27.0	68.5	3.06	100.27	28.3
	(4)	1.77	27.4	68.7	2.20	100.07	28.5
	(5)	1.73	27.8	68.8	1.87	100.20	28.7
SA 50	gel(0)	13.8	35.5	37.7	16.2	103.20	48.5
	(1)	3.29	45.0	46.1	9.38	103.77	49.3
	(2)	0.58	47.4	48.3	7.42	103.70	49.5
	(3)	0.80	46.1	47.2	9.21	103.31	49.3
	(4)	0.74	46.3	47.5	8.23	102.77	49.3
	(5)	0.66	47.1	47.6	8.66	104.02	49.6
SA 80	gel(0)	16.3	47.4	13.1	21.4	98.20	78.3
	(1)	2.40	74.1	20.2	3.38	100.08	78.6
	(2)	0.89	75.6	20.2	3.88	100.57	78.9
	(3)	0.54	74.8	20.2	5.72	101.26	78.7
	(4)	0.74	76.2	20.3	4.45	101.69	78.9
	(5)	0.32	75.4	20.7	5.22	101.64	78.4
SA 100	gel(0)	25.9	24.4	-	46.2	96.50	100
	(1)	16.6	55.2	-	26.7	98.50	100
	(2)	6.40	83.3	-	8.63	98.33	100
	(3)	2.72	92.2	-	3.51	98.43	100
	(4)	1.75	91.9	-	4.05	97.70	100
	(5)	1.44	94.1	-	3.12	98.66	100

4.3.3 化学分析と蛍光X線分析

化学分析では、ゲル固体粒子内の組成にたとえ不均質性があったとしてもサンプルの平均値として表される。一方、蛍光X線による定量分析では、入射X線に対して試料を構成する分析対象元素の蛍光効果により発生する蛍光X線強度は対象元素の原子数に比例するほか、共存元素によっても対象元素の蛍光X線強度が励起されたり吸収されたりする。これは、励起効果および吸収効果といわれ、これを総称してマトリックス効果⁸⁾として知られている。二成分系の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合、 $\text{SiK}\alpha$ 線の波長は 7.126 \AA 、 $\text{AlK}\alpha$ 線の波長は 8.338 \AA であり、 Si のK吸収端は 6.745 \AA 、 Al のK吸収端は 7.951 \AA である。 $\text{SiK}\alpha$ 線は Al のK吸収端よりわずかに短波長側にあるから $\text{SiK}\alpha$ 線は Al に強く吸収される。一方、 $\text{AlK}\alpha$ 線も Si により吸収されるがその程度はわずかである。 Al は強く吸収した $\text{SiK}\alpha$ 線のエネルギーにより Al のK殻の電子を励起し、 $\text{AlK}\alpha$ 線は Al が単独で存在する場合よりも強められ、 Si による吸収作用よりも $\text{SiK}\alpha$ 線による励起作用の方が上回ることが知られている⁸⁾。したがって、シリカアルミナ二成分系で表面にアルミナが偏在し、表面組成が内部組成に比べアルミナに富んだ組成となっている場合、固体試料内部で発生した $\text{SiK}\alpha$ 線は試料表面の Al に吸収され、 $\text{AlK}\alpha$ 線強度は強められる。したがって、このような試料では $\text{AlK}\alpha$ 線強度が相対的に強くなり、試料全体があたかもアルミナ成分に富んだ組成を持つような結果をあたえてしまう。すなわち、蛍光X線分析の結果は、表面組成を強く反映したのものになると考えられる。

4.3.4 表面組成とバルク組成

Table 4-5に調製した生成ゲル固体粒子試料の化学分析と蛍光X線分析により求めたアルミナ含有量を示し、比較する。前者の結果は目標値とよい一致を示しているのに対して、後者の結果は目標値よりも高いアルミナ含有量を示している。

洗浄工程では、成分の溶出がゲル粒子の表面で起こり、しかもシリカ成分の方がアルミナ成分に比べ溶出率が高いため、表面はアルミナ成分に富んだ表面組成となると考えた。

次に、調製工程の中の焼成が表面組成に与える影響について検討した。Fig.4-4に、SA50について、焼成を行わない試料と焼成温度を100℃から500℃まで変化させた試料の蛍光X線分析によるアルミニウム相対強度 ($C_{Al}/(C_{Al}+C_{Si})$ 、 C_{Al} 、 C_{Si} はそれぞれAlとSiの蛍光X線分析によるカウント数)を示す。Fig.4-4から、焼成を行うとアルミニウム相対強度は増加し、その増加割合は焼成温度の上昇とともに高くなることがわかる。この程度の焼成温度範囲ではシリカあるいはアルミナの揮散による組成変化は考えられず、バルクの平均組成は変わらない。したがって、焼成することにより表面はアルミナ成分に富んだものとなり、この表面アルミナ組成の増加が蛍光X線分析のアルミニウム相対強度の増加として現れたと考えられる。この傾向は焼成温度上昇とともに強くなる。Imanakaら⁹⁾は、 SnO_2 - ZrO_2 二成分系共沈酸化物触媒について、X線光電子分光スペクトル強度から測定された表面組成と共沈反応により得られる沈殿粒子のバルク組成が異なることを報告し、これは沈殿生成時の溶解度の違いによるものではなく、この一因として空気中での焼成(酸化雰囲気)において標準生成熱(ΔH_f°)の大きい成分 ZrO_2 (ZrO_2 -1079.5kJ/mol, SnO_2 -574.9kJ/mol)が表面に濃縮されるためと説明している。 SiO_2 - Al_2O_3 二成分系の場合、 SiO_2 と Al_2O_3 の標準生成熱はそ

Table 4-5 Alumina contents from the chemical and the X-rays fluorescence analyses

Sample		Al ₂ O ₃ content (mass%) from	
		Chemical analysis	Fluorecence X-rays
SA 10	gel(5)	10.1	19.1
SA 20.6	gel(5)	19.5	35.4
SA 30	gel(5)	28.7	52.0
SA 50	gel(5)	49.6	74.3
SA 80	gel(5)	78.4	86.3

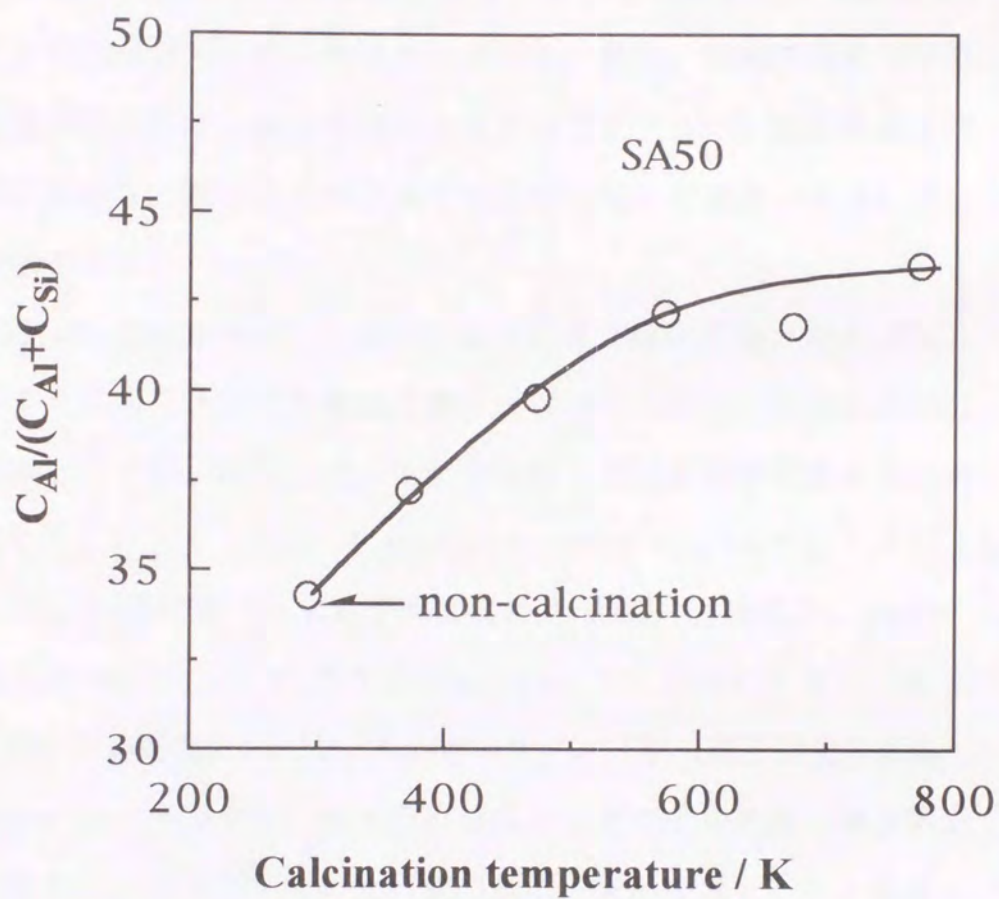


Fig.4-4 Influence of calcination temperature on the surface composition of Al_2O_3 from fluorescence X-rays analysis. C_{Al} and C_{Si} mean the count numbers of Al and Si X-ray intensities, respectively.

れぞれ、 -903.5kJ/mol 、 -1675.3kJ/mol であり、この報告⁹⁾に基づく
と標準生成熱の大きなアルミナ成分が表面に濃縮されるため上記のよう
な結果になったと推察される。

以上のように、洗浄工程と焼成工程に生成ゲル固体粒子の表面組成が
アルミナに富んだ組成となる要因が含まれていると考えた。Table 4-5
の結果および上記蛍光X線の特徴から考えて、洗浄、焼成工程をも含め
た本調製法で得られる二成分系のシリカアルミナゲルは、表面組成とバ
ルク組成が異なり、表面付近がアルミナ成分に富んだ組成の固体粒子に
なると結論できる。

Fig.4-5には、Table 4-5の化学分析値と蛍光X線分析値、ならびに、
第3章ですでに述べた蛍光X線分析値をプロットし示す。蛍光X線分析
の値は前章との一致がみられた。化学分析値と蛍光X線分析値とでは異
なる結果を示している。また、Fig.4-5には、SA20.6について、オージェ
電子分光による分析値（日本電子株式会社へ依頼、加速電圧 5.0keV 、
深さ方向分析 500nm 、 Al_2O_3 含有率 $28\text{mass}\%$ ）を1点示しており、蛍光
X線分析値に近い傾向を示した。したがって、オージェ電子分光分析値、
蛍光X線分析値は表面組成、化学分析値はバルクの平均組成と置き換え
ることができ、この図の二つの分析値の差は、表面組成とバルク組成の
間の関係を示すものと考えることができる。

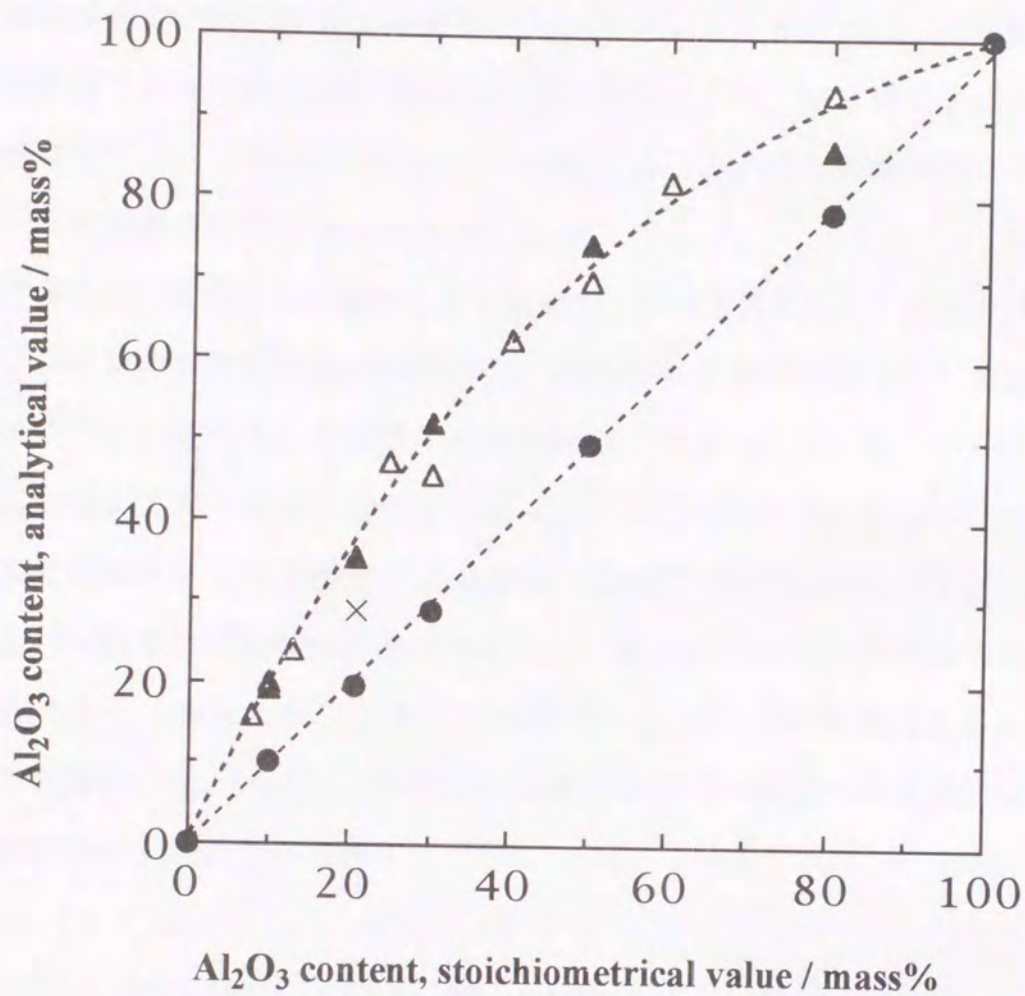


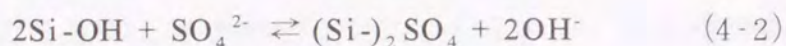
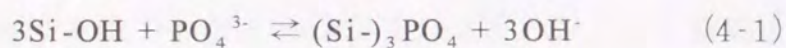
Fig.4-5 The comparison of Al₂O₃ contents analyzed by the chemical and the fluorescence X-ray analyses for the SiO₂Al₂O₃ gels prepared, also, compared the Al₂O₃ contents by fluorescence X-ray analysis for these gels with those data reported.

- : by chemical analysis,
- △: by fluorescence X-rays analysis
for the 1st samples (see Table 3-1),
- ▲: by fluorescence X-rays analysis
for the 2nd samples (see Table 4-5),
- ×: by Auger electron spectroscopy analysis.

4.3.5 表面酸点構造

瞬時混合共ゲル化法により調製したシリカアルミナゲルは、一次粒子の表面がアルミナ成分に富む組成となることにより、第3章で示した表面配列モデルにより推算されるような最も効率よく酸点発現が起こる特徴的な表面酸点構造をもった考えられる。

固体表面に活性を示す酸点をもつ酸化物を得る方法として、著者らは、オレフィンの異性化反応にはまったく活性を示さない中性のシリカ担体表面に、リン酸イオンや硫酸イオンを担持させると1-ブテンの異性化反応に対して著しい反応活性を示すことを報告¹⁰⁾している。シリカ担体表面に各イオンを担持させた試料は、200℃で焼成したシリカゲル粉末をリン酸または硫酸水溶液、あるいは、各アンモニウム塩の水溶液中に分散させ、直ちに吸引ろ過し、最終的に500℃、2時間焼成することにより調製した。イオン交換によって起こるシリカ表面への各イオンの吸着は次の反応式で示される。



吸着は、Langmuir吸着式に従う。これは、リン酸基または硫酸基は上式のように、表面水酸基と一定の割合で交換するためである。シリカ表面の水酸基を電子吸引性の強いリン酸基または硫酸基でイオン交換し付加することにより強酸性のLewis酸点を発現させるものである。このLewis酸点に水分子が吸着するとBrønsted酸点が発現する。表面改質により強酸点が発現することが高い反応性を示すことにつながっている。

したがって、一次粒子の表面組成、表面酸点構造を的確に捉えることが必要である。

4.4 まとめ

二成分系複合酸化物固体酸触媒であるシリカアルミナゲルを瞬時混合共ゲル化法で調製する際、その洗浄操作で得られるろ液とゲル固体粒子の成分を化学分析により求めた。このことにより、不要成分であるナトリウムの除去効果を定量的に捉え、シリカならびにアルミナの溶出量を知ることができた。その結果、ナトリウムの大部分は数回の洗浄で除去できるが、ここに用いた洗浄条件では完全に除去できないことが示された。また、洗浄によりシリカ成分の方がアルミナ成分より多く溶出し、この溶出はゲル粒子の表面で起こることと併せて考えて、この現象を生成ゲル固体粒子の表面組成変化として捉えることができた。さらに、焼成することにより表面はアルミナに富んだ組成となることもわかった。

以上のことにより、ゲル化時間内で処理する瞬時混合共ゲル化法では、均一過飽和溶液からの一斉ゲル化により均一粒子径を持つ均質な一次粒子が調製されるが、洗浄によるゲル一次粒子表面からのシリカの溶出と焼成による表面アルミナ組成の増加とが要因で表面付近はアルミナに富んだ組成となり、ゲル一次粒子の表面とバルクの組成まで均一にすることはできないことがわかった。このことが、第3章で結論した蛍光X線分析の結果と本報告での化学分析の結果の違いをもたらしたと結論できる。また、二つの分析法は両者の特徴から、併用することが粒子の表面とバルクの組成に関し貴重な情報を得るのに望ましいことがわかった。

引用文献

- 1) 平野博人, 平沼充安, 向井田健一, 日化, 1992, 915.
- 2) R.K.Iler, "*The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*", Cornell Univ. Press, New York (1955) p.18-33
- 3) 後藤克己, 四ツ柳隆夫, 工業用水, 47, 18, 1962.
- 4) J.E.Singley, *J. Am. Water Works Assoc.*, 60 (NO.11) 1280 (1968).
- 5) 後藤克己, “触媒の化学と工学”, 化学同人, (化学増刊12号) 115 (1963); 向井田健一, “触媒講座 5 (工学編) 触媒設計”, 講談社 (1985) p. 49; 新山浩雄, “触媒講座 5 (工学編) 触媒設計”, 講談社 (1985) p. 131.
- 6) 平野博人, 平沼充安, 向井田健一, 渡部治夫, 日化, 1989, 961.
- 7) R.K.Iler, "*The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*", Cornell Univ. Press, New York (1955) p.4.
- 8) 桃木弘三, 内川浩, “X線分析法”, オーム社 (1965), p. 115 ; 浅田栄一, 貴家怒夫, 大野勝美, “X線分析”, 共立出版 (1975) p. 148.
- 9) T.Imanaka, T.Hashimoto, K.Sakurai, Y.Okamoto, S.Teranishi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 53, 1206 (1980).
- 10) K.Mukaida, H.Hirano, M.Fujisawa, M.Sato, *Phosphorus Research Bulletin*, Vol.4, (1994), 35.

第5章 生成ゲル中の残存ナトリウムが 比表面積，固体酸および触媒特性へ 及ぼす影響

5.1 はじめに

第4章において，ケイ酸ナトリウムと硝酸アルミニウムの水溶液から瞬時混合共ゲル化法により調製したシリカアルミナゲルの平均組成と一次粒子の表面およびバルク組成について述べた。この中で，シリカアルミナゲルは原料溶液からほぼ量論的に析出し，生成ゲル粒子の平均組成は目標値によく一致することを述べた。しかし，ナトリウム除去のための洗浄によりシリカ成分の方がアルミナ成分よりも多く溶出すること，および，共ゲルを焼成する際に標準生成熱がシリカより大きいアルミナが表面に濃縮されるとする根拠¹⁾を踏まえて，表面層はアルミナ成分に富んだ組成となり，このため一次粒子の表面組成とバルク組成が異なるとする結論²⁾に到達した。また，不必要成分であるナトリウムは洗浄により完全には除去されず，その残存量は共ゲルの組成によって違うこともわかった。

本章では，前章に用いたシリカアルミナゲルについて，繰り返し洗浄により得られる洗浄回数の異なるゲルのナトリウム残存量分析値より，洗浄によるナトリウム除去過程について考察する。また，ナトリウムは粒子表面に形成された酸点の発現を阻害していると考えられたため，残存ナトリウムが固体酸および触媒特性に対し，どのように影響するのかについて考察し，さらに，比表面積に及ぼす影響についても考察する。

5.2 実験方法

5.2.1 試料調製

シリカアルミナゲル試料は、前章に用いたものである。Table 5-1に試料名を「SA (目標アルミナ含有百分率)」の形式で、また、各試料を調製するのに必要な4種の水溶液の体積量、これらの水溶液を混合し、ゲル化したときの最終pHを記載した。SA100の試料に使用する水酸化ナトリウム水溶液のみ取量を上げるため濃度1.8mol/Lとし、それ以外の水溶液濃度はすべて0.6mol/L一定とした。

Fig.5-1に試料調製過程のフローチャートを示した。Table 5-1の調製条件で瞬時混合共ゲル化させる際、ゲル化においては、混合溶液Iをミキサーのガラス製ポット(2L)に入れ150rpsの高速かきまぜ状態にしておき、混合溶液IIを瞬時に注入する。数秒後にゲルが生成するが、引き続き1分間かきまぜを持続、ゲルのスラリーを生成させる。その後、粗製ゲルのままポリ容器にて24時間静置して熟成させた。これを吸引ろ過して得られるゲルをゲル(0)とした。次に、このゲル(0)をイオン交換水1Lと共にミキサーポットに移し、1分間、150rpsの高速かきまぜにより分散し、吸引ろ過してゲル(1)を得る。以下、ゲル(2)以降の試料を得る場合もすべてゲル(0)から新たに調製した。アンモニア水による洗浄を加える場合も同様に新たにゲル(5)を調製し、これを0.1Mアンモニア水 ($1M=1\text{ mol dm}^{-3}$) 1L中へ移し高速かきまぜにより分散し、吸引ろ過を行なってゲル(5+NH₃aq)を得た。吸引ろ過により得られた各ゲルは、乾燥(30℃, 24時間)、焼成(500℃, 2時間)してキセロゲル試料とした。

Table 5-1 Preparation conditions for silica alumina gels with different compositions, and final pH

Sample	Volume in 0.6 M ^{a)} aqueous solution of				Final pH
	Aluminium nitrate / mL	Nitric acid / mL	Sodium silicate ^{b)} / mL	Sodium hydroxide / mL	
SA 0	-	650	350	-	7.47
SA 10	113	455	432	-	3.54
SA 20.6	380	-	620	-	3.72
SA 30	317	-	314	369	3.94
SA 50	273	-	117	610	4.75
SA 80	260	-	27	713	6.62
SA 100	505	-	-	495 ^{c)}	8.60

a) 1 M = 1 mol dm⁻³

b) Na₂O(SiO₂)_{2.18}

c) 1.8M NaOH aqueous solution was used.

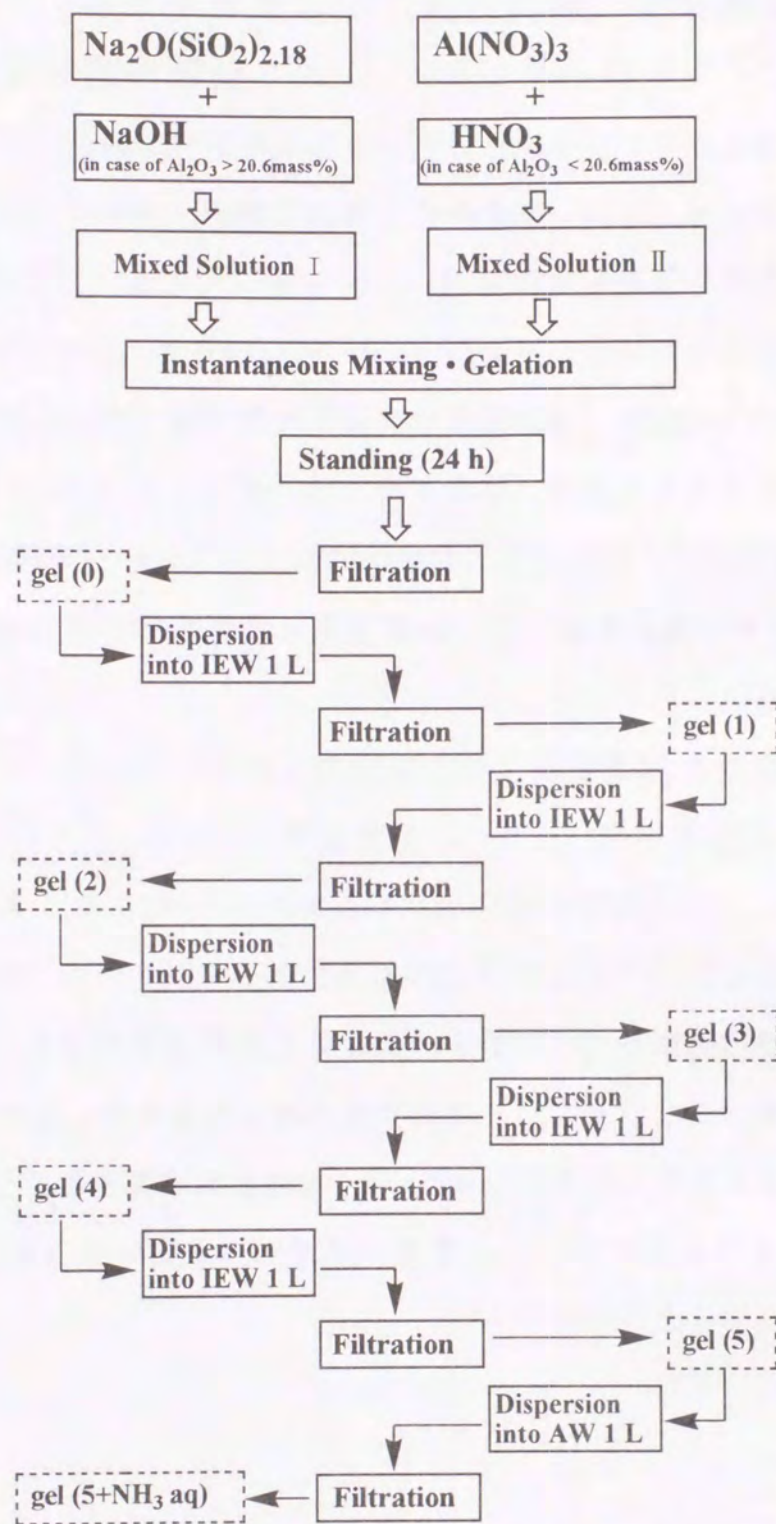


Fig.5-1 Flow diagram for gel preparation process including Na washing.
IEW : ion exchanged water, AW : 0.1M ammonia water.

5.2.2 組成分析ならびに比表面積，固体酸量 および触媒活性の測定

キセロゲルの組成分析は次のように行った。キセロゲルよりシリカ成分をフッ化水素で揮散，塩酸で溶解した溶液について，アルミニウムはICP発光分光分析（島津シーケンシャル形高周波プラズマ発光分光分析装置 ICPS-1000V，波長Al 396.3nm）により，ナトリウムは原子吸光分析（日立180-50形 原子吸光/炎光分光光度計，空気-アセチレン，波長Na589.0nm）により定量した。ケイ素は，重量法により定量した。また，灼熱減量は，800℃，1時間の焼成による減量として測定した。

キセロゲル試料の比表面積は窒素吸着（液体窒素温度）データをBET解析して求めた。

固体酸量はブチルアミン滴定法³⁾により，酸強度 $H_0 \leq +3.3$ （指示薬 *p*-ジメチルアミノアゾベンゼン）と酸強度 $H_0 \leq -3.0$ （指示薬ジシナマルアセトン（1,9-ジフェニル-1,3,6,8-ナテトラエン-5-オン））に分けて求めた。

触媒活性は，1-ブテンの異性化反応を試験反応として用い，固定床流通反応器において反応律速となる条件を設定し，一次反応であることを確認した上で，その速度定数の値で評価した。また，この条件での反応においてどの多孔質試料も100メッシュ以下の粒度にそろえるならば，反応温度463Kにおいて細孔内拡散の影響のないことをあらかじめ確認した。

5.3 結果および考察

5.3.1 洗浄による組成変化

繰り返し洗浄により得られるすべてのゲルの化学分析結果をTable 5-2に示した。Table 5-2には、ナトリウム、アルミニウム、ケイ素の分析値の酸化物換算値 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 および灼熱減量 (Ig. Loss) とこれらの合計値 (mass%)、ならびに、 Al_2O_3 と SiO_2 の割合から求めたアルミナ含有率 (mass%)、さらに、キセロゲルの比表面積値を示した。

Table 5-2において、どの組成のゲルにおいても洗浄回数を重ねると Na_2O 、灼熱減量の減少が明確に認められた。また、繰り返しの洗浄によるアルミナ含有率の大きな変動は認められない。複合ゲル5種のアルミナ含有率と目標値 (試料名のSAに続く数値, mass%) との差は、最も小さいものでSA10ゲル(5)の0.1 mass%から最も大きいものでSA80ゲル(5+ NH_3 aq)の3.5 mass%の間であった。前章でも述べたように、瞬時混合共ゲル化法はシリカアルミナゲルの生成組成をこの程度に目標組成に一致させることのできる調製法であることがわかった。

ゲルの残存 Na_2O 量は、どの組成の試料においても洗浄回数2回のゲル(2)までは大きく減少しているが、それ以降の洗浄では変化は少なくなり、5回の水洗浄でも完全に除去するに至っていない。

Fig.5-2に水洗浄を5回繰り返したゲル(5)とさらにアンモニア水洗浄を1回追加したゲル(5+ NH_3 aq)の Na_2O 残存量を Al_2O_3 含有率に対してプロットした。SA0, SA10, SA20.6およびSA30のシリカ成分の多い試料では、水洗浄を繰り返しても Na_2O 残存量は多く、特にSA10とSA20.6で多くなっている。アンモニア水洗浄を加えるとさらに洗浄が効果的に進み、水洗浄の繰り返しよりも良くナトリウムを除去することができた。特に、SA50, SA80およびSA100のアルミナ成分の多い試料では、 Na_2O 量を0.1 mass%以下まで除去することができた。

Table 5-2 Results of chemical and physical analyses of the silica alumina gels

Sample	Composition / mass%					Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ +SiO ₂ / mass%	Specific surface area / m ² g ⁻¹	
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ig. Loss	Total			
SA 0	gel(0)	15.9	0.15	53.6	29.4	99.1	0.3	52.2
	(1)	8.79	0.21	74.6	16.0	99.6	0.3	118
	(2)	4.73	0.24	87.9	7.50	100	0.3	238
	(3)	2.98	0.24	93.3	3.96	100	0.3	267
	(4)	2.19	0.26	96.0	2.32	101	0.3	294
	(5)	1.99	0.26	96.6	2.06	101	0.3	304
	(5+NH ₃ aq)	0.97	0.59	98.5	0	100	0.6	437
SA 10	gel(0)	13.8	5.97	57.6	19.7	97.1	9.4	9.4
	(1)	6.80	8.01	77.4	8.25	100	9.4	31.2
	(2)	3.65	8.73	81.9	3.91	98.2	9.6	27.4
	(3)	3.00	9.07	85.5	2.27	99.8	9.6	1.7
	(4)	3.06	8.88	85.7	1.64	99.3	9.4	0.7
	(5)	3.49	9.69	86.2	0.86	100	10.1	9.2
	(5+NH ₃ aq)	2.28	9.24	84.6	3.11	98.2	9.8	497
SA 20.6	gel(0)	17.4	12.2	52.1	17.9	99.6	18.9	50.4
	(1)	10.4	16.0	65.8	7.94	100	19.5	138
	(2)	5.01	18.0	75.2	1.80	100	19.2	179
	(3)	3.41	17.8	76.3	2.39	99.9	18.9	196
	(4)	3.06	18.1	75.7	3.23	100	19.3	222
	(5)	3.11	18.3	75.8	2.96	100	19.5	153
	(5+NH ₃ aq)	2.70	17.8	75.3	3.96	99.7	19.1	321
SA 30	gel(0)	14.2	20.0	51.8	12.8	98.8	27.9	97.5
	(1)	6.75	24.9	65.3	3.14	100	27.6	215
	(2)	2.35	26.5	68.5	2.75	100	27.8	229
	(3)	1.71	27.0	68.5	3.06	100	28.3	232
	(4)	1.77	27.4	68.7	2.20	100	28.5	212
	(5)	1.73	27.8	68.8	1.87	100	28.7	210
	(5+NH ₃ aq)	1.51	28.3	68.5	2.12	100	29.2	247
SA 50	gel(0)	13.8	35.5	37.7	16.2	103	48.5	107
	(1)	3.29	45.0	46.1	9.38	104	49.3	256
	(2)	0.58	47.4	48.3	7.42	104	49.5	162
	(3)	0.80	46.1	47.2	9.21	103	49.3	324
	(4)	0.74	46.3	47.5	8.23	103	49.3	293
	(5)	0.66	47.1	47.6	8.66	104	49.6	241
	(5+NH ₃ aq)	0.07	45.4	49.0	5.41	99.9	48.0	235
SA 80	gel(0)	16.3	47.4	13.1	21.4	98.2	78.3	82.3
	(1)	2.40	74.1	20.2	3.38	100	78.6	293
	(2)	0.89	75.6	20.2	3.88	101	78.9	285
	(3)	0.54	74.8	20.2	5.72	101	78.7	268
	(4)	0.74	76.2	20.3	4.45	102	78.9	309
	(5)	0.32	75.4	20.7	5.22	102	78.4	231
	(5+NH ₃ aq)	0.05	70.3	21.7	7.88	99.9	76.5	336
SA 100	gel(0)	25.9	24.4	-	46.2	96.5	100	1.9
	(1)	16.6	55.2	-	26.7	98.5	100	43.0
	(2)	6.40	83.3	-	8.63	98.3	100	212
	(3)	2.72	92.2	-	3.51	98.4	100	270
	(4)	1.75	91.9	-	4.05	97.7	100	279
	(5)	1.44	94.1	-	3.12	98.7	100	258
	(5+NH ₃ aq)	0.03	92.3	-	6.48	98.8	100	306

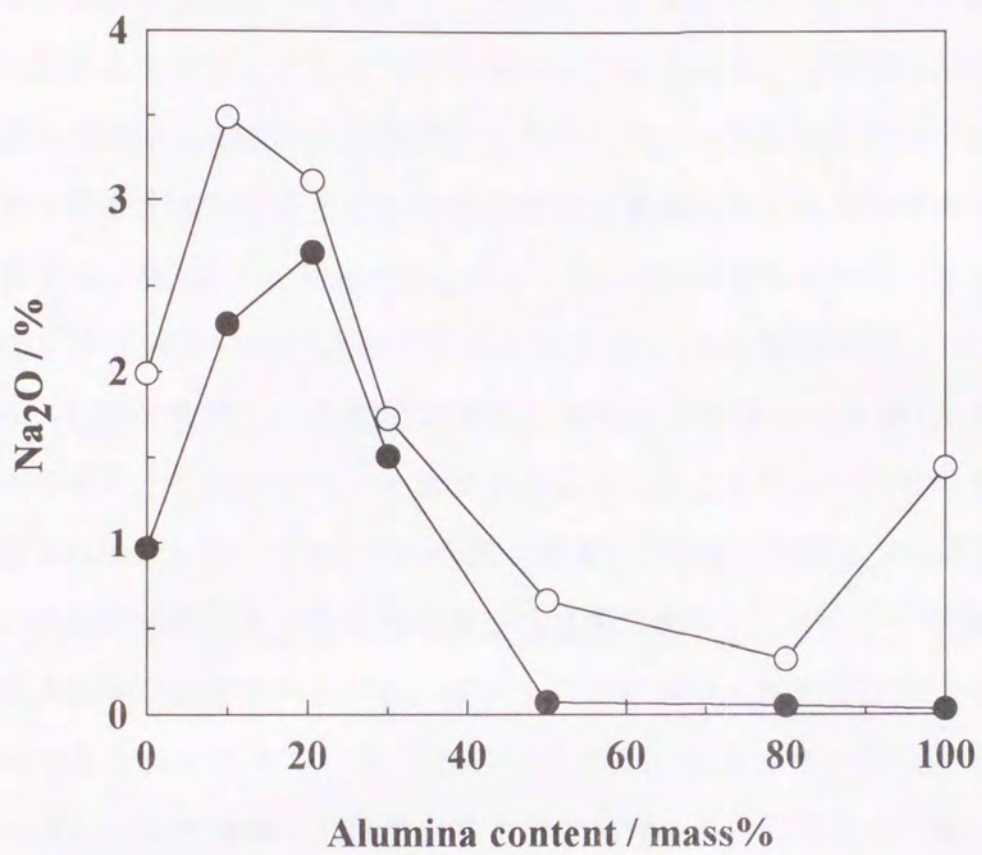


Fig.5-2 Variation in the remaining amount of Na₂O with alumina content, in comparison between gel(5) and gel(5+NH₃ aq).

○: gel(5), ●: gel(5+NH₃ aq).

5.3.2 洗浄によるナトリウム除去

洗浄では、ナトリウムを含んだヒドロゲルをイオン交換水またはアンモニア水へ高速かきまぜにより分散し、引き続いて吸引ろ過を行い、ナトリウムを除去した。この洗浄操作は、高速かきまぜによりゲル凝集構造を機械的に切断し、洗浄効果を高めつつ、一次粒子表面に $-ONa$ 基として存在する Na^+ をイオン交換に基づき置換除去するものである。水洗浄では、 H^+ による表面 $-ONa$ 基の $-OH$ 基への置換を行う。また、アンモニア水洗浄では、 NH_4^+ による表面の $-ONa$ 基および $-OH$ 基を $-ONH_4$ 基へ置換し、ろ過後に焼成して NH_3 を離脱させ $-OH$ とすることができる。したがって、一次粒子凝集体（ヒドロゲル）の間隙水相内に含まれている Na^+ イオンや一次粒子表面に静電的に吸着している Na^+ は、いずれの洗浄によっても置換除去は可能である。しかし、一次粒子のバルク相内に存在する Na^+ は、イオン交換に基づく洗浄では除去することはできないと考えられる。前章では、洗浄ろ過したろ液中に溶出する Na 量について考察し、洗浄回数2回で原料溶液中に含まれる量の約80-90%がろ液中に溶出するが、その後の繰り返し洗浄では溶出はわずかであることを報告した。このことから、ここに用いた洗浄条件では、バルク相内の Na^+ まで除去するにいたらないと考えた。

洗浄初期でナトリウム残存量が大きく減少するのは、一次粒子間の間隙水に含まれている Na^+ イオンが容易に除去されるためと考えられる。その後の繰り返し洗浄では、粒子表面の $-ONa$ 基の Na^+ のイオン交換が主として起こり、粒子表面の Na^+ 量がさらに減少する。アンモニア水洗浄後に残存するナトリウムの大部分は一次粒子のバルク相に存在するものと考えられる。

これらのことより、ナトリウム残存量の多いシリカ主成分の

SA0, SA10, SA20.6およびSA30では, 一次粒子バルク相内にナトリウムが多く存在していると考えられる. シリカの原料であるケイ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_{2.18}$ を含む水溶液からのゲル生成過程では, モノマー生成および核生成ならびに一次粒子への成長過程で, ケイ酸ナトリウムに由来する $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{ONa} \\ | \end{array}$ のような三次元重合の切れ目となる非架橋酸素を持つ化学種⁴⁾ が重縮合反応が進むにしたがいバルク相内に埋没し, Na^+ をバルク相内に取り込んだ一次粒子が生成すると考えられる. したがって, ケイ酸ナトリウム水溶液を原料に多く含むシリカ成分の多い試料では, 非架橋酸素種が重合体の一次粒子バルク相内に多く, ここに用いた洗浄操作では除去できないため残存ナトリウム量が多くなったと考えた.

5.3.3 ナトリウム残存量と固体酸性, 触媒活性

Table 5-3には, SA10, SA20.6, SA30およびSA50系列のゲルについて, Na_2O 残存量, 固体酸量 (強酸側の $-3.0 \geq H_0$, 弱酸側の $+3.3 \geq H_0 > -3.0$ の2領域), 1-ブテン異性化反応の一次反応速度定数 (反応温度 463K), ならびに, 生成2-ブテンの cis型, trans型の cis/trans比 (以後, c/tと記す) の転化率0への c/tの外挿値 c/t(0)を示した. SA10系列では水洗5回までは固体酸性, 触媒活性は現れず, アンモニア水洗浄を加えたゲル (5+ NH_3 aq) ではじめて, 固体酸性, 触媒活性ともに現れた. Fig. 5-3には, これら4系列のサンプルの洗浄による酸強度分布の変化を示した. 4系列のうち, シリカ成分の多い前3系列のゲルは, 洗浄により回復した固体酸量のうちほとんどが強酸領域 $H_0 \leq -3.0$ の酸点であり, SA50系列では弱酸領域 $+3.3 \geq H_0 > -3.0$ の酸量が他3系列に比べて著しい増加を示している. また, SA50系列のサンプルの全酸量も他系列のものに比べて多くなっている. その他の系列SA0, SA80およびSA100系列では洗浄回数によらずほとんど固体酸性, 触媒活性を示さな

Table 5-3 Solid acid amounts and catalytic properties^{a)}

Sample	Na ₂ O remained / mass%	Acid amount per unit mass		Rate constant per unit mass k_m / cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹	c/t(0) ratio	
		A_m / mmol g ⁻¹ +3.3 $\geq H_0$ > -3.0	A_m / mmol g ⁻¹ -3.0 $\geq H_0$			
SA 10	gel(5)	3.49	0.008	0	-	
	(5+NH ₃ aq)	2.28	0.043	0.388	20.5	
SA 20.6	gel(0)	17.4	0.053	0	0	-
	(1)	10.4	0.041	0.103	0	-
	(2)	5.01	0.039	0.169	5.7	1.20
	(3)	3.41	0.068	0.204	7.2	1.17
	(4)	3.06	0.054	0.245	10.5	1.25
	(5)	3.11	0.084	0.177	7.6	1.20
	(5+NH ₃ aq)	2.70	0.078	0.326	17.8	1.20
SA 30	gel(0)	14.2	0.001	0.028	0	-
	(1)	6.75	0.024	0.151	3.1	1.20
	(2)	2.35	0.036	0.221	28.0	1.32
	(3)	1.71	0.005	0.262	37.5	1.28
	(4)	1.77	0.014	0.238	48.5	1.34
	(5)	1.73	0.020	0.232	39.5	1.20
	(5+NH ₃ aq)	1.51	0.085	0.260	21.0	0.99
SA 50	gel(0)	13.8	0.102	0	0	-
	(1)	3.29	0.167	0.228	5.4	1.55
	(2)	0.58	0.210	0.161	29.0	0.87
	(3)	0.80	0.147	0.316	55.7	1.15
	(4)	0.74	0.126	0.280	34.3	1.25
	(5)	0.66	0.132	0.273	44.8	1.18
	(5+NH ₃ aq)	0.07	0.089	0.269	20.0	1.25

a) 1-Butene isomerization was carried out by a tubular flow reactor at 463K.

The reaction proceeded in the first order with respect to the concentration of 1-butene.

The ratio $c/t(0)$ represents an extrapolation value of the c/t ratios obtained at different W/F conditions to zero conversion, where W is the mass of catalyst sample used for the test reaction, and F the flow rate of the reaction gas.

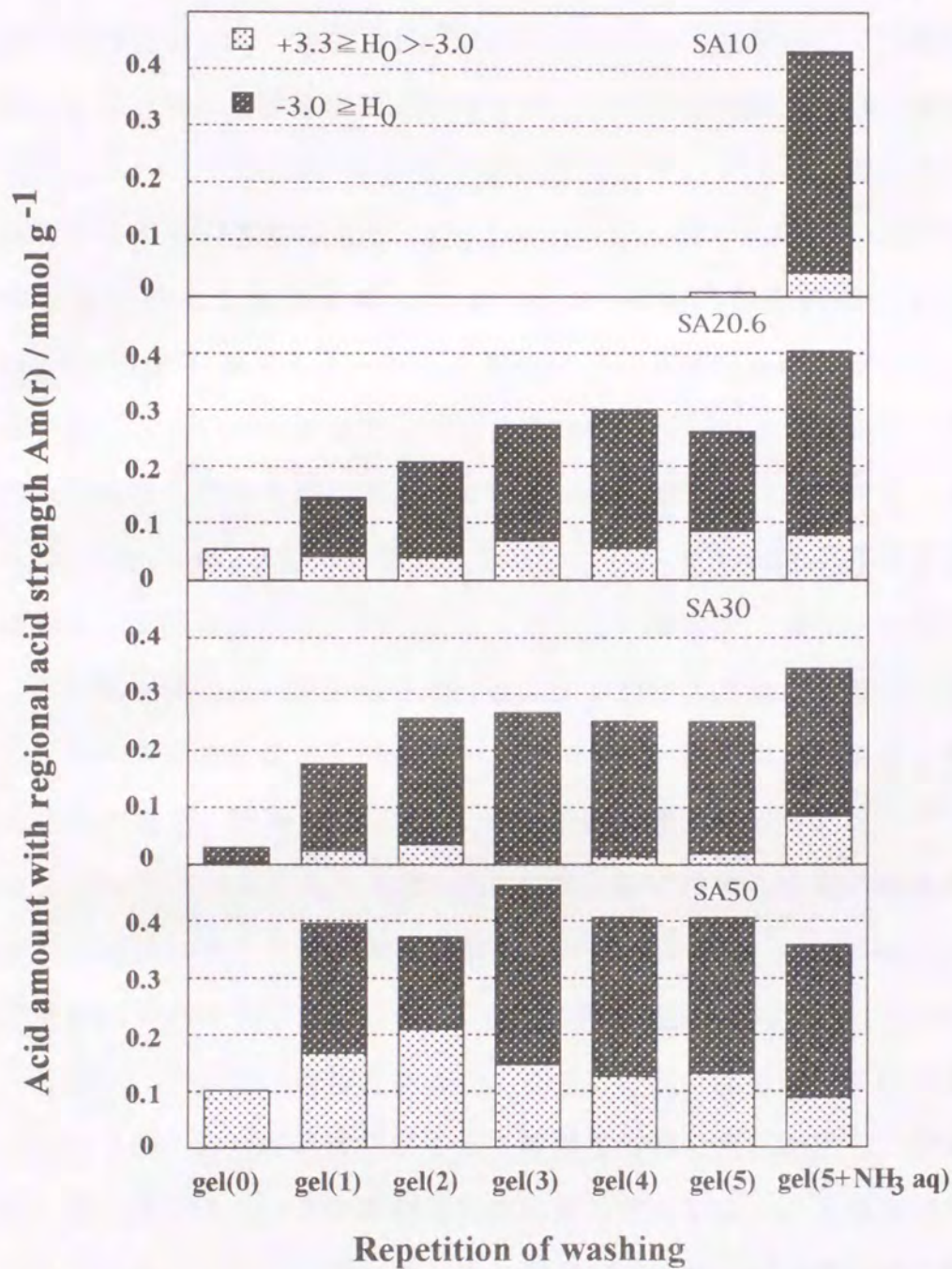


Fig.5-3 Variation in the acid amount with regional acid strength for silica aluminas, SA10, SA20.6, SA30 and SA50, along with the repetition of washing.

かった。

触媒活性点である酸点 (H^+) は Na^+ と交換できる⁵⁾。プロトン供与型の酸構造をもっている Na^+ で中和されていて、酸としての機能を発揮できない構造を潜在的酸点と考える。この潜在的酸点—ONa型構造を洗浄によって—OH型に逆変換することにより、プロトン供与型構造へ回復することが可能である。Fig.5-4(a)には、ゲル4系列について Na_2O 残存量に対する強酸領域 ($H_0 \leq -3.0$) の固体酸量の変化を示し、Fig.5-4(b)には同じく1-ブテン異性化反応速度定数の変化を示した。図中括弧付きのデータはアンモニア水洗浄を行った試料であり、水洗浄のみの試料と異なる傾向を示している。水洗浄のみの試料では、どちらも Na_2O 量1 mass%付近に最大値を有し、それより Na_2O 残存量が多くなると減少する。両図中に、これらの傾向を点線で示した。

ゲル単位質量当たりの表面酸点数である酸量の増減は、酸点で起こる化学反応の速度定数に反映するが、この場合、酸点の酸強度をも考慮する必要がある。洗浄によって Na_2O 残存量の減少があったとしても酸強度分布に変化がないとすると、 Na_2O 残存量に対する酸量の増減と速度定数の増減はどちらも直線的变化を示すはずである。Fig.5-4(a)の変化は直線的であるが、Fig.5-4(b)において速度定数は Na_2O 量1 mass%以上の範囲では下に凸の曲線であった。このことは、この範囲では洗浄によるナトリウムの残存量変化によって酸強度分布に変化が生じ、酸強度の強い酸点ほど1-ブテン異性化反応に対しターンオーバー頻度が高くなることに基づくものと考えられる。洗浄により Na^+ は弱酸強度の酸点から優先的に除去されるとの考えは妥当であり、酸強度分布の変化が洗浄に伴って起こることは支持される。すなわち、未洗浄の Na_2O 量の多い試料では触媒反応に有効な強い酸強度をもつ酸点は回復されないままであるが、残存 Na_2O 量の減少とともに回復されるべき潜在的酸点の酸強

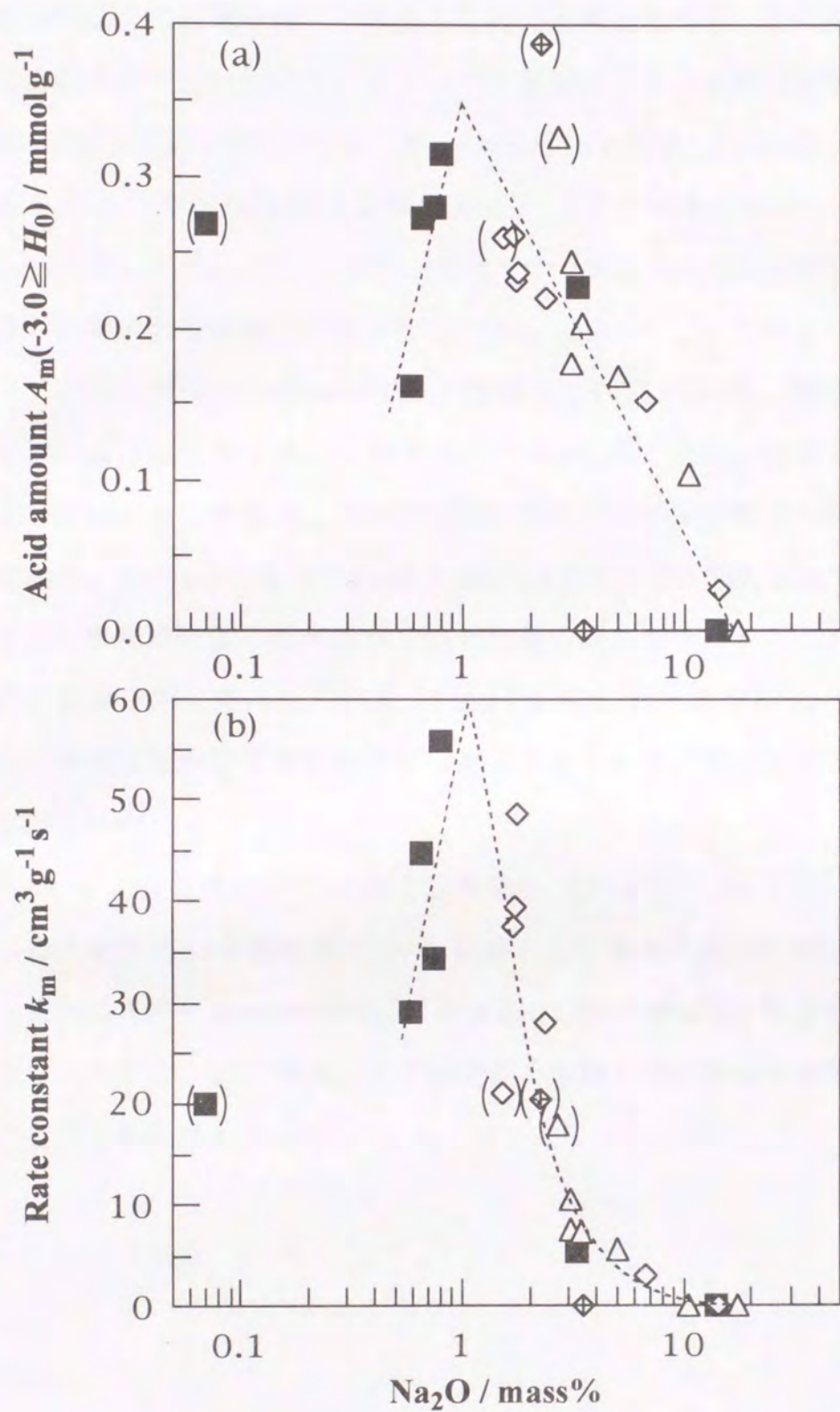


Fig.5-4 Variations in (a) the acid amount, A_m , ($H_0 \leq -3.0$) and (b) the rate constant, k_m , with the remaining amount of Na₂O in silica alumina, SA10, SA20.6, SA30 and SA50.

◇: SA10, △: SA20.6, ◇: SA30, ■: SA50, (): NH₃ aq-washed.

度領域はより強酸領域へと移動して行くと考えられる。したがって、洗浄回数の多い試料ほどターンオーバー頻度の大きい強酸点が増加するため、触媒反応の速度定数は、Fig.5-4(b)の Na_2O 量1 mass%以上で見られるように、急激に増大する傾向をもたらすと考えられる。 Na_2O 量1 mass%以下にはSA50系列のみが現れているが、 Na_2O 残存量に対し、酸量も速度定数も直線的に減少している。

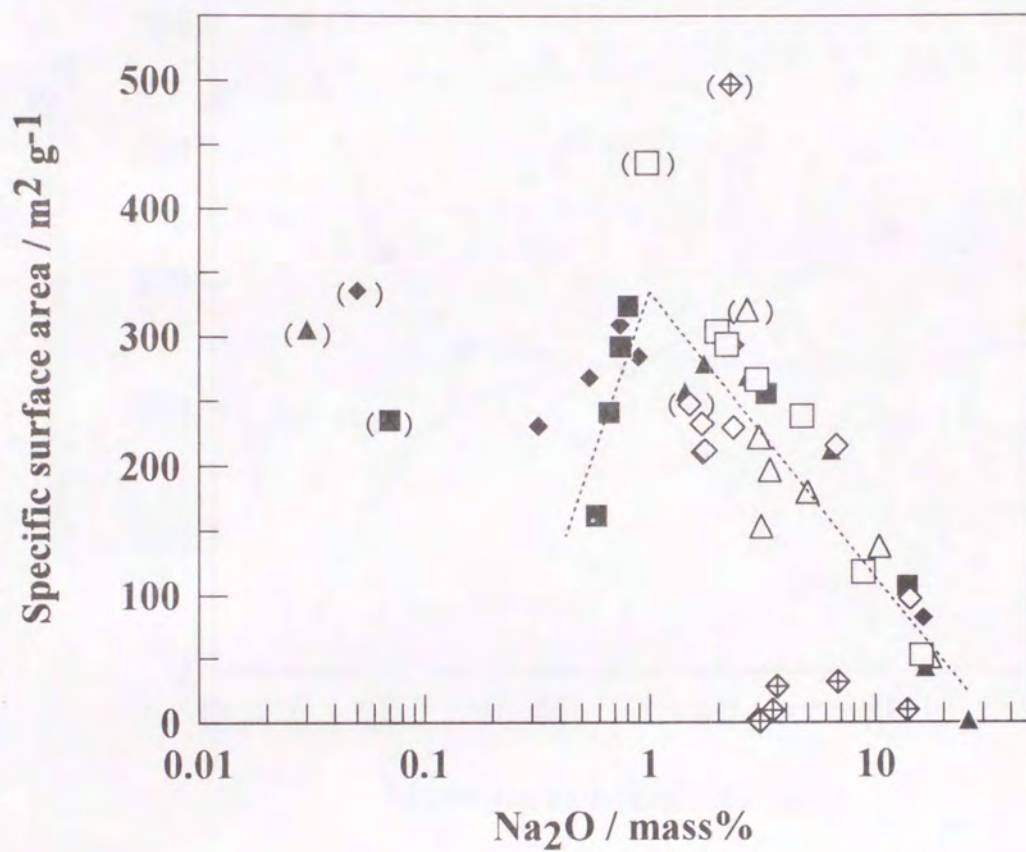
アンモニア水洗浄においては、表面 $-\text{ONa}$ 基および $-\text{OH}$ 基の Na^+ 、 H^+ が NH_4^+ によりイオン交換されて $-\text{ONH}_4$ 型となり、焼成することによって NH_3 を分解放出して $-\text{OH}$ 型のプロトン供与型酸点へ回復すると考えた。Table 5-3より、SA10とSA20.6のゲル(5+ NH_3 aq)では、アンモニア水洗浄により強酸領域の固体酸量の増加がみられ、これに併い速度定数も増加している。一方、SA30とSA50におけるゲル(5+ NH_3 aq)では、強酸領域の固体酸量の変化はあまりみられず、逆に速度定数は減少した。

1-ブテン異性化反応における生成2-ブテンのうちcis型とtrans型への転化率の比 c/t を転化率0への外挿値として求めた $c/t(0)$ は0.87-1.55の範囲にあり、Brønsted酸点における $c/t(0)$ の理論値 $1^{6)}$ をほぼ中央に含むことから、この触媒反応ではプロトン供与型のBrønsted酸点が主活性点であると考えられる。

5.3.4 ナトリウム残存量と比表面積

洗浄操作の後に乾燥、焼成を行い得られたキセロゲルの比表面積を測定し、それらをTable 5-2の右端欄に示した。また、各組成の Na_2O 残存量と比表面積の関係をFig. 5-5に示した。図中括弧付きのデータはアンモニア水洗浄を行った試料であり、水洗浄のみの試料と異なる傾向を示している。SA10系列の水洗浄のみの試料は極端に小さい比表面積を示し、他の系列とは全く異なる様相を示している。その他の水洗浄のみの試料では、 Na_2O 量が減少するにつれて比表面積は増加する傾向となり、 Na_2O 量が1 mass%を挟んで変化する試料SA50, SA80では、 Na_2O 減少に際して1 mass%を境にして増加から減少に転ずる。SA10以外の水洗浄のみの全試料の変化の傾向を点線で示した。この傾向はFig. 5-4(a)に点線で示した傾向と一致している。また、水洗浄を5回繰り返したゲル(5)とさらにアンモニア水洗浄を1回追加したゲル(5+ NH_3 aq)の比表面積を各試料のアルミナ含有率に対し比較してFig. 5-6に示した。アンモニア水洗浄を行うことにより、SA0, SA10, SA20.6の試料では比表面積が大幅に増加する傾向が認められる。

水洗浄において、強酸領域の固体酸量の増加傾向と比表面積の増加傾向が一致していることから、強酸領域の酸点の発現が比表面積増加につながったと考えられる。粒子表面にナトリウムが多く存在する試料では、潜在的酸点が Na^+ により静電的に中和されている状態であり、粒子表面は電氣的に中性であり一次粒子間の電荷の反発がなく、乾燥・焼成の際、焼結しやすく表面積が低下すると考えられる。しかし、洗浄により Na^+ が除去され潜在的酸点が回復し、特に強酸点が発現すると、表面電荷による粒子間での反発が起こり、焼結が抑えられる。したがって、酸点発現による表面電荷の発生が焼結を抑制し、表面積の増加につながると考えた。



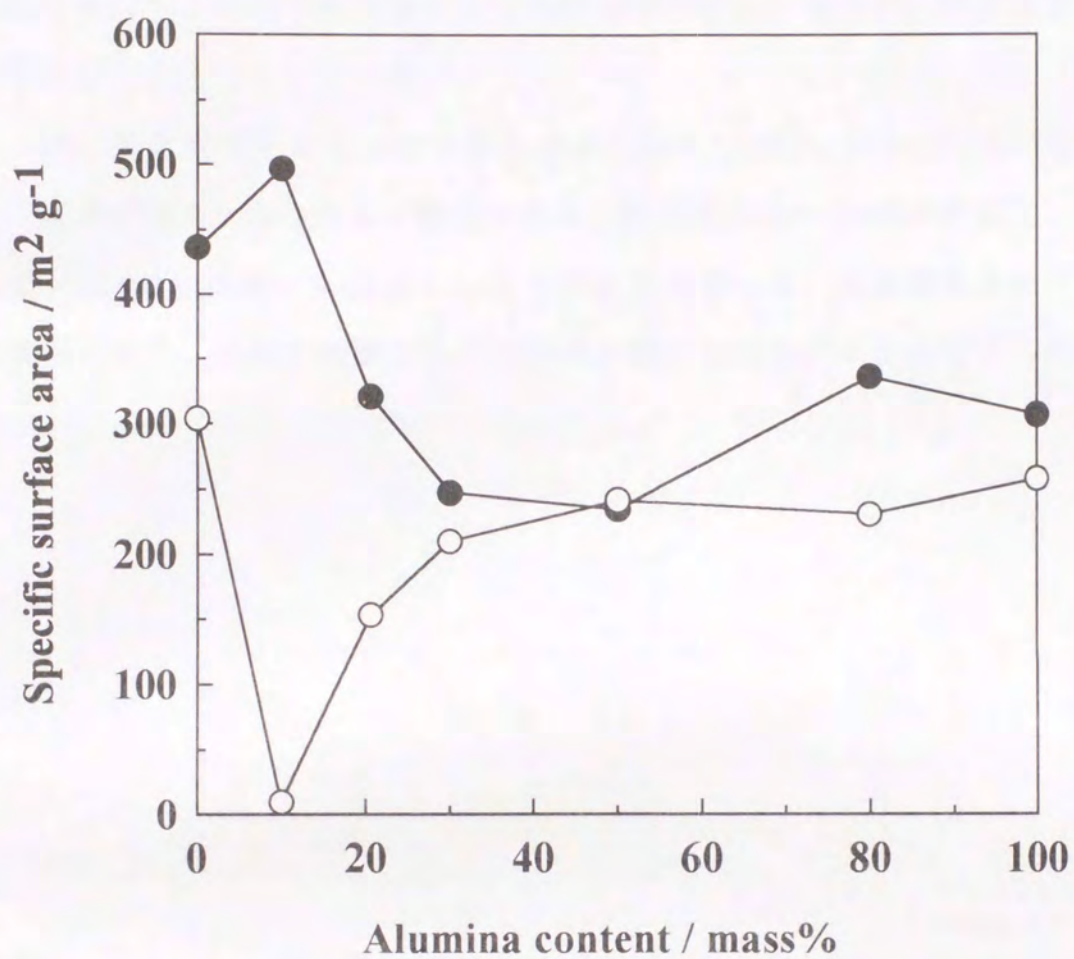


Fig.5-6 Variation in specific surface area with alumina content in comparison between gel(5) and gel(5+NH₃ aq).
 ○: gel(5), ●: gel(5+NH₃ aq).

SA10では、水洗浄のみでは表面に酸点がほとんどなく、アンモニア水洗浄を加えることによってはじめて強酸領域の酸点が発現し、焼結が抑制されることにより比表面積が大幅に増加したと考えた。SA20.6においても、アンモニア水洗浄による強酸領域の酸量の増加が、比表面積の増加をもたらしたと考えた。

一方、固体酸性をほとんど示さなかったSA0, SA80, SA100については、洗浄によりナトリウムが除去されると粒子表面に-OH基が生成し、この表面OH基は酸点を発現するまでには至らないが、表面電荷を生ずる要因となり、焼結が抑制され比表面積の増加につながったと考えられる。

5.4 まとめ

二成分系複合酸化物固体酸触媒であるシリカアルミナゲルを瞬時混合共ゲル化法で調製し、繰り返し洗浄により得られる洗浄回数の異なるゲルのナトリウム残存量分析値より、残存ナトリウムが固体酸量、触媒活性および比表面積に及ぼす影響について考察し、次のような結論を得た。

(1) SA0, SA10, SA20.6およびSA30のシリカ成分の多い試料では、水洗浄を繰り返しても Na_2O 残存量は多く、特にSA10とSA20.6で多くなっている。アンモニア水洗浄を加えるとさらに洗浄が効果的に進み、水洗浄の繰り返しよりもナトリウムを良く除去することができたが、なお Na_2O 量は1 mass%以上残存した。これは、シリカ源の原料ケイ酸ナトリウムに由来する $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{ONa}$ の非架橋酸素種が一次粒子バルク相内に多く存在し、ここに用いた洗浄条件では除去できないためと考えた。

(2) 洗浄によるナトリウムの除去は、ナトリウムにより中和されていた潜在的酸点の回復をもたらす。 Na_2O 残存量に対する強酸領域 ($H_0 \leq -3.0$) の固体酸量の変化と1-ブテン異性化反応速度定数の変化はどちらも Na_2O 量1 mass%付近に最大値を有し、それより Na_2O 残存量が多くても少なくても減少する傾向を示した。

(3) 洗浄により Na^+ が除去され潜在的酸点が回復し、特に強酸点が発現すると、表面電荷による粒子間での反発が起こり、焼結が抑えられ表面積の増加につながったと考えた。比表面積の増加は、強酸領域の固体酸量の増加に一致した。

引用文献

- 1) 平野博人, 平沼充安, 向井田健一, 日化, 1995, 440.
- 2) T.Imanaka, T.Hashimoto, K.Sakurai, Y.Okamoto, S.Teraniishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1206 (1980).
- 3) 松崎五三男, 福田安男, 小林竜朗, 久保浩一, 田部浩三, 触媒, 11, 210 (1969).
- 4) 八幡屋正, 浮橋 寛, 化学と工業, 1952, 288.
- 5) J.Take, T.Ueda, Y.Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1581 (1978).
- 6) J.W.Hightower, W.K.Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 778 (1967).; 上松敬禧, 有合化, 30, 874 (1972) .

第6章 結 論

6.1 はじめに

2成分系複合酸化物シリカアルミナゲルの調製に関して、均一過飽和溶液からの一斉ゲル化により、粒子径の揃った生成一次粒子が得られ、組成の均質性も期待できる“瞬時混合共ゲル化法”を提案した。瞬時混合共ゲル化法による組成の異なるシリカアルミナゲルの調製を行い、ゲル組成が諸物性値に及ぼす影響を明らかにし、ゲル一次粒子のバルクと表面組成の関係について示した。また、調製過程におけるゲル洗浄工程を詳細に検討することにより、原料溶液に含まれるナトリウムの洗浄除去機構について考察し、さらに、残存ナトリウムが諸物性値に及ぼす影響についても明らかにした。これらのことにより、“瞬時混合共ゲル化法”が、現在工業的に使用されているシリカアルミナ触媒の性能を向上させる可能性をもつ、より特徴のある複合酸化物固体酸触媒を得るための調製法であることを示した。

以下に、各章で得られた知見を要約する。

6.2 各章の結論

第2章「調製過程における操作因子が構造、酸特性および触媒活性に及ぼす影響」の結論

ゲル化時間以内に均一過飽和溶液が得られるように、反応溶液を瞬時に注入するならば、生成ゲル一次粒子は粒子径が揃ったものとなり、したがって、細孔径分布もシャープなものとなることがわかった。ゲル化時間よりも長い時間をかけて反応溶液の注入を行なう場合、ゲル構成粒子は均一にならず、巨大に析出成長したゲル粒子が生成され、同時に系内

の濃度が低下していった時点で生成する微小粒子までを含む広い粒子径分布となる。その際、細孔径分布も幅広になる。

瞬時に注入すれば、混合方向によらず、生成ゲル一次粒子の粒子径は揃ったものとなるが、固体酸量と反応活性は、シリカ成分溶液（水ガラスと水酸化ナトリウムの混合水溶液）にアルミナ成分溶液（硝酸アルミニウム水溶液）を注入する方がともに高くなる。瞬時注入といえども、アルミナ成分溶液→シリカ成分溶液の混合方向がよいことがわかった。

原料溶液濃度が高くなると比表面積は大きくなり、細孔径分布のモード径は小径側にシフトしている。これは、高濃度側で生成するゲル一次粒子の粒子径が小さくなることを示すものである。また、細孔径分布はどの濃度においてもシャープであり、均一過飽和溶液からの固相析出によりゲル一次粒子径は揃ったものになる。

したがって、瞬時混合共ゲル化法により、ゲル一次粒子径の均一化が達成されることがわかった。

第3章「組成の違いが構造特性、酸特性および触媒活性に及ぼす影響」の結論

蛍光X線分析による組成分析の結果、瞬時混合共ゲル化法によるシリカアルミナゲルの析出では、量論組成よりアルミナ含有率の高いゲル粒子が得られた。その様子は、気液平衡のRaoultの法則に類似した固液平衡曲線で表わされた。

蛍光X線分析により求めたアルミナ含有率と物性値の関係については、ゲル一次粒子は複合化により大粒子化していき、アルミナ含有率50mass%付近で最大粒子径に達し、比表面積は最小になることがわかった。1-ブテン異性化反応の速度定数を測定すると、アルミナ含有率20ならびに60mass%で極大値を示す。これは、 $H_0 \leq +3.3$ の固体酸量の極大値組成

20ならびに70mass%とよく一致し、速度定数と固体酸量の間にはよい相関関係がみられた。この固体酸量および触媒活性の極大を示す組成を田部の固体酸発現に関する仮説に基づく、二成分混合表面配列モデルにより推定することができた。また、その表面配列モデルによる固体酸種は、組成22mass%のときBrønsted酸点、組成72mass%のときLewis酸点であると推定されたが、463Kにおける生成2-ブテンのc/t比は、全ての組成でほぼ1、すなわちBrønsted酸点上で反応が起こっているという結果を与えた。反応温度が低いためH₂O分子の配位によるLewis酸からBrønsted酸への転換があったと考えた。

第4章「生成ゲルの平均組成と一次粒子の表面・バルク組成」の結論

化学分析による組成分析の結果、瞬時混合共ゲル化法では、何度調製してもほぼ量論組成通りの共ゲルが再現性よく得られることから、組成の均質性も十分達成できることがわかった。

不要成分除去を目的とした繰り返し洗浄において、ナトリウムの大部分は数回の洗浄で除去できるが、ここに用いた洗浄条件では完全に除去できないことが示された。また、洗浄によりシリカ成分の方がアルミナ成分より多く溶出し、この溶出はゲル粒子の表面で起こることと併せて考えて、この現象を生成ゲル固体粒子の表面組成変化として捉えることができた。さらに、焼成することにより表面はアルミナに富んだ組成となることもわかった。

したがって、瞬時混合共ゲル化法では、原料溶液からほぼ量論的に固相析出し、生成ゲル粒子の平均組成は目標量論組成値通りとなるが、洗浄によるゲル一次粒子表面からのシリカの溶出と焼成による表面アルミナ組成の増加とが要因で表面付近はアルミナに富んだ組成となり、ゲル

一次粒子の表面とバルクの組成は異なると考えた。このことが、蛍光X線分析の結果と化学分析の結果の違いをもたらしたと結論でき、蛍光X線分析値は表面組成、化学分析値はバルクの平均組成と置き換えることができる。

第5章「生成ゲル中の残存ナトリウムが比表面積、 固体酸および触媒活性へ及ぼす影響」の結論

2成分系複合酸化物固体酸触媒であるシリカアルミナゲルを瞬時混合共ゲル化法で調製し、繰り返し洗浄により得られる洗浄回数の異なるゲルのナトリウム残存量分析値より、シリカ成分の多い試料では、水洗浄を繰り返しても Na_2O 残存量は多く、特にアルミナ含有率10と20.6mass%（バルク組成）の試料で多くなっている。アンモニア水洗浄を加えるとさらに洗浄が効果的に進み、水洗浄の繰り返しよりもナトリウムを良く除去することができたが、なお Na_2O 量は1 mass%以上残存した。これは、シリカ源の原料ケイ酸ナトリウムに由来する $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{ONa}$ の非架橋酸素種が一次粒子バルク相内に多く存在し、ここに用いた洗浄条件では除去できないためと考えた。

洗浄によるナトリウムの除去は、ナトリウムにより中和されていた潜在的酸点の回復をもたらす。 Na_2O 残存量に対する強酸領域（ $H_0 \leq -3.0$ ）の固体酸量の変化と1-ブテン異性化反応速度定数の変化はどちらも Na_2O 量1 mass%付近に最大値を有し、それより Na_2O 残存量が多くなっても少なくとも減少する傾向を示した。

洗浄により Na^+ が除去され潜在的酸点が回復し、特に強酸点が発現すると、表面電荷による粒子間での反発が起こり、焼結が抑えられ表面積の増加につながったと考えた。比表面積の増加傾向は、強酸領域の固体酸量の増加傾向に一致した。

6.3 総括

本論文で提案した“瞬時混合共ゲル化法”は、粒子径均一で組成均質なゲル粒子を得ることができる調製法である。この調製法により、組成、構造、固体酸性、触媒活性の諸物性値を制御し、再現性のあるゲルを調製できることを見いだした。また、洗浄とナトリウム残存量、ならびに、ナトリウム残存量と比表面積、固体酸量および触媒活性の関係を考察することにより、ナトリウムが酸点構造やゲルの凝集構造におよぼす影響を明らかにすることができた。

現在もシリカアルミナ触媒は、接触分解用、異性化用、アルキル化用、メチルアミン合成用および各種触媒担体として工業的に使用されており、“瞬時混合共ゲル化法”を用いることにより触媒性能をさらに向上させることが期待される。また、“瞬時混合共ゲル化法”は、シリカアルミナだけではなく他の多くの複合酸化物にも応用できると考える。

発表論文（ [] 内は本論文中の所在）

1. 平野博人, 平沼充安, 向井田健一, 渡辺治夫
「種々の方法で調製したシリカアルミナゲルの細孔構造・酸特性および触媒活性」
日本化学会誌 1989, No. 6, pp. 961-966
(平成元年6月公表) [第2章]
2. 平野博人, 平沼充安, 向井田健一
「瞬時混合共ゲル化法により調製した組成の異なるシリカアルミナゲルの酸特性および触媒活性」
日本化学会誌 1992, No. 9, pp. 915-921
(平成4年9月公表) [第3章]
3. Ken-ichi MUKAIDA, Hiroto HIRANO, Masatoshi FUJISAWA, Moriyuki SATO,
“SOLID ACID AND CATALYTIC PROPERTIES OF SILICA SURFACES MODIFIED WITH PHOSPHATE AND SULFATE IONS”,
Phosphorus Research Bulletin vol.4(1994) pp.35-40
(平成6年12月公表) [第4章]
4. 平野博人, 平沼充安, 向井田健一
「瞬時混合共ゲル化法により調製したシリカアルミナゲルの平均組成と一次粒子の表面・バルク組成」
日本化学会誌 1995, No. 6, pp. 440-447
(平成7年6月公表) [第4章]
5. 向井田健一, 平野博人, 勝又弘治
「粒子充填体における構成粒子の粒子径と細孔径との関係」
粉砕 1995, No. 39, pp. 4-11
(平成7年11月公表) [第2章]

6. 平野博人、平沼充安、向井田健一

「瞬時混合共ゲル化法により調製したシリカアルミナゲル中のナトリウムの挙動

—比表面積、固体酸、触媒特性への残存ナトリウムの影響—」

日本化学会誌 1998, No. 11, pp. 737-744

(平成10年11月公表)

[第5章]

口頭発表

(1) 平野博人、平沼充安、向井田健一、渡辺治夫：「シリカアルミナ触媒の調製法と酸性・活性」第25回粉体に関する討論会（昭和62年9月）

(2) 平野博人、平沼充安、片石悟、矢田孝雄、向井田健一：「シリカアルミナ調製時諸条件のゲル平均組成、細孔構造、固体酸量、1-ブテン異性化活性への影響」日本化学会北海道支部夏季研究発表会（平成元年7月）

(3) 向井田健一、酒井宗和、平野博人：「過飽和均一溶液から析出したシリカアルミナ、シリカマグネシアの化学組成、粒子径」日本化学会北海道支部冬季研究発表会（平成2年2月）

(4) 平野博人、平沼充安、向井田健一：「瞬時混合共ゲル化法により調製した組成の異なるシリカアルミナゲルの細孔構造、酸特性および触媒活性」平成3年度触媒研究発表会（平成3年9月）

(5) 平野博人、平沼充安、向井田健一：「瞬時混合共ゲル化法によるシリカアルミナゲル触媒の調製」第2回化学工学・粉体工学北海道研究交流会（平成5年1月）

(6) Ken-ichi MUKAIDA, Hideo ANDO, Masatoshi FUJISAWA, Moriyuki SATO, Hiroto HIRANO,
SOLID ACID, CATALYTIC and TOPOGRAPHICAL PROPERTIES ON
SULFATED SILICA, ALUMINA AND SILICA ALUMINA,
ACID-BASE CATALYSIS II INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN HONOR OF
KOZO TANABE（平成5年12月）

(7) 平野博人、向井田健一：「瞬時混合共ゲル化法によるシリカアルミナゲルの調製で洗浄が物性に及ぼす影響」平成7年度触媒研究発表会（平成7年10月）

(8) 平野博人、向井田健一：「瞬時混合共ゲル化法により調製したシリカアルミナゲル粒子」第48回コロイド・界面化学討論会（平成7年10月）

謝 辞

このシリカアルミナゲルに関する一連の研究は、昭和59年度の室蘭工業大学学部4年次の卒業研究から始まり、引き続き修士論文研究において行われました。さらに、昭和62年苫小牧工業高等専門学校に助手として採用されてから今日まで、5年生の卒業研究の指導を通して同テーマの研究を進めていくことができました。この間、平成4年度に一年間文部省内地研究員として室蘭工業大学で行った研究が、本研究を最も発展させることとなりました。

学生時代の卒業研究、修士論文研究から内地研究員としての研究、さらに、本論文をまとめるにあたり、終始ご指導ご鞭撻を賜り、多大なご尽力を戴きました室蘭工業大学教授向井田健一先生に、あらためて深く感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、有益なご助言、ご指導を賜りました室蘭工業大学菖蒲明己教授、杉岡正敏教授、見城忠男教授、高橋洋志教授に深く感謝いたします。

さらに、本研究を進めるにあたり、有益なご助言、ご示唆を賜りました苫小牧工業高等専門学校名誉教授平沼充安先生、ならびに、本研究で調製した試料の化学分析をお願いした日鋼検査サービス株式会社の石井実氏に深く感謝いたします。

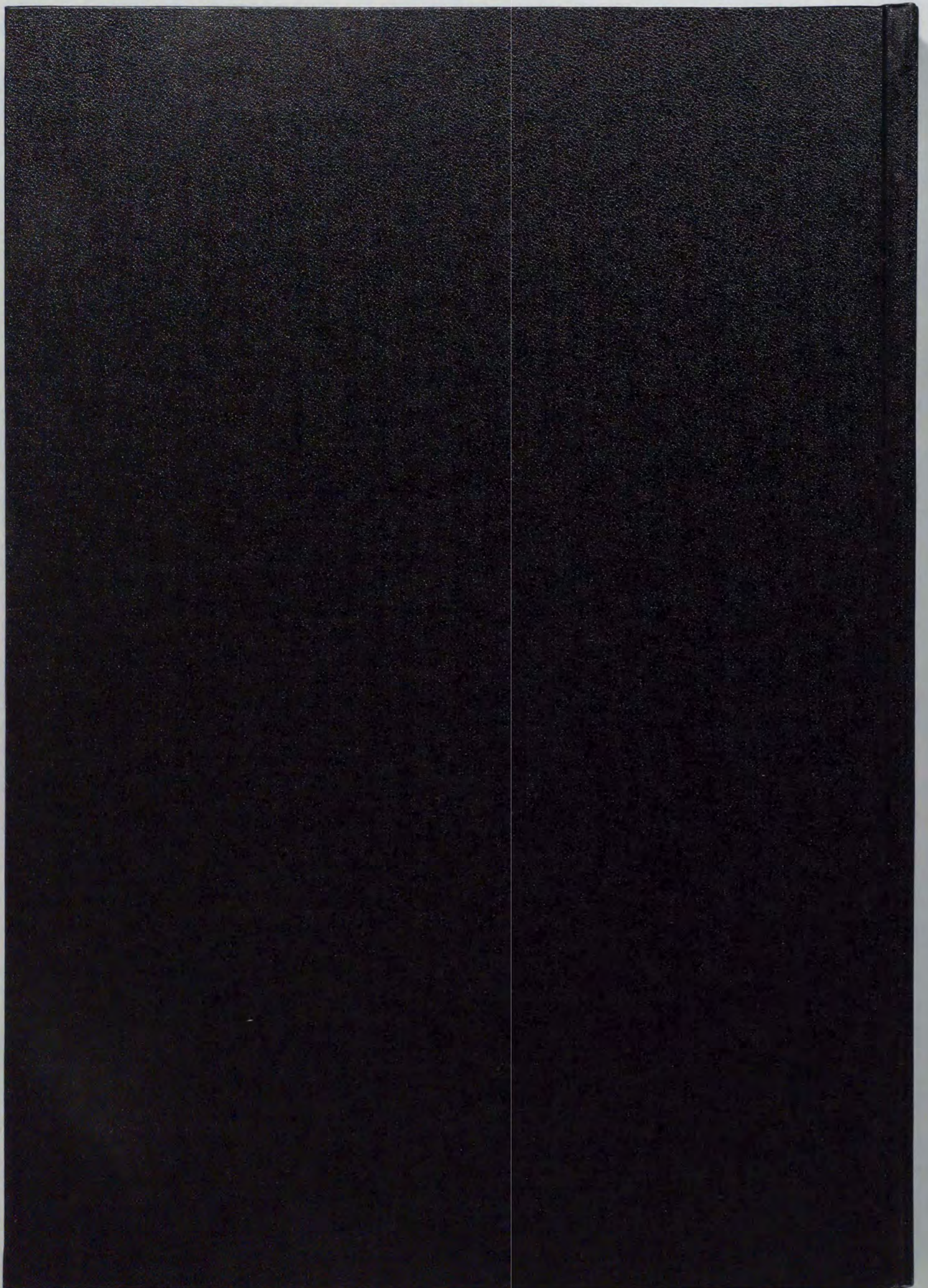
最後に、研究を行い、本論文をまとめる上で多大なご協力をいただきました苫小牧工業高等専門学校物質工学科の教職員、ならびに、卒業研究に携わった学生諸氏にお礼申し上げます。

1999年3月

苫小牧工業高等専門学校

物質工学科

平野 博人



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]
[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

