

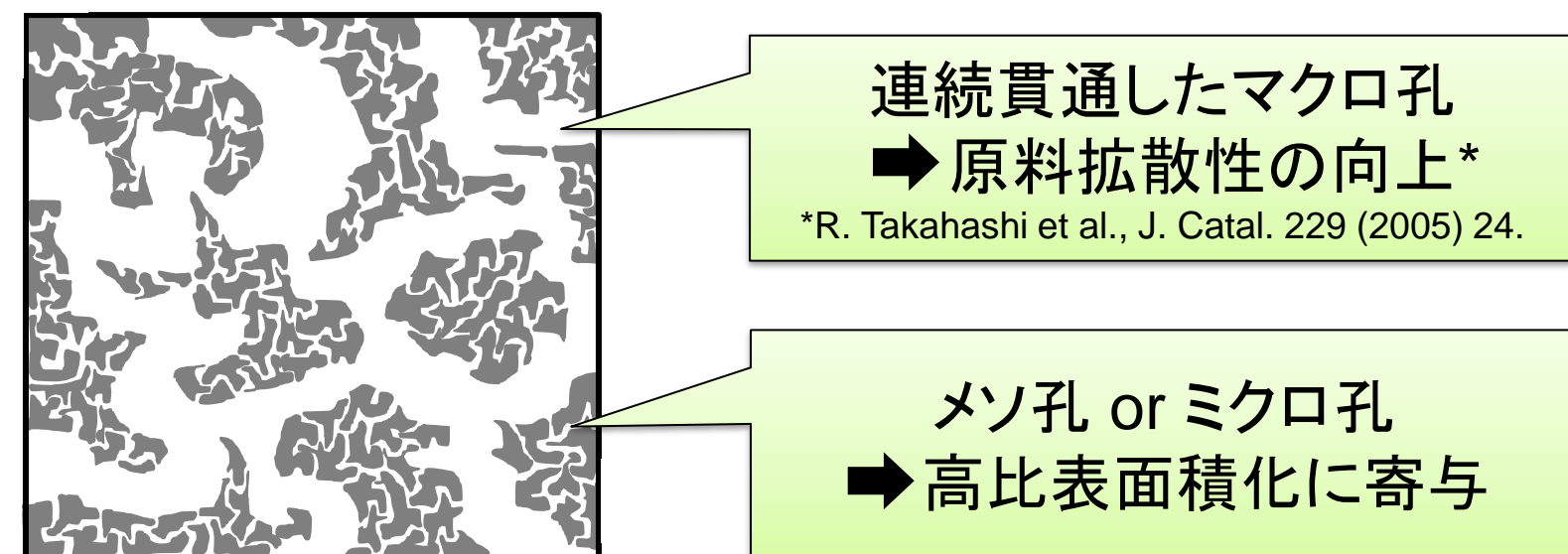
# 二元細孔シリカアルミナの創成と固体酸触媒としての特性評価

(愛媛大院理工<sup>1</sup>、愛媛大理<sup>2</sup>) 佐藤文哉<sup>1</sup>・白枝美紅<sup>2</sup>・田中元気<sup>1</sup>・高橋亮治<sup>1</sup>

## Introduction

### 二元細孔多孔体

大きさの異なる二種類の細孔を有する  
(例: マクロ孔とメソ孔が共存)



<作製可能な二元細孔多孔体>

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、活性炭

<sup>1</sup> K. Nakanishi, J. Porous Mater. 4 (1997) 67.  
<sup>2</sup> R. Takahashi et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 125 (2017) 742.  
<sup>3</sup> R. Takahashi et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 113 (2005) 32.  
<sup>4</sup> J.P. Paraknowitsch et al., J. Mater. Chem. 20 (2010) 6746. (二元細孔SiO<sub>2</sub>を母型として作製)

### 二元細孔SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*\*

ポリエチレンオキド(水溶性高分子)による相分離誘起を伴うゾルゲル法により作製

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量10 wt.%の試料の作製に成功
- クメンのクラッキング反応に対して市販品より高活性
- 市販のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比べてBrønsted酸量/Lewis酸量比が高い

\*\*M. Yabuki et al., PCCP 4 (2002) 4830.

### 課題

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸特性はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の影響を受ける  
→10 wt.%以外の含有量の二元細孔試料の作製は可能?  
細孔径の制御は可能?

### 細孔の形成過程(二元細孔シリカゲルの場合)

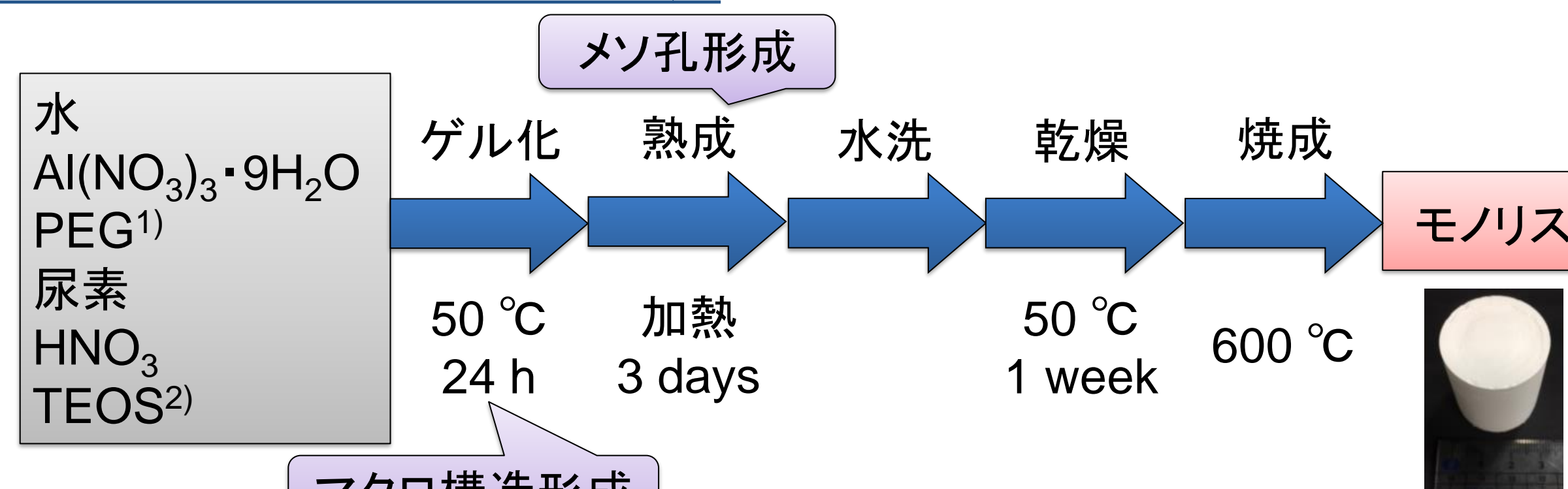
マクロ孔: (水溶性高分子+無機重合相)と水の相相  
メソ孔: あらかじめ尿素を添加し、ゲル化後に熟成(熱処理)を施すことで生成したアンモニアがシリカ骨格を溶解、再析出させることで形成  
R. Takahashi et al., Microporous Mesoporous Mater. 98 (2007) 107.  
ミクロ孔: 焼成時の不均一な収縮により形成

### 目的

- 各Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量において、二元細孔構造が得られるSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作製条件の解明
- メソ孔系を制御する作製条件の解明
- 二元細孔SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸特性評価

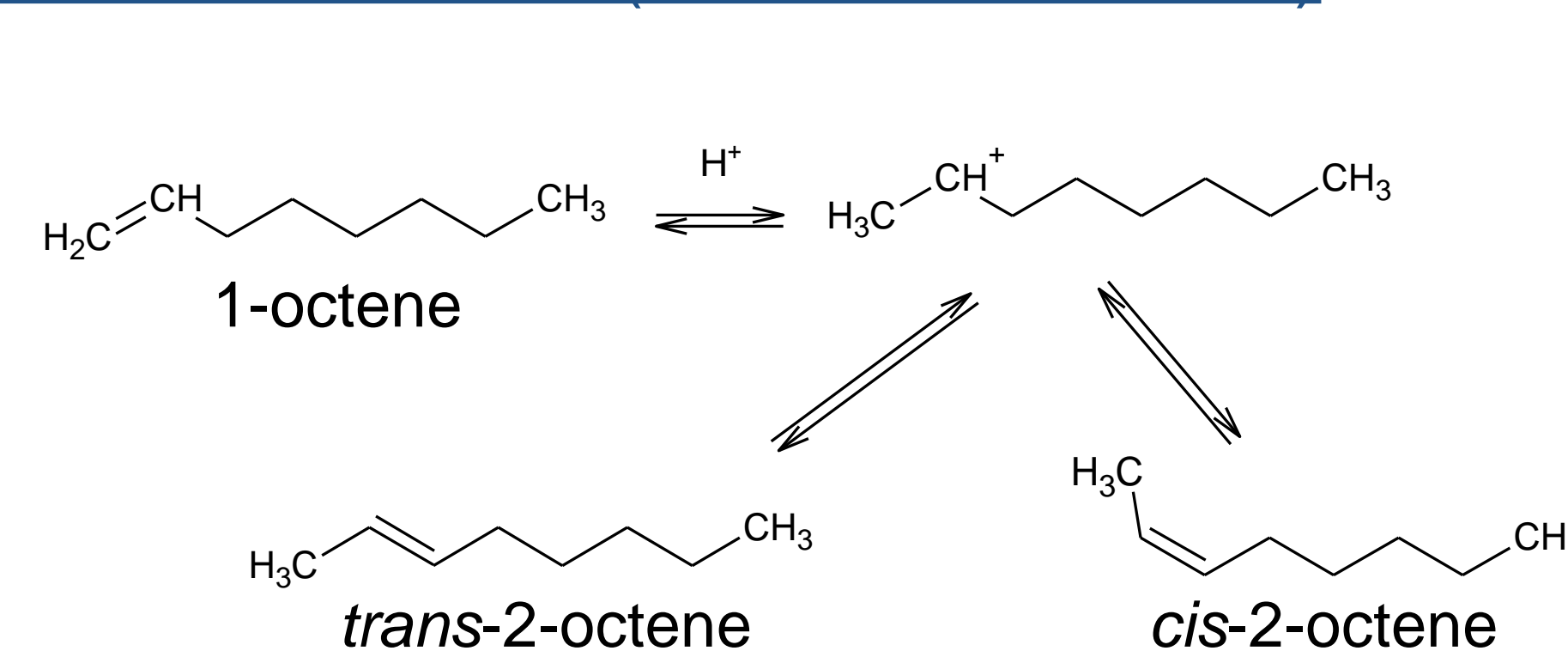
## Experimental

### ゾルゲル法による試料調製



1) PEG: ポリエチレングリコール(分子量:20000)  
2) TEOS: テトラエチルオルトシリケート

### 酸触媒モデル反応(1-octeneの異性化)



### <反応条件>

分析の都合上、3-octeneがほぼ生成しない  
転化率が約20%以下になるような条件で実施

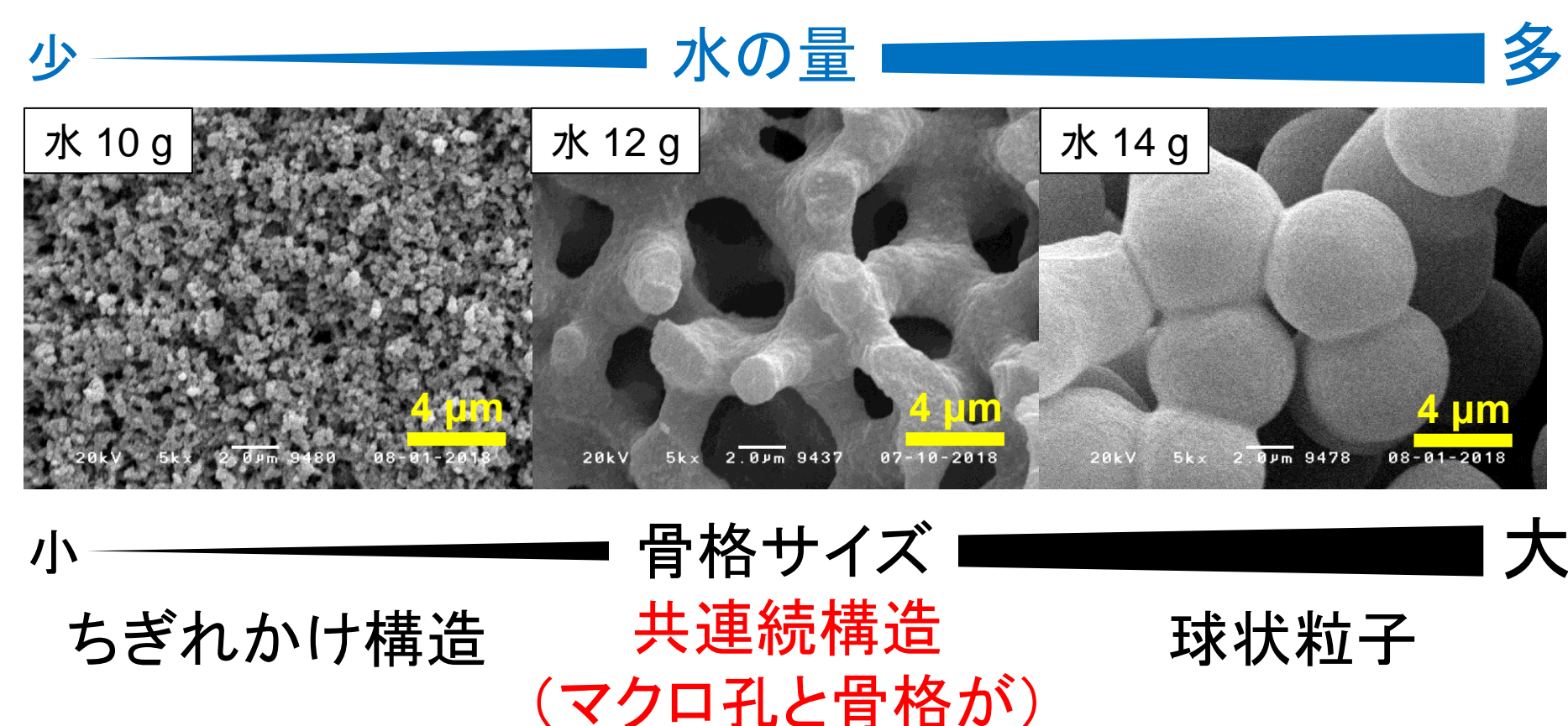
固定床連続流通反応装置

触媒量	0.075 g (+シリカゲル0.425 g)
原料	1-octene 3.7 cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
反応温度	130°C
流通時間	5 h
キャリア	N <sub>2</sub> gas 30 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
前処理	500°C 1h (N <sub>2</sub> gasキャリア)

## Results and discussion

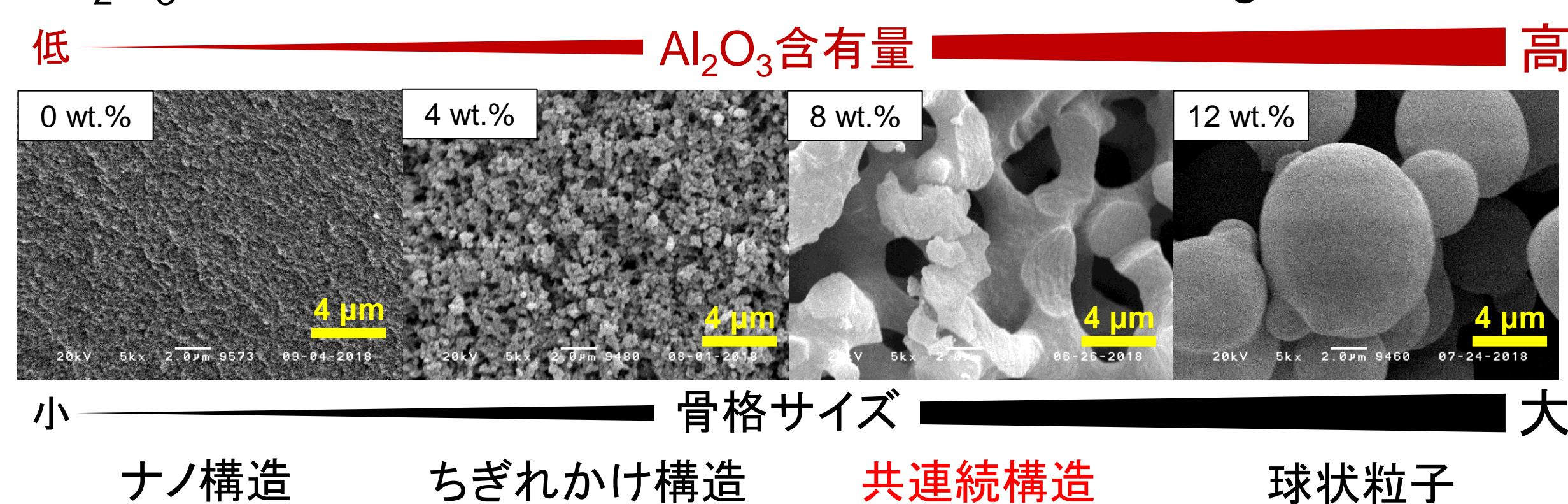
### マクロ構造制御

● 水の量による構造制御 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量 4 wt.%)



水の量が過剰 → 球状粒子、骨格が大きい  
水の量が不足 → 共連続構造がちぎれかけたような構造  
骨格が小さい(ちぎれかけ構造)  
その間で共連続構造

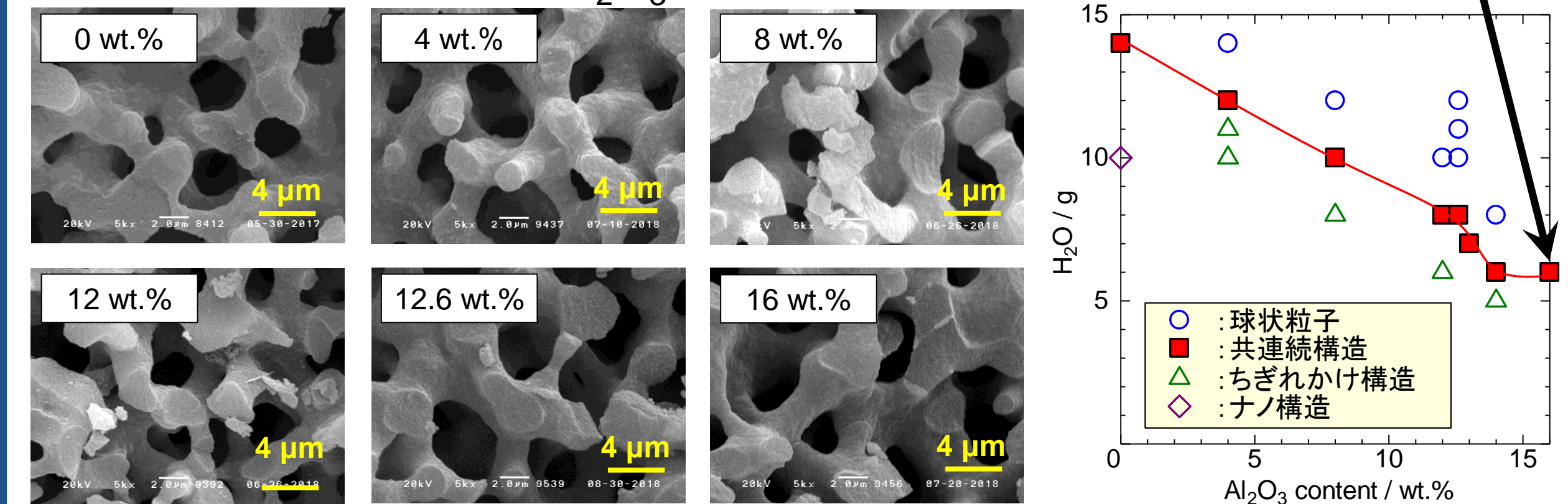
● Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量によるマクロ構造の違い (水の量 10gで固定)



高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量 → 球状粒子  
低Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量 → ちぎれかけ構造、ナノ構造  
その間で共連続構造

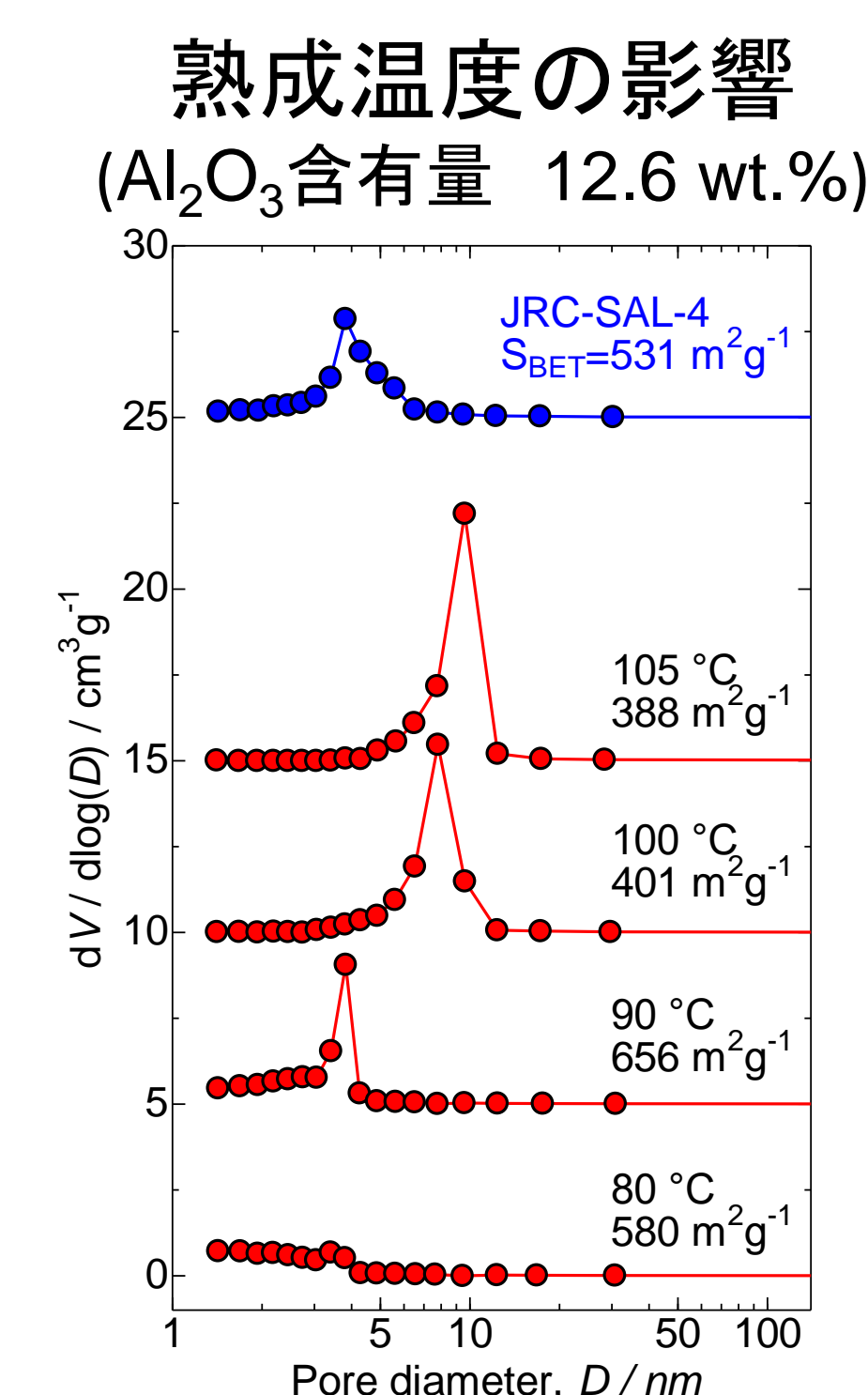
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を増やすにつれ水の量を減らして作製を実施

● まとめ (図中の数値はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量)



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量0~16 wt.%のほぼ同じ大きさの連続貫通したマクロ孔をもつSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製に成功

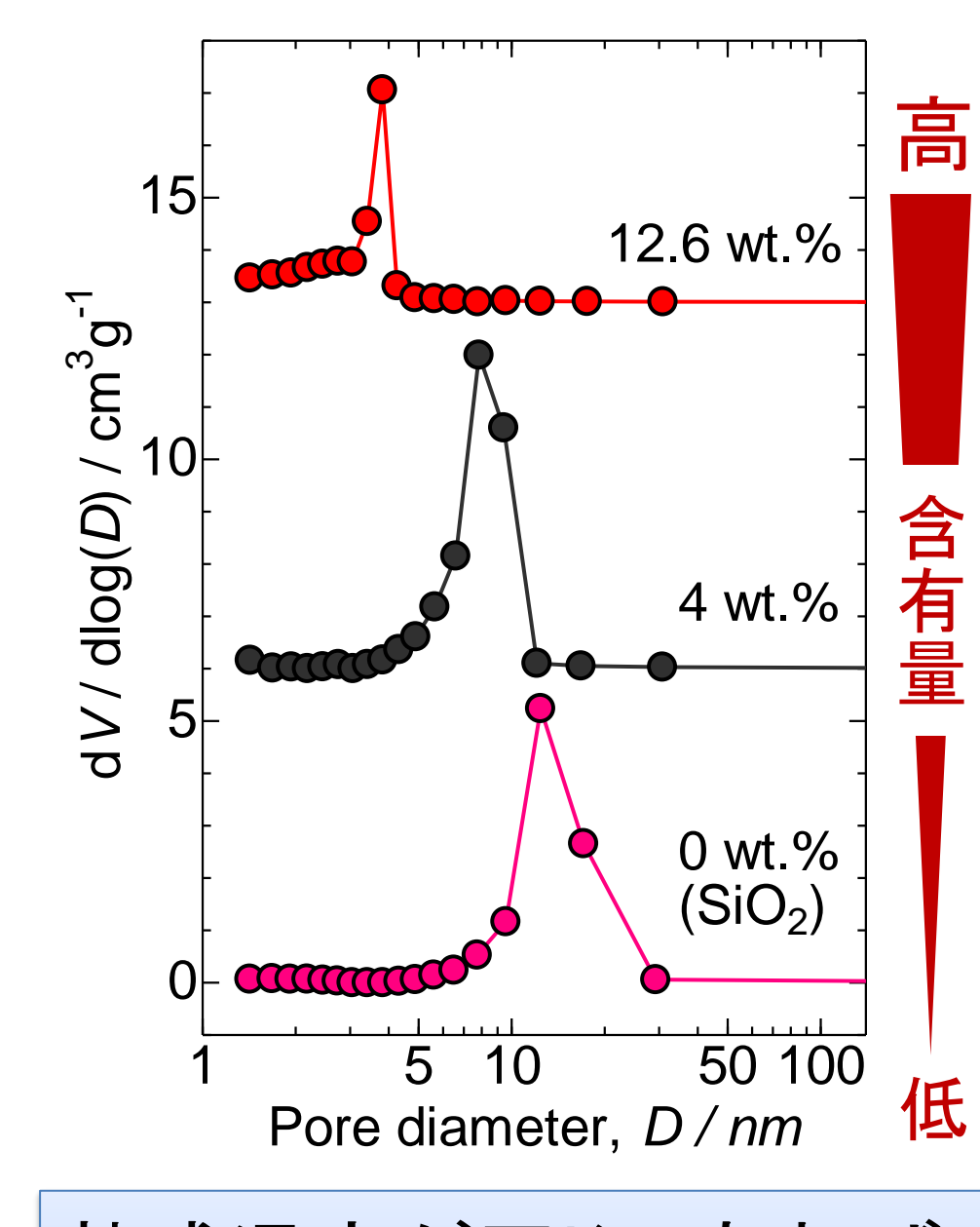
### メソ孔径(D)制御



熟成温度を低くするとメソ孔径は減少  
≒比表面積は増大

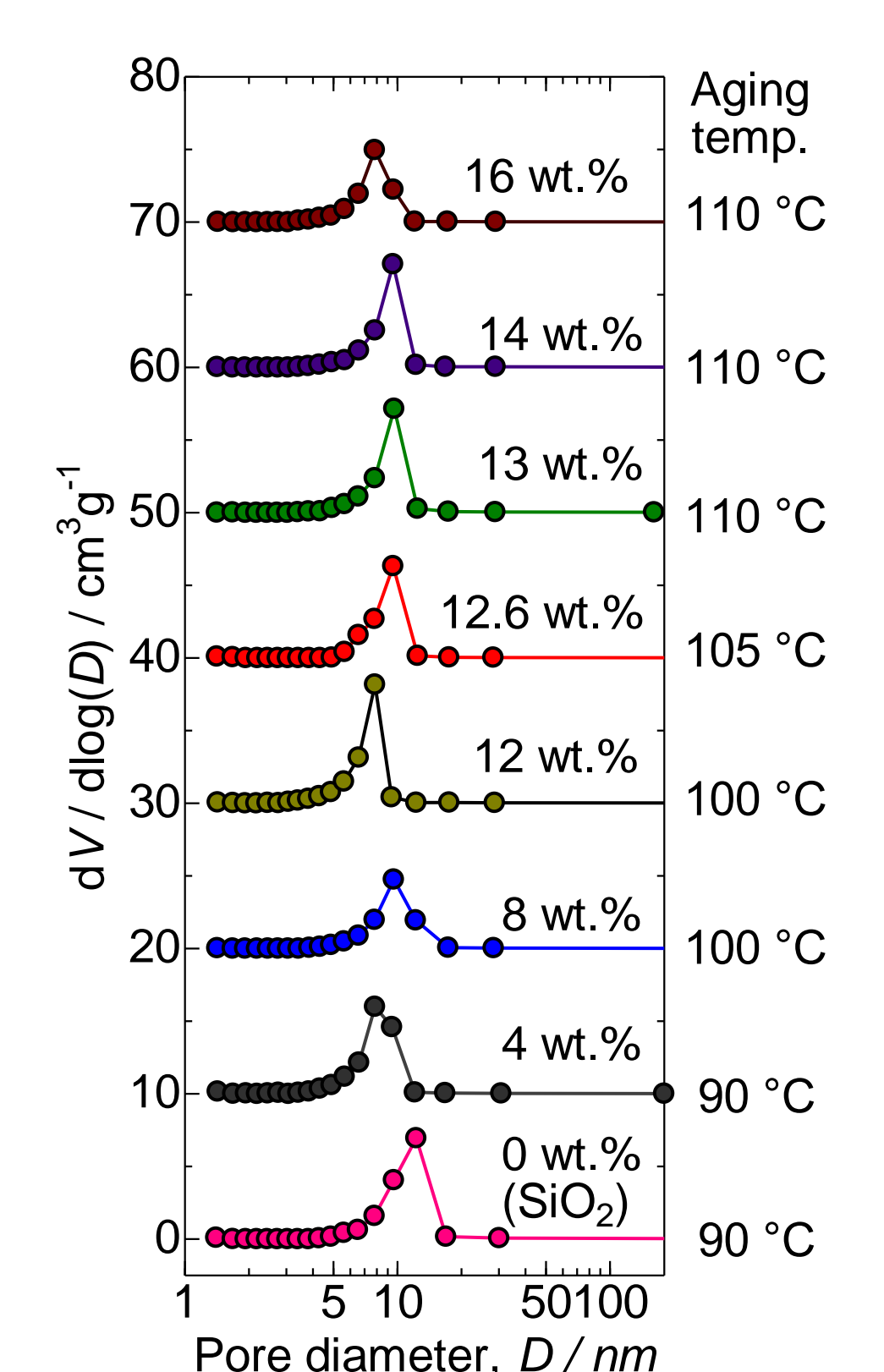
メソ孔径の制御が可能

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量による変化 (熟成温度は90°Cで固定)



熟成温度が同じであれば高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量ほどメソ孔径は小さくなる

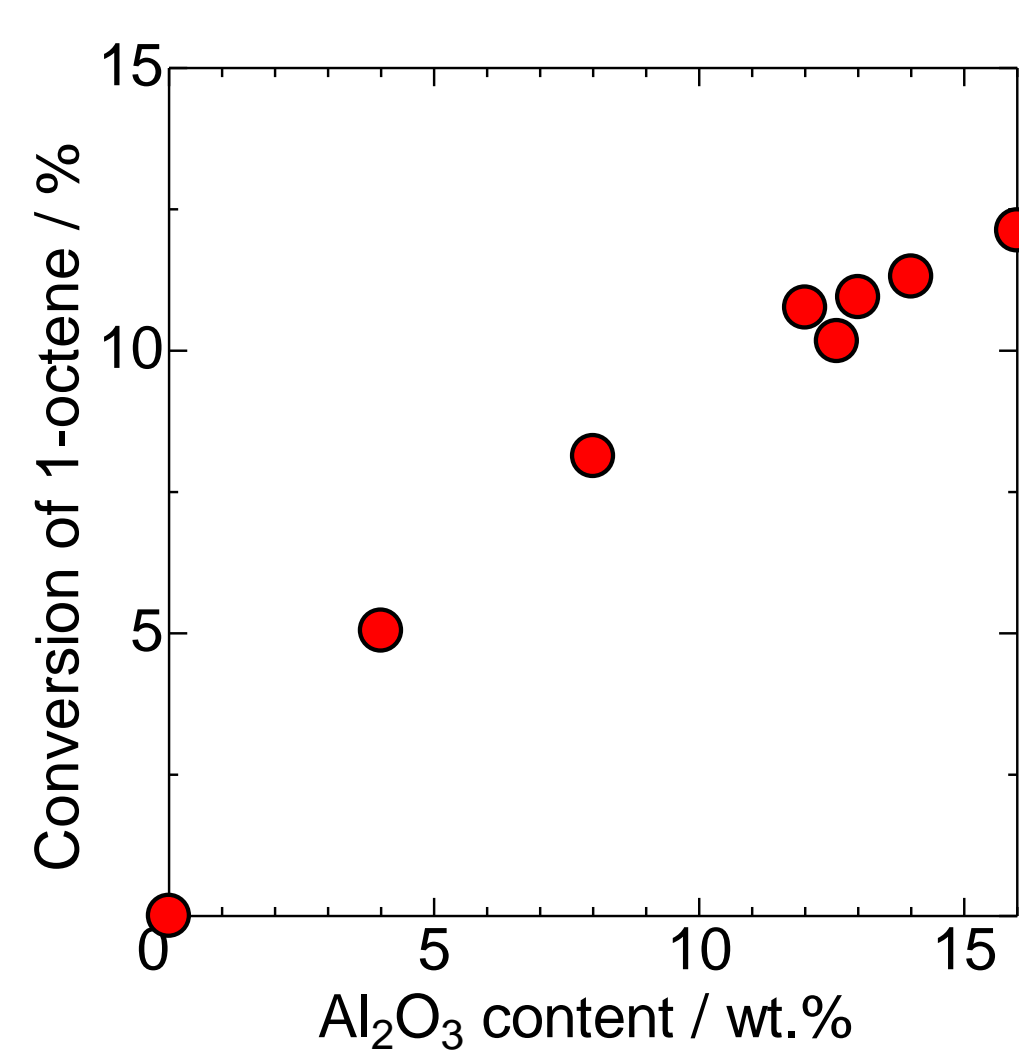
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有により耐アルカリ性が向上?



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量に関わらずほぼ同じ大きさのメソ孔径をもつSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を作製できた

### 酸触媒モデル反応(1-octeneの異性化)

● Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の影響  
メソ孔、マクロ孔それぞれの大きさがほぼ同一の試料を使用



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が増加すると転化率も高くなる

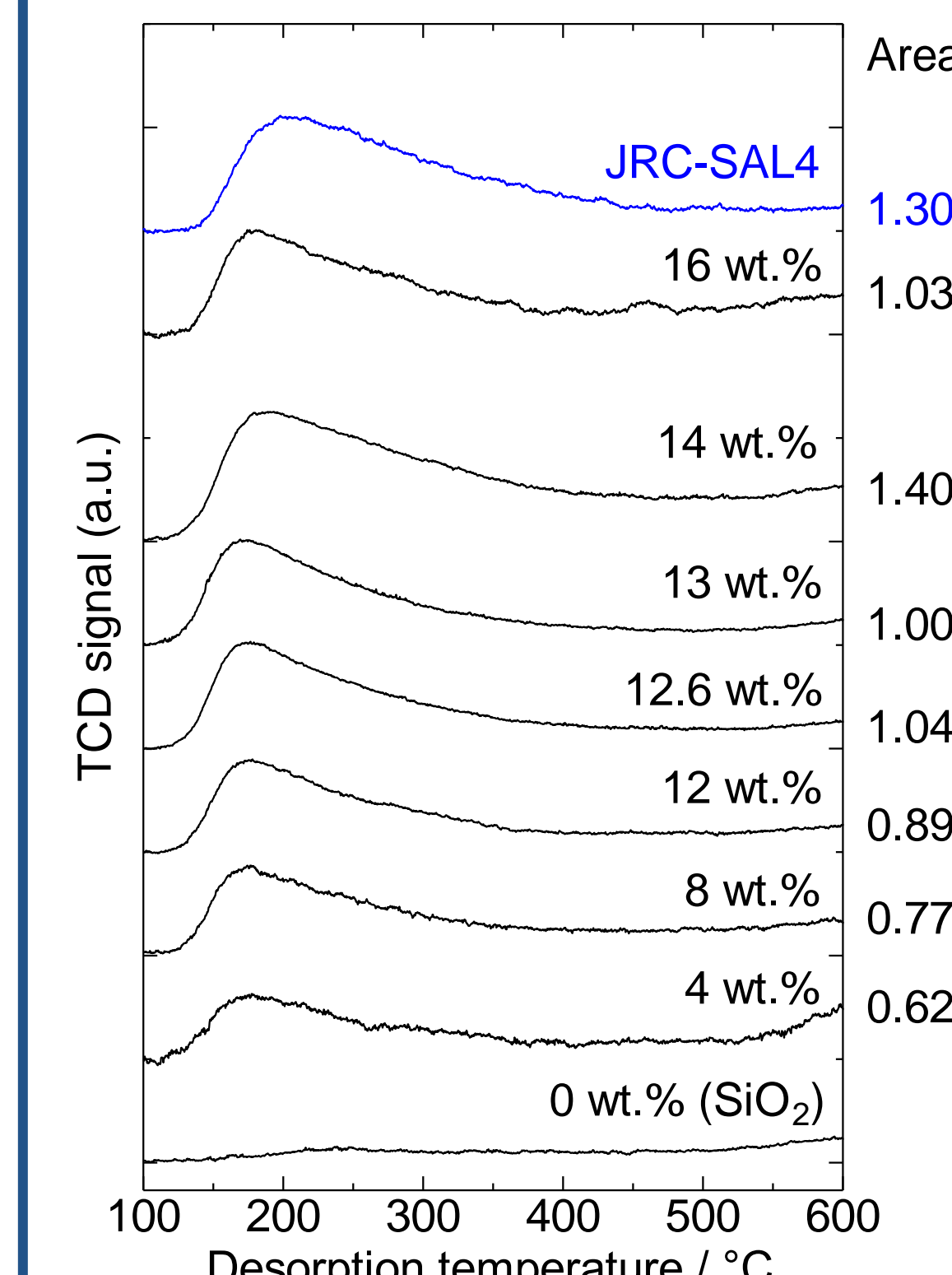
● メソ孔径の影響  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を12.6 wt.%に固定(市販品JRC-SAL-4の含有量)

熟成温度 (°C)	平均メソ孔径 (nm)	転化率 (%)
80	2.5	15.6
90	3.2	17.7
105	10.7	10.2
JRC-SAL-4	4.5	15.5

メソ孔径が小さいほど(比表面積が高いほど)概ね転化率は高くなる

80°C、90°C熟成試料は市販品より高活性

### NH<sub>3</sub>-TPD



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加と共に酸量が増加

比表面積が高い(熟成温度が低い)、酸量が多い(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が多い)ほど1-octeneの転化率が高い

## Conclusion

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量0-16 wt.%の範囲で、連続貫通したマクロ孔とメソ孔を有する二元細孔SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製することができた
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を増加させ、メソ孔径を小さく(比表面積を大きく)することで、市販品よりも酸活性の高いSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得ることができた