シリカアルミナ触媒の細孔構造，拡散係数 に関する拡散促進剤の効果*

向 井 田 健 一**

Effect of Diffusion Promoter on Pore Structure and Diffusion Coefficient of Silica-Alumina Catalyst

by

Ken-ichi MUKAIDA

(Muroran Institute of Technology, Muroran)

A method is described for preparing silica-alumina catalyst pellets having a controlled and enlarged pore volume and an improved effective diffusion coefficient by the addition of a powder diffusion promoter.

Sieved silica-alumina xerogel powder as the promoter was mixed into the same mother hydrogel, and calcined at 500°C for 2 to 3 hrs.

The pore structure and effective diffusion coefficient of the sample pellet were measured by a mercury porosimeter, N_2 -adsorption, scanning electron microscope and diffusion cell.

The results obtained were as follows:

- (1) Addition of the promoter caused increase of macropores.
- (2) Formation of macropores was due to the difference in drying shrinkage between the hydrogel and the xerogel promoter.
- (3) Effective diffusion coefficient was remarkably improved by the formation of macropores.

(Received Dec. 18, 1975)

1 緒 言

シリカアルミナ触媒は熱安定性，表面酸性などの特徴を有する広い表面積をもつゲル状固体物質であるため，触媒ばかりでなく，触媒担体や吸着剤としてもよく用いられる。これらの用途において，さらに改善されるならば効果的である点は，成形体として粒内気体拡散性の向上であろう。粒内気体拡散性すなわち細孔内拡散性の改善は，触媒の Thiele 数の中の一因子の改善として，触媒有効度を高めるのに重要である。実際の改善策としては，触媒調製時に沈殿凝析能を有する液体や熱揮散性や易溶固体粉末を添加し，成形後に除去する方法がしばしば用いられる。このような添加物を拡散促進剤³⁾という。拡散促進剤としては最終製品の性能に悪影響を及ぼさないことが要求される。これに関する研究は数少ないが，Basmadjian¹⁾らは，アルミナゲルやシリカゲルに水溶性有機高分子材料を混合して，細孔容積分布を制御する方法を報告している。向井田²⁾もシリカアルミナヒドロゲルにアンモニアナ

フタレンを混合して細孔容積，有効拡散係数の増加することを報告している。

本報告では，粉末系拡散促進剤を用いた場合の細孔径分布と有効拡散係数の変化について，基礎的な知見を得たので報告する。

2 細孔構造改善の方針

一般にヒドロゲルは微細なゲル単位粒子に多量の水を含んで凝集している。これを脱水すると水分が離れると同時に乾燥収縮してゼロゲルとなる。したがってゼロゲルは単位粒子の粒子径および形状を反映した空孔が含まれる。単位粒子が微細な場合はマイクロ孔となる。乾燥して一担ゼロゲル化したら，再び水中においてもヒドロゲルには戻らない。

このようなゲルの性質を利用して，Fig. 1 のような構想で粉末系拡散促進剤添加触媒を調製することにする。この促進剤として要求される性質としては“元来多孔質で耐熱性に富んだ化学的に安定な粉体であること”で，シリカアルミナゲルはそれ自体この性質を具備している。したがって，シリカアルミナヒドロゲルをつくり，この一部を乾燥粉末にして拡散促進剤とし，

* 原稿受理 昭和50年12月18日

** 室蘭工業大学 室蘭市水元町

Fig. 1. Conception of improving pore structure and diffusion characteristics.

母体のヒドロゲルと割合を決めて練り合わせ、ゼロゲル粒子がヒドロゲルスラリー中に分散した状態にし、脱水してペースト状にして成形、乾燥すれば、乾燥収縮するのはヒドロゲルの部分だけであり乾燥収縮の差で裂やゼロゲル粒子間げき（いずれもマクロ孔）を生じたり、またゼロゲル粒子同志の接触部分にペンデュラ状にゲルが残る粘結剤の働きをするなどの作用が予想される。このような原理からすればマクロ孔容積ならびに寸法は、用いた拡散促進剤の粒子径と添加割合によって調節できることになる。

3 実験方法

3.1 試料の調製

Fig. 2 に拡散促進剤添加成形触媒体の調製工程を示した。原料のシリカアルミナヒドロゲルは、水沢化学工業（株）のシルビードWの中間製品ヒドロゲルであり、水分90、アルミナ1、シリカ9 wt %の球状成形物であった。これをボールミルで解膠し均質化して、一部を乾燥しゼロゲル粉末すなわち拡散促進剤とする。これをヒドロゲルスラリーと混合して、脱水、成形、乾燥、焼成して成形試料をうる。

Fig. 2. Preparation method of sample pellet

3.2 測定法

(1) 細孔構造測定法

水銀ポロシメータは Aminco 5-7125BE 形で 4200 (kg/cm²) 圧入で細孔径 3 nm まで測定することができる。一方、窒素吸着は重量法吸着装置により吸着等温線を得、Cranston Inkley 法により解析、細孔容積分布 (30 nm) を求めた。試料を磁製乳鉢で碎き再焼成して測定した。それらの結果を 10 nm を境に両者を結合して分布曲線を得る。また吸着データの低圧部

から BET 比表面積を得る。粒子表面形状を直接観察するためには、日立 MSM-4 形走査電子顕微鏡を用いた。

(2) 成形試料の有効拡散係数測定法

水素、窒素系隔膜法有効拡散係数測定装置を自作して測定した。水素系、窒素系のガス流路にそれぞれ試料隔膜セルの上流側と下流側にガスクロ熱伝導度セルの参照側と検知側とをあて、ゴム管に円柱状試料をつめ外側から糸で気密に巻きつけた隔膜部で相互向流拡散するガス拡散量を検知して、相互向流拡散式にあてはめ、H₂-N₂ 系の H₂ の有効拡散係数 D_{e, H_2-N_2} (cm²/sec) を測定した。

4 実験結果と考察

4.1 細孔構造の変化

得られた成形試料の呼称としては粉末拡散促進剤であるゼロゲルの配合割合を乾燥物基準の分率 f_x で表わしている。すなわち、ヒドロゲルの乾燥物基準質量を h 、ゼロゲル粉末のそれを x としたとき、 $f_x = x/(h+x)$ である。ゼロゲル粉末の 325 メッシュ以下（顕微鏡観察では平均径 30 μ m）のものを配合したときの各 f_x の試料について、空間率 ϵ の変化を示したのが Fig. 3 である。なお、Fig. 3 における ϵ は水銀ポロシメトリによる ρ_p とシリカアルミナの平均真密度 ρ_t ($0.9 \times 2.2 + 0.1 \times 3.3 = 2.3$) とから求めた値である。Fig. 3 から f_x の増加とともにマクロ孔は直線的に増加し、ミクロ孔は直線的に減少していることがわかる。つぎ

Fig. 3. Porosities of macro and micro pore vs diffusion promoter content.

Fig. 4. Pore volume distribution curves.

に代表的試料として $f_x=0, 0.15, 0.3$ について, 細孔容積分布曲線を比較したのが Fig. 4 である. Fig. 4 において, ミクロ孔は細孔半径のモード値 1.16 nm と一定値を示しているのに対して, マクロ孔半径は f_x が増加するにつれて大きい方にシフトし, その容積も増加することがわかる. この現象は 2 項で述べたように, ある程度事前に予想できたことであるが, さらにマクロ孔半径の f_x による変化を表わしたのが Fig. 5 である. f_x に対して増加の傾向が明らかである. また比表面積は原料ヒドロゲルが同一であり, 調製工程で原料の化学的变化も起こらないと考えられるから, 各試料間で不変と考えられたが, 実験結果は, $220 \sim 255 (\text{m}^2/\text{g})$ の範囲でバラツク程度で, 予測を裏付けた.

Fig. 5. Macropore radius vs. diffusion promoter content.

Fig. 6. Pellet diameter and pellet density vs. diffusion promoter content.

f_x のちがいに, 粒子径と粒子密度はどのように変化するかを Fig. 6 に示した. Fig. 6 には, $5 \text{ mm} \phi \times 5 \text{ mmh}$ の円柱形に成形されたペースト状ヒドロゲルが乾燥収縮によって最終的には f_x の違いを反映した一定の粒径になる場合の円柱形粒子の球相当径 d_{ws} が示されている (図中黒丸). また水銀ポロシメトリのデータから計算された粒子密度 (図中実線) と 1 個毎の質量を体積で除した粒子密度 (図中白丸) とを比較して示した. くい違いは, 粒子表層部の凹凸の容積はかり込みにあると考えられる.

4.2 マクロ孔生成の状況

マクロ孔の生成の状況を詳細に理解するために, 走

査電子顕微鏡によって試料表面の観察を行なった. $f_x=0$ の成形体表面は, Fig. 7 に示すように, とくに成形過程で整形板への練り込みが疎雑でない限り大きなヒビ割れもなく, たまたま内部に同伴された気泡が乾燥初期に外表面に抜け出たと思われるマクロ孔入口をみる程度で, 平坦な視野を呈している. これに対して, Fig. 8 でみるように, $f_x=0.1$ の表面には, 拡散促進剤に用いたゼログル粉末が内部から突き出たために表層を形成していたヒドロゲルのゼログル化して生じた平坦面部分が打ち砕かれて生じた破裂部が点在するのが認められる. このような状態は $f_x=0.05$ でも

Fig. 7. Surface of $f_x=0$ pellet.

Fig. 8. Surface of $f_x=0.1$ pellet.

Fig. 9. Surface of $f_x=0.3$ pellet.

同様であった。しかし $f_x=0.15$ 以上では、Fig. 9 の $f_x=0.3$ の場合のように、この表面の破裂部が連続してき裂となり、荒れた表層部を呈しているのがわかる。き裂幅は $2\sim3\mu\text{m}$ と読みとれ、Fig. 5 の水銀ポロシメトリの結果と一致した。以上の電顕観察から、Fig. 5 のマクロ孔半径変化は理解できる。すなわち、 f_x の少ない状態ではき裂がなく、離散的な破裂部を入口とするマクロ孔のみでその半径も一定に近いが、 f_x が増加してくるとマクロ孔相互の干渉作用でき裂が生じ、孔径も増大する。 f_x がさらに増しても乾燥収縮のひずみはき裂に吸収されてあまりマクロ孔径に影響を及ぼさなくなるのであろう。なお f_x が 0.3 をこえると、機械的強度が極端に減少して成形体の意味をもたなくなるのこのき裂現象は同じ原因と考えられる。

4・3 拡散促進剤の粒度の影響

マクロ孔生成への要因として、配合割合 (f_x) の他にその粒度が考えられる。Figs. 3~6 の結果は、平均粒径 $30\mu\text{m}$ のものについてであったが、平均粒径 $136\mu\text{m}$ ($100\sim115$ メッシュ) の促進剤の効果をも検討した。その結果を $30\mu\text{m}$ のものと比較してまとめたのが Table I である。促進剤の直径を 30 から $136\mu\text{m}$ とすることにより、マクロ孔半径はおおよそ10倍強、マクロ孔容積も各 f_x ともに3倍程度増加することがわかった。

Table I. Influence of particle size of diffusion promoter on the pore structure.

d_p (μm)	V_a (cc/g)							a_a (μm)
	$f_x=0$	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	
30	0.012	0.012	0.032	0.075	0.099	0.230	0.376	1~3
136	0.012	0.095	0.110	0.225	0.330	—	—	20~30

d_p , particle diameter of promoter

V_a , specific volume of macropore larger than $0.1\mu\text{m}$ in radius

a_a ; macropore radius

4・4 細孔内拡散への効果

以上のようにゼルゲル粉末の添加が成形体内のマクロ孔容積の増大を招来するならば、当然、細孔内拡散における有効拡散係数は大幅に大きくなることが考えられる。そこで測定した $\text{H}_2\text{-N}_2$ 系における H_2 の有効拡散係数 $D_{e,\text{H}_2\text{-N}_2}$ の結果を Fig. 10 に示した。各点は4~5回の測定値である。 f_x による $D_{e,\text{H}_2\text{-N}_2}$ の初期増加は顕著であるが、後半の変化は緩慢になることが明らかである。 $f_x=0.3$ での $D_{e,\text{H}_2\text{-N}_2}$ は 0.14 (cm^2/sec) であり、分子拡散係数は $D_{\text{H}_2\text{-N}_2}=0.61$ (cm^2/sec) である。その細孔構造からみて拡散はマクロ孔支配と考えられ、

Fig. 10. Effective diffusion coefficient vs. diffusion promoter content.

$$D_{e,\text{H}_2\text{-N}_2} = \frac{\varepsilon}{k^2} \cdot D_{\text{H}_2\text{-N}_2}$$

において、マクロ孔空間率 $\varepsilon=0.38$ とすると屈曲度因子 $k^2=1.66$ となる。同様に $f_x=0.15$ についても $k^2=1.60$ となった。この値は他の実用触媒の k^2 の値より小さい値、すなわち屈曲度の小さいマクロ孔となっていることが示唆され、拡散促進剤の二次的効果と考えられる。

5 結 言

粉末系拡散促進剤配合成形体の一調製法を述べ、マクロ孔生成の機構、細孔構造を明らかにし、細孔内拡散係数はマクロ孔拡散が支配的になり、通常の実用触媒の屈曲因子よりも小さい値が得られた。なお、拡散促進形成形触媒に対しては、今後、機械的強度の問題が研究課題として残されていると思われる。

謝辞 シルビードWをご提供くださった水沢化学工業(株)と研究にあたって適切な助言を賜った渡辺治夫教授に、また電算機プログラミングをされた小幡英二助手に厚くお礼申し上げます。なお、実験には、上野山清、千葉繁生、本間隆徳の諸君が参加されたことを付記する。

(昭和50年11月19日 第13回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Basmadjan, D., et al., J. Catalysis, **1**, 547 (1962).
- 2) 愛場康博, 向井田健一, 渡辺治夫, 日化北海道支部冬季研究発表会 (1972).
- 3) 白崎高保, 触媒工学講座, 2巻, p.302 (1966) 地人書館
- 4) 浜井専蔵, 三谷雅肆, 化工, **34**, 170 (1970).