

Title	酸処理によるZSM-5ゼオライトの再生
Author(s)	宇野, 由香
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2614
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

1. 緒言 ゼオライトの固体酸性などの物理的・化学的性質は、骨格構造中の四配位アルミニウム量に大きく依存する。そのためゼオライトの改質という点からゼオライト骨格構造中のアルミニウム量の制御は大変重要であり、脱アルミニウム及びその逆反応にあたるリアルミネーションが幅広く検討されている。中でも骨格構造外アルミニウム種をゼオライト骨格構造へ再度挿入するリアルミネーションはゼオライト触媒の再生につながるため、最近特に興味を持たれている。当研究室においてもゼオライトの脱アルミニウム・リアルミネーション挙動を検討しており、この過程で酸処理によるリアルミネーションの可能性を見いだした。この方法は、これまで報告されているアルカリ水溶液を用いるリアルミネーションと異なり、骨格構造 (SiO_2) の破壊も少ない。本研究では、酸処理によるリアルミネーションに関するさらなる知見を得るために、酸の種類や処理時間などのリアルミネーション条件および酸処理前後のゼオライトの触媒活性について詳細に検討した。

2. 実験 ZSM-5 ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=69$) はテトラプロピルアンモニウムブロミドを用いて通常の水熱合成法により調製した。HZSM-5 の脱アルミニウム処理は通常の電気炉を用いて $600 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 48\text{h}$ の条件で行った。これらのゼオライトの酸処理は、ゼオライト 1g に対して種々の酸 100ml を用いて $100 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 48 \sim 360\text{h}$ の条件で行った。酸処理前後のゼオライト骨格構造中のアルミニウム量は ^{27}Al MAS NMR を用いて測定した。また、クメン分解反応は通常固定床流通式反応装置を用いて $250 \text{ }^\circ\text{C}$ で行った。生成物の分析はオンライン GC で行った。

3. 結果および考察 まず、骨格構造外アルミニウム種の再挿入に及ぼす酸の種類の影響について検討した。Table1 には種々の酸を用いて処理した後のゼオライト骨格構造中の四配位 Al 残存率を示す。いずれの酸を用いた場合もその残存率は増加したが、HCl 水溶液の場合に最も高い残存率が得られた。なお、 NH_4NO_3 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を用いた場合にも四配位 Al 残存率は増大した。Fig. 1 には酸処理前後の HZSM-5 ゼオライトのクメン分解反応の一次速度定数を示す。なお、比較のため種々の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有する HZSM-5 の速度定数も併せて示す。図から明らかなように骨格構造中のアルミニウム量と一次速度定数との間には直線関係が得られ、脱アルミニウム処理後減少したゼオライトの一次速度定数は酸処理により増大した。クメン分解活性はブレンステッド酸量とともに増大することを考慮すれば、このことは酸処理により Al の再挿入が進行し脱アルミニウム処理前の HZSM-5 と同一の酸点が再形成されたことを示している。以上の結果から、酸処理により骨格構造外アルミニウム種の一部が再挿入すること、すなわち酸処理は ZSM-5 ゼオライト触媒の再生に有効な方法であることが明らかとなった。

図は 平成 10 年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

ゼオライト、リアルミネーション、酸処理