

Title	MFⅠ型ゼオライトにおける水/エタノール二成分吸着挙動
Author(s)	宮島, 章子
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2880
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】ゼオライトへの分子の吸着挙動の解明は、ゼオライトを用いた触媒反応、吸着・分離過程を検討する上で重要である。触媒反応および吸着・分離は単成分ではなく、多成分が関与するのがほとんどである。しかし、吸着に関する研究の多くは、単成分系で行われており、多成分の吸着挙動について詳細に検討した報告例は少ない。そこで本研究では、水/エタノール 2 成分吸着挙動の解析方法を確立するとともに、結晶性の異なるシリカライトの吸着挙動について検討した。

【実験】シリカライトは、所定のモル組成に調製した水性ゲル混合物をオートクレーブに仕込み、160 °C・24 ~ 88 時間攪拌または無攪拌下で水熱処理することにより合成した。得られたシリカライトのキャラクタリゼーションは、XRD, XRF, SEM, N₂ 吸着, TG, FT-IR および ²⁹Si MAS NMR を用いて行った。水およびエタノールの単成分および 2 成分吸着は BELSORP-18 および FMS-BG (日本ベル社製) を用いて 27 °C で測定した。

【結果と考察】Table 1 に合成したシリカライトの物性値を示す。BET 比表面積および細孔容積にはほとんど差はなかったが、TG 曲線から求めた 300 ~ 1200 °C の重量減少量 (2SiOH → SiOSi + H₂O) には違いがあった。すなわち、HF 添加で合成したシリカライトのシラノール基数 (格子欠陥) が最も少ないことがわかる。この結果は、孤立シラノール基および水素結合性シラノール基に基づく 3740 および 3500 cm⁻¹ 付近のピーク強度が著しく小さいという FT-IR スペクトルの結果と一致した。また、HF 添加のシリカライトの ²⁹Si MAS NMR スペクトルにおいて、Q⁴ (SiO)₄Si 種に基づくピーク強度が著しく大きく、Q³ (SiO)₃SiOH 種に基づくピークはほとんど観察されなかったこととも一致した。

次に、これらの結晶性の異なるシリカライトを用いて水とエタノールの単成分吸着等温線を測定した。エタノールの吸着量は合成法による差はあまり見られなかったが、水の吸着量は合成法に大きく依存し、HF 添加で合成したシリカライトの水の吸着量は著しく少なかった。このことは、水とエタノールでは、その吸着挙動が大きく異なることを示唆している。

そこで、水/エタノール 2 成分吸着挙動について検討した。Fig. 1 に (a)TPABr および (b)TPAOH+HF を用いて合成したシリカライトの 2 成分吸着における初期導入ガス組成の影響を示す。全吸着量は TPABr を用いて合成したシリカライトの方が多いが、吸着相におけるエタノールのモル分率は、HF 添加のシリカライトの方が大きかった (Fig. 2)。つまり、HF 添加のシリカライトの方がより選択的にエタノールを吸着したといえる。また、平衡圧が低いほどエタノールの選択的な吸着が起こることがわかった。

以上の結果より、シリカライトの結晶性が二成分吸着に強く影響することを明らかにした。すなわち、水/エタノール二成分の効率的な吸着分離のためにはできるだけ格子欠陥の少ないシリカライト結晶を合成する必要がある。

【Keywords】結晶性、二成分吸着、シリカライト

Table 1 Characteristics of silicalites prepared.

No.	SDA	BET surface area /m ² g ⁻¹	Pore volume /cm ³ g ⁻¹	Weight loss ^{a)} /wt%
1.	TPABr	407	0.18	0.95
2.	TPAOH	419	0.19	0.93
3.	TPAOH+HF	391	0.17	0.43

a) Weight loss calculated from TG curve (300 ~ 1100 °C)

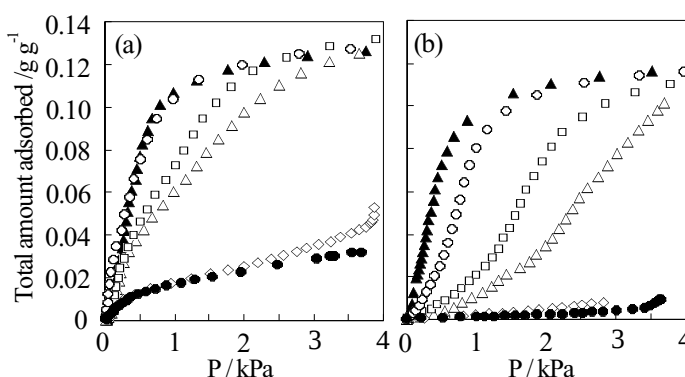


Fig. 1 Adsorption isotherms of binary mixture of H₂O and EtOH at 27 °C on the silicalites synthesized with (a) TPABr and (b) TPAOH/HF. EtOH/H₂O ratio in the initial mixed vapor: ▲ 100/0, ○ 80/20, □ 60/40, ▽ 50/50, △ 20/80, ● 0/100

