

Title	モデルナイトの脱アルミニウム－リアルミネーション 挙動
Author(s)	根本, 智美
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2908
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】ゼオライトの物性制御および再生という観点から脱アルミニウム、アルミネーションおよびリアルミネーション挙動が種々のゼオライトについて検討されている。最近、当研究室では HCl 処理により生成した骨格構造外アルミニウム種が 3 次元 12 員環細孔構造を有するベータゼオライト骨格構造中に再挿入すること、および溶液の pH を調整することにより挿入されるアルミニウム量が制御できることを見出した。しかし、リアルミネーション挙動に及ぼすゼオライト骨格構造の影響は未だ明らかではない。そこで本研究では 1 次元 12 員環細孔を有するモルデナイト(MOR)の脱アルミニウムおよびリアルミネーション挙動について検討した。

【実験】MOR(東ソー製, Si/Al = 10, 細孔容積 0.21 cm³/g)の脱アルミニウムは 600~800 °Cで 4~16 h 焼成後、8 M HCl 水溶液を用いて 80 °Cで 2 h 処理することにより行なった。酸処理後、得られたスラリー溶液に 2 M NaOH 水溶液を加え pH を調整した後、80 °Cで 0.5 h 加熱攪拌した。生成した固形物はろ過後、蒸留水で十分洗浄し、120 °Cで一晩乾燥した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは XRD, XRF, FT-IR, ²⁷Al MAS NMR および窒素吸着測定により行なった。

【結果および考察】pH 調整によるリアルミネーション効率を明確にするため、まず MOR の脱アルミニウム処理条件について検討した。Table 1 から明らかなように、HCl 処理のみでは脱アルミニウムはさほど進行しないが、HCl 処理前に焼成を加えることで脱アルミニウム率は増大し、700 °Cの焼成でバルクの Si/Al 比は 135 に達した。これは全 Al の約 92 % が骨格構造外に脱離したことを示している。なお、脱アルミニウム処理後の XRD パターンは Parent MOR のそれと一致し、結晶構造は保持されていた。

次に、700 °Cで焼成した MOR を用いて、pH 調整によるリアルミネーションの可能性について検討した。Fig.1 に種々の pH で得られた MOR の ²⁷Al MAS NMR スペクトルを示す。なお、バルクの Si/Al 比も併せて示す。いずれのスペクトルにおいても 54 ppm 付近にゼオライト骨格構造中の 4 配位アルミニウム種に基づくピークが観察され、そのピーク強度は pH の増加とともに増大した。一方、0 ppm 付近には骨格構造外アルミニウム種に基づくピークも観察され、そのピーク強度は pH 5 で最大となり、その後 pH の増加とともに減少した。このことはゼオライト骨格構造中への Al の再挿入が一段で起こっているのではなく逐次的に進行していることを示唆している。なお、種々の pH で得られた生成物の XRD パターンは、いずれも Parent MOR のそれと一致し、それ以外のピークは観察されなかった。

以上の結果より、HCl 処理により生じた骨格構造外アルミニウム種の一部は溶液の pH を調整することにより MOR 骨格構造中に再挿入されることが明らかとなった。

【Keywords】モルデナイト, リアルミネーション, pH 調整

Table 1 Characteristics of dealuminated MOR zeolite samples

Sample No.	Dealumination conditions				Bulk Si/Al ratio
	Calcination		HCl treatment		
	Temp. (°C)	Time (h)	Conc. (M)	Time (h)	
1.(Parent)	—	—	—	—	10
2.	—	—	8	2	34
3.	—	—	10	2	59
4.	600	2	8	2	42
5.	600	4	8	2	61
6.	600	8	8	2	67
7.	600	12	8	2	81
8.	700	8	8	2	92
9.	700	16	8	2	135
10.	800	8	8	2	49

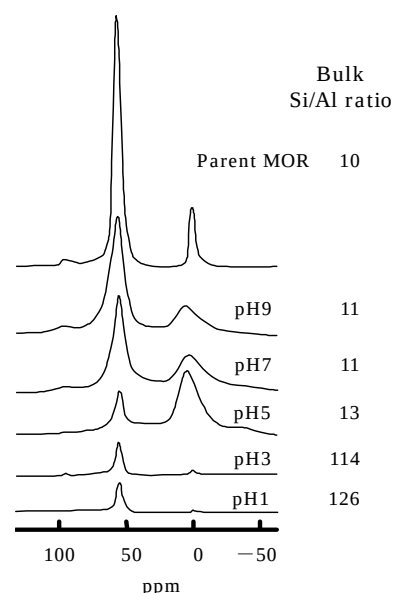


Fig.1 ²⁷Al MAS NMR spectra of various MOR zeolite samples