

Title	酸性条件下でのY型ゼオライトのリアルミネーション
Author(s)	高橋, 丈
Citation	
Issue Date	2006-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3226
Rights	
Description	Supervisor: 佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

1 緒言

当研究室では、酸性条件下でのゼオライトのリアルミネーション挙動について検討しており、溶液のpHを調整することで骨格構造外AlをBEAおよびMORゼオライト骨格構造中に再挿入出来ることを見出し既に報告した。しかし、酸性条件下でのリアルミネーションに及ぼすゼオライト骨格構造の影響についての詳細はまだ明らかではない。そこで本研究では、大口径ゼオライトの1つであるY型ゼオライトの酸性条件下でのリアルミネーションについて検討したので報告する。

2 実験方法

Y型ゼオライトの脱アルミニウムは、NH₄Yゼオライト(触媒化成製, SiO₂/Al₂O₃ = 5.7)を水蒸気雰囲気下 400 °C で処理することにより行った。脱アルミニウム処理後のY型ゼオライトのリアルミネーションは、所定の濃度に調整した各種アンモニウム塩水溶液にゼオライトを懸濁させ、所定の温度・時間で処理することにより行った。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、XRD, XRF, ²⁷Al, ²⁹Si MAS NMR, FT-IR, TEM, SEM および N₂ 吸着により行った。

3 結果と考察

Table 1 に 400 °C 水蒸気処理後のY型ゼオライト(Dealuminated Y)の物性値を示す。なお、比較のためNaYゼオライトの物性値も併せて示す。水蒸気処理後においても相対結晶化度の低下はなく、結晶構造が保持されていることがわかる。これらのゼオライトの²⁷Al MAS NMR スペクトルを Fig. 1-(a), (c)に示す。図から明らかなように、骨格構造中の4配位Alに基づく60 ppm 付近のピークの強度は水蒸気処理により著しく減少した。また、²⁹Si MAS NMR および XRD 測定より SiO₂/Al₂O₃ 比の増大および格子定数の減少も確認された。これらの結果は、水蒸気処理により脱アルミニウムが進行していることを示している。なお、XRF より求めたバルク SiO₂/Al₂O₃ 比がほぼ同じであることから、骨格構造から脱離したAlはゼオライト結晶中に存在していることが分かる。

次に、この脱アルミニウム処理後のY型ゼオライトの各種アンモニウム塩水溶液によるリアルミネーションの可能性について検討した。その結果、酢酸アンモニウム水溶液(2M, pH = 6.6)で、150 °C・48 h 処理することによりリアルミネーションが最も進行することがわかった。Fig. 1-(b)の²⁷Al MAS NMR スペクトルから明らかなように、60 ppm 付近のピーク強度はNaYゼオライトの約60%まで回復した。また、²⁹Si MAS NMR より求めた SiO₂/Al₂O₃ 比の減少および XRD 格子定数の増大も確認された(Table 1)。なお、リアルミネーション後6 ppm 付近にペーマイト(AlOOH)に由来するピークが観察された。このことは、リアルミネーションの際に、骨格構造外Alの一部は再挿入せずペーマイトとして結晶中に存在することが明らかとなった(Fig. 2)。なお、TEM 写真には針状の微結晶ペーマイトが観察された。

以上の結果より、結晶中に存在する骨格構造外Alの一部は、酢酸アンモニウム水溶液処理によりY型ゼオライト骨格構造中に4配位状態で容易に再挿入されることが明らかとなった。

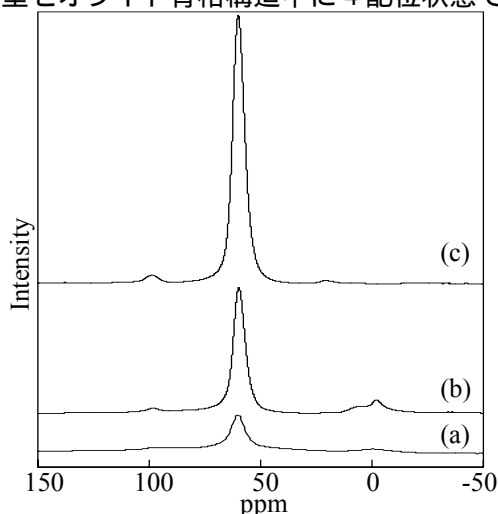


Fig. 1 ²⁷Al MAS NMR spectra of various Y zeolites. Sample No.: (a)2, (b)3, (c)1.

Table 1 Characteristics of various Y zeolites

No.	Sample name	RC ^a (%)	UD ^b (Å)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio		S _{Micro} ^c (m ² /g)	V _{Micro} ^d (cm ³ /g)
				XRF	²⁹ Si MAS NMR		
1	NaY	100	24.66	5.7	5.0	829	0.34
2	Dealuminated Y	101	24.62	5.4	8.8	720	0.29
3	Realuminated Y	100	24.65	5.6	6.4	791	0.31

^a Relative crystallinity, ^b Unit cell dimension, ^c Micropore surface area, ^d Micropore volume.

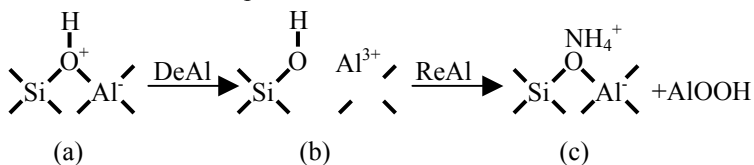


Fig. 2 Scheme of dealumination-realumination process of Y zeolites. Sample No.: (a)1, (b)2, (c)3.

Keywords : Y 型ゼオライト, リアルミネーション, 酸性条件下