JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	HZSM-5ゼオライトの脱アルミニウム速度に及ぼす結晶性の影響
Author(s)	池谷，拓速
Citation	
Issue Date	1997-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2390
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治，材料科学研究科，修士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム速度に及ぼす結晶性の影響

池谷拓速　(佐野研究室)

1. 緒言　ゼオライトは水蒸気あるいは高温下に曝されるとゼオライト骨格構造からの脱アルミニウムが進行し、ゼオライトの物理的化学的性質が変化する。そのため、ゼオライトの脱アルミニウムはゼオライト化学において重要な問題となっている。ZSM-5 ゼオライトは工業用触媒として幅広く利用されており、触媒寿命の観点からその脱アルミニウム挙動についても詳細に検討されている。しかし、そのほとんどは結晶化調整剤としてテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を用いて合成されたものである。純粋な ZSM-5 ゼオライト結晶を容易に合成する点では TPABr は非常に効果的であるが、その結晶内部には末端シラノール基に基づく格子欠陥が数多く存在する。一方、結晶化調整剤に 1-BuOH を用いて合成した場合には比較的格子欠陥の少ないゼオライトが得られる。そこで本研究では、これらの結晶性の異なる HZSM-5 ゼオライトのスチーミング処理を行ない、水蒸気雰囲気下での HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム速度に及ぼすゼオライトの結晶性の影響について検討した。

2. 実験　ZSM-5 ゼオライトはコロイダルシリカ、硝酸アルミニウム、水酸化ナトリウム、および結晶化調整剤として TPABr または 1-BuOH からなる水性ゲル混合物を所定の条件で水熱処理し、SiO_2/Al_2O_3比が 78 および 73 のゼオライトをそれぞれ合成した。得られたゼオライトを水素イオン交換し、HZSM-5 ゼオライトとした。ゼオライトのスチーミング処理は常圧流通式装置を用い、全ガス流量を一定として、水蒸気分圧を 0.05～0.5kg/cm^{2}と変化させ、処理温度 500～680 ℃において行った。スチーミング処理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 スペクトルの四配位アルミニウムに基づく 53ppm 付近のピークの積分強度から算出した。

3. 結果および考察　図 1 には、TPABr および 1-BuOH を用いて合成した HZSM-5 ゼオライトを処理温度 600 ℃、水蒸気分圧 0.05 および 0.25kg/cm^{2}で処理した後のゼオライト骨格構造中の四配位アルミニウム残存率と処理時間の関係を示す。

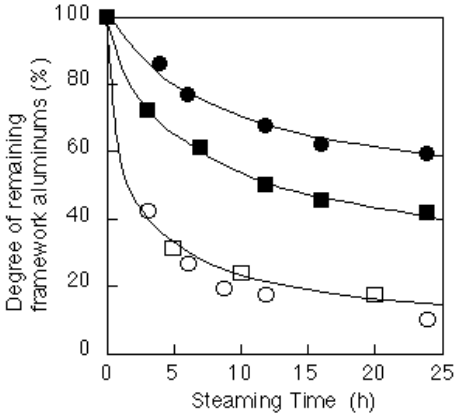

Fig.1 Dealumination of HZSM-5 zeolites prepared using 1-BuOH(●,○) and TPABr (■,□) under various water vapor pressures.
Steaming conditions :
P_{H_2O}=0.05kg/cm², 600℃ (●,■)
P_{H_2O}=0.25kg/cm², 600℃ (○,□)

水蒸気分圧 0.05kg/cm^{2}の場合には、1-BuOH を用いて合成したゼオライトのアルミニウム残存率は TPABr を用いて合成したものに比較して高かった。しかし、水蒸気分圧 0.25kg/cm^{2}の場合にはそのアルミニウム残存率に差は見られなかった。このことは、0.05kg/cm^{2}程度の低い水蒸気分圧下でのスチーミング処理においては HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム速度はその結晶性に大きく依存することを示している。ところで、このゼオライト骨格構造中のアルミニウム量の変化に対して、いずれのゼオライトにおいてもゼオライト骨格構造中のアルミニウム量の逆数の 2 乗の変化量とスチーミング時間との間に原点を通る直線関係が得られ、HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム速度は見掛け上骨格構造中のアルミニウム量の三次に比例することが明らかとなった。この三次プロットから求めた見掛けの速度定数 (k) と水蒸気分圧の関係を示す。TPABr および 1-BuOH を用いて合成したゼオライトの脱アルミニウム速度の水蒸気分圧依存性はそれぞれ 1.5 および 2 次であった。

keywords　HZSM-5 ゼオライト、結晶性、脱アルミニウム、スチーミング処理

Copyright © 1997 by Hirotoshi Ikeya