

Title	HZSM-5ゼオライト骨格構造中へのアルミニウムの再挿入
Author(s)	蓼沼, 理恵
Citation	
Issue Date	1998-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/2459">http://hdl.handle.net/10119/2459</a>
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治 助教授, 材料科学研究科, 修士

# HZSM-5 ゼオライト 骨格構造中へのアルミニウムの再挿入

蓼沼 理恵 (佐野研究室)

1. 緒言 ゼオライトの物理的・化学的性質は、骨格構造中の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観点から、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 等を用いたゼオライト格子欠陥へのアルミニウムの挿入が幅広く研究されている。しかしながら脱アルミニウム処理により生じた骨格構造外アルミニウム種の骨格構造中への再挿入についてはそれほど検討されていない。最近、アルカリ水溶液処理による骨格構造外アルミニウム種の再挿入の可能性も示唆されているが、骨格構造 ( $\text{SiO}_2$ ) の一部溶解が指摘されている。ところで、当研究室では HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム挙動の詳細な検討から、橋かけ水酸基  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  のプロトンが  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  結合の加水分解反応の触媒として働いていること、および 4 本の  $\text{Al}-\text{O}$  結合のうち一

部の結合が切断されたアルミニウム種が存在することを指摘した。そこで本研究では新たな試みとして、酸処理による骨格構造外アルミニウム種のゼオライト骨格構造中への再挿入の可能性について検討した。

2. 実験 HZSM-5 ゼオライト (骨格構造中の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 78$ ) は、テトラプロピルアンモニウムブロミドを用いて所定の水熱合成法で調製した。ゼオライトの脱アルミニウム処理は、通常の電気炉および常圧流通式装置を用いて水蒸気分圧 0-10kPa、600 で処理時間を 3-72h と変化させて行った。これらのゼオライトの酸処理は、ゼオライト 1g に対して 2M HCl 水溶液 100ml を用いて 100 にて 120h の条件で行った。

3. 結果および考察 Fig.1(A) には、600 で 48 時間熱処理した脱アルミニウム率約 54% の HZSM-5 ゼオライト (骨格構造中の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 173$ ) の酸処理前後の FT-IR スペクトルを示す。橋かけ水酸基  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  に基づく  $3605\text{cm}^{-1}$  付近のピークは熱処理により減少したが、その後の酸処理により増大した。このことは、骨格構造外アルミニウム種のゼオライト骨格構造中への再挿入の可能性を示唆している。このことを明らかにするため、酸処理後のゼオライト骨格構造中のアルミニウム量を  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR により測定した (Fig.1(B))。図から明らかのように、骨格構造中の四配位アルミニウムに基づく 53ppm のピーク強度は酸処理により増大し、骨格構造中の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  は 140 と算出された。またスチーミング処理後のゼオライトについても、酸処理により四配位アルミニウムに基づくピーク強度の増加が観察された。一方、骨格構造 ( $\text{SiO}_2$ ) の一部溶解の可能性を調べるため、酸処理後の HCl 溶液中の Si および Al 濃度を ICP 発光分析により測定した。その結果、HCl 溶液中の Si 濃度は著しく小さく、ゼオライトの骨格構成成分である Si の溶解はほとんど起こっていないことが明らかとなった。なお、溶液中の Si および Al 濃度から算出した酸処理後のゼオライトの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比は、蛍光 X 線分析により求めた値とほぼ一致した。以上の結果から、熱およびスチーミング処理により脱アルミニウムにより生成した骨格構造外アルミニウム種の一部は、酸処理により骨格構造中に再挿入されることが明らかとなった。

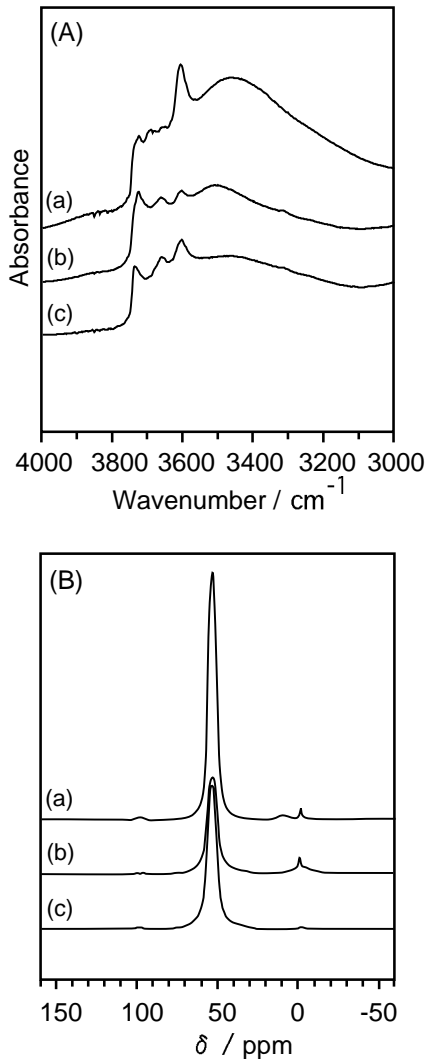


Fig.1: FT-IR and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of HZSM-5 zeolites of (a) parent, (b) after thermal dealumination at 600 for 48h and (c) after treatment of (b) with 2M HCl at 100 for 120h

keywords HZSM-5 ゼオライト, 再挿入, 酸処理