

Title	Post-synthesis法によるベータゼオライト骨格構造中への各種金属元素の導入
Author(s)	菊池, 聡
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2910
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

C19a5 Post-synthesis 法によるベータゼオライト骨格構造中への各種金属元素の導入

菊池 聡 (佐野研究室)

【緒言】 ゼオライトの物理化学的性質の制御という観点から、骨格構造中の Al を他の金属に置換することが種々のゼオライトで行われている。金属の導入方法としては、水熱合成時に各種金属源を導入する方法が一般的であるが、金属の種類によっては、合成に長時間を要する等の問題がある。最近、当研究室では、工業用触媒として用いられているベータゼオライト(BEA)を塩酸処理することにより生成した骨格構造外アルミニウム種が、溶液の pH を調整することで骨格構造中に容易に再挿入することを見出した。そこで本研究では、この pH 調整 Post-synthesis 法による BEA 骨格構造中への各種金属元素、特に Ga 導入の可能性について詳細に検討した。

【実験】 BEA(東ソー製, Si/Al=21)の脱アルミニウムは、BEA(Al) 5 g を 8 M HCl aq 20 g を用いて 80 °C で 2 h 処理することにより行った。酸処理後、ろ別した固形物をイオン交換水で十分に洗浄し、種々の濃度の硝酸ガリウム水溶液に懸濁させた。このスラリー溶液に 0.2 M NaOH aq を加え所定の pH に調整した後、80 °C で 0.5 h 加熱撹拌した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、XRD、XRF、FT - IR、⁷¹Ga MAS NMR、SEM、窒素吸着およびクメン分解反応により行った。

【結果および考察】 Table 1 に 0.4 M の硝酸ガリウム水溶液を用い、pH 4 で得られた BEA の物性値を示す。BEA(Ga)の Si/Ga 比は 38 であり、導入された Ga 量は Parent の Al 量よりも少なかった。そこで Ga 導入量の増大を目的に段階的に溶液の pH を上げていくことを試みた。その結果、各 pH で 1 h 加熱(80 °C)撹拌することにより BEA(Ga-sw)の Si/Ga 比は、Parent BEA の Si/Al 比と同程度の値にできることがわかった。

次に、骨格構造中の Ga の存在状態に関する知見を得るために ⁷¹Ga MAS NMR および IR スペクトルを測定した。Fig. 1 には BEA(Ga-sw)および水熱合成法により調製した BEA(Ga)の ⁷¹Ga MAS NMR スペクトルを示す。水熱合成法により調製した BEA(Ga)と同様に BEA(Ga-sw)は、骨格構造中の 4 配位ガリウム種に基づくピークが 153 ppm 付近に観察され、またその強度もほぼ同じであった。また Fig. 2 および Fig. 3 には、H⁺イオン交換した BEA(Ga-sw)の水酸基領域および吸着ピリジンの IR スペクトルをそれぞれ示す。Parent BEA の IR スペクトルには Si(OH)Al の OH 基に基づくピークが 3610 cm⁻¹ 付近に観察された。塩酸脱アルミニウム処理により、この架橋型水酸基に基づくピークは消失したが、BEA(Ga-sw)の IR スペクトルには、再び 3620 cm⁻¹ 付近に Si(OH)Ga の架橋型水酸基に基づくピークが観察された。また、Fig. 3 から明らかなように BEA(Ga-sw)のスペクトルには、B 酸点および L 酸点に吸着したピリジンに基づくピークがそれぞれ 1550, 1640 cm⁻¹ および 1460, 1620 cm⁻¹ 付近に観察された。

以上の結果から、溶液の pH を調整することで BEA 骨格構造中へ Ga を容易に導入できることが明らかとなった。

Table 1 Characteristics of various BEA zeolites

No. Sample	pH	Product	
		Si/Al	Si/Ga
1. Parent BEA		21	
2. Dealuminated BEA		894	
3. BEA(Ga)-pH 4	4.0	929	38
4. BEA(Ga-sw)	4.0	891	23
5. BEA(Ga) ^{a)}			26

a) Prepared by the direct hydrothermal synthesis method (135 °C, 14 days).

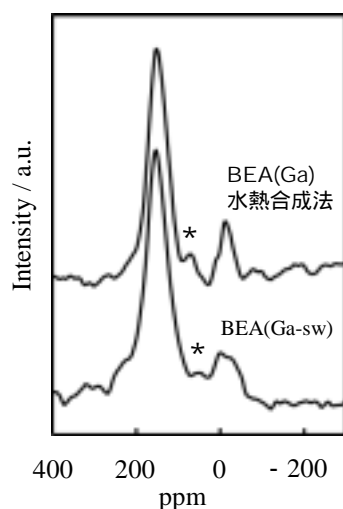


Fig. 1 ⁷¹Ga MAS NMR spectra of Ga-containing BEA zeolites.

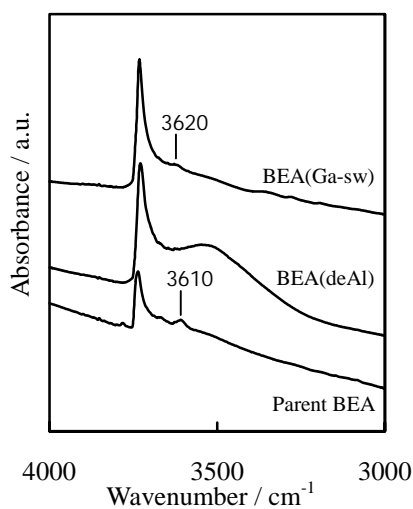


Fig. 2 IR spectra of various protonated BEA zeolites.

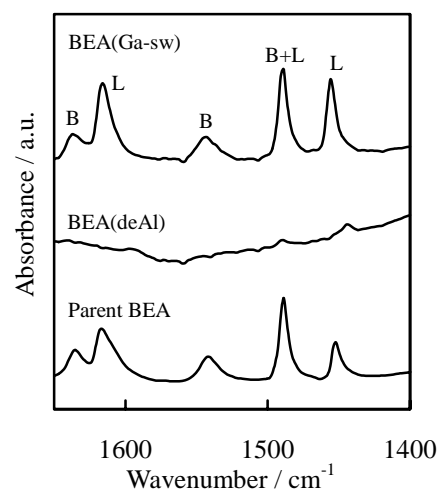


Fig. 3 IR spectra of pyridine adsorbed on various BEA zeolites
B and L denote Brønsted and Lewis-bound pyridines, respectively.

【Keywords】 BEA、post-synthesis、pH 調整