

Title	アルカリ土類金属含有ZSM-5型ゼオライトの脱アルミニウム挙動
Author(s)	藤田, 卓
Citation	
Issue Date	2004-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3116
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

1. 緒言

天然ガスからの合成ガス経路で得られるメタノールを原料とした、ゼオライト触媒を用いた MTO (Methanol to Olefin)法が再び注目されている。しかし、ゼオライト触媒の脱アルミニウムによる触媒性能の低下が大きな課題となっている。当研究室ではこれまでスチーミング処理による ZSM-5 型ゼオライトの脱アルミニウム挙動について検討して来ており、アルカリ土類金属添加により脱アルミニウム速度が著しく低下することなどを見出した。しかし、その脱アルミニウム挙動の詳細についてはまだ不明点が多い。そこで本研究では、種々の水熱合成条件下でアルカリ土類金属含有 ZSM-5 型ゼオライトを合成し、脱アルミニウム挙動に及ぼす因子を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

アルカリ土類金属含有 ZSM-5 型ゼオライトの合成は、所定のモル組成に調製した水性ゲル混合物をオートクレーブに仕込み、160 で 18~72 時間攪拌下において水熱処理することにより行った。生成したゼオライトは蒸留水で十分に洗浄し、120 で一晩乾燥した後、500 で 20 時間焼成を行った。その後、0.6 M HCl を用いて、80 で 6 時間イオン交換を行い H 型ゼオライトとした。

スチーミング処理は固定床流通式装置を用い、600 で水蒸気分圧 50 kPa の条件で行った。なお、全ガス(窒素 + 水蒸気)の流量は 0.531 mol/h と一定にして行った。スチーミング処理前後のゼオライトのキャラクタリゼーションは XRD、XRF、ICP、SEM、N₂ 吸着、²⁷Al MAS NMR および FT-IR で行った。

3. 結果と考察

Table 1 に SiO₂/B₂O₃ 比、OH/SiO₂ 比および Ca/Si 比を変化させて行った Ca 含有 ZSM-5 型ゼオライト (Ca-H ZSM-5) の物性値を示す。平均結晶サイズは SiO₂/B₂O₃ 比の減少とともに著しく小さくなった。一方、OH/SiO₂ 比の増大によっても結晶サイズは小さくなるものの、Ca 含有量および SiO₂/Al₂O₃ 比も減少した。なお、Ca/Si 比は結晶サイズにはそれほど影響を及ぼさなかった。また、得られたいずれのゼオライトの X 線回折パターンにも MFI 型ゼオライト以外のピークは観察されず、BET 比表面積も全て 300 m²/g 以上であった。

Table 1 Characteristics of various Ca-HZSM-5 zeolites synthesized.^{a)}

Sample No.	Starting gel			Product ^{b)}				Average crystal size (μm)	BET surface area (m ² /g)
	SiO ₂ /B ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Ca/Si	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		Alkaline earth/Al ₂			
				XRF	ICP	XRF	ICP		
1		0.1	0.025	200	-	1.73	-	8	318
2	80	0.1	0.025	207	-	2.56	-	5	332
3	30	0.1	0.025	197	198	2.56	2.51	3	334
4	10	0.1	0.025	204	-	2.08	-	1.5	322
5		0.3	0.025	167	-	0.40	-	2	347
6		0.4	0.025	133	-	0.34	-	1	345
7	80	0.1	0.015	199	-	1.58	-	5.5	-
8	80	0.1	0.005	201	-	0.89	-	6	-

a) Synthesis conditions : SiO₂/Al₂O₃=200, TPABr/SiO₂=0.1, H₂O/SiO₂=40, 160 , 18 h.

b) H form zeolite.

Keyword : ZSM-5 型ゼオライト、スチーミング処理、脱アルミニウム挙動

次に、Ca-HZSM-5 のスチーミング処理による脱アルミニウム挙動を検討した。Fig. 1 および Fig. 2 には結晶サイズおよび Ca 含有量の異なる Ca-HZSM-5 のスチーミング処理による脱アルミニウム率の経時変化を示す。これらの図から明らかのように、Ca-HZSM-5 の脱アルミニウム率はゼオライトの結晶サイズにはほとんど依存せず、Ca 含有量に大きく依存した。ゼオライトの脱アルミニウムは Si-O-Al 結合の加水分解により進行することを考慮すれば、この結果は Ca 添加により加水分解の触媒として作用するプロトンの量、すなわち酸性度が低下したことを示している。なお、Sr 含有 ZSM-5 型ゼオライトの場合でも Ca-HZSM-5 と同様の結果が得られた。

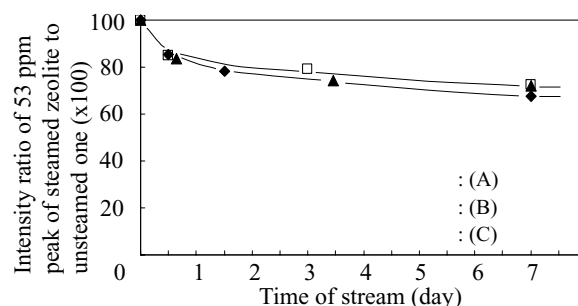


Fig. 1 Effect of crystal size on dealumination of Ca-HZSM-5 zeolites. Sample no. (A) 2, (B) 3, (C) 4

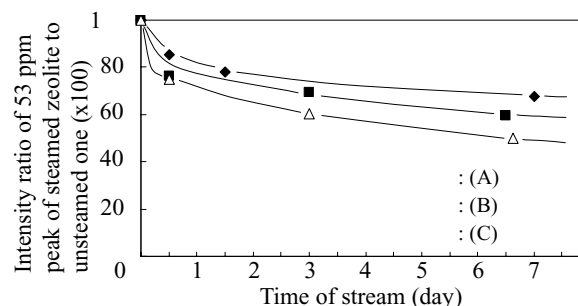


Fig. 2 Effect of Ca content on dealumination of Ca-HZSM-5 zeolites. Sample no. (A) 2, (B) 7, (C) 8