

Title	高シリカモルデナイト合成におけるアルミニウム源及びNaF添加時間の影響
Author(s)	津田, 朋宏
Citation	
Issue Date	2004-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3118
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】ゼオライトのイオン交換能、固体酸性、耐熱性等の物理化学的特性は骨格構造中の Al 含有量に大きく依存する。中でも耐熱性は Al 含有量の低下とともに著しく向上することが知られており、さまざまなゼオライトの脱 Al 処理が行われている。しかし、結晶構造の一部破壊等が起きるため、水熱合成法による高シリカゼオライトの直接合成が活発に研究されている。最近、当研究室では、テトラエチルアンモニウム水酸化物 (TEAOH) とフッ化ナトリウム (NaF) を同時に添加することにより Si/Al 比が 25 程度の高シリカモルデナイト (MOR) が得られることを見出し既に報告した¹⁾。そこで、本研究では、さらなる高シリカ MOR 合成を目的にアルミニウム源および NaF 添加時間の影響について検討したので報告する。

【実験】ゼオライト合成は湿式法シリカ、Al 源 (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、NaOH、NaF、TEAOH 及び蒸留水より調製した所定のモル組成の出発水性ゲルをテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下 170 °C で所定時間水熱処理することにより行った。NaF の添加時間は水熱合成の途中段階で色々変化させた。得られたゼオライトのキャラクタリゼーションは、XRD、XRF、ICP、SEM、 N_2 吸着、 ^{27}Al -MAS NMR、 ^{19}F -MAS NMR により行った。

【結果と考察】Table 1 に種々の Al 源を用いて調製した出発水性ゲルの組成と得られた MOR の物性値を示す。 AlCl_3 を用いた場合、NaOH/Al 比の増大により仕込みゲル Si/Al 比 35 までは MOR を単一相で得ることができた。しかし、それ以上の Si/Al 比では BEA が生成した。一方、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を用いた場合、Si/Al 比 35 および 40 の出発水性ゲルからは Si/Al 比約 30 程度の高シリカ MOR が生成した。この Si/Al 比はこれまでに文献等で報告されている中で最も高い値である。なお、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いた場合には、MOR を単一相で得ることができなかった。

Fig. 1(A)-(a) に NaF を途中添加で水熱合成した MOR の XRD パターンを示す。なお、比較のため NaF をはじめから添加して合成した MOR の XRD パターンも併せて示す。図から明らかなように合成開始から 36 h 経過した段階で NaF を添加した場合でも

結晶性の高い MOR が得られることが明らかとなった。また、NaF を最初から添加した場合に観測された NaF に基づくピークはほとんど検出されなかった。

次に、耐熱性に及ぼす NaF 添加時間の影響を調べるため、NaF 添加時間の異なるこれらの MOR を 900 °C で 1 h 焼成した (Fig. 1(B))。最初から NaF を添加して得られた MOR の 900 °C 焼成後の XRD パターンには MOR に基づくピークは観測されず、クリストバライトのピークだけが観測された。一方、NaF 途中添加で合成した MOR の XRD パターンには MOR に基づくピークのみが観察された。このことは、合成直後の MOR の耐熱性は NaF 添加時間すなわち残存する NaF 量に大きく依存することが明らかとなった。

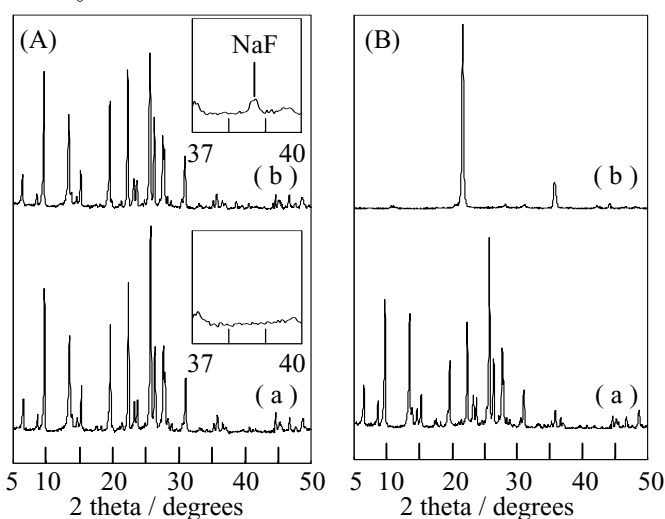


Fig. 1 XRD patterns of various MOR zeolites (A) before and (B) after calcination at 900 °C for 1 h.

(a) The addition time of NaF was 36 h.

(b) NaF was added to the starting gel.

1) H. Sasaki et. al., J. Mater. Chem., 13, 1173 (2003).

【Keywords】 zeolite, mordenite, high-silica, fluoride, thermal stability

Table 1 Effect of Al source on synthesis of high-silica MOR zeolite

Sample no.	Al source	Chemical composition of starting gel		Crystallization time / day	Product					
		Si/Al	NaOH/AlCl ₃		Phase (by-product)	Bulk Si/Al ratio		BET surface area / m ² g ⁻¹	Pore volume / cm ³ g ⁻¹	F content / ppm
						XRF	ICP			
1	AlCl ₃	15	3	3	MOR	15.5	14.5	292	0.12	4800
2	AlCl ₃	30	5	3	MOR	26.5	23.1	358	0.15	2600
3	AlCl ₃	35	6	3	MOR	25.1	24.2	-	-	1800
4	AlCl ₃	40	7	3	BEA(MFI)	-	-	-	-	-
5	Al(NO ₃) ₃	15	3	3	MOR	15.6	-	283	0.17	4500
6	Al(NO ₃) ₃	35	5	5	MOR	31.0	28.8	298	0.13	2700
7	Al(NO ₃) ₃	40	9	3	MOR	30.1	28.3	302	0.14	2000
8	Al(NO ₃) ₃	45	9	3	BEA(MFI)	-	-	-	-	-
9	Al ₂ (SO ₄) ₃	15	3	3	BEA(MOR)	-	-	-	-	-

Synthesis conditions : TEAOH/SiO₂=0.23, H₂O/SiO₂=7.4, NaF/SiO₂=0.8, 170 °C.