

Title	pH調整法によるY型ゼオライトのリアルミネーション
Author(s)	竹島, 和良
Citation	
Issue Date	2005-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3169
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

1. 緒言

当研究室では、ゼオライトの脱アルミニウム-リアルミネーション挙動について検討しており、熱処理および酸処理により生成した骨格構造外アルミニウム種が酸性条件下で MFI, BEA および MOR ゼオライト骨格構造中に再挿入することを見出し既に報告した[1]。しかし、リアルミネーションに及ぼすゼオライト骨格構造の影響についての詳細はまだ明らかではない。そこで本研究では、大口径ゼオライトの 1 つである Y 型ゼオライトのリアルミネーション挙動について検討したので報告する。

2. 実験

Y 型ゼオライトの脱アルミニウムは、NH₄Y ゼオライト（触媒化成製、Si/Al₂=5.7）を水蒸気雰囲気下 400 °C で処理することにより行った。脱アルミニウム処理後の Y 型ゼオライトのリアルミネーションは、硫酸により pH を 3-6 に調整した酸性水溶液にゼオライトを懸濁させた後、所定の温度・時間で処理することにより行った。生成した固形物はろ過後、蒸留水で十分洗浄し、120 °C で一晚乾燥した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは XRD, XRF, ²⁷Al MAS NMR, FT-IR および N₂ 吸着により行った。

3. 結果と考察

酸性水溶液の pH および処理温度を変えて Y 型ゼオライトのリアルミネーション挙動を検討したところ、処理温度 150 °C、pH 5 でリアルミネーションが最も進行することがわかった。Table 1 に 150 °C で処理時間を変えて行った結果を示す。なお比較のため、NaY および脱アルミニウム処理後の Y 型ゼオライトの物性値も併せて示す。リアルミネーション処理後においてもゼオライトの結晶構造は保持されており、その SiO₂/Al₂O₃ 比はほぼ同じ値であった。

Fig. 1 にリアルミネーション処理前後の Y 型ゼオライトの ²⁷Al MAS NMR スペクトルを示す。なお、ピーク強度はゼオライト 1 g 当たり規格化してある。いずれのスペクトルにおいても 60 および 0 ppm 付近にそれぞれ骨格構造中の 4 配位アルミニウムおよび骨格構造外アルミニウム種に基づくピークが観察された。60 ppm のピーク強度は処理時間の増大とともに大きくなり、処理時間 48 h ではペアレント NaY の約 1/3 になった。このことはゼオライト結晶

Table 1 Characteristics of various Y type zeolites.

No. Sample	Treatment time at pH 5 (h)	Relative crystallinity (%)	Bulk Si/Al ₂ ratio	BET surface area (m ² /g)
1 NaY	-	100	5.7	866
2 Dealuminated Y	-	101	5.4	799
3 Realuminated Y	0.5	100	5.4	772
4 Realuminated Y	48	106	5.5	785

中に存在する骨格構造外アルミニウム種の一部が、酸処理によりゼオライト骨格構造中に再挿入したことを示唆している。このことを確かめるため、吸着ピリジンの IR スペクトルを測定した(Fig. 2)。図から明らかなようにリアルミネーション処理後の Y 型ゼオライトのスペクトルには、ピリジニウムイオンに基づくピークが 1545 cm⁻¹ 付近に観察され、Brønsted 酸点が形成されていることがわかる。

以上の結果から、Y 型ゼオライトにおいても pH 調整法により、酸性条件下で骨格構造外アルミニウム種の一部を骨格構造中へ再挿入できることが明らかとなった。

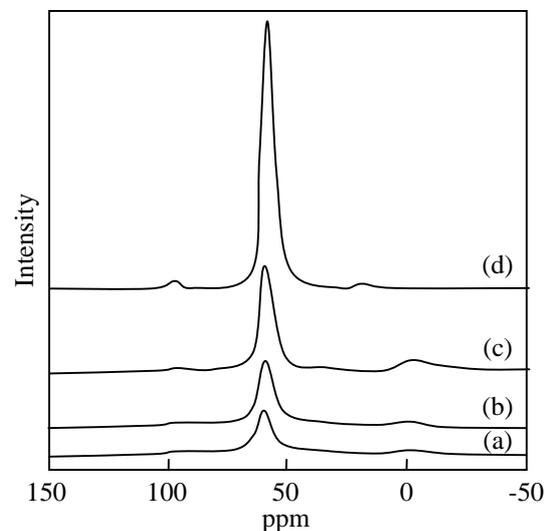


Fig. 1 ²⁷Al MAS NMR spectra of various Y type zeolites. (a) sample 2, (b) sample 3, (c) sample 4, (d) sample 1

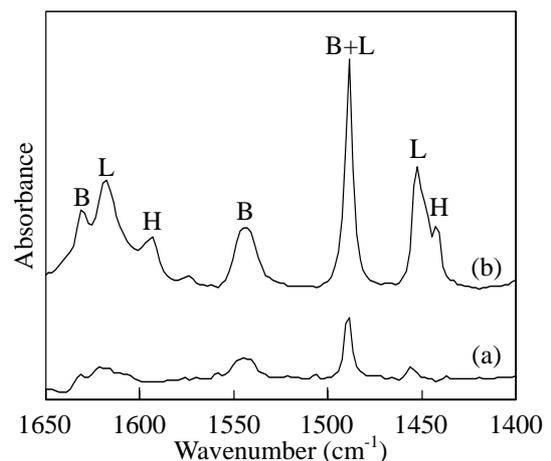


Fig. 2 IR spectra of pyridine absorbed on various Y type zeolites. (a) sample 2, (b) sample 3

[1] 佐野、近江、ゼオライト, 19, 133 (2002).

Keyword: Y 型ゼオライト、脱アルミニウム、リアルミネーション