

《 解 説 》

ゼオライトの脱アルミニウムと骨格構造への
金属元素の再挿入

佐野庸治, 近江靖則

北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科

ゼオライトの持つ固体酸性, 吸着能, イオン交換能等の種々の機能は, 骨格構造中の4配位アルミニウムに起因する。そのためゼオライトの物性制御や結晶構造の安定性等の観点から, 骨格構造からの脱アルミニウム及びアルミニウムの代わりに3価あるいは4価の金属元素を導入したメタロケイ酸塩の合成に関する研究が活発に行われている。ここでは, 工業触媒として用いられている骨格構造の異なるMOR, MFI, FER及びBEAゼオライトの脱アルミニウム挙動, 及び脱アルミニウム処理後のゼオライトを利用したpH調整Post-synthesis法による骨格構造への金属元素導入の可能性について筆者らの結果を概説した。脱アルミニウムの起こりやすさは, BEA > MOR > MFI > FERの順であり, 骨格構造中のT原子の4員環に存在する割合と良く一致した。また, 溶液のpHを調整することにより脱アルミニウムにより形成される格子欠陥(ヒドロキシネスト)に比較的容易にアルミニウム及びガリウム原子を導入できることが明らかとなった。

1. はじめに

結晶性アルミノケイ酸塩の総称であるゼオライトは, それが持つ分子ふるい作用, イオン交換能, 固体酸性などの物理的及び化学的性質を生かし, 吸着剤, イオン交換剤, 触媒等として様々な分野で用いられている。しかし, 水蒸気あるいは高温下にゼオライトがさらされると骨格構造からの脱アルミニウムが進行し, ゼオライトの物理的・化学的性質の変化を引き起こす。また, 脱アルミニウムの程度が大きければ結晶構造そのものが破壊されることがある。そのため, ゼオライトの脱アルミニウムは物性の制御及び結晶構造の安定性という観点から様々なゼオライトについて研究されている¹⁻⁵⁾。

また, アルミニウムの代わりに3価あるいは4価の金属元素を導入したメタロケイ酸塩の水熱合成もゼオライトの物性制御の観点から盛んに行われているが, 水熱合成による直接合成は金属元素の種類に

よっては困難な場合もある。そこで, 脱アルミニウム処理したゼオライトを利用した各種金属元素のゼオライト骨格構造への導入(Post-synthesis法)が幅広く行われている。すなわち, AlCl_3 , TiCl_4 等の金属塩化物蒸気及び NaAlO_2 , NaGaO_2 等の水溶液(アルカリ性条件)処理による方法が提案されている⁶⁻¹²⁾。しかし, 骨格構造外金属酸化物の生成や骨格構造(SiO_2)の一部溶解が問題となっている。

本稿では, 工業触媒として用いられている骨格構造の異なるMOR, MFI, FER及びBEAゼオライトの脱アルミニウム挙動, 及び脱アルミニウム処理後のゼオライトを利用したpH調整Post-synthesis法による酸性条件下での骨格構造への金属元素導入について筆者らの結果を中心に解説する。

2. 脱アルミニウム

2.1 ゼオライト骨格構造の影響

表1¹³⁾に脱アルミニウム処理条件と得られたゼオライトのバルクSi/Al比, BET比表面積及び細孔容積を示す。BEAゼオライトの脱アルミニウムはHCl処理により容易に進行し, そのバルクSi/Al比は894に達した。これは骨格構造中のほとんどのアルミニ

表1 脱アルミニウムに及ぼすゼオライト骨格構造の影響¹³⁾

No.	ゼオライト	脱アルミニウム処理条件				バルク Si/Al 比	BET 比表面積 (m ² /g)	細孔容積 ^{a)} (cm ³ /g)
		焼成		HCl 処理(80℃)				
		温度(℃)	時間(h)	濃度(M)	時間(h)			
1	MOR	—	—	—	—	10	483	0.21
2	〃	—	—	8	24	35	449	0.20
3	〃	—	—	10	24	57	451	0.19
4	〃	600	8	8	2	67	—	—
5	〃	600	12	8	24	81	—	—
6	〃	700	4	8	24	153	—	—
7	〃	700	8	8	2	92	—	—
8	〃	700	16	8	2	135	467	0.21
9	〃	700	16	8	24	209	449	0.19
10	〃	800	16	8	2	39	—	—
11	MFI	—	—	—	—	71	360	0.19
12	〃	700	16	8	24	75	368	0.19
13	FER	—	—	—	—	7	346	—
14	〃	700	16	8	24	7	339	—
15	BEA	—	—	—	—	21	625	0.27
16	〃	—	—	8	2	894	584	0.25

a) Dubinin-Radushkevich により算出

ウムが脱離したことを示している。MOR ゼオライトのバルク Si/Al 比は HCl 処理により若干増大したが、MFI 及び FER ゼオライトのバルク Si/Al 比はほとんど変化しなかった。そこで HCl 処理前の焼成の影響について検討した。MOR ゼオライトのバルク Si/Al 比は焼成温度と時間に大きく依存し、700℃・16時間焼成後 8M HCl 処理によりその値は 209 になった(脱アルミニウム率約 95%)。なお、MFI 及び FER ゼオライトのバルク Si/Al 比はこれらの処理によってもほとんど変化しなかった。ところで、図 1¹³⁾の MFI 及び FER ゼオライトの ²⁷Al MAS NMR スペクトルから明らかなように、54 ppm 付近に観察される骨格構造中の 4 配位アルミニウムに基づくピーク強度は 700℃焼成により減少しており、脱アルミニウムが進行している。従って、HCl 処理後も MFI 及び FER ゼオライトのバルク Si/Al 比が変化しなかったのは、骨格構造中のアルミニウムの 4 本の Al-O 結合のうち一部の結合の切断しか起こっておらず、そのほとんどは骨格構造に結合した状態で存在していること示している。この脱アルミニウム挙動の違いが何に起因するのかはまだ明らかではないが、骨格構造中の T 原子の 4 員環に存在する割合に関係

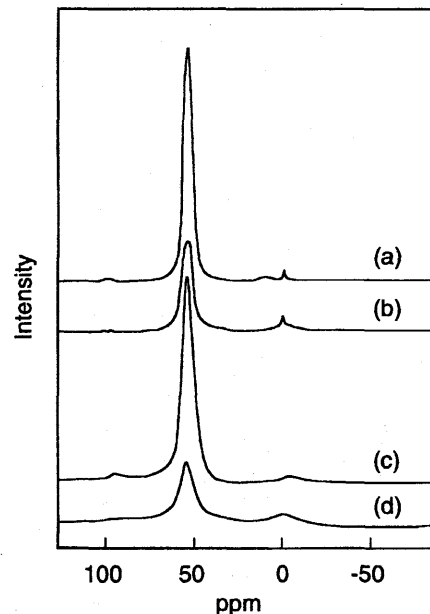


図1 焼成前後の MFI 及び FER ゼオライトの ²⁷Al MAS NMR スペクトル¹³⁾。(a) ベアレント MFI, (b) 700℃・16h 焼成後の MFI, (c) ベアレント FER, (d) 700℃・16h 焼成後の FER

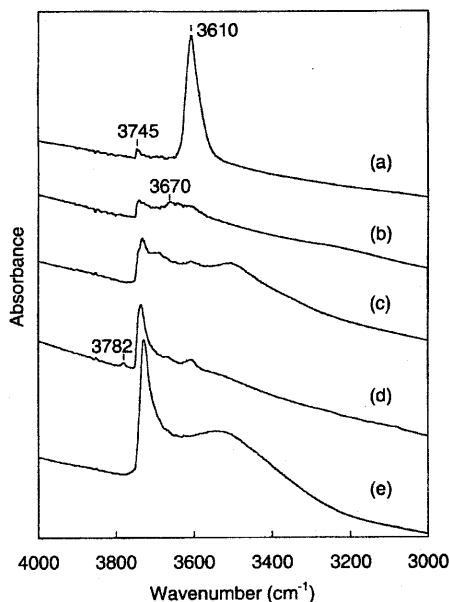


図2 種々のMOR及びBEAゼオライトのIRスペクトル¹³⁾。
 (a) ベアレントMOR, (b) 700℃・16h焼成後のMOR,
 (c) (b)を8M HCl (80℃・24h) 処理, (d) ベアレントBEA,
 (e) 8M HCl (80℃・24h) 処理後のBEA

すると現在推論している。すなわち、4員環に存在する割合は、BEA (75%) > MOR (33%) > MFI (17%) > FER (0%) であり、脱アルミニウム率の序列と一致した。4員環には大きな歪みがかかっており、4員環内に存在するアルミニウムは容易に骨格構造から脱離すると考えられる¹⁴⁾。

図2¹³⁾に脱アルミニウム処理前後のMOR及びBEAゼオライトの水酸基領域のIRスペクトルを示す。脱アルミニウム処理前のMORゼオライトのIRスペクトルには孤立シラノール基及び橋掛け水酸基Si(OH)Alに基づくピークがそれぞれ3745及び3610 cm⁻¹付近に観測された。一方、700℃焼成後のゼオライトのスペクトルには、これらの二つのピーク以外に3670 cm⁻¹付近に新たなピークが観察された。孤立シラノール基に基づくピーク強度はほとんど変化しなかったが、橋掛け水酸基に基づくピーク強度は著しく減少しており、焼成によってゼオライト骨格構造からの脱アルミニウムが起こっていることがわかる。なお、3670 cm⁻¹付近のピークがどのような水酸基に基づくものか正確には明らかにされていないが、ゼオライト骨格構造中のアルミニウムの4

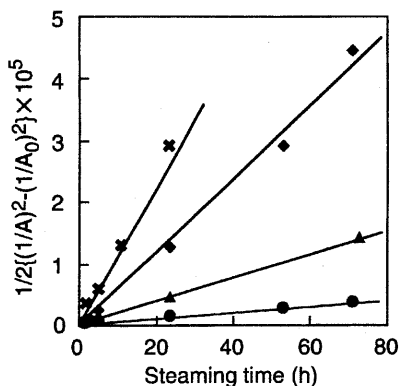


図3 スチーミング処理時間と $1/2\{(1/A)^2 - (1/A_0)^2\}$ の関係¹⁶⁾。

●: P(H₂O)=10 kPa, ▲: P(H₂O)=25 kPa,
 ◆: P(H₂O)=50 kPa, ×: P(H₂O)=100 kPa

本のAl-O結合のうち一部の結合が切断されたアルミニウム種の水酸基に起因するピークと現在考えられている¹⁵⁾。焼成後HCl処理することにより、この3670 cm⁻¹のピークは消失した。これは骨格構造外へアルミニウム原子が除去されたことを示している。これと同時に、孤立(内部)および水素結合性シラノール基に基づく3700及び3500 cm⁻¹付近のピーク強度が増大した。また、HCl処理後のBEAゼオライトのIRスペクトルにおいても、孤立(内部)及び水素結合性シラノール基に基づくピーク強度が著しく増大した。この脱アルミニウム処理後のMOR及びBEAゼオライトの3500 cm⁻¹付近のブロードなピークは、金属元素の導入に有効な水酸基が四つ存在するヒドロキネストの存在を示すものである。

2.2 スチーミング処理によるMFIゼオライトの脱アルミニウム

図3¹⁶⁾に種々の水蒸気分圧下でのスチーミング(600℃)処理後のMFIゼオライト骨格構造中の4配位アルミニウム量(A)の逆数の二乗とスチーミング時間との関係を示す。いずれの水蒸気分圧の場合においても骨格構造中の4配位アルミニウム量の逆数の二乗の変化量とスチーミング時間との間には原点を通る良好な直線関係が得られた。すなわち、tをスチーミング処理時間、A₀をスチーミング処理前の骨格構造中の4配位アルミニウム量、Aを時間tにおける骨格構造中の4配位アルミニウム量、kを脱アルミニウムの見掛けの速度定数とすれば

$$(1/2) \times \{(1/A)^2 - (1/A_0)^2\} = kt \quad (1)$$

上式が成立している。ここで(1)式を時間 t で微分すれば、

$$-dA/dt = kA^3 \quad (2)$$

となる。したがって、水蒸気分圧10~100 kPaの本実験条件下ではスチーミング処理によるMFIゼオライトの脱アルミニウム速度は、見掛け上骨格構造中の4配位アルミニウム量の三次に比例することが明らかとなった。増田らもスチーミング処理後のMFIゼオライトの酸量をNH₃-TPD法により解析し同様な結果を得ている¹⁷⁾。この脱アルミニウム速度が骨格構造中の4配位アルミニウム量に対して一次ではなくより高次の次数を持つという結果は、固体酸性を示す橋掛け水酸基Si(OH)Alのプロトンがゼオライト細孔内を自由に動き回り、Si-O-Al結合の加水分解反応の触媒として働いているためと推論している。

次に、脱アルミニウム挙動に及ぼすゼオライトの

表2 n -BuOH及びTPABrを用いて合成したMFIゼオライトの物性値¹⁸⁾

No.	合成条件			Si/Al 比	K/Al 比 ^{a)}	細孔容積 (cm ³ /g)	W ₀ (H ₂ O) ^{b)} (cm ³ /g)
	結晶化 調整剤	温度 (°C)	時間 (day)				
17	n -BuOH	180	3	37	0.95	0.18	0.057
18	TPABr	160	1	39	0.92	0.18	0.069
19	TPABr	90	8	38	0.92	0.18	0.075

a) K+イオン交換後

b) 水の吸着等温線のDubinin-Radushkevichプロットより算出

結晶性の影響を明らかにするため、テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) 及び1-ブタノール (n -BuOH) を用いてMFIゼオライトを調製した。表2¹⁸⁾にその化学組成、細孔容積及び水の吸着から求めたW₀(H₂O)を示す。水分子はその極性からゼオライト骨格構造中の橋掛け水酸基Si(OH)Al及び孤立シラノール基に選択的に吸着するため、ゼオライトへの水の吸着量からは橋掛け水酸基及び孤立シラノール基に関する知見を得ることができる。W₀(H₂O)は合成条件に大きく依存し、 n -BuOHを用いて合成したゼオライトのW₀(H₂O)はTPABrを用いて合成したものよりも小さかった。これらのゼオライトはいずれもSi/Al比がほぼ等しいことから、ゼオライト単位重量当りに存在する橋掛け水酸基への吸着水分子数はほぼ等しいと考えられる。従って、このW₀(H₂O)の違いは、ゼオライト結晶中に存在する孤立シラノール基数の差に起因すると考えられる。すなわち、 n -BuOHを用いて合成したゼオライトのW₀(H₂O)が最も小さかったことから、このゼオライトの単位重量当りに存在する孤立シラノール基数はTPABrを用いて合成したものに比べ少なく、格子欠陥の最も少ないゼオライトであると思われる¹⁹⁾。

図4¹⁸⁾には、これらの結晶性の異なるMFIゼオライトを600°C・水蒸気分圧5、10及び25 kPaで処理した後のゼオライト骨格構造中の4配位アルミニウム残存率と処理時間の関係を示す。水蒸気分圧5 kPaの場合には、 n -BuOHを用いて合成したゼオライトのアルミニウム残存率は、TPABrを用いて合成したものに比較して高かった。しかし、水蒸気分圧の増加と共にアルミニウム残存率の差は小さくなり、

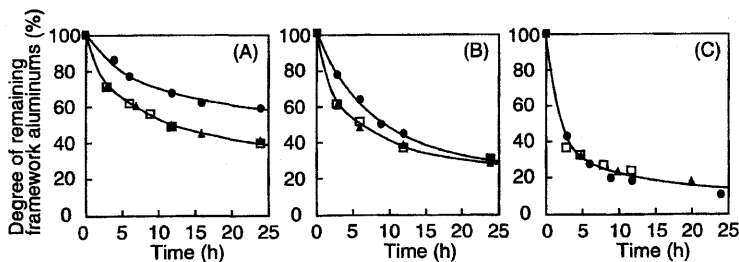


図4 スチーミング処理によるMFIゼオライトの脱アルミニウムに及ぼす結晶性の影響¹⁸⁾。

スチーミング処理条件：P(H₂O) = (A) 5 kPa, (B) 10 kPa, (C) 25 kPa; Temp. = 600°C

●: n -BuOHを用いて合成したMFI, ▲: TPABr (160°C)を用いて合成したMFI, □: TPABr (90°C)を用いて合成したMFI

表3 MOR 及びBEA ゼオライトのリアルミネーションに及ぼすpHの影響¹³⁾

No.	ゼオライト	溶液のpH	Si/Al比		BET比 表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
			バルク (by XRF)	表面 (by XPS)		
20	MOR	3.0	114	—	—	—
21	◇	4.0	68	—	466	0.21
22	◇	5.0	13	—	488	0.20
23	◇	6.0	12	1.4	462	0.20
24	◇	7.0	11	—	485	0.21
25	BEA	1.0	782	—	593	0.26
26	◇	3.0	112	73	603	0.28
27	◇	5.0	27	24	614	0.27
28	◇	7.0	21	—	426	0.20

25 kPaの場合には差は見られなかった。このことは、5 kPa程度の低い水蒸気分圧下ではMFIゼオライトの脱アルミニウム速度はその結晶性に大きく依存することを示している。

3. 骨格構造への金属元素の再挿入

AlCl₃, NaAlO₂等を用いたゼオライト格子欠陥へのアルミニウムの導入は幅広く研究されているが⁶⁻¹¹⁾、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への再挿入(リアルミネーション)についてはそれほど検討されていない。NaOH, KOH等を用いるアルカリ水溶液処理によるリアルミネーションの可能性も示唆されているが、骨格構造の一部溶解が指摘されている²⁰⁾。

3.1 リアルミネーション

上述のように、700℃焼成8MHCl処理あるいは8MHCl処理により、格子欠陥(ヒドロキシネスト)を有する高シリカMOR及びBEAゼオライトを調製することができることが明らかになった。そこで、酸処理後ゼオライトと溶液を分離せずに溶液のpHを変化させ(80℃, 30 min)、ゼオライト骨格構造から溶出したアルミニウム種の酸性条件下での再挿入の可能性について検討した。なお、溶液のpHは2MNaOH水溶液を用いて調製した。種々のpHで得られたMORとBEAゼオライトのXRDパターンはペアレントゼオライトと同一であり、またそのピーク強度も同じであった。表3¹³⁾にこれらのゼオライトの物性値を示す。MOR及びBEAゼオライトい

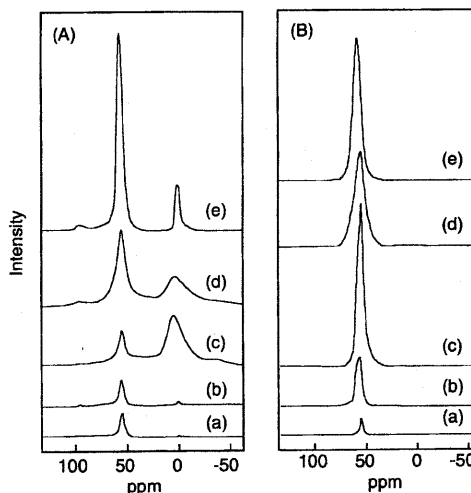


図5 種々のpHで得られた(A) MOR及び(B) BEAゼオライトの²⁷Al MAS NMRスペクトル¹³⁾。(a) 脱アルミニウム処理後、(b) pH 3.0、(c) pH 5.0、(d) pH 7.0、(e) ペアレントゼオライト

れの場合もバルクのSi/Al比はpHの増大とともに減少、すなわち導入されるアルミニウム量は増加した。図5¹³⁾にこれらのゼオライトの²⁷Al MAS NMRスペクトルを示す。なお、ピーク強度はゼオライト1gあたりに規格化してある。すべてのサンプルにおいて4配位アルミニウムに基づくピークが54 ppm付近に観察された。そのピーク強度は溶液のpHの増大とともに増大した。pH5で得られたBEAゼオライトの54 ppmピーク強度はペアレントとほぼ同じであった。しかし、pH5で得られたMORゼオライトの54 ppmピークの強度は著しく小さく、また骨格構造外6配位アルミニウムに基づくピークが0 ppm付近に観察された。このことは、脱アルミニウム処理後のBEAゼオライト骨格構造へのアルミニウムの再挿入はほぼ完全に起こっているが、MORゼオライトでは一部しか進行しないことを示している。なお、pH7で得られたBEAゼオライトでは54 ppmピークの線幅が広がっており、骨格構造中のアルミニウムの対称性の低下や骨格構造の歪みが生じていることがわかる。

MORゼオライトの低アルミニウム挿入率は、水酸基領域のIRスペクトルからも確認された。図6¹³⁾にはpH6及び5で得られたMOR及びBEAゼオライトの水酸基領域のIRスペクトルを示す。MORゼオ

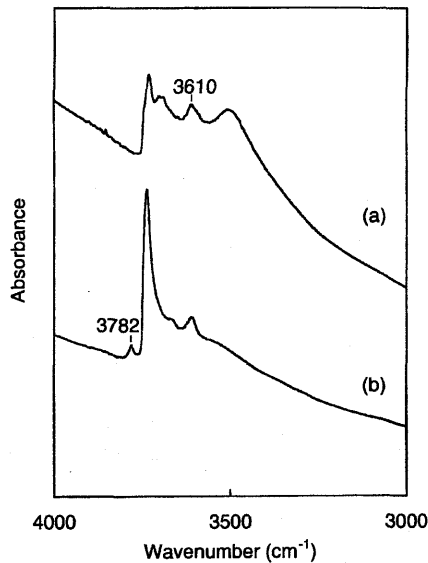


図6 pH調整後に得られた(a) MOR (pH6.0) 及び (b) BEA (pH5.0) ゼオライトのIRスペクトル¹³⁾

ライトのIRスペクトルでは橋掛け水酸基に基づく 3610 cm^{-1} 付近のピーク強度が若干増大したが、ペアレントに比較すれば著しく小さかった。また、アルミニウムの再挿入が起こる水素結合性シラノール基(ヒドロキシネスト)に基づく 3500 cm^{-1} 付近のブロードなピークも観察された。一方、BEAゼオライトのIRスペクトルでは 3500 cm^{-1} のピークは完全に消失した。また、橋掛け水酸基に基づく 3610 cm^{-1} のピークが再び観察され、そのピーク強度はペアレントとほぼ同じであった。

アルミニウムの再挿入におけるMORとBEAゼオライトの違いについては、現在以下のように推論している。前節で述べたようにBEAゼオライト骨格構造中のアルミニウムは高歪みの環境下に置かれており、格子欠陥(ヒドロキシネスト)はHCl処理だけで容易に形成される。一方、MORゼオライトの脱アルミニウムでは高温での焼成が必要であるため、Al-O結合の切断により一度形成されたシラノール基が $2\text{SiOH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$ により一部減少し、その結果アルミニウムの再挿入率が小さくなったと考えられる。

次に、アルミニウムの再挿入によって形成されたゼオライトの酸性質を調べるためにピリジン吸着を行った。図7²¹⁾にペアレント、脱アルミニウム処理

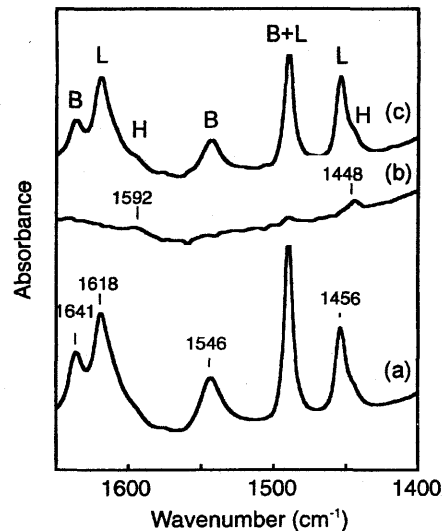


図7 吸着ピリジンのIRスペクトル²¹⁾。(a) ペアレントBEA, (b) 脱アルミニウム処理後のBEA, (c) pH5.0で得られたBEA

後(表1, No.9)及びpH5で得られたBEAゼオライト(表3, No.27)上での吸着ピリジンのIRスペクトルを示す。ペアレントBEAのIRスペクトルには水素結合性(H)ピリジンに基づく小さなピーク(1448 cm^{-1} と 1592 cm^{-1})以外にブレンステッド酸点(B)及びルイス酸点(L)に吸着したピリジンに基づくピークがそれぞれ 1546 と 1641 cm^{-1} 及び 1456 と 1618 cm^{-1} に観察された。脱アルミニウム処理後のBEAゼオライトのIRスペクトルにはピーク強度の非常に小さい水素結合性ピリジンに基づくピークのみが観察された。一方、pH5で得られたBEAゼオライトではブレンステッド酸点及びルイス酸点に吸着したピリジンに基づくピークが観察され、その強度はペアレントと同じであった。なお、pH6で得られたMORゼオライトではブレンステッド酸点に吸着したピリジンに基づくピークが観察されたがその強度は著しく小さかった。図8²¹⁾に各種pHで得られたBEAゼオライトによるクメン分解反応の結果を示す。クメン転化率は再挿入されるアルミニウム量とともに増大し、pH5で得られたBEAゼオライトのクメン分解活性はペアレントとほぼ同じであった。このことからBEAゼオライト骨格構造中のアルミニウムの再挿入が完全に起こっていることがわかる。

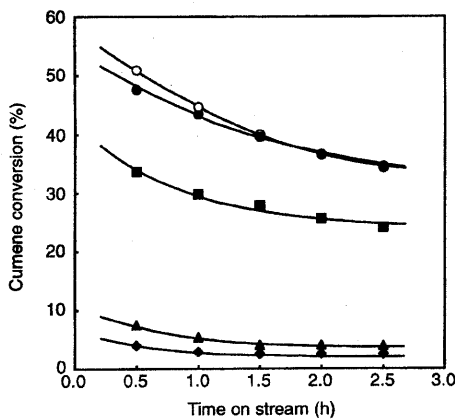


図8 種々のpHで得られたBEAゼオライトによるクメン分解反応²¹⁾。反応条件: Temp.=250℃, W/F=24.1 g h/mol。○: ペアレントBEA, ◆: 脱アルミニウム処理後, ▲: pH1.0, ■: pH3.0, ●: pH5.0

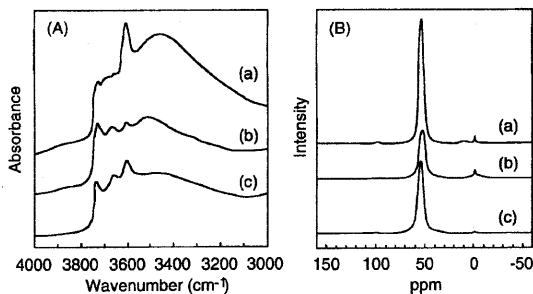


図9 MFIゼオライトの(A) IRスペクトル及び(B) ²⁷Al MAS NMRスペクトル²²⁾。(a) ペアレントMFI, (b) 600℃・48 h焼成後, (c) (b)を2M HCl (100℃・120 h) 処理

また、焼成・酸処理でもAl-O結合の切断は起きているがゼオライト骨格構造外へのアルミニウムの溶出がほとんど進行しなかったMFIゼオライトについて、酸性条件下でのアルミニウムの再挿入の可能性について検討した。その結果HCl処理が有効であることがわかった。図9(A)²²⁾には、600℃で48時間熱処理した脱アルミニウム率約54%のMFIゼオライト(骨格構造中のSi/Al比87)のHCl処理前後のIRスペクトルを示す。橋掛け水酸基Si(OH)Alに基づく3610 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

表4 種々のpHで得られたガリウム含有BEAゼオライトの物性値²³⁾

No.	溶液のpH	Si/Metal比		BET比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
		Si/Al	Si/Ga		
15	ペアレントBEA	21	—	625	0.27
16	脱アルミニウム処理後	894	—	584	0.25
29	pH 2	893	86	565	0.26
30	pH 4	929	38	548	0.25
31	pH 6	826	36	527	0.25
32	pH 9	904	19	477	0.24
33	BEA(Ga) ^{a)}	—	26	594	0.27

a) 水熱合成条件: 135℃, 14 days

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²⁷Al MAS NMRにより測定した(図9(B))²²⁾。図から明らかのように、骨格構造中の4配位アルミニウムに基づく54 ppmのピーク強度は酸処理により増大し、骨格構造中のSi/Al比は70と若干減少した。酸処理は本来脱アルミニウム処理に用いられるが、この結果は、MFIゼオライト骨格構造に結合している骨格構造外アルミニウム種の一部は酸処理により再挿入することを示している。脱アルミニウムにおいて橋掛け水酸基Si(OH)Alのプロトンがゼオライト細孔内を自由に動き回り、Si-O-Al結合の加水分解反応の触媒として働いていると考えれば、脱アルミニウムの逆反応にあたるリアルミネーションにおいても酸が触媒になることは容易に予想できる。

3.2 BEAゼオライト骨格構造へのガリウム導入

上述の結果を踏まえ、pH調整Post-synthesis法によるBEAゼオライト骨格構造へのガリウム導入の可能性について検討した。すなわち、酸処理後溶液と分離した高シリカBEAゼオライトをGa(NO₃)₃水溶液に懸濁し溶液のpHを変化させた(80℃, 30 min)。表4²³⁾に種々のpHで得られたゼオライトの物性値を示す。アルミニウムの再挿入の場合と同様にpHの増大とともに導入されるガリウム量は増加したが、アルミニウムの再挿入に比べるとその量は若干少なかった。また、図10²³⁾には得られたゼオライトの⁷¹Ga MAS NMRスペクトルを示す。なお、比較のため水熱合成法(135℃, 14日間)により直接合成

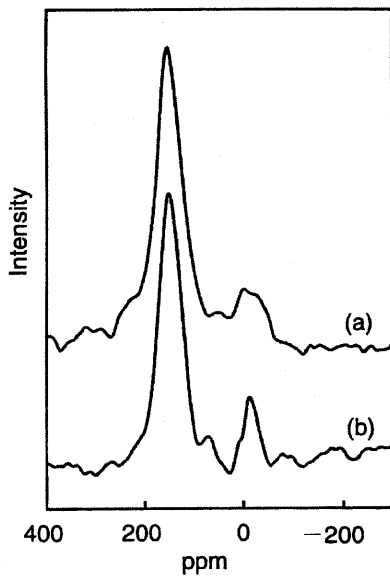


図10 ガリウム含有BEAゼオライトの ^{71}Ga MAS NMR スペクトル²³⁾。(a) pH調整Post-synthesis法, (b) 水熱合成法

したBEA(Ga)ゼオライトのスペクトルも併せて示す²⁴⁾。いずれのスペクトルにおいても156 ppm付近にゼオライト骨格構造中の4配位ガリウムに基づくピークが、また0 ppm付近に骨格構造外6配位ガリウムに基づくピークが若干観察され、そのピーク強度はほとんど同じであった。このことは、溶液のpH調整によりガリウムもBEAゼオライト骨格構造中に容易に導入できることが明らかとなった。水熱合成に長時間を要するメタロケイ酸塩においては、pH調整Post-synthesis法は非常に有効な方法であるといえる。

4. おわりに

ゼオライト結晶は準安定相であり骨格構造からの脱アルミニウムは避けがたく、それをいかに抑制するかが大きな課題である。筆者らのこれまでの結果から以下のことが明らかになった。

(1) ゼオライトの脱アルミニウムは骨格構造に大きく依存する。すなわち、骨格構造中のT原子の4員環に存在する割合が大きなゼオライトほど脱アルミニウムは進行しやすい。

(2) ゼオライトを固体酸触媒として高温で使用する場合には、骨格構造中の橋掛け水酸基Si(OH)Al

のプロトンがSi-O-Al結合の加水分解反応の触媒と作用するため脱アルミニウムがさらに起こりやすい。また、ゼオライトの結晶性すなわち格子欠陥の少ないゼオライトほど脱アルミニウム速度が小さいことが分かった。

(3) 溶液のpH調整(酸性条件)によりゼオライト骨格構造中へ金属元素を容易に導入できることを見出した(新規Post-synthesis法)。

文 献

- 1) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, and G. C. Gobbi, *Nature*, **296**, 533 (1982).
- 2) R. M. Lago, W. O. Haag, R. J. Mikovsky, D. H. Olson, S. D. Hellring, K. D. Schmitt, and G. T. Kerr, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **26**, 677 (1986).
- 3) E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, T. Frohliche, M. Hunger, and H. Pfeifer, *J. Catal.*, **127**, 34 (1991).
- 4) S. M. Champbell, D. M. Bibby, J. M. Coddington, R. F. Howe, and R. H. Meinhold, *J. Catal.*, **161**, 338 (1996).
- 5) J. Datka, S. Marschmeyer, T. Neubauer, J. Meusinger, H. Papp, F.-W. Schutze, and I. Szpyt, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14451 (1996).
- 6) M. W. Anderson, J. Klinowski, and L. Xinsheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1596 (1984).
- 7) C. D. Chang, C. T.-W. Chu, J. N. Miale, R. F. Bridger, and R. B. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8143 (1984).
- 8) S. Namba, K. Yamagishi, and T. Yashima, *Chem. Lett.*, 1109 (1987).
- 9) P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, S. Nakata, and H. Shoji, *Microporous Mater.*, **12**, 25 (1997).
- 10) Z. Zhang, X. Liu, Y. Xu, and R. Xu, *Zeolites*, **11**, 232 (1991).
- 11) C. Yang and Q. Xu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1675 (1997).
- 12) X. S. Liu, J. Lin, X. X. Liu, and J. M. Thomas, *Zeolites*, **12**, 936 (1992).
- 13) Y. Oumi, S. Nemoto, S. Nawata, T. Fukushima, T. Teranishi, and T. Sano, *Mater. Chem. Phys.*, in press.
- 14) M. Müller, G. Harvey, and R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.*, **34**, 135 (2000).
- 15) I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker, R. Millini Jr., C. Perego, and G. Bellussi, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4627 (1994).
- 16) 岩見吉博, 佐野庸治, 川上雄資, 日化, 303 (1996).
- 17) T. Masuda, Y. Fujikata, S. R. Mukai, and K. Hashimoto, *Appl. Catal., A: General*, **172**, 73 (1998).

- 18) T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, and K. Soga, *Zeolites*, **19**, 80 (1997).
- 19) T. Sano, T. Kasuno, K. Takeda, S. Arazaki, and Y. Kawakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1777 (1997).
- 20) G. Engelhardt and U. Lohse, *J.Catal.*, **88**, 513 (1984).
- 21) Y. Oumi, R. Mizuno, K. Auzma, S. Nawata, T. Fukushima, T. Uozumi, and T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **49**, 103 (2001).
- 22) T. Sano, R. Tadenuma, Z. B. Wang, and K. Soga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1945 (1997).
- 23) Y. Oumi, S. Kikuchi, S. Nawata, T. Fukushima, T. Teranishi, and T. Sano, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142**, 1833 (2002).
- 24) K. J. Chao, S. P. Sheu, L.-H. Lin, M. J. Genet, and M. H. Feng, *Zeolites*, **18**, 18 (1997).

Dealumination of Zeolite and Reinsertion of Metals into the Framework

Tsuneji Sano and Yasunori Oumi

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

The physicochemical properties of zeolite such as thermal stability and catalytic, sorptive and ion-exchange abilities are known to strongly depend on the number of framework (tetrahedrally coordinated) aluminum in the zeolite structure. Dealumination from the zeolite framework and isomorphous substitution of various metals for the framework aluminum or silicon atoms have therefore been a matter of scientific and industrial interests. In this paper, the dealumination processes of MOR, MFI, FER and BEA zeolites were investigated by means of XRD, ^{27}Al MAS NMR, FT-IR and N_2 adsorption. It was found that the framework structure type is one of major factors that influence the dealumination behavior and that the extent of dealumination decreases in the same order as the number of T-sites in four-member ring: BEA > MOR > MFI > FER. From a study on the reinsertion of aluminums into the zeolite framework of dealuminated zeolite using a post-synthesis liquid modification, it was also found that aluminum species in the solution, which are eliminated from the frameworks of BEA and MOR zeolites by HCl treatment, are easily reinserted into the frameworks by controlling the pH value of the suspension below 7. The post-synthetic galliation of BEA zeolite was also conducted using this method with acidic gallium solutions

Keywords: dealumination, post-synthesis, pH control, aluminations, galliation