

FT-IR および水の吸着による HZSM-5 ゼオライトの 脱アルミニウム挙動の検討

(1996年3月13日受理)

岩見吉博・中島雄介・佐野庸治*・川上雄資

スチーミングおよび熱処理により脱アルミニウム率の異なる種々の HZSM-5 ゼオライトを調製し、その FT-IR スペクトルおよび水の吸着から水蒸気雰囲気下での HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム挙動を検討した。その結果、脱アルミニウムの速度は水蒸気分圧に大きく依存すること、およびゼオライト骨格構造中のアルミニウムの 4 本の Al-O 結合は一度に加水分解されるのではなく、逐次的に加水分解されることが明らかとなった。すなわち、脱アルミニウムは少なくとも (1) 4 本の Al-O 結合のうち一部の結合が切断される過程および (2) このアルミニウム種の残りの結合がさらに切断されてゼオライト骨格構造から完全に脱離する過程からなっている。

また、脱アルミニウム処理後のゼオライトによる水の吸着実験から、ゼオライト骨格構造中のアルミニウムの 4 本の結合のうち一部の結合が切断されたアルミニウム種は水の吸着を阻害しないが、骨格構造から完全に脱離したアルミニウム種は水の吸着を著しく阻害することが明らかとなった。

1 緒 言

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・化学的性質が変化する。また、脱アルミニウムの程度が大きければゼオライト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ゼオライトの物理的・化学的性質の制御および結晶構造の安定性という観点からゼオライト化学における重要な問題であり、主に固体高分解能 NMR を用いて様々なゼオライトについて研究されている^{1)~12)}。

著者らも、水蒸気雰囲気下におけるゼオライトの脱アルミニウム挙動について検討しており、固体高分解能 ²⁷Al MAS NMR を用いて HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム速度におよぼす水蒸気分圧の影響を定量的に調べ、その結果の一部についてはすでに報告した。すなわち、その脱アルミニウム速度は見掛け上骨格構造中のアルミニウム量の 3 次に比例すること、および水蒸気分圧に対して 1.5 次の依存性を示すことを明らかにした¹³⁾。しかし、脱アルミニウム機構そのもの、骨格構造外アルミニウム種の化学的状態や脱アルミニウムに伴うゼオライト細孔容積の変化などの詳細についてはまだ必ずしも十分には明らかにされていない。

そこで、本研究ではスチーミングおよび熱処理により脱アルミニウム率の異なる HZSM-5 ゼオライトを調製し、その FT-IR スペクトルおよび水、窒素の吸着挙動から、水蒸気雰囲気下での

HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム挙動を検討した。

2 実 験

2.1 ゼオライトの調製

種々の SiO₂/Al₂O₃ 比の ZSM-5 ゼオライトの調製は、以下のようにして行った。コロイダルシリカ(カタロイド SI-30, 触媒化成製, SiO₂=30.4 wt%, Na₂O=0.38 wt%), 硝酸アルミニウム, 水酸化ナトリウム, テトラプロピルアンモニウムブロミド(以下 TPABr と略記) および蒸留水から調製した水性ゲル混合物(0.1 TPABr-0.05Na₂O-0~0.017Al₂O₃-SiO₂-40H₂O) を 300 ml のステンレススチール製オートクレーブに仕込み、160 °C, 自己圧下において 24 時間攪拌しながら水熱処理した。反応後生成した固形物を蒸留水で十分洗浄し、120 °C で乾燥した後、空气中 500 °C で 20 時間焼成した。さらに、0.6 M (M=mol dm⁻³) 塩酸水溶液を用いて室温で 24 時間水素イオン交換後、500 °C で 8 時間焼成し HZSM-5 ゼオライトとした。なお、ゼオライトの脱アルミニウム挙動の検討には SiO₂/Al₂O₃ 比 63 の HZSM-5 ゼオライトを使用した。

ゼオライトのカリウムイオン交換は、塩化カリウム飽和水溶液を用いて、80 °C で 12 時間の攪拌の操作を 5 回繰り返すことにより行った。イオン交換後、塩化物イオンが検出されなくなるまで蒸留水で十分洗浄し、乾燥、焼成(400 °C, 12 時間)を行った。

2.2 ゼオライトのスチーミングおよび熱処理

ゼオライトのスチーミング処理は、常圧流通式装置を用い、12 から 24 メッシュに成型したゼオライト約 1.2 g を石英管に充填し、600 °C で水蒸気分圧を 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1 atm と変えて行な

った。なお、全ガス(窒素+水蒸気)の流量は 0.531 mol h^{-1} と一定とした。また、空気中での熱処理は通常の電気炉を用いて 600°C で行った。

2.3 ゼオライトのキャラクタリゼーション

固体高分解能 ^{27}Al MAS NMR スペクトルは、Varian製 VXR-400を用いて、共鳴周波数 104.3 MHz 、パルス幅 $1.73 \mu\text{s}$ 、待ち時間 1 s 、積算回数 4000 回の条件で室温で測定した。外部標準には硝酸アルミニウム九水和物を用いた。また、測定を行う前に、ゼオライトは塩化アンモニウム飽和水溶液を含むデシケータ中に24時間以上放置し、室温で水を飽和吸着させた。

IR スペクトルは拡散反射型 FT-IR 装置(日本電子製 JIR-7000)を用いて、ゼオライトを 400°C で2時間真空排気した後、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 500 回の条件で室温で測定した。アンモニア吸着後の IR スペクトルの測定は以下のようにして行った。まず、ゼオライトを 400°C で2時間真空排気した後、室温で20分間アンモニア(30 Torr)を吸着させた。その後 200°C で1時間真空排気し室温で測定した。

ゼオライトの窒素および水の吸着等温線は、自動吸着装置(日本ベル製 BELSORP28SA および BELSORP18)を用いて、ゼオライト約 0.1 g を 400°C で12時間真空排気した後、 -196°C および 25°C でそれぞれ測定した。

ゼオライトの組成分析は、試料をガラスビードにして蛍光 X 線分析装置(Philips PW2400)を用いて行った。

3 結果および考察

3.1 脱アルミニウム処理後のゼオライトの FT-IR スペクトル

表1には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 63 の HZSM-5 ゼオライトを窒素気流中、空気中および種々の水蒸気分圧下で熱処理およびスチーミング処理した後の脱アルミニウム率を示す。なお、脱アルミニウム率は ^{27}Al MAS NMR を用いて既報の方法により求めた¹³⁾。すな

Table 1 Degrees of dealumination of thermally and hydrothermally dealuminated HZSM-5 zeolites^{a)}

Zeolite No.	Treatment conditions			Degree of dealumination /%
	Surrounding gas	Water vapor pressure/atm	Treatment time/h	
1	Nitrogen	0	24	0
2	Nitrogen	0	72	0
3	Air	—	6	37
4	Air	—	24	53
5	Air	—	49	64
6	Air	—	72	71
7	Steam	0.1	2	44
8	Steam	0.1	4	54
9	Steam	0.1	6	61
10	Steam	0.1	24	77
11	Steam	0.1	72	88
12	Steam	0.25	24	89
13	Steam	0.5	6	85
14	Steam	0.5	24	94
15	Steam	0.5	72	97
16	Steam	1	24	96

a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of HZSM-5 zeolite before dealumination treatment: 63.

Treatment temperature: 600°C .

わち、脱アルミニウム処理前の種々の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の HZSM-5 ゼオライトの ^{27}Al MAS NMR スペクトルにおける骨格構造中の四配位アルミニウムに帰属される 53 ppm 付近のピークの積分値と $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の関係を用いて、脱アルミニウム処理後のゼオライトの 53 ppm 付近のピークの積分値から骨格構造中のアルミニウム量を算出した。HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム率は処理条件に大きく依存し、水蒸気分圧の増大とともにその値は大きくなった。

図1には種々の水蒸気分圧下で24時間スチーミング処理した後の HZSM-5 ゼオライトのヒドロキシ基領域の FT-IR スペクトルを示す。なお、比較のためにスチーミング処理前および窒素気流中での熱処理後のゼオライトのスペクトルも併せて示す。スチーミング処理前のゼオライトの FT-IR スペクトルには 3605 および 3740 cm^{-1} 付近にそれぞれ橋かけヒドロキシ基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ および末端シラノール基に基づくピークが観察された¹⁴⁾。また、 3450 cm^{-1} 付近には水素結合性のヒドロキシ基に基づく幅広いピークが観察された。水蒸気分圧 0 atm の窒素気流中での熱処理後のゼオライトの FT-IR スペクトルは処理前のものとはほとんど同じであり、窒素気流中での熱処理後のゼオライトの脱アルミニウム率が 0% という表1の結果と一致している。

一方、スチーミング処理後のゼオライトのスペクトルには、橋かけヒドロキシ基および末端シラノール基に基づく 3605 および 3740 cm^{-1} の付近のピーク以外に 3665 および 3780 cm^{-1} 付近に新たなピークが観察された。これらのピーク強度は水蒸気分圧に大きく依存し、水蒸気分圧の増加とともにそのピークは小さくなった。 3605 cm^{-1} 付近のピーク強度は水蒸気分圧の増加とも

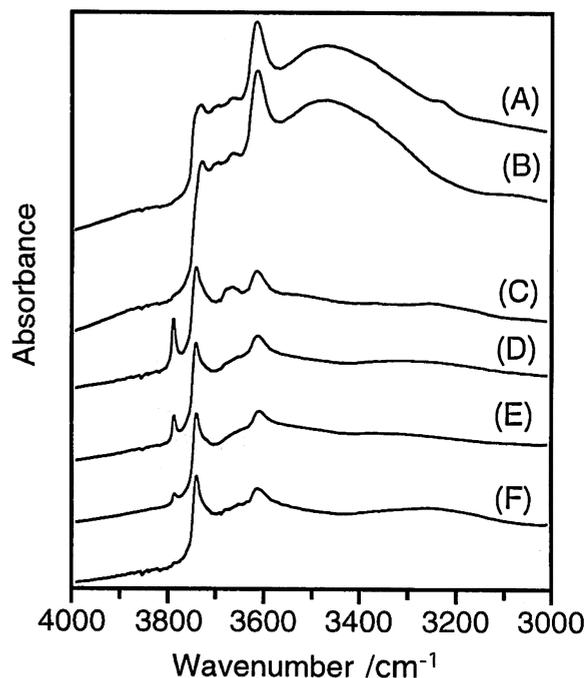


Fig. 1 FT-IR spectra of HZSM-5 zeolites before and after various dealumination treatments.

Dealumination conditions: 600°C , 24 h.

(A) Before dealumination treatment. (B) Thermal treatment under nitrogen atmosphere. (C) Steaming at $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of 0.1 atm . (D) Steaming at $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of 0.25 atm . (E) Steaming at $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of 0.5 atm . (F) Steaming at $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of 1 atm .

に減少しており, スチーミング処理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きていることがわかる. なお, 3450 cm^{-1} 付近のピーク強度も水蒸気分圧の増加とともに著しく減少した. ゼオライト骨格構造中のアルミニウム原子 1 個が骨格構造から完全に脱離すると 4 個のシラノール基が生成するため, このピーク強度は本来増大するはずである. したがって, この結果はスチーミング処理中にこれらのシラノール基の脱水反応 ($2\text{SiOH} \rightarrow \text{Si-O-Si}$) が起きていることを示している.

ところで, 3665 および 3780 cm^{-1} 付近のピークがどのようなヒドロキシ基に基づくものか正確には明らかにされていないが, 現在次のように考えられている^{15)~19)}. すなわち, 3665 cm^{-1} 付近のピークはゼオライト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が切断されたアルミニウム種のヒドロキシ基に起因する. 一方, 3780 cm^{-1} 付近のピークは 1 個のアルミニウム原子に結合した末端ヒドロキシ基, すなわちゼオライト骨格構造から完全に脱離した AlOOH のヒドロキシ基に基づくものと考えられている.

次に, これらの 3665 および 3780 cm^{-1} のピーク強度におよぼすスチーミング処理時間および水蒸気分圧の影響を調べた. 図 2 および 3 には水蒸気分圧を 0.1 および 0.5 atm とし, 処理時間を変えた場合のゼオライトの FT-IR スペクトルを示す. 水蒸気分圧 0.1 atm のスチーミング処理の場合には, 3665 cm^{-1} 付近のピーク強度は処理時間 6 時間まではスチーミング時間とともに増加したが, その後徐々に減少し処理時間 72 時間ではほとんど消失した. 3780 cm^{-1} 付近のピークは 3665 cm^{-1} 付近のピークが観察されたスチーミング初期の処理時間 2 時間では全く観察されなかったが, 6 時間以降そのピーク強度は増大しその後減少した. このことは, スチーミング処理に伴う HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウムにおいては, 骨格構造中の 4 本の Al-O 結合

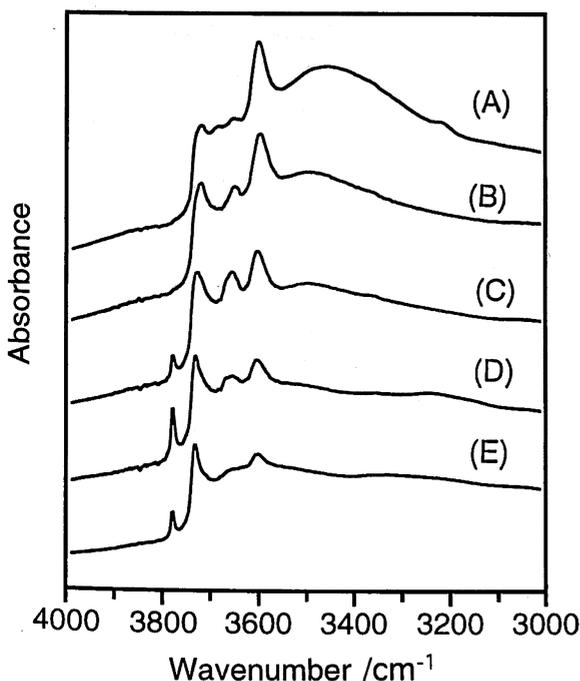


Fig. 2 FT-IR spectra of HZSM-5 zeolites steamed at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of 0.1 atm . Steaming time (h): (A) 0, (B) 2, (C) 6, (D) 24, (E) 72.

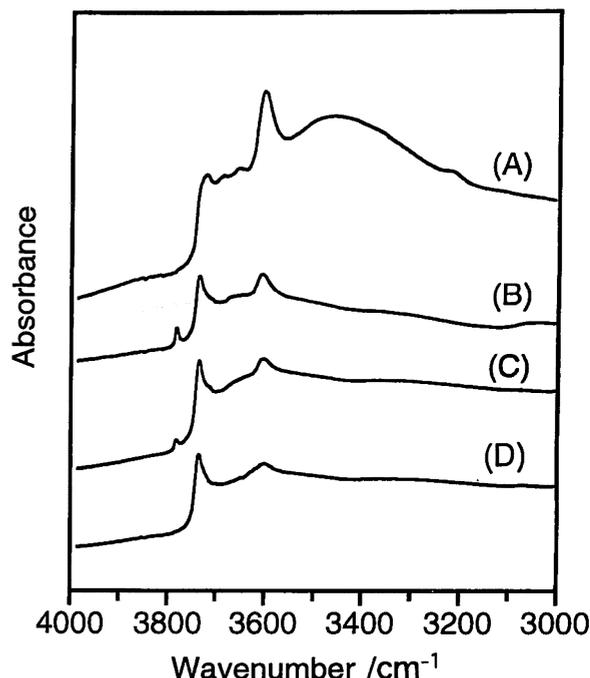


Fig. 3 FT-IR spectra of HZSM-5 zeolites steamed at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of 0.5 atm . Steaming time (h): (A) 0, (B) 6, (C) 24, (D) 72.

は一度に加水分解されるのではなく, 逐次的に加水分解されることを示唆している. なお, この 3780 cm^{-1} 付近のピークの減少は高温のためゼオライト骨格構造外の AlOOH のヒドロキシ基の脱水が進行していることを示している. 水蒸気分圧 0.5 atm の場合にはスチーミング処理条件が厳しいためか, こうした傾向ははっきりとは見られず, 3665 cm^{-1} 付近のピークはスチーミング初期からほとんど観察されなかった.

図 4 には空気中での熱処理後のゼオライトのスペクトルを示す. 3665 cm^{-1} 付近のピークは処理時間 6 時間で観察され, そのピーク強度は 24 時間以降ほとんど変化しなかった. 3780 cm^{-1} 付近のピークは 49 時間以降観察されたが, そのピーク強度は極めて小さかった. このことは, 室温の飽和水蒸気圧から見積った水蒸気分圧が $0.01\sim 0.02\text{ atm}$ の空気中 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ での本熱処理条件下においては, 脱アルミニウムは骨格構造中の 4 本の Al-O 結合の一部が加水分解される段階までしか進行しないことを示している.

以上の結果から, スチーミング処理に伴う HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウムは少なくとも (1) 骨格構造中の Al-O の 4 本の結合のうち一部が加水分解される過程および (2) これに続く残りの結合が加水分解されてアルミニウムが骨格構造中から完全に脱離する過程を経て進行していることが明らかとなった. すなわち, ゼオライト骨格構造中の 4 本の Al-O 結合は一度に加水分解されるのではなく, 逐次的に加水分解される. なお, 水蒸気分圧の低い空気中での熱処理の場合には, 脱アルミニウムは主に (1) の過程までしか進行しないことが示唆された.

ところで, 脱アルミニウムにより生成したこれらのアルミニウム種のヒドロキシ基の化学的な性質を検討するため, スチーミング処理後のゼオライトのアンモニア吸着および K^+ イオン交換を行った (図 5). アルミニウムの 4 本の Al-O 結合のうち一部の結

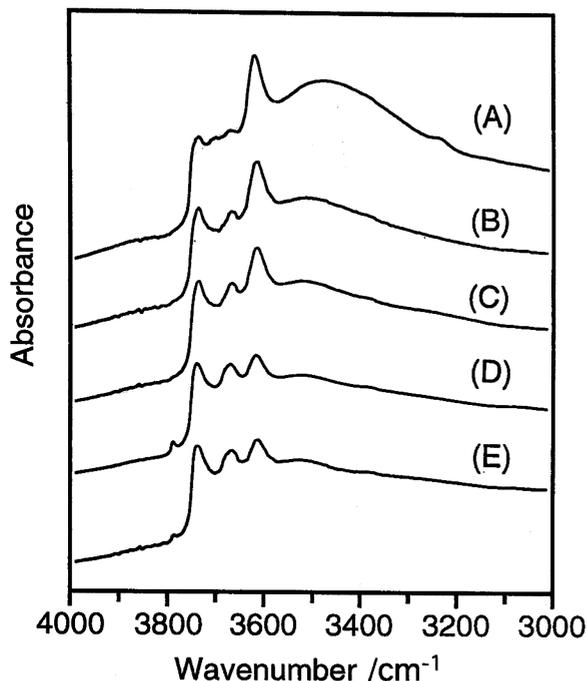


Fig. 4 FT-IR spectra of HZSM-5 zeolites treated at 600 °C in air. Thermal treatment time (h) : (A) 0, (B) 6, (C) 24, (d) 49, (E) 72.

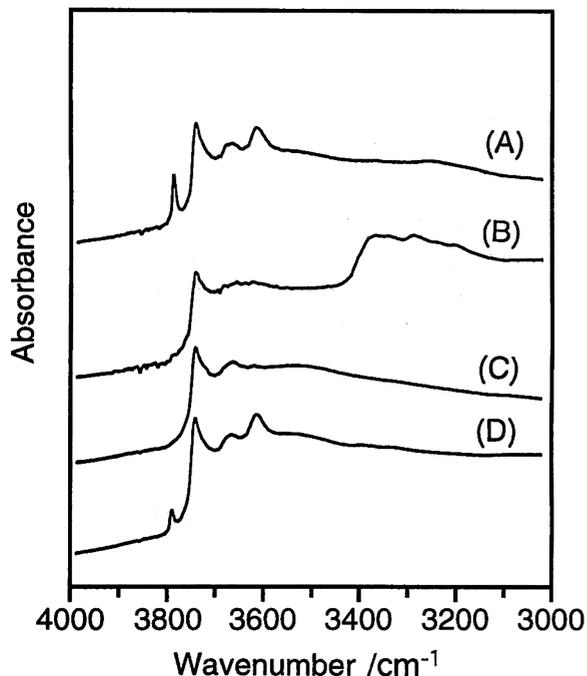


Fig. 5 FT-IR spectra of various ZSM-5 zeolites. (A) ZSM-5 zeolite steamed at 600 °C and P_{H_2O} of 0.1 atm for 24 h. (B) After NH_3 adsorption on the steamed zeolite. (C) K^+ ion-exchanged zeolite after steaming. (D) (C) was treated with 0.6 M HCl.

合が切断されたアルミニウム種のヒドロキシ基および AlOOH のヒドロキシ基に基づく 3665 および 3780 cm^{-1} 付近のピークは、3605 cm^{-1} の橋かけヒドロキシ基 Si(OH)Al (Brønsted 酸点) と同様アンモニア吸着により消失した。このことは、これらのヒド

ロキシ基は橋かけヒドロキシ基 Si(OH)Al と同様に酸性を有していることを示している。なお、末端シラノール基に基づく 3740 cm^{-1} のピークの強度は変化しなかった。

また、図から明らかなように、 K^+ イオン交換により 3605 および 3780 cm^{-1} 付近のピークは消失したが、3665 および 3740 cm^{-1} 付近のピークは消失しなかった。この K^+ イオン交換後のゼオライトを 0.6 M 塩酸水溶液を用いて再度水素イオン交換を行うと、3605 および 3780 cm^{-1} のピークが再び観察されたことから、AlOOH のヒドロキシ基は橋かけヒドロキシ基 Si(OH)Al と同様イオン交換能を有していることが明らかとなった。

3.2 脱アルミニウム処理後のゼオライトの水および窒素の吸着挙動

次に、脱アルミニウム処理後のゼオライト細孔中に存在する骨格構造外アルミニウム種の水および窒素の吸着挙動に及ぼす影響について検討した。図 6-(A)には脱アルミニウム処理後のゼオライトの水の吸着等温線を示す。なお、比較のため処理前のゼオライトの吸着等温線も併せて示す。図から明らかなように水の吸着等温線は脱アルミニウム処理条件に大きく依存し、脱アルミニウム率の増大とともに水の吸着量は減少した。そこで、水の吸着量の変化を定量的に調べるため吸着等温線の Dubinin-Radushkevich (D-R) プロットにおける直線の切片から、各ゼオライトの細孔容積 $W_0(H_2O)$ を算出した(図 6-(B))。また、窒素の吸着等温線から同様にして細孔容積 $W_0(N_2)$ を算出した。窒素の吸着から求めた細孔容積 $W_0(N_2)$ はゼオライト固有の細孔容積を表すが、水の吸着から求めた細孔容積 $W_0(H_2O)$ は水分子が極性を持ちゼオライト中の橋かけヒドロキシ基 Si(OH)Al に選択的に吸着するため、ゼオライトの細孔容積そのものを表していない。

図 7 には SiO_2/Al_2O_3 比 63 のゼオライトを脱アルミニウム処理した後の細孔容積 ($W_0(H_2O)$, $W_0(N_2)$) をまとめて示す。なお、比較のため脱アルミニウム処理を行っていない種々の SiO_2/Al_2O_3 比のゼオライトの細孔容積 ($W_0(H_2O)$, $W_0(N_2)$) も併せて示す。横軸は骨格構造中のアルミニウム量(ここでは Al/(Si+Al) 比で表示)を示す。脱アルミニウム処理後のゼオライトの Al/(Si+Al) 比はその脱アルミニウム率(表 1) から算出した。●, ○はスチーミング(水蒸気分圧 0.1, 0.5 atm) および空气中での熱処理後のゼオライト(処理前の SiO_2/Al_2O_3 比: 63) の細孔容積 ($W_0(H_2O)$, $W_0(N_2)$) を示す。■, □は脱アルミニウム処理を行っていない種々の SiO_2/Al_2O_3 比のゼオライトの細孔容積 ($W_0(H_2O)$, $W_0(N_2)$) を示す。脱アルミニウム処理を行っていないゼオライトの場合、水の吸着から求めた細孔容積 $W_0(H_2O)$ はアルミニウム量の増大とともに直線的に増加した²⁰⁾。この直線の傾きから求めた橋かけヒドロキシ基 Si(OH)Al (Brønsted 酸点) 1 個当たりの平均吸着水分子数は約 5.2 個であった。また、直線の切片すなわちアルミニウムが骨格構造中に存在しないゼオライト(シリカライト)で細孔容積 $W_0(H_2O)$ が正の値であったことから、水分子は橋かけヒドロキシ基 Si(OH)Al だけでなく末端シラノール基にも吸着していることがわかる。

一方、スチーミング処理後のゼオライトの場合、処理時間 2~4 時間のスチーミング初期では細孔容積 $W_0(H_2O)$ はこの直線上に存在したが、スチーミング処理時間を長くあるいは水蒸気分圧を増大させ、脱アルミニウムを激しく進行させたゼオライトで

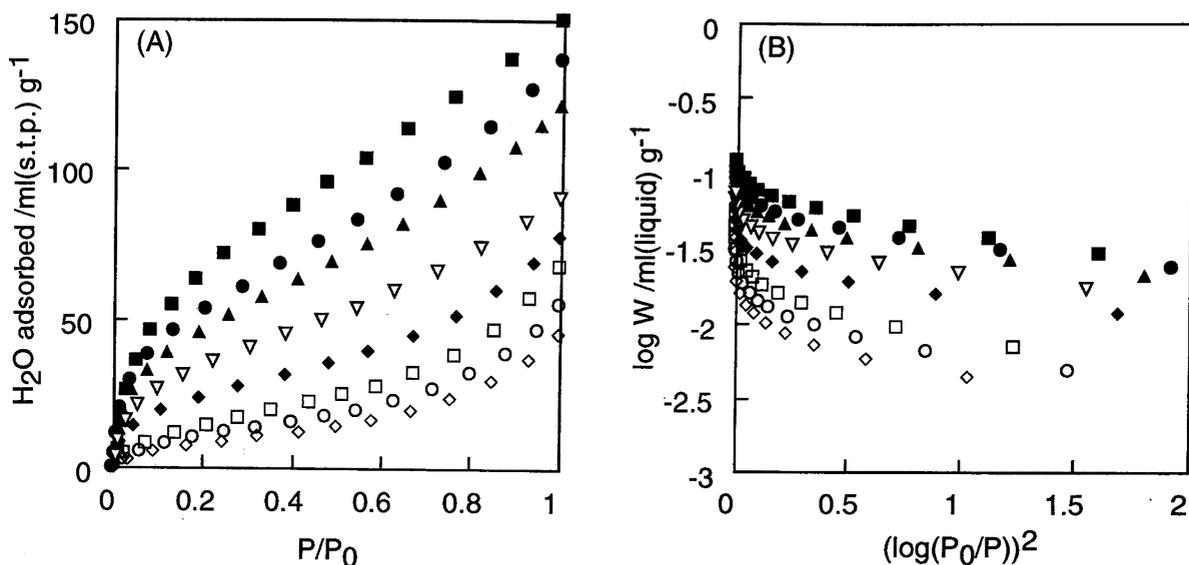


Fig. 6 Adsorption isotherms of water vapor at 25 °C (A) and their Dubinin-Radushkevich plots (B) for various HZSM-5 zeolites. ■ : Before dealumination treatment. ● : Steaming at P_{H_2O} of 0.1 atm for 2 h. ▲ : Steaming at P_{H_2O} of 0.1 atm for 4 h. ◆ : Steaming at P_{H_2O} of 0.1 atm for 24 h. □ : Steaming at P_{H_2O} of 0.5 atm for 6 h. ○ : Steaming at P_{H_2O} of 0.5 atm for 24 h. ◇ : Steaming at P_{H_2O} of 0.5 atm for 72 h. ▽ : Thermal treatment in air for 72 h.

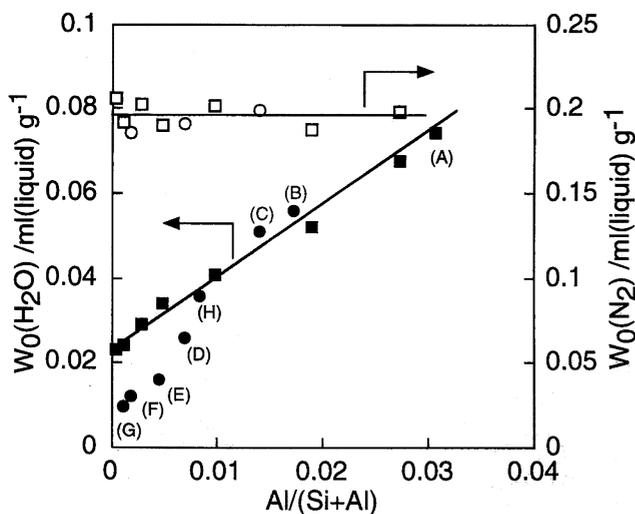


Fig. 7 Micropore volumes ($W_0(H_2O)$ and $W_0(N_2)$) of various HZSM-5 zeolites estimated by adsorption of water vapor (25 °C) and nitrogen (-196 °C). ■, □ : Before dealumination treatment. ●, ○ : After dealumination treatment at 600 °C. (A) Untreated HZSM-5 zeolite with SiO_2/Al_2O_3 ratio of 63. (B) (A) was steamed at P_{H_2O} of 0.1 atm for 2 h. (C) (A) was steamed at P_{H_2O} of 0.1 atm for 4 h. (D) (A) was steamed at P_{H_2O} of 0.1 atm for 24 h. (E) (A) was steamed at P_{H_2O} of 0.5 atm for 6 h. (F) (A) was steamed at P_{H_2O} of 0.5 atm for 24 h. (G) (A) was steamed at P_{H_2O} of 0.5 atm for 72 h. (H) (A) was treated for 72 h in air.

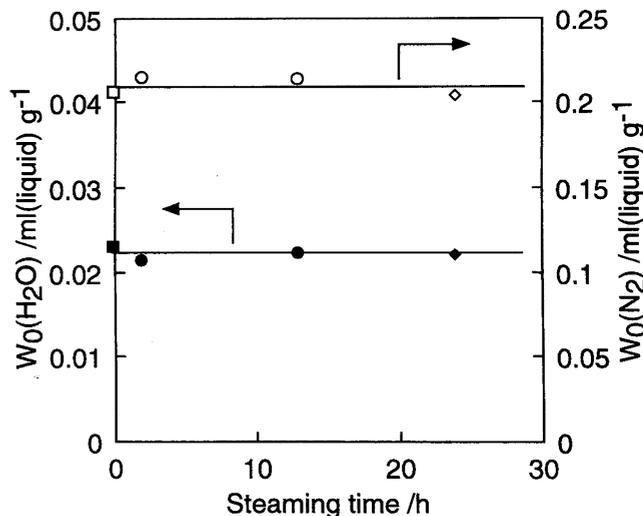


Fig. 8 Micropore volumes ($W_0(H_2O)$ and $W_0(N_2)$) of silica-lites steamed at 600 °C. ■, □ : Before steaming. ●, ○ : Steaming at P_{H_2O} of 0.1 atm. ◆, ◇ : Steaming at P_{H_2O} of 0.5 atm.

は、細孔容積 $W_0(H_2O)$ は切片の値、すなわちシリカライトの値よりも小さく直線から下に大きくはずれた。なお、スチーミング処理後のゼオライトの細孔容積 $W_0(N_2)$ は処理前の値とほとんど同じであり、本実験条件下におけるスチーミング処理によるゼオライト骨格構造の破壊はほとんど起こっていない。このこと

は、脱アルミニウムを激しく進行させたゼオライトにおける細孔容積 $W_0(H_2O)$ の著しい低下は、骨格構造外アルミニウム種による水の吸着の阻害あるいはスチーミング処理前に存在していた末端シラノール基の減少 ($2SiOH \rightarrow Si-O-Si$) に起因することを示唆している。このことを明らかにするため、シリカライトのスチーミング処理を行い、その細孔容積 $W_0(H_2O)$ および FT-IR スペクトルを測定した。スチーミング処理後のシリカライトの細孔容積 $W_0(H_2O)$ は処理時間および水蒸気分圧にはほとんど依存せず一定で、スチーミング処理前のものと同じであった(図8)。また、スチーミング処理前後のシリカライトの IR スペクトルから明らかなように、末端シラノール基に基づく3740

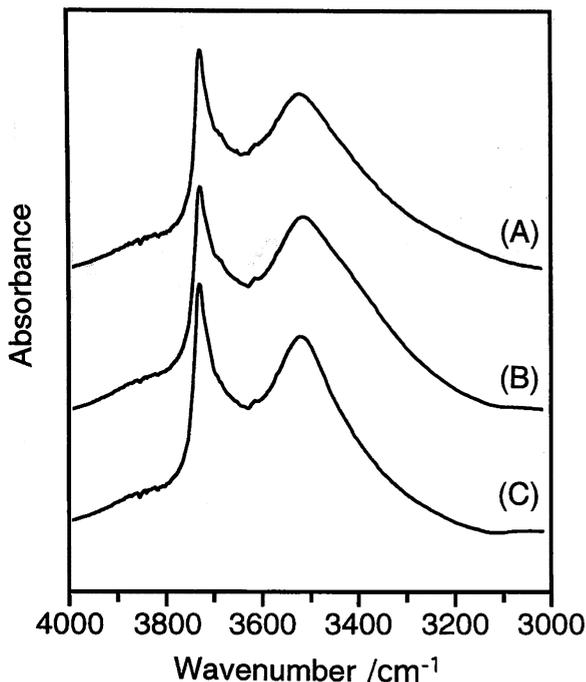


Fig. 9 FT-IR spectra of silicalites before and after steaming at 600 °C.

(A) Before steaming. (B) Steaming at P_{H_2O} of 0.1 atm for 2 h. (C) Steaming at P_{H_2O} of 0.5 atm for 24 h.

cm^{-1} のピーク強度も処理前後ではほとんど変化なかった(図9)。これらのことは、スチーミング処理前にシリカライトに存在していた末端シラノール基の数はスチーミング処理によってほとんど変化しないことを示している。したがって、脱アルミニウムを激しく進行させた HZSM-5 ゼオライトにおける細孔容積 W_0 (H_2O) の著しい低下は、骨格構造外アルミニウム種により水の吸着が著しく阻害されたことによるものと思われる。骨格構造外アルミニウム種がカチオンとして作用し、橋かけヒドロキシ基 $Si(OH)Al$ (Brønsted 酸点) のプロトンとイオン交換したことにより水分子の吸着が阻害されたこともその理由の一つと考えられるが、その詳細については現段階では明らかではない。

また、空気中での熱処理後の HZSM-5 ゼオライトの細孔容積 W_0 (H_2O) がほぼ直線上に存在したことは(図7)、ゼオライト骨格構造中の4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は水の吸着を阻害しないだけでなく、それ自身が水を吸着しないことを示している。

4 結 論

脱アルミニウム処理後の HZSM-5 ゼオライトの FT-IR スペクトルから、脱アルミニウムは少なくとも(1) ゼオライト骨格構造中の4本の Al-O 結合のうち一部の結合が切断される過程および(2) これに続く残りの結合が切断されてアルミニウムが骨格構

造中から完全に脱離する過程を経て進行していることが明らかとなった。すなわち、ゼオライト骨格構造中の4本の Al-O 結合は一度に加水分解されるのではなく、逐次的に加水分解される。なお、水蒸気分圧の低い空気中 600 °Cでの熱処理の場合には、脱アルミニウムは主に(1)の過程までしか進行しないと思われる。

また、脱アルミニウム処理後のゼオライトによる水および窒素の吸着実験から、ゼオライト骨格構造中のアルミニウムの4本の結合のうち一部の結合が切断されたアルミニウム種は水の吸着を阻害しないが、骨格構造から完全に脱離したアルミニウム種は水の吸着を著しく阻害することが明らかとなった。

本研究は文部省科学研究費補助金重点領域研究「特種反応場の触媒化学—極限環境触媒—」の助成によって行われた。記して感謝する。

- 1) G. H. Kuehl, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1259(1977).
- 2) P. N. Aukett, S. Cartlidge, I. J. F. Poplett, *Zeolites*, **6**, 169(1986).
- 3) D. Freude, E. Brunner, H. Pfeifer, D. Prager, H. G. Jerschke, U. Lohse, G. Oehlmann, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 325(1987).
- 4) G. J. Ray, B. L. Meyers, C. L. Marshall, *Zeolites*, **7**, 307(1987).
- 5) A. Samson, E. Lippmaa, G. Engelhardt, U. Lohse, H. G. Jerschke, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 589(1987).
- 6) E. Loeffler, Ch. Peuker, H. G. Jerschke, *Catal. Today*, **3**, 415(1988).
- 7) E. Loeffler, U. Lohse, Ch. Peuker, G. Oehlmann, L. M. Kustov, V. L. Zhlobenko, V. B. Kazansky, *Zeolites*, **10**, 266(1990).
- 8) E. B. Lami, F. Fajula, D. Anglerot, T. D. Courieres, *Microporous Mater.*, **1**, 237(1993).
- 9) J. Datka, W. Kolidziejski, J. Klinowski, *Catal. Lett.*, **19**, 159(1993).
- 10) G. N. Rao, A. N. Kotashane, *Appl. Catal. A-General*, **119**, 33(1994).
- 11) 坂本栄治, 荒川 剛, 荒井弘通, 日化, 1994, 874.
- 12) 今井哲也, 佃 岩夫, 野島 繁, 日化, 1994, 967.
- 13) 岩見吉博, 佐野庸治, 川上雄資, 日化, 1996, 303.
- 14) N. Y. Toposo, K. Pederson, E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41(1981).
- 15) E. Loeffler, Ch. Peuker, H. G. Jerschke, *Catal. Today*, **3**, 415(1988).
- 16) V. B. Kazanskij, Kh. M. Minachev, B. K. Nefedov, V. Yu. Borovkov, D. A. Kondratev, G. D. Chukin, L. M. Kustov, T. N. Bondarenko, L. D. Konovalchikov, *Kinet. Catal.*, **88**, 137(1984).
- 17) P. Lurang, L. Yujuan, Z. Yingxian, T. Aixin, L. Hexuan, *J. Fuel. Chem. Technol.*, **12**, 119(1984).
- 18) L. M. Kustov, V. B. Kazanski, S. Beran, L. Kubelkova, P. Jiru, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5247(1987).
- 19) H. Knoezinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **17**, 31(1978).
- 20) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60(1976).

Studies on the Dealumination Behavior of HZSM-5 Zeolite by FT-IR and Water Vapor Adsorption

Yoshihiro IWAMI, Yusuke NAKAJIMA, Tsuneji SANO* and Yusuke KAWAKAMI

*Japan Advanced Institute of Science and Technology;
Tatsunokuchi, Ishikawa 923-12 Japan*

To clarify the dealumination behavior of zeolite during steaming, HZSM-5 zeolites with various degrees of dealumination were prepared by steaming and thermal treatment. The dealuminated zeolites were characterized by using FT-IR and water vapor adsorption. It was found that the dealumination rate is strongly dependent on the water vapor pressure. It was also found that the dealumination of HZSM-5 zeolite by steaming consists of two steps at least; the first step is a partial hydrolysis of four Al-O bonds of the framework aluminum, and the second step is a complete release of the aluminum from the zeolite framework.

Adsorption of nitrogen and water vapor was also studied to evaluate the state of nonframework aluminum in the zeolitic pore. The micropore volumes $W_0(\text{N}_2)$ of the dealuminated zeolites calculated by the D-R plot of the adsorption isotherms of nitrogen hardly depended upon the degree of dealumination, indicating that the dealuminated zeolites maintain their framework structure. However, the micropore volumes $W_0(\text{H}_2\text{O})$ from the adsorption isotherms of water vapor depended on the dealumination condition. In the case of the zeolites dealuminated by mild steaming or thermal treatment, the micropore volumes $W_0(\text{H}_2\text{O})$ were consistent with those of untreated zeolites with the same concentration of framework aluminums. In the case of zeolites dealuminated by severe steaming, however, the micropore volumes $W_0(\text{H}_2\text{O})$ were smaller than those expected from the concentration of framework aluminums. This suggests that the nonframework aluminum species released completely from the zeolite framework suppress strongly the adsorption of water molecules into the zeolitic pores.

