

ゼオライトを利用した各種ガスの吸着除去

Removal of Various Gas Adsorbed by Zeolite

稲村 偉* Sebastian Diaz de la Torre**
Suguru Inamura

宮本 敬* 西川 義人* 宮本 大樹***
Kei Miyamoto Yoshito Nishikawa Hiroki Miyamoto

川崎 二郎**** 佐竹 博行**** 加藤 泰三*****
Jiro Kawasaki Hiroyuki Satake Taizo Kato

(2003年7月15日 受理)

Optimal zeolite for absorption of various gases was estimated by computer simulation as a first step for designing a filter device using a zeolite honeycomb. The zeolite honeycomb reinforced with carbon fiber was produced successfully by the extrusion casting method. The character of small pressure loss and large effective surface area was obtained by this zeolite honeycomb. With these computer simulation results, we tried to remove water, an organic solvent, a toxic substance, etc. using the zeolite honeycomb. Highly efficient water and p-xylene removal were obtained by 4A and FAU-type zeolite honeycomb, respectively. Computer simulation indicated that FAU-type zeolite provides a high removal efficiency for dioxin. The model molecule of dioxin was efficiently removed by a FAU-type zeolite honeycomb.

キーワード：ゼオライト，吸着，ハニカム，コンピュータシミュレーション，ダイオキシン

1. はじめに

ゼオライトには、吸着特性、イオン交換特性、その他特性に優れたものが多量存在し、吸着剤、脱着剤、分離剤、触媒等に利用されている。ゼオライトは三次元的に連結した細孔(0.3~1.3nm)を持った構造を取り、細孔径以下の分子を吸着する吸着剤として有用である。結晶構造は、多量あるシリカ(SiO₂)の基本骨格構造に、アルミナ(Al₂O₃)が一部置き換わった構造であり、Si⁴⁺がAl³⁺に置換したことによる不足電荷を他の陽イオン(Na, Ca, など)の存在により補う。その陽イオンの種類によってゼオライトの性質は変化

する。また、Si/Al比によっても性質は大きく変わる。一般に、Si/Al比が小さくアルミナ成分が多いと親水性を示し、大きいと疎水性を示す¹⁾。このようにゼオライトは多量の性質を持ったものが存在し、使用目的によって選択される。

ゼオライトは、種類も多く性質も多岐にわたるので、各種のガスを最適に吸着するゼオライトを実験により探索するには、あまりにも効率が悪い。このような場合、コンピュータで種々の条件でシミュレーションを行い、吸着能力の高いゼオライトを選択して実験を行うことにより、開発の効率化が図れる。

ゼオライトによるガスの吸着除去は、一般に顆粒状のものをカラムに充填して利用されるが、ガスの通過抵抗が大きく圧力損失が高くなり、さらに顆粒相互の摩擦による粉化や飛散が問題となる。ゼオライトをハニカム状に一体成形できればこれらの問題が解決可能となる。当研究所では、炭素繊維を添加して補強するゼオライトハニカム成形技術を開発した²⁾。

本研究では、ゼオライトの吸着特性を利用した各種ガスの吸着除去をコンピュータシミュレーションによ

* 材料技術部 無機新素材グループ
** Advanced Materials Research Center (Mexico)
*** 材料技術部 ファインセラミックスグループ、
現ニュー・エコ・マテリアル株式会社
**** 株式会社カワタ
***** 株式会社環境セラミックスリサーチ

り検討した。その結果を基に、吸着特性が高いと推定されるゼオライトを用いてハニカムを作製して、吸着実験を行った。特に、有毒物質のダイオキシンに関しても検討した。これらの結果を報告する。

2. コンピュータシミュレーション

ゼオライトによる各種ガスの吸着除去において用いたコンピュータシミュレーションシステムは、ワークステーションとしてSilicon graphics社のIndigo2, ソフトウェアとしてMolecular simulations社(現Accelrys社)のCerius2である。吸着能力の高いゼオライトを推定するには、ゼオライトの結晶構造および被吸着分子を力場“Universal Force Field 1.0”³⁾を用いて作製し、Cerius2のモジュールソフト“Sorption”を用いて被吸着分子のモデルを分子動力学法により自由運動させて検討した。

基本的なゼオライトの一種、5A(LTAタイプ)の構造を図1に示す。ゼオライトの骨格構造を見やすくするため、原子同士の結合を線で表した。全体の中心にsodalite構造が存在し、周囲に8個のcavityが存在する。この結晶に対して種々のガスで吸着シミュレーション

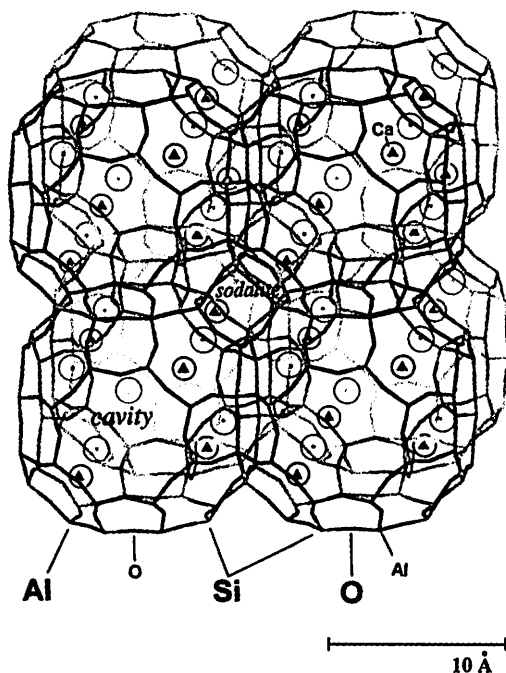


図1 ゼオライト5Aの単位格子(体心の位置にsodalite構造が存在し、上下、左右、前後につながり、それらの隙間が8個のcavityとなり、その空間に分子が侵入する。)

The unit cell of zeolite-5A. (Composed of 8 cavities and 8 sodalite cages. One full sodalite is at the center of the framework.)

ョンを行ったが⁴⁾、最も吸着能力が高かったのは水であった。交換性イオンであるCaを他のMg, Zn, Fe, Ti, Co, Cu, Na, Li等のイオンに置換した場合について、炭酸ガスとアンモニアの分圧を0.1~400kPaまで変化させて吸着シミュレーションを行った結果を図2に示す。(a)では、ゼオライトの単位格子あたりに吸着する炭酸ガスの分子数を測定して吸着能力を比較した。Caを他のイオンで置換した場合、Caと比較していずれの場合も吸着分子数が増加して吸着能力が増したことを示している。特にLiの場合最も高い吸着能を示した。図2(b)にはアンモニアガスについての結果を示す。置換イオンの吸着能の順位が若干異なっているが、傾向は炭酸ガスと同様で、やはりLiの場

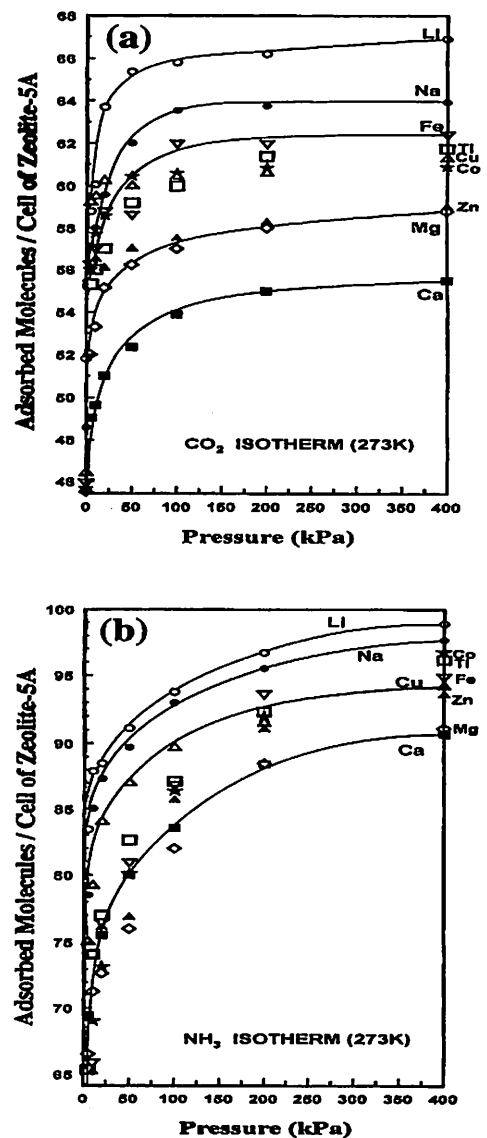


図2 ゼオライト5AのCa²⁺イオンを他のイオンと交換したことによる(a)CO₂、(b)NH₃の等温吸着特性 (a)CO₂ and (b)NH₃ adsorption isotherms, simulated on the zeolite-5A, whose Ca²⁺ cations were replaced by several cations.

Para-xylene molecules adsorbed in zeolite LTA-4A
(Detail in one cavity)

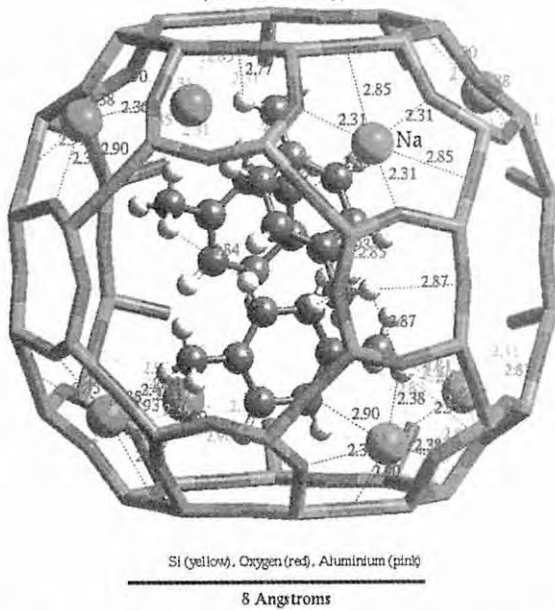


図3 ゼオライト4Aに吸着したp-キシレン分子
P-xylene molecules adsorbed in zeolite-4A

合が最も高い吸着能を示している。このように、ゼオライトの組成の違いに対する性質の変化もシミュレーションによって予測することができる。例えば、実験困難なものや未だ合成されていない物質についても予測でき、セラミックスの材料設計に有用である。

揮発性有機溶剤に関しても検討した。p-キシレンがゼオライト4A (LTAタイプ)に吸着したシミュレーションの例を図3に示す。図1の8個のcavityの内1個を取り出したものである。線でつながった8員環、6員環、4員環が見られ、最も大きい8員環の孔から被吸着分子がcavity内に侵入する。図では3個のp-キシレン(C₆H₄(CH₃)₂)が吸着された様子が見られる。現実には、有機溶剤をを含んだ空気には水分を含んでいるので、水蒸気存在下でのp-キシレンの吸着能力の高いゼオライトを探す必要がある。シミュレーションの結果、4Aは親水性のため、水の吸着により有機溶剤の吸着が阻害されやすく、疎水性のFAUタイプのゼオライトが最も優れていることが判明した。

3. ゼオライトハニカムを用いた実験

(1) ゼオライトハニカムの作製

ゼオライトの多くは900℃以上の温度で分解するので、通常のセラミックスで行われる焼結ができない。そこで次のような方法でハニカム形状のゼオライトの作製を図った。ゼオライト粉末、無機バインダであるセピオライト粉末およびコロイダルシリカと炭素繊維を

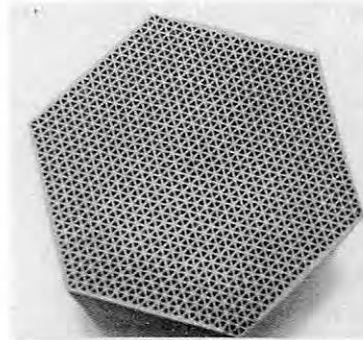


図4 ゼオライトハニカム
Zeolite honeycomb

乾式混合した後、有機バインダー水溶液を添加して混練した。この混練物を押し出し成形機にてハニカム状に押し出した。乾燥後、450~650℃で焼成して可燃性有機分を熱分解除去して、一体成形ゼオライトハニカムを得た。形状は、図4に示すように、三角形の格子から成る六角柱状である。詳細を表1に示す。ゼオライトをハニカム状にしたことにより、単位体積あたりの吸着容量および速度が高くなる。それとともに、圧力損失が低くなる。ハニカムの長さ10cmあたりの圧力損失とハニカム前面の流速との関係を図5に示す。例

表1 一体成形ゼオライトハニカムの形状
Form of zeolite honeycomb by the extrusion casting method.

断面形状	六角形
外形寸法	66.5mm
格子形状	三角形
格子ピッチ	1.99mm
格子密度	282cells/in ²
格子隔壁	0.42mm
開孔率	46.7%
圧縮強度	45.0kg/cm ²

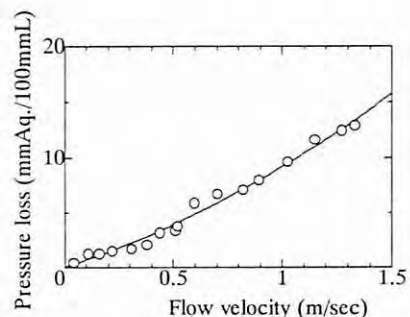


図5 ハニカム前面の流速と圧力損失の関係
Relation between the flow velocity in front of honeycomb and pressure loss.

えば、1m/secの流速での圧力損失は、10mmAqと僅かな量となっている。

このように一体成形ゼオライトハニカムは、圧力損失が小さく、実効的表面积が大きく高効率で、耐久性が高く粉化しにくい、という特徴を持つので、これを用いたガスの吸着を実験により検討した。

(2) 水の吸着

親水性、疎水性のゼオライトについて、空気中の水分の吸着能力を検討した。水分を含んだ大気をゼオライトハニカムに導入し、ハニカム通過後の水分量を結露開始温度、即ち露点で評価した。空間速度SVを13000/hにおいて、3種類のゼオライトで水分の吸着の比較を行った結果を図6に示す。スメルライトはFAUタイプを主成分とし、ハイシーブ3000は高シリカ比のZSM-5を主成分とするゼオライトである。横軸は空気が流れ始めてからの時間であるが、いずれのゼオライトの場合も、流れ始めてから露点が下がりだし、空気中の水分が吸着除去されて、空気が乾燥していくことを示している。吸着水分量が飽和してくると吸着能力が低下し始め、露点が上昇する。そしてついには吸着能力が消失し、導入空気の露点と同等となる。ハイシーブ3000では10分程度で、スメルライトでは20分程度で、吸着能力がほぼ消失し、破荷することを示している。これに対して4Aでは、40分後でも露点が低く、吸着能力の低下が見られていない。

また、吸着飽和時点でのゼオライトハニカムに対する吸着水の重量比を測定すると、4A、スメルライト、ハイシーブ3000で、それぞれ、14.4、4.5、1.4%であった。破荷時間と吸着水容量の比較から、4A、スメルライト、ハイシーブ3000の順に親水性が低下することが判る。シリカ/アルミナ比は、4A、スメルライト、ハイシーブ3000の順に高くなるので、それに伴って静電場強度が低下して、極性分子に対する相互作用が

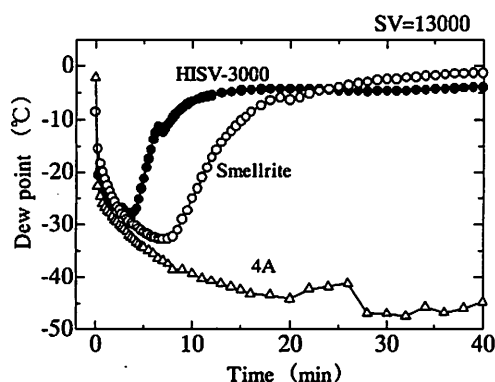


図6 各ゼオライトにおける空気中の水分の吸着 (●:ハイシーブ3000, ○:スメルライト, △:4A)
Adsorption curve of water in some zeolites.

弱くなり、疎水的性質が強くなる¹⁾という原理と合致する。4Aの親水性の高さを利用して、当研究所で開発されたゼオライトハニカムを組み込んだ高乾燥用空気乾燥機が株式会社カワタによって既に実用化されている。

(3) 揮発性有機溶剤の吸着

揮発性有機溶剤の吸着の検討には、大気に揮発性有機化合物(VOC)を一定量混合したガスをゼオライトハニカムに導入し、通過後のガス濃度、露点を測定した。p-キシレンに対しては、コンピュータシミュレーションにより、FAUタイプのゼオライトが有望という結果が得られたので、FAUタイプのゼオライトを主成分とするスメルライトを用いて実験を行った。水蒸気を含んだ大気にp-キシレンを1600ppm混合させたガスに対するスメルライトの吸着特性を図7に示す。横軸は実験開始からの経過時間、これに対して、左の縦軸はp-キシレン濃度(図中○)、右の縦軸は露点(図中●)を示す。空間速度SVを6700/hで行ったが、露点は開始時より13分経過までは-40℃という低露点を示し、スメルライトが水蒸気をほとんど吸着除去していることを示している。p-キシレンは開始時より35分経過まで1600ppmをほぼ全て吸着除去している。経過13分から35分経過の部分では、水を吸着する席は満席で吸着できないが、有機物を吸着する席はまだ空席があり、吸着可能な状態にあると考えられる。空間速度を20000/hまで大きくしても破荷時間が短くなるだけで除去率は変わらなかった。親水性ゼオライト4Aで同様の実験を行うと、有機溶剤の吸着能力は水蒸気の存在によって阻害されるという結果が得られている。従って、スメルライトのように疎水性の強いゼオライトでは水蒸気の存在の有無にかかわらず有機物質の吸着除去が可能であるという点で、実用性が高い。

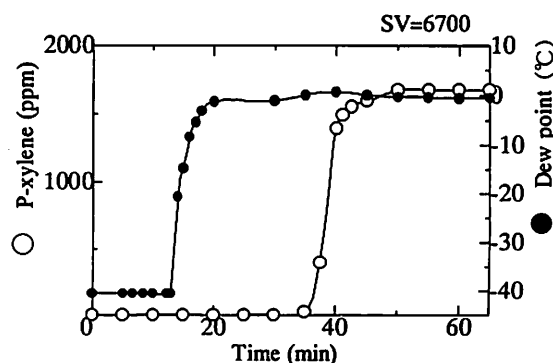


図7 p-キシレンおよび水に対するスメルライトハニカムの吸着特性
Adsorption curve of p-xylene and water in smellrite honeycomb.

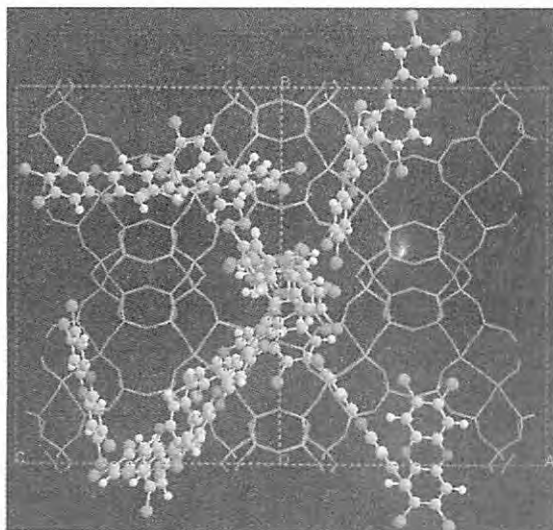
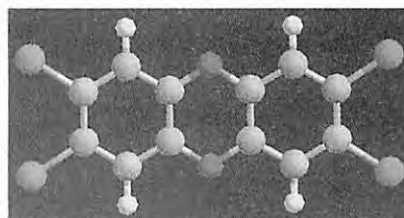


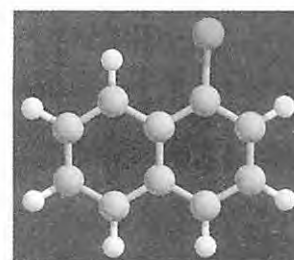
図8 FAUタイプゼオライトに吸着したダイオキシン
Dioxin molecules adsorbed in FAU-type zeolite.



Dioxin (ダイオキシン)



P-dichlorobenzene
(パラジクロロベンゼン)



1-chloronaphthalene
(1-クロロナフタレン)

図9 ダイオキシンとそのモデル分子
Dioxin and the model molecules

4. 有毒物質への応用

(1) ダイオキシンの吸着シミュレーション

猛毒で問題になっているダイオキシンに関して、各種ゼオライトの等温吸着シミュレーションを行った。ゼオライト結晶構造を3次元モデルとして作製し、ダイオキシン分子モデルを一定量導入し自由に運動させ、一定時間後の状態を観察した。FAUタイプのゼオライトについての結果が図8である。ゼオライト結晶の原子同士の結合を線で表すことにより、被吸着分子であるダイオキシン分子(図9参照)を見やすくした。孔の中にダイオキシン分子が侵入し、吸着されている様子が判る。その他のゼオライトについても同様にシミュレーションを行った。結果を表2に示す。ゼオライトの基本構造の分類は、アルファベット3文字による略号(IUPAC 勧奨)を用いた⁵⁾。FAUタイプではダイオキシンの導入圧力が400kPaのとき単位格子あたりの平均吸着分子数が14個であった。導入圧力を0.1kPaまで減少させた希薄濃度でも吸着分子が14個と変わらず、性能の高さがうかがえる。FAU(Ti⁺)タイプはFAUタイプのカルシウムイオンをチタンイオンで置換したものであるが、単位格子あたりの吸着分子数は15個でFAUタイプと同じ程度(誤差範囲内)と考えられ、吸着エネルギーの比較から、FAUタイプの方が優れていると判断できる。同様にEMT及びAFTタイプはFAUタイプより性能が劣る。その他のタイプではダイオキシンの吸着が一切見られなかった。これ以外にもリンを含む18種のタイプのゼオライトについてシミュレーションを行ったが、これらは全てダ

イオキシンの吸着が一切見られなかった。

これらのことからFAUタイプの吸着特性が高いと推定できる。実験により確認ができればダイオキシン除去用の材料として広く利用される可能性がある。

表2 各種ゼオライトにおけるダイオキシンの吸着能力
(温度300K)
The efficiency of absorbing dioxin in various zeolite.

ゼオライトの型	導入圧力(kPa)	分子数(個)	吸着エネルギー(kcal/mol)
FAU	400	14	-534
FAU	0.1	14	-534
FAU(Ti ⁺)	400	15	-484
FAU(Ti ⁺)	0.1	15	-484
EMT	400	7.4	-272
EMT	0.1	6.4	-239
AFT	400	1.0	-26
AFT	0.1	1.0	-26
LTA(-5A)	400	0	0
LTA(-5A)	0.1	0	0
MFS(ZSM-57)	400	0	0
MFS(ZSM-57)	0.1	0	0
MF1, DDR, ABW	400	0	0
MF1, DDR, ABW	0.1	0	0

(2) ゼオライトハニカムによるダイオキシンの吸着除去の検討

コンピュータシミュレーションによるとダイオキシンは、FAUタイプのゼオライトに吸着されやすいという結果が得られた。これを実験によって確かめる。ただし、ダイオキシンは毒性の高い物質であるので、微量ガスの漏洩防止機構を備えた高精度の実験設備を用いる必要がある。当研究所では、設備不足のため、分子構造が近似しているが、毒性の低いモデル物質を用いた。

ダイオキシンの基本的な分子構造の一例を図9に示す。ベンゼン環2個が2個の酸素を介して結合し、ベンゼン環にはそれぞれ2個塩素が結合した分子構造である。塩素を含み、ベンゼン環を基本構造に持つ特徴から、モデル物質として選択したものは、ベンゼン環に塩素を2個持つp-ジクロロベンゼン、ベンゼン環2個が隣り合うナフタレン、これに塩素1個が結合した1-クロロナフタレンである。

大気にこれらのVOC(揮発性有機化合物)を混合した一定濃度のガスをゼオライトハニカムに通過させ、直後のガス濃度、露点を測った。FAUタイプのゼオライトを主成分とするスメルライトのハニカムを用いて、1-クロロナフタレンを10ppmの濃度で導入し、一定時間ごとに出口濃度を測定した結果を図10に示す。SV=10000にて、4000分にわたって濃度0が続き、99%以上吸着除去していることを示している。露点は、-10から0℃程度まで変動しているのは、長時間にわたって測定したために、外気の温度、湿度が変化し、その影響を受けたためである。

ナフタレン、p-ジクロロベンゼンに関しても同様に除去効率が高かったことから、ダイオキシンの吸着除去においてスメルライトは有望であると考えられる。

5. おわりに

ゼオライトは種類が多いので、悪臭や有害物質の除去への応用において吸着除去能力の高いゼオライトを推定するのに、コンピュータを利用することを試みた。ゼオライトの各種の結晶構造中に、被吸着分子のモデルを分子動力学法により自由運動させたシミュレーションにより吸着能力を推定した。有望であるゼオライトを用いてハニカムを作製し、吸着実験を行った。ゼオライトハニカムは、当研究所で開発した炭素繊維で強化して一体成形する技術により作製し、従来のものより高効率で圧力損失の少ない特徴を示す。水は4Aが、p-キシレンはFAUタイプが吸着能力が高いというシミュレーションの結果が得られ、ハニカムによる実

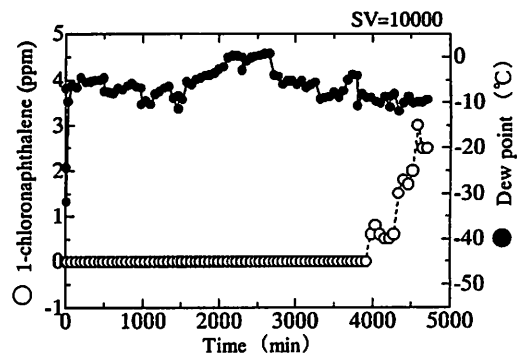


図10 スメルライトハニカムによる1-クロロナフタレンの吸着特性

Adsorption curve of 1-chloronaphthalene in smellrite honeycomb.

験でも除去効率の高さが確認できた。ダイオキシンに関しては、FAUタイプのゼオライトが除去効率が高いというシミュレーション結果が得られ、ダイオキシンのモデル物質を用いた吸着実験により確認した。

コンピュータで予測することにより、各種ガスの除去に有効なゼオライトを効果的に探索し、さらにハニカム化して効率よく除去する事が可能となった。悪臭ガスや有害ガスなど広範囲にゼオライトハニカムが実用化されることが期待される。

謝 辞

ゼオライトハニカムの吸着実験に関する平成12年度受託研究に参画された摂南大学の宮田秀明教授、内外炉工業株式会社の河岸喬氏、弓場久氏、カンケンテクノ株式会社の芋瀬正行氏、フルテック株式会社の古田吉雄氏、株式会社日本整水エンジニアリングの福島宏雄氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) 小野嘉夫, 八嶋建明: ゼオライトの科学と工学, 102, 講談社 (2000)
- 2) 特許 2627466号, 3192718号
- 3) A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff: J. Am. Chem. Soc. 114, 10024 (1992)
- 4) S. D. De la Torre, H. Miyamoto, H. Satake J. Kawasaki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 44, 381 (1997)
- 5) W. M. Meier: Atlas of Zeolite Structure types, Structure Commission of the International Zeolite Association (1992)