

## 表面近傍にメソ孔をもつ省エネルギー型ゼオライト系除湿材の開発

研究代表者 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 加藤雅裕

### 1. 緒言

現在、エネルギーの有効利用が望まれており、工場から排出される 100°C以下の低温排熱の利用が求められている。この低温排熱の利用技術としては、デシカント空調システムや吸着ヒートポンプがある。これら装置に組み込まれる水蒸気吸着材に求められる性能は、(1) 操作範囲における吸着量差が大きい、(2) 低温で再生可能 の2つがある。代表的な吸着材としては、ゼオライト、シリカゲル、活性炭があるが、本研究ではゼオライトに注目した。ゼオライトは、比較的低い相対圧で大きな水蒸気吸着量を示すが、その吸着力の強さのため脱離には 100 °C以上の高温が必要である。

本研究では、市販のゼオライトへ、(1) 水蒸気吸着量の増加を目的とした  $Mg^{2+}$ によるイオン交換[1]と、(2) ゼオライト細孔内への拡散性向上を狙ったアルカリ処理[2]を施し、多くの水蒸気を速やかに吸脱着する省エネルギー型 Y 型ゼオライトの開発を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 Y 型ゼオライトの改質と構造評価および組成分析

米国 UOP 製の Y 型ゼオライト、NaY (交換カチオン種は Na、Si/Al=2.4) に含まれる水溶性不純物を除去後、 $Mg^{2+}$ 交換とアルカリ処理を行った。それぞれの手順ならびに得られた試料の試料名を以下に示す。

##### (1) 水溶性不純物の除去

NaY 約 5 g を測り取り、三角フラスコに入れ、100 mL の蒸留水を加え、80 °C で 7 時間攪拌した。その後、室温で一晩静置し、上澄み液を取り除くことで、水溶性不純物を取り除いた Y 型ゼオライト (Y-Na と表記) を得た。

##### (2) $Mg^{2+}$ 交換

Y-Na 約 5 g と 0.5 mol/L の  $Mg(NO_3)_2$  水溶液 100 mL を三角フラスコに入れ、80 °C で 2 時間攪拌した。その後、吸引ろ過を行い、ろ液の液性が中性になるまで洗浄を繰り返した。その後、120 °C で一晩乾燥し、 $Mg^{2+}$  でイオン交換した Y 型ゼオライト (Y-Mg と表記) を得た。

##### (3) アルカリ処理

Y-Na 約 5g と 1 mol/L の NaOH 水溶液 50 mL を三角フラスコに入れ、95 °C で 1 時間攪拌した。その後、吸引ろ過を行い、ろ液の液性が中性になるまで熱水洗浄を繰り返した。その後、120 °C で一晩乾燥し、アルカリ処理 (Alkali Treatment) を施した Y 型ゼオライト (Y-AT と表記) を得た。

#### (4) Mg<sup>2+</sup>交換とアルカリ処理の組み合わせ

Mg<sup>2+</sup>交換後、アルカリ処理を施したゼオライトを調製し、Y-Mg-AT と表記する。一方、アルカリ処理後、Mg<sup>2+</sup>交換を施したゼオライトも調製し、Y-AT-Mg と表記する。

これらの処理を施した試料について、粉末 X 線回折測定、-196 °Cでの窒素吸着等温線測定、蛍光 X 線分析によるバルク（ゼオライト内部）の組成分析、X 線光電子分光法による表面分析を行った。

### 2.2 赤外分光法による静的水蒸気吸着量の測定

試料を乳鉢と乳棒を用いて、粒径が均一になるまですりつぶした。その後、ハンドプレスを用いて、約 3 atm の加圧でペレット状に成形した。成形されたペレットの直径は 13 mm、重さは約 8.5 mg、厚みは約 60 μm である。

このペレットを、前処理が可能なその場測定が行える IR セル[3-5]に入れ、350 °C、真空度  $4.0 \times 10^{-4}$  Torr の条件下で 2 時間以上加熱排気を行った。その後、水蒸気 10 Torr を IR セルに導入し、自然放冷しつつ 30 °Cまで種々の温度で赤外吸収スペクトル測定を行った。測定には、高感度の半導体型 MCT (HgCdTe) 検出器を搭載した Bio-rad 製の FTIR スペクトロメータ (FTS3000MX) を用いて、透過法により行った。その後、200 °Cまで再加熱を行い、200 °C、150 °C、100 °C、50 °Cで平衡待ちを行いながら、同様に測定を行った。

### 2.3 定容法による動的水蒸気吸着挙動の追跡

30 °Cにおける水蒸気の初期の吸着挙動を、定容型吸着量測定装置を用いて測定した。まず、一旦ペレット成形した後、粉碎し、ふるいにより 1~2 mm の大きさに揃えた試料を、ガラス製の試料管に入れ、装置にセットした。その後、350 °Cで 2 時間以上真空加熱排気を行った。次いで、室温での飽和水蒸気圧を初期の水蒸気導入圧として、試料と接触させ、吸着に伴う圧力減少を記録し、吸着量の経時変化を追跡した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 改質 Y 型ゼオライトの骨格構造と窒素吸着等温線

図 1 に改質 Y 型ゼオライトの XRD パターンを示す。イオン交換やアルカリ処理を施した Y 型ゼオライトについても、オリジナルの Y-Na の XRD パターンとの違いはなく、Y 型ゼオライト固有のピークを検出することができた。よって、これらの改質が、XRD 的には構造に影響を与えていないと判断した。

図 2 に改質ゼオライトへの-196 °Cでの窒素吸着等温線を示した。吸着等温線はいずれも初期に急激に立ち上がる Langmuir タイプを示し、吸着量には大きな差は認められなかった。

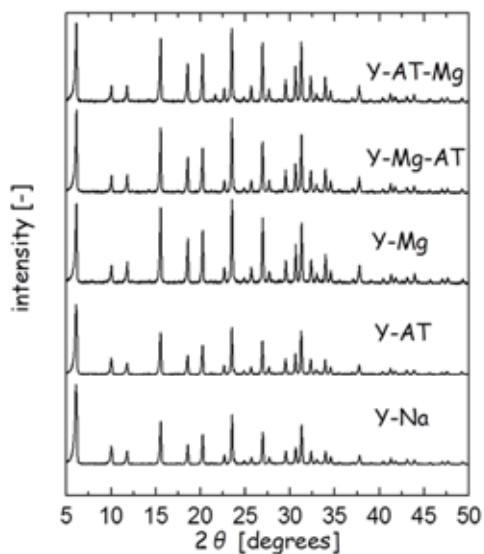


Fig. 1 XRD patterns of several zeolites.

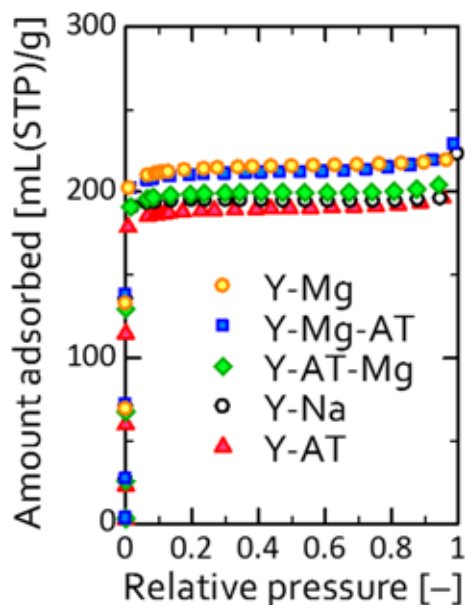


Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherm of several zeolites at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

窒素吸着等温線にMP法を適用して求めたマイクロ孔容積、DH法を適用して求めたメソ孔容積、ならびに、XRFおよびXPSで求めたSi/Al比、XRFで求めたイオン交換率を表1にまとめた。試料により、マイクロ孔容積 ( $V_{\text{micro}}$ ) に大きな差はなく、いずれの試料のメソ孔容積 ( $V_{\text{meso}}$ ) もわずかであった。一方、アルカリ処理によりバルク (XRF) ならびに表面 (XPS) のSi/Al比が減少したことから、アルカリ処理はSiを優先的に除去することがわかった。また、硝酸マグネシウムでイオン交換を施すと、バルクのSi/Al比には変化がなかったが、表面のSi/Al比が大幅に減少し、硝酸イオンによる酸処理により、表面のSiを優先的に除去できることがわかった。

Table 1 Pore volume, Si/Al ratio and ion exchange rate of several zeolites.

Zeolites	$V_{\text{micro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{meso}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Si/Al ratio		Ion exchange rate [%]
			by XRF	by XPS	
Y-Na	0.30	0.05	2.4	2.7	100
Y-AT	0.29	0.02	2.2	2.5	100
Y-Mg	0.33	0.01	2.6	2.1	78
Y-Mg-AT	0.33	0.04	2.3	1.4	81
Y-AT-Mg	0.31	0.03	2.3	1.9	78

### 3.2 静的水蒸気吸着量への改質の効果

赤外分光法により吸着した水蒸気のOH変角振動に帰属されるピークの代表例を図3に示した。このスペクトルは、230℃から徐々に30℃まで自然放冷して得られており、このピークの積分強度を、ペレット重量で規格化することで、水蒸気の吸着量に対応する値を得ることができる。この積分強度を、吸着温度に対してプロットしたものが図4である。この図には、30℃まで自然放冷した後、再度200℃まで加熱し、200℃、150℃、100℃、50℃において、吸着平衡を確認しながら得られた積分強度もあわせて示した。これらの値が自然放冷の結果とほぼ一致したことから、自然放冷により、平衡データが取得可能であることを確認した。よって、この手法により、簡便に静的水蒸気吸着量の温度挙動を得ることができる。

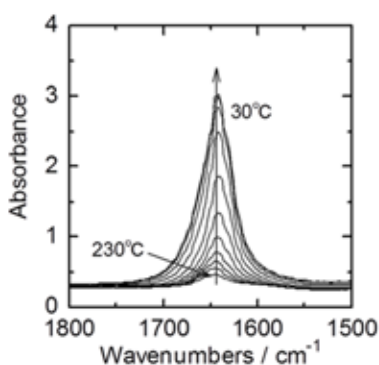


Fig. 3 IR spectra of adsorbed water onto Y-Na zeolite at 10 Torr.

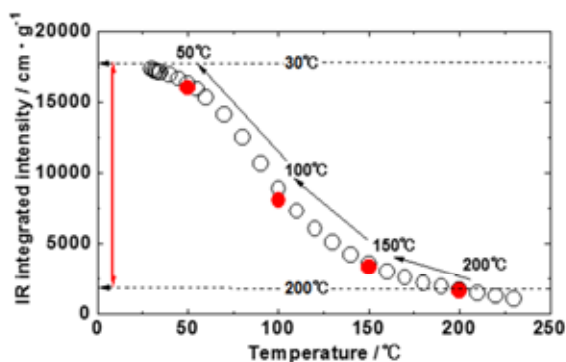


Fig. 4 Temperature dependence of IR integrated intensity of adsorbed water at 10 Torr on Y-Na zeolite. ○: 1<sup>st</sup>, ●: 2<sup>nd</sup> under equilibrium.

この手法により、各試料の温度挙動を測定し、図5にまとめた。この結果、Mg<sup>2+</sup>交換、アルカリ処理のいずれもが、水蒸気吸着量の向上に寄与することを確認した。また、今回、100℃以下の低温再生をめざしていることから、30℃と100℃での水蒸気吸着量の差に相当する、それぞれの温度で測定されたOH変角振動に帰属される吸収ピークの積分強度の差を表2にまとめた。この結果、アルカリ処理後に、Mg<sup>2+</sup>交換を施したY-AT-Mgにおいて、最も大きな吸着量差が観測され、この順での処理が本研究の目的に合致した低温再生可能な試料であることがわかった。一方、Mg<sup>2+</sup>交換後に、アルカリ処理を施すと、Mg<sup>2+</sup>交換で見られた大きな吸着量差が減少することも見出した。

この原因を検討するため、図6に、水蒸気を吸着させる前の前処理後の種々のゼオライトのIRスペクトルを示す。図では、各ゼオライトのもつSi-OH基に注目した。オリジナルのY-Naでは、OH基は検出されないが、Mg<sup>2+</sup>交換やアルカリ処理を施すことで、新たなOH基が出現することがわかった。まず、Mg<sup>2+</sup>交換では、3638 cm<sup>-1</sup>付近に、新たなOH基が出現した。これは、図7に示されるように、Mg<sup>2+</sup>交換により生成した酸

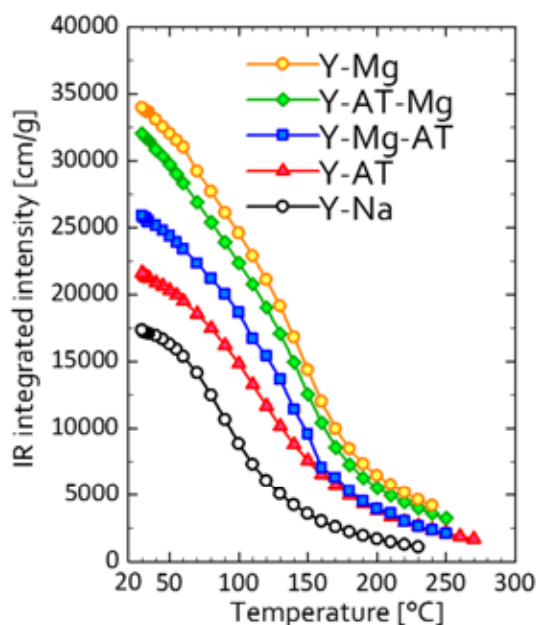


Table 2 Differential IR integrated intensity between 30°C and 100°C.

Zeolites	Differential IR integrated intensity [cm/g] 30-100°C
Y-Na	8512
Y-AT	6801
Y-Mg	9370
Y-Mg-AT	7260
Y-AT-Mg	9670

Fig. 5 IR integrated intensity of adsorbed H<sub>2</sub>O at 10 Torr of several zeolites.

性 OH 基である[6-8]。多価金属イオンでの交換では、カチオンには水が配位し、酸性 OH 基へも水の吸着が起こることから、オリジナルの Y-Na に比べ水蒸気の吸着量が向上したと判断される。一方、アルカリ処理で観測される OH 基は、XRF や XPS で確認された優先的な Si の除去により形成された格子欠陥により生成する Si-OH 基に帰属されると判断した。

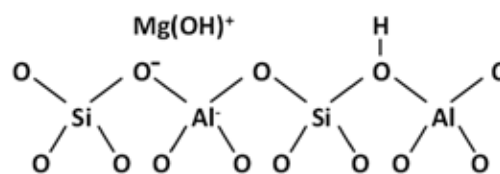
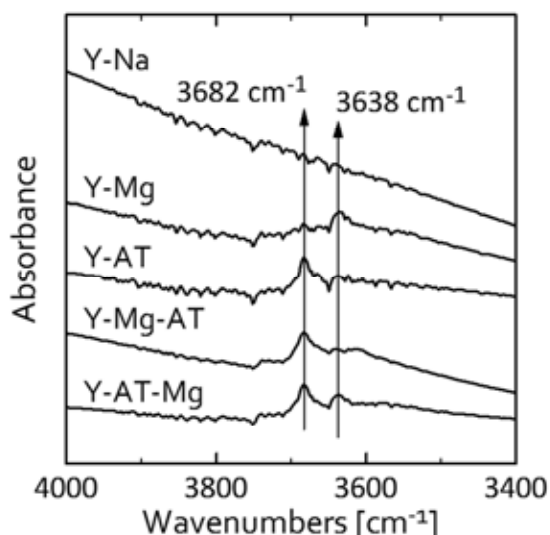


Fig. 7 Model of Mg<sup>2+</sup> ion-exchanged zeolite.

Fig. 6 IR spectra of activated several zeolites.

また、 $Mg^{2+}$ 交換後にアルカリ処理を行うと、 $Mg^{2+}$ 交換で出現した酸性 OH 基が消失し、表 2 で示した吸着量差の低下は、この酸性 OH 基が失われたことに起因することがわかった。一方、アルカリ処理後に  $Mg^{2+}$ 交換を行うと、両者の処理により出現した OH 基が共に残り、大きな吸着量差に寄与していると判断される。

### 3.3 動的水蒸気吸着挙動へのアルカリ処理の効果

本測定では、Y-Na や Y-Mg の 30 °C での飽和水蒸気吸着量（約 350 mL(STP)/g）に対し、水蒸気量として 2 ~3%程度（7~10 mL(STP)/g）を導入し、最も強い吸着サイトへの水蒸気吸着挙動を観測することができる。

図 8 に、吸着量を本条件下での最大吸着量で割ることで規格化した吸着率の、吸着初期 12 秒間の時間変化をプロットした。この結果、オリジナルの Y-Na (○) に対し、アルカリ処理を施した Y-AT (▲) では、初期の立ち上がりが 2 倍以上になったことが示された。これは、表面近傍に優先的に形成されたメソ孔により、細孔内への拡散性が向上したことにより説明できる。一方、Y-Mg では、Y-Na より速度が低下し、表面近傍の  $Mg^{2+}$ に水和した水蒸気が細孔内への他の水蒸気の進入を制限していると考えられる。なお、 $Mg^{2+}$ 交換とアルカリ処理の順序は、初期の吸着速度には大きな差を与えず、アルカリ処理により形成されるメソ孔により向上した拡散性は、アルカリ処理後に導入された  $Mg^{2+}$ への水蒸気の水和によっても、その効果を減じることがないことがわかった。

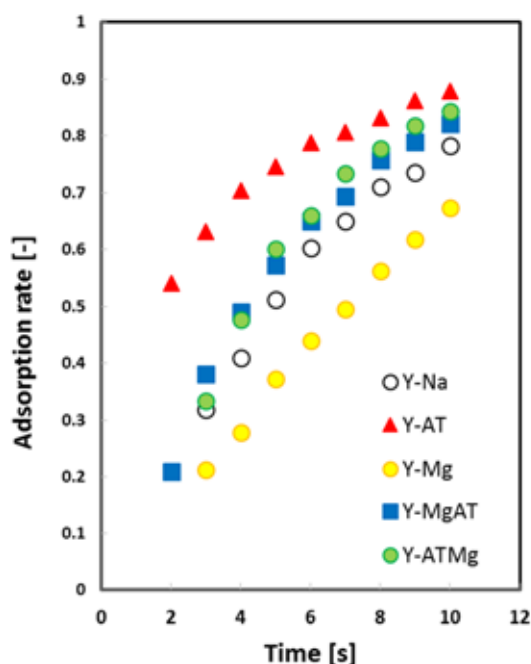


Fig. 8 Adsorption behavior of  $H_2O$  onto several zeolites at 30°C.

## 4. 結言

本研究では、100 °C以下の低温排熱により迅速に再生可能な水蒸気吸着材の開発をめざし、下記の結論を得た。

- (1) IR 法を用いた静的吸着量の測定より、オリジナルの NaY ゼオライトに、①アルカリ処理、② $Mg^{2+}$ 交換、の順で改質を施したゼオライト Y-AT-Mg は、Y-Mg と同程度の大きな水蒸気吸着量差を有することを見出した。

- (2) 定容型吸着量測定装置を用いた動的吸着挙動の測定により、アルカリ処理により形成された表面近傍のメソ孔は、水蒸気の吸着時の拡散性を大幅に向上させることがわかった。
- (3) 以上の結論より、水蒸気の細孔内拡散性を高め、吸着量を向上させた Y 型ゼオライトの改質メカニズムを図 9 に提案する。

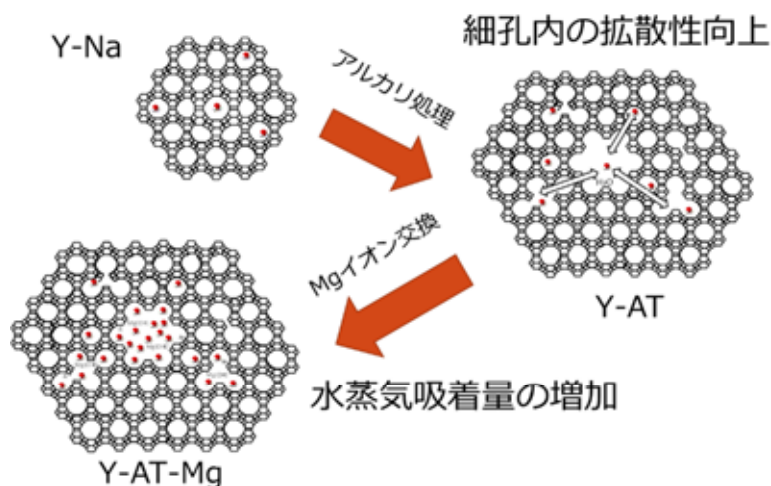


Fig. 9 The modified mechanism of Y-type zeolite with high water diffusivity and capacity.

## 5. 謝辞

本研究をご援助いただきました公益財団法人 JFE21 世紀財団に厚く感謝いたします。

## 6. 参考文献

- [1] M. Katoh, R. Koide, K. Yamada, T. Yoshida, T. Horikawa., *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, **6**, 437(2012)
- [2] Zhengxing Qin, Baojian Shen, Xionghou Gao, Feng Lin, Baojie Wang, Chunming Xu, *Journal of Catalysis*, **278**, 266(2011)
- [3] T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433 (1988)
- [4] T. Tamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa and Y. Ogino, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1535 (1987).
- [5] M. Katoh, T. Yoshikawa, T. Tomonari, K. Katayama, T. Tomida, *Journal of Colloid Interface Science*, **226**, 145 (2000).
- [6] L. G. Christner, B. Liengme, W. K. Hall, *Transaction Faraday Society*, **64**, 1093 (1968)
- [7] J. W. Ward, *Journal of Physical Chemistry*, **72**, 4211 (1968)
- [8] J. W. Ward, *Journal of Catalysis*, **10**, 34 (1968)