

ゼオライト含有多孔性シリカ複合体による 揮発性有機化合物の吸着に関する研究

松浦真也*

Study on Adsorption of Volatile Organic Compounds by the Zeolite-containing Porous Silica Composite

Shinya MATSUURA

Zeolite is an aluminosilicate minerals having regular tubular pores (diameter around 0.1 to 1 nm), and zeolites with various skeletal structures have been synthesized. Some of these synthetic zeolites are widely used in industrial applications such as petroleum refining, exhaust gas treatment, deodorization and dehumidification. In this study, we focused on their adsorption characteristics and aimed at increasing the adsorption amount by improving the specific surface area and pore volume of adsorbents. Therefore, adsorption capacity was investigated through adsorption test using three adsorbates and adsorbents composed of zeolite with micropores (diameter of less than 2 nm) and porous silica with mesopores (diameter of 2 to 20 nm). As a result of the toluene adsorption test, under the conditions of this study, a strong negative correlation was found between the toluene adsorption rate and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of the adsorbent.

Key words: Zeolite-Containing Porous Silica, Adsorbent, Volatile Organic Compound, Sol-gel method, Y-type zeolite

1. はじめに

ゼオライトは、石油精製触媒及び自動車の排ガス処理¹⁾、臭いや水分の吸着剤等²⁾として、様々な用途で利用されており、直径0.1~1 nmの規則的な管状の細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩の鉱物である。その歴史は古く、1940年代にリチャード・バーラーが初めてゼオライトを合成し、今では天然ゼオライトと合わせて200種類以上の構造が発見されている³⁾。以前の研究⁴⁾により、ゾル-ゲル法⁵⁾によるメソ孔を有するシリカを作製する工程で、ゼオライトを加えることにより、ゼオライトを含むゲルを調製でき、さらに、これを

焼成することで、ゼオライトを含有する多孔性シリカ複合体（以下、複合体）を作製できる⁴⁾。高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のゼオライトは、揮発性有機物（Volatile organic compound ; VOC）を吸着・回収する手段の一つとして一般的に使用されている。このようなゼオライトは疎水性を有するため⁶⁾、水中及び水蒸気雰囲気中等に存在する疎水性有機物の選択的な吸着に優れている。近年、高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライトの国内外での需要拡大が見込まれており、三重県四日市市を始めとして、山口県周南市等、日本国内の高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のゼオライト製造施設において生産能力の増強が行われている (<https://www.tosoh.co.jp/news/assets/newsrelea>

* ものづくり研究課

se20170509.pdf, 2019年7月26日現在). 本研究では, ゴル-ゲル法により, メソ孔を有するシリカにゼオライト立体的に配置することで, 吸着性能の高い複合体の作製を試みた. さらに金属硝酸塩を添加し, 金属成分が吸着能力に及ぼす影響も調査した. これらを用いて, VOC及び臭気物質の吸着試験を試みた. なお, 2015年に改訂されたIUPACによる分類⁷⁾によると, 100 nmより小さい細孔は, ナノ孔と分類されている. この改訂以前のナノ孔領域は, ミクロ孔 (~2 nm), メソ孔 (2~50 nm), マクロ孔 (50 nm~) の3つに分類されていた⁸⁾. 本稿では, ゼオライトとゴル-ゲル法によるシリカの細孔を区別するためにミクロ孔, メソ孔等の分類を用いる.

2. 実験方法

2.1 使用材料

本研究で使用した試薬等の材料は, 次の通りである. ゴル-ゲル法による複合体作製には, エタノール及び塩酸 (和光純薬工業株式会社製), オルトケイ酸テトラエチル (ナカライテスク株式会社製), アンモニア水 (関東化学株式会社製), SiO₂/Al₂O₃モル比110のプロトン(H⁺)型Y型ゼオライト (東ソー株式会社製 HSZ-385HUA; 以下, 「HY」と略す), 2-プロパノール (関東化学株式会社製) を用いた. 複合体作製時の熱媒体には, ポリエチレングリコール400 (関東化学株式会社製) を用い, 複合体への金属成分の導入及びHYへの金属担持には, 硝酸銅(II)三水和物及び硝酸鉄(III)九水和物, 硝酸亜鉛(II)六水和物 (関東化学株式会社製) を使用した. また, 複合体のアルミニウム含有量を調整するためには, 水酸化アルミニウム (和光純薬工業株式会社製) を用い, 蛍光X線分析の試料調製のためには, 四ホウ酸リチウム (和光純薬工業株式会社製, 蛍光X線分析用) を用いた. 吸着試験の被吸着質には, トルエン及び酢酸エチル, 30%トリメチルアミン溶液 (和光純薬工業株式会社製) を用いた.

2.2 試料調製

本研究で用いた各試料のHY量, 金属含有量を表1に示す. これらの試料は, ゴル-ゲル法または, 金属硝酸塩溶液を蒸発乾固させることにより調製した.

2.2.1 ゴル-ゲル法による複合体作製

既報⁴⁾を参考に, 複合体の作製を以下の手順で行った. エタノールとシリカ源のオルトケイ酸テトラエチルを200 mLのポリプロピレン製カップに入れ, スターラーで攪拌した. 攪拌を継続しながら, 混合物に0.5%に希釈した塩酸を滴下し, 滴下後, 60°Cに設定したオイルバススターラー (オイルとしてポリエチレングリコールを使用) に移した. さらに, 溶媒の蒸発を防ぐため, 攪拌中のカップにテフロン製の時計皿を置き, 塩酸の滴下が完了した30分後に0.5%に希釈したアンモニア水10 mLとHYを順に加えた. HYを均一に分散させた後, 0.5%アンモニア水を溶液中に投入した攪拌子が止まるまでゆっくりと滴下した. ここで, ゲルの急速な乾燥を防ぐため, 2-プロパノール50 mLとオルトケイ酸テトラエチル5 gの混合溶液を加え, ゲルを5 mm角程度に整えた. 溶媒の蒸発を防ぐために, 再びテフロン製の時計皿を置き, 50°Cに設定した乾燥器に一晩静置した. その後, ピペットで余分な溶媒を除き, 80°Cの乾燥器で5時間乾燥した. 乾燥したゲルをアルミナ入りのつぼに入れ, 乾燥空気を流しながら, 550°Cで3時間焼成した. 焼成後, 乳鉢で粉碎, 篩過した. 得られた粒径125~355 µmの試料は吸着試験及び物性評価に用い, 粒径125 µm以下の試料は, 後述のX線回折(XRD)測定及び蛍光X線(XRF)による元素分析に用いた. 金属成分を導入した試料は, 前述の工程で, HYを均一に分散させた後に, 金属(酸化数0)換算で

表1 各試料のHY量及び金属含有量

試料名	仕込量(wt.%) 担体中ゼオライト (HY)	銅 (Cu)	鉄 (Fe)	亜鉛 (Zn)
HYのみ				
100HY	100	0	0	0
5Cu/100HY	100	5	0	0
5Fe/100HY	100	0	5	0
5Zn/100HY	100	0	0	5
ゾル-ゲル法による複合体				
25HY	25	0	0	0
5Cu-25HY	25	5	0	0
5Fe-25HY	25	0	5	0
5Zn-25HY	25	0	0	5
Al25HY	25	0	0	0
50HY	50	0	0	0

5 wt.%となるように、金属硝酸塩を量りとり、0.5 %アンモニア水 10 mL と混合した溶液を加える操作を行った。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整するため、塩酸滴下後に 0.044 g の水酸化アルミニウムを添加した複合体も作製した。調製した複合体名は、5Cu-25HY のように示す。これは、焼成後の試料の組成として、25 wt.%の HY 及び金属換算で 5 wt.%の銅を含むゲルを調製したこと（いずれも仕込み量）を示す（表 1）。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整した複合体には、試料名にアルミニウムの元素記号である Al を付した。

2. 2. 2 HY への金属担持

HY への金属硝酸塩溶液の含浸担持を行った。担持後に金属換算で 5 wt.%となるように、表 2 に示す金属硝酸塩を量りとり、蒸留水 15 g に溶解した。そこに HY を 5 g 加え、良く混合した後、室温で 24 時間静置した。その後、80 °C の乾燥器で蒸発乾固させ、複合体と同様の条件で焼成した。調製した担持試料名は、5Cu/100HY のように示す。この組成において、金属換算で 5 wt.%銅を担持した HY を示す。

2. 3 試料評価

2. 3. 1 結晶構造

試料の結晶構造を確認するために、XRD（株式会社リガク製 UltimaIV）測定を行った。測定には、CuK α 線を用い、測定範囲： $2\theta = 5\sim 70^\circ$ ，走査速度： $2^\circ/\text{min}$ で行った。

2. 3. 2 元素分析

元素分析は XRF（株式会社リガク製 ZSX PrimusII）を用い、ファンダメンタルパラメーター（FP）法により半定量分析を行った。前処理と

して各試料（0.4000 g）を四ホウ酸リチウム（4.0000 g）と混合し、白金るつぼに入れ、ビード&フューズサンプラ（東京科学株式会社製 TK-4100 型）を用いて、1150 °C で 7 分間熔融し、ガラスビードを作製した。また、試料表面の元素分析は電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM，日本電子株式会社製 JSM-7001F）による試料の表面観察を行いつつ、FE-SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置（EDX，オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社製 INCA X-Max 及び AztecEnergy）により、表面の元素分布を測定した。

2. 3. 3 比表面積及び細孔分布

比表面積・細孔分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製 BELSORP-miniII）を用いた窒素吸脱着により試料の比表面積・細孔分布測定を行った。前処理として、試料（0.0800 g）を 350 °C で 3 時間真空排気し、解析方法は全細孔（BET 法）及びメソ孔（BJH 法）を用いた。

2. 4 吸着試験

試料及び 100HY を用いて、トルエン及び酢酸エチル、トリメチルアミンの吸着試験を行った。試料 1 g をガラスシャーレに取り、5 L のテドラーバッグ内に入れ、密封し、そこに規定濃度（トルエンまたは酢酸エチル：約 90 ppm，トリメチルアミン：約 70 ppm）となるように窒素で調製した被吸着質のガス 3 L を入れ、3 時間後の濃度を検知管（株式会社ガステック製）で測定した。ここでは、試料を加えないブランク試験も実施し、評価に使用したガスの濃度減少量は、以下の式により算出した。

表 2 複合体及び担持試料の化学組成及び細孔特性

試料	質量%				mol/mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	全細孔 (BET法)			メソ細孔 (BJH法)		
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Cu, Fe, Zn		比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)	細孔直径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)	細孔直径 (nm)
100HY	98.4	1.5	0.1	-	109	778	0.56	2.9	89	0.27	2.4
5Cu/100HY	92.8	1.6	0.1	5.5	98	770	0.59	3.1	85	0.29	2.4
5Fe/100HY	91.2	1.3	0.3	7.1	115	824	0.64	3.1	106	0.30	2.4
5Zn/100HY	93.0	1.4	非検出	5.6	114	755	0.60	3.2	84	0.30	2.4
25HY	99.7	0.3	非検出	-	566	852	1.34	6.3	693	1.23	3.7
5Cu-25HY	95.2	0.5	非検出	4.3	347	624	0.91	5.8	532	0.84	4.2
5Fe-25HY	95.8	0.3	非検出	3.8	505	589	0.78	5.3	474	0.70	4.8
5Zn-25HY	95.5	0.4	非検出	4.1	414	596	0.74	5.0	486	0.67	4.8
Al25HY	99.2	0.8	非検出	-	211	970	1.56	6.4	774	1.44	3.3
50HY	99.3	0.7	非検出	-	246	839	1.80	8.6	528	1.65	9.2

濃度減少量(%) = $100 - [3 \text{ 時間経過後の被吸着質濃度(ppm)} / \text{調製直後の被吸着質濃度(ppm)}] \times 100$

比表面積測定の結果より、細孔容積が大きく、高い吸着性能が期待できる 5Cu-25HY, その比較試料である 5Cu/100HY, 金属成分なしの 25HY, その比較試料である 100HY, Al 量を調節した Al25HY 及び HY を増量した 50HY に関しては、連続吸着試験を行った。また、亜鉛及び鉄を導入した試料は、各種吸着試験の結果から、有効性を見出せなかったため、連続吸着試験は行わなかった。連続吸着試験は、3 時間経過後のガスを排出し、試料の再生処理をすることなく、再度規定濃度のガス 3 L を入れることを最大 4 回まで繰り返した。

3. 結果と考察

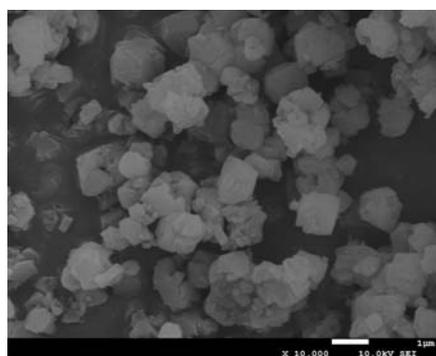
3. 1 試料評価

3. 1. 1 結晶構造

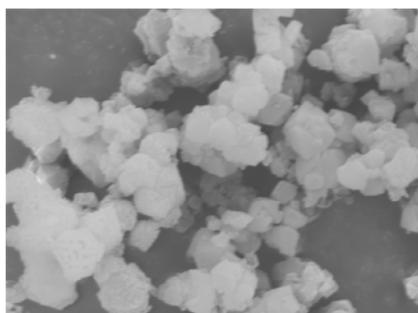
XRD 測定の結果、いずれの試料でも Y 型ゼオライトに特有の回折ピークが見られ、HY の結晶構造を確認できた(結果は省略)。このことから、作製した複合体において、ゾル-ゲル法によるシリカと HY が共存していることが確認できた。

3. 1. 2 元素分析及び表面観察

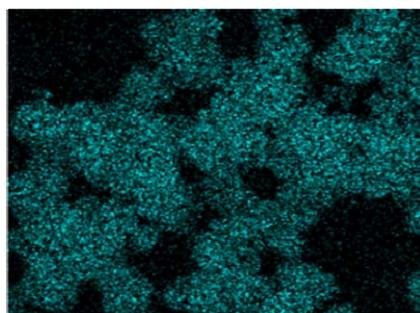
表 2 に作製した複合体及び担持試料の XRF による元素分析結果及び窒素吸脱着測定による比表面積等の細孔特性の値を示す。同表に示した試料の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比及び金属導入量は XRF による半定量分析結果より算出した。その結果、金属量は、おおよそ仕込み量(表 1)通りの値であり、使用したすべての金属が複合体及び担試料に導入されていることが確認できた。試薬の HY である 100HY の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、メーカー試験値($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=110, Na_2O : 0.08 wt.%)と同様の値が得られ、XRF 分析の試料調製に問題がないことを確認した。また、25HY の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整するため、水酸化アルミニウムを添



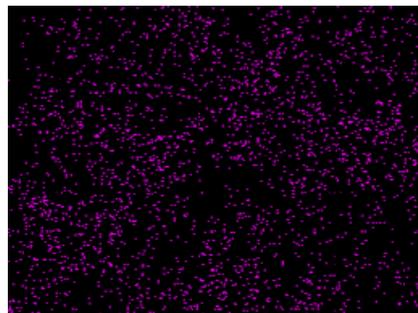
a) 100HY の SEM 像



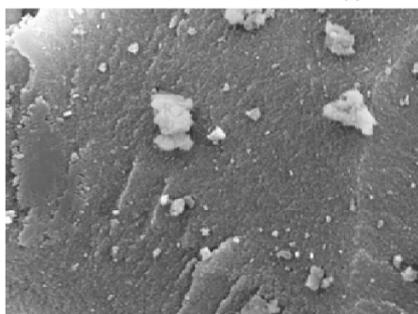
b) 5Cu/100HY の SEM 像



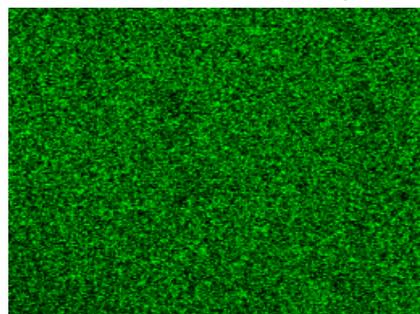
c) 5Cu/100HY の Si 分布



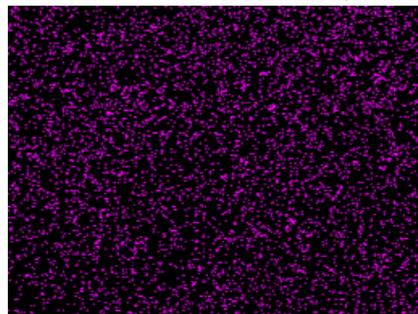
d) 5Cu/100HY の Cu 分布



e) 5Cu-25HY の SEM 像



f) 5Cu-25HY の Si 分布



g) 5Cu-25HY の Cu 分布

図 1 各試料の FE-SEM 像及び元素分布

加した試料 (Al25HY) で, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 566 から 211 へ減少したことを確認した. 図 1 に作製した各試料の FE-SEM による表面観察像及び元素マッピングの結果を示す. 図 1a, 1b より, 100HY 及び 5Cu/100HY では, 1 μm 程度の HY 粒子が確認できた. 複合体では, ゼル-ゲル法によるシリカ粒子と考えられるものと前述の HY 粒子が観察された (図 1e). また, 図 1c, 1d, 1f, 1g に示す元素マッピングの結果, 100HY と複合体に導入した Cu が, 5Cu/100HY では主に粒子上に, 複合体では全体に検出された (図 1d, 1g). また, 複合体の元素マッピング結果 (図 1c, 1f) より, 図 1f の全体で Si が検出されていることから, 図 1e の色の濃い背景部分はメソ多孔性シリカ粒子であると推察された.

3. 1. 3 比表面積及び細孔分布

図 2 に各試料のメソ孔の範囲における細孔直径分布を示す. 作製した複合体では, ゼオライトのミクロ孔より大きなメソ孔 (直径 2 nm ~ 20 nm) の形成が確認できた (図 2a, b). 表 2 示した細孔特性の結果では, 複合体のメソ孔容積は, HY と比較して, 2~6 倍程度に増加している. また, 複合体の全細孔及びメソ孔特性の各値が近い値であることから, 複合体の大部分がメソ孔で構成されていることが示唆される (表 2). 全細孔の比表面積の値は, 100HY 及び 100HY に金属を担持したもの, 金属を導入していない複合体で, 大きな差はないが, 複合体に金属を導入することで, 比表面積の減少が見られた. これは, 金属の導入により

一部の細孔が狭くなったことが一因であると考えられる. また, Al25HY は 25HY と同様のメソ孔分布を示したが, HY の量を増加させた 50HY は幅広いメソ孔分布を示した (図 2b). これらの理由は, HY 量とシリカ源の比率変更がシリカ源の加水分解に影響を与えたため, 25 wt.% の HY を含む複合体と異なるメソ孔分布に変化したと推察される.

3. 2 吸着試験

3. 2. 1 連続吸着試験後の各被吸着質の濃度減少量

トルエン及び酢酸エチル, トリメチルアミンによる吸着試験の結果を図 3 に示す. 複合体は, トルエン及び酢酸エチルの吸着試験では, 100HY 及び 5Cu/100HY を比較して, 1 回目の濃度減少量に大きな差は見られなかった (図 3a, b). しかし, 連続吸着試験を行うと徐々に濃度減少量が低下してきた (図 3a, c). 特に, 複合体において, 100HY 及び 5Cu/100HY よりも濃度減少量が小さくなった. トリメチルアミンは, いずれの試料も 4 回の連続吸着試験において 90 % 以上濃度が減少した (図 3d). これは, ゼオライトが固体酸であり, 塩基性のトリメチルアミンを吸着しやすいためと考えられる. また, 本試験の条件において, 銅を導入した 5Cu/100HY 及び 5Cu-25HY では, 銅が効果的に作用した結果は得られなかった. これは, 銅の導入により, HY のミクロ孔が一部閉塞したことにより, 吸着能力が低下したためであると推察される. 複合体と

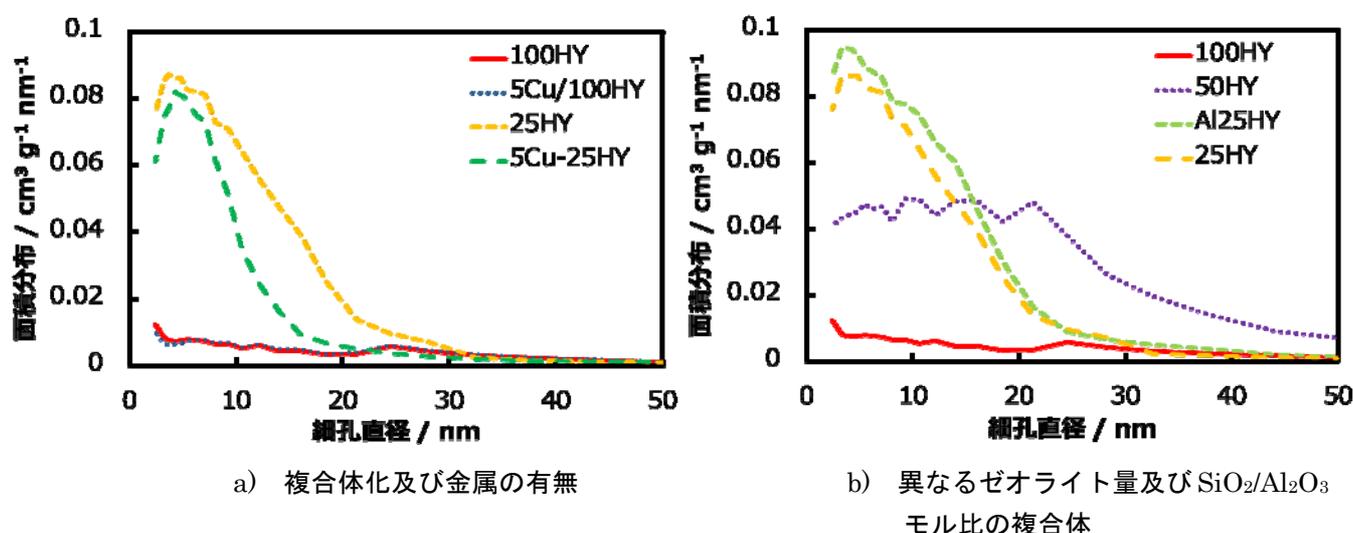
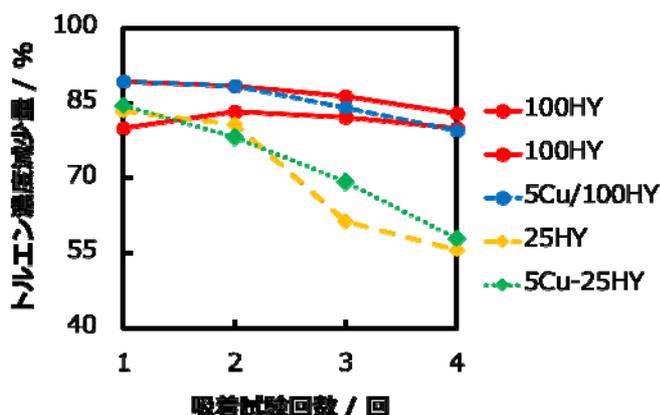


図 2 作製した複合体及び担持試料のメソ孔直径の分布

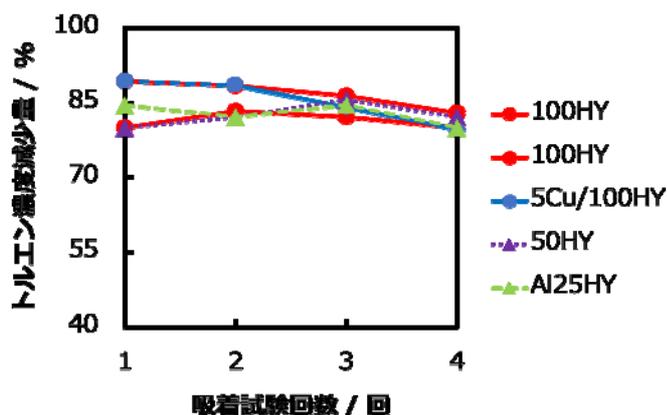
100HY 及び 5Cu/100HY との間で濃度減少量に明確な差が見られたトルエンを用いて、低い SiO₂/Al₂O₃ モル比の試料を用いた連続吸着試験結果の比較した結果、これらの試料では、吸着試験回数の増加に対しても、吸着量の低下は見られなかった (図 3b)。このことから、50HY では、25HY で不足していた HY 量が補われたために吸着量が増加したと考えられる。しかし、Al25HY では、25HY と同じ HY 量であるにも関わらず吸着量が増加した。これは、Al の導入によりゼオライトの活性点に似た負電荷を有する点が複合体のメソ多孔性シリカに形成されたと推察される。以上のことから、SiO₂/Al₂O₃ モル比を調節することにより、少ないゼオライト量でも同等の吸着量を得ることができる可能性があるものと考えられる。また、ブランク試験の結果、測定誤差範囲以上の濃度減少は見られなかった。

3. 2. 2 トルエン連続吸着試験と試料の各特性の関係

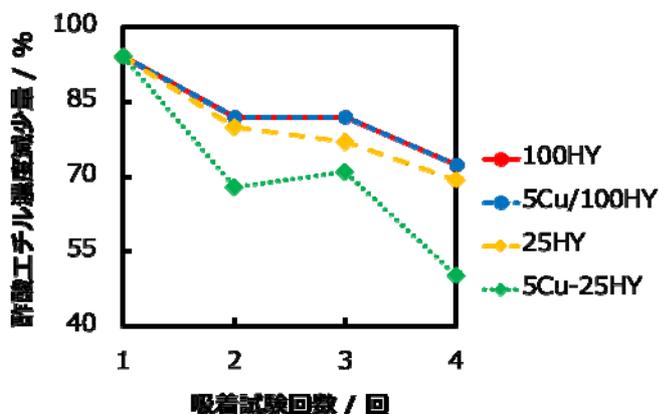
図 4a, 4b に示す試料の全比表面積及び全細孔容積と連続吸着試験後の濃度減少量 (吸着量) の相関は非常に弱いものであった (相関係数 R² = 0.21 及び 0.01)。図 4c に示した吸着量と XRD ピーク強度 (HY 量) との関係については、やや正の相関があった (R² = 0.40) が、図 4d に示した吸着量と SiO₂/Al₂O₃ モル比との関係では、かなり強い負の相関 (R² = 0.76) が見られた。このことから、本研究の実験系には、吸着量は HY 量または活性点を形成する Al の量に影響を受けると考えられる。特に、SiO₂/Al₂O₃ モル比と吸着量に強い相関が見られるため、Al による活性点の量 (SiO₂/Al₂O₃ モル比) が吸着に最も影響していると考えられる。



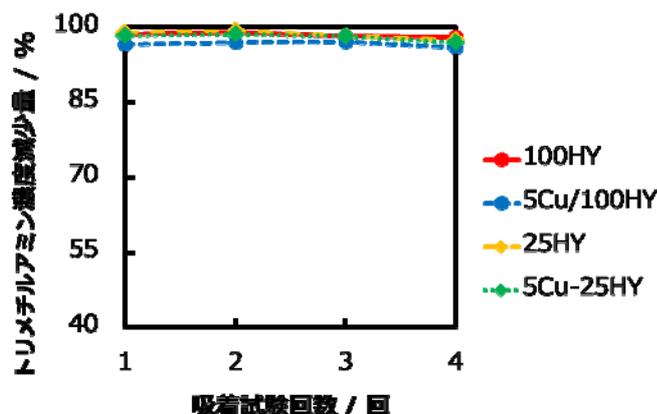
a) トルエン (Cu と複合体の有無)



b) トルエン (低 SiO₂/Al₂O₃ モル比)



c) 酢酸エチル



d) トリメチルアミン

図 3 各試料を用いた吸着試験における吸着 3 時間後の濃度減少量推移

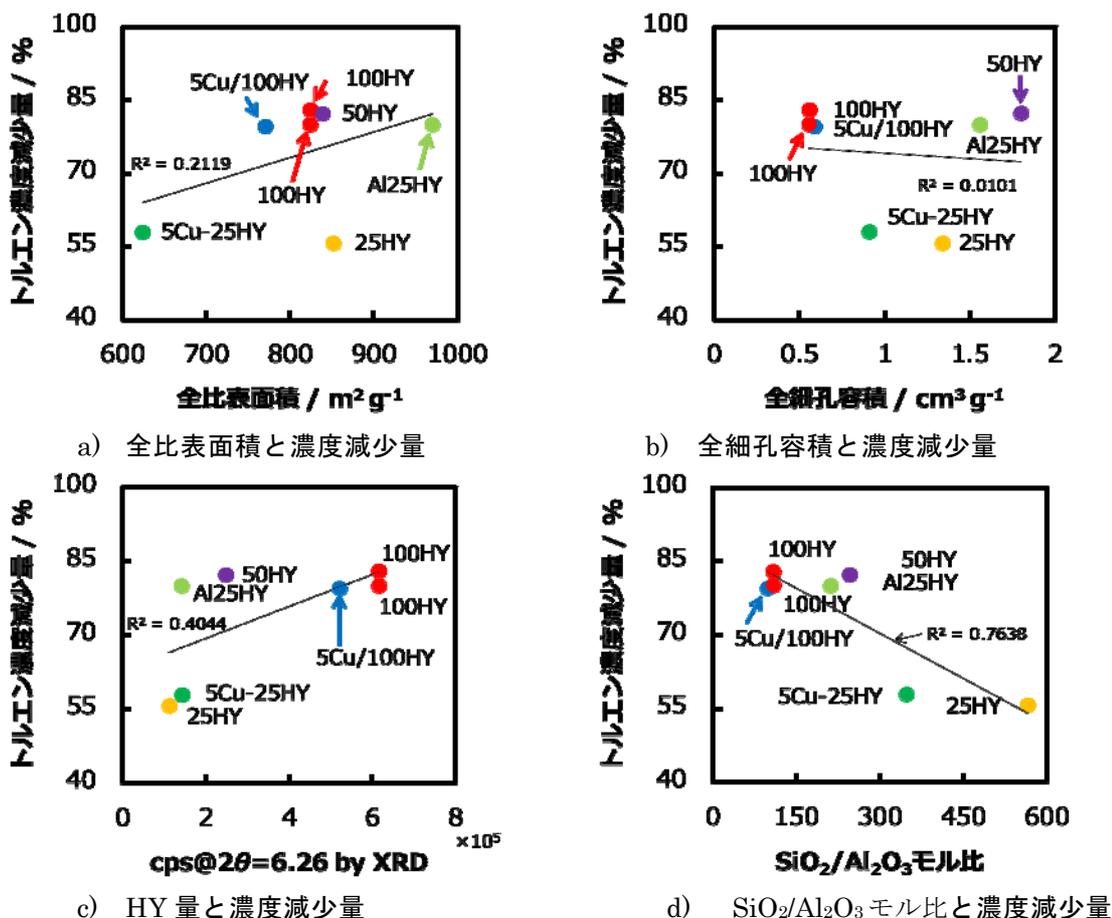


図4 吸着試験に用いた各試料の各パラメータと連続吸着試験後のトルエン濃度減少量の関係

4. まとめ

本研究では、ゼオライトとメソ多孔性シリカの複合体をゾル-ゲル法により複数の組成で作製し、吸着能力の向上を試みた。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 作製した試料と 100HY でトルエン（約 90 ppm）の連続吸着試験（3 時間，4 回）において，100HY 及び 50HY，Al25HY が同等の結果を示した。
- (2) HY 量及び SiO₂/Al₂O₃モル比とトルエンの濃度減少量には正及び負の相関が見られた。
- (3) 本研究の実験系においては，特にかなり強い相関を示した SiO₂/Al₂O₃モル比の値がトルエン吸着に最も影響を与えていることが分かった。
- (4) 金属成分に関しては，一部の細孔が狭くなったと推察される等，本研究の実験系では有意性を見出すことはできなかった。

今後は，試料の SiO₂/Al₂O₃モル比及びゼオライト量，金属の導入条件を変化させることによる高機能化や，石油精製触媒等，ゼオライトによる

効率的な反応を要する分野への適用についても検討していきたい。

謝辞

本研究は，公益財団法人岡三加藤文化振興財団による平成 30 年度研究助成の下で行われました。また，本研究で実施した窒素吸脱着測定において，三重大学大学院工学研究科の石原篤教授にご協力いただきました。付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 菊池栄一ほか：“新版 新しい触媒化学”。三共出版。p 38-39 (2013)
- 2) 富永博夫：“ゼオライトの科学と応用”。講談社。p 157-159 (1993)
- 3) ゼオライト編集委員会：“ゼオライトとは？”。ゼオライト，35(1)，p 30-31 (2018)
- 4) 松浦真也ほか：“ゲル骨格補強法を用いたゼオライト含有シリカ階層構造触媒の調製と *n*-

- ドデカンの接触分解反応”. 第 46 回石油・石油化学討論会(京都大会) 講演要旨集, 1E04 (2016)
- 5) 作花濟夫: “ゾル-ゲル法のあらまし: ゼル-ゲル技術とその応用”. 表面技術, 57(6), p 390-395 (2006)
- 6) 富永博夫ほか: “ゼオライトの科学と技術—天然資源の開発利用への応用—”. 資源・素材学会誌 107(1), p 2-7 (1991)
- 7) M. Thommes et al.: “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution”. Pure & Appl. Chem., 87, 9-10, p 1051-1069 (2015)
- 8) K. S. W. Sing et al.: “REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”. Pure & Appl. Chem., 57, 4, p 603-619 (1985)
- 9) ゼオライト編集委員会: “SEM によるゼオライト粉末の観察でのチャージアップ現象への対処方法”. ゼオライト, 35(3), p 118-119 (2018)
- 10) 北村英樹: “抗菌ゼオライトの消臭剤としての機能評価”. におい・かおり環境学会誌, 36(2), p96-103 (2005)
- 11) 遠藤 明: “FE-SEM を利用したナノ多孔体の細孔構造観察の進展”. ゼオライト, 28(3), p 95-102 (2011)