

ゼオライトを用いたNO_xの吸着効果

岡田 繁*¹, 山崎 貴*², 渡邊 総一郎*³, 穴戸 統悦*⁴
湯蓋 邦夫*⁵, 野村 明子*⁶, 森 孝雄*⁷

Effect of NO_x adsorption with zeolite

Shigeru Okada*^{1,+}, Takashi Yamasaki*², Souichiro Watanabe*³, Toetsu Shishido*⁴
Kunio Yubuta*⁵, Akiko Nomura*⁶, Takao Mori*⁷

Abstract: Commercial zeolite (molecular sieve 3A and 13X) powders were investigated by adsorption of about 500 ppm NO_x concentration. The molecular sieves were heated at soaking temperatures of 25 to 900°C for soaking time 2 h in an air atmosphere. The zeolite (molecular sieve 3A and 13X) powders obtained were reacted in tetra-bag (10 L) together with NO gas (approximately 500 ppm) (in N₂ gas + oxygen (20%) gas). The samples of NO_x adsorption were measured by using CLA (chemiluminescence method) -NO_x analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffractometer (XRD). The NO_x adsorption of molecular sieve powders was compared with NO_x adsorption for the samples obtained from MgAl₂O₄, MgFe₂O₄ and α-LiFeO₂ powders.

Key words: Commercial zeolite (molecular sieve 3A and 13X), NO_x adsorption, CLA (chemiluminescence method) -NO_x analyzer, FT-IR

1. 緒 言

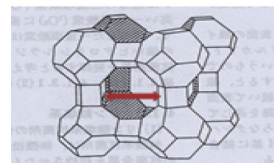
近年、化石燃料の燃焼によって大気中に放出された窒素酸化物 (NO_x) は、二酸化炭素 (CO₂) と同様に人体に対する悪影響や地球温暖化に対する影響を与える。特に大都市圏においてモーターゼーションの排ガス規制の強化にもかかわらず地域に深刻な影響を与えている。NO_xあるいはCO₂を効率よく回収することのできる吸着材料に対して社会的要請が大きい。また、その場合、自然環境に優しいNO_x吸着できる材料の開発が待望されている。ここでは、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO₂)、四酸化二窒素 (N₂O₄) などを含めて窒素酸化物 (NO_x) と称する。著者らはスピネル構造を有する Al₂MgO₄、Fe₂MgO₄ やリチウムフェライトを用いてNO_x吸着に対する効果を見出して報告した^{1,4)}。本研究では市販の細孔径の違うゼオライト (モレキュラシープス 3A と 13X) を用いてNO_xの吸着効果を比較検討した。

モレキュラシープスの結晶構造を図1⁵⁾に示す。モレキュラシープスの細孔径は3 Å (モレキュラシープス 3A) と 10 Å (モレキュラシープス 13X) である。細孔径の違いがNO_xの吸着に対する効果を検討した。また、NO₂吸着後の試料は、純水による洗浄処理を行い、乾燥後、脱離した試料の再度NO_x吸着の効果を調べた。即ち、モレキュラシープスに対するNO₂吸着の再利用を検討した。モレキュラシープスの構造相違およびそれらの試料の加熱温度による構造変化がNO_xの吸着にどのような影響を与えるか調べた。

2. 実験方法

出発原料として市販品のモレキュラシープス 3A と 13X を用いて、これらをメノウ乳鉢中で約100メッシュ程度の粉末状にした。これら試料を未加熱 (25°C)、300°C、600°C、900°Cの各加熱温度で2時間保持した。この加熱

モレキュラシープス



3A: 0.3nm=3Å
13X: 1.0nm=10Å

Fig. 1 Crystal structure of zeolite (molecular sieve)⁵⁾.

*¹ 理工学部、教授、工学博士、+投稿責任者:

Tel/fax: +03-5481-3292, E-mail: sokada@kokushikan.ac.jp

*² 理工学部、教授

*³ 理工学部、卒業生

*⁴ 東北大学金属材料研究所、教授、工学博士

*⁵ 東北大学金属材料研究所、准教授、理学博士

*⁶ 東北大学金属材料研究所、テクニカルセンター 技術職員

*⁷ 物質研究所、主管研究員、理学博士

温度の設定は、先の研究から加熱温度の相違がNO_x吸着に与える効果があることが分かっているため、それらの加熱温度を用いた。加熱前後の試料の構造変化を調べるために、粉末X線回折計 (XRD, Rigaku, RINT-2000) とフーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR) (Jasco製, FT/IR-4100) の装置で結晶構造の分析を行った。テドラーバッグ10 Lに加熱前後の試料1 gを入れたものと試料の入っていないブランク用を準備した。テドラーバッグ中に酸素ガス (O₂) 2 Lと窒素混合ガス (N₂ + 約500 ppm NO) 8 Lを充填し6時間静置しNO_xを吸着させる。その後、テドラーバッグ内のNO_x濃度を調べるためマルチガス分析計 (HORIBA, VA-3000) で測定を行った。試料の入ったテドラーバッグ内のNO_x吸着率が10~20%程度になるまで実験を繰り返して行った。NO_x吸着の実験後、FT/IR装置を用いて吸着前のデータと比較しNO₂の吸着状態を構造から調べた。その場合、NO_x吸着率 (%) は次の式から計算した。

NO_x吸着率 (%) = [1 - (6時間後のNO_x濃度 (ppm)) / (封入時のNO_x濃度 (ppm))] × 100 また、NO_x吸着後の各試料を純水で洗浄し、水溶液中の成分を硝酸と亜硝酸のバックテストで調べた。また、吸着したNO_xの脱離処理は、①水洗による方法、②加熱処理による方法が一般的である。自然界では雨水処理によって吸着したNO_xの処理が考えられるので、本実験では純水による水洗方法でNO_xの処理を行った。更に水洗処理した試料はNO_xの再吸着実験を行った。それらの結果について報告する。

3. 結果と考察

モレキュラシーブス3Aと13Xの加熱処理によるNO_xの吸着効果を調べた。モレキュラシーブス3Aと13Xを未加熱 (25℃) と加熱温度300℃、600℃および900℃で2時間保持させたものを用いた。加熱温度によるX線回折パターンの結果を図2と3に示す。これらの図から、モレキュラシーブス3Aは、室温から加熱温度600℃まではZeolite A (立方晶系) の回折パターンだけであるが、加熱温度900℃ではNepheline (六方晶系) の回折パターンに変化している。また、モレキュラシーブス13Xは、室温から加熱温度600℃まではFaujasite (立方晶系) の回折パターンだけであるが、加熱温度900℃ではNepheline (六方晶系) の回折パターンに変化している。これらの加熱温度の変化がNO_xの吸着に対してどのように影響を与えるかを検討した。その結果を図4と5に示す。これらの図はモレキュラシーブス3Aおよび13XのNO_x吸着率と測定回数および各加熱温度との関係を示したものである。モレキュラシーブス3Aと13Xの試料とも未加熱25℃、加熱温度300℃と600℃では、測定回数とともにNO_x吸着率が緩やかに減少していた。しかし、加熱温度900℃でモレキュラシーブス3Aと13X

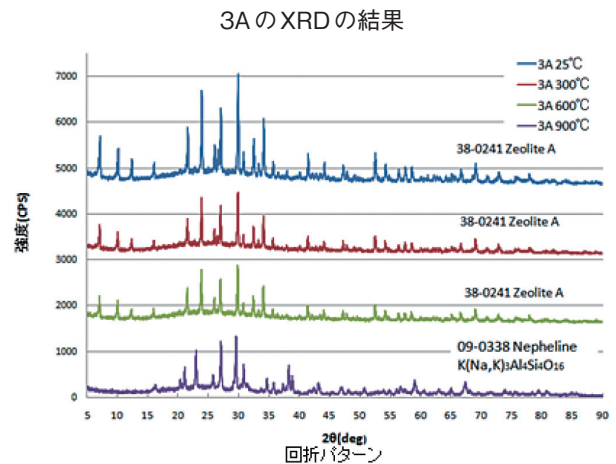


Fig. 2 XRD patterns obtained by each heated temperature of molecular sieve 3A.

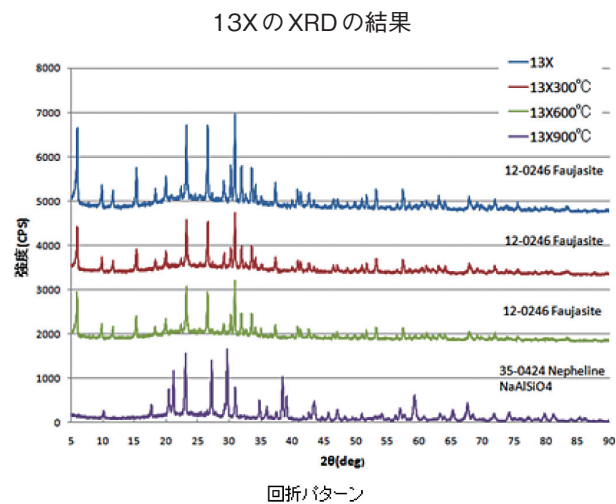
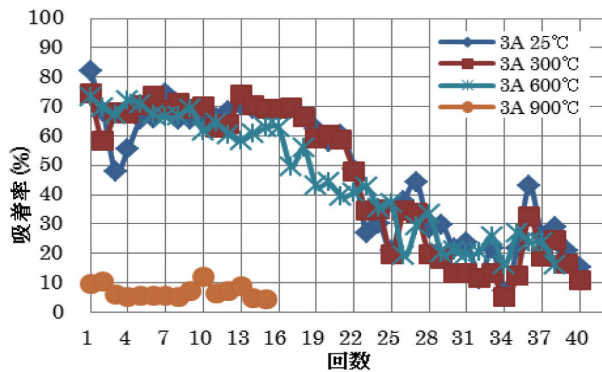
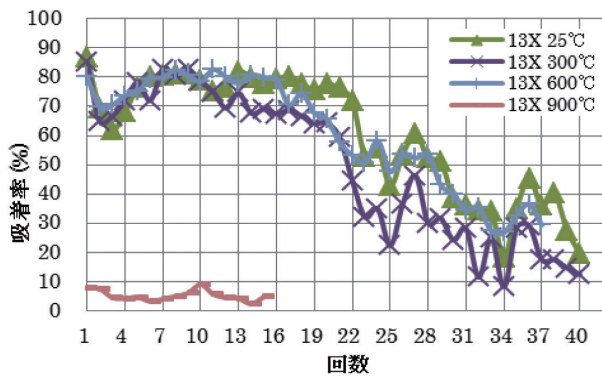
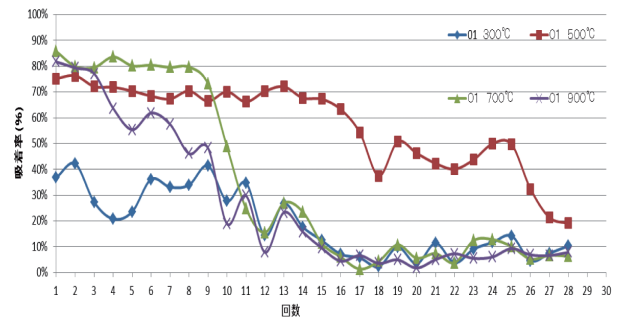
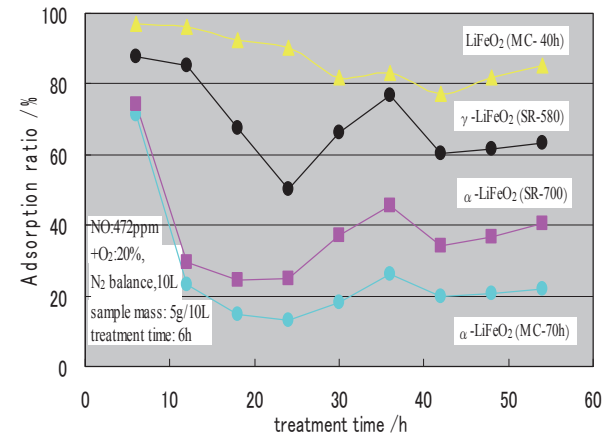


Fig. 3 XRD patterns obtained by each heated temperature of molecular sieve 13X.

の試料では、NO_x吸着率が10%前後の低い値であった。この原因は、XRD (図2と3) から加熱温度900℃ではモレキュラシーブス3Aの結晶構造がZeolite A (立方晶系) からNepheline (六方晶系) に、13XではFaujasite (立方晶系) からNepheline (六方晶系) に結晶構造が変化したためにNO_xの吸着率が低くなったと推察される。従って、モレキュラシーブス3Aと13Xの細孔径が変化したためにNO_xの吸着を阻害したものと考えられる。また、未加熱25℃、加熱温度300℃と600℃でのモレキュラシーブス3Aと13Xでは測定回数とともにNO_xの吸着率は右肩下がりになる傾向がある。さらにNO_xの測定回数によってNO_xの吸着率が増加している場合がある。これはNO_xの測定を行うために一定期間放置したことで、試料に吸着していたNO_xが脱離し、再度NO_x吸着したことで吸着率が増加したと推察される。また、NO_x吸着はモレキュラシーブス3Aよりも13Xの方が効果としては大きかった。これらの結果と共沈法より得ら

Fig. 4 NO_x adsorption rates (%) of molecular sieve 3A.Fig. 5 NO_x adsorption rates (%) of molecular sieve 13X.

れたAl₂MgO₄⁶⁾あるいはミリング時間の変化で得られたα-LiFeO₂とLi-Fe-O系化合物の複合体に対するNO_x吸着の場合と比較して検討した。(図6と7)。図6は化学量論組成(Mg/Al=1.0/2.0(モル比))の共沈法から得られた試料を加熱温度(300℃, 500℃, 700℃, 900℃)で、2時間保持してNO_x吸着の実験を行った結果である。その結果、加熱温度300℃の試料では出発原料と同じXRDパターンで、NO_x吸着の10回測定までNO_xの吸着率が30~40%であるが、それ以後は急激にNO_x吸着が低下している。加熱温度700℃と900℃の試料では700℃の方がNO_xの吸着率が9回程度まで高く80%程度である。それ以後はNO_xの吸着率が急激に低下する。一方、加熱温度500℃ではNO_xの吸着率が25回程度まで高く約50%である。それ以後はNO_xの吸着率が徐々に低下している。これらの結果と比べてもモレキュラシーブス3Aと13Xの方がNO_xの吸着効果が高いことが分かった。また、図7はミリング時間の変化で得られたα-LiFeO₂とLi-Fe-O系化合物の複合体に対するNO_x吸着の変化を調べた¹⁾。これからミリング時間が40時間で得られたα-LiFeO₂とLi-Fe-O系化合物の複合体ではNO_xの吸着開始から54時間までNO_xの吸着率が80%以上であったが、ミリング時間が70時間で得られたα-LiFeO₂ではNO_xの吸着開始から12時間でNO_xの吸着率が20%以下であった。これとモレキュラシーブス3Aと13Xと比較

Fig. 6 NO_x adsorption of Al₂MgO₄ (Mg/Al=1.0/2.0 (molar ratio)) obtained from each temperature.Fig. 7 NO_x adsorption of LiFeO₂ and Li-Fe-O system compounds obtained from ball milling of Fe₂O₃·LiOH·H₂O (1:2 (molar ratio)) mixture.

するとモレキュラシーブス3Aと13Xの方がNO_xの吸着効果が高いことが分かった。また、共沈法から合成したMgFe₂O₄粉末に対するNO_xの吸着効果を調べている⁷⁾が、その場合よりもモレキュラシーブス3Aと13Xの方がNO_xの吸着効果が高いことが実験から明らかになった。

NO_x吸着後のモレキュラシーブス3Aと13XのFT/IRの結果(一例として3Aと13Xの未加熱25℃の試料)を図8と9に示す。NO_x吸着実験後の試料から1635 cm⁻¹(-O-NO₂)付近と1384 cm⁻¹(-NO₂)付近に-NO₂特有の吸収帯が現れている。これらによってモレキュラシーブス3Aと13XにNO₂の吸着が確認できた。同様に、他の全ての加熱した試料についてFT/IR測定したが、何れの試料でもNO₂吸収帯が確認できた。これらの結果より、モレキュラシーブス3Aと13XにNO_xが吸着したことが理解できる。

さらに、モレキュラシーブスに吸着したNO_xの処理方法を検討した。自然界では雨水によるNO_xの処理方法であるが、実験では純水を用いて処理する方法を検討した。ガラスビーカー中に200 mLの純水を取り、その中に約1.0 gのNO_x吸着後の試料を入れて72時間浸け

3A 25°CのFT/IRの結果

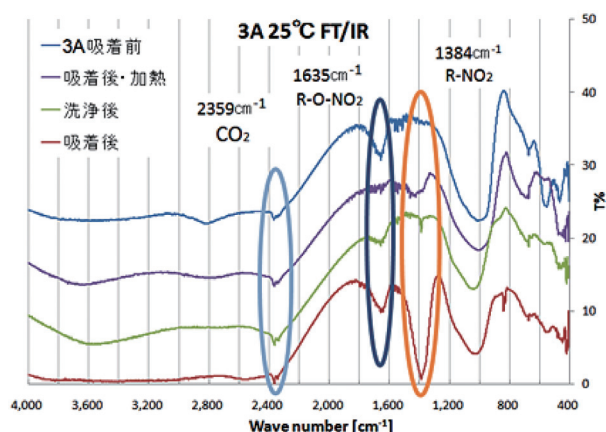


Fig. 8 FT-IR results of molecular sieve 3A (at 25°C).

13X 25°CのFT/IRの結果

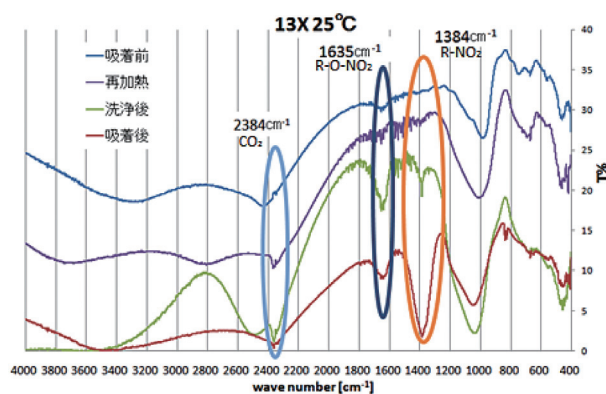


Fig. 9 FT-IR results of molecular sieve 13X (at 25°C).

た。この方法でNO_xの脱離処理を行った。純水との反応後、試料はろ過乾燥して、FT/IR装置でNO_xの吸着状態を検討した。洗浄後の試料は、NO_x吸着前の試料と比較すると1635 cm⁻¹付近と1384 cm⁻¹付近に吸収帯が少し見られる場合とほとんど確認できない場合がある。以上より、純水による洗浄処理でNO₂の除去が可能であった。またNO₂を処理した水溶液中の成分は硝酸と亜硝酸のパックテストで調べたが、洗浄後の水溶液からは硝酸と亜硝酸が確認できた。従って、モレキュラシーブス3Aと13Xに吸着したNO_xは純水で処理が可能であることが理解できた。またNO₂を除去した試料について再度NO_x吸着の実験を行った。その結果、それらの試料は高いNO_x吸着率を示した。従ってNO_x除去後の試料は再利用が可能であることが実験的に確認できた。それら試料のNO_xの再吸着後におけるFT/IRの結果は図8と9とほぼ同様な結果で1635 cm⁻¹ (-O-NO₂) 付近と1384 cm⁻¹ (-NO₂) 付近に-NO₂特有の吸収帯が現れていた。これらの結果より、モレキュラシーブス3Aと13XはNO_xの再吸着が可能であった。

4. ま と め

モレキュラシーブス3Aと13XはNO_x吸着の効果が高いことが理解できたが、特に、加熱温度（未加熱（25°C）、300°C、600°C）のモレキュラシーブスでは3Aよりも13Xの方がNO_x吸着の効果が優れていることがわかった。またモレキュラシーブス3Aと13Xは加熱温度900°CではZeolite A（立方晶系）あるいはFaujasite（立方晶系）からNepheline（六方晶系）に結晶構造の変化が起るためにNO_x吸着率が著しく低くなることがわかった。モレキュラシーブス3Aと13Xに吸着したNO₂は純水の洗浄処理で除去ができた。NO₂を水洗処理したモレキュラシーブス3Aと13XはNO_xの再吸着が可能であった。これらのモレキュラシーブスは、自然界での雨水によるNO₂処理および自然乾燥ができ、自然浄化によるリサイクルが可能であることを示唆している。

謝 辞

本実験の論文を纏めるにあたって国士館大学理工学部の修士学生愈方さんと元技術職員鎌本喜代美氏に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 岡田 繁, 鎌本喜代美, 飯泉清賢, 国士館大学理工学研究所報告 (論文), No.22 [12] 51-58 (2009).
- 鎌本喜代美, 岡田 繁 他, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム予稿集, 平成25年9月5日, DVD版, 信州大.
- 鎌本喜代美, 岡田 繁 他, 日本フラックス成長研究会, Vol.8, 132 (2013).
- 鎌本喜代美, 岡田 繁, 塚田千鶴, 宍戸統悦, 第8回日本フラックス成長研究発表会, 2013年12月6日 (金), p.132.
- 丹羽紘一, 岡田 繁 他, 日本セラミックス協会, “セラミック工学ハンドブック” 第2版「応用」, 技報堂出版, p.1538.
- 宍戸統悦, 湯蓋邦夫, 野村明子, 木村 涼, 岡田 繁, 山崎 貴 他, ナノ学会第13回大会, 2015年5月11日 (月) 東北大学, p.135.
- 岡田 繁, 国士館大学理工学研究所報告 (資料), No.22 [12] 59-65 (2009).