

氏名	加藤 雅裕
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	ZSM-5 系ゼオライトの極性気体の吸着に関する研究
指導教官	東北大学教授 小沢泉太郎
論文審査委員	東北大学教授 小沢泉太郎      東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 宮本 明

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

種々のゼオライト系吸着剤が、空気中の酸素の濃縮をはじめ、混合気体中の成分の分離、精製に広く用いられている。しかし、その際の吸着媒の選定は経験的に行われているのが現状である。これらのゼオライト吸着媒では、細孔内に存在するカチオンの形成する電場と吸着分子との相互作用が吸着特性を決める重要な因子であると考えられるが、カチオンサイトと吸着分子との相互作用の詳細は必ずしも明らかではない。そこで、この種の相互作用を明らかにすれば、吸着媒の分離選択性の予測のための重要な知見となるものと期待される。最近、無極性気体の ZSM-5 系ゼオライトへの吸着特性を系統的に検討した研究がなされ、本ゼオライトについては基礎的知見が蓄積されつつある。そこで、本研究では、同じく ZSM-5 系ゼオライトを研究対象に選び、カチオンの形成する電場との間にさらに大きな相互作用を生じ得る極性気体をプローブ分子として、その吸着状態を赤外分光法を用いて明らかにすることにより、吸着場についてのより多くの情報を得、吸着場の特性評価法を提案することを目的とした。

### 第 2 章 極性気体と無極性気体の吸着特性の比較

一般に気体の極性が吸着に大きな影響を与えることは知られているが、現象が複雑になるため吸着の基礎研究分野ではあまり立ち入った議論がされてはこなかった。そこで、まず、最も基本的な吸着特性の研究手段である吸着量測定を系統的に行い、得られた極性気体の吸着等温線と、それら

から求めた等量吸着熱を、文献の無極性気体のそれらと比較することにより、極性気体のマクロな吸着特性を明らかにした。

本研究で用いた吸着媒は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が23.3のNa-ZSM-5ゼオライト、およびそれを種々のアルカリ金属イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) およびプロトンでイオン交換して得たZSM-5型ゼオライトである。また、比較のため、吸着媒としてZSM-5と同じ骨格構造を有するが、カチオンを持たないsilicaliteも使用した。

使用した吸着質の極性気体は、双極子モーメントの大きさから、比較的弱い極性を有する一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) および一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) と、強い極性を有するクロロジフルオロメタン ( $\text{CHClF}_2$ ) および二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) に大きく分けられる。

得られた吸着等温線の初期勾配、および飽和吸着量の大きさから、吸着が無極性気体<弱い極性気体<強い極性気体の順に強くなることが確認され、極性の吸着力への影響が定量的に示された。また、極性気体の等量吸着熱は、無極性気体に比べ大きく、変化の範囲も大きいことから、気体の極性が増すと吸着状態の多様性も増すことが示された。

そこで、これらの吸着状態を次章以下で赤外分光法を用いて明らかにすることにした。

### 第3章 数種の極性気体の吸着状態の赤外分光法による解析

本章では、吸着種の赤外吸収スペクトルを、ピークシフト、ピーク強度、半値幅に代表されるピークの形状について解析することにより、極性気体の吸着状態を明らかにすると共に、吸着場に関する情報を得た。

用いた極性気体の中で極性の最も弱い一酸化炭素の吸着により、H, Li-ZSM-5ゼオライトにsilicalite型サイトが、K, Rb, Cs-ZSM-5ゼオライトに2種類の異なるカチオンサイトの存在が確認された。この種の情報は、これまでに行われてきた無極性気体の吸着では得られていなかったものであり、吸着サイトがより詳細に区別されたことと共に、一酸化炭素の吸着状態を赤外分光法で解析する方法が、高いサイト識別能を持つことを示している。

一酸化窒素の吸着では、吸着量の増加にともない反応が起こり、吸着媒の細孔中に、種々の化学種が存在するようになるが、吸着量の少ない条件下では一酸化窒素の物理吸着種は、一酸化炭素の場合とは異なり1種類で、酸素をカチオンに向けた配向をとる傾向が強いことが示された。

クロロジフルオロメタンは、分子中の水素原子をカチオンから見て後方に向け、C-H軸とカチオンとが一直線上になるような吸着配向をとることが示された。

本研究で用いた極性気体の中で極性の最も強い二酸化硫黄の吸着でも、赤外吸収スペクトルの解析から吸着種は分子状吸着しており、双極子相互作用が強く作用する配向と、四重極子相互作用が強く作用する配向の2種類の配向をとることが示された。

以上のことから、一酸化窒素の吸着では反応が起こり、二酸化硫黄の吸着では2種類の吸着構造をとるが、それは吸着配向の違いにより生じたものであり、吸着サイトは区別されなかった。よって、吸着サイトの評価には一酸化炭素がプローブとして適当であることがわかった。

## 第4章 2成分混合気体の吸着

これまでにも、混合系の吸着量の測定が行われており、マクロな吸着特性に関する情報は増えつつある。しかし、混合気体の吸着に分光学的手法を適用し分子レベルでの情報を得た研究はほとんどない。そこで、本章では、無極性気体の吸着に際して赤外吸収スペクトル上に出現する誘起吸収帯と、一酸化炭素にみられる高感度の吸着サイト選択性の2つの特性を合わせて用いる方法により、ZSM-5系ゼオライト細孔内の吸着場における静電相互作用のより詳しい分析を行った。

まず、イオン半径の小さいカチオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) を有する ZSM-5 ゼオライトに、メタンを吸着させた後一酸化炭素を吸着させると、メタンはカチオンの形成する電場の影響を受けにくくなるが、大きなカチオン ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) を有する ZSM-5 ゼオライトでは、そのようなことが起こらないことを見いだした。そして、これは、メタンと一酸化炭素が吸着サイトへの吸着と脱離を繰り返す平衡状態になっている中で、メタンへ摂動を与える電場強度への共存一酸化炭素の影響が、ゼオライト中のカチオンによって異なることを意味し、Fig. 1 に示したモデルで説明される。すなわち、カチオン半径の小さい Li-ZSM-5 や Na-ZSM-5 では、カチオンが細孔壁の酸素5員環の中央の空隙に入り込んで存在しているためカチオンとの相互作用の強い極性分子である一酸化炭素が系内に加えられると、メタンはカチオンの電場の影響を受けにくくなるのに対し、 $\text{K}^+$  などの径の大きいカチオンは、ZSM-5 の細孔内に突き出た位置に存在するため一酸化炭素とカチオンとの相互作用が生じる状況下でも、依然としてメタン-カチオン相互作用は影響を受けないというモデルである。

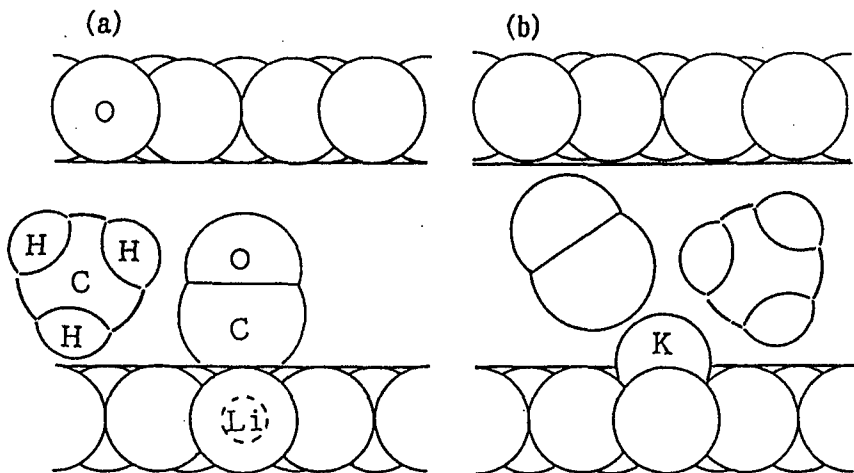


Fig. 1 Model for co-adsorption of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  on the cationic adsorption site ;  
a :  $\text{Li}^+$  site, b :  $\text{K}^+$  site ; open circles represent oxygen atoms constituting the ZSM-5 zeolite.

つぎに、一酸化炭素を先に吸着させ、メタン、一酸化窒素、または二酸化炭素をそれぞれ後から導入して赤外吸収スペクトルを測定した結果、双極子モーメントや四重極子モーメントに代表され

る気体の特性の違いにより、より相互作用しやすい吸着サイトが異なることを見いだした。そして、前章で、一酸化炭素の吸着により存在の確認された2種類のカチオンサイトが、電場の影響の大きさが違う、あるいは、電場勾配の大きさが違うサイトであることを示した。そして、それらが、ZSM-5ゼオライトのもつストレートとジグザグの2種類のチャンネル中のサイトであることを提案した。

また、窒素/メタン系や酸素/窒素系のような無極性気体同士の系においても、カチオンが形成する電場が吸着に大きな影響を与えていることがわかった。

以上のことから、無極性気体と、四重極子モーメントや双極子モーメントをもつ極性気体の種々の組み合わせの混合気体を吸着させ、その吸着状態を赤外分光法で解析することにより、カチオンの位置や、カチオンの形成する電場の強さの違いがより明確に区別され、ゼオライト細孔内の吸着場における静電相互作用をよりの確に評価できることが示された。

## 第5章 総 括

一般に、ZSM-5系ゼオライトに限らず、種々のゼオライトが、吸着媒として混合気体中の成分を分離するために広く用いられている。これらのゼオライト吸着媒では、細孔内に存在するカチオンの形成する電場と吸着分子との相互作用が吸着特性を決める重要な因子となっているはずである。本研究の結果は、極性気体と無極性気体とを組み合わせプロブとして用い、その赤外吸収スペクトルを解析する方法でゼオライト中のカチオンサイトを中心とした吸着場の特性をよりの確に評価できることを示している。本研究は、単一成分および二成分気体を対象としているが、多成分系の混合気体の分離に用いられる各種ゼオライト吸着媒へも適用可能であり、カチオンサイトの性質、吸着場の特性の評価を通じて、分離選択性の予測のための有用な知見を与えるものと考えられる。本研究の結果が、種々の気体を効率よく分離することのできる吸着媒を選定および設計する指針となれば幸いである。

## 審査結果の要旨

環境保全，省エネルギーへの要求の高まりにつれて，温和な条件で操作可能であり，かつ高度な分離が期待できる吸着技術への関心がますます高まっている。しかしながら，その際に最も重要な吸着媒の選定は従来多分に経験的になされており，この分野の学理の確立が急務となっている。本論文は，吸着技術の基礎研究においてあまり取り上げられることがなかった極性気体の吸着挙動を，ZSM-5系ゼオライト吸着媒を例に，赤外分光法を用いて詳細に研究し，その吸着媒評価用プローブ分子としての特性を考察した結果をまとめたもので，全編5章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では，吸着質として弱い極性を有する一酸化炭素と一酸化窒素，強い極性を有するクロロジフルオロメタンと二酸化硫黄を選び，これらと6種類のイオン交換ZSM-5ゼオライトおよびシリカライト吸着媒の組み合わせで，吸着等温線群を精密に測定し，極性気体のマクロな吸着挙動を定量的に明らかにしている。さらに，これらから得られる等量初期吸着熱が，簡単な孤立カチオンモデルによる評価結果とよく相関するという価値ある知見を得ている。

第3章では，第2章で取り上げた気体の吸着挙動を赤外分光法により詳細に解析し，吸着配向や吸着サイトの種類に関し多くの知見を得ている。中でも，一酸化炭素の吸着状態からZSM-5ゼオライト上の吸着サイトが詳しく識別できるという事実は，本研究により初めて明らかにされたものであり重要な知見である。

第4章では，上記の結果を踏まえ，一酸化炭素を含む系を中心に数種の2成分混合気体の吸着を赤外分光法で解析し，極性気体と無極性気体，あるいは極性の異なる気体同士を組み合わせることで吸着相互作用の内容を区別して評価出来ることを示している。これは吸着媒の評価手法開発上で優れた着想である。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は，系統的に選定した吸着質-吸着媒系において，極性気体の吸着挙動を分子レベルで明らかにし，吸着媒評価用プローブ分子の選定指針を示したもので，吸着工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。