



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Diffusion Mechanism of Aromatic Hydrocarbons within Zeolites in Liquid Phase and Sub-and Super-critical Fluids [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Su, Xinluona
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14916号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85598
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SU_XINLUONA_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 Su Xinluona

審査担当者	主査	教授	向井 紳
	副査	教授	福岡 淳
	副査	特任教授	増田 隆夫
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	准教授	中坂 佑太
	副査	准教授	荻野 勲

学位論文題名

Diffusion Mechanism of Aromatic Hydrocarbons within Zeolites in Liquid Phase and Sub-and Super-critical Fluids
(液相・亜臨界・超臨界流体中のゼオライトの芳香族炭化水素の拡散機構)

ゼオライトは結晶性アルミノシリケートに代表される多孔性固体であり、その結晶内には低級炭化水素の分子サイズ相当の直径のマイクロ細孔を有する。このマイクロ細孔の存在によって、ゼオライトは分子篩能に起因する特異な形状選択性を有するため、石油化学、ファインケミカルやバイオマス転換反応等のプロセスに利用される。このゼオライトを工業反応に適用する場合、観測される見かけの反応速度と選択性はゼオライト結晶内の反応物や生成物の拡散速度に強く関係する。特に、液相系の反応に用いる場合には、拡散係数は拡散物質の物理化学的特性、ゼオライトの細孔径そして溶媒の影響を強く受ける事が予想される。しかし、液相系の拡散係数について殆ど研究がされていない。そこで本研究では、亜臨界と超臨界流体中におけるゼオライト細孔内の芳香族炭化水素の拡散係数の測定と、拡散機構を明らかにすることを目的とした。

本論文は六章から為っている。第一章は序論であり、ゼオライトの特性、報告されている気相系を対象とした細孔内の拡散現象、超臨界流体の特性および本研究の目的と構成について述べている。

第二章では、蒸気圧が低く気相系での実測が高難度であったフェノール類（フェノール、p-プロピルフェノール、m-クレゾール）を用いて、液相系でゼオライト結晶内の拡散現象を明らかにしている。まず、MFI型ゼオライト（Silicalite-1, H-MFI）を対象に、フェノール類およびトルエンの吸着とゼオライト結晶内での拡散係数を定容法により液相で実測した。MFI型ゼオライトの細孔径はベンゼン環サイズと同等であるために拡散分子の最小分子径とゼオライト細孔径との関係がフェノール類の吸着量、拡散係数に影響することを示した。酸点を有する H-MFI に対してはゼオライト酸点とフェノール分子中の水酸基との水素結合により、silicalite-1 を吸着材に用いた場合に比べてフェノールの吸着量は大きく、拡散係数は低下することを明らかにしている。

第三章では、液相において H-Y 型ゼオライト結晶内におけるフェノールおよびトルエンの拡散係数を異なる溶媒（メシチレン、シクロヘキサン、2-プロパノール）中で実測して、細孔内に溶媒が共存する場合の拡散現象を纏めている。ゼオライトの酸点とフェノールの分子内水酸基との水素結合によってフェノールは吸着し、トルエンに比べて酸点上に滞留しやすいため、メシチレン溶媒中でのフェノールの拡散係数はトルエンに比べて低下することを示した。さらに、異なる溶媒を用いてフェノールの吸着量と拡散係数を実測することで、溶媒と H-Y ゼオライトの細孔表面との吸着特性がフェノールの吸着量、拡散係数に影響することを明らかにした。特に H-Y に吸着しやすい溶媒を用いるとフェノールの吸着量が低下し、拡散係数が大きくなることを見いだしている。

第四章では、これまでに報告例がない亜臨界・超臨界流体中でのゼオライト結晶内における環状炭化水素の拡散係数の実測に成功している。シクロペンタン溶媒中における silicalite-1 結晶内のトルエン

ンの拡散係数は、シクロペンタンの臨界温度付近でトルエンの拡散係数が低下することを初めて見出した。臨界温度付近での溶液状態の分析、そして、ゼオライト粒子径とゼオライトの吸着サイト数の観点から、臨界温度付近では拡散分子と溶媒分子とのクラスター化によってゼオライトへの吸着が抑制され、ゼオライトの細孔入口近傍での拡散抵抗が大きくなることで拡散係数が低下する特異的現象であることを明らかにしている。

第五章では、第四章で開発した測定手法を用いて種々の環状炭化水素の拡散係数をシクロペンタンの臨界温度付近で実測した。Silicalite-1 に対しては官能基に依らず第四章と同様に溶媒の臨界温度で拡散係数が低下することを明らかにした。一方、K-ZSM-5、K-Y については、溶媒の臨界温度での拡散係数の低下が無視小である事を見いだしている。これは、拡散分子が溶媒分子とのクラスターから外れて、イオン交換されたカリウムまわりの吸着点に移行する事で、溶媒の臨界温度での拡散係数の低下が見られないものと考察している。

第六章は結論であり、第2章から第5章の成果を纏めている。

これを要するに、著者は新規な亜臨界・超臨界流体中でのゼオライト結晶内の拡散係数測定法を開発するとともにこの測定手法を用いることで、液相～亜臨界・超臨界流体中における芳香族化合物の拡散係数を実測し、拡散機構を明らかにした。これらの成果は、液相や亜臨界・超臨界流体が関わる固体触媒反応の設計法ならびにプロセス設計に大きく貢献するものである。

よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。