

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	骨格内Al原子分布を制御したCHA型アルミノシリケートゼオライトの合成と物理化学的特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	西鳥羽俊貴
Author(English)	Toshiki Nishitoba
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10985号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉田 尚弘,野村 淳子,鎌田 慶吾,本倉 健,横井 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10985号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野):	博士 (工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of
学生氏名:	西鳥羽 俊貴		指導教員 (主):	吉田 尚弘
Student's Name			Academic Supervisor(main)	
			指導教員 (副):	野村 淳子
			Academic Supervisor (sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

第 1 章「General Introduction (序論)」では、ゼオライトの触媒としての応用例を述べ、**CHA** 型ゼオライトの構造および既存の合成例を説明するとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第 2 章「Al Distribution and Catalytic Performance of **CHA**-type zeolite Synthesized with Various Organic Structure Directing Agents (種々の有機構造規定剤を用いて合成された **CHA** 型ゼオライトの Al 分布と触媒特性)」では、異なる有機構造規定剤(OSDA)を用いて **CHA** 型ゼオライトの合成を行い、水熱耐久性およびメタノールからオレフィンへの転換反応(MTO 反応)の触媒寿命の評価を行った。用いる OSDA の種類により生成する **CHA** 型ゼオライトの Si/Al 比、粒子状態が大きく異なることがわかった。水熱耐久性、MTO 反応の触媒寿命は Si/Al 比に大きく影響を受け、Si/Al 比が低い試料は水熱耐久性が低く、MTO 反応における寿命が短いことがわかった。Si/Al 比が低いことにより Al 量が多いことにより、骨格内の Al 種の脱離が起こりやすくなり、水熱耐久性が低下と推察している。また、骨格内の Al 量がおおいため MTO 反応に必要な活性点が多く存在しており、反応の進行が進みやすいため、失活が速かったと考えている。以上の結果より、種々の OSDA を用いた際、Si/Al 比および粒子状態の制御ができず、Al 原子分布の評価が困難であると考えられた。

第 3 章「Effect of starting materials on the Al distribution and Catalytic performance of **CHA**-type Aluminosilicate zeolite (出発原料が **CHA** 型アルミノシリケートゼオライトの Al 原子分布および触媒活性に及ぼす影響)」では、ゼオライト合成時のアルミナ源に **FAU** 型ゼオライト、水酸化アルミニウムを用いて、出発原料が生成する **CHA** 型ゼオライトの Al 原子分布に及ぼす影響について明らかにした。原料の **FAU** は $\text{Si/Al} = 2.8$ であり $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ ($\text{Q}^4(2\text{Al})$) 種が多く存在している。 ^{29}Si MAS NMR 測定の結果より、Al 源に **FAU** のみを用いて合成した場合は生成した **CHA**($\text{Si/Al} = 12$) は $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 種が多く存在していた。一方、Al 源に水酸化アルミニウムのみを用いた場合、生成した **CHA** ($\text{Si/Al} = 10.8$) は $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$ ($\text{Q}^4(1\text{Al})$) が多く存在していることがわかった。さらに、**FAU** および水酸化アルミニウムの両方を Al 源として用いて割合を変化させたところ、**FAU** 由来の Al 種が増加するにつれて、生成した **CHA** の $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 量が増加することがわかった。これらの結果から、**FAU** 由来の $\text{Q}^4(2\text{Al})$ が生成した **CHA** に組み込まれていると推定している。また、得られた試料に対して水熱耐久試験、MTO 反応を行ったところ、 $\text{Q}^4(2\text{Al})$ の多い試料は水熱耐久性が低く、MTO 反応におけるコーク堆積量が多いことがわかった。 $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 種のような近接した Al 種により部分的に骨格が歪んでおり、構造が不安定になっているため水熱耐久性が低下したと考えている。

第 4 章「Effects of Starting Materials on Al Distribution and Catalytic Performance of **CHA**-type zeolite without Organic Structure Directing Agents (OSDA-Free 条件下において出発原料が生成する **CHA** 型ゼオライトの Al 原子分布および触媒活性に及ぼす影響)」では、OSDA を用いない条件

において原料の **FAU** 型ゼオライトが生成する **CHA** 型ゼオライトの Al 原子分布に及ぼす影響について明らかにした。原料の FAU は $\text{Si/Al} = 15$ であり $\text{Q}^4(1\text{Al})$ 種が多く存在している。出発原料に **FAU** のみを用いて合成した場合、生成する **CHA** ($\text{Si/Al} = 3.8$) は非晶質なシリカアルミナ源を用いた場合と比べて $\text{Q}^4(1\text{Al})$ が多く存在することがわかった。この結果は、原料の **FAU** 由来の $\text{Q}^4(1\text{Al})$, $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ($\text{Q}^4(0\text{Al})$) が生成した **CHA** に組み込まれていることを示している。得られた試料の水熱耐久性を評価したところ、高 Al 量の **CHA** ($\text{Si/Al} = 3.8 - 4.0$) においても $\text{Q}^4(1\text{Al})$ が多い試料は水熱耐久性が高いことがわかった。

第 5 章「General Conclusion (結論)」では、本研究の結論を述べている。本研究から、高 Al 量の領域における **CHA** 型ゼオライトの Al 原子分布制御を初めて達成した。また、**CHA** 型ゼオライトにおける Al 原子分布が水熱耐久性に影響を与えること、ゼオライトを出発原料とした際、原料のゼオライトの Al 原子分布が生成物の Al 原子分布に影響を与えることが初めて示された。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：化学環境学 専攻
Department of
学生氏名：西鳥羽 俊貴
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：吉田 尚弘
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：野村 淳子
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this research, I aimed to develop a **CHA**-type zeolite catalyst with high hydrothermal stability and catalytic performance in (methanol-to-olefins) MTO reaction. I studied the effect of organic structure directing agent (OSDA) and starting materials on the Al atoms distribution in **CHA**-type zeolite. The hydrothermal stability and MTO performance of the obtained **CHA**-type zeolite were investigated.

I focused on changing the starting materials (Si and Al source) with TMAdaOH as OSDA in the synthesis of **CHA**-type zeolite. When the synthesis was carried out by changing the proportion of **FAU**-type zeolite in the raw material, the Al amount, particle morphology, and texture properties were similar. However, the Al atom distribution in the zeolite was very different based on the ^{29}Si MAS NMR results. The proportion of $\text{Q}^4(2\text{Al})$ in **CHA** framework was increased with increasing **FAU** amount as raw material. The obtained **CHA**-type zeolite with high $\text{Q}^4(2\text{Al})$ had low hydrothermal stability, produced more ethylene and deposited heavy coke in MTO reaction. This results implied that the sample of including large amount of $\text{Q}^4(2\text{Al})$ in the framework was unstable and it was easy to generate of the aromatics, and promoted the produced of ethylene.

In this dissertation, I succeeded in controlling the Al atom distribution in the **CHA**-type zeolite. The Al atom distribution was estimated by ^{29}Si MAS NMR. The obtained **CHA**-type zeolite with more $\text{Q}^4(1\text{Al})$ showed high hydrothermal stability and high propylene selectivity in MTO reaction. Furthermore, for the first time, we clarified that Al atom distribution of zeolite used as starting material had influence on the Al atom distribution in the final zeolite product.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).