

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	様々な炭素源からの低級オレフィン合成用ゼオライト触媒に関する研究
Title(English)	Study on zeolite catalysts for producing lower olefins form various carbon sources
著者(和文)	國武祐輔
Author(English)	Yusuke Kunitake
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11469号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野村 淳子,横井 俊之,本倉 健,眞中 雄一,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11469号, Conferred date:2020/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	國武 祐輔		指導教員 (主)： 野村 淳子 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： 横井 俊之 Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「様々な炭素源からの低級オレフィン合成用ゼオライト触媒に関する研究」という題目で、基礎化学用品として重要である低級オレフィンを効率よく生成するためのゼオライト触媒開発について研究を行い、全5章で構成されている。

第1章「序章」ではゼオライトの構造、一般的な合成法、材料や触媒としての機能について説明し、本研究に関連する反応の工業的な位置づけについて述べた。

第2章「エチレンまたはメタノールを原料とした低級オレフィン製造のためのゼオライト触媒開発」ではエチレンを原料にプロピレン及びブテン類へ転換する反応に用いる触媒として小細孔ゼオライトのひとつである **AEI** 型ゼオライトに着目した。**AEI** 型ゼオライトは合成方法が限られており、直接合成による **Al** 含有量(酸量)の少ない触媒の調製が困難である。そのため炭化水素転換反応において、迅速な失活が起こることが原因として挙げられる。そこで本研究では **Al** よりも弱い酸強度を示すことが報告されている **B** または **Ga** を、**Al** の代わりに一部導入することで **Al** 含有量の低減を試みた。合成条件を検討することで **Al** 含有量が少ないサンプルの調製に成功し、得られたサンプルは少ない酸量を示した。また多角的なキャラクタリゼーションにより、ゼオライト骨格内に **B** または **Ga** が存在していることを確認した。得られたサンプルをエチレン転換反応に用いたところ、**B** を導入したサンプルでは **Al** のみを含むサンプルよりも失活が緩やかになった。またメタノールから低級オレフィンへ変換する反応 (**MTO**) においても同様に、触媒寿命が改善した。一方 **Ga** を含有したサンプルでは触媒寿命が短くなったが、これは骨格外 **Ga** の影響であると考えられる。本章の検討から **AEI** 型ゼオライトへ様々なヘテロ原子の導入の可能性を示し、触媒材料として様々な反応への応用性の拡大に繋がった。

第3章「プロピレンを原料としたブテン類生成のためのゼオライト触媒の模索」ではプロピレンからブテン類を合成するためのゼオライト触媒の開発を目的とし、ゼオライト構造のスクリーニングおよび小細孔ゼオライトの活性向上検討を行った。スクリーニングの結果、より炭素数の少ない炭化水素が多く生成した小細孔ゼオライトを用いて、酸量や酸性質が反応へ及ぼす影響について調査した。第2章と同様に **AEI** 型ゼオライトを用いて検討を行った。酸量を減らす方法として水蒸気処理を用い、アルミノシリケート (**SSZ-39**) の酸量を減少させた際の活性評価を行った。各種構造解析によって、酸量の減少が確認されたサンプルを反応に用いた場合、水蒸気処理前よりもブテン類収率が向上したことが明らかとなった。そのため水蒸気処理による脱 **Al** による酸点の減少はブテン類収率の向上に対して有効な手段であることが示唆された。続いてアルミノシリケートよりも酸強度が弱いとされるシリコアルミノホスフェートを用いて反応に対する酸強度の影響を調査した。比較的弱い酸強度を示す **AEI** 型シリコアルミノホスフェート (**SAPO-18**) は、プロピレン転換反応において、水蒸気処理した **SSZ-39** と同様に、高いブテン類収率を示した。また **SAPO-18** を用いて反応条件の変化させたところ、生成物の変化に傾向が得られたことから、ブテン類の生成メカニズムについて考察を行った。本章の検討から、プロピレンからブテン類を効率よく生成するためのゼオライト触媒の設計へのアプローチのヒントになる。

第4章「**Ni** 触媒を用いたメタンの酸化的転換にゼオライト担体が与える影響」ではメタンの酸化的転換反応においてゼオライトが **Ni** の担体として及ぼす影響について、ゼオライト骨格内の元素、組成および **Ni** の担持方法について検討を行った。まず **Al**, **B** または **Ga** を骨格に含有する **CHA** 型ゼオライトに対して、含浸法で担持した **Ni** 触媒の反応評価を行った。その中でも **Al** 含有サンプルでは比較的低温でメタンが転化されており、わずかに **C2** 炭化水素 (エタン・エチレン) が生成していた。そこで、**Al** 含有量の異なる **CHA** 型ゼオライトを用いて活性を比較したところ、**Al** 含有量の多いサンプルほどさらに低温でメタンが酸化されていた。これは **NiO** の還元温度に起因することが示唆され、担体として用いるゼオライトの組成が反応に寄与していることが明らかとなった。またイオン交換法を用いて **Ni** を担持し、**C2** 生成に寄与する **Ni** 種の調査を行った。その結果 **Ni** の担持量が同じでも、イオン交換サンプルの方が高い **C2** 収率を示したことから、イオン交換種が **C2** 炭化水素の生成に寄与していることを見出した。

第5章「総括」では本研究全体を総括し、各章で得られた結果がそれぞれのプロセスに与える影響について考察した。本研究から、様々な炭化水素源から各種低級オレフィンの製造に用いられるゼオライト触媒の開発において、触媒設計の指針を与えることを期待する。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：	國武 祐輔	
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)：	野村 淳子	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：	横井 俊之	
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is related to development of zeolite catalyst for production of lower olefins (ethene, propene and butenes). At the 1st chapter, zeolite structure, synthesis method, characteristic functions as a catalyst and materials and important roles of zeolite catalyst for industrial process are explained.

The development of **AEI**-type zeolite catalyst for ethene or methanol to propene and butenes is the main purpose of the 2nd chapter. Especially, two methods for decrease in the acid amount of **AEI**-type aluminosilicate are employed. As a result of B incorporation, obtained sample showed lower acid amount and longer catalyst lifetime on both of ethene conversion and methanol to olefins reaction in comparison with a parent sample that containing only Al. In conclusion, for decrease in acid amount, B incorporation is more effective way to improve the catalytic activity than using of phosphorous organic structure directing agent.

At the 3rd chapter, it is focused on the propene to butenes reaction over zeolite catalysts. Firstly, it is identified that small pore zeolites are one of the candidate for effective butenes production by screening of several zeolite structures. And then, by investigation of effects of acid amount and acid strength of **AEI**-type aluminosilicate and silicoaluminophosphate on the reaction, the sample with lower acid amount or weaker acid strength showed higher butenes yield. In conclusion, it was indicated that control of successive reaction into aromatic products inside the cage structure leads simple oligomerization and cracking of linear olefins.

In the 4th chapter, to investigate the effect of heteroatom species and compositions of zeolite support for Ni catalyst on the oxidative conversion of methane, Ni impregnated Al, B, Ga containing **CHA**-type zeolite was employed for the reaction. And also, by comparing the activities of two samples prepared by impregnation and ion-exchange, it is concluded that ion-exchange method is better way to produce C2 hydrocarbons from methane.

At the final chapter, it is considered about summary of this thesis and possibility to development of zeolite catalyst for industrial process, especially lower olefins production from various carbon sources.

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).