

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		國武 祐輔	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	野村 淳子		准教授		庄子 良晃	准教授
	審査員	横井 俊之		准教授	審査員		
		本倉 健		准教授			
		眞中 雄一		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

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、低級オレフィン合成のための高機能ゼオライト触媒の開発に関する研究が行なわれており、全 5 章で構成されている。

第 1 章「序論」ではゼオライトの構造、一般的な合成方法、材料が有する様々な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ている。

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ための触媒として、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ている。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こと、炭化水素転換反応において細孔閉塞による迅速な失活が起こることを欠点として挙げている。その解決策として、Al よりも弱い酸強度を示す B または Ga を、Al の代わりに一部導入することで Al 含有量の低減を提案し、実際に目的サンプルの合成検討を行なっている。合成条件の詳細な調査により、Al 含有量が少ないサンプルの調製に成功し、その酸量が少ないことを示している。さらに得られたサンプルについて多角的なキャラクタリゼーションを行うことで、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ている。また、実際に得られた触媒をエチレン転換およびメタノール転換へ用いており、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長い触媒寿命を示していた。本章の検討から様々なヘテロ元素を AEI 型ゼオライトへ導入できる可能性が示唆され、触媒材料として様々な反応への応用性の拡大へ繋がった。

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、プロピレンを原料として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のための検討を行っている。小・中・大細孔の様々なゼオライト構造を用いたスクリーニングによって、より炭素数の少ない生成物が観察された小細孔ゼオライトに着目し、ブテン類収率の向上のため、ゼオライトの酸量や酸強度がプロピレン転換反応の生成物に与える影響を調査している。第 2 章と同様に、AEI 型構造に着目しており、アルミノシリケート(SSZ-39)を用いた検討では、水蒸気処理により酸点を減らしたサンプルについて各種構造解析と触媒活性評価を行っている。プロピレン転換反応において水蒸気処理試料ではブテン類の収率向上が確認されたことから、水蒸気処理による脱 Al はブテン類収率向上のための有効な手段であることが提示されている。さらに酸強度の影響を調査するために、AEI 型のシリコアルミノホスフェート(SAPO-18)を用いてプロピレン転換反応の活性を評価している。その結果、酸強度の低い SAPO-18 がブテン類生成に有効な触媒であることを見出している。さらに反応条件を詳細に調査することで、ブテン類の生成メカニズムに言及しており、各種オレフィンの需要変動の中で、ブテン類を効率よく得るための触媒設計へのアプローチのヒントを与えている。

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、Ni 触媒の担体としてゼオライトを用いた際に、ゼオライト骨格内の元素、組成が反応に与える影響について調査している。また Ni の担持方法による影響について、含浸法およびイオン交換で調製したサンプルの活性評価を比較している。骨格内元素の異なる CHA 型ゼオライトへ Ni を担持した触媒についてメタン転換反応を行い、アルミノシリケートを用いた際に、比較的低温でメタンが転化されており、C2 炭化水素の生成も確認された。また Al 量の異なるサンプルについてもメタン転換に対する活性を調査し、ゼオライトの骨格内の組成が反応に与える影響について詳細に検討している。Al 含有量が高いと NiO が還元されやすいことが H₂-TPR から明らかになったが、単一 NiO/Ni 種の形成が困難であったことから、C2 炭化水素生成の活性種については同定には至らなかった。そこで、異なる担持方法(イオン交換)を検討している。イオン交換法においては、低担持量においても C2 炭化水素の収率が高いことを見出された。

第 5 章「総括」では研究全体を総括しており、それぞれの研究から得られた結果がゼオライト触媒を用いたプロセスにどのような影響を与えるかについて考察されている。これを要するに、本論文は低級オレフィンを効率良く生成するためのゼオライト触媒の開発方法について述べたものであり、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。