

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	耐シンタリング性と耐コーキング性に優れたシリカライト-1内包ニッケル触媒によるメタンドライ改質に関する研究
Title(English)	Study on Methane Dry Reforming by Silicalite-1 Encapsulated Nickel Catalyst with Excellent Sintering and Coking Resistance
著者(和文)	ZHANGYUSHENG
Author(English)	Yusheng Zhang
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12427号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多湖 輝興,関口 秀俊,下山 裕介,松本 秀行,横井 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12427号, Conferred date:2023/3/26, 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

(博士課程)

## 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	ZHANG YUSHENG		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	多湖 輝興	教授	審査員	横井 俊之	准教授
	審査員	関口 秀俊	教授			
		下山 裕介	教授			
		松本 秀行	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Study on Methane Dry Reforming by Silicalite-1 Encapsulated Nickel Catalyst with Excellent Sintering and Coking Resistance」と題し、英文で書かれ、以下の5章から構成されている。

第1章「Introduction」では、メタン ( $\text{CH}_4$ ) から水素 ( $\text{H}_2$ ) と一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) の混合ガスである合成ガスを製造する方法として、水蒸気改質、部分酸化改質、および二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 改質 (ドライ改質, Dry Reforming of Methane, DRM) 反応について概説している。本研究で対象とする DRM 反応を、平衡論と速度論の観点から議論し、DRM 反応に有効な触媒金属種として資源的に豊富であり高活性を示すニッケル (Ni) 系触媒を紹介すると共に、その問題点である触媒上への炭素析出と金属活性種の熱凝集による触媒劣化現象を概説している。そして、その解決法としてゼオライトによる Ni ナノ粒子の内包構造を提案し、この研究の目的と意義、および論文の構成を示している。

第2章「Preparation of Ni@S-1 catalyst from Ni-PS and investigation of the formation mechanism」では、Ni とシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の層状化合物であるニッケルフィロシリケート (Ni phyllosilicate, Ni-PS) を Ni 源とした、ゼオライト内包 Ni 微粒子触媒の新規触媒調製法を提案している。同触媒調製法は、Ni-PS 粉末を合成する段階と、同 Ni-PS 粉末をシリカライト (MFI ゼオライトである Silicalite-1, S-1) 合成母液に投入し、水熱合成処理を施す段階から構成され、S-1 の結晶間空隙に Ni-PS が固定化された、Ni-PS@S-1 が得られる。そして、同 Ni-PS@S-1 を  $850^\circ\text{C}$  で水素還元することにより、粒子サイズが  $3\sim 4$  nm 程度の Ni 微粒子がゼオライト粒子に内包された、Ni@S-1 触媒が得られることを示している。ここでは、Ni-PS 投入後のゼオライト合成母液組成、および水熱合成温度と水熱合成時間といった水熱合成条件を詳細に検討することで、DRM 反応において炭素析出の抑制と Ni 微粒子の熱凝集抑制を可能とする、Ni@S-1 触媒の調製に成功している。

第3章「Evaluation and Comparison of Ni-loaded catalyst for the DRM reaction」では、2章で提案した触媒調製法によるゼオライト内包 Ni 微粒子触媒 (Ni@S-1) に加えて、硝酸 Ni 水溶液を Ni 源とした含浸法触媒 (Ni/S-1)、および Ni-PS を還元した Ni/ $\text{SiO}_2$  触媒、といった調製法が異なる触媒を用いて DRM 反応を実施し、調製法が Ni 微粒子の固定化状態、および触媒活性に及ぼす影響を検討している。Ni/S-1 触媒と Ni/ $\text{SiO}_2$  触媒では、 $600^\circ\text{C}$  の低温度域における顕著な炭素析出と  $850^\circ\text{C}$  の高温度域における Ni 微粒子の熱凝集が観察された。一方、Ni 微粒子をゼオライトへ内包させた Ni@S-1 触媒は、極めて優れた炭素析出抑制能と熱凝集抑制能を示すことを実証している。

第4章「Preparation of Ni@S-1 catalyst from Ni-PS with high Ni loading」では、触媒重量当たりの反応活性を向上させるために、Ni 担持量が Ni 微粒子の固定化状態、および触媒活性と安定性に及ぼす影響を検討している。Ni 源である Ni-PS の Ni 担持量とゼオライト合成母液に添加する Ni-PS 量を制御することで、Ni@S-1 触媒の Ni 担持量を  $1\sim 3\text{wt}\%$  の範囲で変化させた Ni@S-1 触媒の調製に成功している。Ni 担持量が  $3.0\text{wt}\%$  では、Ni 微粒子はゼオライト粒子の内部と外表面に固定化され、外表面に固定化された Ni 微粒子の熱凝集が進行し、一方、Ni 担持量が  $2.0\text{wt}\%$  以下では、Ni 微粒子がゼオライト粒子内に内包されており、DRM 反応において優れた炭素析出抑制能と熱凝集抑制能を示すことが明らかにしている。

第5章「Conclusions and perspective」では、本研究により得られた成果を総括すると共に、今後の課題や展望について言及している。

これを要するに、本論文では、DRM 反応に対して炭素析出抑制能と熱凝集抑制能を示すゼオライト内包 Ni 微粒子触媒の調製法、ならびに DRM 反応における触媒劣化抑制に関する基礎的知見を得たものであり、工学上ならびに工業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価値があるものと認められる。

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。