

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	結晶化機構に基づくCON型ゼオライトの新規合成手法の開発に関する研究
Title(English)	Study on the development of novel crystallization method of CON-type zeolite based on crystallization mechanism
著者(和文)	澤田真人
Author(English)	Masato Sawada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第317号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:横井 俊之,山中 一郎,多湖 輝興,松本 秀行,黒木 秀記
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第317号, Conferred date:2025/3/26, 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 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	澤田 真人		審査員主査： Chief Examiner	横井 俊之

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文の研究対象であるゼオライトについて、その基本的な性質や作用を記述するとともに、社会で実際に用いられている事例に関しても記述した。そのほか、ゼオライトの合成法やポスト処理がゼオライトに与える作用について記述した。また、主に取り扱う CON 型ゼオライトの特性およびこれまで行われてきた研究について記述した。そして、本研究の目的にある MTO 反応の活性向上に関して、MTO 反応のメカニズムや MTO 反応の活性を向上させる方策およびその現象に関しても記述した。

第 2 章

A1 量の異なる CON 型ゼオライト CIT-1 を合成し、MTO 反応に最適な Si/Al 比を検討したところ、Si/Al 比 400 が最も触媒寿命が長寿命であることを明らかにした。また、機能面の向上を狙って CTAB 共存下での CIT-1 ゼオライトの開発を検討した。得られた試料は CTAB 非共存試料と同様に Si/Al 比 200-600 の領域で合成が可能であることが分かった。詳細な物性評価により、骨格内 Si, Al, B の局所な環境に大きな違いはなく、結晶性や酸強度も同程度ではあるものの、CTAB を共存させることで結晶の微粒子化および外表面酸密度の低下をもたらすことを明らかにした。CTAB を共存させることで発現する効果としては外表面酸密度の低下は初めて見出された。CTAB 共存下で合成された試料は MTO 反応において 1.5 倍から 2 倍の触媒寿命の長寿命化が確認され、最適な Si/Al 比は非共存試料と同様に Si/Al 比 400 であった。微粒子化によって拡散性が向上し、外表面酸密度の低下により細孔口付近でのコーク析出を抑制し細孔閉塞を緩和したため出ると考えられる。合成ゲル中に CTAB を添加することで、合成ゲル中で共存する CTAB が結晶成長阻害剤として機能した結果、結晶成長面へのアルミノシリケートオリゴマーの供給が遅れ、より多くの核が発生したことを反映する結果であると考えられる。同様に、結晶成長面は相互作用した CTAB により疎水的となり、比較的大きいアルミノシリケートやボロシリケートなどが供給されにくくなり、結晶成長面の Al や B の取り込みがなった結果、表面付近の Al 量を減少させていると推測される。

第 3 章

高い Al 含有 CON 型ゼオライト合成手法のために、ゼオライト転換法を用いて出発ゼオライト種および温度や時間条件を検討した。目的生成物と共通の CBU を有する出発ゼオライトが結晶化に大きく寄与することが示され、Beta ゼオライトを用いることで Si/Al 比 40 の CON 型ゼオライトの直接合成に成功した。得られた試料はポスト処理法で得られた CON 型ゼオライトと比較して小さな粒子径および MTO 反応における芳香族抑制に寄与する Al 位置などを有していることを明らかにした。MTO 反応よりも高い酸強度が必要とされているヘキサンのクラッキング反応評価を行ったところ、CON-Beta-40 はヘキサンの転化率およびプロピレン選択性で ZSM-5 と Beta の中間的な性質を有しており、Al 含有量の高い CON 型ゼオライトが、比較的高い酸強度を必要とする反応への適用が可能であることが明らかとなった。更なる高い Al 含有 CON 型ゼオライト合成のために、出発ゼオライトを複数種用いて多くの共通な CBU による結晶化を期待し、効果を検証した。Beta ゼオライトと MFI 型ゼオライトを用いることにより、Si/Al 比 20 の CON 型ゼオライトを単相にて合成可能であることを見出した。

第 4 章

高い/低い Al 含有 Beta ゼオライトや低い Al 含有 CON 型ゼオライトおよび 3 章で得られた高い Al 含有 CON 型ゼオライトの 4 種類の種結晶を用いた CON 型ゼオライト合成を検討し、骨格構造および Si/Al 比の異なる種結晶が結晶化に与える影響を検証した。高い Al 含有 CON 型ゼオライトを用いた場合のみ、結晶化度が 10%程度高くなることが分かり、その他は概ね同様の結晶化であり、いずれの種結晶を用いても十分に結晶化が起ることを明らかにした。結晶化過程の理解のために XRD 測定および SEM 観察によって経時変化を追跡したところ、結晶化は CON 型ゼオライトを用いた方が速く開始されることが分かった。結晶化速度に関しては、Si/Al 比 20 の CON 型種結晶が最も大きく、次

点で Si/Al 比 270 の CON 型種結晶、最後に Beta 種結晶でその Si/Al 比によって大きな違いは見られなかった。Si/Al 比 20 の CON 型種結晶は高いアルカリ溶液耐性を有していたために、種結晶としての役割をより発揮することができたためであると考えられる。結晶化初期から中期では粒子径は最終的に得られる粒子よりも大きいものも一定数確認され、全体的に表面の凹凸は角ばった形状となっていた。その後、界面を媒介として結晶成長した粒径の大きい結晶は、合成時間が伸びていくにつれて粒子径の大きい結晶がほぐれていくことで、徐々に粒子径の大きい結晶が減少していくと思われる。

第 5 章

最も良い結晶化挙動を示した種結晶（高い Al 含有 CON 型種結晶）から得られた CON 型ゼオライトと従来法で得られた CON 型ゼオライトを比較し、高い Al 含有 CON 型種結晶が目的生成物の物性に与える影響について検証した。高い Al 含有 CON 型種結晶を用いることで、過度な結晶成長/凝集が抑制された粒子径分布の揃った結晶が得られることが明らかになった。MTO 反応評価では CIT-1_Si/Al=20 CON seed は従来法で得られた試料よりも 1.4 倍の長寿命化を達成した。また、欠陥サイトのわずかな低減が確認され、水蒸気耐性評価でも高い水蒸気耐性を示し、水蒸気処理後も高い MTO 反応活性を示した。高いアルカリ溶液耐性によってゲル内に残存した多くの核は、結晶成長を均一に進行させることに寄与し、粒子径分布の揃った粒子の形成が可能となったと推測される。また、低い Al 含有ゼオライトではゼオライト転換が起こらず結晶化が進行しなかったという知見から、Al を含んでいるオリゴマーは速やかな結晶化に寄与し、凝集および過度な結晶成長の抑制に役立つと推測される。

全体として、CON 型ゼオライト CIT-1 の合成において出発ゼオライトや種結晶、および界面活性剤が結晶化および触媒活性に与える影響を明らかにした。また、CIT-1 の結晶化過程にも注目し、原料の取り込み方や、重要なユニットの推定および結晶成長の挙動を追跡し、原料の違いによる結晶化挙動に与える影響を明らかにした。

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

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 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	澤田 真人		審査員主査： Chief Examiner	横井 俊之

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This study explores the synthesis method for high-Al containing zeolite and control the morphologies of boroaluminosilicate catalysts, focusing on improving their synthesis and catalytic performance.

In chapter 2, CON-type zeolites (CON-C) were directly synthesized from a synthetic gel containing surfactant. CON-C were confirmed to exhibit smaller particles and larger external surface area compared to those of the CON zeolites crystallized from surfactant-free-gels (CON). In the methanol-to-olefin (MTO) reaction, CON-C showed a longer catalyst lifetime compared to the corresponding CON, with maintaining a characteristic high propylene selectivity. A systematic investigation of the MTO reaction and the spectroscopic analyses unveiled a dual role of surfactant during the crystallization process, that control over the particle size and Al location.

In chapter 3, we have developed a novel direct synthesis method of the CON-type zeolite having desired Al content by applying the interzeolite conversion, wherein precursor zeolites that possess common composite building units (CBUs) with the target zeolite are employed as the Al and Si source. Initially, a single zeolite was utilized as a precursor, resulting in the successful synthesis of a high Al CON-type zeolite (Si/Al=40). Finally, we developed a novel synthesis method of the CON-type zeolite; blending of two types of zeolites, MFI and Beta, as starting material in the IZC method led to the direct crystallization of the CON-type aluminosilicate with high Al content (Si/Al = 20).

In chapter 4&5, the crystallization of CON-type zeolite with different Si/Al ratio and topology seed crystal has been investigated. By using high-Al containing CON-type zeolite seed, rate of crystallization was the highest of those seed crystals. It was predicted that high-Al containing zeolite showed high alkaline stability, many nuclei reduced the period of nucleation and crystal growth. Interestingly, CON-type zeolite with high-Al containing CON-type zeolite seed (CON_high-Al CON seed) showed the formation of uniformly distributed crystals. The high stability of high-Al containing CON-type zeolite seed in alkaline medium produced many nuclei, resulting in relatively uniform crystallization. Catalytic properties in the MTO reaction was carried out. CON_high-Al CON seed maintained a methanol conversion rate of over 80% for 14 h, whereas the analogous value of CON-type zeolite obtained conventional method was 10 h. This longer catalytic life of CON_high-Al CON seed would be due to the improved diffusivity of CON-type zeolite obtained conventional method. In conclusion, it was clear that surfactant and seed crystal playing a crucial role to control the morphologies in the synthesis of CON-type zeolites, it exhibited a longer MTO catalytic lifetime.

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、東京科学大学リサーチポジトリ(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。

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