

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	調製手法の改良による金属含有ゼオライト触媒の高性能化
Title(English)	Improvement of catalytic performance of metal-containing zeolites by modification of synthesis method
著者(和文)	TECHASARINTRPiyapatch
Author(English)	Piyapatch Techasarintr
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12878号, 授与年月日:2024年9月20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,青木 才子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12878号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	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	Piyapatch TECHASARINTR	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	横井 俊之	教授	青木 才子	准教授
	審査員	山中 一郎	教授		
		多湖 輝興	教授		
		松本 秀行	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Improvement of catalytic performance of metal-containing zeolites by modification of synthesis method (調製手法の改良による金属含有ゼオライト触媒の高性能化)」という題目で、金属含有ゼオライトの調製手法がゼオライトの物性、触媒活性に与える影響に関する研究が行なわれており、全 6 章で構成されている。

第 1 章「General Introduction (序論)」では、ゼオライト物質について概説した後、本研究で対象としている金属含有ゼオライトの特性などを紹介し、特に Ti ならびに Sn 含有ゼオライトの合成手法および触媒応用について説明し、本論文研究の目的と位置付けを述べている。

第 2 章「Effective incorporation of Ti atom into TS-1 zeolite assisted with oxalic acid additive (シュウ酸添加による TS-1 ゼオライトへの効率的な Ti 原子の導入)」では、MFI 型 Ti 含有ゼオライトである TS-1 の結晶化機構に着目し、TS-1 の合成ゲルにシュウ酸を添加することによる TS-1 の結晶化プロセスならびに Ti 原子の骨格への導入に及ぼす影響を検討している。添加するシュウ酸の量を最適化することで結晶化速度の向上、アナターゼ種の生成の抑制、Ti 原子のゼオライト骨格への導入効率の向上を見出している。これまでも TS-1 ゼオライトの合成には Ti 種の構造制御を目的に、様々な添加剤が開発されてきたが、今回新たにシュウ酸を添加剤として用いる、新規な高性能 TS-1 の調製手法の開発に成功している。

第 3 章「Enhanced Epoxidation of 1-Hexene: Effect of Synthesis Gels and Defect Healing in TS-1 Catalysts (合成ゲルの最適化ならびに欠陥修復による TS-1 触媒のエポキシ化反応活性の向上)」では、TS-1 の欠陥種 (≡Si-OH、≡Ti-OH) の低減がエポキシ化活性の向上に寄与すると考え、TS-1 の合成ゲルの最適化とポスト処理による欠陥修復を検討している。ポスト処理による欠陥修復としては、MFI 型 Al 含有ゼオライトである ZSM-5 の欠陥修復で報告例のあるフッ化アンモニウムと tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) 存在下、水熱処理する手法を用いている。今回、MFI 型ゼオライトの有機構造規定剤である tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) の導入量を変化させて調製した TS-1 に対してこのポスト処理による欠陥修復を検討した結果、Si に対しモル比で 0.5 以上の TPAOH を導入して合成した TS-1 の場合に限り、欠陥修復が実現でき、触媒性能も向上することを見出している。

第 4 章「Solvent Effects on Propylene to Propylene Glycol Conversion over Titanosilicate Catalysts (Ti 含有ゼオライト触媒を用いたプロピレンからのプロピレングリコール合成反応による溶媒効果)」では、プロピレンからのプロピレングリコール合成反応をバッチ型反応器で実施する場合、反応系は基質であるプロピレン (気相)、溶媒 (液相)、触媒であるゼオライト (固相) の 3 相から構成されることに着目し、溶媒効果を検討している。Ti 含有 MWW 触媒を用い、種々溶媒を検討し、最終的にはメタノール 25-水 75 (重量比) の混合溶媒を用いることでプロピレングリコール収率が最大になることを見出している。この成果は気相-液相-固相系からなる触媒プロセスの開発において、有用な知見に繋がる。

第 5 章「Direct synthesis of Tin-containing MWW-type zeolites and their physicochemical properties (Sn 含有 MWW 型ゼオライト触媒の直接合成手法の開発と物理化学特性評価)」では、これまでに報告例の少ない Sn 含有 MWW 型ゼオライトに着目し、その直接合法手法の開発について検討している。合成ゲル中の Na 量を最適化することで、Sn 含有量を増加させることができることを見出し、これまでにない Sn 導入量 (Si/Sn 原子比= 100) を実現している。このように調製した Sn 含有 MWW 型ゼオライトは高い Baeyer-Villiger 酸化活性を示すことを確認している。これまで Sn 含有 MWW 型ゼオライトの調製はポスト合成法が主流であったが、今回、直接合法の開発に成功したことにより、Sn 含有 MWW 型ゼオライトの研究が進展し、新しい用途展開が期待できる。

第 6 章「Summary (総括)」では研究全体を総括しており、各々の章から得られた結果が、金属含有ゼオライト触媒の金属種の構造特性が触媒活性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、本論文は高活性な金属含有ゼオライト触媒の開発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。