T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

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）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（Engineering）
学生氏名： Student's Name	ZHANG YUSHENG		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	多湖輝興	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

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（CH_4）から水素（H_2）と一酸化炭素（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（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（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℃で水素還元することにより，粒子サイズが 3～4 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/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/SiO_2 触媒では，600℃の低温度域における顕著な炭素析出と 850℃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 1～3wt%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 3.0wt%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 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明らかにしている．

第 5 章「Conclusions and perspectives」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．

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： Department of, Graduate major in	応用化学 系 応用化学 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 (Engineering) Doctor of
学生氏名： Student's Name	ZHANG YUSHENG	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	多湖輝興
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Dry (CO_2) reforming of methane (DRM) process, which converts and consumes CO_2 and CH_4 into syngas, is attracting growing attention. Ni-based catalysts are the most advantageous option for the DRM reaction due to their high activity, abundance, and cost-effectiveness. However, the Ni catalysts produced using conventional methods have yet to meet the demands of industry, as they are prone to rapid deactivation under the harsh reaction conditions, caused by severe Ni sintering, support collapse, and coke deposition. Encapsulation of ultrafine Ni nanoparticles (NPs) in Silicalite-1 zeolite (Ni@S-1) could overcome the drawbacks. Accordingly, a novel method was developed for preparing Ni@S-1 catalyst using Ni phyllosilicate (Ni-PS) powder as the nickel source to achieve the highly efficient and stable DRM process.

Chapter 2 investigated the optimal synthesis conditions and formation mechanism of 1 wt% Ni@S-1 catalyst from 3 wt% Ni-PS by examining various parameters, including water-to-silica ratio (34, 50, and 100), hydrothermal synthesis (HTS) time (1, 2, 3, 5, and 7 days), and HTS temperature (100, 150, and 180 °C). The results showed that controlling the crystallization speed and time could immobilize most Ni-PS species within primary zeolite crystals after nucleation and crystal growth of zeolite. The best Ni@S-1 catalyst was obtained through HTS at 100 °C for three days with a water-to-silica ratio of 50 in the zeolite mother liquor. The resulting 1 wt% Ni@S-1 catalyst possessed highly dispersed ultrafine Ni NPs with an average size of 2.9 nm, and most Ni NPs were encapsulated within the Silicalite-1 zeolite.

Chapter 3 evaluated and compared the catalytic performances of the optimal 1 wt% Ni@S-1 catalyst with reference catalysts for the DRM reaction. The Ni@S-1 catalyst reached thermodynamic equilibrium activities and showed high suppression of coke formation with negligible coke deposition of 0.5 wt.%, which was much lower than the 40.9 wt% of the 1 wt% Ni/S-1 prepared by impregnation method, after the DRM reaction at 600 °C for 5 h. Moreover, the encapsulation structure and high thermal stability of the Silicalite-1 support enabled Ni@S-1 to restrict the migration and aggregation of Ni NPs, thus keeping the ultrafine Ni NPs (ca. 5.5 nm) and maintaining relatively high and stable catalytic performances at 850 °C for 24 h. In contrast, the reference 1 wt% Ni-PS catalyst showed poor thermal stability. It suffered from fast deactivation and severe Ni sintering from 4.3 nm to 14.5 nm after the DRM reaction at 850 °C for 5 h.

Chapter 4 aimed to prepare Ni@S-1 catalyst with high Ni loading (2-3 wt%) to improve its mass-specific catalytic activity, enhancing catalytic efficiency and reducing cost. The results showed that the Ni loading in Ni@S-1 could be increased up to 2.0 wt% without degradation in its catalytic performance in the DRM reaction. More specifically, the obtained 2 wt% Ni@S-1 had ultrafine Ni NPs in size (3.3 nm) and accumulated very low coke content of 1.1 wt% after reaction at 600 °C for 5 h. Additionally, the Ni NPs slightly increased from 3.3 nm to 4.0 nm after reaction at 850 °C for 5 h.

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).