

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ゼオライトの低環境負荷型合成手法の開発と応用に関する研究
Title(English)	Study on development of environmentally-benign method for zeolite synthesis
著者(和文)	陸遥
Author(English)	Yao Lu
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12741号, 授与年月日:2024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,谷口 泉,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12741号, Conferred date:2024/3/26, 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 系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of (工学)
学生氏名： Student's Name	陸 遥	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)

本論文は「ゼオライトの低環境負荷型合成手法の開発と応用に関する研究」という題目で、ゼオライトの合成プロセスにおける環境負荷の低減を目的とし、低環境負荷化につながるゼオライト合成手法の新規開発および改良を行った。論文は全 6 章で構成されている。

第 1 章「序論」では、TUN 型ゼオライトと CHA 型ゼオライトの特性などを紹介し、それらの合成手法およびそれらのプロセスにおけるそれぞれの環境負荷に関する背景について説明し、本論文研究の目的と位置付けを述べている。

第 2 章「MWW 型ゼオライトを原料とした TUN 型ゼオライト短時間合成法の開発」では従来合成で中間体として現れる MWW 型ゼオライトに着目し、ゼオライト転換法を用い、直接合成した MWW 型ゼオライトを原料とする TUN 型ゼオライト短時間合成手法の新規開発を行った。合成時間の短縮化を図り、ゲル組成をはじめ、水熱合成温度、MWW 型ゼオライトの Si/Al 比などの合成条件が TUN 型ゼオライトの生成に及ぼす影響を精査し、合成条件の最適化を行った。特にゼオライト転換法において OSDA と種結晶の共添加が欠かせないことを明らかにした。最適な合成条件において、合成時間は従来法の 14 日から最短で 2 日 (180 °C) と 5 日 (170 °C) まで短縮され、使用する OSDA の量も 0.15 から 0.1 まで低減できた。この短時間合成法を利用することで、TUN 型ゼオライトの合成段階における環境負荷を低減させることが可能となることを論じている。

第 3 章「MFI 型ゼオライトを原料とした TUN 型ゼオライト短時間合成法の開発」では TUN 型と共通する CBU を持つ MFI 型ゼオライトを出発原料とし、TUN 型の短時間合成法の開発を行った。TUN 型ゼオライトの合成時間は 4 日 (180 °C) と 5.5 日 (170 °C) まで大幅に短縮できることが分かった。また、MWW を使用した場合と比べ、中間相から TUN までの結晶時間が約 1/3 に短縮させ、結晶の粒子径も 10 倍ほど縮小させた。XRD、ICP、NMR 等の構造解析により、CBU が共通する MFI 型ゼオライトから分解されたナノパーツが、TUN の核発生段階に役に立ち、より多くの結晶核をより迅速に構築させ、結晶化速度を速まると考察されている。また、TUN 型ゼオライトの酸触媒特性を調べ結果、短時間合成された H-TUN-mww と H-TUN-mfi は従来法の H-TNU-9 と同様な物理化学的特性を示したことを明らかにした。3 サンプルの *n*-ヘキサンとの接触分解反応における初期活性が同程度だが、H-TUN-mfi は微粒子化による拡散性の向上により、H-TNU-9 より触媒寿命を向上させたことが明らかにした。これらの成果は、ゼオライトの核発生と成長、並びに触媒寿命の向上に、有用な知見を貢献した。

第 4 章「もみ殻シリカを用いた CHA 型ゼオライトの低環境負荷合成手法の開発および Cs⁺ と Sr²⁺ の吸着除去への応用」では、アモルファスシリカの代わりに、廃棄物であるもみ殻炭

(RHC) をシリカ源とした CHA 型ゼオライトの低環境負荷合成手法の開発を目的として研究を行った。RHC に含有するシリカを異なる濃度のアルカリ溶液を用いて抽出することで、炭素成分を保存でき、エネルギー消費を低減できた。その抽出液を CHA 合成のシリカ源とした。種結晶 H-SSZ-13 の添加により、OSDA の使用を避けられ、Si/Al 比 5~20 の広範囲にわたる母ゲルから CHA-RHC を合成できることが判明した。CHA-RHC の収率はゲルの Si/Al 比に比例し、CHA-RHC-5 で 81% という高収率を記録した。CHA-RHC-5 は高い結晶化度、比表面積、微孔容積を有し、CEC 値は 302 cmol/kg で、既存のデータよりも高く、Cs⁺ と Sr²⁺ の吸着除去においても優れた性能を示したと述べられている。

第 5 章「OSDA 等の間接的使用を抑えた CHA 型ゼオライトのグリーン合成手法の開発および DTO 反応への応用」では H-SSZ-13 の代わりに、CHA-RHC-5 を種結晶として、RHC シリカを原料に CHA-green を合成することに成功した。このグリーン合成手法は、H-SSZ-13 に由来する OSDA やアモルファスシリカの使用を最小限に抑えた。CHA-green は CHA-RHC-5 と従来 CHA-Amor 比較しても、比較的の高い結晶化度、収率、比表面積を示した。さらに、CHA-green を種結晶とすることで二世代目の CHA-green の合成の可能性を示した。RHC シリカから合成した H-CHA-RHC-5 と H-CHA-green の “Al pair” の割合は H-CHA-Amor よりも少なく、DTO (Diethyl ether to olefin) 反応の寿命が約 1.5 倍延び、エチレンの選択率も若干増加した。これらの結果から、CHA のグリーン合成手法は、合成の環境負荷を低減すると同時に、より反応活性の高い CHA 型酸触媒を調製することが可能となると議論されている。

第 6 章「総括」では、本論文の各章で得られた結果の総括が記載されている。

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 1 copy 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 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	陸 遥		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 thesis, titled " Study on development of environmentally-benign method for zeolite synthesis," focuses on reducing the environmental impacts during zeolite preparation. It explores novel and improved methods for synthesizing zeolites with lower environmental impacts. The thesis is divided into six chapters.

Chapter 1 introduces the basic background of zeolites, especially TUN and CHA type zeolites, their synthesis methods, and the environmental impacts in their synthesis processes. It sets the research objectives and significance of this thesis.

Chapter 2 discusses the development of a rapid synthesis method for TUN-type zeolites using MWW-type zeolites as a starting material, significantly shortening the synthesis time and reducing the use of organic structure-directing agents (OSDAs). This chapter demonstrates the potential for environmental impact reduction in TUN-type zeolite synthesis.

Chapter 3 extends the rapid synthesis approach to TUN-type zeolites using MFI-type zeolites as raw materials, achieving further reductions in synthesis time and particle size. This method enhances the nucleation by utilizing the composite building units (CBUs) from MFI-type zeolites, contributing valuable insights into zeolite nucleation and growth and catalyst lifetime improvement.

Chapter 4 explores a low environmental impact synthesis method for CHA-type zeolites using rice husk charcoal (RHC) as a silica source, avoiding using OSDAs and achieving high yields and excellent adsorption removal capacities for Cs and Sr cations. This approach highlights the potential of utilizing agricultural waste in zeolite synthesis.

Chapter 5 develops a "green" synthesis method for CHA-type zeolites that minimizes the indirect use of OSDAs and amorphous silica from the seed, yielding zeolites with comparable properties. The method also demonstrates the feasibility of synthesizing subsequent generations of CHA-type zeolites, offering a sustainable approach to zeolite preparation.

Chapter 6 summarizes the findings across all chapters, emphasizing its contribution to developing environmentally-benign zeolite synthesis methods that do not compromise on the performance of the resulting materials.

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).