

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	メタン活性化用金属含有ゼオライト触媒の設計と合成
Title(English)	Design and synthesis of metal-containing zeolite catalysts for methane activation
著者(和文)	中村研吾
Author(English)	Kengo Nakamura
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321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,館山 佳尚,森 伸介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第321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)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	中村 研吾		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)

本論文ではメタンからメタノールを経由した低級炭化水素生成反応を可能とする金属含有ゼオライト触媒の開発を行った。この反応プロセスの実現に際し、メタノール誘導体生成 (MTM 反応) の活性点と炭化水素生成 (MTO 反応) の活性点が一つの触媒内で両立し、さらに MTO 反応機構に必要なカーボンプール形成に十分な量のメタノール誘導体を生成可能な触媒の設計が求められる。CHA 型ゼオライトは、MTM 反応および MTO 反応のいずれにも高い活性を有することが報告されており、本反応に適したゼオライトといえる。また、MTO 反応に必要な量のメタノール誘導体をメタン転換により確保するため、酸化剤として N_2O を採用した。

第 2 章では、Cu 含有 CHA 型ゼオライト触媒の検討を行った。Cu 含有量の増加に伴い、メタン転化率および CO_2 選択率が向上した一方で、Cu 含有量が少ない触媒では C2 および C3 などの低級炭化水素の生成が確認された。また、Na イオン交換によってブレンステッド酸点を被覆したサンプルを触媒として使用した場合、Cu 含有触媒においても低級炭化水素生成が抑制されたことから、ゼオライト中のブレンステッド酸点が炭化水素生成における活性点であると推察された。さらに、反応後の触媒を GC-MS で解析した結果、炭化水素を生成した触媒でのみ芳香族化合物をはじめとする多様な有機物が検出されたことから、MTO 反応機構と類似する反応経路で炭化水素が生成されていることが示唆された。また、CHA 型ゼオライトの骨格内 A1 分布が出発原料に依存することを踏まえ、異なる A1 分布を持つ Cu 含有 CHA を調製して反応結果を比較したところ、孤立した A1 種 ($Q^4(1A1)$ 構造) の割合が高い触媒がメタン転換反応において有利であることが確認された。NO 吸着 FT-IR 測定により Cu カチオンの状態を解析した結果、孤立した A1 種に導入された Cu カチオンは一価、近接した A1 種に導入された Cu カチオンは二価を取る傾向が明らかとなった。また、 N_2O 活性化前後でスペクトルを比較すると、一部の Cu⁺種が酸化され Cu²⁺種に変化しており、これがメタン転換反応における活性部位であることが示唆された。

第 3 章では、反応における炭化水素生成量の向上を目的とした、Fe カチオン含有 CHA 型ゼオライト触媒の検討を行った。Fe カチオンの導入によりメタン転化率は 15%以上を示し、炭化水素生成量は約 5%に達した。さらに、A1 分布の異なる CHA を用いた反応結果の比較により、 $Q^4(1A1)$ 構造の割合が高い触媒が高い活性を示すことが確認された。UV-vis スペクトルの結果から、Fe カチオンの状態は A1 分布に大きく依存しており、 $Q^4(1A1)$ 構造が CHA の骨格内 Fe 種の形成に有利に働くことが示唆された。また、ICP による元素分析及び ^{27}Al MAS NMR 解析から Fe イオン交換が脱アルミを引き起こすことが明らかとなった。 ^{29}Si CP/MAS NMR を用いてゼオライトの欠陥サイトを確認したところ、A1 分布の違いが欠陥サイトの量に影響を及ぼしていることが示された。以上の結果から $Q^4(1A1)$ 構造は $Q^4(2A1)$ 構造よりも Fe カチオンによる欠陥修復が起こりやすいと考えられる。したがって、 $Q^4(1A1)$ 構造の割合が高い触媒では脱 Al による酸量の低下が抑制され、炭化水素生成に有利となったと考察された。

第 4 章では、分光学的解析を用いて、ゼオライト触媒に導入された金属カチオン種がメタン転換反応に及ぼす影響を検討した。プロトン体 CHA を触媒として用いた場合にも、メタンの転換および炭化水素生成が確認されたが、その転化率は金属含有 CHA 触媒と比較して低い値を示した。 N_2O 吸着 FT-IR 測定ならびに in-situ UV-vis スペクトル測定の結果、金属カチオン種が N_2O の分解を通じて活性酸素種を生成しており、これがメタン転換反応の活性部位として機能していることが示唆された。さらに、メタン吸着 FT-IR 測定の結果より、Fe カチオンの導入によりメタン吸着能が向上することが明らかとなり、Fe 含有 CHA 触媒の優れた反応性がこの吸着能の高さに起因することが考察された。一方で、金属カチオン種は活性酸素種を保持している場合であっても、メタンの吸着形態および吸着力には影響を及ぼさなかった。また、メタノール吸着 FT-IR 測定を用いて金属カチオンが MTO 反応に与える影響を調査したところ、金属カチオンの有無および N_2O 活性化の有無にかかわらず、同様のスペクトル傾向が観測された。以上の結果より、金属カチオン種はメタノール転換にはほとんど影響を及ぼさず、MTM 反応と MTO 反応が単一の触媒内で完全に独立していることが示された。加えて、金属カチオン種は N_2O を分解することで安定的に活性酸素種を生成し、メタンの活性化にのみ寄与していることが明らかとなった。

第 5 章では全体の総括を行った。本論文ではメタンをメタノール経由で低級炭化水素へと変換できる触媒の設計とプロセスの提案を行った。その結果、目的生成物の最高収率約 6%を達成した。また、触媒として用いられる CHA 型ゼオライトの Al 分布が反応や導入された金属カチオンの状態に影響を及ぼすことを明らかにした。さらに分光学的解析を用いて金属カチオンが反応に果たす役割を考察した。

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).

(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	中村 研吾		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 focuses on developing metal-containing CHA-type zeolite catalysts to enable the conversion of methane into lower hydrocarbons via methanol. For effective catalyst design, both methane to methanol reaction (MTM reaction) and hydrocarbon formation (MTO reaction) active sites must contain within a single catalyst. In addition, the catalyst must produce enough methanol to form the carbon pool required for the MTO reaction. CHA-type zeolite is suitable for this reaction because of showing high activity in both the MTM and MTO reactions. N₂O was applied as an oxidant to ensure that enough methanol for the MTO reaction is achieved through methane conversion.

In Chapter 2, Cu-containing CHA catalysts were developed, and it was found that increasing Cu loading improved methane conversion and CO₂ selectivity, while lower Cu loading promoted the formation of lower hydrocarbons such as C₂ and C₃. It was demonstrated by the reaction of Na ion-containing CHA that Bronsted acid sites are important for hydrocarbon formation. Furthermore, GC-MS analysis of the catalysts that produced hydrocarbons detected some organic species such as aromatics, suggesting that hydrocarbons are produced by a mechanism like that of MTO reactions. The catalyst with the high percentage of isolated Al species was more likely to form the active sites, Cu⁺ cation, and thus demonstrated good performance.

In Chapter 3, Fe-containing CHA catalysts were considered, achieving methane conversions in excess over 15% and hydrocarbon yields of about 5%. It was suggested that Fe cations are more likely to supplement the defect sites generated by dealuminization in catalysts with a high percentage of isolated Al species. As a result, the decrease in acid amount is suppressed, which is advantageous for hydrocarbon formation.

In Chapter 4, spectroscopic studies clarified that metal cations, especially Fe, promote the activation of methane through reactive oxygen species produced by N₂O decomposition, while their effect on methanol conversion (MTO) is negligible. This study concluded that CHA zeolites with optimized Al distribution and suitable metal cations promote efficient methane conversion through stable reactive oxygen species.

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).