



Title	Size Control of Zeolite Crystals and Their Use in Catalysis and Membrane Preparation
Author(s)	廣田, 雄一郎
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59107
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【47】

氏 名	ひろ た ゆう いち ろう 廣 田 雄 一 朗
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）
学 位 記 番 号	第 2 5 2 2 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 3 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Size Control of Zeolite Crystals and Their Use in Catalysis and Membrane Preparation (ゼオライトの粒子径制御と触媒反応および膜合成への応用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 西山 憲和 (副査) 教 授 實川浩一郎 教 授 平井 隆之

論 文 内 容 の 要 旨

結晶性多孔体であるゼオライトは、その結晶構造由来の均一なマイクロ孔やイオン交換能などの性質より触媒や分離膜部材への応用が研究されている。本論文は、ゼオライトの粒子径制御技術の開発と、触媒反応および製膜時に使用するゼオライトの粒子径との関連性について述べたものである。本論文は”リン酸系ゼオライトSAPO-34触媒”および”分離膜”，”層状ゼオライトMCM-22分離膜”，”ゼオライトナノブロック膜”の4つについて記述した。

SAPO-34を触媒とした低級オレフィン合成

原料資源の多様化の観点より、メタノールやジメチルエーテルからの低級オレフィン合成(MTO, DTO)反応などが注目されている。リン酸系ゼオライトSAPO-34は高いオレフィン選択性を示す一方、触媒寿命の短さが問題となっている。この解決アプローチの1つとして微粒子化が報告されているが、均一な粒子径のSAPO-34合成法は報告されておらず、また100 nm以下のナノ粒子合成の報告はない。また、メタノールやジメチルエーテル以外の物質からの低級オレフィン合成反応として、SAPO-34上でのアセトンからの低級オレフィン合成(ATO)反応が報告されているが、触媒寿命や生成物選択性と粒子径の関係は報告されていない。上記を背景とし、(1)SAPO-34の微粒子化による触媒寿命向上を目指した粒子径制御法の開発、(2)MTO, DTOおよびATO反応における粒子径と触媒寿命の関係について研究を進めた。SAPO-34合成に使用する有機テンプレートおよび合成法を調整することで、75 nmから7 μmのSAPO-34粒子の制御に成功した。

合成したSAPO-34を触媒とした反応試験により微粒子化することで触媒寿命が向上することを確認した。特にナノ粒子化は優れた効果を示した。反応進行によるコーク含有率などの測定より、微粒子化による触媒寿命向上の要因を考察し、MTO/DTOおよびATO反応での要因が異なることを見出した。

触媒反応を利用したSAPO-34膜の蒸気透過機構の考察

共沸混合物や近沸点混合物分離の省エネルギー化を目指し、蒸留と膜分離を組み合わせたハイブリッドシステムが提案されている。ゼオライト膜は多結晶構造であり、ゼオライトの結晶構造由来であるゼオライト細孔、粒子間空隙である非ゼオライト細孔が存在する。蒸気分離におけるゼオライト細孔および非ゼオライト細孔のそれぞれの役割を知ることは難しく、ゼオライト細孔と非ゼオライト細孔を区別し評価した報告は少ない。本研究では、触媒反応によるコーキング現象を利用した新規なゼオライト細孔と非ゼオライト細孔の分離法により、水-イソプロパノール(IPA)系での蒸気透過機構(ゼオライト細孔と非ゼオライト細孔の役割)を考察し、非ゼオライト細孔の細孔径および親水性の強さがIPAの透過阻害に強く作用していることを明らかにした。

層状ゼオライトMCM-22膜による水-酢酸分離

Alを多く含むゼオライトは親水性が高い一方、耐酸性が弱い。水-酢酸系などの酸溶液からの脱水系に用いる場合、高い親水性と耐酸性が求められる。層状ゼオライトMCM-22は、(1)未焼成の状態では層間に多数のシラノール基を有し、高Si/Alながら高い親水性を示す、(2)高温焼成により層間のシラノール基同士が脱水縮合し、新たな細孔が形成する、(3)層剥離による粒子径(アスペクト比)の制御が可能という特徴を有する。本研究では、(1)層剥離前後の粒子を種結晶とし、得られる膜の形状および透過特性の比較、(2)低温焼成による親水性の保持について考察した。MCM-22を層剥離した結晶を種結晶とすることで、薄く緻密な膜が得られることを明らかにした。また、低温焼成によるテンプレート除去を行うことで、層間の水酸基を残し、高い親水性をもたせることに成功した。

ゼオライトナノブロックを用いた水素分離膜開発

ゼオライトが有する代表的な細孔(8, 10, 12 員環)はその大きさゆえ、H₂/CO₂、H₂/CO、H₂/CH₄などの混合ガスからの水素分離に適さない。そこで、A型ゼオライトの骨格構造を酸により一部崩壊させ、そのパーツ(ゼオライトナノブロック)を膜部材とした新規な水素分離膜の開発を進めた。成膜したゼオライトナノブロック膜は優れた水素選択性を示した。また、NMRやXANES分析により膜の構造を明らかにした。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

結晶性多孔体であるゼオライトは、その結晶構造由来の均一なマイクロ孔やイオン交換能などの性質より触媒や分離膜部材への応用が研究されている。本論文は、ゼオライトの粒子径制御技術の開発と、触媒反応および製膜時に使用するゼオライトの粒子径との関連性について述べたものである。

本研究では、リン酸系ゼオライトSAPO-34の粒子径制御技術の開発を行い、さらにSAPO-34ナノ粒子が、メタノールやアセトンから低級オレフィンを合成するMTO反応、ATO反応において優れた触媒寿命を示すことを明らかにした。また、MTO反応やATO反応の反応をSAPO-34膜の透過機構の解明に利用し、SAPO-34膜のゼオライト細孔と非ゼオライト細孔を識別する手法を開発した。SAPO-34膜は、水/イソプロパノール蒸気透過において高い水選択性を示すが、粒子間空隙に存在する非ゼオライト細孔が存在する膜においても高い脱水能を示すことを明らかにした。MTO反応、ATO反応を利用することによって、非ゼオライト細孔に凝集した水がIPAの透過を阻害していること、また非ゼオライト細孔の大きさおよび親水性の強さがIPAの透過阻害効果に影響を与えることを明らかにした。さらに、本研究では層状ゼオライトMCM-22膜やゼオライトナノブロック膜など新規なゼオライト膜の合成手法を確立した。

以上、本論文は、(1)ゼオライトの結晶径の制御法の開発、(2)ゼオライトナノ結晶の膜合成への応用、(3)MTO反応、ATO反応におけるゼオライトナノ結晶の触媒活性、および(4)これらの反応を利用した膜透過機構の解明について述べたものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。