OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Design of Zeolite Catalysts by Controlling Their Shape Selectivity and Acidity
Author(s)	三宅, 浩史
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72261
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　三宅浩史　）	
論文題名	Design of Zeolite Catalysts by Controlling Their Shape Selectivity and Acidity (形状選択性および酸性質の制御によるゼオライト触媒の設計)

論文内容の要旨

ゼオライトは、1 nm以下のミクロ孔を有する結晶性のアルミノ珪酸塩の総称である。主な機能として、形状選択性、イオン交換能、固体酸触媒能が挙げられる。このように、ゼオライトは多機能材料であるため、吸着剤、分離膜、触媒などに広く用いられる。特に触媒として用いる場合、この形状選択性と固体酸触媒能は、ゼオライトの触媒性能を決める上で重要である。そこで、本研究では、ゼオライトの形状選択性および酸性質を制御した新規なゼオライト触媒の開発を行った。

Chapter 2では，コア部に酸点を多く持つコア-シェル型ゼオライトを開発した。そのコア部に酸点を多くもつ触媒は、種々の反応物（メタノール、ジメチルエーテル、エタノール、エチレン、アセトン）からベンゼン、トルエン、パラキシレンを選択的に合成できる触媒であることを見出した。Chapter 3では，Chapter 2で合成したコア-シェル型ゼオライトに亜鉛イオンを導入することに成功した。亜鉛イオンを導入することで、パラキシレンの収率が40 %まで向上し、これまで報告されているゼオライト触媒の性能を大きく上回った。Chapter 4では、酸触媒や金属イオン触媒以外の触媒活性点として、白金ナノ粒子を導入した新規なコア-シェル型ゼオライトを開発行った。直鎖および環状のヘキセンの水素化反応において、形状選択的な水素化反応を実現した。 以上のように、Chapter 2-4では、種々の触媒活性点を付与し、粒子外表面をsilicalite-1でコーティングしたコア-シェル型ゼオライトの開発に成功し、形状選択性的な物質変換を実現した。

Chapter 5では，中細孔径を有するMFI型ゼオライトに対してFeを導入したゼオライトを合成し、酸強度を弱くすることを見出した。酸強度を弱くすることで、メタノールから低級オレフィンを合成するMTO反応において、選択的にプロピレンを合成できることを見出した。Chapter 6では、大細孔径を有するBEA型ゼオライトに対して同様にFeを導入し、弱酸化に成功した。このFeを導入したBEA型ゼオライトは、アセトンからイソブテンを選択的に合成できる触媒であることを見出した。Chapter 7では、小細孔径ゼオライトであるAEI型ゼオライトに対して弱酸化を行った。AEI型ゼオライトでは、アルミノシリケート系のゼオライトの合成が困難であるため、リン酸系のゼオライトを用いた。リン酸系ゼオライトでは、Si近傍に酸点が発現するため、同じ4価のGeを導入したところ、弱酸化に成功した。このGeを導入したゼオライトは、MTO反応において優れた触媒寿命を示した。以上のように、Chapter 5-7では、異なる細孔径（つまり異なる形状選択性）を有する種々のゼオライトの骨格内原子を置換する新規合成手法を開発し、酸強度が制御できることを明らかにした。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　三宅　浩史　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授　西山　憲和 副査　教授　實川　浩一郎 副査　教授　境　慎司	

論文審査の結果の要旨

天然ガスからメタノールを経由して、低級オレフィン、芳香族化合物（BTX）、ポリマーを製造する物質変換プロセスが実現すれば、現在の石油に依存したものづくり社会を大きく変えることができるが、その実現のためには、ゼオライトなどの固体触媒を用いた高効率連続物質変換プロセスの開発が必要である。

学位申請者の研究では、メタノールなどから低級オレフィンや芳香族化合物を合成するプロセスの開発を目指し、ゼオライト触媒の(1) 形状選択性と(2) 固体酸性質の制御手法の開発を行った。以下に、それぞれについて述べる。

(1) 反応選択性の向上に向けたゼオライト結晶のコアシェル構造化手法の開発

形状選択性の機能を発現しない結晶外表面での反応を抑制するために、ゼオライト結晶の周りを固体酸点をもたないゼオライト(silicalite-1)で覆うことで、キシレンの異性体の中でパラキシレンを99 %以上の選択率で得ることに成功した。Silicalite-1をエピタキシャル成長させることで、シェル層はコアゼオライトと連続的に接合させることが可能となった。そのため、反応物および生成物の拡散が阻害されることなく、高選択性と高転化率を同時に達成できた。代表的な成果として、Znイオン交換ゼオライトをコアとして用いた場合は、メタノールからパラキシレンをパラ選択性99 %以上、収率40 %で合成することに成功し、従来のゼオライト触媒では難しい高選択性・高活性の両方を達成できた。今後、本触媒を用いたプロセス開発が期待できる。

(2) 固体酸強度制御を目的とした異種原子導入手法の開発

異種元素をゼオライトの骨格に導入する新規手法を開発した。従来の水熱合成法では、安定なゼオライト構造の結晶が液相から析出するため、ゼオライトの骨格に異種元素を導入することは容易ではない。そこで、固相ゲルを転換する手法を開発し、アルミノシリケート型ゼオライトあるいはリン酸型ゼオライトの骨格にFeやGeなどの異種元素を均一に導入することに成功した。また、異種元素を導入することによって酸強度が変化する（弱くなる）ことを見出した。メタノールからオレフィン合成において、目的生成物であるプロピレンの選択性が向上することやコーク析出による触媒劣化が抑制されることを見出した。

以上のように、学位申請者は、コアシェル構造化手法を確立し、コアシェル化による形状選択性の向上を達成した。また、異種原子をゼオライト骨格に導入する新規ゼオライト手法を開発し、その結果として酸強度の制御が可能であることを明らかにしており、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。