

氏名	チョウ ペイペイ 張 培培
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	富理工博甲第139号
学位授与年月日	平成30年3月23日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第3条第3項該当
学位論文題目	Design and Application of Nano Structure of Solid Catalysts (固体触媒のナノ構造設計と応用)
論文審査委員 (委員長)	砂田 聡 萩原 英久 椿 範立

学位論文内容の要旨

学位論文題目 Design and Application of Nano Structure of Solid Catalysts

(固体触媒のナノ構造設計と応用)

ナノ新機能物質科学 専攻

氏名 張培培 (Peipei Zhang)

The utilization of fossil fuel resource, including coal, petroleum and nature gas, has promoted the high speed development of economy and society since the beginning of the industrial revolution. However, excessive consumption of fossil fuel has caused serious environmental problems and the depletion of energy reserves. Abundant researchers consider the development and employment of renewable and cleaner energy as substitutes for fossil fuels. Biomass is a kind of renewable source of energy, which can be derived from the green plants, perennial grasses, forestry and other plant residues, as well as organic wastes. Converting biomass to produce clean energy, such as hydrogen, syngas, hydrocarbons and other fuels, is one of the most promising option to use renewable energy sources and to decrease the fossil fuel dependence.

Syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$), a type of non-petroleum resource, can be produced from biomass,

natural gas and coal. It is an essential platform to transform the lower carbon resource into high value-added products, such as dimethyl ether (DME), light olefins, liquefied petroleum gas (LPG), diesel, even aromatics. Among the process of syngas conversion to hydrocarbons, there are two primarily catalytic approaches in current situation: Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and syngas-methanol-hydrocarbons synthesis. Therefore, producing of high value-added chemicals and fuels from syngas has been intensively explored owing to its academic and industrial value.

As we all known, catalyst design is a vital factor in enhancing the catalytic efficiency of catalysis reaction. Moreover, catalyst with unique structure exhibit unexpected performance in catalysis application. As typical representatives, bimodal or core-shell (zeolite capsule structure) structure have attracted wide attention due to their enhanced mass transfer efficiency and specific selectivity to target products. Therefore, in this thesis, we mainly concentrate on the design and application of high performance catalysts with special structure for production of hydrogen from biomass and conversion of syngas into valuable chemicals: (1) the Ni/ZrO₂-SiO₂-B bimodal pore catalyst for enhanced hydrogen production by steam reforming of vegetable oil (Chapter 1); (2) the Pd/SiO₂-SZ zeolite capsule catalyst for direct synthesis LPG from syngas (Chapter 2); (3) the Cr/Zn-Zn/Z5@S1 hybrid catalyst with Zn/Z5@S1 core-shell structure zeolite for one-pass conversion of syngas to para-xylene (Chapter 3).

In chapter 1, a new Ni/ZrO₂-SiO₂-B bimodal catalyst with specific bimodal structure was developed and applied for hydrogen production from steam reforming of vegetable oil. The bimodal (ZrO₂-SiO₂-B) support was first successfully fabricated by self-assembly of nanosized ZrO₂ inside pores of a commercial silica gel Q-30. For comparison, a unimodal (ZrO₂-SiO₂-U) support was prepared by impregnation of Q-30 with zirconium

nitrate. Ni supported bimodal and unimodal $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, and pristine SiO_2 (Q-30 and Q-3) catalysts were comparatively studied in steam reforming of vegetable oil to hydrogen. Among all catalyst studied bimodal $\text{Ni/ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}$ catalyst exhibited highest oil conversion and H_2 formation rate with good stability due to the improved Ni dispersion, enhanced Ni-support interaction, as well as facilitated diffusion of reactant and products, benefiting from bimodal structure and promotional effect of ZrO_2 .

In chapter 2, we employed the prepared $\text{Pd/SiO}_2\text{-SZ}$ zeolite capsule catalyst for the direct synthesis of LPG from syngas. The millimeter-sized zeolite capsule catalyst ($\text{Pd/SiO}_2\text{-SZ}$) with a core-shell structure was prepared by a developed dual-layer crystal growth method: coating silicalite-1 and H-ZSM-5 zeolite orderly as double shells encapsulating the Pd/SiO_2 core catalyst. In the reaction, the zeolite capsule catalyst showed excellent LPG selectivity than the single core catalyst of Pd/SiO_2 and the physical mixture catalyst prepared by a simply mixing core and shell catalysts.

In chapter 3, we presented a promising hybrid catalyst, named Cr/Zn-Zn/Z5@S1 , to effectively realize one-pass conversion of syngas to para-xylene. This hybrid catalyst exhibited enhanced activity on syngas conversion, good stability on catalyst lifetime and considerable selectivity of para-xylene. The characterization and catalytic performance evaluation revealed that the well-designed core-shell Zn/Z5@S1 zeolite, as a vital part of this Cr/Zn-Zn/Z5@S1 hybrid catalyst, substantially contributed its extreme performance for para-xylene one-pass precise synthesis from syngas. The concerted combination of two components in this hybrid catalyst can effectively depress the formation of unwanted by-products and facilitate the oriented synthesis of para-xylene from syngas with unprecedented efficiency at the same time.

In conclusion, three types of catalysts with special structures were successfully

designed, synthesized and applied to transform the biomass/syngas resource into high-value-added chemicals. The physical-chemical properties and catalytic performances of these efficient catalysts were also studied.

【論文審査の結果の要旨】（張 培培）

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を平成 30 年 1 月 26 日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

緒言において、C 1 化学のスキームを説明し、石炭、シェールガス、バイオマスなど有機炭素資源が合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）に統一され、更に各種触媒を用いて各種エネルギー製品および化学品まで変換される合成方法を論じ、石油代替燃料、および石油化学の代わりに新しい合成ルートを示唆した。

第一章は植物油とスチームから水素を製造する触媒の開発である。バイモダル担体にニッケルを担持し、高い触媒性能を実現できた。触媒構造と反応メカニズムを詳細に解析した結果、大小二元ナノ細孔を有するバイモダル構造では、大きな細孔が植物油原料と生成物の拡散を促進し、物質移動の効率向上に貢献しながら、小さい細孔が大きな触媒表面積を実現し、金属の高度分散と金属原子の露出に促進した。このような協奏的な効果をもたらし、驚異的に高い反応空間速度を達成し、高い触媒空時収率を実現した。触媒寿命も長かった。

第二章は合成ガスから LPG（液化石油ガス）合成用カプセル触媒の開発である。コアにパラジウム/シリカ触媒、膜に H-ZSM-5 酸性ゼオライト膜と Silicalite-1 ゼオライトの二重触媒膜というコア-シェル構造を持つカプセル触媒を調製できた。二酸化炭素を含む合成ガスは二重膜を通過し、コア触媒にてメタノールを合成する。得られたメタノールは再びゼオライト膜に貫通して脱出するが、その間、ゼオライト膜トンネルにある酸点によって脱水され、オレフィンになる。更に軽質オレフィンが隣接するパラジウム触媒によって水素化され、LPG になる。この一連の触媒反応を一括で遂行できるカプセル触媒はコア-シェル構造を有していない物理混合触媒より遥かに高い LPG 収率を示した、これはカプセル触媒の局限反応空間特徴によるものである。物理混合触媒では中間生成物であるメタノールの一部がゼオライトと接していない可能性があったが、カプセル触媒ではすべてのメタノールは強制的に触媒膜を通過し、LPG への転換可能性が飛躍的に増大した。

第三章において、合成ガスから一段で付加価値の高いパラキシレンの合成を世界初めて成功した。高温型メタノール合成触媒である Cr-Zn-O（クロム-亜鉛-複合酸化物）触媒を確立し、更に亜鉛イオンに交換された Zn/ZSM-5 ゼオライト触媒コアに、Silicalite-1 ゼオライト膜で覆う Zn/ZSM-5@S1 ゼオライトカプセル触媒を調製した。この Cr-Zn-O 触媒と Zn/ZSM-5@S1 触媒からなるハイブリッド触媒を用いて、合成ガスから一段で付加価値の高いパラキシレンの合成を世界初めて成功した。各種分光手法を用いて、反応メカニズムを解明した。Cr-Zn-O 触媒において、高温でもメタノールが生成し、隣接する Zn/ZSM-5@S1 ゼオライト触媒トンネル内部へ拡散し、ベンゼンなどになった。トンネル内部の局限効果を受け、ベンゼンと二分子メタノールは更にパラキシレンになった。生成し

たパラキシレンはカプセル触媒へ脱出後、Zn/ZSM-5 ゼオライトの外表面にある酸点によって異性体であるメタキシレンおよびオルトキシレンへ変換するのは避けられない副反応であったが、ここでは外表面にある酸点が酸性のない Silicalite-1 ゼオライト膜によって被覆され、メタキシレンおよびオルトキシレンへの副反応ルートが抑制され、極めて高いパラキシレン選択率を実現できた。

第四章は、上記のまとめである。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文3報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、エネルギー、無機化学合成、触媒調製、ナノ科学諸分野において、学術的価値のある知見を与えていると判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。