

氏名	金 玉洲 キョクシユウ
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	富理工博甲第 69 号
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 21 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, Preparation and Application of Zeolite Capsule Catalysts (ゼオライトカプセル触媒の設計、調製と応用)
論文審査委員 (主査)	阿部 孝之 椿 範立 米山 嘉治

学位論文の要旨

学位論文題目 Design, Preparation and Application of Zeolite Capsule Catalysts (ゼオライトカプセル触媒の設計、調製と応用)

ナノ新機能物質科学 専攻

氏名 金 玉洲

In this thesis, Pd sputtered zeolite capsule catalyst Co/SiO₂-Z-Sp-Pd, zeolite capsule catalyst Cr/ZnO-SAPO46-PhyC with SAPO-46 zeolite shell, a tripartite zeolite capsule catalyst Ru/Al₂O₃-Pd/S and a dual-layer zeolite capsule catalyst Fe/SiO₂-S-Z for synthesis of different target products by different tandem reactions were introduced. Tandem reaction process is a significant strategy to improve the efficiency of a chemical reaction, saving time and resources, while increasing the reactant conversion and product yield. In these tandem processes, the reactants can be converted into target products through several sequential reactions that generally require different catalysts and several reactors. Methodologically, the separated catalysts for different sequential reactions are introduced into one tandem reaction system. And a shared catalyst assembly style, physical mixing, is always adapted to combine the varied catalyst components. The obtained catalyst mixture is often called hybrid catalyst. One of the most used tandem reaction process proceeding on two or three types of different catalysts is illustrated as follow. Reactants enter this catalysis system to produce intermediates on the first catalyst A, and then part of the formed intermediates contact the second catalyst B to generate target products. Tandem reaction, however, can not proceed so smoothly on hybrid catalyst as designers expect, because some intermediates can escape from hybrid catalyst directly without further reaction on catalyst B. Moreover, the target product, generally, will not stop its further conversion, that is, it

can be catalyzed again by either catalyst A or B to generate other undesired chemicals, consequently decreasing the selectivity of target products. Therefore, for tandem reaction, one challenge, but without being paid sufficient attention until now, is to improve the assembly style of different catalysts. However, as well known, different catalytic components in catalyst, especially for heterogeneous catalysis, can work more efficiently if with a well-designed assembly style. Precisely designing the catalyst structure, rather than simply loading different active metals on diverse supports, is very necessary. we demonstrate that changing the assembly style of general hybrid catalyst to core-shell-like zeolite capsule catalyst, that is, combining these two or three types of different catalyst components in hybrid catalyst to a core-shell like zeolite catalyst, can significantly improve the oriented synthesis of target products and simultaneously cut off the over production of undesired chemicals.

In chapter 1, The mm-sized capsule catalyst Co/SiO₂-Z with the H-type zeolite (HZSM-5) as the shell, and the Co/SiO₂-Z-Sp-Pd capsule catalyst with Pd loaded by sputtering method, as well as the Co/SiO₂-Z-IW-Pd capsule catalyst, loading the Pd by incipient wetness impregnation, were prepared and used for isoparaffin direct synthesis by Fischer-Tropsch synthesis reaction from syngas with H₂/CO ratio of 2/1 at 1.0MPa and 533 K. The analysis results of XRD, SEM, EDS and NH₃-TPD showed that a compact HZSM-5 shell was formed on the Co/SiO₂ pellet, and the metallic Pd was well sputtered on the surface of the HZSM-5 shell for the Co/SiO₂-Z-Sp-Pd catalyst. The isoparaffin and olefin selectivity increased in the FTS reactions on the HZSM-5 capsule catalyst than on the Co/SiO₂ catalyst. The selectivity of isoparaffins increased, and the selectivity of olefins decreased when using the Co/SiO₂-Z-Sp-Pd catalyst, compared with the Co/SiO₂-Z catalyst or the Co/SiO₂-Z-IW-Pd catalyst, because metallic Pd

introduced by sputtering on the zeolite shell could hydrogenate olefins efficiently. It was suitable to use the sputtering method for the preparation of the zeolite capsule catalyst loaded with metallic Pd, as conventional impregnation method could not reduce Pd cation due to the strong interaction from zeolite surface. The CO conversion, CH₄ and CO₂ selectivity on the catalyst of Co/SiO₂-Z-Sp-Pd increased with temperature increasing from 513 K to 553 K. At elevated temperature, the isoparaffin selectivity also increased while the olefin selectivity was suppressed.

In chapter 2, a simply manipulated approach, named “physically coating” (PhyC), was initially developed to construct a new core-shell-like silicoaluminophosphate (SAPO-46) encapsulated Cr/ZnO capsule catalyst. The method reported here is very accessible, repeatable, and scalable, overcoming much practical problems faced by the industrial preparation of zeolite capsule catalysts through traditional hydrothermal synthesis way. With the assistance of this method, the core catalyst Cr/ZnO is completely safe from the destruction caused by heat treatment and chemical corrosion. The one-step reaction process of syngas to dimethyl ether synthesis (STD reaction) is selected as the application to test the catalytic activity of the prepared capsule catalyst Cr/ZnO-SAPO46-PhyC. In comparison with the simple mixing structure of the traditional mixture catalyst, the specific core-shell structure of this new zeolite capsule catalyst has an obvious confinement effect on the controlled synthesis of DME from syngas. At the same time, it can effectively suppress the side reaction of the further dehydration of DME generating other by-products such as alkane/alkene.

In chapter 3, a novel tripartite zeolite capsule catalyst that consists of a core (Ru/Al₂O₃)-microporous shell (Silicalite-1)-dopant (Pd) structure was presented. And then with the liquid-phase tandem reaction of glycerol conversion as a probe reaction,

we demonstrate the previously unreported superiority of this tripartite zeolite capsule catalyst on the oriented synthesis of target products. The Pd doped microporous zeolite shell constructs a confined reaction space and provides molecular screening and refining ability to this tripartite zeolite capsule catalyst, which drives it to effectively realize the controlled synthesis of desired chemicals, simultaneously depressing undesired side-reactions, much better than conventional catalyst assembly style. The concept of catalyst encapsulated by a Pd doped microporous zeolite shell and its application begin to bring new opportunities for studying the function of catalyst assembly style in varied tandem reaction systems, the correlations between catalyst assembly style and its catalytic properties, as well as the nature of catalyst active sites and reaction mechanisms.

In chapter 4, an iron-based H-ZSM-5 zeolite capsule catalyst (core catalyst of Fe/SiO₂ with 20 wt% Fe loading amount) was readily prepared by employing a dual-layer method under close-to-neutral conditions. The shell of the synthesized zeolite capsule catalyst has a dual-layer structure that enwrapped Fe/SiO₂ catalyst completely without any pinholes or cracks. For the direct synthesis of isoparaffin from syngas on this zeolite capsule catalyst, the formation of heavy hydrocarbon of C₁₂₊ was suppressed completely, and the middle isoparaffins became the main products. The catalyst performances showed that its CO conversion and olefin selectivity decreased, and isoparaffin selectivity increased if compared with the mixture catalyst Fe/SiO₂-M. This simple dual-layer method successfully solved the challenge that is synthesizing H-type zeolite shell on the silica-based catalyst under strong alkaline conditions.

【論文審査の結果の要旨】(金 玉洲)

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 26 年 2 月 7 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。

当研究室が発明した「カプセル触媒」はコアシェル構造を示し、コア触媒と酸性的なゼオライト多孔質触媒膜を有する。それぞれの触媒は各自の化学反応を促進し、多孔質膜の分子認識・選択分離能力も優れており、多段合成反応を一段で遂行できるパワフルな触媒システムである。本論文は多彩なカプセル触媒を調製し、ガソリン(イソパラフィン)の合成(1, 4章)、ジメチルエーテル(DME)の合成(3章)、グリセリンの水素化分解(3章)への応用を検討した。

本論文は緒言と別に、四章で構成される。各章の要約を以下に示す。

第一章ではコアにコバルト/シリカ触媒、膜に HZSM5 ゼオライト触媒、更に膜にスパッタリング法によって微量なパラジウムを搭載したカプセル触媒を調製した。合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)は膜を通過し、コア触媒にてリニアな長鎖軽油分子を合成する。得られた軽油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水素化分解し、イソパラフィン(プレミアガソリン)とイソオレフィンが得られる。副生するイソオレフィンがパラジウム触媒によってその場で水素化され、イソパラフィンになる。パラジウムを搭載していないカプセル触媒より遥かに高いイソパラフィン収率を示した。

第二章ではコアにクロム/酸化亜鉛(Cr/ZnO)触媒、膜に SAPO-46 酸性ゼオライト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(一酸化炭素と水素の混合ガス)は膜を通過し、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、DMEになる。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DME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るが、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、DMEへの転換可能性が飛躍的に増大した。

第三章では液相反応でのカプセル触媒の応用可能性を検討した。バイオディーゼルの副生成物であるグリセリンと水と高圧水素から、ジオール(1,2-プロピルジオール、1,3-プロピルジオール)の選択合成を検討した。コアにルテニウム/アルミナ触媒、膜に Silicalite-1 ゼオライト、更に膜に微量なパラジウムを搭

載したカプセル触媒を調製した。多様な分光解析技術を用いて、触媒ナノ構造と反応メカニズムを明らかにした。グリセリンは膜を通過して、コア触媒に到達し、脱水反応を受け、不飽和アルコール（アセタール）を生成した。生成した不飽和アルコールは触媒外部へ脱出過程において、ゼオライト膜上のパラジウムによって水素化され、ジオールを生成した。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ジオール収率を示した、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不飽和アルコールの一部がゼオライト・パラジウムと接していない可能性があるが、カプセル触媒ではすべての不飽和アルコールは強制的に触媒膜を通過し、ジオールへの転換可能性が飛躍的に増大した。

第四章では、カプセル触媒の新しい調製方法を試みた。鉄/シリカ触媒コアに、直接 **HZSM5** ゼオライト膜の担持を試みたが、**HZSM5** ゼオライトを水熱合成したとき、母液のアルカリ性が強すぎて、母液に置かれたコア触媒のシリカが溶解してしまい、カプセル触媒の調製できなかつた。改良方法として、まずコア触媒に **Silicalite-1** ゼオライト膜を水熱合成法で製膜した。**Silicalite-1** ゼオライトの水熱合成では母液がほぼ中性であったため、コア触媒は溶解しなかつた。引き続き、**Silicalite-1** ゼオライト膜に保護されたコア触媒に **HZSM5** ゼオライト膜を水熱合成法で製膜し、安定した **HZSM5** ゼオライト膜をコーティングすることに成功した。イソパラフィン一段合成にこの二重膜カプセル触媒は同組成の物理混合触媒より高い収率を収めた。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 10 報（関連論文 3 報、参考論文 7 法）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、環境、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。