

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	赤外分光法を用いたZSM-5ゼオライト上で進行するメタノールからの炭化水素生成に関わる炭素-炭素結合の形成機構に関する研究
Title(English)	Infrared study on mechanisms of C-C bond formation during methanol-to-hydrocarbons reaction over ZSM-5 zeolite
著者(和文)	山崎弘史
Author(English)	Hiroshi Yamazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9412号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野村 淳子,北村 房男,酒井 誠,馬場 俊秀,原 亨和
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9412号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		山崎弘史	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	野村淳子	准教授	審査員	原亨和	教授	
	審査員	北村房男	准教授				
		酒井誠	准教授				
		馬場俊秀	教授				

論文審査の要旨 (2000字程度)

本論文は「Infrared study on mechanisms of C-C bond formation during methanol-to-hydrocarbons reaction over ZSM-5 zeolite (赤外分光法を用いた ZSM-5 ゼオライト上で進行するメタノールからの炭化水素生成に関わる炭素-炭素結合の形成機構に関する研究)」と題し、ZSM-5 ゼオライトによるメタノールからの炭化水素生成に関わる素反応の反応機構について述べられたものであり、英語で書かれ、全7章から構成されている。

第1章「General introduction」では、ゼオライト触媒によるメタノール転換反応および触媒研究に適応される赤外分光法に関する研究背景を概説し、本研究の目的、意義について述べている。

第2章「Experimental」では、反応観察用の IR 装置、IR セル内の触媒温度の補正方法について述べている。

第3章「Evidence for a “Carbene-like” Intermediate during the Reaction of Methoxy Species with Light Alkenes on H-ZSM-5」では、ZSM-5 上のメトキシ種とオレフィンの反応について述べている。メタノールは ZSM-5 の酸性水酸基上で脱水してメトキシ種を形成し、このメトキシ種がオレフィンの炭素鎖成長に活性であることが確認された。また、同位体を用いた検討から従来考えられていたカルベニウムイオンを経由せずに“Carbene-like”な反応中間体を経由してメチル化反応が進行することを見出した。

第4章「Direct Production of Propene from Methoxy Species and Dimethyl Ether over H-ZSM-5」では、ZSM-5 上のメトキシ種とメタノールおよびジメチルエーテルの反応について述べている。ZSM-5 上のメトキシ種とジメチルエーテルからプロピレンが直接生成することを明らかにした。また、メタノールとジメチルエーテルではオレフィン生成に対する活性が異なり、ジメチルエーテルとメトキシ種がプロピレン生成の重要な反応中間体であることを見出した。

第5章「Kinetic Study on the Reaction of Methoxy Species and Olefins on H-ZSM-5 Zeolite」では、ZSM-5 上のメトキシ種によるオレフィンのメチル化反応に関わる熱力学的考察について述べられている。ZSM-5 上のメトキシ種によるエチレンのメチル化反応の活性化エネルギーがメタノールによるエチレンのメチル化反応の律速段階であることが明らかになった。また、ジメチルエーテルからのゼオライト上のメトキシ種の生成がメタノールからのメトキシ種の生成に比べて容易に進行することも見出した。

第6章「Infrared Study on the Behavior of Ethoxy Species on H-ZSM-5: Oligomerization of Ethene and Decomposition of Ethoxy Species」では、ZSM-5 上で進行するエチレンの重合反応について述べられている。ZSM-5 上に生成するエトキシ種がエチレン重合反応の反応中間体として作用せず、気相エチレン種同士の重合反応が進行していることを見出した。また、エトキシ種からエチレンが生成する際に従来のカルベニウムイオン(エチルカルベニウムイオン)を経由せずに、エトキシ種の C-O 結合の解離と格子酸素の塩基点によるメチル基の水素の引き抜きが協奏的に進行することが明らかとなった。

第7章「Summary」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は ZSM-5 によるメタノールからの炭化水素生成に関わる素反応の反応機構について述べられたものであり、理化学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。