

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	タルク及びゲルマニウムタルクを触媒としたエタノールから1,3-ブタジエンへの転化反応
Title(English)	
著者(和文)	秋山草多
Author(English)	Sota Akiyama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10855号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:馬場 俊秀,日野出 洋文,原 亨和,小畠 英理,穴戸 厚
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10855号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野):	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	秋山 草多		指導教員 (主):	馬場 俊秀	
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員 (副):		
			Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「タルク及びゲルマニウムタルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応」と題し、以下の 4 章から構成される。

第 1 章「序論」では 1,3-ブタジエンを製造する理由、1,3-ブタジエンを安定供給するためにエタノールから製造する理由、エタノールからの 1,3-ブタジエンを選択的に生成する触媒、この触媒の 1 つである複合酸化物 MgO-SiO_2 を効率良く触媒として使用するために着目したタルクについて概説した。最後に本論文の目的と意義について示した。

第 2 章「タルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応」では、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における MgO の役割を明らかにするために、水熱合成を行った MgO と SiO_2 の活性をそれぞれ明らかにした。水熱合成を行った MgO の場合、1,3-ブタジエンの選択率は 47.0%であった。一方、 SiO_2 の場合、1,3-ブタジエンは生成しなかった。これらの結果は、 MgO の役割はエタノールから 1,3-ブタジエンを形成することであることを示している。次に、この MgO を触媒として有効に利用するためにタルクに着目した。合成したタルクはエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示した。この場合、1,3-ブタジエンの生成速度は $1.41 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。タルクにおける Zn の含有量がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における触媒性能に及ぼす影響を明らかにした。 Zn の含有量が 0 から $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ まで増大するに従い、1,3-ブタジエンの生成速度が $1.41 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ から $2.07 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ に増大した。これらの結果からタルクに Zn をわずかに含有することで、エタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度が増大することを明らかにした。また、タルクにおける Zn の含有量が増大するに従い、中間生成物であるアセトアルデヒドの選択率が増大した。この結果から、 Zn をタルクに含有することでエタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応を促進することを明らかにした。さらに、XRD 測定を行うことで、含有した Zn 原子がタルクの Mg 原子と置換することを明らかにした。また、XPS 測定を行うことで、 Zn の含有量が増大するに従い、タルクにおける O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが $532.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ から $532.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ に増大することを明らかにした。これらの結果から、 Mg 原子と置換した Zn 原子が酸素の電子密度に影響を及ぼすことで、エタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応が促進したと考えられる。

第 3 章「ゲルマニウムタルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応」では、第 2 章で着目したタルクの Si 原子を Ge 原子に全て置換したゲルマニウムタルク (以下 Ge -タルクと示す) を触媒として用いた。この Ge -タルクを合成するために、 Ge -タルク形成に及ぼす合成条件の影響を明らかにした。検討した合成条件は、水熱合成温度、水熱合成時間、原料である MgO の比表面積、水の量、原料である MgO と GeO_2 の量、水熱合成後の

加熱温度、加熱時間である。これらを検討した結果、合成条件の中で、水熱合成温度の条件と原料である MgO の比表面積の条件が大きく Ge -タルク形成に影響を及ぼすことと、水熱合成と加熱を行うことで Ge -タルクが合成できることを初めて明らかにした。これらの合成条件を検討することで、表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.71 までの範囲で Ge -タルクを合成できることを見出した。これらの合成した Ge -タルクを触媒としてエタノール転化反応を行うことで、表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は、1,3-ブタジエンの生成速度と選択率に共に影響を及ぼすことを明らかにした。表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 を示す Ge -タルクの場合、1,3-ブタジエンの選択率は最大を示した。この場合、1,3-ブタジエンの選択率は 72.4%、1,3-ブタジエンの生成速度は $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。さらに合成した Ge -タルクにおける O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーと比表面積を明らかにするために、XPS 測定と窒素吸脱着測定を行った。これらの結果から合成した Ge -タルクにおいて表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、 Mg 原子近傍の酸素原子の数が増大することを明らかにした。合成した Ge -タルクにおける Mg 原子近傍の酸素原子の数とエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度との関係がほぼ比例関係となった。この結果から、合成した Ge -タルクにおける Mg 原子近傍の酸素原子がエタノールからの 1,3-ブタジエン生成に関与することを確認した。

第 4 章「結論」では、本論文の総括と展望について述べた。本研究で明らかにした MgO の役割、この Ge -タルクにおける Mg 原子近傍の酸素原子の役割は、1,3-ブタジエンの生成速度の増大における要因の解明に利用されることが期待される。これらの要因の解明によって、更なる高活性を示す触媒合成方針を示されることが期待される。また、本研究で明らかにした水熱合成と加熱をすることで合成される Ge -タルクの合成方法は、新規結晶性酸化物の合成法の方針を示す知見であると考えられる。そのため、この知見が新たな触媒の合成に利用されることが期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：化学環境学 専攻
Department of
学生氏名：秋山 草多
Student's Name

申請学位 (専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)：馬場 俊秀
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled “Conversion of ethanol to 1,3-butadiene using talc and germanium talc as catalyst”, and consists of four chapters.

Chapter 1 (overview) describes the background of conducting the conversion reaction of ethanol to 1,3-butadiene. It showed that MgO-SiO₂ is used as a catalyst in this reaction.

Chapter 2 (Conversion reaction of ethanol to 1,3-butadiene using talc as catalyst) describes the role of MgO in the conversion reaction of ethanol to 1,3-butadiene, and the catalytic performance of talc. In the case of hydrothermally synthesized MgO as catalyst, 1,3-butadiene selectivity was 47.0%. The result shows that the role of MgO is 1,3-butadiene formation from ethanol. To effective utilization of this MgO as a catalyst, talc is used as catalyst. To investigate the role of Zn, the reaction was carried out with talc having various concentrations of Zn. The increase of the Zn contents in the synthesized talc to 2.97×10^{-4} mol g⁻¹ increased the rate of 1,3-butadiene formation and the selectivity of acetaldehyde. The result shows that the Zn promoted acetaldehyde formation from ethanol.

Chapter 3 (Conversion reaction of ethanol to 1,3-butadiene using germanium talc as catalyst) describes the catalytic performance of germanium talc (Ge-talc). In order to synthesize this Ge-talc as catalyst, the influence of the synthesis conditions on Ge-talc formation was investigated. As a result, Ge-talc can be synthesized by hydrothermal synthesis and heating under nitrogen atmosphere. The Ge-talc was synthesized at the range of atomic ratios of Mg / (Mg + Ge) between 0.38 and 0.71. The catalytic performance of Ge-talc increased with an increase in the atomic ratios of Mg/(Mg + Ge). The number of oxygen atoms estimated using the surface area and XPS spectra date. As a result, the oxygen atom near Mg was related with the 1,3-butadiene formation from ethanol.

Chapter 4 (General conclusion) summarizes this thesis and describes that the role of MgO may enable me to synthesize catalysts to promote the conversion of ethanol into butadiene.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).