

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,小島 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)	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		秋山 草多	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	馬場俊秀	教授	審査員	宍戸 厚	教授
	審査員	日野出 洋文	教授			
		原 亨和	教授			
		小畠 英理	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

「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」と題した本論文は、エタノールから 1,3-ブタジエンの選択的合成法の開発を目指した研究であり、全 4 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、エタノールを出発原料に用いた研究の背景を述べ、1,3-ブタジエン（以下、ブタジエン）が 4 つの反応ステップを経て生成する本反応について既存の研究を概説すると共に、本論文の研究の位置づけおよび目的を述べている。

第 2 章「Zn 含有タルクを触媒とするエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応」では、本研究独自の水熱合成法によって調製した MgO を単独で触媒に用いると、エタノールからブタジエンが高い選択性で生成することを見出している。従来の報告では、ブタジエンが生成するには複数の触媒機能が必要であるという考えに基づいて、複合酸化物を触媒として用いていた。一方、MgO と同じアルカリ金属酸化物でも、例えば CaO を触媒にするとブタジエンは殆ど生成しない。こうした結果から、MgO が持つ特有の触媒機能で本反応が進行していると考え、エタノールからブタジエンが生成する新たな反応機構を提案している。この反応機構を基に、以下の二つの理由からタルクを触媒として選定している。第一の理由は MgO 層が酸素原子を介して SiO₂ 層と結合する構造を有するタルクでは、MgO が触媒として有効に機能し、効率良く、しかも選択的にブタジエンが生成する可能性が高いと考えたからである。第二の理由として、タルクの六角板状の結晶形態がブタジエンを生成した MgO の結晶形態と同じであるからである。

水熱合成法で調製したタルクを触媒とすると、反応温度 400℃ でエタノールからアセトアルデヒドへの転化反応は進行した。しかし、ブタジエンの選択率は 4%と極めて低い値であった。ここでタルク骨格中の Mg²⁺ イオンの一部（およそ 1/100）を Zn²⁺ で置換（以下、タルク-Zn）すると、ブタジエン生成速度が $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g h}$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/g h}$ へと増大すること、ブタジエン選択性と触媒寿命が飛躍的に増大することを明らかにしている。更に、タルク-Zn を触媒に用いると、反応速度が最も遅い反応ステップ、即ちエタノールからアセトアルデヒドへの生成反応が促進され、その結果としてブタジエン生成速度が速くなったと推論している。

第 3 章「ゲルマニウムタルクを触媒とするエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応」では、第 2 章の結果を基に、タルクの SiO₂ 層の Si 原子を他の原子に変えることで酸素の電子状態が変化し、ブタジエンの選択率が高くなる可能性が高いと考えている。GeO₂ を単独で用いるとエタノールからアセトアルデヒドが選択的に生成することから、Si 原子を Ge 原子に替えたゲルマニウムタルク（Ge-タルク）を触媒として選定している。触媒調製条件を調べた結果、高い触媒性能を示す Ge-タルクは、二段階で調製することが必須であることを明らかにしている。即ち第一段階では、水熱合成法を用いて 80℃ で Ge-タルクの前駆体を生成させ、この前駆体を第二段階において更に窒素中 400℃ で加熱処理することで Ge-タルクを調製する。こうした Ge-タルク調製法は、本研究によって初めて開発されたものである。この調製法によって Mg/(Mg+Ge) 比が 0.38 から 0.71 の範囲で Ge-タルクを合成できることを明らかにしている。これらの Ge-タルクを触媒に用いるとブタジエン選択率は Mg/(Mg+Ge) 比の影響を受け、その比が 0.64 付近で最大ブタジエン選択率 72% を達成している。この選択率は、タルク-Zn (52%) よりも高い値であった。しかし、ブタジエン生成速度はタルク-Zn のおよそ 1/6 ($3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g h}$) であった。

X線光電子分光法を用いて、Ge-タルクにおける酸素原子の電子の結合エネルギーを測定し、反応に関与する酸素種を調べている。触媒中の Mg/(Mg+Ge) 比を変化させたとき、ブタジエン生成速度は O_{1s} 軌道における電子の結合エネルギー $530.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ をもつ酸素原子量に比例した。この結果を基に、ブタジエン生成には $530.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ をもつ酸素原子が触媒反応に関与すると推定している。

第 4 章「総括」では、調製した触媒の性能を従来の触媒と比較すると共に、本研究での成果をまとめて総括し、将来の展望について述べている。

以上を要するに本論文はエタノールからのブタジエン生成反応において新たな触媒機能を提案し、タルク-Zn および Ge-タルクを触媒として利用できることを見出している。更に、その触媒性能は従来の報告例のなかで、単位時間に処理できるエタノール量が最も多く、しかもブタジエン生成速度が極めて速いことから、工業触媒として利用できる可能性を秘めており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があると認められる。