

(様式7)

学位論文審査結果の要旨

氏名	松原 仁志
審査委員	委員長 _____ 片田 直伸 _____ 印 委員 _____ 辻 悦司 _____ 印 委員 _____ 菅沼 学史 _____ 印 委員 _____ 増井 敏行 _____ 印 委員 _____ _____ 印
論文題目	Analysis and Design of Active Cobalt Species on MFI Zeolite for Catalytic Methylation of Benzene with Methane (メタンによるベンゼンのメチル化反応に活性な MFI ゼオライト上の Co 種の解析と設計)
審査結果の要旨	<p>近年、北米のシェールガス革命により生産量が増加していることなどから、天然ガスは石油に代わる炭素資源として期待されている。しかし、その主成分であるメタンは化学的に非常に安定であるため、メタンを有用な炭化水素へ転換するためには有効な触媒が必要である。メタンを原料の一部として炭化水素を生成する反応の一つとしてメタンによるベンゼンのメチル化($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2$)が挙げられ、Co/MFI ゼオライト触媒上で進行することがわかっている。本論文は、MFI ゼオライト上の活性な Co 種の解析と設計についての研究成果を、以下のように記述している。</p> <ol style="list-style-type: none">1. Co/MFI および Co+M (第二金属) /MFI を調製し、500 °C でメタンによるベンゼンのメチル化を行うと、Co/MFI では $\text{Co}/\text{Al} = 0.2\text{-}0.6$ で高い触媒活性が得られた。一方、Co+M/MFI では Mg^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+} のような +II 価の典型元素を添加した場合、$\text{Co}/\text{Al} > 0.2$ でも高い触媒活性が得られた。Co/MFI へ +II 価の典型元素を添加すると活性な Co 種が選択的に生成することなどがわかった。2. IR スペクトルによって MFI 上の Co 種に吸着したベンゼンがみられ、気相とは電子状態が変化していることを見出した。また、Co/MFI へ吸着したベンゼンがメタンと反応したこともその場観察され、吸着ベンゼンがメタンの活性化を起こし、メチル化を引き起こしていることがわかった。3. UV-vis スペクトルにより MFI 上の Co 種の位置を調べ、活性な Co 種は広い α サイトに位置していることを見出された。また、アンモニア IRMS-TPD により酸性質を調べ、α サイトの Co 種は強いルイス酸性を有しており、求電子性の高い Co 種であることが発見された。この求電子性の高さがベンゼンへの吸着、またはメタンからのヒドリドの引き抜きに寄与していると推測される。4. 担体 MFI ゼオライトの Al 濃度が及ぼす活性への影響を調べた。Al 濃度が 0.3 mol kg^{-1} 程度の MFI へ Co を担持し、540 °C で反応を行うと高く安定した触媒活性が得られ、メチル化選択率も高いことがわかった。このように、Al 濃度が 0.3 mol kg^{-1} 程度の MFI 上で生成する Co 種が副反応を抑制し、ベンゼンのメチル化反応を選択的に進行することを見出された。 <p>以上のように、本研究はメタン転換反応における触媒の詳細な解析および設計に大きく寄与した。これらの成果は原著論文 2 報をはじめ、国内外の学会で多数発表され、高く評価されているため、博士 (工学) の学位論文に値すると判断できる。</p>