



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Low Temperature Oxidation of Ethylene by Silica-Supported Platinum Catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	SATTER, SHAZIA SHARMIN
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13360号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71988
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SHAZIA_SATTER_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 Shazia Sharmin SATTER

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	向井 紳
	副査	教授	佐田 和己
	副査	准教授	中島 清隆
	副査	教授	福岡 淳

学 位 論 文 題 名

Low Temperature Oxidation of Ethylene by Silica-Supported Platinum Catalysts
(シリカ担持白金触媒によるエチレンの低温酸化)

野菜や果物から発生する微量のエチレンは自身の熟成を促す植物ホルモンであるため、長期保存を困難にしている。シリカ担持白金触媒は低温で微量のエチレンを酸化できることから、野菜や果物の鮮度保持のために冷蔵庫で用いられている。しかし、反応機構に関する研究は十分ではない。本論文では、メソポーラスシリカ（SBA-15）に担持された白金触媒によるエチレン酸化について、反応機構に関する研究を行っている。

第1章では本論文の背景と目的について述べられている。

第2章ではSBA-15担持白金触媒の合成、構造解析および反応活性が記されている。流通系反応において、この触媒は90分間エチレンの完全な転化を示すが、その後、エチレン転化率は徐々に30%まで低下し、二酸化炭素収率は約15%となる。その後、触媒をヘリウムガス下で加熱すると転化率と収率の差に相当する二酸化炭素が発生することから、触媒表面上に炭素種が生成することを見いだした。さらに、反応中に水蒸気を導入すると触媒活性が低下し、止めると活性が回復することから水の阻害効果が認められた。また、アモルファスシリカも担体として有用であることも見いだしている。

第3章ではシリカの疎水性が触媒活性に及ぼす影響について検討を行っている。焼成温度を変えたシリカを用いて担持白金触媒を調製し、水の吸着等温線を調べた。その結果、SBA-15ではアモルファスシリカよりも焼成により疎水性が向上することが分かった。疎水性が最も高くなる800℃焼成のSBA-15を用いて担持白金触媒を調製しエチレン酸化を行うと、エチレン転化率および二酸化炭素収率が増加した。しかし、アモルファスシリカの場合には活性に変化はなかった。Si NMR分光法により、800℃焼成のPt/SBA-15では表面SiOH量の減少が観測された。従って、反応中に生成する水は疎水性表面から円滑に放出され、エチレン転化率および二酸化炭素収率が増加すると考察している。

第4章ではエチレン酸化の動力学的研究を行っている。モデル反応としてCO酸化を行うと、Pt/SBA-15はエチレン酸化よりも速い速度で進行することが分かった。また、文献との比較から反応中間体としてCOまたはエポキシドが存在する可能性が排除された。さらに、in situ条件下での赤外分光法から、触媒表面上にギ酸、酢酸塩および酢酸の存在が明らかとなった。対照実験としてホルムアルデヒド、ギ酸および酢酸の吸着実験から酢酸は中間体ではなくスペクテーターであることが分かった。以上の結果をもとに、エチレン酸化の反応機構を提案している。

第5章では、結果と考察をまとめ研究を総括している。

以上のように、本論文ではシリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化について、反応機構を詳細に検討することにより、触媒上の炭素種が容易に二酸化炭素に転化すること、シリカの疎水性を上げることにより水が効果的に除去され高い触媒活性を与えること、さらには触媒のその場観察により従来提唱されている反応機構を修正し新たなものを提案しているという新規性・独創性の高い知見を得ており、触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。