

学位論文審査結果の概要

氏 名	Surachai Karnjanakom（すらちやい かるんじやなこむ）
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 澤田 英夫
	副査 岡崎 雅明
	副査 長瀬 智行
論 文 題 目	Development of Highly Active Solid Catalysts for Upgrading of Bio-Oils (バイオオイルアップグレードのための高活性固体触媒の開発)
審査結果の概要（2,000 字以内）	
<p>バイオマスを、石油を代替可能なエネルギー物質とするためには、まずは原油に相当するバイオオイルを製造することが重要である。しかし、現行の技術で得られたバイオオイルは、常に酸、ケトン、フェノール、糖などの含酸素化合物を多く含んでいるため、高い腐食性や不安定性、低発熱量といった問題がある。したがって、輸送燃料として利用する前にバイオオイルの高品質化（アップグレード）が求められている。本研究では、アルミナ、Al-MCM-41およびゼオライトのような固体酸触媒の活性および安定性を高めるために、多孔質構造を有するいくつかの触媒を調製し、触媒への金属導入量と金属種、触媒の細孔径分布および酸性度とバイオオイルのアップグレードに対する反応活性、選択性および安定性の相関が調べられている。酸性度の増加は、脱酸素、アルキル化、芳香族化、重合を促進し、芳香族炭化水素の形成に有効であったが、触媒寿命を短くするコーキングも促進された。しかし、コーキングが析出した使用済み触媒は、空气中で焼成することによって容易に再生された。実験結果に基づく、触媒性能およびコーキング形成に関するメカニズムも議論された。ここで得られた知見はバイオオイルのアップグレードに有効な触媒の設計の指針となるものと期待される。本論文は英語で書かれており全部で8章から構成されている。</p> <p>第1章では、バイオマス転換、熱分解バイオオイルのアップグレード、および様々な触媒によるバイオオイルのアップグレードのメカニズムに関する研究についてまとめ、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章では、本研究に使われた実験装置、生成物及び触媒に関する分析方法などを記している。</p> <p>第3章では、金属（Cu、Fe および/または Zn）担持 γ-Al_2O_3 触媒上のバイオオイルの触媒改質によるバイオオイルの収率および品質を向上させる環境調和プロセスの開発について述べている。得られた触媒は前処理されたスギの熱分解から得られたバイオオイルの芳香族炭化水素への転化に有効であることが明らかとなった。特に、ベンゼンやトルエンなどの単環芳香族炭化水素への転換に有効であった。2.5wt% Zn/γ-Al_2O_3 は最高の触媒活性を示し、生成物中の炭化水素量は 80.3%に達した。</p> <p>第4章では、Cu または Fe を担持したメソポーラス棒状アルミナ触媒による、ヒマワリ茎の迅速熱分解から得られたバイオオイルの選択的な芳香族炭化水素への変換が述べられている。大きな細孔サイズを有するメソポーラス Al_2O_3 は、インデンおよびナフタレンのような多環式芳香族炭化水素</p>	

(PAH) の生成に有利だが、1~2.5wt% の Cu または Fe を担持した Al_2O_3 はベンゼン、トルエンおよびキシレン (BTX) などの単環芳香族炭化水素 (MAH) に対して高い選択性 (>80%) を示した。

第 5 章では、Mg を担持した Al-MCM-41 上でのバイオオイルの触媒改質について述べられている。Mg の担持量は 0.25~10wt% の範囲としたところ、Mg 種が良好に分散し、バイオオイル品質の向上に優れた効果を示した。アップグレードされたバイオオイル中の芳香族炭化水素は約 80% に達した。

第 6 章では、 β -シクロデキストリン (CD) 補助共浸法により Cu を担持した Cu/MCM-41-CD および Cu/KIT-6-CD 触媒の調製について述べられている。これらの触媒は、従来の含浸法で調製されたものと比較して、バイオオイルの脱酸素化を大きく促進した。20wt% の Cu を担持した触媒は最も高い触媒活性を示し、アップグレードされたバイオオイル中の単環式芳香族炭化水素の量は 73.2% および 86.1% に達した。触媒を 4 サイクル再使用した後も炭化水素量の著しい減少は見られなかった。

第 7 章では、触媒性能およびコーキング形成に関するメカニズムを解明のため、酸-塩基二官能性の Mg-Cu/ β -ゼオライトを用いたフルフルールから単環式芳香族化合物への変換について述べられている。 β -ゼオライトに 0.25~1% の Mg と 1% の Cu を担持した場合に、選択的な BTX 生成量の増大と触媒上のコークス堆積量の顕著な減少が見出された。さらに、0.5% Mg-1% Cu/ β -ゼオライトを β -ゼオライトならびに 1% Cu/ β -ゼオライトと比較した場合、低温および高 WHSV における接触脱酸素活性が向上していた。特に、1% Cu/ β -ゼオライトと 0.5% Mg-1% Cu/ β -ゼオライトを用いて反応温度を 700°C 以上とした場合、液体生成物はほぼ純粋なベンゼンとなった。以上の実験結果に基づく、触媒性能およびコーキング形成に関するメカニズムを議論した。

第 8 章は結言であり、本論文で明らかになった事項をまとめるとともに、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文ではバイオマス熱分解由来のバイオオイルのアップグレードにおける触媒を開発すると共に、接触触媒脱酸素機構及び触媒上のコークスの形成機構も明らかにした。ここで得られた知見は、高品質のバイオオイルの製造に大きく寄与するものである。

本研究の成果は、学位論文の基準を満たす内容を有するものとして、合格に相当すると認められる。
学位論文の基礎となる参考論文

- (1) Surachai Karnjanakom, T. Suriya-umporn, A. Bayu, S. Kongparakul, C. Samart, C. Fushimi, A. Abudula, G. Guan, "High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for *in-situ* catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil," **Energy Conversion and Management**, 142 (2017) 272-285.
- (2) Surachai Karnjanakom, A. Bayu, X. Hao, S. Kongparakul, C. Samart, A. Abudula, G. Guan, "Selectively catalytic upgrading of bio-oil to aromatic hydrocarbons over Zn, Ce or Ni-doped mesoporous rod-like alumina catalysts," **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 421(2016)235-244.
- (3) Surachai Karnjanakom, A. Bayu, P. Xiaoketi, X. Hao, S. Kongparakul, S. Chanatip, A. Abudula, G. Guan, "Selective production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of biomass over Cu or Fe loaded mesoporous rod-like alumina," **RSC Advances** 6(2016)50618-50629.
- (4) Surachai Karnjanakom, G. Guan, B. Asep, X. Hao, S. Kongparakul, C. Samart, A. Abudula, "Catalytic upgrading of bio-oil over Cu/MCM-41 and Cu/KIT-6 prepared by β -cyclodextrin-assisted co-impregnation method," **Journal of Physical Chemistry C** 120(2016)3396-3407.
- (5) Surachai Karnjanakom, G. Guan, B. Asep, X. Du, X. Hao, J. Yang, C. Samart, A. Abudula, "A green way to increase yield and quality of bio-oil: ultrasonic pretreatment of biomass and catalytic upgrading of bio-oil over metal (Cu, Fe and/or Zn)/ γ - Al_2O_3 ," **RSC Advances** 5(2015) 83494-83503.