

## 学位論文審査結果の概要

氏名	IRWAN KURNIA（イルワン クルニア）
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 阿部 敏之
	副査 吉田 暁弘
	副査 久保田 健
論文題目	Production of High-Value-Added Chemicals and High-performance Catalysts from Lignin (リグニンからの高付加価値化学物質と高性能触媒の製造)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>リグニンは木質系と草本系バイオマスを構成する主要成分の一つであり、芳香環を持つ高分子化合物であることから、石油に由来する化学品原料の多くを代替するポテンシャルがある地球最大の再生可能芳香族化合物資源と期待される。現在、製紙等の脱リグニンプロセスから多くのリグニン残渣が発生しており、環境負荷低減を指向したリグニン残渣からの高付加価値の化学品・燃料の生産、リグニン由来の機能性材料、触媒担体、炭素ベースの触媒などの開発が注目されている。本研究では、リグニン由来のバイオオイルの触媒的脱酸素反応について、様々なゼオライト触媒のスクリーニングにより、ゼオライト構造と性能の相関を明らかにしている。また、脱アルカリリグニンを炭素および硫黄源とした <math>\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{C}</math> 担持触媒を調製し、ギ酸の高効率高選択的分解による水素生産に成功している。加えて、スルホン化リグニンを前駆体として簡易な熱分解法による炭素ベースの弱酸性触媒を調製し、木質バイオマスの加水分解によるグルコースとキシロースなどの糖類製造や、広く使用されている <math>N,N</math>-ジエチル <math>m</math>-トルアミド (DEET) よりも低毒性の蚊忌避剤となる <math>p</math>-メンタン-3,8-ジオール (PMD) のシトロネラルの環化による製造にも成功した。</p> <p>本論文は英語で書かれており全部で6章から構成されている。</p> <p>第1章では、リグニンから高付加価値化学品・燃料を生産する既存の方法及びリグニン由来の機能性材料、触媒担体、炭素ベースの触媒などの開発現状、課題解決に向けた取組みについてまとめ、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章では、リグニンからベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族炭化水素(BTX)製品を得るために、リグニンの高速熱分解に由来するバイオオイルの <i>in-situ</i> 触媒脱酸素に適したゼオライト類触媒のスクリーニングについて記している。本研究では、5種類の高アルミニウムゼオライト、すなわち H-フェリエライト、H-モルデナイト、H-ZSM-5、H-ベータ、および H-USY 型ゼオライトの触媒効果を調べた結果、ゼオライトのチャンネル構造、細孔径及び酸性度などが、生成物の分布、コークスの形成及び脱酸素に大きな影響を与えることを明らかにした。特に、<math>5.8\text{\AA}</math> の細孔径を備えた H-ZSM-5 ゼオライトの使用時に最大の芳香族炭化水素の収率が得られた。また、<math>6.5\text{\AA}</math> の細孔径を有する H-ベータゼオライトが、単環式芳香族炭化水素に対して最も高い選択性を示した。</p>	

第3章では、脱アルカリリグニン (DAL) を炭素および硫黄源として使用し、簡単な含浸・熱分解の2段階プロセスで  $\text{MoS}_2 / \text{Mo}_2\text{C}$  ベースの触媒 (Mo-DAL) を調製し、ギ酸分解からの水素製造に应用している。20%Mo-DAL 触媒の存在下、 $220^\circ\text{C}$  でギ酸はほぼ完全に水素と二酸化炭素に転換され、その選択性は99.2%であった。また、この触媒は少なくとも50時間の安定な活性を示した。このような貴金属を含まない安価な触媒は、他の変換反応にも広く応用できることが期待される。

第4章では、スルホン化リグニンを前駆体として簡単な熱分解と酸洗浄プロセスにより、低コストで炭素ベースの弱酸性触媒が調製可能であることを示している。得られた触媒は、セルロースおよび木質バイオマスの加水分解によるグルコースおよびキシロースなど単糖の生産に有用で、特に、 $450^\circ\text{C}$  の熱分解によって得られた炭素触媒 (AL-Py-450) は、スギ材の加水分解に対して良好な触媒活性を示し、グルコースとキシロースの収率はそれぞれ47.1%と40.3%に達することを明らかとした。

第5章では、第4章に示したリグニン由来の炭素酸触媒が、シトロネラルの環化による天然の蚊忌避剤となる *p*-メンタン-3,8-ジオール (PMD) の製造に应用できることを明らかとした。(±) シトロネラルの転化率は97%にも達し、86%の高いPMD収率が得られた。

第6章は結言であり、本論文で明らかにした知見をまとめるとともに、今後の展望を述べている。

以上を要約すると、本論文ではリグニンの高速熱分解に由来するバイオオイルの *in-situ* 脱酸素反応に適したゼオライト類触媒の開発と同時に、リグニンからも高性能触媒を調製し、ギ酸の高効率高選択的分解による水素生産や、木質バイオマスの加水分解による糖類の製造、シトロネラルの環化による毒性の低い天然の蚊忌避剤である *p*-メンタン-3,8-ジオール (PMD) の製造にも成功した。ここで得られた知見は、リグニンの高度利用に大きく寄与するものと考えられる。

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であり、合格に相当すると判断される。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- (1) Irwan Kurnia, Akihiro Yoshida, Nichaboon Chaihad, Asep Bayu, Yutaka Kasai, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Hydrolysis of Cellulose and Woody Biomass over Sustainable Weak-Acid Carbon Catalysts from Alkaline Lignin (アルカリリグニン由来弱酸型炭素触媒を用いたセルロースと木質バイオマスの加水分解)", *Fuel Processing Technology*, 196 (2019) 106175.
- (2) Irwan Kurnia, Akihiro Yoshida, Yohanes Andre Situmorang, Yutaka Kasai, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Utilization of Dealkaline Lignin as a Source of Sodium-Promoted  $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{C}$  Hybrid Catalysts for Hydrogen Production from Formic Acid (脱アルカリリグニンを前駆体として合成したナトリウム促進  $\text{MoS}_2 / \text{Mo}_2\text{C}$  ハイブリッド触媒を用いたギ酸からの水素生産)", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 8670–8677.
- (3) Irwan Kurnia, Surachai Karnjanakom, Asep Bayu, Akihiro Yoshida, Jenny Rizkiana, Tirta Prakoso, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "In-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of lignin over high aluminum zeolites (高アルミニウムゼオライト上でのリグニンの急速熱分解から得られたバイオオイルのその場接触アップグレード)", *Fuel Processing Technology*, 167 (2017) 730-737.