

学位論文審査結果の概要

氏 名	Nichaboon Chaihad （ニチャブーン チャイハド）
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 吉田 暁弘
	副査 岡崎 雅明
	副査 本田 明弘
論 文 題 目	Development of HZSM-5-based catalysts for in-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of biomass （バイオマスの高速熱分解に由来するバイオオイルのその場アップグレードのための HZSM-5 ベース触媒の開発）
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>バイオマスの高速熱分解によるバイオオイルの製造は、バイオマス成分の大部分を直接的に液体燃料へ変換できる効果的な技術であるため大きな注目を集めている。しかし、熱分解プロセスから得られたバイオオイルは多様な含酸素化合物から構成され、一般的に高粘度と強い腐食性を示し、さらに化学的に不安定で貯蔵性等にも難点がある。このため、粗バイオオイルを燃料または化学原料として使用する前に、脱酸素化などのアップグレードが必要である。HY や、H-ベータ、H-フェリエライト、HZSM-5 などのプロトン交換した酸性ゼオライト上でのバイオオイルの常圧接触分解は、水素ガスが不要なバイオオイルのアップグレードに効果的な方法であり、特に HZSM-5 は、バイオオイルの脱酸素化において最も効果的な触媒として知られている。しかし、HZSM-5 自体は、その細孔構造が微細であるため、分子サイズの大きな反応物や生成物の細孔内拡散に制限があり、さらに反応中のコーキングなどでマイクロ孔の入り口が容易に閉塞し、急激な触媒失活を起こす。この問題に対処する代表的な方法として、以下の3つが挙げられる。1つ目は金属修飾で、脱酸素を促進するためにゼオライトの酸性度を最適化するための最も簡単な方法である。しかし、この方法ではゼオライトの微細孔の拡散制限の問題を解消することは困難である。2つ目は HZSM-5 の細孔構造の階層化である。これは、本来の HZSM-5 よりも大きなメソ細孔を構築することで拡散制限を解消するものである。3つ目は HZSM-5 への中空構造またはコア/シェル構造といった特殊構造の付与である。本研究では、上記の3つの方法でバイオマスの高速熱分解に由来するバイオオイルをその場でアップグレードするための HZSM-5 ベースのゼオライト触媒を開発した。また、触媒性能と触媒調製に影響を与えるメカニズムを検討した。本論文は英語で書かれており全部で5章から構成され、次のように要約される。</p> <p>まず、湿式含浸法を使用して銅金属を担持した Cu/HZSM-5 上でのバイオマスの高速熱分解からのバイオオイルのその場でのアップグレードについて検討した。低 Cu 担持量の Cu /HZSM-5 は、HZSM-5 の結晶構造とその酸点を有し、高い脱酸素能を示すことを明らかにした。特に、0.5 wt%Cu/HZSM-5 触媒が最高性能を示し、73.2%の高い芳香族炭化水素相対量を有するオイルと、56.5 mg/g-バイオマス（d.a.f）という高い単環芳香族炭化水素収率を示した。さらに、0.5 wt%Cu/HZSM-5 触媒は優れた触媒再利用性も示した。</p>	

次に、水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPAOH) 及び NaOH 水溶液を用いて市販の HZSM-5 を脱ケイ化することにより階層構造を有する H-ZSM-5 触媒を合成し、バイオマス的高速熱分解に由来するバイオオイルのアップグレードを行った。従来の HZSM-5 触媒および他の条件下で調製された階層構造を有する HZSM-5 ゼオライト触媒と比較検討をした結果、0.2 M NaOH と 0.25M TPAOH を含有する溶液を使用し調製した階層型 HZSM-5 は最高の触媒性能を示し、バイオオイル中の芳香族炭化水素の含有量が最大値 (65.8%) に達した。TPAOH 添加量の調整によってメソ細孔の形成を高度に制御することができ、比表面積の増大と酸点含有量の最適化が可能であった。さらに、触媒表面のコークス形成を減らすために、階層型 HZSM-5 ゼオライト触媒を様々な金属で修飾した。その結果、階層型 HZSM-5 に 0.25 wt% の Cu を担持することで、コークス形成を大幅に低減し、芳香族炭化水素の収率をさらに増加させることに成功した。

最後に、触媒性能をさらに向上させるために、水熱法を用いて中空構造の HZSM-5 ゼオライトを合成した。TPAOH の存在下で得られた中空 HZSM-5 ゼオライト触媒はメソポーラスシェルを有し、この触媒によるセルロースとヘミセルロースの高速熱分解に由来するバイオオイルのその場アップグレードにおける芳香族炭化水素の収率は 78.5~78.7% に達した。さらに、本触媒は実バイオマス (杉) のその場アップグレードにも有効であることを確認し、杉/触媒重量比が 1:2 の場合、芳香族炭化水素の収率は 80.2% に達した。また、この触媒は優れた再利用性も示した。

以上を要約すると、本論文ではバイオマス的高速熱分解に由来するバイオオイルのその場アップグレードのために三種類の HZSM-5 ベース触媒の開発とその検証を行った。得られた知見は脱酸素用の新規触媒の設計に広く適用できると考えられる。

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. **Nichaboon Chaihad**, Aisikaer Anniwaer, Aghietyas Choirun Az Zahra, Yutaka Kasai, Prasert Reubroycharoen, Katsuki Kusakabe, Abuliti Abudula and Guoqing Guan, "In-situ catalytic upgrading of bio-oil from rapid pyrolysis of biomass over hollow HZSM-5 with mesoporous shell (メソポーラスシェルを備えた中空 HZSM-5 上でのバイオマスの急速熱分解からのバイオオイルのその場触媒アップグレード)," *Bioresource Technology*, 341 (2021) 125874.
2. **Nichaboon Chaihad**, Yohanes Andre Situmorang, Aisikaer Anniwaer, Irwan Kurnia, Surachai Karnjanakon, Yutaka Kasai, Abuliti Abudula, Prasert Reubroycharoen and Guoqing Guan, "Preparation of various hierarchical HZSM-5 based catalysts for in-situ fast upgrading of bio-oil(バイオオイルのその場での迅速なアップグレードのための様々な階層的 HZSM-5 ベースの触媒の調製)," *Renewable Energy*, 169 (2021) 283-292.
3. **Nichaboon Chaihad**, Aisikaer Anniwaer, Surachai Karnjanakon, Yutaka Kasai, Suwadee Kongparakul, Chanatip Samart, Prasert Reubroycharoen, Abuliti Abudula and Guoqing Guan, "In-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of sunflower stalk to aromatic hydrocarbons over bifunctional Cu-loaded HZSM-5(二官能性を有する Cu 担持 HZSM-5 触媒上でのヒマワリ茎の高速熱分解に由来するバイオオイルをその場でアップグレードして芳香族炭化水素への変換)," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155 (2021) 105079.