

氏名(本籍)	宮澤朋久(長野県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第4593号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	<b>Catalytic conversion of biomass: catalyst development and the elucidation of the reaction mechanism</b> (バイオマス変換触媒の開発とその機能解明に関する研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	国森公夫
副査	筑波大学教授	博士(工学)	寺西利治
副査	筑波大学教授	博士(工学)	神原貴樹
副査	筑波大学教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	富重圭一

### 論文の内容の要旨

本論文は、バイオマス変換触媒の開発とその機能解明に関する研究について述べたものである。近年の化石資源の利用に起因した二酸化炭素排出量の増大による地球温暖化問題から、再生可能な新エネルギー源としてバイオマスの利用が注目され、様々な燃料への変換が検討されている。また、同時に、バイオマスを様々な化学品へと変換するプロセスが検討され、石油資源代替が期待されている。このようなバイオマスからの燃料と化学品製造を行うシステムをバイオリファイナリーと呼び、現在関連する研究が多方面から進められている。本論文では特に、バイオマスの触媒ガス化による合成ガス製造およびグリセリンの水素化分解によるプロパンジオール製造に関して触媒の開発およびその機能解明を行った結果を述べる。

バイオマスのエネルギー利用においては、利用しやすい形態へと変換する技術が必要とされている。ガス化は熱化学的変換により水素や合成ガス ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )、 $\text{CH}_4$  等の可燃性ガスを製造するプロセスであり、発電等とも密接に結びつき、有望性の高い変換方法である。様々なバイオマスのガス化方法が検討されているが、本研究では空気をガス化剤とした木質系バイオマスの接触触媒ガス化に注目した。高性能な触媒を用いてタールを効率的に除去することにより、安定で高効率なガス化が可能となる。本研究室のこれまでの研究で、触媒の構成成分として Rh と  $\text{CeO}_2$  を組み合わせ、流動層反応器を用いることにより、従来報告されてきた方法と比べて非常に高い合成ガス収率や活性の安定性を示すことが見出されている。本論文では、この Rh/ $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  触媒が、モデル化合物だけでなく、様々な実バイオマスのガス化にも適応可能であることや、様々な反応条件において、市販の水蒸気改質用触媒を上回る性能を示すことを実証し、また、触媒のキャラクタリゼーションを通してその活性の発現機構の解明を行った結果もあわせて報告する。

様々な種類のバイオマスのガス化試験を dual-bed 方式の反応器と様々な触媒を用いて行った結果、高性能 Rh/ $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  触媒を用いることにより、高効率で安定なガス化が実現されることが分かった。また、有用なガスの生成と言った観点でのガス化に適するバイオマスの序列は cedar wood (杉粉) > jute stick (麻の茎) > bagasse (サトウキビの絞り滓) > rice straw (稲わら) であった。杉粉のガス化においては、少量のコー

クの触媒表面上への析出が確認されたものの、823K という低温での反応にも関わらず、タールの生成は見られなかった。杉のガス化における H<sub>2</sub>S の影響を試験したところ、水蒸気改質用 Ni 触媒は H<sub>2</sub>S 無添加では高いタールの除去性能を示していたが、H<sub>2</sub>S の添加により大幅に活性が劣化した。一方、Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた場合、高濃度の H<sub>2</sub>S の下でも、Ni 触媒と比較して高い安定性を示すことを見出した。Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒のキャラクタリゼーションの結果、Rh/SiO<sub>2</sub> への CeO<sub>2</sub> の添加が活性を向上させていることが確かめられ、この効果は Rh 種と CeO<sub>2</sub> の相互作用によるものであることを明らかにした。

グリセリンの水素化分解反応とはグリセリン分子中の C-O 結合を切断し、そこに水素原子を挿入する反応である。副生成物は H<sub>2</sub>O である。グリセリンの分子には 2 種類の C-O 結合が存在し、そのため、水素化分解生成物は 1,2-プロパンジオール（プロピレングリコール）と 1,3-プロパンジオールの 2 種類となる。また、プロパンジオールはもう一度更に水素化分解を受け、1-プロパノールおよび 2-プロパノールを与える。更に、水素化分解反応条件では、副反応として C-C 結合切断による degradation 反応があり、エチレングリコール、エタノール、メタノール、メタン等を与え、ここではこれらを分解生成物と呼ぶ。1,2-プロパンジオールは医薬品・化粧品等に利用されたり、食品添加剤（耐寒剤）等として工業的に広く利用されている。1,3-プロパンジオールはポリエチレンテレフタレート（PET）よりも伸縮性や形状安定性、柔らかい肌触りなどに優れたポリトリメチレンテレフタレート（PTT）の合成原料として用いられる付加価値の高い物質と言える。これらの物質は現在プロピレン等の石油由来原料から多段階反応を経て製造されているため、このような化学品を再生可能資源由来のグリセリンから一段で製造できれば、バイオディーゼル生産の経済性を向上させると同時に、石油代替として C3 のビルディングブロックとして重要な役割を果たすことが期待できる。

様々な貴金属触媒と酸触媒を試験した結果、Ru/C と Amberlyst の組み合わせが穏和な条件でのグリセリン水素化分解反応に対して、特に効果的であることを見出した。また、自分達で触媒を調製することにより、Ru/C の高機能化を目指し、低表面積で表面の官能基が少なく、結晶性の高いカーボンを担体として用い、Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> より調製した Ru/C がより高い活性を与えることを見出した。特に、適切な温度で Ar 前処理を施すことにより、市販の Ru/C を上回る活性を持つ Ru/C の開発に成功した。また、Amberlyst に関しては、耐熱性の Amberlyst70 と組みあわせると、これまで用いられてきた Amberlyst15 よりも高い活性と選択性を与えることを見出した。更に開発触媒との組み合わせにより、従来より極めて高い 1,2-プロパンジオール収率を実現した。

また、様々な反応試験の結果から、グリセリンの水素化分解反応機構の解明を行い、次に述べるような機構であることを明らかにした。Amberlyst 上でのグリセリンの脱水によりアセトールが生成し、Ru/C 上でアセトールが逐次的に水素化され、1,2-プロパンジオールが生成する。1-プロパノールおよび 2-プロパノールは Ru/C 上での 1,3-プロパンジオールの生成および、その逐次的な水素化により生成する。また、C1 および C2 分解生成物も主に Ru/C 上で生成する。

以上により、バイオマスおよびバイオマス関連化合物の変換に対して有効な触媒を見出し、その構造を解析し、反応機構の解明へとつなげた。ここで見出された触媒は、バイオマスの利活用を促進に貢献するものであると考えられる。

## 審査の結果の要旨

バイオマスのエネルギー利用は、二酸化炭素の排出削減に対して有効であり、技術開発が求められている領域である。本論文は、木質系バイオマスのガス化による水素および合成ガス製造に対して Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒がタールやコークなどを副生しにくい高機能な触媒であることを示し、その機能を触媒の構造と構造変化を解析することによって解明するものであり、この点が高く評価される。さらに、バイオディーゼル副生物

であるグリセリンを有用化学品に変換するプロセスのための触媒の開発においては、金属-固体酸の2元的な機能を有機的に結びつけることにより、1,2-プロパンジオールへと選択的に変換できることを見出し、同時に、その反応機構を明らかにした点も高く評価される。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。