

学位論文の要旨

学位論文題目 Studies on low-carbon aromatics and jet fuel synthesis

(低炭素芳香族およびジェット燃料の合成に関する研究)

ナノ新機能物質科学 専攻

氏名 郭 曉羽 (Guo Xiaoyu)

At present, traditional jet fuels and low-carbon aromatics are mainly delivered from traditional petrochemical industries, with the fossil resource decreasing and the serious pollution caused by fossil fuel combustion, the jet fuels and low-carbon aromatics synthesis by petroleum-free method attracted more and more attention. Besides, the development of petrochemical industries leads to serious of environmental problems such as global warming. Using recyclable raw materials to produce high value-added products instead of traditional petrochemical industrial, such as jet fuel and low-carbon aromatics, which is makes more sense to reduce carbon emissions.

Isobutyl alcohol, biological isobutyl alcohol as a new generation biomass energy can be produced through biomass fermentation from non-food crops such as cellulose, CO₂. The utilization of bio-isobutyl alcohol to produce the jet-range hydrocarbons, which is a new promising process route that maybe can instead of traditional petrochemical industrial route.

CO₂, as the main greenhouse gas, the method to effectively reduce CO₂ emissions have attracted widespread attention. CO₂ as raw materials was hydrogenated into low-carbon aromatics seems to be an efficient and replaceable solution for low-carbon aromatics synthesis, which meets the requirements of the sustainable process and carbon emission.

Thus, our work focuses on new catalysts exploits, new catalytic reaction process develops, and new reactor designs in low-carbon aromatics and jet fuel synthesis in the thesis: (1) Catalytic isobutyl alcohol oligomerization to generate liquid fuels over H-Y,

SAPO-34, H-MOR zeolite and Al-MCM-41 catalysts (Chapter 1); (2) Various dealuminum methods of zeolite Beta to generate the jet fuels by converting isobutyl alcohol (Chapter 2) ; (3) Multifunctional catalyst composed of Na-Fe@C and hollow H-ZSM-5 for directly converting CO₂ to low-carbon aromatics (Chapter 3).

In chapter 1, It presents an new catalytic process for the direct conversion of isobutyl alcohol into jet-range hydrocarbons. A series of catalysts such as H-Y, SAPO-34, H-MOR zeolite and Al-MCM-41 was developed and applied in direct isobutyl alcohol conversion to liquid fuels, especially H-MOR shows the best reactivity, achieving 94% conversion of isobutyl alcohol and 63% selectivity C₅₊ liquid fuels, the reaction system was discussed and was considered to be a two-step process i) isobutyl alcohol dehydration reaction via a typical acid catalysis, ii) a polymerization reaction of small molecules into large ones, the present work shows that the pore size and acid property of the zeolite are the two main factors controlling this catalytic dehydration and oligomerization reaction. This work offers a new and efficient method to generate the liquid fuels from isobutyl alcohol directly.

Chapter 2 shows that Beta zeolite by different dealuminum methods shows the different pore size and acid property for direct conversion of isobutyl alcohol into jet-range hydrocarbons. The Beta was treated by the HCl or the EDTA to dealuminate, it shows the different dealuminum process by the strong acid and weak acid, the extra-framework Al was can be partly removed by HCl treatment, which cause the pores of the zeolite Beta become smoother, and the acid property was manipulated by this treatment. Consequently, isobutyl alcohol can be quantitatively oligomerized over the dealuminated zeolite Beta with the selectivity of C₈₋₁₆ exceeding 50% at a conversion of 98%. The present work provides a possible way to develop a promising catalyst for generating jet fuels by catalytic oligomerization from isobutyl alcohol.

In chapter 3, we report a Multifunctional catalyst composed of Na-Fe@C and hollow H-ZSM-5 for directly converting CO₂ to low-carbon aromatics. A carbon encapsulated iron catalyst with Na modification (Na-Fe@C) was prepared using Fe-based metal-organic frameworks (Fe-MOFs) as precursors. Benefiting from the periodic structure

of Fe-MOFs, highly dispersed Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated by a few graphene-like carbon layers were obtained after pyrolysis of Fe-MOFs under N₂ atmosphere. After combining Na-Fe@C with the NaOH treated H-ZSM-5, the alkenes produced from Na-Fe@C can be converted to aromatics via the dehydrogenation and cyclization reactions on the acidic sites of H-ZSM-5. Surprisingly, the STY of aromatics (203.8 g_{CH₂} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹) obtained from the multifunctional catalyst composed of Na-Fe@C and hollow H-ZSM-5. Furthermore, the driving force in the tandem process was also clarified, the interplay between the two catalyst components facilitated the dehydrogenation and cyclization reactions of the intermediate alkenes, which was beneficial for the aromatics synthesis. This work offers a simple and effective strategy to synthesize low-carbon aromatics from CO₂ under mild conditions directly.

【審査結果要旨】

(学位申請者 郭 暁羽)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を令和3年7月27日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

化石資源の減少と化石燃料の焼却による深刻な汚染により、石油に依存しないジェット燃料や低炭素芳香族の合成は、過去数十年にわたって幅広い学術的および産業的関心を集めており、不均一系触媒分野において最も魅力的な研究分野の1つになっている。

4章から構成される本論文では、バイオマス資源からのジェット燃料合成における新しい触媒反応と新しい触媒の設計・構築や再生可能資源からの低炭素芳香族化合物の合成システムを開発した。

第1章では液体炭化水素燃料を合成するための、バイオマスの微生物分解由来のイソブチルアルコールの脱水・縮合反応に使われる一連のゼオライト触媒を研究した。SAPO-34ゼオライトはマイクロポーラスの存在により容易に失活し、Al-MCM-41ゼオライトは弱酸部位が少ないため脱水プロセスにも適していなかった。逆に、240°CのH-MORゼオライトでは82%のイソブチルアルコール転化率と58%のC₅₊オレフィン選択率を達成した。さらに、転化率は温度の上昇とともに向上し240°Cで最大に達した。明らかに、触媒性能に影響を与える要因は触媒の物理化学的特性(細孔構造や酸部位など)だけでなく、イソブチルアルコールの物理的特性も含まれた。反応の進行に伴い、触媒の転化率は初めの4時間で30%から82%まで急速に増加し、その後の10時間で最大94%までゆっくり増加した。TG/DTAの結果によるとハードコークスの生成により、触媒が急速に失活した。これらの発見は、液体炭化水素燃料の合成のために、イソブチルアルコールオリゴマー化に新しい研究結果となった。

第2章では、ゼオライト処理のために酸としてHClやEDTAを使用する様々な脱アルミ法を使用した。これにより、ベータゼオライトの細孔構造と酸強度を効果的に調整した。得られたゼオライトを触媒として、ジェット燃料を合成するためのイソブチルアルコールのオリゴマー化に対する触媒性能を調査した。脱アルミプロセスを経ているがベータゼオライトはベータゼオライト特有のチャンネルやスポンジ構造を保っていた。採用された脱アルミプロセスは、余分なフレームワークのアルミニウムと不純物を効果的に除去することができた。その結果、ゼオライトサンプルの細孔が滑らかになり、それによって触媒活性がさらに向上した。脱アルミニウムプロセスにより、ゼオライトの酸性サイト、特にブレンステッド酸サイトは減少した。しかし、ルイス酸サイト/ブレンステッド酸サイトの割合の増加はジェット燃料を形成するためのオリゴマー化反応を促進に適していた。一方で、促進されたオリゴマー化反応によってイソブチルアルコールの脱水反応も促進した。評価された触媒の中で、HCl2h-BEA触媒は最も高い98%の転化率と最も高い59%のジェット燃料(iso-C₈₋₁₆)選択率を達成した。さらに、使用済みHCl2h-BEA触媒表面の析出炭素を空気焼成に

よって除去し、再生後の触媒も、新しい触媒と同様の触媒性能を示した。

第3章では、CO₂の芳香族化合物への直接変換は、正確に制御された触媒界面と酸性度を備えた多機能触媒 Na-Fe@C/H-ZSM-5 によって実現された。鉄ベースの MOF の熱分解によって調製された Na-Fe@C 触媒は、適切な吸着能力と高い活性サイトへの拡散速度により、30.6%の CO₂ 転化率で高いオレフィン選択率 (70.6%) を示した。アルカリ処理した酸性 H-ZSM-5 触媒と組み合わせた後、Na-Fe@C から生成されたオレフィンは、H-ZSM-5 触媒のナノチャンネル内で脱水素環化反応によって芳香族化合物に変換された。更に2つの触媒成分の単純な組み合わせとは異なり、Na-Fe@C と H-ZSM の間の相互作用により、タンデム CO₂ 変換からの芳香族合成のシナジー効果が引き出された。Fe ベースの触媒に吸着された CO₂ は、脱水素および環化反応から生成された H 種の受け皿としても機能し、熱力学的平衡制限を緩和することによってオレフィンの芳香族化合物への変換を加速した。

第4章は上記内容のまとめである。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文3報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、エネルギー、環境、無機化学合成、触媒化学諸分野において、学術的価値のある知見を与えたと判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。