

氏名	ギョウ ブンキ 牛 文起
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	富理工博甲第 80 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	Design, Preparation and Application of Noble Metal Catalysts in Biomass Conversion (バイオマス変換における貴金属触媒の設計、調製と応用)
論文審査委員 (主査)	加賀谷 重浩 椿 範立 米山 嘉治 張 勁

学位論文の要旨

学位論文の題目

Design, Preparation and Application of Noble Metal Catalysts in Biomass Conversion
(バイオマス変換における貴金属触媒の設計、調製と応用)

ナノ新機能物質科学専攻

氏名 牛 文起

Recently, an increasing effort has been devoted to find ways to utilize biomass as feedstocks for the efficient production of value-added organic chemicals and fuels because of its abundance, renewability and worldwide distribution. Unlike petroleum feedstocks, biomass-derived platform molecules possess a high oxygen content that give them low volatility, high solubility in water, high reactivity and low thermal stability, as well as properties that favor the processing of these resources by catalytic aqueous-phase technologies at moderate temperatures. Lignocellulosic biomass encompassing municipal and animal wastes, forestry residues, and others is a specially interesting resource on account of being the most abundant, inedible, and inexpensive biomass.

In this doctoral dissertation, biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF), cellulose and bio synthesis gas have emerged as important platform chemicals for the next-generation plastic and basic chemicals for the production of sustainable fuels and chemicals.

Furan derivatives such as 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) obtained from renewable biomass resource, has the potential to serve as substitutes for the petroleum-based building blocks that are currently used in the production of polymers and fine chemicals. In Section 1 (Chapter 1), reduced graphene oxide (RGO) is one of the most promising catalyst supports since its faintly acidic sites together with large amount of functional groups on its surface. In this report, we prove that, for the first time, Pt loaded RGO (Pt/RGO) is an efficient, robust and durable catalyst oxidizing 5-hydroxymethylfufural (HMF) directly to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) under mild conditions. The selectivity of FDCA reaches up to 84% along with 100% HMF conversion in the presence of excess base. We deduce that the total reaction on Pt/RGO catalyst includes several consecutive steps, in which 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFCFA) acts as an intermediate. The finding in this report is a significant advance not only for RGO-based catalysts development, but also for FDCA scalable production, because the total reaction is performed smoothly without using previously reported harsh reaction conditions.

Furthermore, Cellulose, a polysaccharide mainly composed of glucose via β -1-4 glycosidic linkage, exists widely in biomass resources. The utilization of cellulose is achieved usually through two steps: being selectively hydrolyzed into glucose and further converted into fuels and chemicals. The sugar alcohols, especially sorbitol, are used not only as sweetener in diet foods, but also as an important basic chemical for the production of sustainable fuels and chemicals. In Section 2 (chapter 2-5), Pt nanocatalysts loaded on reduced graphene oxide (Pt/RGO) are prepared via a

convenient microwave-assisted reduction approach with ethylene glycol as reductant. The conversion of cellulose or cellobiose into sorbitol is used as application reaction to investigate their catalytic performance. Various metal nanocatalysts loaded on RGO are compared. Pt/RGO exhibits the highest catalytic activity with 91.5% of sorbitol yield from cellobiose. The catalytic performances are compared with Pt nanocatalysts supported on different carbon materials or on silica support. The result shows that RGO is the best catalyst support, and the yield of sorbitol is as high as 91.5% from cellobiose and 58.9% from cellulose, respectively. The improvement of catalytic activity is attributed to the appropriate Pt particle size and hydrogen spillover effect of Pt/RGO catalyst. Interestingly, the size and dispersion of supported Pt particle are easily regulated by convenient adjustment of the microwave heating temperature. The catalytic performance is found firstly increased and then decreased with increasing particle size. The optimum Pt particle size is 3.6 nm. These findings may offer useful guidelines to design novel catalysts with beneficial catalytic performance for biomass conversion.

Conversion of synthesis gas (a mixture of CO and H₂), derived from biomass, is a hot field in hydrocarbon production. Fischer-Tropsch synthesis is a set of catalytic processes that can be used to produce fuels and chemicals from synthesis gas. Combining a acidic zeolite with common FTS catalyst can produce isoparaffins for gasoline-ranged component. Tuning hydrocarbons distribution in Fischer-Tropsch synthesis is greatly challenging in [Section 3 \(chapter 6\)](#) by employing three different pathways to deposit trace Palladium on Co/H-ZSM5 catalyst, tunable isoparaffin and olefin selectivity is successfully achieved. The impregnated Pd shows a poor promotion of Co dispersion and reducibility, producing a slight enhancement of FTS activity and

isoparaffin selectivity. Pd sputtering induces a re-dispersion of impregnated Co/H-ZSM5 particles and Pd is deposited with an intimate distance to Co species and with a weak interaction combining zeolite, due to which complete hydrogenation of olefins is achieved. But the surface enriched Pd on pre-sputtered Co catalyst was can form Pd-Co nano-alloys, suppressing the chain growth activity by excessive hydrogenation process.

Design, Preparation and Application of Noble Metal Catalysts in Biomass Conversion

(バイオマス変換における貴金属触媒の設計、調製と応用)

【論文審査の結果の要旨】 (牛文起)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を平成 27 年 1 月 20 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。

バイオマスの転換プロセスについて、本論文はバイオマスプラット化合物である HMF、セルロース、バイオマスガスをそれぞれ原料とし、カルボン酸、高級アルコール、ガソリンを合成する貴金属系触媒を研究した。

本論文は七章から構成される。

第一章は 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) から 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) の合成用触媒の開発である。HMF が汎用的なバイオマス化合物であり、FDCA は PET プラスチックの石油由来モノマー原料を代替できる化合物である。従来のこの合成では、70 気圧ほどの高圧酸素と高温が必要であった。あるいは定量的に強酸化剤である KMnO_4 を消費する必要があった。本研究では還元されたグラフィン酸化物(RGO)を固体触媒担体とし、5wt%白金が担持された触媒は室温で常圧の空気を使っても、100%転化率、84%選択率で FDCA を合成できた。更に *in situ* XPS などの分光解析手法を駆使し、中間生成物 HMFCFA を含む tandem catalysis 反応機構ならびに触媒表面の redox 機構を解明した。

第二章から第五章まではセルロースあるいはセルビオスから甘味料ソビトールの合成用触媒に関する研究である。第二章はセルロースの化学転換に関する文献紹介である。既存のゼオライト系触媒が反応系の高圧熱水によって分解され、触媒の寿命は長くなかった。

第三章では活性炭、カーボンナノチューブ、グラフィン、グラフィン酸化物、還元されたグラフィン酸化物(RGO)、シリカ、アルミナなど各種担体を候補担体とし、更に白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、ロジウムなど各種金属を候補活性金属とし、大量な担持金属-担体組み合わせを検討した結果、白金/RGO 触媒は最も高いソビトール合成能力と安定した触媒寿命を示した。

第四章では白金の担持量、白金の分散度、触媒の調製過程における白金-RGO 還元温度の影響などを詳細に調べた。443K で還元された 3.6nm の白金粒子を有する触媒はもっとも高い活性を示した。この触媒を用いて、更に反応条件の最適化も行い、セルビオスから 91.5%の収率で、セルロースから 58.9%の収率でソビトールを合成することができた。

第五章ではセルロースおよびセルビオスからソビトールを合成する触媒反応メカニズムは研究された。セルロースおよびセルビオスでは六員環モノマーをリンクするエーテル基がまず水和され、高分子であるセルロースはグルコースまで解離された。この反応の触

媒は RGO 表面の含酸素官能基に由来する酸点である。グルコースは更に白金ドットに活性化された高圧水素によって水素化され、ソビトールを生成した。

第六章はバイオマスガス化で得られた合成ガス（水素と一酸化炭素の混合ガス）からプレミアムガソリン（イソパラフィン）を一段で合成する触媒の開発である。最初はコバルトを酸性ゼオライト H-ZSM-5 表面上に担持された Co/H-ZSM-5 二元機能触媒を開発した。合成ガスがまずコバルトナノ粒子の表面で FT 合成メカニズムに従って、ノルマルパラフィン（軽油）を生成する。原料ガス中の水素が生かされ、生成した軽油分子は更に酸性ゼオライト H-ZSM-5 担体表面の酸点において水素化分解と異性化反応を受け、イソパラフィン（プレミアムガソリン）になる。しかしパラフィンである軽油分子が水素化分解を行うと、半分の生成物はイソオレフィンになる。このオレフィンが副生成物であり、さらに重合していくと、ゼオライト触媒のルイス酸点を被毒して触媒を失活させる。

これらの欠点を克服するために、Co/H-ZSM-5 二元機能触媒に微量なパラジウムを添加し、CoPd/H-ZSM-5 三元機能触媒を開発した。添加された金属状態の Pd はオレフィンの水素化触媒として優れた活性を示し、副生成物であったイソオレフィンをほぼすべて目標生成物であるイソパラフィンに変換させた。オレフィンの重合反応も抑制でき、触媒の寿命を飛躍的に延長できた。Pd の導入方法を詳細に検討したが、スパッタリング法で導入した Pd ナノ粒子の金属還元度が高く、担体であるゼオライト表面からの還元抑制作用を遮断でき、もっとも顕著な助触媒効果を示した。

第七章は結論とまとめである。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 5 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、ナノ科学諸分野において、学術的価値のある知見を与えていると判断し、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。