

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	炭素担持金属触媒を用いたバイオマス由来ポリオールの水素化脱酸素による有用化学物質合成に関する研究
Title(English)	Study on Hydrodeoxygenation of Biomass Derived Polyols to Value-Added Chemicals on Carbon-Supported Metal Catalyst
著者(和文)	Wang Weican
Author(English)	Weican Wang
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12208号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多湖 輝興,山中 一郎,下山 裕介,山口 猛央,松本 秀行
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12208号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(Engineering)
学生氏名： Student's Name	Wang Weican		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	多湖 輝興	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Study on Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Polyols to Value-Added Chemicals on Carbon-Supported Metal Catalyst」(炭素担持金属触媒を用いたバイオマス由来ポリオールの水素化脱酸素による有用化学物質合成に関する研究)と題し、英文で書かれ、以下の5章から構成されている。

第1章「Introduction」では、本研究の背景として、バイオマス由来ポリオールの高付加価値アルコールへの変換法をレビューし、ポリオールの水素化脱酸素反応(HDO反応)を説明すると共に、同反応を進行させる担持金属触媒系について概説している。そして、温和な反応条件で効果的にポリオールのHDO反応を進行させることができる銅(Cu)系触媒に対して、イオン交換樹脂を前駆体とした炭素担持金属触媒の新規調製法を提案し、この研究の目的と意義、および論文の構成を示している。

第2章「Synthesis of carbon-supported Cu catalysts using ion-exchange resin」では、Cuをイオン交換担持したイオン交換樹脂を不活性ガス雰囲気下で焼成する、新規調製法を提案している。同触媒調製法により、粒子サイズが約15nmのCu微粒子が50wt%以上の高担持量で炭素に固定化された、炭素担持銅触媒(Cu@C触媒)の調製に成功している。さらに、Cuとマグネシウム(Mg)を同時にイオン交換樹脂に担持することで、CuとMgが固定化された触媒(MgCu@C触媒)を調製している。Mgは、Mg²⁺とMg⁰の状態では炭素担体上に高分散担持されており、電子顕微鏡観察と二酸化炭素の吸着特性から、Cuの微粒子化と塩基性の賦与を確認している。

第3章「Conversion of C3 polyol to value-added diols over carbon-supported metal catalysts」では、Cu@C触媒、およびMgCu@C触媒を用いたC3ポリオール(グリセロール)から1,2-プロパンジオールへの転換反応について、水素分圧、反応温度、およびMg添加効果が反応活性に及ぼす影響、ならびに中間生成物と副生成物を反応原料に用いた反応経路の検討を実施している。その結果、主要な反応経路は、末端ヒドロキシ基の脱水反応によるヒドロキシアセトンの生成と、生成ヒドロキシアセトンの水素化による1,2-プロパンジオールへの転換から成る逐次反応であることを明らかにしている。また、C-C結合の切断によるエチレングリコール等のC2化合物の生成が抑制されるため、1,2-プロパンジオールに対して、94 C-mol%以上の選択性(収率約88 C-mol%)を示すことを明らかにしている。さらに、Mgを添加したMgCu@C触媒では、脱水反応の促進により、グリセロールからの1,2-プロパンジオール生成反応が促進されることを明らかにするとともに、同触媒は、5回の繰り返し反応試験後においても初期と同様の活性と1,2-プロパンジオール選択性を示すことを実証している。

第4章「Conversion of C4 polyol to value-added diols over carbon-supported metal catalysts」では、Cu@C触媒、およびMgCu@C触媒を用いたC4ポリオール(エリスリトール)から1,2-ブタンジオールへの転換反応について、3章と同様に水素分圧、反応温度、およびMg添加効果が反応活性に及ぼす影響、ならびに中間生成物と副生成物を反応原料に用いた反応経路の検討を実施している。その結果、主要な反応経路は、末端の隣接炭素に結合したヒドロキシ基(1位と2位の炭素に結合したOH基)がCu上に吸着し、3位、4位の順にヒドロキシ基の水素化脱酸素反応が進行することで1,2-ブタンジオールが生成する、逐次反応であることを明らかにしている。一方、Cu@C触媒へのMg添加により1,2-ブタンジオール生成反応が抑制されるが、これはグリセロールとエリスリトールからの1,2-ジオール生成経路がそれぞれ異なるためと推察している。

第5章「Conclusions and perspective」では、本研究により得られた成果を総括すると共に、今後の課題や展望について言及している。

これを要するに、本論文では、バイオマス由来ポリオールからの1,2-ジオール合成に対して、高選択性を示す炭素担持銅系触媒の調製法、ならびに同触媒によるポリオールの水素化脱酸素反応の基礎的知見を得たものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(Engineering)
学生氏名： Student's Name	Wang Weican		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	多湖 輝興	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis, entitled "Study on Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Polyols to Value-Added Chemicals on Carbon-Supported Metal Catalyst," is written in English and consists of the following five chapters.

Chapter 1 presents the background and the motivation of this research. The goal and scope of our research is given, which is to achieve effective polyol HDO under mild reaction conditions over prepared Cu-based catalysts.

Chapter 2 propose a novel method to prepare Cu-based catalysts for effective polyols hydrodeoxygenation (HDO). Characterization results showed that the novel Cu and bimetallic Mg-Cu catalyst prepared from ion-exchange resin exhibited confinement structures where small metal particles dispersed on carbon support, which make it a promising catalyst for HDO reaction due to its high metal dispersion and high sintering resistance.

Chapter 3 present the application of prepared Cu@C and MgCu@C catalysts to the conversion of glycerol to C3 diol. We discussed the effects of catalysts preparation method and the effects of Mg addition on the catalytic performance of C3 HDO. The results showed that Cu@C exhibited both high activity and selectivity due to its high metal dispersion and inert carbon support, and the addition of Mg significantly enhanced the catalytic activity by promoting the dehydration of glycerol, which is the rate-determining step in the dehydration-hydrogenation mechanism of C3 polyol HDO. Furthermore, the reaction conditions were also optimized, and we also test the stability and reusability of the catalyst.

Chapter 4 present the application of novel catalysts to the C4 polyol conversion. The addition of Mg showed negative effects on C4 HDO. We investigated the reaction pathways and mechanism. Combining reaction results and literature reports, we purposed that C4 HDO on Cu catalyst starts with the adsorption of terminal vicinal -OH groups on Cu and followed by substitution on adjacent free -OH groups.

Chapter 5 ends this dissertation by drawing conclusions and giving some prospects for future work. Using biomass-derived polyols as feedstocks to produce value-added chemicals has large potential, but this process still needs further optimization on catalysts, reaction condition optimization, reactor design, etc.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).