

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ゼオライト内包ニッケル触媒によるバイオマス由来アルコールからの水素および合成ガスの製造に関する研究
Title(English)	Study on the Production of Hydrogen and Syngas from Biomass-Derived Alcohols using Zeolite-Encapsulated Nickel Catalysts
著者(和文)	ArayawateSirintra
Author(English)	Sirintra Arayawate
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12622号, 授与年月日:2023年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多湖 輝興,関口 秀俊,下山 裕介,松本 秀行,横井 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12622号, Conferred date:2023/12/31, 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	応用化学系 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	SIRINTRA ARAYAWATE		審査員主査： Chief Examiner	多湖 輝興	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Study on the Production of Hydrogen and Syngas from Biomass-Derived Alcohols using Zeolite-Encapsulated Nickel Catalysts」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、バイオマスからの合成ガス（水素と一酸化炭素の混合ガス）、および水素（H₂）製造に関して、バイオマスの種類、改質反応器と反応プロセスを概説している。さらに、本研究で対象とするエタノール水蒸気改質（Ethanol Steam Reforming, ESR）反応に有効な触媒金属種として、資源的に豊富であり高活性を示すニッケル（Ni）系触媒を採りあげ、同触媒における ESR 反応の主反応と副反応の各反応経路を紹介すると共に、その問題点である触媒上への炭素析出と金属活性種の熱凝集による触媒劣化現象を概説している。そして、その解決法としてゼオライトによる Ni ナノ粒子の内包構造を提案し、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「Preparation of Ni@Silicalite-1 with Ni-Phyllosilicate precursor」では、MFI ゼオライトである Silicalite-1 (S-1) に Ni 微粒子が内包された触媒 (Ni@S-1) の調製法を提案している。Ni とシリカ (SiO₂) の層状化合物であるフィロシリケート (Ni phyllosilicate, Ni-PS) 固体粉末を Ni 源とし、同粉末をゼオライト合成母液に投入した後、水熱合成処理を施すことで、S-1 の結晶間空隙に Ni-PS が固定化された、Ni-PS@S-1 が得られる。同 Ni-PS@S-1 を 850°C で水素還元することで、Ni-PS は粒子サイズが 3~4 nm 程度の Ni 微粒子へ還元され、内包構造が形成される (Ni@S-1)。Ni 微粒子の内包構造形成に強く影響するパラメーターとして、水熱合成時の Si/H₂O 比、溶液の熟成時間と水熱合成時間を主に検討し、Ni の固定化場所と ESR 反応活性、固体炭素の析出抑制の観点から最適な触媒調製条件を選定している。

第3章「Study of reaction mechanism and pathway of ethanol steam reforming on Ni over Silicalite-1」では、Ni を固定化していない触媒担体（ここでは Silicalite-1, S-1）、および Ni@S-1 触媒を用いて 500~800°C の温度範囲で ESR 反応を実施し、反応経路を明らかにするとともに、生成物収率を熱力学平衡計算結果と比較している。Ni@S-1 触媒を用いた ESR 反応試験の結果、700°C 以上の反応温度域にて熱力学的平衡に達することを明らかにしている。Ni を固定化していない S-1 のみの場合、主な反応経路は表面のシラノール基によるエタノールからエチレンへの脱水反応であり、一方、Ni 微粒子が存在する場合は、Ni 微粒子上でエタノールの脱水素反応によるアセトアルデヒドの生成、および C-C 結合の開裂と水蒸気改質反応による H₂ や CO の生成が主反応であることを示している。固体炭素析出は、主にエタノールの脱水反応により副生するエチレンを経由して生成するが、700°C 以上では水蒸気改質反応が促進されるため、炭素析出が抑制されることを示している。

第4章「Investigation of Catalytic activity of Ni@Silicalite-1」では、含浸法により Ni を固定化した Ni/S-1 触媒とゼオライトへ Ni 微粒子を内包させた Ni@S-1 触媒に対して、500°C~800°C の温度範囲で ESR 反応を実施し、触媒反応活性を比較している。今回検討しているすべての反応温度範囲において、Ni@S-1 は Ni/S-1 触媒と比較し、600°C 以下の低反応温度域におけるエタノールの脱水素、C-C 結合の開裂と水蒸気改質の各触媒機能、固体炭素析出抑制において、優れた性能を示すこと、および 700°C 以上の高温域において優れた耐熱安定性を示すことを明らかにしている。

第5章「Conclusion and recommendations」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、ESR 反応に対して炭素析出抑制能と熱凝集抑制能を示すゼオライト内包 Ni 微粒子触媒の調製法、ならびに ESR 反応における触媒劣化抑制に関する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 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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学系 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	SIRINTRA ARAYAWATE		審査員主査： Chief Examiner	多湖 輝興	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The study on the production of hydrogen and syngas from biomass-derived alcohols using zeolite-encapsulated nickel catalysts was investigated through the preparation and utilization of Ni nanoparticles encapsulated Silicalite-1 catalysts in bioethanol steam reforming reaction. The development of Ni@Silicalite-1 catalysts were investigated in various preparation conditions, including the different precursors condition and hydrothermal synthesis condition. The Ni@Silicalite-1 prepared by two-step method using non-porous calcined precursor in a mother liquor of water-to-silica ratio of 100 and was hydrothermal synthesis at 100 ° C for 72 h shows the best catalytic activity. The catalytic activity testing in ethanol steam reforming at 500 - 800 ° C, compared to conventional Ni/Silicalite-1, and pure Silicalite-1 were conducted to investigate the effect of encapsulation structure towards reaction activity and pathways. The activity is enhanced by Ni@Silicalite-1, especially the conversion in low reaction temperature, and converting to C1 products. The ultrafine Ni inside Silicalite-1 zeolite provides a direct advantage for the catalyst activity and suppressing coke formation. The small active sites provide catalytic activity for reactant activation, and C-C bond cleavage. It also helps reduce coke formation due to its ability convert C2 to C1 product, reducing the coke precursor, consequently, coke formation. The encapsulation structure provides benefits towards the reaction in two aspects, it physically suppresses sintering with the barrier structure of crystalline zeolite between Ni particles, which avoids agglomeration as it maintained the size of 4 nm after stability test. Moreover, the zeolite framework on the outer most surface can prevent a severe filamentous coke formation which is a main cause of ESR catalyst deactivation. The high crystallinity of catalyst structure provides stability under severe conditions including high temperature and steam atmosphere. The optimum preparation condition of Ni@Silicalite-1 can be further improved in both precursor dissolution and hydrothermal synthesis condition to improve Ni location and zeolite crystallinity.

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	応用化学系 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	SIRINTRA ARAYAWATE		審査員主査： Chief Examiner	多湖 輝興	

要旨 (英文 800 語程度)

Thesis Summary (approx.800 English Words)

The study on the production of hydrogen and syngas from biomass-derived alcohols using zeolite-encapsulated nickel catalysts was investigated through the preparation and utilization of Ni nanoparticles encapsulated Silicalite-1 catalysts in bioethanol steam reforming reaction. The development of Ni@Silicalite-1 catalysts were investigated in various preparation conditions, including the different precursors condition and hydrothermal synthesis condition. Ni encapsulated Silicalite-1 catalyst (Ni@Silicalite-1) can be prepared with hydrothermal synthesis. The preparation using solid precursor helps securing Ni active sites to be encapsulated within zeolite structures than the system using free Ni ions in the mother liquor solution. The state of Ni precursor present in the solution is crucial for encapsulating Ni since it can control the formation since the solution to form nucleation, then crystallization. Calcination of the precursor and the non-porous precursor help encapsulating Ni with the less coexistence of amorphous silica in the obtained zeolite. The hydrothermal synthesis condition, including H₂O:Si ratio and hydrothermal synthesis temperature which are directly affected in nucleation and crystallization. The lower driving force from the more dilute system with lower alkalinity and lower hydrothermal synthesis temperature helps the Ni to be more embraced within zeolite crystal for 2-step Ni@Silicalite-1 preparation. The Ni@Silicalite-1 prepared by two-step method using non-porous calcined precursor in a mother liquor of water-to-silica ratio of 100 and was hydrothermal synthesis at 100 ° C for 72 h shows the best catalytic activity.

The catalytic activity testing in ethanol steam reforming at 500 - 800 ° C, compared to conventional Ni/Silicalite-1, and Silicalite-1 were conducted to investigate the effect of encapsulation structure towards reaction activity and pathways. The thermodynamic equilibrium of ethanol steam reforming is reached at a temperature around 700 ° C. Without the presence of Ni, the major reaction pathway on Silicalite-1 is the ethanol dehydration to ethylene catalyzed by weak acidity of Silanol surface functional group. With the presence of Ni active sites, dehydrogenation to acetaldehyde, followed by acetaldehyde reforming produced H₂, CO, and CO₂. Coke formation occurs due to the presence of coke precursor in reaction media. The increasing of temperature enhances steam reforming pathway from water activation, together with the reaction of coke precursors to the oxygenated species.

Ni@Silicalite-1, the catalyst with Ni encapsulation structure, shows superior performance in all investigating reaction temperatures, especially the conversion in low reaction temperature at 500 ° C, and superior ability to convert C₂ to C₁ products at 600 ° C. The preparation of encapsulation structure provides the improvement of metal-support interaction, along with the small size of Ni. The ultrafine Ni inside Silicalite-1 zeolite provides a direct advantage for the catalyst activity provide catalytic activity for reactant activation, C-C bond cleavage reactivity, and steam reforming pathway. It also provides a noticeable reduction in coke formation on the spent catalyst due to its ability in reducing the coke precursor, consequently, coke formation. As in the stability test at 500 ° C, the encapsulation catalyst exhibits 2 times higher in conversion and C₁ product selectivity and suppress the coke formation by 2.5 times compared to the conventional impregnation catalyst. The Ni size can be maintained at 4 nm and functions within the encapsulation structure after 4 h reaction at 800 ° C.

The encapsulation structure provides benefits towards the reaction in two aspects, it physically suppresses sintering with the barrier structure of crystalline zeolite between Ni particles, which avoids agglomeration as it maintained small size after stability test. Moreover, the zeolite framework on the outer most surface can prevent a severe filamentous coke formation which is a main cause of ESR catalyst deactivation, also reduction in a chance of losing active sites after regeneration process. The high crystallinity of catalyst structure provides stability under severe conditions including high temperature and steam atmosphere. The optimum preparation condition of Ni@Silicalite-1 can be further improved in both precursor dissolution and hydrothermal synthesis condition to improve Ni location and zeolite crystallinity.

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).