

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Hydrogenation of aqueous acetic acid to bioethanol over TiO<sub>2</sub>-supported Ru-Sn and Ni-Sn catalysts  
(TiO<sub>2</sub>担持 Ru-Sn 及び Ni-Sn 触媒による酢酸水溶液のバイオエタノールへの接触水素化分解)

申請者 趙 媛媛

最終学歴 令和3年3月

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻  
博士後期課程 研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
(主査) 教授 河本 晴雄

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 石原 慶一

調査委員 京都大学大学院農学研究科  
教授 上高原 浩

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	趙 媛媛
論文題目	Hydrogenation of aqueous acetic acid to bioethanol over TiO <sub>2</sub> -supported Ru-Sn and Ni-Sn catalysts (TiO <sub>2</sub> 担持 Ru-Sn 及び Ni-Sn 触媒による酢酸水溶液のバイオエタノールへの接触水素化分解)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、酢酸発酵によるリグノセルロースからのバイオエタノール生産の一環として、酢酸水溶液のエタノールへの接触水素添加について研究した結果をまとめたものであり、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、リグノセルロースからのバイオエタノール生産及び酢酸水溶液のエタノールへの変換の現状と課題、ルイス酸担持金属触媒の可能性など研究の背景をまとめ、本研究の目的及び意義を述べている。</p> <p>第2章では、従来開発されていたルテニウム(Ru)とスズ(Sn)をチタニア(TiO<sub>2</sub>)に担持した Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒に加えて、より安価なニッケル(Ni)を用いた Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒が酢酸水溶液を効率的にエタノールへと変換できることを明らかにした。また触媒の特性評価を進めた結果、Ruとは異なり、Niのみを担持した触媒は全く活性を示さず Snの添加が必須であること、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>合金が生成することから最適な Ni : Sn比が存在すること、ピリジンの吸着性により TiO<sub>2</sub>がルイス酸として機能していることなどを明らかにした。</p> <p>第3章では、Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒を対象に、従来のバッチ式反応器と比較して、流通式反応器を用いた酢酸水溶液のエタノールへの水素化について検討した。バッチ式反応器を用いた場合 170℃以上の温度域でガスの副生が顕著となったが、流通式反応器では、ガス生成に対するエタノール生成反応の選択性が向上し、処理高温を 280℃まで高めることができることが見いだされた。その結果、バッチ式の 12 時間と比べて反応時間を大幅に短縮することができ、280℃、6.7 分の条件で 98 mol%の収率でエタノールを生成できることが判明した。また、生成物であるエタノールの反応性について検討した結果、水素化条件にもかかわらずエタノールの酢酸への酸化(逆反応)が同時に進行していることが判明し、水が酸化剤として用いられることで水素を副生することも明らかになった。さらに、この逆反応の存在により酢酸の水素化が平衡反応となることから、エタノール収量は各温度での化学平衡におけるエタノール/酢酸モル比に依存することを明らかにした。</p> <p>4 章では、さらに反応機構の解明を進める目的で、流通式反応器での水素化における反応圧力の影響及び水素化中間体であるアセトアルデヒドの反応性などについて検討した。また、Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>と Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>の酢酸水溶液の水素化触媒としての特性評価を行った。いずれの触媒においても、溶媒である水が沸騰する温度・圧力条件でエタノールの酢酸への酸化反応性が急激に高まるが見いだされた。したがって、酢酸のエタノールへの変換では、溶媒である水を液体に保つような温度・圧力条件が重要であるこ</p>			

とが判明した。また、Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒では、同時にガスの副生も促進され、主にアセトアルデヒド経由のガス化に起因することが明らかになった。さらに、アセトアルデヒド 2 分子が 1 分子のエタノールと 1 分子の酢酸へと変換される Cannizzaro 反応が極めて効率的に進行するため、酢酸水溶液の水素化において検出されるアセトアルデヒドは極わずかであることも明らかになった。一方、平衡反応であることから、わずかではあるが常にアセトアルデヒドが存在しており、Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>では、温度・圧力条件によってはアセトアルデヒド経由のガス化が顕著になることも判明した。この観点では、ガス生成に対する活性の低い Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒は有利であり、240°C、6.7 分の反応条件で酢酸水溶液を収率 88 mol%でエタノールに変換できることが明らかになった。これらの知見を基に、最終的に Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>及び Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒を用いた酢酸の水素化反応機構を提案した。

第5章では、Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>と Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒の長期使用における安定性を比較検討した。Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒は Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒と比べて長時間の使用においても安定であること、Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>では酸化による Ni の溶脱が進行することなどを明らかにした。

第6章(結論)では、リグノセルロースからのエタノール生産と関連づけながら、本研究で得られた成果についてまとめている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、炭素利用効率を高めた酢酸発酵によるバイオエタノール製造の一環として、酢酸水溶液のエタノールへの直接水素化を可能にする触媒開発と反応機構解明を行ったもので、得られた成果は以下の通りである。

- 1) バッチ式反応器を用い、これまでの Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒よりも安価な Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>を、酢酸水溶液の直接水素化触媒として提案した。また、酢酸の水素化には Sn の添加が必須であり、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>合金を形成することから最適な Ni:Sn 比があること、ピリジンの吸着特性から TiO<sub>2</sub>が酢酸を活性化する Lewis 酸点として機能することなどを明らかにした。
- 2) Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒を対象に、流通式反応器を用いた連続処理の可能性について検討した。その結果、ガスの副生が抑制されることで、バッチ式での最高温度 170℃よりも高い温度域での処理が可能になることが判明し、280℃で 6.7 分と、バッチ式の 12 時間よりもはるかに短い処理時間でエタノール収率 98 mol%が達成された。また、溶媒である水を酸化剤としたエタノールの酢酸への酸化(逆反応)が同時に進行することで、酢酸のエタノールへの変換が可逆反応となり、エタノール収率が化学平衡におけるエタノール/酢酸モル比に依存することを明らかにした。
- 3) 水(溶媒)が沸騰する温度・圧力条件で、逆反応であるエタノールの酸化反応性が急激に向上し、エタノール収率が大きく低下することを見だし、効率的にエタノールを生産するためには液体の水の状態を保つことが重要であることを明らかにした。また、水素化中間体であるアセトアルデヒドは、Cannizzaro 反応により即座に酢酸とエタノールへと変換されることから、検出量はわずかであるが、Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒を用いた場合アセトアルデヒド経由のガスの副生が条件によっては顕著になることを明らかにした。これらの知見を基に、酢酸水溶液の水素化の分子機構を提案した。
- 4) 2 種の触媒、Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>と Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>に対して流通式反応器を用いた最適な反応条件を明らかにした。また、安価な Ni-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒は、耐久性の点で Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>触媒には劣るものの、ガス生成に対する活性が低く、反応制御の観点では有利であることを明らかにした。

以上、本論文は、酢酸水溶液をエタノールへと変換できる効率的な触媒系を提案し、その反応機構を解明することで、酢酸発酵によるリグノセルロースからのバイオエタノール生産のための指針を提案するものであり、バイオエネルギーに関わる学術領域に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年2月22日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 令和 年 月 日以降