The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Selective Oxidation of Glycerol Using Ceria-Zirconia Based Catalysts
Author(s)	Choi, Yeon-Bin
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88022
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (CHOI YEONBIN)	
Title	Studies on Selective Oxidation of Glycerol Using Ceria-Zirconia Based Catalysts (セリア-ジルコニア系触媒を用いたグリセリンの選択的酸化に関する研究)

Abstract of Thesis

Glycerol is a by-product of biodiesel production, and recent increase in the demand for biodiesel has caused the oversupply of glycerol. The selective catalytic oxidation of glycerol has received attention because of its ability to transform glycerol into value-added compounds, such as glyceraldehyde (GLA), glyceric acid (GA), and hydroxypyruvic acid (HA). These compounds are important intermediates in medical and organic chemistry fields.

In this doctoral thesis, in order to convert glycerol to value-added compounds of GLA, GA, and HA under moderate condition (around room temperature in an atmospheric open-air system), novel catalysts based on CeO_2-ZrO_2 were developed.

In Chapter 1, Pt/CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3/SBA-16 (Santa Barbara Amorphous No. 16) catalysts were synthesized to produce GLA from glycerol effectively at around room temperature in an open air system. The introduction of Fe_2O_3 into the CeO_2-ZrO_2 lattice improved the oxygen release and storage abilities, which facilitated the oxidation of glycerol even under the moderate condition. Among the prepared catalysts, the 7wt%Pt/16wt%$Ce_{0.64}Zr_{0.16}Fe_{0.20}O_{2-\delta}$/SBA-16 catalyst exhibited the highest GLA yield of 22.1% (glycerol conversion: 70.3%, GLA selectivity: 31.4%) after the reaction for 4 h under the considerably moderate condition of 30°C in an open air atmosphere.

In Chapter 2, for the effective production of GA from glycerol, the loading amount of CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3 was increased in the Pt/CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3/SBA-16 system. The increase of the CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3 loading amount led to the increase of oxygen release and storage abilities. The high amount of CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3 also caused the particle growth, which contributed to the lowering of the number of acidic sites on the CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3 surface in the range over 16wt%. Due to the high oxygen release and storage abilities and the low acidity, the highest activity was obtained for 7wt%Pt/40wt%$Ce_{0.64}Zr_{0.16}Fe_{0.20}O_{2-\delta}$/SBA-16, which exhibited the high GA yield (68.2%) and selectivity (68.8%) with glycerol conversion (99.2%) even under moderate conditions after 10 h of reaction in an open-air system at 30°C.

In Chapter 3, in order to produce intermediate of HA from glycerol, novel catalysts of Pt/CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3-PbO/SBA-16 were synthesized. Owing to the synergistic redox reaction between $Pb^{2+/4+}$ and $Ce^{3+/4+}$, CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3-PbO showed high oxygen release and storage abilities, which facilitated glycerol oxidation. Furthermore, the secondary OH group in glycerol was predominantly oxidized, likely due to the geometric effects of glycerol, Pt, and Bi^{3+} or $Pb^{2+/4+}$. Moreover, further oxidation of HA was suppressed by employing moderate reaction conditions. Among the prepared catalysts, 7wt%Pt/16wt%$Ce_{0.60}Zr_{0.15}Bi_{0.20}Pb_{0.05}O_{2-\delta}$/SBA-16 exhibited the highest HA yield of 24.6%, where the glycerol conversion and the HA selectivity were 93.9% and 26.2%, respectively, after 6 h of reaction at 30°C in atmospheric air.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（ CHOI YEONBIN ）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	古澤　孝弘
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	能木　雅也

論文審査の結果の要旨

申請者は、近年供給過剰となっているグリセリンを、温和な条件（大気開放下（常圧）、30℃）にて、高付加価値化合物（グリセルアルデヒド、グリセリン酸、およびヒドロキシピルビン酸）へと変換できる高性能触媒を実現している。ここで申請者は、液相中の溶存酸素を格子内に貯蔵し、かつ活性点へ供給する性質（酸素貯蔵放出特性）を有する材料を助触媒として用いることが重要と考え、セリウム-ジルコニウム複合酸化物（CeO_2-ZrO_2）に、価数変化しやすく、かつ Ce^{4+}や Zr^{4+}より低価数の $Fe^{2+/3+}$イオンを固溶させることにより、酸素貯蔵放出特性を向上させた CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3を合成し、これを酸化活性を有する Pt とともに、高比表面積担体のメソポーラスシリカ SBA-16（Santa Barbara Amorphous No. 16）に分散担持した 7wt%Pt/16wt%CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3/SBA-16 触媒を創製した結果、大気開放下（常圧）、30℃で 4 時間グリセリンを反応させることにより、グリセルアルデヒドを収率 22.1%（グリセリン転化率：70.3%）で得られることを明らかにしている。

さらに、7wt%Pt/16wt%CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3/SBA-16 の CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3担持率を増加させたところ、酸素貯蔵放出特性の増加に加え、粒成長に伴う酸点の減少により、グリセリン酸を効率的に生成できることを見出している。CeO_2-ZrO_2-Fe_2O_3担持率が 40wt%のときに最大のグリセリン酸収率を示し、大気開放下（常圧）、30℃で 10 時間グリセリンを反応させることにより、68.2%（グリセリン転化率 99.2%）が得られている。

また、ヒドロキシピルビン酸を効率的に生成させるため、Ce^{4+}や Zr^{4+}より低価数であり、かつグリセリンとのキレート効果により 2 位の OH 基を選択的に酸化できる Bi^{3+}および $Pb^{2+/4+}$を固溶させたところ、7wt%Pt/16wt%CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3-PbO/SBA-16 が大気開放下（常圧）、30℃で 6 時間反応させることによりヒドロキシピルビン酸収率 24.6%（グリセリン転化率：93.9%）が得られることを明らかにしている。

以上のように、本論文は CeO_2-ZrO_2 系助触媒における酸素貯蔵放出特性に着目し、材料設計を行うことにより、常圧、30℃という温和な反応条件において、グリセリンを高付加価値化合物へと変換できる触媒を実現している。本反応にて得られた化合物は有機合成や製薬分野において重要な中間体であることに加え、原料が供給過剰状態のグリセリンであることから、本触媒は産業的に有用であると考えられる。さらに、本研究において明らかにした、助触媒の酸素貯蔵放出特性と、グリセリン酸化活性との関係は、今後のさらなる触媒材料の開発指針となる重要な知見である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。