

京都大学	博士（工 学）	氏名	霜 田 直 宏
論文題目	Development of Cu-based Spinel Catalyst for Steam Reforming of Dimethyl Ether for Hydrogen Production (水素製造を目的としたジメチルエーテル水蒸気改質反応のための Cu 系スピネル触媒の開発)		

(論文内容の要旨)

水素エネルギーの利用や燃料電池システムの実用化と普及を考えた場合、燃料となる水素をいかにして製造・供給するかが大きな課題である。本論文では、新規な燃料として注目されているジメチルエーテル(以下、DME)の水素製造原料としての可能性に着目し、水蒸気改質 (以下、DME SR) 反応に用いる Cu 系触媒の開発を行った。DME SR 反応は DME の加水分解(以下、DME HYD)反応とそれによって生成するメタノールの水蒸気改質(以下、MeOH SR)反応が逐次的に起こり、MeOH SR には Cu 系触媒が、DME HYD にはアルミナやゼオライトなどの酸触媒が必要となる。本研究では、新規 Cu 系触媒として、Cu を含むスピネル酸化物を触媒として利用した。

第 1 章では、DME SR 反応において、Cu 系スピネルの B サイト成分の影響について検討した。スピネルの還元性、結晶性、Cu 種の酸化状態などが B サイト成分の種類によって変化し、還元された状態で触媒は金属 Cu と母体酸化物相からなることがわかった。B サイト成分を Fe あるいは $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ としたスピネル触媒が高活性かつ高耐久性を示した。金属 Cu と母体となる酸化物間の相互作用が触媒性能に影響すると考えられる。

第 2 章では、高い DME SR 性能を示した CuFe_2O_4 スピネルと γ -アルミナを混合した触媒における熱処理の触媒性能への影響について検討した。スピネルとアルミナを混合後、700-800 °C、空气中で熱処理することで触媒活性は大きく向上し、触媒の耐久性も向上した。この性能向上効果は MeOH SR 反応の進行が促進されたことによると考えられる。熱処理によってスピネルとアルミナ間の界面で固相反応が起こり、Cu-Fe-Al 系スピネル相が形成され、高い触媒活性につながったと考えられる。また、あらかじめ還元処理を行った触媒においても、空气中熱処理を施すことで、高活性な Cu-Fe-Al 系スピネル相が形成されることがわかった。

第 3 章では、DME HYD 反応を促進させる酸触媒の検討を行った。種々のゼオライトと CuFe_2O_4 スピネルを物理混合して得た混合触媒の DME SR 活性を評価した結果、フェリエライト (FER)、 β (BEA)、モルデナイト (MOR)、ZSM-5 (MFI) 型ゼオライト混合触媒が高い活性を示したが、反応温度が高くなると、DME の炭化水素あるいは炭素種への転化反応の進行が支配的になり、活性が低下した。また、熱処理の効果についても検討し、MFI 型ゼオライト混合 CuFe_2O_4 スピネル触媒は熱処理することで活性ならびに耐久性が向上した。

第 4 章では、MFI 型ゼオライトと CuFe_2O_4 スピネルを混合した触媒の劣化挙動の詳細な検討ならびに劣化した混合触媒の再生方法について検討した。ゼオライト混合割合を調節することで大幅に触媒劣化を抑制できた。また、炭素析出により劣化した触媒は 500-700 °C で空气中熱処理することで再生させることができ、かつ活性ならびに耐久性が大きく向上した。熱処理による性能向上効果は析出し

た炭素種を燃焼除去するだけでなく、 CuFe_2O_4 スピネルを再構築させることで高分散した状態で活性種である Cu 種を再利用できるためであると考えられる。また、熱処理を施すことで、酸触媒であるゼオライトの酸性質も適度に弱められ、炭素析出による劣化も抑えられた。

家庭用燃料電池電力システムへの適用では、繰り返し起動・停止を行う Daily Start-up and Shut-down (DSS) 運転が実施され、この操作にともなう凝縮水蒸気への曝露による Cu 成分の触媒性能の低下が懸念される。第 5 章では、アルミナ混合 CuFe_2O_4 スピネル触媒の模擬 DSS 運転下での DME SR 反応における触媒性能、特に耐久性について検討した。複数回の定常反応操作の間の停止操作中に、酸素雰囲気下で反応温度から $50\text{ }^\circ\text{C}$ まで触媒層を降昇温させた場合、触媒性能の低下はなかった。一方、水蒸気雰囲気下での温度サイクル処理では、酸触媒であるアルミナの失活に伴い触媒性能が低下した。しかし、この劣化した触媒を酸素雰囲気下で熱処理すると触媒性能が回復した。

以上、本論文では、DME SR 反応に対して高い触媒性能を有する CuFe_2O_4 スピネル触媒を開発し、その高い活性や耐久性の要因について明らかにした。この触媒材料は、活性種である Cu 成分が母体スピネル酸化物と強い相互作用をもつことに起因して、高活性、高耐久性であり、しかも再生処理が可能な特徴的な利点を有する。このような複合酸化物を利用した触媒設計は、Cu 系触媒に限らず、様々な触媒プロセスにおいて展開が可能であり、より高性能な触媒の開発が期待され、今後の触媒技術開発の発展に大きく寄与するものであると考えられる。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ジメチルエーテル(DME) 水蒸気改質反応に活性な触媒として、Cu 系スピネル酸化物と固体酸からなる複合触媒について検討し、高い触媒活性と耐久性を有する新規触媒を開発し、さらに優れた触媒能の起源について触媒の構造の解析から明らかにしたものである。得られた成果の概要は以下のとおりである。

(1) DME 水蒸気改質反応における、Cu 系スピネル酸化物触媒、 CuB_2O_4 、の B サイト成分の影響について検討し、B サイトが Fe あるいは $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ から成る酸化物と酸触媒としてのアルミナとを複合化した触媒が高活性かつ高耐久性を示すことを明らかにした。さらに、Cu-Fe 系スピネルとアルミナを物理混合後、700-800 °C 空气中で熱処理を施すことで触媒活性は著しく向上し、触媒の耐久性も向上することを示した。この熱処理による効果は、スピネルとアルミナの界面で固相反応が部分的に進行し、Cu-Fe-Al から成るスピネル相が新たに生成するためであることを明らかにした。また、あらかじめ還元処理を行った触媒においても、空气中での同様の熱処理によって、高活性な Cu-Fe-Al 系スピネル相が形成されることがわかった。

(2) 酸触媒として、フェリエライト、 β 、モルデナイト、MFI の各型のゼオライトを Cu-Fe 系スピネルと複合化した触媒が、DME 水蒸気改質反応に対して低温で高い活性を示すことを見出した。これらは高い反応温度における触媒活性の低下が課題であったが、MFI 型ゼオライトを Cu-Fe 系スピネルと混合後、空气中で熱処理すると触媒活性が向上し、耐久性も向上することを明らかにした。また、500-700 °C で空气中熱処理することで劣化した触媒を再生、さらには、触媒性能を大きく向上させることができた。

(3) アルミナ混合 Cu-Fe スピネル触媒による DME 水蒸気改質反応の繰り返し起動・停止運転を行い、触媒性能、特に耐久性について検討した。水蒸気雰囲気下の昇降温を繰り返すと、酸触媒であるアルミナの失活にともない触媒性能が低下したが、酸素雰囲気下での熱処理によって触媒性能が回復し、さらに酸素雰囲気下で昇降温を繰り返した場合、触媒性能の低下はほとんど認められないという優れた耐久性を示すことがわかった。

以上、本論文は、DME 水蒸気改質のための新規触媒材料の開発に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 23 年 2 月 2 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。