

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	則岡 慎平
論文題目	メタネーションプロセスで用いられるエタノール脱水-水素化触媒の開発		
本論文は、二酸化炭素排出量削減とカーボンニュートラル社会の実現を背景として、CO₂を原料としたメタネーションプロセスにおける生成ガス高品位化技術を対象とし、とりわけエタノール脱水-水素化反応を活用した水素低減およびガス熱量向上技術の有効性を、プロセスシミュレーションおよび触媒反応実験の両面から体系的に検討することを目的としている。再生可能エネルギー由来の電力を利用して製造される水素と、回収・再利用されたCO₂を組み合わせるメタネーション技術は、既存の都市ガスインフラを活用可能なエネルギーキャリアを提供する手段として注目されている。一方で、メタネーション反応後の生成ガスには未反応水素が残存しやすく、そのまま都市ガスとして利用する際には安全性や発熱量の観点から追加処理が必要となる。この水素低減および熱量向上は、メタネーション技術の社会実装を進める上で重要な課題である。 本研究では、こうした課題に対して、エタノール脱水-水素化反応をメタネーションプロセスに組み込むという新たなコンセプトを提示し、プロセス全体のエネルギー効率、生成ガス組成、ならびに触媒の活性・耐久性の観点からその実現可能性を多角的に検討している。特に、反応プロセス設計と触媒材料設計を統合的に議論し、基礎反応特性から実用条件を想定した長時間運転挙動に至るまで、一貫した視点で解析を行っている点に本論文の特徴がある。本論文は全5章から構成され、エネルギー・環境問題における社会的背景の整理から、プロセス評価、反応コンセプトの実証、さらに高耐久触媒の開発に至るまで、段階的に議論が展開されている。 第1章では、CO₂排出量削減とカーボンニュートラルエネルギーの実現に向けた国際的・国内的動向を整理し、エネルギー起源CO₂排出削減の重要性が示されている。とりわけ、日本における2050年カーボンニュートラル目標や、再生可能エネルギーの導入拡大に伴うエネルギー貯蔵・輸送技術の必要性が論じられている。 続いて、CO₂と水素からメタンを合成するメタネーションプロセスの概要が示され、得られるカーボンニュートラルメタンを都市ガスとして利用する際の技術的課題が整理されている。特に、生成ガス中に含まれる水素濃度の低減および発熱量の向上が、既存ガスインフラとの親和性を高める上で不可欠であることが明確にされている。さらに、既存のガス精製・改質技術や関連研究が整理され、それらの技術が抱えるエネルギー効率や設備コストの課題が指摘されている。その上で、水素とエタノールからエタンを生成するエタノール脱水-水素化反応に着目し、この反応が水素低減と増熱を同時に達成し得る反応であることが示され、			

本論文の研究目的および全体構成が位置づけられている。

第2章では、メタネーション生成ガスの高純度化を目的として、複数の水素低減手法についてプロセスシミュレーションによる比較検討が行われている。具体的には、メタネーション反応のみを用いるプロセス、エタノール脱水-水素化反応を組み込んだプロセス、水素の選択酸化反応を用いたプロセスが取り上げられている。各プロセスについて、生成ガス組成、冷ガス効率、総合エネルギー効率といった指標を用いて評価が行われ、実用条件を想定したプロセス設計の観点から比較検討がなされている。その結果、エタノール脱水-水素化反応を採用したプロセスは、他の手法と比較して高いエネルギー変換効率を維持しながら、生成ガス中の水素濃度を効果的に低減できることが示されている。本章では、プロセス全体を俯瞰した定量的評価により、エタノール脱水-水素化反応の位置づけと有効性が明確に整理されている。

第3章では、第2章で示されたプロセス概念の妥当性を検証するため、エタノール脱水-水素化反応の反応特性について、熱力学計算および触媒反応試験による検討が行われている。まず、熱力学計算により、エタノール脱水-水素化反応が想定条件下で平衡的に成立し得ることが示されている。続いて、メタネーションプロセスとの組み合わせを想定した反応条件下において、パラジウムと固体酸を組み合わせた二元機能触媒を用いた反応試験が実施されている。その結果、生成物分布および触媒活性の観点から、エタノール脱水-水素化反応が水素低減および増熱に対して有効に機能することが実験的に示されている。本章では、反応コンセプトの実現可能性が基礎的観点から検証されている。

第4章では、エタノール脱水-水素化触媒の長期耐久性に焦点を当て、高活性かつ高耐久性を有する触媒の開発が行われている。従来触媒であるPd/HSiW/SiO₂について連続反応試験が行われ、時間経過に伴う活性低下や選択性変化が詳細に解析されている。これらの結果を踏まえ、新たにPd/WO₃/ZrO₂触媒が開発され、同様の条件下で耐久性評価が実施されている。連続運転試験および各種分析結果から、Pd/WO₃/ZrO₂触媒は従来触媒と比較して高い耐久性を示し、長時間運転後においても安定した活性および選択性を維持することが示されている。本章では、触媒劣化挙動と活性化挙動の両面から、実用化を見据えた触媒設計に関する知見が整理されている。

第5章では、本論文全体の成果が総括され、エタノール脱水-水素化技術がメタネーションプロセスにおける水素低減および熱量向上に対して有効な手段であることが改めて示されている。また、今後の課題として、プロセス全体の最適化、スケールアップ検討、ならびにさらなる触媒性能向上の可能性について展望が述べられている。

(論文審査の結果の要旨)

地球温暖化の進行や化石資源依存からの脱却が国際的課題となる中で、二酸化炭素を資源として再利用するカーボンリサイクル技術は、脱炭素社会の実現に向けた重要な要素技術として注目されている。なかでも、再生可能エネルギー由来水素とCO₂を用いてメタンを合成するメタネーション技術は、既存の都市ガスインフラを活用可能なエネルギーキャリアを提供する点で高い実用的価値を有する。一方で、メタネーション生成ガス中に残存する水素濃度の低減や、ガス熱量の向上といった課題が、社会実装を進める上での技術的障壁となっている。本論文は、こうした課題に対し、エタノール脱水-水素化反応を組み込んだ新たなプロセスコンセプトを提示し、その有効性をプロセス設計と触媒開発の両面から体系的に検討したものである。以下に、各章の内容と評価を述べる。

第1章では、CO₂排出量削減とカーボンニュートラルエネルギーに関する社会的・政策的背景が整理され、メタネーション技術の位置づけが明確に示されている。とりわけ、カーボンニュートラルメタンを都市ガスとして利用する際に求められる生成ガス品質に着目し、水素低減および熱量向上が重要な技術課題であることが的確に示されている。また、既存のガス精製・改質技術や関連研究が適切に整理され、それらが抱えるエネルギー効率や設備コストの制約が明確にされている。本章は、本論文全体で扱う課題の社会的意義と技術的背景を的確に位置づける導入として適切に構成されている。

第2章では、メタネーション生成ガスの高純度化を目的として、複数の水素低減手法を対象としたプロセスシミュレーションによる比較検討が行われている。本章の特筆すべき点は、単一の反応や触媒に限定するのではなく、プロセス全体を俯瞰した視点から、水素低減技術の優劣を定量的に評価している点にある。具体的には、メタネーション反応のみを用いるプロセス、エタノール脱水-水素化反応を組み込んだプロセス、水素の選択酸化反応を用いたプロセスが取り上げられ、それぞれについて生成ガス組成、冷ガス効率、総合エネルギー効率といった指標に基づく比較が行われている。その結果、エタノール脱水-水素化反応を採用したプロセスが、高いエネルギー変換効率を維持しながら、生成ガス中の水素濃度を効果的に低減できることが示されている。この結果は、単なる反応選択の優劣を示すにとどまらず、実用条件を想定したプロセス設計の観点から、当該反応の有効性を定量的に裏付けるものである。本章は、後続章で行われる実験的検証の必然性を明確に示すものであり、プロセス工学的視点から見ても完成度の高い内容となっている。

第3章では、第2章で示されたプロセスコンセプトの妥当性を検証するため、エタノール脱水-水素化反応の基礎反応特性について、熱力学計算および触媒反応試験に基づく詳細な検討が行われている。本章の評価すべき点は、理論的検討と実験的検証を段階的に組み合わせ、反応コンセプトの成立性を多面的に検証している点にある。まず、熱力学計算により、想定する反応条件下でエタノール脱水-水素化反応が平衡的に成立し得ることが示されている。続いて、メタネーションプロセスとの組み合わせ

せを想定した条件下において、パラジウムと固体酸を組み合わせた二元機能触媒を用いた反応試験が行われている。その結果、生成物分布および反応活性の観点から、当該反応が水素低減および増熱の両立に対して有効に機能することが実験的に明確に示されている。特に、Pd/HSiW/SiO₂やPd/ZSM-5といった触媒系が、本反応に適した特性を示すことを実証した点は、触媒設計の観点からも重要な知見である。本章は、新たに提案したプロセスコンセプトを基礎反応レベルで確実に裏付けたものであり、実用化検討に進む上で不可欠な基盤を提供している点で高く評価される。

第4章では、エタノール脱水-水素化触媒の長期耐久性および実用安定性に焦点を当て、高活性かつ高耐久性を有する触媒の開発と評価が行われている。本章は、本論文の中でも特に実用的意義の高い内容を含んでおり、博士論文としての完成度を大きく高めている。従来触媒であるPd/HSiW/SiO₂について、連続反応試験を通じて劣化挙動が詳細に解析され、活性低下や選択性変化の要因が整理されている。これらの結果を踏まえ、新たにPd/WO₃/ZrO₂触媒が設計・開発され、同様の条件下で耐久性評価が実施されている。その結果、Pd/WO₃/ZrO₂触媒は、従来触媒と比較して高い耐久性を示し、数百時間に及ぶ連続運転後においても安定した活性および選択性を維持することが示されている。さらに、運転初期とは異なる活性化挙動が観測されるなど、触媒の構造・機能変化に関する重要な知見も得られている。本章は、基礎反応特性にとどまらず、実用化を見据えた長時間運転という厳しい条件下で触媒性能を評価しており、産業応用に直結する成果を含んでいる点で極めて高く評価される。

第5章では、本論文全体の成果が総括され、エタノール脱水-水素化技術がメタネーションプロセスにおける水素低減および熱量向上に対して有効な手段であることが改めて整理されている。また、今後の課題として、プロセス全体の最適化、スケールアップ、さらなる触媒性能向上の可能性が示され、本研究成果が将来的に発展し得る方向性が明確に示されている。

以上のように、本論文は、メタネーションプロセスにおける生成ガス高品位化という実用的かつ社会的要請の高い課題に対し、プロセスシミュレーションと触媒反応実験を有機的に組み合わせた体系的研究を行ったものである。特に、第2章から第4章においては、課題設定、手法選択、結果の解釈が一貫しており、提案されたエタノール脱水-水素化技術の有効性が多角的かつ説得力をもって示されている。

したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和8年1月19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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、（令和9年3月21日までの間）当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降