

氏 名	船 曳 正 起 ふな びき まさ き
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 644 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 石 油 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the Catalytic Hydrogenation of Carbon Oxides and Carbon (担持複合触媒による炭素酸化物ならびに炭素の水素化 に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教授 武上善信 教授 鍵谷 勤 教授 福井謙一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は炭素酸化物ならびに炭素のメタン化について高い空時得率で反応を行なわせるための触媒充填層構造の検討を経て、高活性の複合触媒系を見出し、この触媒系の反応特性と吸着特性の関連を明らかにしているものであって、3部、9章からなっている。

第1章は序論であって、本論文の目的を明らかにしている。

第1部は高流速、高活性の触媒反応における反応管長さ方向の反応分布の広い触媒充填構造として吹き抜け部を持つ球状触媒担体（シリカゲル）充填管を選び、流通ガスの吸着ならびに混合動特性を研究したものであって、第2章では水素をキャリアーガス、エチレンをトレーサーに用い、パルス法によって吸着、混合特性を調べ、得られたガスクロマトグラムから出口濃度分布関数 $E(\theta)$ を求め、規格化した滞留時間 θ が1より小さい吹き抜けガス部分に対する触媒充填比、流速などの影響の検討を行なっている。充填管側面部に吹き抜け部を持つ構造では充填比13/16のときに吹き抜けガス部分が最大値を示すこと、反応管中心部に吹き抜け金網管部を置いた構造では流通ガスの充填層内分布がさらに均一化され、この構造が充填層内での反応の均一化に望ましいものであることを示している。

第3章では吹き抜け構造を持つ充填管の吸着をともなったガス混合特性の理論的解析を試み、吹き抜け部を持つモデルに分配ガスクロマトグラフィの取り扱いを適用して管内濃度分布関数の近似解を求め、その結果が実測値と良く一致することを示し、前章に結論した吹き抜け構造の有効性をより明確にしている。なお以後の研究にはここに得た知見が有効に利用されている。

第2部は炭素酸化物と炭素のメタン化について研究しているものであって、第4章では Ni, Co などの鉄族金属を球状多孔質担体上に担持させ、 La_2O_3 , Ce_2O_3 などの希土類酸化物と Ru, Rh などの白金族金属とを組み合わせ、これらの触媒質の含浸深さを調節して反応層を球状触媒の外層部に限定させて、一酸化炭素 (CO) および二酸化炭素 (CO_2) の水素化を常圧下、高流速、145~350℃の範囲で検討している。マクロ-メゾ二元細孔担体が高活性のメタン化触媒を得るのに有効であること、複合による活性増大が顕著

であり、とくに CO_2 水素化において顕著であり、各触媒成分単独での活性の和をはるかに超える複合効果のあることを認め、 CO_2 水素化でのメタン生成選択率は98%以上であることを示し、この複合効果を反応成分の吸着量の増加と水素のスピルオーバー効果によって説明している。

第5章は高カロリーガス製造のための基礎研究として、前章で得た新規な高活性複合触媒を用いて CO と CO_2 の同時メタン化について研究しているものである。5% Ni -2.7% La_2O_3 -0.6% Ru を用い、過剰の水素を含む混合ガスを流通させると昇温とともに CO のメタン化が起り、 CO の転化率がほぼ100%に近づくと CO_2 のメタン化が加速的に進行し、270℃という低温で転化が完全に終了してメタン空時得率は $61 \text{ mol}/\ell \cdot \text{hr}$ に達し、 CO 転化率の上昇とともに強い反応抑制作用をもつ表面炭素種の急激な減少が CO_2 の反応を促進する効果の原因と考えられることを明らかにしている。

第6章では第4、5章で得た触媒系を活性炭上に担持させて、300~800℃で活性炭の水素化によるメタン生成反応を行なわせ、この場合にも三元触媒系の複合効果が見られること、速度論的データ、水素吸着データ、走査型電子顕微鏡による観察などを総合して、触媒粒子が炭を浸蝕する形で反応が進行し、白金族金属部を第一段、 $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ 部を第二段の入口部とする炭素反応相への水素の二段スピルオーバー機構を提案している。

第3部は触媒の吸着特性を調べたものである。

第7章では CO 、 CO_2 のメタン化に用いた触媒の吸着特性と反応特性の関連を明らかにするため、 Ru 、 Ni-Ru 、 $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ および $\text{Ni-La}_2\text{O}_3\text{-Ru}$ 触媒に対する H_2 、 CO 、 CO_2 の動的吸着測定を連続流通法によって検討し、触媒基質である Ni に La_2O_3 を組み合わせると CO_2 吸着量が増し、 Ru を組み合わせると水素吸着量が顕著に増加し、それぞれ塩基性の La_2O_3 に対する酸性の CO_2 の親和性および水素スピルオーバー効果によって説明できることを明らかにしている。

第8章では活性炭に担持された Ni を基質とする複合触媒に対する水素の吸着を連続流通法によって測定し、 La_2O_3 を組み合わせると水素吸着量が増し、これに Ru を組み合わせると水素吸着量が顕著に増大することを示し、吸着速度の大きい吸着部分は吸着温度を高くすると減少し、200℃以上ではゆるやかに吸着して不可逆吸着となる部分が増大し、前者は触媒金属上への吸着、後者は活性炭上への吸着であって6章に述べた二段スピルオーバー機構によって説明できるものであり、触媒担持炭への水素吸着量と水素化活性の間により相関があることを明らかにしている。

第9章は総括である。

論文審査の結果の要旨

本論文は高カロリーガス体燃料の製造に関連して、触媒床の構造および反応操作の問題についての基礎的検討を経て、炭素酸化物の水素化によるメタン生成、炭素の水素化によるメタン生成反応の高活性触媒を追求し、優れた活性の触媒を得てその反応特性を明らかにし、さらに吸着特性の検討により触媒成分の作用を明確にしているものであって、得られた成果を要約すると以下の通りである。

(1) 反応ガスを高流速で高活性の触媒床を通過させて高い生産速度を得ようとする場合の圧損失や触媒層内での反応分布の不均一性を改善するために吹き抜け部を持つ触媒充填構造の反応器について吸着、混

合動特性の基礎的な検討を行ない、触媒層内反応分布の均一化にとって有効と考えられる充填構造を明らかにしている。

(2) 一酸化炭素および二酸化炭素の水素化によるメタン生成反応の触媒について研究し、従来のニッケル単元触媒に比べて一酸化炭素に対してだけでなく二酸化炭素に対しても活性の大きい $\text{Ni-La}_2\text{O}_3\text{-Ru}$ 三元触媒系を見出し、さらにこの系統の触媒を用いて一酸化炭素・二酸化炭素混合ガスのメタン化を効率良く行なうことに成功して、将来二酸化炭素循環系を考える場合に有効と考えられる基礎データを示している。

(3) さきの触媒系を活性炭に担持させて活性炭の水素化によるメタン生成反応を行なわせ、効率良く直接メタン化が進行することを明らかにし、(2)の場合と合せて三元触媒の各触媒成分の作用を明らかにしている。

(4) 上に用いた三元触媒の常圧連続流通法による動的吸着特性を調べ、水素、一酸化炭素、二酸化炭素の吸着特性がこれらの反応特性に良く対応していることを認め、反応特性のデータと合せて水素のスピルオーバー効果の重要性を指摘している。これを要するに本論文は高カロリーガス体燃料の製造に重要であり、資源的に豊富な石炭の有効利用にもつながる一酸化炭素ならびに二酸化炭素の水素化、さらには炭素の水素化について極めて活性の高い優れた性能の三元触媒を得て、反応に際しての特性、触媒成分の作用機構を明らかにし、このような高活性触媒を用いての高流速での反応に適当な触媒床の構造とその取り扱いについても基本的な検討を行なっているものであって、實際上、学術上寄与するところが少なくない。

よって本論文は、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。