

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	工藤 真二
論文題目	水素の高効率回収を目的とした各種新規触媒の開発と 反応操作に関する研究		
(論文内容の要旨)			
本論文は、炭化水素の水蒸気改質によって、高効率に水素を製造するための触媒及び反応操作法を開発することを目的とした研究の成果をまとめたものであり、5章、緒論、総括より成っている。 緒論では、水素製造法の整理、水蒸気改質反応触媒、CO酸化、シフト反応触媒の現状を整理し、効率的に水素を製造するための課題を抽出している。この考察に基づき、開発すべき触媒の達成目標に加えてマイクロリアクターによる厳密な反応操作法との組み合わせによって高効率化を図ることを本研究の目的として明確にしている。 第1章では、これまでのマイクロリアクターで課題とされてきた高価な微細加工を一切必要としないアセンブル型マイクロリアクターを開発し、メタノールの水蒸気改質反応に適用している。また、本マイクロリアクターに装填するメタノール水蒸気改質用触媒としてCu/Zn担持薄膜炭素触媒を開発している。これをアセンブル型マイクロリアクターに装填してメタノールの水蒸気改質反応を実施した結果、260℃という低温でも高いH₂収率を得るとともに、メタンの生成を抑制することができ、選択的に水素が製造できることを示した。同一触媒による充填型反応器での実験結果との比較から、マイクロリアクターを用いた方が反応率、H₂収率ともに高く、選択性も高いことを示した。この結果は、マイクロリアクターではマイクロ空間での物質移動により触媒表面上での濃度分布の厳密な制御が可能で、ここで開発した高性能触媒とマイクロリアクターの組合せで選択的な水素製造が実現できることを明らかにしている。 第2章では、CFDシミュレーションによってマイクロリアクターを用いた反応操作の有効性を検証している。一次逐次気相接触反応において、マイクロ流路内の分子拡散が反応に与える影響について検討し、充填型反応器との比較を行った結果、マイクロ流路内での分子拡散を上手に利用すれば触媒表面上での濃度分布を制御でき、目的生成物収率を増加できることを示している。さらに、マイクロリアクターの形状によって濃度分布を制御するという従来にはない新規な発想の反応設計操作論を提案し、その有用性を明らかにしている。第3章では、DMEからの水素製造に関して、DMEのクラッキング能と水蒸気改質能に対して2種類の異なる触媒を物理的に混合する方式で水素を得る新規な方法を提案し、その妥当性を検討している。第1章において高活性を示した触媒の調製法に従い、炭素基質としてイオン交換樹脂を用い低温活性に優れているCu/Zn担持炭素触媒を開発している。			

このとき、触媒の構造解析から、ZnOの担持比の増加に伴いCu粒子が高分散に担持され、Cu表面積が最適化されることを見出している。一方、酸触媒として γ -Al₂O₃を用い、これらを物理混合して複合触媒層を作製してDMEの水蒸気改質反応を実施し、2 : 3で両触媒を混合した時に最も高い反応率を与えることを明らかにするとともに、これまで困難とされてきた300℃でも十分活性を有し、従来の共沈法で作製したCu/ZnO/Al₂O₃触媒よりもはるかに優れていることが示し、高効率に水素を製造できることを明らかにした。

第4章では、水蒸気改質反応の生成ガス中に含まれるCOの酸化除去に関して検討を行っている。CO酸化反応に極めて高い低温活性を有する金／酸化鉄触媒を取り上げ、従来の共沈法による金触媒では早期失活が課題とされてきたが、これを解決する方法として、触媒担体と金粒子の結晶成長を独立して調製する全く新規な方法を提案している。提案法では、まず水酸化鉄粒子をある程度のグレインまで成長させてから金が担持される。このように調製した触媒を用いて500 ppmのCO酸化除去実験した結果、既往の調製法に比べCO吸着量が大きく、触媒活性が大幅に向上することが明らかになった。一方、開発した金／酸化鉄触媒は、3000時間のCOの空気酸化試験でも活性の低下は起きず、長時間寿命の実用的な触媒であることを示している。さらに、DMEの水蒸気改質反応の生成ガスに適用した結果、室温で水素を酸化することなく、COのみを100%選択酸化除去できることを示し、極めてコンパクトなCO除去システムを提供できることを明らかにしている。

第5章では、金／酸化鉄触媒を用いたCO変性反応に関する検討を行い、200℃で焼成した金／酸化鉄触媒が極めて低温でFe₃O₄に還元されることを利用して、20 nm以下の小さなグレインサイズのFe₃O₄を担体とする触媒の調製に成功している。この方法で調製した触媒は80 m²・g⁻¹以上の表面積を有しており、80℃という低温でのシフト反応でもCO転化率100%を達成し高効率に水素を製造することを示している。また、触媒構造解析の結果、提案した還元前処理法により調製した金／酸化鉄触媒は、高表面積を維持したままカチオン性の金を多く含有したAu/Fe₃O₄の形態を形成することができ、低温CO変性反応において極めて高い触媒活性を示すことを明らかにしている。

最後に、高効率水素製造を実現するための高性能触媒の開発と反応システムとその操作論に関して本論文で得られた成果を纏めるとともに、今後の展望について総括している。

(論文審査の結果の要旨)

燃料電池の原料など今後のエネルギー源として、炭化水素の改質反応によって効率的に水素を製造することが望まれている。本論文では、マイクロリアクターによる厳密な反応操作法と、新規触媒による反応の高活性化の両面から高効率で水素を製造するための種々の方法についての研究の成果をまとめたものである。以下にその概要を記す。

1. 高価な微細加工を一切必要としないアセンブル型マイクロリアクターを開発し、これに新規に開発した Cu/Zn 担持薄膜炭素触媒を装填してメタノールからの水素製造を試み、従来の方法に比較して 260℃という低温でも高い H₂ 収率を得ることに成功し、触媒マイクロリアクターの有用性を示した。
2. CFD シミュレーションを用いてマイクロリアクターの長所を生かした気相触媒反応操作を検討し、マイクロ流路内の分子拡散を反応器形状の設計によって目的性生物収率の向上が可能であることを示した。
3. 今後利用が期待されている DME からの効率的な水素製造を目的に、Cu 粒子の分散度を精密に制御した Cu/Zn 担持炭素触媒を新規に開発し、これを酸触媒と物理的に混合したシステムで水蒸気反応させる方法を提案した。開発した触媒システムは従来に比べて低温での高効率に水素を製造できる性能を有していることを明らかにした。
4. 高分子膜の燃料電池に不可欠な CO の低温完全除去に、有効ではあるが触媒寿命の課題を有する金／酸化鉄触媒に関して、触媒担体と金粒子の結晶成長を独立して調製する新規な触媒作製手法を提案し、3000 時間以上長寿命をもつ CO のみを完全に室温で酸化する触媒を開発した。
5. 低温で金／酸化鉄触媒を還元前処理するという手法によって高表面積でカチオン性の金を多く含有する Au/Fe₃O₄ を作製することに成功し、80℃という低温でも CO を 100%シフト転化して水素を製造する触媒を開発した。

以上、本論文は、炭化水素の水蒸気改質反応により高効率で水素を製造するシステム構築すべく、新規触媒と反応器の組み合わせという新しい操作法を提示するとともに、触媒構造を考慮した新規な触媒を開発するなど、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成22年1月25日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行った結果、合格と認めた。