

氏 名	う たか とし まさ 宇 高 俊 匡
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2274 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Catalytic Production of Hydrogen from Hydrocarbon and Removal of CO by Water Gas Shift Reaction (触媒反応による炭化水素からの水素製造および水性ガスシフト反応による CO 除去)
論文調査委員	(主 査) 教 授 江 口 浩 一 教 授 小 久 見 善 八 教 授 井 上 正 志

論 文 内 容 の 要 旨

燃料電池、特に水素を燃料とする固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は小型化が容易、低温作動などの利点から移動体用、ポータブル用電源への応用に期待されている。水素供給法の一つとしてアルコールや炭化水素などの水素含有物質を改質する方法が提案されている。本論文は、このような燃料電池システムにおける触媒反応 (水素製造反応および CO 除去反応) に焦点をあて、高活性な触媒の開発および反応機構の解析を検討したもので 5 章からなっている。

水素製造反応の一つであるオートサーマル改質反応は酸化反応の発熱を水蒸気改質反応の吸熱に利用し、改質反応システムの効率、起動性を最適化する手法であるが、その触媒反応に関する基礎的研究例は少ない。第 1 章ではメタンおよびプロパンのオートサーマル改質反応に対する新規触媒の開発および反応挙動について検討している。メタンのオートサーマル改質反応において $Rh > Pd > Ni > Pt \gg Co$ という活性序列になることを明らかにし、この序列がメタンの水蒸気改質反応の活性序列とはほぼ一致することを見出した。またプロパンのオートサーマル改質反応で併発し触媒を失活させる炭素析出の過程について解析した。

第 2 章ではメタンのオートサーマル改質反応の前段部分でもあるメタン部分酸化反応に対して安定で高活性な触媒を見出すために、3 種の Ni 触媒 (Ni/Al_2O_3 、ヘキサアルミネート型 $BaNi_xAl_{12-x}O_{19-\alpha}$ 、ペロプスカイト型 $LaAl_{5/6}Ni_{1/6}O_3$) を検討している。ペロプスカイト型触媒や $1000^\circ C$ で焼成した Ni/Al_2O_3 と比較して、 $1400^\circ C$ 焼成の $BaNiAl_{11}O_{19-\alpha}$ 触媒は安定でより高い触媒活性を示し、また炭素析出も抑制できることを見出した。また $BaNiAl_{11}O_{19-\alpha}$ 触媒は高温焼成により生成した均一なヘキサアルミネート相から水素還元により高分散状態の金属 Ni を生成することで、メタン部分酸化反応に高い活性を示すことを明らかにした。

第 3 章では Cu 触媒を用いた低濃度 (1% 強) の CO を含む改質メタノール燃料からの CO 除去について検討している。Cu 触媒によるシフト反応だけでは $150^\circ C$ 程度の低温における CO 除去率は低い (約 20%)、改質燃料に酸素を添加するとシフト反応と同時に酸化反応も進行し、効率よく CO 除去できることを見出した。 $500^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 焼成 $Cu-Al_2O_3-ZnO$ 触媒が最も高い活性を示し、約 2% O_2 で 90% の CO 除去率を達成した。この酸素添加シフト反応を Cu 触媒上での新たな CO 除去法として提案している。

第 4 章では $CuAl_2O_3-ZnO$ と酸化反応に高活性である貴金属触媒による改質燃料からの CO 除去 (酸素添加シフト反応) を検討している。低濃度の CO (約 1%) を含む改質燃料では $200^\circ C$ 以下で Pt/Al_2O_3 および $Cu-Al_2O_3-ZnO$ がメタン生成をとまわずに高い CO 除去率を達成した。また高濃度 CO (15%) を含む改質燃料においては、 $Cu-Al_2O_3-ZnO$ が Pt/Al_2O_3 よりも優れた CO 除去活性を有していることを明らかにした。 $Cu-Al_2O_3-ZnO$ による酸素添加シフト反応では次の二つの酸素添加効果を提案した。(1) CO 酸化反応の併発と共に CO、 H_2 酸化反応により放出された熱により触媒が活性化されシフト反応を促進する。(2) 触媒に吸着した酸素が吸着水の解離を促しシフト反応を促進する。

第5章では酸化雰囲気耐性のある貴金属触媒、特にRu触媒について改質燃料中のシフト反応活性を種々の担体に変えることで検討している。酸性または塩基性担体を用いたRu触媒はメタン生成反応に高活性となり、中程度の電気陰性度をもつV₂O₃担体に担持したRu触媒がメタン生成を抑制し最も高いシフト反応活性を示すことを見出した。メタン生成反応に高い活性を持つRu触媒でも担体を変えることによってメタン生成反応を抑制しシフト反応に比較的高い活性を示す触媒が開発できることを示唆している。

論文審査の結果の要旨

現在、クリーンで高効率な電源として燃料電池システムが期待されている。本論文は、炭化水素を燃料とする燃料電池システムにおいて重要な位置を占める水素製造およびCO除去反応について、新規触媒の開発および反応機構を検討したものである。得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) メタンオートサーマル改質反応における金属触媒の活性序列(Rh>Pd>Ni>Pt>>Co)を明らかにし、この序列がメタン水蒸気改質反応の序列とほぼ一致することを見出した。またオートサーマル改質反応において、水蒸気を加えることにより炭素析出を大幅に抑制できることを明らかにした。
- (2) 耐熱性の高いヘキサアルミニート型酸化物にNiを置換した触媒が、炭素析出抑制効果と安定な高い触媒活性を有することを見出した。また触媒を高温焼成することにより均一なヘキサアルミニート相が生成し、高温で水素還元することによりNiの微粒子が触媒表面に生成することを示した。
- (3) Cu触媒を用いた改質燃料からのCO除去において酸素を添加することにより効率よくCOを除去できることを見出した。この酸素添加効果は、併発する酸化反応の熱による反応速度の増大、酸素吸着に伴う吸着水の解離によるシフト反応の促進、の2つの理由によることを示した。また酸素添加シフト反応におけるCu触媒は高濃度のCOを含む反応ガスにおいて貴金属触媒よりも優れたCO除去活性を示すなど、幅広いCO濃度で高いCO除去活性を有することを明らかにした。
- (4) 改質ガス中における貴金属触媒のシフト反応ではRu/V₂O₃触媒がCOやCO₂からのメタン生成を抑制して高いシフト反応活性を示した。Ru触媒は担体の電気陰性度が中程度の時にメタン生成反応を抑制してシフト反応に高活性であることを明らかにした。

以上本論文は、炭化水素を燃料とする水素製造触媒およびCO除去触媒の反応挙動ならびに触媒活性成分の役割を明らかにすることにより触媒設計の指針を得たもので、得られた成果は学術上、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15年2月28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。