

氏 名	たか 高	はし 橋	まさる 優
学位(専攻分野)	博	士	(工 学)
学 位 記 番 号	工	博	第 2692 号
学位授与の日付	平	成	18 年 5 月 23 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	Solvothermal Synthesis of Ga_2O_3 - Al_2O_3 Catalysts and Their Performance for Selective Catalytic Reduction of NO with Methane (ソルボサーマル法による Ga_2O_3 - Al_2O_3 触媒の合成とそのメタン脱硝性能)		
論文調査委員	(主 査) 教 授 井 上 正 志	教 授 江 口 浩 一	教 授 垣 内 隆

論 文 内 容 の 要 旨

現在、火力発電所などの固定発生源から排出される窒素酸化物（一酸化窒素を主成分とする様々な窒素酸化物の混合物； NO_x ）はアンモニアを還元剤とし、チタニア担持バナジウム系触媒を用いる選択還元法により除去されている。しかし、アンモニアが大気中に排出されることを防止するため、排気ガスに含まれる NO_x 量から要求される量以下のアンモニアしか添加することはできず、 NO_x の除去率は85%程度に抑えられている。メタンを還元剤とする NO_x の選択還元法が開発できれば、メタンは燃焼触媒により容易に除去できるため、原理的に NO_x の除去率を100%とすることが可能である。さらに、メタンはアンモニア合成の原料であり、火力発電所などの燃料にも用いているため還元剤の貯蔵設備が不要になるなど経済的効果は大きい。本論文は、ソルボサーマル法によるガンマ型 Ga_2O_3 - Al_2O_3 複合酸化物のナノ結晶の合成を検討し、その生成物がメタンを還元剤とする NO の選択還元反応において、極めて高い触媒性能を示すことを明らかにしたものであり、5章からなっている。得られた主な成果は次の通りである。

第一章では、グリコールを溶媒に用いた Ga_2O_3 - Al_2O_3 複合酸化物合成（グリコサーマル法）と、グリコールの炭素数の影響について述べられている。ガリウムアセチルアセトナートとアルミニウムイソプロポキシドのグリコサーマル反応により、 Ga_2O_3 - Al_2O_3 触媒が直接合成出来ることを見出し、この生成物の物性を検討し、ガリウムが欠陥スピネル構造の四配位座を、アルミニウムが六配位座を優先的に占有することを明らかにした。さらに、炭素数の異なるグリコールを用いた場合のグリコサーマル反応の挙動の違いを明らかにし、溶媒に1,6-ヘキサジオールを用いると、仕込み Al 比が高い領域でも副生成物の生成が抑制でき、得られた複合酸化物は他の炭素数のグリコールを用いて合成した複合酸化物よりも、メタンを用いた NO 除去反応において高い活性を示すことを明らかにした。

第二章では、グリコサーマル法で得られた Ga_2O_3 - Al_2O_3 触媒のメタン脱硝性能について詳細に検討されている。グリコサーマル法で合成した Ga_2O_3 - Al_2O_3 複合酸化物中ではガリウムイオンはスピネルの四配位サイトを、アルミニウムイオンは六配位サイトをそれぞれ優先的に占有するが、スピネル構造の四配位サイトをガリウムが、六配位サイトをアルミニウムがそれぞれ完全に占有できる組成において NO 除去反応活性が最大になることを明らかにし、この触媒系における活性サイトは、第二近隣サイトを六配位のアルミニウムイオンが占める四配位のガリウムイオンであることを明確にした。さらに、触媒組成によるメタン脱硝反応の活性序列とメタン-重水素交換反応の活性序列が全く同じになることを見出し、メタン脱硝反応の律速段階がメタンの活性化であることを明らかにした。

第三章では、修飾剤を添加して合成した Ga_2O_3 - Al_2O_3 複合酸化物触媒のメタン脱硝性能について述べられている。メタン脱硝反応の反応挙動を詳細に検討し、メタンの酸化反応で生成する水が触媒上へ吸着して反応を大きく阻害することを見出した。反応ガス中に水が存在する条件では、結晶性の良い複合酸化物ほど水による活性低下の割合が低いことを明らかにし、 Ga_2O_3 - Al_2O_3 触媒を亜鉛あるいはホウ素で修飾することにより、スピネル構造の結晶性が上昇し、反応ガス中に水が存在する条件でも高い活性を示すことを見出した。

第四章では、様々な溶媒中での $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の合成について述べられている。グリコール以外の溶媒でも、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物が直接合成できることを見出し、原料にガリウムアセチルアセトナートとアルミニウムイソプロポキシドを用いる合成系では、ガンマ型の酸化ガリウムの結晶核発生が反応を支配していることを明らかにした。また、得られた生成物の結晶性は用いた溶媒により影響を受け、特に、ジエチレントリアミンを用いた場合に、生成物の結晶性が極めて高くなることを明らかにした。

第五章では、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の物性とメタン脱硝反応活性の関連が検討されており、触媒の表面酸性が、脱硝反応と競合するメタン燃焼を助長することなどを明らかにしている。さらに、溶媒にジエチレントリアミンを用いて合成した $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、結晶性が高くさらに表面酸性も低いため、水が共存する実ガス条件においても非常に高い活性を持つことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ソルボサーマル法によりガンマ型 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物のナノ結晶が直接得られることを見出し、この生成物がメタンを還元剤とする NO の選択還元反応の触媒として、極めて高い性能を持つことを明らかにしたものであり、得られた成果は以下のとおりである。

- (1) ガリウムアセチルアセトナートとアルミニウムイソプロポキシドのグリコサーマル反応により $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒が直接合成出来ることを見出し、この生成物の物性を検討し、ガリウムが欠陥スピネル構造の四配位座を、アルミニウムが六配位座を優先的に占有することを明らかにした。さらにグリコールの炭素数による触媒物性の違いを明らかにした。
- (2) グリコサーマル法で得られた $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒のメタン脱硝性能を詳細に検討し、スピネル構造の四配位座をガリウムが、六配位座をアルミニウムが選択的に占有できる組成で最も活性が高くなることを見出した。さらに触媒組成によるメタン脱硝反応の活性序列とメタン-重水素交換反応の活性序列が全く同じになることを見出し、メタン脱硝反応の律速段階がメタンの活性化であることを明らかにした。
- (3) メタン脱硝反応の反応挙動を詳細に検討し、メタンの酸化反応で生成する水が触媒上へ吸着して反応を大きく阻害することを見出し、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を亜鉛あるいはホウ素で修飾することにより、スピネル構造の結晶性が向上し、反応ガス中に水が存在する条件でも高い活性を示すことを見出した。
- (4) グリコール以外の他の溶媒中での $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の合成と、生成物の物性とメタン脱硝反応の関連を検討し、触媒の表面酸性が、脱硝反応と競合するメタン燃焼を助長することを明らかにした。特に、ジエチレントリアミン中で合成した $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒が、結晶性が高くまた表面酸性が低いため、メタン脱硝反応に非常に高い活性を持つことを見出した。

これらの結果は、メタン脱硝反応に必要とされる触媒の要件を明らかにし、実際に本反応に対して極めて高い活性を持つ触媒を開発したものであり、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18年3月23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。