

氏 名	えち 越 後 みつ 満 あき 秋
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3857 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Study of Catalytic CO Removal from Natural Gas Reformate for Residential Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems (家庭用高分子電解質形燃料電池システムのための触媒による天然ガス改質ガス中の一酸化炭素除去に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 江 口 浩 一 教 授 小 久 見 善 八 教 授 吉 田 英 生

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は天然ガスを原燃料とする家庭用高分子電解質形燃料電池 (PEFC) システムに必要な CO 選択除去触媒に関して、天然ガス改質ガス中の CO を 10 ppm 以下まで除去するための、新しい CO 選択酸化触媒を開発し、その活性、選択性、耐久性について研究した成果をまとめたものであり、序論、本論 7 章、及び結論から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的及び論文の構成について述べており、現在、開発が進められている家庭用 PEFC システムの目標仕様が論じられているとともに、各家庭において天然ガス (都市ガス) を改質した改質ガスを PEFC の燃料ガスに用いることが必要であり、その場合、改質ガス中の CO 除去技術の確立が非常に重要な開発課題の一つとなっていることが示されている。

第 1 章では、家庭用 PEFC システム用の天然ガス改質プロセスの概要と、その中で課題となっている CO 除去プロセスの技術課題について論じており、従来使用されている CO 選択酸化触媒では活性・選択性が不十分であり、高性能な CO 選択除去触媒の開発が家庭用 PEFC システムの実用化に必要な不可欠であることが示されている。

第 2 章では、天然ガス改質プロセスシミュレーションによって、家庭用 PEFC システムの目標 AC 端発電効率を達成するための、CO 除去プロセスの要求性能を解析している。その結果、CO を選択酸化除去する場合、添加空気量を $[O_2]/[CO] = 1.5$ 相当まで減らす必要があることを明らかにしている。さらに、CO 選択酸化除去プロセスでの $[O_2]/[CO]$ 比が低くなるほど、効率の極大値を与える水蒸気改質プロセスでのスチーム / カーボン比 (S/C) が低くなることを見出している。また、CO 選択メタン化除去プロセスでも、選択酸化とほぼ同等のシステム効率を得られることを明らかにしている。

第 3 章では、CO メタン化反応の CO 選択除去プロセスへの適用の可能性を検討している。Ru/アルミナ触媒を用いた 1 段の CO メタン化反応では CO_2 の影響により改質ガス中の CO を 10ppm 以下まで除去できないが、CO メタン化反応における転化率と選択率との間の相関関係をもとに、多段の CO 選択メタン化除去プロセスの採用によって、改質ガス中の CO を 10ppm 以下まで除去できることを見出している。

第 4 章では、湿式還元法で調製した Ru/アルミナを、CO 選択酸化反応に用いる前に、 H_2/N_2 混合ガス中で追加還元することによって得た新触媒を考案している。この活性化 Ru 触媒を 1 段の CO 選択酸化反応に用いると $[O_2]/[CO] = 1.5$ の空気添加で 0.5ppm 以下まで CO を除去できるなど、従来触媒では不可能な CO 除去レベルの達成に成功している。また、活性化 Ru 触媒の使用によって、 CO_2 メタン化副反応の影響ならびに温度暴走が抑制でき、家庭用 PEFC システムに適した触媒系であることが示されている。

第 5 章では、活性化 Ru 触媒の CO 選択酸化除去性能に及ぼす共存ガス種の影響を検討しており、その CO 除去可能温度域は、改質ガス中に共存する CO_2 や H_2O によって狭められるものの、實際上、支障がない程度に十分に広いことを確認している。さらに、長期耐久性試験でも大幅な劣化が見られず、活性化 Ru 触媒が十分な耐久性を有していることが見出している。

第 6 章では、X 線光電子分光法を用いて、Ru 触媒の表面状態と CO 選択酸化活性の関係を調査し、活性化 Ru 触媒が高

い CO 選択酸化活性を示す原因を検討している。その結果、触媒表面の Ru (0) 比率が上昇するにつれて、CO 除去可能温度域が低温側に拡大するとともに、添加酸素が完全に消費される温度の下限値も低温側にシフトし、その下限値が CO 除去可能温度域の下限値と一致することを見出している。これらの結果から、Ru (0) 上での酸素の活性化が Ru 触媒の CO 選択酸化反応のキーステップになっているとことを解明している。

第 7 章では、活性化 Ru 触媒を 1 段の CO 選択酸化除去器を備えた実際の天然ガス改質装置に使用し、その実用化について検証している。実機における初期性能試験でも、 $[O_2]/[CO] = 1.5$ の空気添加で改質ガス中の CO を 0.5ppm 以下にできることを実証し、家庭用 PEFC システム用天然ガス改質装置の目標熱効率である 82% (HHV) を達成している。また、1 万時間以上の連続運転、2 万 5 千回以上の負荷変動、1 千回以上の起動・停止を行っても大幅な劣化が無いことを確認し、さらに、CO 濃度が変動する負荷変動時においても、安定して CO 濃度を 10ppm 以下に保つことができることを実証している。以上の結果から、この活性化 Ru 触媒が、実用上、十分な性能を有すると結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、天然ガスを原燃料とする家庭用高分子電解質形燃料電池 (PEFC) システムに必要とされる、CO 選択除去触媒技術の確立を目的として、改質ガス中の CO 濃度を目標とされる 10ppm 以下まで低下しうる触媒研究開発の結果についてまとめたものであり、主な成果は次のとおりである。

1. 天然ガス改質装置の高い熱効率を達成するために、改質部のスチーム / カーボン比 (S/C) と、CO 選択酸化除去部での酸化剤添加比率 ($[O_2]/[CO]$) の条件をシミュレーションによって明らかにするなど、家庭用 PEFC システムの目標発電効率を達成するための CO 選択酸化除去プロセスの必要条件を明らかにした。
2. Ru/アルミナ触媒を用いた改質ガス中の CO のメタン化反応において、転化率と選択率との間に相関関係が存在することを見出し、これに基づいて多段の CO 選択メタン化プロセスにより、改質ガス中の CO を 10ppm 以下の濃度まで低下できる手法を明らかにした。
3. Ru/アルミナを H_2/N_2 混合ガス中で還元した活性化 Ru 触媒を新たに開発し、CO 選択酸化反応に適用することによって、従来触媒に比べて少ない空気添加量で、CO を目標濃度以下まで除去できる技術を見出した。活性化 Ru 触媒の性能は、要求仕様を十分に満たしており、使用可能温度域も従来触媒に比べて拡大するなど、簡易な温度制御で運転可能な反応システムの実現に大きく貢献した。
4. X 線光電子分光法を用いた Ru 触媒の表面状態解析と CO 選択酸化活性の関係を検討し、触媒表面の Ru (0) の比率が重要な活性支配因子であることを指摘した。これらの結果から、Ru (0) 上での酸素の活性化が Ru 触媒の CO 選択酸化反応のキーステップになっていることを解明した。
5. 活性化 Ru 触媒を実際の家庭用 PEFC 用天然ガス改質装置に使用し、目標効率を達成できることを確認するとともに、1 万時間以上の連続運転、1 千回以上の起動・停止を行っても高い活性を維持し、実用に十分に耐えうる触媒であることを実証した。

以上、本論文は燃料改質ガスからの CO 除去触媒に関する、設計指針と反応挙動を明らかにしたもので、学術上、実際に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 17 年 1 月 26 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。