

博士學位論文審査要旨

学位申請者氏名	D146102・渡辺 文博
論文題目	硫黄化合物や窒素を含む天然ガス用白金系水蒸気改質触媒の開発
審査委員 (職名・氏名・印)	
主査	教授 里川 重夫
審査委員	教授 山崎 章弘
	教授 小島 紀徳
	教授 五十嵐 哲
論文審査結果 (合 否)	合 格
論文審査の要旨	<p>本論文は、化石資源由来の二酸化炭素排出量を削減するための新たな研究成果に関するものである。具体的には、天然ガスを燃料とした家庭用燃料電池コージェネレーションシステムの、低コスト化や海外展開のために必要な要素技術に関するものである。このシステムは、一次エネルギーの利用効率向上に貢献できるものとして、日本国内では「エネファーム」の統一名称で商品化されている。しかし、さらなる普及拡大のためには、システムの低コスト化に加えて、海外で供給される不純物の多い天然ガスの利用を考慮した燃料処理器の開発が必要である。本論文で開発した新たな水蒸気改質触媒は、これらの期待に応えるものであり、その研究成果は将来の産業応用に深くつながっていくものである。本論文は、以下の6章で構成されている。</p> <p>第1章の「序論」では、天然ガスの利用法のひとつとして、分散型定置用電源である家庭用燃料電池コージェネレーションシステムについて注目している。日本国内では、固体高分子形燃料電池 (PEFC) と固体酸化物形燃料電池 (SOFC) を採用した家庭用燃料電池コージェネレーションシステムとして、すでに商品化されている。どちらのシステムでも、燃料となる天然ガスは燃料処理器の脱硫、改質プロセスを経て燃料電池本体に供給されている。国内で使用する天然ガスは、液化天然ガス (LNG) 由来のガスであるため、不純物がほとんどなく、脱硫・改質プロセスは簡素なもので十分実用可能であると述べている。これに対し、欧州や北米で使用されるガスは主にパイプライン天然ガス (PNG) であり、これらのガスを現在の改質プロセスに適用した場合に生じるリスクについて述べている。具体的には、PNG に含まれる不純物の窒素によりアンモニアが副生して後段の触媒を劣化させること、簡素な脱硫プロセスから硫黄化合物がリークして後段の触媒を劣化させることである。これらは、現在国内で販売されているシステムを海外展開する際の障害となっていると述べている。そこで、このような環境下でも安定的に性能を発揮できる触媒を開発することを本研究の目的とすると述べている。</p>

論文審査の要旨（続）

第2章の「窒素に由来するアンモニアの副生とその抑制」では、天然ガス（実験では主成分であるメタンを使用）に不純物として含まれる窒素の影響について検討している。まず、現在の家庭用燃料電池システムに用いられている既存のルテニウム触媒では、原料ガス中に窒素が多く含まれると、メタン水蒸気改質反応（SMR）中に後段の触媒を劣化させてしまうほどのアンモニアを副生することを実証している。また、その原因はルテニウム自身のアンモニア合成活性にあると考察している。そこで、アンモニアの副生を回避する方法として、SMR活性がありながらアンモニア合成活性の低い触媒成分の開発が必要であると述べている。ロジウム、白金、イリジウム触媒を新たに試作し、各種反応条件で試験を行った結果、ロジウム触媒と白金触媒は、ルテニウム触媒以上のSMR活性を発揮しながらアンモニア副生を大幅に抑制していることを見出している。また、担持量の影響などを検討した結果、これらの金属のSMRとアンモニア合成反応の比活性は金属固有のものであると結論している。

第3章の「硫黄化合物による触媒劣化と性能の再生」では、天然ガスに不純物として含まれる硫黄化合物の影響として、硫黄化合物が脱硫プロセスをすり抜けて水蒸気改質触媒上に供給された場合のリスクについて検討している。海外の天然ガスには複数の硫黄化合物が存在しているが、本研究では比較的除去が難しいとされているジメチルスルフィド（DMS）を対象にして試験を行っている。触媒には前章で検討したロジウム、白金、イリジウム、ルテニウム触媒を用いて、濃度の異なるDMSを含むガスのSMRを行うことでSMR活性の変化を調べている。その結果、白金触媒に対するDMSの影響は一時的なものであり、触媒の一部が劣化した後でも、DMSの供給を停止することで触媒性能はほぼ完全に回復することを明らかにしている。一方、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体に用いた白金触媒は、DMSを含むSMR中に難燃性炭素種が析出することも確認している。本章では炭素析出によるSMR活性の低下はみられなかったが、炭素種の析出が触媒プロセスの長期安定性に影響する可能性があることを指摘して、炭素析出対策を講じることの必要性に言及している。

第4章の「Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の炭素析出機構の推定とその対策」では、前章で見出した原料ガス中に硫黄化合物を含む場合の白金触媒の「劣化挙動と炭素析出との関係」について検討している。その結果、難燃性炭素種の析出量とSMR活性との間に相関性はなく、硫黄化合物共存下では、SMR活性を発現する活性点と、難燃性炭素種を析出する活性点とは、別々に存在すると推定している。一方、白金粒子径と難燃性炭素種の析出には相関性があることも見出している。これらの知見を基に、SMR活性を維持しながら難燃性炭素種の析出を抑える方法として、白金担持量を変えた場合や、他の担体材料を用いた場合の検討を行っている。その結果、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体の場合は白金担持量を低減することで、担体には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や ZrO_2 を用いることで、SMR活性を維持しつつ、難燃性炭素種の析出を抑制できることを明らかにしている。

論文審査の要旨（続）

第5章の「結論」では、第2章から第4章で得られた研究成果を総括している。Pt/ γ -Al₂O₃触媒やPt/ZrO₂触媒は反応ガス中の不純物である窒素や硫黄化合物の影響が少ないことから、パイプラインで供給される天然ガスを利用した燃料電池システム向けの有力な水蒸気改質触媒の候補であると結論し、本触媒の開発によるプロセス全体の簡易化や低コスト化の可能性を示している。

第6章の「今後の課題」では、本論文で開発した触媒の工業化に向けた検討課題について6項目の研究提案を行っている。具体的には、①貴金属は高価なので僅かな量で性能を引き出す触媒調製法、②触媒の長期耐久性試験、③天然ガス中のDMS以外の硫黄化合物の影響、④エタンやプロパンなど非メタン炭化水素の影響、⑤炭素析出機構の詳細な解析、⑥担体の作用に関する詳細な解析に関して、今後の研究が必要であると述べている。

以上を要約すると、本論文は家庭用燃料電池コージェネレーションシステムの低コスト化や海外展開に必要な要素技術である「新規水蒸気改質触媒の開発」について述べている。具体的には、原料となる天然ガスに不純物の硫黄化合物や窒素が多く含まれていても、新たな反応器や制御システムを追加せずに、触媒を交換するだけで既存のプロセスにPNGを適用できるような「活性・選択性・耐久性に優れた新触媒」を開発したと述べている。しかし、本研究で触媒の最適化は完成したわけではなく、今後の課題についても具体的に言及している。

天然ガスの効率的な利用に関する研究はますます重要性を増しており、本論文の理工学的意義はきわめて大きい。尚、これらの成果は申請者が筆頭著者となる2編の学術論文（英文）としてまとめられ、1編は査読付き学術雑誌（海外雑誌）に掲載され、1編は査読付き学術雑誌（国内雑誌）での掲載が決定している。

よって、本審査委員会は本論文を博士（理工学）の学位論文として十分に値するものと判断した。

（以 上）