

氏 名 井野川 人姿

授与した学位 博士

専攻分野の名称 学 術

学位授与番号 博甲第 4300 号

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 25 日

学位授与の要件 環境学研究科 資源循環学専攻

(学位規則第 5 条第 1 項該当)

学位論文の題目 ゼオライトを活用した水素製造用改質触媒に関する研究

論文審査委員 教授 三宅通博 教授 難波徳郎 准教授 亀島欣一 准教授 紅野安彦

学位論文内容の要旨

持続可能な社会を実現するために、化石燃料に替わるクリーンなエネルギー源が強く求められている。水素は次世代のエネルギー源として期待されているが、現在では主として化石燃料の改質により製造されているため、水素の製造は二酸化炭素の排出を伴う。したがって、環境負荷の低い新規な水素製造方法の確立が望まれている。本論文では、結晶性のアルミノケイ酸塩であるゼオライトに着目し、ゼオライトを活用した触媒による水またはエタノールからの水素生成反応について以下の 3 項目を検討した。ゼオライトは特徴的な細孔構造を有し、分子ふるい、吸着、イオン交換などの多機能な特徴を有するため、新規な触媒としての応用が期待される。

- (1) ゼオライトの細孔を利用した水からの水素生成反応について検討した。緻密な Na-A 型ゼオライト膜を作製し、450°C で水と接触させた結果、持続的に水素が生成することを見いだした。ゼオライト膜に供給された水分子は全てゼオライトの細孔内を通過するため、ゼオライトの細孔内で水素生成反応が起こることが分かった。また、重水を吸着したゼオライトを乾燥 Ar 雰囲気中で加熱した結果、重水素が生成したことから、細孔内の吸着水から水素が生成されることを明らかにした。しかしながら、酸素が生成しなかったこと、および二酸化炭素が生成したことから、水の分解反応ではなく、ゼオライトに吸着した有機物と水との反応によって水素が生成したことが示唆された。酸素雰囲気中、700°C で処理後、水を吸着させたゼオライトからは水素が生成しなかったことから、水素の生成は水と有機物との反応に起因すると結論づけられた。
- (2) 高い比表面積と吸着作用を持つゼオライトと金属触媒を複合した触媒によるエタノールの水蒸気改質反応を検討した。ゼオライトはイオン交換能を持つため、金属触媒は金属とカチオンの二種類の状態を取りうる。そこで、金属触媒の状態の違いが触媒活性に及ぼす影響について検討した。300°C での改質反応の結果、Co, Ni を担持したゼオライト Y ではエタノールの脱水素反応による水素の生成が促進されるが、イオン交換法により Co^{2+} , Ni^{2+} を導入したゼオライト Y では脱水反応によるエチレンの生成が促進されることが明らかになった。以上より、金属触媒の状態が活性に重大な影響を及ぼすことが判明した。
- (3) エタノールの水蒸気改質反応において、金属触媒を担持したゼオライトの塩基性を高めることが触媒作用に及ぼす影響について検討した。Ni を担持した Na-Y 型ゼオライトの Na^+ を K^+ または Cs^+ に交換することにより、脱水素反応が選択的に促進され、エチレンの生成および炭素の析出が抑制された。したがって、ゼオライトの塩基性を高めることにより、エタノールの水蒸気改質反応における水素生成特性が向上することが分かった。

論文審査結果の要旨

水素は、次世代のクリーンエネルギーとして期待されているが、主に化石燃料の改質によって製造されているため、化石燃料に依存しない水素製造方法の確立が望まれている。本論文は、ゼオライトを活用した触媒による水またはエタノールからの水素生成反応について論じている。

ゼオライトの細孔を利用した水からの水素生成を検討した結果、生製した緻密なゼオライト膜から持続的に水素が生成し続けることを見だし、ゼオライトの細孔内で水から水素が生成することを明らかにした。反応機構を解明するための詳細な検討により、ゼオライトによる水からの水素生成反応は、水の分解反応によるものではなく、ゼオライトに吸着された有機物と水との反応によることを示唆している。

ゼオライトと遷移金属とを複合した触媒によるエタノールの水蒸気改質反応を検討した結果、遷移元素の状態、「金属」か「カチオン」かの違いが触媒活性に重大な影響を及ぼすことを明らかにした。すなわち、CoおよびNiを担持したゼオライトでは、エタノールの脱水素反応によりエチレンが主として生成することを見いだした。

Niを担持した塩基性ゼオライトによるエタノールの水蒸気改質反応を検討した結果、ゼオライトの塩基性が高くなるほど、エタノールの脱水素反応が選択的に促進され、触媒の水素生成特性が向上することを見いだした。また、ゼオライトの塩基性制御が、触媒活性の低下を招く炭素析出の抑制に効果的であることを示唆している。

以上、論文内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士（学術）の学位に値するものと認められる。