

博士學位論文審査要旨

学位申請者氏名	D126101 向山 昂	
論文題目	天然ガスに含まれる硫黄化合物の分解触媒に関する研究	
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、天然ガスの効率的な利用法の 1 つである分散型の定置用小型燃料電池発電システムの低コスト化や海外展開のために必要な新たな脱硫法に関する研究である。具体的には天然ガス中に含まれる硫黄化合物を、水素を用いずに直接分解できる触媒について研究したものである。天然ガスを燃料とした定置用小型燃料電池発電システムは、一次エネルギーの利用効率を上昇させる技術として、日本国内では「エネファーム」の名称で商用化されている。しかし、今後の普及拡大のためには低コスト化が必要であり、海外での利用を考えると現在の燃料処理プロセスを大幅に見直す必要がある。本論文で取り組んでいる新たな脱硫法は、これらの期待に応えるものであり、この成果は将来の産業利用に深くつながっていくものである。本論文は 6 部で構成されている。以下、本論文の構成と各部の詳細な内容を記す。</p> <p>第 1 部「序論」</p> <p>燃料電池発電システムの概要と従来の脱硫技術について詳しく解説している。地球温暖化抑制のためには世界スケールで化石資源からの二酸化炭素排出を削減していくことが必要であり、燃料の天然ガス転換や利用時の発電効率の向上はその有効な手段であると述べている。燃料電池システムは需要先で発電できることから小型コージェネレーション機器として注目されているが、低コスト化や海外展開のための技術開発が必要である。本研究では、既存の脱硫法に替わる新たな脱硫プロセスの必要性や具体的な反応器構造を提案し、そこで用いる触媒開発の意義を明確にしている。また、除去対象となる硫黄化合物は複数存在するが、その中でも本研究で取り上げた 4 種類の硫黄化合物の選定理由や物性、反応性について述べている。以下、第 2 部から第 5 部はそれぞれ対象となる硫黄化合物を 1 つに絞って、触媒探索や反応条件の検討を行っている。</p>	

論文審査の要旨 (続)

第2部「ゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール の直接分解」

対象とする硫黄化合物にターシャリーブタンチオール ($(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$ 、TBT) を選択し、ゼオライト触媒を用いた実験を行っている。H-Y 型ゼオライトに TBT を作用させると、ブレンステッド酸点上に吸着して室温で徐々に硫化水素を発生することを見出している。反応温度を上げると硫化水素への分解速度が上昇し、 100°C 以上では十分な反応速度が得られると述べている。もう一方の分解生成物である炭化水素分については質量分析計による分析結果からイソブテンの生成を示唆している。また、生成したイソブテンは同じ酸点上で重合しているとも考察している。触媒上で重合反応が起きると劣化が懸念される。実際に加速耐久試験を行っていくと、活性は徐々に低下しイソブテンの重合によると思われる固体炭素分の生成を確認している。しかし、H-ベータ型ゼオライトを用いた実験では、固体生成物の生成量は 6wt% 程度までで頭打ちとなり、それ以上には増加せず、活性の低下も同時に抑制されていることを示している。この原因として細孔内部の活性点は固体重合物で被覆されるものの、粒子外表面の活性点は被覆されずに反応が継続していると考察している。

第3部「金属酸化物を用いたメタンチオール の直接分解」

対象とする硫黄化合物にメタンチオール (CH_3SH) を選択し、ゼオライトも含めた様々な酸化物触媒を用いて反応性の検討を行っている。メタンチオールは TBT と比較すると反応性が低いことが予想されたことから、 300°C および 500°C という高温での触媒探索試験を行っている。この研究では複数の酸化物触媒のうち高活性で硫化されにくい TiO_2 を選択し、活性化機構や反応経路の検討を行っている。 500°C でメタンチオールを反応させると TiO_2 上で硫化水素とメタンを安定的に生成するが、長時間反応を継続させると炭素析出に由来する活性低下が起こることも確認している。一方、 300°C でメタンチオールを反応させると不均化反応が起こり硫化水素とジメチルスルフィドが生成すると述べている。 300°C の場合は炭素の生成がなく、長時間試験でも安定に反応が継続することを確認している。不均化反応の反応経路について *in-situ* FT/IR 法を用いて調べており、 TiO_2 上の水酸基がこれらの反応に関与していることを明らかにしている。この反応ではジメチルスルフィドの副生は免れないが、 TiO_2 上の 300°C での反応で C-S 結合が切れることを見出しており、新たな脱硫プロセスを提案する上で重要な知見が得られたといえる。

第4部「ニッケル系触媒を用いたジメチルスルフィド の直接分解」

対象とする硫黄化合物にジメチルスルフィド ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) を選択し、担持ニッケル触媒を用いた分解反応について検討している。ジメチルスルフィドは天然ガスに含まれる硫黄化合物の中では安定な物質であり、本論文の対象化合物の中では最も安定な物質である。最初に第3部で用いた酸化物触媒で検討を行っているが、分解反応を開始するにはどれも 400°C 以上の温度が必要で、酸化物触媒のみでは 400°C 以下での直接分解は困難であると述べている。そこで、脱硫触媒としてこれまで検討されてきたニッケル、コバ

ルト、モリブデン、銀などの金属や金属酸化物を探索し、 Al_2O_3 を担体として活性評価を行ったところ、 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いると 350°C で活性が発現することを見出している。この反応性は触媒の硫化処理を行うとさらに向上することも見出しており、十分に硫化処理を施した $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は 300°C 以下でもジメチルスルフィドを分解できると述べている。本反応では、硫化水素以外にメタンチオール、メタン、エチレン、炭素を同時に生成している。反応経路を検討し、炭素析出を伴わない反応を起こす活性点があることも示唆している。以上のように、安定なジメチルスルフィドを 300°C 以下の温度で直接分解できる触媒を見出したことは新たな脱硫プロセスを提案する上で重要な知見といえる。

第5部「硫化カルボニルの分解触媒の調査」

対象とする硫黄化合物に硫化カルボニル(COS)を選択して分解触媒について調査している。硫化カルボニルは分子内に水素原子を持たないので、加水分解する方法を検討している。硫化カルボニルの加水分解反応に関する研究は多数存在し、 Al_2O_3 や TiO_2 などの酸化物触媒は弱塩基点で加水分解反応が容易に進むと述べている。また、硫化カルボニルの加水分解反応は触媒表面の水酸基が寄与しており、微量の水分が存在すれば 150°C 程度で硫化水素に加水分解することを確認している。したがって、新たな触媒開発は行わなくても目標とする脱硫プロセスを提案できると結論付けている。

第6部「結論」

ここでは第2部から第5部で得られた成果をまとめ、新たな脱硫プロセス開発への指針を得ることが出来たとしている。

以上を要約するに、本論文は定置用小型燃料電池発電システムの低コスト化や海外展開に必要な新たな脱硫プロセスを提案するための要素技術について述べている。天然ガスに含まれる代表的な4種類の硫黄化合物を対象として、水素を用いずに直接分解できる触媒や反応条件に関する調査や実験を行っている。その結果、反応温度 300°C 程度で各硫黄化合物の直接分解が可能な触媒が複数あることを見出している。この分野の研究は、高圧水素添加を前提とした水素化脱硫触媒や、一定時間ごとの交換を前提とした吸着脱硫剤に関するものに限られていた。水素を添加せずに直接分解できる触媒の発見は、今後のプロセス開発及び触媒開発に大いに影響を与えるものであり、そ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編の一般学術論文(英文)としてまとめられ、1編は審査付き学術雑誌(海外雑誌)に掲載され、もう1編も審査付き学術雑誌(国内雑誌)に掲載決定されている。

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)