

学 位 論 文 題 名

Behavior and Influence of Trace Sulfur and Nitrogen Compounds in Catalytic Fuel Processing for Residential PEFC System

(家庭用 PEFC システムの接触燃料処理における微量の含硫黄
および含窒素化合物の挙動と影響)

学位論文内容の要旨

エネルギー有効利用の観点から、都市ガスより H_2 を発生させ、オンサイトで発電し廃熱を利用する家庭用高分子電解質形燃料電池 (PEFC) コージェネレーションシステムが注目を集めている。これらのシステムの燃料処理器は、通常、脱硫、水蒸気改質、水性ガスシフト、 CO 選択酸化のプロセスからなる。本研究では、燃料処理器において、燃料および改質ガス中に微量に含まれる含硫黄および含窒素化合物の吸着状態 (吸着脱硫)、および CO 選択酸化反応に及ぼす影響を調べた。

都市ガスには付臭剤として数 ppm の硫化ジメチル (DMS) と *t*-ブチルメルカプタン (TBM) が添加されているが、これらは水蒸気改質触媒を劣化させるため、脱硫処理が必要である。家庭用 PEFC システムでは、迅速な起動が必要なため、簡単な構成で脱硫可能なゼオライトを用いた吸着方式が望ましい。しかし、その吸着状態はほとんど知られておらず、本研究ではこれを解明することを目的とした (第 2 章)。

また、水蒸気改質で副生する CO は PEFC のアノード触媒を被毒するため、 H_2 過剰雰囲気下で選択酸化反応により CO を 10 ppm 以下まで低減する必要がある。選択酸化反応において、反応ガスとして用いられる空気中の不純物による被毒が懸念されるが、その報告例はない。そこで、 SO_2 と H_2S を選び、 Pt/Al_2O_3 触媒および Ru/Al_2O_3 触媒を用い、その影響を調べた (第 3、4 章)。また、 N_2 を含む都市ガスを水蒸気改質した場合、微量の NH_3 が生成するため、 CO 選択酸化反応における NH_3 の影響を調べた (第 5 章)。

第 1 章「General introduction (緒言)」では、家庭用 PEFC システム開発の背景を概説し、脱硫および CO 選択酸化の現状を俯瞰し、本研究の重要性を位置づけ、目的と意義を明らかにした。

第 2 章「Removal of dimethyl sulfide and *t*-butylmercaptan from pipeline natural gas by adsorption on zeolites (ゼオライトによる都市ガス中の硫化ジメチルと *t*-ブチルメルカプタンの吸着除去)」では、種々のゼオライトの吸着試験を流通法で行ない、異なる吸着挙動を示した Na 型 Y ゼオライト (Na-Y) と H 型 β ゼオライト (H- β) を用い、その吸着状態の差異を明らかにした。その結果、Na-Y では、硫黄化合物はスーパーケージに存在する Na^+ に硫黄の非共有電子対を介して吸着していた。また、ガスを流し続けると、一度吸着された DMS は TBM により置換された。H- β においては、ブレンステッド酸点で、TBM の H_2S 脱離反応によるイソブテンの生成が起こっており、一部のイソブテンは重合していた。DMS 共存により、イソブテンの重合が抑制され、TBM 吸着量が増加し

た。これは、重合抑制により、酸点の被覆が抑えられたためであると推察した。

第3章「Effect of SO_2 and H_2S on CO preferential oxidation in H_2 -rich gas over Ru/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 catalysts (Ru/Al_2O_3 および Pt/Al_2O_3 触媒を用いた H_2 過剰雰囲気下の CO 選択酸化反応における SO_2 および H_2S の影響)」では、 Ru/Al_2O_3 触媒および Pt/Al_2O_3 触媒の CO 選択酸化反応において、 SO_2 もしくは H_2S 被毒を行い、被毒種と触媒の変化を解析した。 Ru/Al_2O_3 触媒で、 SO_2 被毒を行うと、 SO_4^{2-} が Ru に吸着し、 H_2S 被毒を行うと S^{2-} が吸着することが示唆された。 Ru 触媒は高い耐硫黄被毒性を示し、長時間高濃度の硫黄化合物を供給しないと特性が低下しなかった。これは、 Ru から担体への SO_4^{2-} のスピルオーバーが起こっているためである。また、 Pt/Al_2O_3 触媒では、 SO_2 、 H_2S いずれの場合も、 S^{2-} 種が Pt 表面を覆い、数%の被覆率相当の硫黄化合物の供給で、 CO 転化率が低下した。しかし、 O_2 転化率は高いままであった。XPS などにより、 Pt 表面が S^{2-} で酸化され、 CO 被覆率が低下し、その結果 H_2 酸化が優先的に起こったと考えられた。また、 Pt 触媒でも SO_4^{2-} が担体に吸着していた。

第4章「Enhancement of selectivity for CO preferential oxidation over SO_2 -pretreated Ru/Al_2O_3 catalyst by the presence of sulfur compounds (SO_2 前処理 Ru/Al_2O_3 触媒を用いた CO 選択酸化反応における硫黄化合物共存下での選択性向上)」では、 CO 選択酸化反応条件下長時間にわたり硫黄被毒した Ru/Al_2O_3 触媒が示す特異な反応挙動を解析した。長時間 SO_2 被毒した触媒は、硫黄化合物非共存下で H_2 酸化が優先的に起こり、未反応の CO が排出された。しかし、硫黄化合物 (SO_2 もしくは H_2S) を再供給すると、 CO 転化率が増加、 O_2 転化率が減少し、 H_2 酸化が大きく抑制された。in situ IR 測定より、 Ru 上に強く吸着した SO_4^{2-} が、 Ru を酸化していることを明らかにした。このため、活性点である Ru^0 への CO 吸着が抑制され、 CO 酸化活性が低下し、硫黄化合物非共存下においては、 H_2 酸化が優先的に起こったと考えられた。一方、硫黄化合物再供給時の H_2 酸化抑制挙動は、硫黄化合物種、濃度に大きく依存した。弱く吸着した硫黄化合物がゆっくりと酸化され、担体へスピルオーバーしていくが、適度に活性点が被覆された場合、 H_2 酸化が抑制されると考えられた。

第5章「Mechanistic investigation of deactivation of Ru/Al_2O_3 catalyst for CO preferential oxidation in the presence of NH_3 (Ru/Al_2O_3 触媒の NH_3 共存下での CO 選択酸化反応における劣化機構の解析)」では、 CO 選択酸化反応における含窒素化合物、特に NH_3 の影響を明らかにした。 Ru/Al_2O_3 触媒においては、 NH_3 非共存下では $[O_2]/[CO]$ が高いほど CO 転化率が高かったが、 NH_3 共存下では逆に酸化的な反応雰囲気で劣化が早かった。劣化の進行は低温ほど早く、これは温度が低いほど触媒層下流まで酸化的な反応雰囲気になるためであると考えられた。in situ IR 測定より、 NH_3 は酸化されニトロシルとして Ru に吸着するとともに、 Ru を酸化していることを明らかにした。ニトロシルは、還元雰囲気では容易に分解し、触媒活性が回復した。 NO もしくは NO_2 共存下の場合でも、同様にニトロシルが生成するが、 NH_3 に比べ劣化が早いことから、 NH_3 共存下の劣化は NH_3 の酸化速度に依存していることを明らかにした。また、イソシアネートの加水分解により NH_3 が生成する反応も併発していると推察した。なお、 Pt 触媒では、 NH_3 、 NO 、 NO_2 いずれの場合も特性は変化せず、強吸着 CO が、被毒物質の生成を抑制しているためであると考えられた。

第6章「General conclusions (結論)」では、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 上 田 渉
副 査 教 授 増 田 隆 夫
副 査 教 授 荒 井 正 彦
副 査 助 教 授 福 岡 淳 (触媒化学研究センター)
副 査 助 教 授 竹 口 竜 弥

学 位 論 文 題 名

Behavior and Influence of Trace Sulfur and Nitrogen Compounds in Catalytic Fuel Processing for Residential PEFC System

(家庭用 PEFC システムの接触燃料処理における微量の含硫黄
および含窒素化合物の挙動と影響)

都市ガスより H_2 を発生させ、オンサイトで発電し、廃熱を利用する家庭用高分子電解質形燃料電池 (PEFC) コージェネレーションシステムがエネルギー有効利用の観点から注目を集めている。これらのシステムの燃料処理器は、通常、脱硫、水蒸気改質、水性ガスシフト、 CO 選択酸化の連続プロセスからなる。このプロセスを家庭用環境で長期運転するためには様々な問題を克服する必要がある、そのひとつとして燃料および改質ガス中に微量に含まれる含硫黄および含窒素化合物の影響がある。本論文は、微量の含硫黄および含窒素化合物のゼオライト材料への吸着状態、およびこれら微量物質の担持貴金属触媒上での CO 選択酸化反応に及ぼす影響を明らかにすることを目的としたもので、微量物質がもたらす新しい触媒現象をまとめている。

第 1 章「General introduction (緒言)」では、家庭用 PEFC システム開発の背景を概説し、脱硫および CO 選択酸化の現状を俯瞰し、本研究の重要性を位置づけ、目的と意義を明らかにしている。

第 2 章「Removal of dimethyl sulfide and *t*-butylmercaptan from pipeline natural gas by adsorption on zeolites (ゼオライトによる都市ガス中の硫化ジメチルと *t*-ブチルメルカプタンの吸着除去)」では、種々のゼオライトの吸着試験を流通法で行ない、異なる吸着挙動を示した Na 型 Y ゼオライト (Na-Y) と H 型 β ゼオライト (H- β) を用い、その吸着状態の差異を明らかにしている。Na-Y では、硫黄化合物はスーパーケージに存在する Na^+ に硫黄の非共有電子対を介して吸着することを見出し、またガスを流し続けると、一度吸着された DMS は TBM により置換されることを明らかにしている。H- β においては、ブレンステッド酸点で TBM の H_2S 脱離反応によるイソブテンの生成が起こり、一部のイソブテンは重合するが、DMS 共存ではイソブテンの重合が抑制され、TBM 吸着量が増加することを観測している。これは重合抑制により酸点の被覆が抑えられたためであると推察している。

第3章「Effect of SO_2 and H_2S on CO preferential oxidation in H_2 -rich gas over Ru/Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 catalysts (Ru/Al_2O_3 および Pt/Al_2O_3 触媒を用いた H_2 過剰雰囲気下の CO 選択酸化反応における SO_2 および H_2S の影響)」では、 Ru/Al_2O_3 触媒および Pt/Al_2O_3 触媒の CO 選択酸化反応において SO_2 もしくは H_2S 被毒を行い、被毒種と触媒の変化を解析している。 Ru/Al_2O_3 触媒で、 SO_2 被毒を行うと、 SO_4^{2-} が Ru に吸着し、 H_2S 被毒を行うと S^{2-} が吸着することが示されている。 Ru 触媒は高い耐硫黄被毒性を示し、長時間高濃度の硫黄化合物を供給しないと特性が低下しなかったことは Ru から担体への SO_4^{2-} のスピルオーバーが起こっているためであるとしている。また、 Pt/Al_2O_3 触媒では、 SO_2 、 H_2S いずれの場合も S^{2-} 種が Pt 表面を覆い、数 % の被覆率相当の硫黄化合物の供給で CO 転化率が低下したが O_2 転化率は高いままであったことの事実を得、これに対し XPS などの分析を加え、 Pt 表面が S^{2-} で酸化されて CO 被覆率が低下し、その結果 H_2 酸化が優先的に起こると考察している。

第4章「Enhancement of selectivity for CO preferential oxidation over SO_2 -pretreated Ru/Al_2O_3 catalyst by the presence of sulfur compounds (SO_2 前処理 Ru/Al_2O_3 触媒を用いた CO 選択酸化反応における硫黄化合物共存下での選択性向上)」では、 CO 選択酸化反応条件下長時間にわたり硫黄被毒した Ru/Al_2O_3 触媒が示す特異な反応挙動を解析している。長時間 SO_2 被毒した触媒では、硫黄化合物非共存下で H_2 酸化が優先的に起こり、未反応の CO が排出されるが、硫黄化合物 (SO_2 もしくは H_2S) を再供給すると、 CO 転化率が増加、 O_2 転化率が減少し、 H_2 酸化が大きく抑制されことを見出している。in situ IR 測定より、 Ru 上に強く吸着した SO_4^{2-} が Ru を酸化していることを明らかにした。これより、活性点である Ru^0 への CO 吸着が抑制され CO 酸化活性が低下し、硫黄化合物非共存下においては H_2 酸化が優先的に起こったと推察している。一方、硫黄化合物再供給時の H_2 酸化抑制挙動は硫黄化合物種、濃度に大きく依存し、弱く吸着した硫黄化合物がゆっくりと酸化され、担体へスピルオーバーするが、適度に活性点が被覆された場合、 H_2 酸化が抑制されとの結果を得ている。

第5章「Mechanistic investigation of deactivation of Ru/Al_2O_3 catalyst for CO preferential oxidation in the presence of NH_3 (Ru/Al_2O_3 触媒の NH_3 共存下での CO 選択酸化反応における劣化機構の解析)」では、 CO 選択酸化反応における含窒素化合物、特に NH_3 の影響を明らかにしている。 Ru/Al_2O_3 触媒においては、 NH_3 非共存下では $[O_2]/[CO]$ が高いほど CO 転化率が高かったが、 NH_3 共存下では逆に酸化的な反応雰囲気での劣化が早く、また劣化の進行は低温ほど早いことを観測し、これは温度が低いほど触媒層下流まで酸化的な反応雰囲気になるためであると考察している。in situ IR 測定より、 NH_3 は酸化されニトロシルとして Ru に吸着するとともに、 Ru を酸化していることを明らかにし、このニトロシルは還元雰囲気では容易に分解し、触媒活性が回復する現象を見出している。 NO もしくは NO_2 共存下の場合でも、同様にニトロシルが生成するが、 NH_3 に比べ劣化が早いことから、 NH_3 共存下の劣化は NH_3 の酸化速度に依存していることを明らかにしている。また、イソシアネートの加水分解により NH_3 が生成する反応も併発していると推察している。 Pt 触媒では、 NH_3 、 NO 、 NO_2 いずれの場合も特性は変化せず、強吸着 CO が被毒物質の生成を抑制しているためであると考察している。

第6章「General conclusions (結論)」では、本論文を総括した。

これを要するに、著者は、家庭用高分子電解質形燃料電池の燃料処理に係る諸問題を触媒作用の見地から多面的に解決するための基礎的知見を与えており、触媒を利用したエネルギー変換システムの構築に対し学術上、実用上貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。