

氏名(本籍)	佐藤剛一(栃木県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第1,533号
学位授与年月日	平成8年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	固体電解質型メンブレンリアクターを用いた低級炭化水素の部分酸化に関する研究
主査	筑波大学教授 工学博士 内島俊雄
副査	筑波大学教授 工学博士 白川英樹
副査	筑波大学教授 工学博士 木瀬秀夫
副査	物質工学工業技術研究所部長 工学博士 竹平勝臣

## 論文の要旨

本論文は、 $\text{CH}_4$ の接触部分酸化による合成ガス( $\text{CO}/\text{H}_2$ )生成反応について、そのメカニズムが、 $\text{CH}_4$ の完全酸化とそれに続く $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ による $\text{CH}_4$ 改質反応からなることを解明し、その結果に基づいて、 $\text{CH}_4$ 部分酸化による合成ガスの直接生成を目指し、反応の低温化を目的として固体電解質メンブレンを用いた反応器の可能性を追求したものである。主な研究内容は、以下のようにまとめられる。

### 1. 担持Rh触媒を中心とする $\text{CH}_4$ 部分酸化による合成ガスの生成反応

担持Rhを中心とする各種金属触媒において、 $\text{CH}_4$ 部分酸化の反応経路を詳しく検討した結果、はじめ $\text{CH}_4$ の完全酸化が進行し、そこで生成した $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ が次いで $\text{CH}_4$ を改質するという2段反応であることを解明した。後段は大きな吸熱反応であり、平衡の制約から高転化率を得るためには900K以上の高温が必要とならざるを得ないことを示した。

### 2. 担持Rh触媒を用いた $\text{CH}_4+\text{CO}_2$ 反応における担体効果

$\text{CH}_4$ の $\text{CO}_2$ 改質反応において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体が顕著な促進効果を示すことを見だし、in-situFT-IR等によりそのメカニズムを詳しく検討した。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上で吸着 $\text{CO}_2$ とスピルオーバー水素とからformate種が生成し、その分解による新たな反応経路によって反応が促進されることを明らかにした。

### 3. Rh/YSZ/Agメンブレンリアクターを用いた $\text{CH}_4$ 部分酸化反応

$\text{CH}_4$ の部分酸化で直接 $\text{CO}/\text{H}_2$ を生成するメカニズムが成立すれば、1.項記載の平衡条件の制約から解放されて、如何なる低温でも100%の平衡転化率が保証される。その実現を目指し、Agカソード室からYSZメンブレンを通してアノード室に $\text{O}_2$ を供給し、Rhアノード上で $\text{CH}_4$ を部分酸化させる方式を考案し、その性能を検討した。その結果、当初の狙いの通り、低温で高い選択性で $\text{CO}/\text{H}_2$ を生成できることを実証した。また、アノード金属を変えて比較検討したところ、Rh金属のみが $\text{CO}/\text{H}_2$ の生成に有効であった。

しかし、実用上の観点からは、製膜条件によるばらつき、活性の経時劣化など、更に改善を要する問題が残されている。

### 4. メンブレンリアクターを用いた $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 炭化水素の部分酸化

メンブレンリアクターの応用として、 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ のアルカン、アルケンの部分酸化反応を幅広く検討した。その

結果，Auアノードを用いたときに， $C_2H_6$ から高い選択性で $CH_3CHO$ が得られるなど，興味深く有用ないくつかの反応を発見した。

## 審 査 の 要 旨

メタンの接触部分酸化の反応経路を解明したに基づき，平衡の制約条件を回避するべく，固体電解質メンブレンリアクターというユニークな発想を展開し，その有用性を実証した。

研究の展開は論理的であり，チャレンジングな姿勢と独自性，そして得られた成果の質の高さなど，研究の全体として高い評価を与えることができると考える。

よって，著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。