

Title	Studies on Hydrogen Evolution from Carbocyclic Compounds over Supported Transition Metal Catalysis
Author(s)	Pham, Tien Dung
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46889
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 フナム ティエン ユン
PHAM TIEN DUNG

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 20277 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 18 年 3 月 24 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当
工学研究科分子化学専攻

学 位 論 文 名 Studies on Hydrogen Evolution from Carbocyclic Compounds over
Supported Transition Metal Catalysts
(担持遷移金属触媒を用いる炭素環式化合物からの水素生成に関する研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 三 浦 雅 博

(副査)
教 授 茶 谷 直 人 教 授 井 上 佳 久 教 授 明 石 満
教 授 馬 場 章 夫 教 授 神 戸 宣 明 教 授 黒 澤 英 夫
教 授 田 中 稔 教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 安 蘇 芳 雄
教 授 直 田 健

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、担持遷移金属触媒を用いる、炭素環式化合物の脱水素反応による水素生成に関する研究をまとめたものである。

緒言では、本研究の背景、目的、および論文内容についての概略を記した。

第 1 章では、活性炭やアルミナに担持した種々遷移金属触媒を用いてテトラヒドロナフタレン (テトラリン) の脱水素反応を行い、回分式反応器中での液相反応における触媒活性を比較した。その結果、活性炭担持パラジウム触媒が高い活性を示すことがわかった。この知見をもとに、繊維状活性炭を担体としてパラジウム触媒を調製し、反応に用いたところ、さらに高い水素生成効率が達成されることが明らかになった。

第 2 章では、前章の検討において最も良好な結果を与えた繊維状活性炭担持パラジウム触媒の活性に及ぼす生成物の影響やその失活プロセス等について詳細に調べた。その結果、テトラリンの脱水素反応に伴って生成するナフタレンが反応を著しく阻害するものの、反応後にヘキサンで洗浄するだけで触媒を容易に再生できることがわかった。また、反応-触媒再生プロセスを 5 回繰り返した場合も脱水素活性は維持されることを明らかにした。さらに反応への使用前後の触媒表面の透過型電子顕微鏡分析により、用いる繊維状活性炭担体の比表面積が比較的大きい場合には ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)、反応中に金属粒子が凝結することなく、高活性を維持できることも明らかになった。

第 3 章では、繊維状活性炭担持金属触媒が、成形等の加工をすることなくそのまま固定床流通反応装置に用いることができる利点を活かし、管状反応器を用いたテトラリンの連続的脱水素反応について検討した。その結果、この反応系を用いれば、少量のパラジウム触媒存在下で大量の水素が連続的に生成し、テトラリンの転化率もほぼ 80% に達することがわかった。

第 4 章では、テトラリンの代わりに、単位重量あたりの水素含量がより高いシクロヘキサン類やデカリンを基質と

して用いて連続的脱水素反応を行った。これらの反応では、テトラリンの反応で良好な結果を与えたパラジウム触媒に比べ、白金を活性成分とする繊維状活性炭担持触媒が3倍程度高い活性を示した。この触媒を用いると、天然由来の α -リモネンから容易に生成可能な *p*-メンタンの脱水素反応も効率良く進行することがわかった。

結論では、以上の結果についての総括を記した。

論文審査の結果の要旨

近年、炭素環式化合物の脱水素および対応する芳香族化合物の水素化の反応が、種々燃料電池のための有望な新規水素貯蔵・輸送プロセスの一つとして注目されている。しかし、これらの反応のうち脱水素反応は、吸熱プロセスであり、それを円滑に行うためには高温の反応条件および高活性を有する遷移金属触媒を必要とするため、より有効な反応手法の開発が重要な研究課題となっている。本研究では、繊維状活性炭担持遷移金属触媒が炭素環式化合物の脱水素に極めて有効であることを見出し、これを固定床流通反応装置に適用することにより連続的水素製造法の開発にも成功している。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 回分式反応器中でのテトラリンの脱水素反応において、活性炭担持パラジウム触媒が反応を効果的に促進することを示している。さらに繊維状活性炭を担体とするパラジウム触媒を調製して反応に用い、より高い水素生成効率が達成されることを明らかにしている。

(2) 繊維状活性炭担持パラジウム触媒の活性に及ぼす生成物の影響やその失活プロセス等について詳細に調べ、反応の進行に伴って生成するナフタレンが反応を著しく阻害するものの、反応後にヘキサンで洗浄するだけで触媒を容易に再生できることを明らかにしている。

(3) 繊維状活性炭担持金属触媒が、成形等の加工をすることなくそのまま固定床流通反応装置に用いることができる利点を活かし、この触媒層を保持した管状反応器を用いたテトラリンの連続的脱水素反応について検討し、この反応系を用いれば、少量のパラジウム触媒存在下で大量の水素が連続的に生成し、テトラリンの転化率もほぼ80%に達することを明らかにしている。

(4) テトラリンの代わりに、単位重量あたりの水素含量がより高いシクロヘキサン類やデカリンを基質として用いた場合にも、繊維状活性炭担持白金触媒を用いることで、連続的脱水素を円滑に行うことに成功している。

以上のように、本論文は炭素環式化合物の脱水素反応に対する様々な検討を行い、少量の担持金属触媒存在下、大量の水素を連続的に製造し得る反応系の開発に関する一連の研究結果を報告するものである。その成果は、触媒化学および資源科学の発展に寄与するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。