

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560982

研究課題名(和文) バイオマスの急速熱分解により得られるバイオオイルからの水素製造プロセスの開発

研究課題名(英文) Hydrogen production from bio-oil derived by pyrolysis of biomass.

研究代表者

岩佐 信弘 (Iwasa, Nobuhiro)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30223374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマス資源を水素に高効率で変換して燃料電池へ応用することを目的に、酢酸、エタノール、グリセリンを原料とする水蒸気改質による水素製造について検討した。ニッケルを含む合成スメクタイトがこれらの反応に対して高い活性および安定性を示すことを明らかにした。改質ガス中に含まれる一酸化炭素を選択的に除去する方法として水素化法について検討し、ニッケル含有スメクタイトに微量の白金を添加した触媒が、活性が高いばかりでなく共存する二酸化炭素の水素化が抑制できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen production from biomass derived compounds, such as acetic acid, ethanol and glycerine was investigated with Ni transition metal-based catalysts. Ni containing smectite material exhibits high selectivity and stability for these reactions. Removal of carbon monoxide in the reformed gas by selective hydrogenation was also examined with Ni containing smectite materials. The activity and selectivity of Ni smectite material can be significantly improved by the addition of small amount of Pt species. The Pt additive was shown to enhance the CO hydrogenation but suppress the undesired CO₂ hydrogenation.

研究分野：触媒化学

キーワード：バイオマス 水素製造 水蒸気改質 ニッケル スメクタイト CO 選択的除去

1. 研究開始当初の背景

近年、石炭、石油、天然ガスなどの化石エネルギーの使用に伴う大気中の二酸化炭素の濃度の上昇による地球温暖化の進行が深刻な問題となっている。二酸化炭素の回収および固定化の技術は未だ確立されていないため、その排出の一層の削減が求められる。水素を燃料とする燃料電池は、化石燃料に比べ炭酸ガスの排出量が少ないことから、環境に優しいクリーンなエネルギーシステムとして期待されている。しかし、燃料である水素をメタンなどの炭化水素の改質により製造する場合、水素とともに二酸化炭素が副生してしまうために好ましくない。そこで最近、カーボンニュートラルなバイオマスを原料とする水素の製造が注目されている。バイオマスから水素を製造する場合においても二酸化炭素が副生するが、大気中に排出された二酸化炭素はバイオマスの成長過程で光合成により再び取り込まれるために、大気中の二酸化炭素の増加はメタンなどから水素を製造するのと比べると格段に少ない。

バイオマスからの水素の製造は、ガス化や急速熱分解により得られるバイオオイルを水素に変換する方法が検討されている。ガス化は 700 ~ 1200 と非常に高温を必要とするが、バイオオイルは 400 ~ 500 程度の温度で合成が可能である。バイオオイルは、バイオエタノールに利用される小麦やトウモロコシなどの食用可能な穀物原料と違い、間伐材やトウモロコシの茎や樹皮片といった廃棄されている未利用のバイオマス資源を有効に活用可能であることから、近年、急速にその利用が検討されている。既にカナダでは、年間 66,000 トンの生産能力を持つ商業プラントが稼働しており、生産されたバイオオイルはボイラーや発電用タービンの燃料として用いられている。また、バイオオイルは液体であるので、バイオマスをそのままの状態での貯蔵・運搬するよりも利便性が高い。バイオオイルを水蒸気と反応させて水素に変換する反応は、共存する水蒸気からも同時に水素を取り出すことが出来るために、バイオマスを直接ガス化して水素に変換するよりも、バイオマス単位重量当たりで比較するとより多くの水素が製造可能である。バイオオイルは様々な有機化合物から構成される複合体である。水蒸気改質による水素の製造に関する研究は、その主要な構成成分の一つである酢酸をモデル物質としてその触媒の開発が行われているが、未だに満足する性能を示す触媒の開発には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、バイオマスから水素を製造する触媒プロセスの開発を行うことを目的とする。その実現のために、最初にバイオオイルのモデル物質として酢酸を取り上げ、水蒸気改質により水素を製造する反応に対して活性、選択性、安定性に優れた触媒の要件を

明らかにする。得られた結果をエタノールやグリセリンなどの他のバイオマス由来の化合物を原料とする水素製造へと展開し、未利用バイオマスを水素に変換する触媒プロセスの開発に関する知見を得る。

3. 研究の方法

バイオオイルのモデル物質として最初に酢酸を用いて水蒸気改質による水素の製造に有効な触媒の要件を明らかにするとともに反応中に触媒に析出する炭素種を抑制する方法についての検討を行う。

(1) 酢酸の水蒸気改質に有効な触媒の調製予備的実験により、ニッケルを含有するスメクタイト系メソ多孔体が酢酸の水蒸気改質反応に対して高い活性を示すことが明らかになっている。しかし、この触媒の性能は十分なレベルに達しているとはいえず、さらなる性能の向上が必要である。合成スメクタイトは、構造内に容易に他の金属元素を導入可能であるので、ニッケル以外の金属元素（例えば、コバルト、鉄など）を含む触媒を調製し、その特性評価を行う。調製した試料は、窒素吸着法により比表面積および細孔径分布を調べるとともに水素吸着により表面に露出している活性金属の量を求める。さらに、TEM 観察により金属粒子径を調べ、これらの触媒物性と改質特性との関係について明らかにする。

(2) 析出炭素種の状態分析および反応性酢酸の水蒸気改質においては、反応中に触媒表面へ炭素種が析出することにより、活性が時間とともに低下してしまうことが問題となる。反応後の触媒に析出した炭素種の状態を TG-DTA, FT-IR, XRD, SEM, TEM などを用いて詳細に調べ、炭素種がどれくらいの量、触媒のどの場所に析出するのかの情報を得る。また、反応後の触媒を水素あるいは酸素気流中で昇温することにより、炭素種がどの温度でこれらの物質と反応して除去されるのかについて検討する。

(3) 触媒の修飾による炭素析出の抑制メタンなどの炭化水素の改質では、触媒にカリウムやナトリウムなどのアルカリ金属を添加することにより、反応中に析出する炭素種を抑制出来ることが報告されている。酢酸の水蒸気改質においてもメタンが副生することから、このアルカリ金属による修飾が炭素種の抑制に効果的であると考えられる。合成スメクタイトをアルカリ金属やアルカリ土類金属により修飾し、その影響について検討する。これらの添加金属の種類、添加量、添加方法の影響を詳細に検討し最適化を図る。

(4) 反応条件の検討による炭素析出の抑制上記 2) の実験で、析出炭素種と水素あるいは

酸素との反応性について検討するが、これらの結果で、反応温度よりも低い温度で炭素種が反応して触媒表面から除去される場合には、反応ガスへ水素あるいは酸素を導入して、その効果について検討する。また、反応ガスの水蒸気濃度や反応温度の影響もあわせて検討し、析出炭素の抑制を試みる。

(5) エタノールおよびグリセリンからの水素製造

バイオマスから容易に合成可能であるエタノールおよびバイオディーゼル燃料の製造の際に副生するグリセリンを原料とする水素製造反応について検討する。

(6) 改質ガスからの一酸化炭素の選択的除去

水蒸気改質により得られた水素を燃料電費に利用する場合、改質ガス中に含まれる微量の一酸化炭素による電池の白金電極の被毒が問題となる。そこで、改質ガスから一酸化炭素のみを水素化により選択的に除去する方法について検討する。この方法では、一酸化炭素の水素化活性が高いばかりでなく、改質ガス中に含まれる二酸化炭素の水素化を抑制することが重要となる。

4. 研究成果

(1) 酢酸の水蒸気改質に有効な触媒の探索

水熱法により合成したニッケル、鉄あるいはコバルトを含有するスメクタイト系メソ多孔体の活性、選択性および安定性は、含有する金属の種類により異なり、ニッケルを含むスメクタイトが最も優れた特性を示す。いずれのスメクタイトも反応初期に炭素種の析出により活性の低下が起こるが、ニッケル含有スメクタイトは反応開始 200 分以降は安定した活性を示すことが明らかになった。比較のためにアルミナに白金を担持した触媒を用いて反応を行った結果、初期活性はニッケル含有スメクタイトよりも高いが、時間とともに活性が低下し続け 400 分以降はニッケル含有スメクタイトの方が高い活性を与えることが分かった。

(2) 反応中に析出する炭素種の状態および反応性

反応後の触媒の SEM および TEM 観察の結果より、ニッケル含有スメクタイトではアモルファス状の炭素種とファイバー状の炭素種の析出が確認された。反応後の触媒を水素あるいは酸素気流中で処理することにより、これらの炭素種はメタンや二酸化炭素に変換されて除去されること、水素処理を施した触媒上で再び反応を行うと、活性はフレッシュな触媒と同等の値を示すことから、水素処理により触媒を再生可能であることが明らかになった。

(3) アルカリ金属の添加効果

ニッケル含有スメクタイトへカリウムやナトリウムなどのアルカリ金属を添加すると、反応初期の活性が著しく向上することを見出した。例えば、1wt%のカリウムの添加により、反応初期の転化率は 48% から 94% へと著しく向上する、しかし、転化率は時間とともに急速に低下し、反応開始 100 分以降はカリウムを添加しない触媒とほぼ同じ値になることが分かった。カリウムの添加による活性向上の要因を検討した結果、カリウムを添加してもニッケルの電子状態は変化せず、ニッケルの還元が促進され活性サイトであるニッケルがより多く生成するために活性が向上することを明らかにした。

(4) 反応条件の最適化

炭素種の析出を抑制することを目的に酸素あるいは水素を共存させて反応を行うと、酸素の共存では炭素種の析出は抑制されるものの酢酸の酸化反応が起こり水素の収率が低下することが分かった。一方、水素の共存では析出炭素種が増加してしまい活性劣化を抑制することは出来なかった。反応温度の影響について検討した結果、反応温度を上げると酢酸の転化率および水素収率が増加するばかりでなく長時間に渡り安定した活性を示すことを見出した。

(5) エタノール水蒸気改質による水素製造

ニッケルを含むスメクタイトが酢酸からの水素製造と同様にエタノールからの水素製造に対しても高い水素収率を与えることを見出した。ニッケルをスメクタイトの合成時に導入した触媒およびスメクタイトの合成後にニッケルを含浸法により導入した触媒を調製して、ニッケルの導入方法が反応特性におよぼす影響について検討した。活性にはニッケルの導入方法の違いはほとんど認められないが、安定性はスメクタイトの合成時にニッケルを導入した触媒が優れていることを明らかにした。スメクタイトの合成時にニッケルを導入した触媒は、ニッケル結晶子径が小さく炭素種の析出量が少ないために活性の劣化が起こらず高い安定性を有することが分かった。

(6) グリセリンの水蒸気改質による水素製造

バイオディーゼル燃料の合成時に副生されるグリセリンは、現在は大部分が産業廃棄物として処理されているため、その有効利用法として水蒸気改質による水素製造について検討した。ニッケル含有スメクタイトを用いて水蒸気改質による水素製造について検討した結果、450 以上の反応温度では長時間に渡り安定した活性を示し、550 では 80% 以上の水素収率が得られた。

(7) 改質ガスからの一酸化炭素の選択的除去

ニッケルを含むスメクタイトは、一酸化炭素の水素化活性はアルミナやシリカなどの金

属酸化物にニッケルを担持した触媒よりも低いものの選択率は格段に高く、改質ガスから一酸化炭素のみを選択的に水素化により除去できることを見出した。またスメクタイトに白金を微量添加することにより、活性が著しく向上して、0.5%の濃度の一酸化炭素を50 ppmにまで低減可能であることを明らかにした。

岩佐 信弘 (IWASA Nobuhiro)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：30223374

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

H. Yoshida, K. Watanabe, N. Iwasa, S. Fujita, M. Arai, "Selective methanation of CO in H₂-rich gas stream by synthetic nickel-containing smectite based catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, 162, 93-97 (2015). DOI:10.1016/j.apcatb.2014.06.029, 査読有

N. Iwasa, T. Yamane, M. Arai, "Influence of alkali metal modification and reaction conditions on the catalytic activity and stability of Ni containing smectite-type material for steam reforming of acetic acid", International Journal of Hydrogen Energy, 36, 5904-5911 (2011). DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.01.155 査読有

〔学会発表〕(計5件)

岩佐信弘, ニッケル系触媒を用いたグリセリンの水蒸気改質による水素製造, 第44回石油・石油化学討論会, 2014年10月17日, 旭川グランドホテル(北海道旭川市)

岩佐信弘, Ni系合成スメクタイト触媒を用いたエタノール水蒸気改質による水素製造, 第114回触媒討論会, 2014年9月26日, 広島大学(広島県東広島市)

岩佐信弘, Ni含有スメクタイト触媒を用いた改質ガスからのCOの選択的メタン化, 第112回触媒討論会, 2013年9月19日, 秋田大学(秋田県秋田市)

岩佐信弘, Ni系合成スメクタイト触媒を用いたエタノール水蒸気改質による水素製造, 第22回化学工学・粉体工学研究発表会, 2013年2月1日, 函館市産学官交流プラザ(北海道函館市)

岩佐信弘, Niを含有するスメクタイト触媒を用いた酢酸の水蒸気改質による水素製造, 第108回触媒討論会, 2011年9月20日, 北見工業大学(北海道北見市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者