

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 2 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450236

研究課題名(和文)凝集抑制可能な鉄触媒を用いるバイオマス炭の水蒸気ガス化による革新的水素製造

研究課題名(英文) Innovative production of hydrogen from biomass char loaded with non-agglomerated iron catalyst by steam gasification

研究代表者

鈴木 勉 (Suzuki, Tsutomu)

北見工業大学・工学部・特任教授

研究者番号：20125389

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：古くから草木染めに使用されている木酢酸鉄(FeAと略記)を木炭に添加して固定床ダウン draft方式によるバッチ型水蒸気ガス化を行い、高効率の水素製造が可能であることを実証した。得られた結果によれば、試料量を0.3gとした時、適正な木炭製造温度、FeA添加量、ガス化温度、全ガス流量、水蒸気分圧は、それぞれ500、金属Feとして5wt%、800、230mlSTP/cm²・min、0.4-0.5であった。また、FeAは一種のFe金属錯体であり、高温で熱分解しにくいいため、難凝集性の鉄触媒として効果的に作用することが分かった。さらに、FeAの効率のよい自作法を検討した。

研究成果の概要(英文)：Wood char impregnated with iron liquor (abbreviated as FA), which has been used in vegetable dyeing from old times, was subjected to steam gasification in a fixed bed downdraft reactor. According to obtained results, highly efficient production of hydrogen was realized on the following conditions: preparation of wood char at 500 °C, 5 wt % loading of FA as iron metal, gasification at 800 °C, total gas (steam plus Ar as carrier) flow of 230mlSTP/cm²・min, and steam partial pressure of 0.4-0.5 for initial sample weight of 0.3 g. It was also shown that FeA as an iron-containing complex did not easily decompose into inorganic iron components to be slightly agglomerated. This must be a real reason for excellent catalytic activity of FeA. In addition, how to efficiently make active FeA was examined.

研究分野：バイオマス変換工学

キーワード：バイオマス 水素 触媒・化学プロセス 再生可能エネルギー

1. 研究開始当初の背景

2015年の燃料電池自動車市場導入計画(例えば「燃料電池自動車の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明」2011年1月13日リリース)が公知される等、国内運輸部門のCO₂排出量大幅削減に向けて水素需要が一段と高まっている。この目的用水素ステーションの分散設置構想は、広く薄く分布するバイオマスからの水素生産にマッチするが、本命と目される木材の水蒸気ガス化は(1)原料の安定確保・供給体制が未整備で、技術課題である生成ガス中の(2)タール除去と(3)水素割合増加、(4)操作温度(900℃以上)の低下についても適当な打開策がなく、実操業の目処は立っていない。

タール非排出の500℃木炭は、木材より炭素割合が高いので(2)のみならず(3)の点でも有利となる可能性がある。この木炭のハンドリング性や搬送性等は木材より高いので、(1)の改善策としても一考に値するが、熱分解反応性が低下するため、(4)の点では不利となる。(3)と(4)の同時解決策として考えられるのは、安価な触媒の木炭への添加であるが、通常触媒は800℃前後のガス化域では激しく凝集して活性を失い、効果的な凝集防止法等も知られていないため、木炭の触媒ガス化が実用技術として注目を集めることはなかった。もっとも研究代表者のウッドリファイナー構想¹⁻³⁾に基づいて木材に水溶液含浸でニッケルや鉄の硝酸塩(Ⅲ)や酢酸塩(Ⅲ)を添加(「前添加」と言う)した後500℃炭化すると金属ニッケルや金属鉄が超高分散して800℃前後ではほとんど凝集しないため、高い水蒸気ガス化反応性を呈する⁴⁾。従って、木炭の高効率水素製造は可能ではあるが、前添加は費用と手間が掛かり、原料対象が木材(木粉)に限定されるので、汎用性に難がある。これに対して木炭への前添加は、適用性が高く操作や作業は容易であるが、低親水性であるため、非凝集の触媒金属超粒子をつくることは困難である。木炭に触媒を添加して高い活性を発現させるには、発想の転換が不可欠である。

上記の事情から、研究代表者は500℃木炭に水溶液含浸で添加した(「後添加」と言う)鉄系(Fe, Ni, Co)触媒塩の凝集挙動を詳しく調べ、「600-700℃域を不活性ガス気流中で低速昇温(3.3℃/min以下)して残留熱分解ガス(主にCO₂)由来の炭素で金属粒子を被覆すれば凝集が抑制され、800℃水蒸気処理中で大きな触媒効果を発現して水素生産量は触媒前添加と同等以上に達する」ことを見いだした。この後添加-低速昇温法は、木炭ガス化に関する画期的な発見、技術として2012年3月に特許出願⁵⁾した。また、後添加-通常昇温で熱凝集しない触媒原料の探索にも乗り出し、古くから草木染め等に使用されている木酢酸鉄(FeAと略記)が目的に叶うことを見出し、この画期的な発見に関する特

許出願の準備を始めた。後添加-通常昇温法の成功は、実用技術的に後添加-低速昇温法に優り、FeAの触媒効果発現は学問的にも極めて興味深い問題である。

[引用文献]

1) 鈴木勉, 木質バイオマスの鉄触媒二段炭化による流体燃料と機能性炭素の併産, 日本エネルギー学会第49回石炭科学会議, 2012年10月24, 25日, 釧路プリンスホテル(北海道, 釧路), 招待講演.

2) 鈴木勉, 木質バイオマスの鉄系触媒炭化による流体燃料と機能性炭素の共生産, 第108回触媒討論会, 2011年9月20-22日, 北見工業大学(北海道, 北見), 特別講演.

3) 鈴木勉, 川上大輔, 鈴木京子, 服部和幸, 木質バイオマスの鉄触媒炭化による流体燃料と機能性炭素の併産, *日本エネルギー学会誌*, **90**, 541-546, 2011, 査読有

4) T. Suzuki, T. Masaki, Y. Umezawa, H. Monobe, T. Noma, Steam-gasification reactivity of iron-loaded eucalyptus char prepared by carbonization at 500 °C, *Renewable Energy* 2010, June 27-July 2, 2010, Pacifico Yokohama (Yokohama, Japan), Proceeding of 0-Bm-8-10.

5) 水素製造方法, 水素製造用木炭の製造方法及び水素製造用木炭, 鈴木勉, 鈴木京子, 国立大学法人北見工業大学, 特願 2012-76648, 平成 24 年 3 月 29 日, 国内.

2. 研究の目的

木炭に後添加した市販FeAの水蒸気ガス化反応促進効果(触媒効果)を調査、解明するため、(1)炭化温度が異なる木炭に種々の量のFeAを後添加して固定床バッチ装置で水蒸気ガス化を行い、生成ガスを分析してFeAの触媒効果を確認すると共に適正な水素製造条件を検討した。また、(2)FeAの性状を調べ、高温非凝集による触媒効果発現の原因を探った。さらに、(3)高い触媒効果を発現するFeA自作法を検討した。

3. 研究の方法

(1) 後添加 FeA の触媒効果と適正水蒸気ガス化条件の探索: ① FeA 後添加木炭の調製; 針葉樹カラマツ木粉(粒径 0.5-1.4mm, 水分約 10%)を N₂ 気流中 500, 700, 900℃で 2h 熱処理し、得られた炭化物に金属 Fe として 3, 5, 10wt%含まれるように市販の FeA (山宗実業製)を水溶液含浸で添加した。比較のため、硝酸鉄 Fe(NO₃)₃·9H₂O (FeN) の後添加を 500℃木炭について行った。FeN を前添加した 500℃木炭も調製した。② 水蒸気ガス化実験; 小型固定床バッチ式ダウンドラフト型装置を使用して行った。即ち、105℃乾燥した各木炭試料 0.3g を石英ウール敷きのステンレス金網底容器に採り、ステンレス反応管の中央部にセットしてキャリアの Ar 気流中で室温から 600℃に昇温し(10℃/min)、この温度で水蒸気(H₂O)を導入した。次に全ガス流量(Ar

+H₂O, TF) と H₂O 分圧 [(H₂O/Ar+H₂O), pH₂O] を一定に保ったまま 10°C/min で所定のガス化温度 (750, 800, 850°C) に昇温し, 2h 保持した。この間氷水トラップを通過した反応器出口をガスバッグに一定期間毎に捕集した。なお, TF と pH₂O はそれぞれ 230 mlSTP/cm² · min, 0.57 を標準とし, これらの条件も適当な範囲で変えた。③ 生成ガスの分析とガス化反応率、水素生成率の計算; ガスバッグに捕集したガス全体積を測定後その組成を TCD ガスクロマトグラフィー (活性炭カラム, キャリアは Ar) で分析した。ガス化反応率 (炭素基準, %) は, 600°C 以上で発生した CO, CH₄, CO₂ の炭素合計量を 600°C 昇温後の残留炭素量 (試料残留量と元素分析で求めた炭素割合との積) で割った値であり, この値は各炭素含有ガスへの転換合計値でもあるから, 全炭素転換率と記すこともある。水素発生量 (mmol/g) は, 600°C 以上で発生した水素量を 600°C 昇温後の試料残留量で割って表した。

(2) FeA の性状調査による高温非凝集の原因
 説明: FeA 後添加木炭, FeN の後添加木炭と前添加木炭をそれぞれ Ar 気流中で 600°C まで加熱し, X 線回折, SEM 観察, XPS 解析を行った。FeA を濃縮乾固後減圧乾燥して無水微粉とし, その元素分析, FT-IR スペクトルとプロトン NMR スペクトル測定, Ar 気流中の熱重量曲線測定を行った。水を展開剤として GPC 測定を行い, 分子量分布と平均分子量 Mw を調べた。

(3) FeA の自作: 鉄原料として純鉄粉と鉄工所排出の屑鉄を用い, これらを市販の木酢液、及び針葉樹カラマツ (L) と広葉樹ダケカンバ (B) を 500°C 炭化して得た木酢液及び木タール共存木酢液に浸漬、加熱して 1 週間暗所に保存、可溶部を濾別、回収した。その後湯浴上で蒸発乾固した固体 (pFeA と記す) の CHON 元素分析と Fe 含有量を調べ, Ar 中の熱重量曲線を測定した。さらに 500°C カラマツ木炭に後添加し, その水蒸気ガス化反応性を調べて触媒効果を吟味した。

4. 研究成果

(1). 後添加 FeA の触媒効果と適正水蒸気ガス化条件の探索: 図 1 は標準 TF, pH₂O における 800°C 水蒸気ガス化の様相を 4 種の 500°C 木炭について比較したもので, 各ガス成分の発生量は累積値で表わしている。全体のガス化反応性 (= 全炭素転換率) は ④ 前添加硝酸鉄 (FeN) > ② 後添加 FeA > ③ 後添加 FeN であり, 後添加 FeA の効果は後添加 FeN に優ったが, 前添加 FeN には及ばなかった。この結果は前添加 FeN の優れた効果を再確認させるが, 後添加 FeA が劣るのは初期の CO 発生が遅いため, H₂ 発生に関しては遜色がないことも分かる。後添加 FeA では CO₂ 発生が顕著に進行し, 初期を除く H₂ 生成は式 [1] より式 [2] が支配的で, 全体としては式 [3] に従うと説明される (表 1)。この H₂ 発生に特化した状況は, 「FeA によって触媒化された炭素が水の

分解を引き起こす」という反応環境をイメージさせる点で科学的に興味深い。なお, ガス化率 90% で実質的な反応がストップするのは,

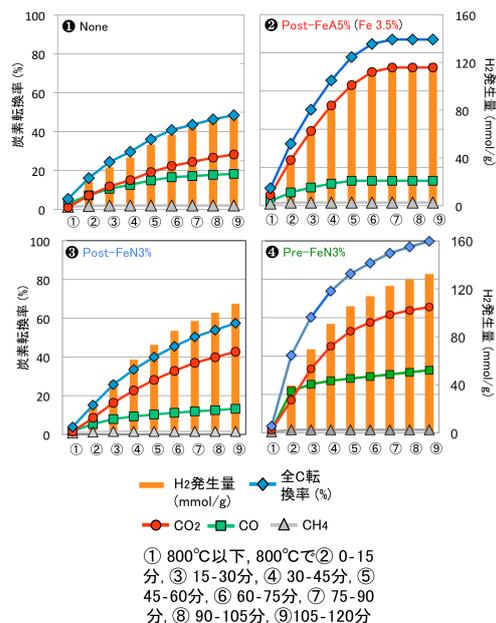
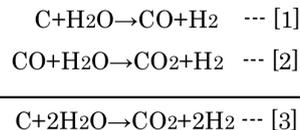


図 1 後添加 FeA の触媒効果

表 1 炭素と水蒸気との反応



この時点で炭素が FeA 由来の Fe 粒子で完全に覆われることを意味する。図 2 は Ar 気流中で 600°C まで加熱した時の X 線回折プロファイルであり, Fe 粒子が激しく凝集する後添

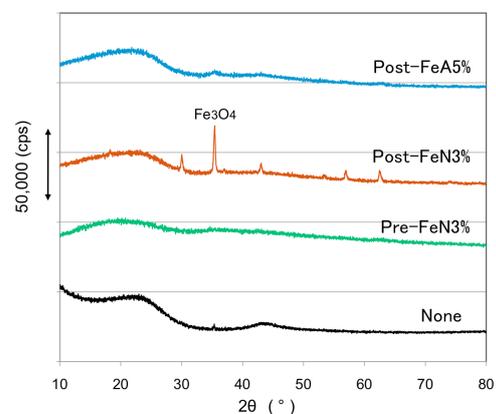


図 2 Ar 中 600°C で処理した FeA 後添加炭の XRD プロファイル

加 FeN の小さな触媒効果と Fe 粒子が高分散する前添加 FeN の優れた触媒効果を納得させる。後添加 FeA では Fe 化合物由来ピークが非常に小さく, Fe 粒子の非凝集が上記の良好な活性発現させた要因であることを示して

いる。木炭化温度、FeA 添加量の影響を調べたところ、前者の反応性は 900°C 炭 < 700°C 炭 < 500°C 炭であり、高温処理した炭素は熱化学的反応性が低下して不利となることが確認された。後者についてはガス化率、水素発生量は FeA3% (実質 2.2%) < 5% (3.5%) ≤ 10% (5.2%) であり、添加量 5% で十分であった。ガス化温度については、反応率、水素発生量が 750°C < 800°C < 850°C であった。これは水蒸気ガス化反応が吸熱であり、高温ほど有利となることを表している。ただし、800°C から 850°C への増加では H₂ 生成の点で不利となった。これは高温ほど CO 生成が CO₂ 生成より有利となり、式 [2] が抑制されるためである (表 1 参照)。ガス化の進行は TF、pH₂O にも大きな影響を受け、前者は標準値が適正範囲にあったが、後者は標準値より低い 0.4 前後が H₂ 発生の際でより有利であった。このような適正条件の存在 (表 2) は、本実験の FeA 後添加木炭の水蒸気ガス化が正常な触媒反応として進行した証拠である。

表 2 FeA 後添加木炭の水素製造用適正ガス化条件

| | |
|----------|------------------------------|
| ・木炭製造温度 | 500°C |
| ・FeA 添加量 | 5wt% |
| ・ガス化温度 | 800°C |
| ・全ガス流量 | 230mlSTP/cm ² min |
| ・水蒸気分圧 | 0.4-0.5 |

(2). FeA のキャラクターゼーションと触媒活性の発現 : FeA 無水微粉の FT-IR スペクトル C=C, C=O, C-O-C, -CO-CH_x, -OH 等の有機物成分の存在を示し、その元素分析値から C₁₀H₁₄O₆Fe という化学式が決定された。従って、FeA は一種の Fe キレート錯体 (図 3) と見

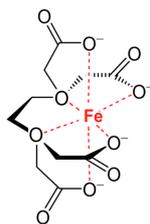


図 3 FeA の錯体構造モデル

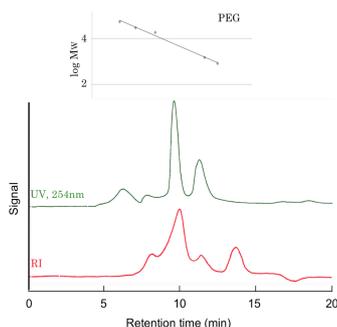


図 4 FeA の分子量分布曲線

なしうる。GPCによる分子量分布 (図4) は、高分子量フラクションが芳香族構造を含み (UV254nm曲線による)、PEGを標準物質としてRI曲線から計算した平均分子量Mwは11,500というさらに有益な情報を提供した。即ち、このMw値は一つの目安に過ぎないが、加熱時の熱可塑性樹脂の挙動を考慮するとFeAの実態はフェノール核を構成部分とする高分子錯体である。脱水微粉FeAのN₂気流中の熱重量曲線は、FeNやFe(CH₃COO)₂(OH)に比べて熱分解が600°C以上でも非常にゆっくり進行することを示した。また、700°C木炭にFeAを金属Feとして15wt%後添加した500°Cから900°CのAr気流中加熱では、FeAが800°C以上で金属FeとFeカーバイドを生成することが分かった。このことはFeAの木炭(炭素)による還元を意味し、水蒸気中の鉄触媒のFe₂O₃ ⇌ Fe₃O₄ ⇌ FeOという活性サイクルが効果的に進行する可能性を支持している。後添加FeNと後添加FeAのAr気流中600-900°C加熱後のXPS解析によれば、どちらのFe種も処理温度にかかわらず酸化物(ヘマタイト+マグネタイト)と炭酸塩(シデライト)として存在した。それらのSEM-EDX観察では、FeAは600°C以下で木炭上にマゴット(ウジ虫)状で貼り付き、これらの形態が消失する700°C以上ではFeの分布マップとC, Oのそれらはほぼ一致した。これに対して後添加FeNでは、700°C以下のFe, C, Oのマップは類似であったが、800°CのFe粒子の分布は不均一となった。以上の結果から、高分子錯体であるFeAは後添加時に木炭表面に粘着し、600°C以上の高温でも簡単にはFe酸化物に分解しない。この難熱分解性が高温難凝集を発現させる真因と結論された。また、この難凝集Fe粒子はガス化温度域では木炭による還元を受けて低位酸化物となり、酸化雰囲気において高い触媒活性を発現する条件、環境が整ったと考えられる。このような化学的要因の重要性も看過できないと結論された。

(3). 良好な触媒効果を発揮するFeAの自作 : 表3には自作p-FeAの元素組成とFe含有量を上記(1)、(2)の実験研究に用いた市販FeA(c-FeA)のそれらをまとめた。図5は屑鉄由来p-FeAのAr中の熱重量曲線であり、比較のためにFeNとFe(OH)(CH₃COO)₂の結果も付記した。c-FeAと熱分解挙動が類似の純鉄粉+市販木酢液系と屑鉄+市販木酢液系由来のp-FeAを500°C木炭に金属Feとして5wt%後添加した時の水蒸気ガス化反応性は非常

表 3 p-FeA の元素組成と Fe 含有量

| 成分系 | 化学組成 | 鉄含有量 (wt%) | |
|--------------|--|--|------|
| c-FeA | C ₁₄ H ₂₀ O ₁₁ Fe | 13.3 | |
| p-FeA | 屑鉄+市販木酢液 | C ₁₂ H ₁₄ O ₈ Fe | 16.3 |
| | 純鉄+市販木酢液 | C ₁₃ H ₁₅ O ₇ Fe | 16.5 |
| | 純鉄+L木酢液 | C ₄ H ₄ O ₄ Fe | 32.5 |
| | 純鉄+L木酢液+木タール | C ₁₆ H ₂₃ O ₁₂ Fe | 12.1 |
| | 純鉄+B木酢液 | C ₄ H ₅ O ₄ Fe | 32.3 |
| 純鉄+B木酢液+木タール | C ₆ H ₅ O ₅ Fe | 25.9 | |

に良好で、これら p-FeA の触媒効果は c-FeA のそれと大差がなかった。このことは Fe 原料としては純鉄に限らず屑鉄でも十分に適当であるが、新鮮な木酢液は B、L にかかわらず目的とする FeA 製造には不向きであったことを示している。B、L の木酢液+木タールから調製した p-FeA は Fe 含有量が減少して c-FeA の組成に近づき、水蒸気ガス化におけ

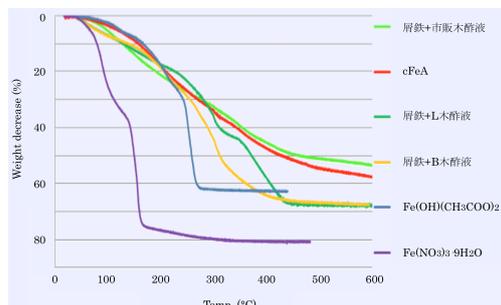


図5 屑鉄由来 p-FeA の熱重量曲線

る触媒効果が向上した。市販木酢液と B、L の両木酢液の GC-MS 分析では、3 者間の構成成分に重大な相違は認められなかったが、市販木酢液は加熱時に縮重合して水に不溶化する成分が 20wt%程度含まれていた。これらの知見は触媒効果を発揮する FeA を調製するには比較的分子量の大きな有機成分の存在が重要であり、木炭製造現場で目的に叶う p-FeA が簡単に製造できることを暗示しているが、今回得られた結果からその製造工程を確立するには至らなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 6 件)

① T. Suzuki, K. Suzuki, Wood refinery by iron-catalyzed carbonization for coproduction of functional carbon and fluid fuels, 25th MRS-J, Yokohama Port Opening Memorial Hall (Yokohama, Japan), December 2015.

② 鈴木 勉, 鉄系触媒炭化によるウッドリファイナリー機能性炭素と流体燃料の併産プロセスの構築を目指して (招待講演), 日本エネルギー学会第 24 回大会, 札幌コンベンションセンター (札幌, 北海道), 2015 年 8 月.

③ 大塚 葵, 鈴木京子, 岡崎文保, 鈴木 勉, 木炭の鉄触媒水蒸気ガス化による高効率水素製造-自作した鉄触媒の効果, 平成 27 年化学系学協会北海道支部 2014 年冬期研究発表会, 北海道大学 (札幌, 北海道), 2015 年 1 月.

④ 鈴木 勉, 新たな水素製造の道を拓く木炭の利用技術, JST 新技術説明会, JST サイエンスプラザ (東京都千代田区), 2014 年 9

月.

⑤ T. Suzuki, T. Hojo, M. Nakayama, K. Yamada, K. Suzuki, N. Okazaki, Highly efficient hydrogen production by steam gasification of wood char loaded with a unique iron catalyst precursor, The 2014 Pan Pacific Conference of TAPPI, Taipei, Taiwan, May 2014.

⑥ 鈴木 勉, 北條貴久, 中山未貴, 山田恭平, 鈴木京子, 木酢酸鉄を後添加した木炭の水蒸気ガス化による高効率水素製造, 第 64 回日本木材学会大会, 愛媛大学 (松山, 愛媛), 2014 年 3 月.

[図書] (計 1 件)

① 鈴木 勉, 新たな水素製造の道を拓く木炭の利用技術, ケミカルエンジニアリング, 化学工業社, 59 巻, 2014, 813-823.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 水素製造方法, 水素製造用木炭の製造方法及び水素製造用木炭

発明者: 鈴木 勉, 鈴木京子

権利者: 国立大学法人北見工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-89615

出願年月日: 2013 年 4 月 22 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 勉 (SUZUKI, Tsutomu)

北見工業大学・工学部・特任教授

研究者番号: 20125389

(2) 研究分担者

岡崎 文保 (OKAZAKI, Noriyasu)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 10213927

(3) 連携研究者

佐藤和久 (SATO, Kazuhisa)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 70314424