Original Paper

Hydrogen Production from Japanese Cedar by the Low-temperature Catalytic Gasification

Kenji MURAKAMI, Takahiro KATO, and Katsuyasu SUGAWARA

(Received October 10, 2012)

スギの低温触媒ガス化による水素製造

村上賢治, 加藤貴宏, 菅原勝康

The influence of nickel catalyst on the tar evolution in the pyrolysis and the amount of hydrogen evolution in the steam gasification of Japanese cedar (hereafter referred to as Sugi) below 500 °C was examined in this study. The pyrolysis of Sugi without nickel catalyst produced 22.6 and 20.6 wt.% (dry ash free, daf) of char at 450 and 500 °C, respectively. The char yield increased gradually with increasing the amount of nickel catalyst and reached 32.0 and 27.6 wt.% (daf) at 450 and 500 °C for the Sugi with 8.3 wt.% of nickel, respectively. The XRD showed that the nickel catalyst in the pyrolyzed char existed as a metallic state for all nickel-loaded samples and the crystallite size was very small. The steam gasification of Sugi without nickel catalyst did not occur below 500 °C. On the other hand, the char conversion for the Sugi with nickel catalyst drastically increased more than 95 wt.% (daf) at 500 °C. And the amount of hydrogen evolution reached 130-140 mmol/g-Char (daf) for all samples, which corresponded to the amount calculated from the carbon content in the pyrolyzed char.

Key Words

Biomass, Steam gasification, Nickel catalyst, Hydrogen production

1. 緒言

木質などのバイオマスはカーボンニュートラルであるため、地球温暖化問題の解決のための将来のエネルギー源及び化学原料源として期待されている。現在、未利用木質資源（例えば、廃木材や間伐材など）の利用法として、直接燃焼による発電^{1) 2)}や、ガス化・液化・熱分解などの熱化学的変換^{3) ~13)}、メタン発酵・エタノール発酵などの生物化学的変換^{14) 15)}などが考えられている。中でも水蒸気ガス化は、クリーンな燃料である水素を製造することができるため非常に魅力的である。しかしながら、ガス化反応は通常 800 °C 以上の高温を必要としているため、エネルギー効率の観点から、できるだけ低温でガス化できる方が好ましい。また、バイオマスは石炭と比較して酸素含有量が多いので、ガス化時には一般に酸化されたタールを放出する。このタールはあまり利用価値がなく、しかもガス化炉内に残留して反応効率の低下を招くため、除去又は低減しなければならない。

我々はこれまで石炭の一種である褐炭の熱分解に及ぼす金属触媒の影響について検討してきた^{16) ~21)}。これらの中で、

我々はニッケルや鉄、カルシウムなどの金属触媒はタールの低分子化を促進し、ガス収率を増加させること、及びその効果は担持量に依存することを報告した。これは熱分解などで生成した不安定なラジカルが再結合してより大きな分子になる前に触媒上で分解させられるからと考えている。更に、物理混合法よりも含浸法やイオン交換法などによる直接担持法の方が反応性は高いことも明らかにした。これは含浸法やイオン交換法で担持された触媒の方が分散度は高いためである。このように褐炭表面上に金属触媒を直接担持して熱分解すると揮発性成分の組成が変化することが分かった。しかしながら、1000 °C で熱分解した際に生成するチャーの収率は 47 ~ 48 wt.% (dry ash free, daf) で担持金属種や量による違いはほとんど見られなかった。一方、我々の過去の研究²²⁾によると、スギを 1000 °C まで熱分解した場合のチャー収率は、無触媒時の 18.8 wt.% (daf) から 7.2 wt.% (dry) の鉄を担持したスギの場合の 34.8 wt.% (daf) まで大きく増加した。これはタール収率が無触媒時の 32.0 wt.% (daf) から 7.2 wt.% 鉄担持スギの 2.9 wt.% (daf) まで大きく減少したこと、ならびに

Department of Engineering in Applied Chemistry,
Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita shi, Akita 010-8502, Japan

秋田大学大学院工学資源学研究科 環境応用化学専攻
〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1

CO及びCO₂生成量の顕著な増加と関連している。つまり、スギ表面上に存在している鉄触媒はタールを二次分解してCO及びCO₂を放出すると共にチャー中に炭素を取り込むという役割を果たしている。この結果はガス化に利用可能なチャー中炭素量を増加させるという点で非常に興味深い。また、以前、我々は稲わらにニッケルを含浸担持し、室温から900℃まで昇温しながら水蒸気ガス化を行い、ニッケル触媒が水素生成量や水素生成温度にどのような影響を与えるか検討した²³⁾²⁴⁾。そこでは、1 wt.%程度の少量のニッケル担持量で水素生成量が大きく増加すること、及びニッケル担持量の増加に伴い水素生成速度が最大になる温度が無触媒時の900℃から700℃へとシフトすることが示された。このようにニッケル触媒は水蒸気ガス化において、ガス化温度の低温化、チャー中に取り込まれる炭素量の増加、及び水素生成量の増加などに効果があると期待される。そこで本研究では、1～10 wt.%のニッケルをスギに含浸法で担持して500℃以下の低温で水蒸気ガス化し、チャー転化率や水素生成に及ぼすニッケル触媒の影響を検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

試料としてスギ (Japanese Cedar, *Cryptomeria japonica* D.Don) 木質部を250 µm以下に粉砕したものを使用した。試料中の炭素、水素、及び窒素量を元素分析装置 (Yanaco HCN corder MT-700HCN) を用いて測定した結果、C: 46.8 wt.% (dry), H: 5.8 wt.% (dry), N: 0.1 wt.% (dry), O (diff.): 47.0 wt.% (dry) であった。また、JIS M 8812 (石炭類及びコークス類—工業分析方法) に従い工業分析値を測定した結果、水分: 6.8 wt.% (dry), 揮発分: 77.8 wt.% (dry), 灰分: 0.3 wt.% (dry), 固定炭素: 15.1 wt.% (diff.) であった。

2.2 含浸法によるニッケル塩担持

試料10 gに対し1, 5, 10 wt.%のニッケル担持量になるようにNi(NO₃)₂・6H₂Oを含む水溶液200 mlを加えた。その後、減圧状態でロータリーエバポレーター内で40℃で1 h攪拌した。温度を60℃に上げ、水分を1 hかけて蒸発させ、試料表面上にニッケル塩を析出させた。ニッケル担持木質試料は110℃で12 h乾燥した。乾燥後、試料を815℃で灰化し、残った灰分がNiOであると仮定し、実際のニッケル担持量を決定した。このようにして決定された試料中のニッケル担持量は0.92, 4.4, 8.3 wt.% (dry) であった。以降、試料名はNiの担持量

(wt.%) で表すことにする。

2.3 水蒸気ガス化

水蒸気ガス化はFig. 1に示す固定床反応装置を用いて行われた。試料0.5 gをアルミナボートに載せ、水平型固定床反応器内に設置し、Ar気流(60 ml-NTP/min)中で室温から100℃/minで所定の温度(450または500℃)まで昇温し、10 min保持することで熱分解チャーを作製した。その後、50 vol.%水蒸気/Ar (トータル流量: 120 ml-NTP/min) に切り替え、450または500℃で1 hガス化を行った。5 min毎に生成ガスをサンプリングし、GC (検出器: TCD) を用いて、H₂, CH₄, CO, 及びCO₂を定量した。ガス化転化率は熱分解チャー収率とガス化後の重量から算出された。

2.4 ニッケル触媒の形態や結晶子径の評価

熱分解およびガス化後のチャー中のニッケル触媒の結晶形態と分散状態を調べるためにXRD (Rigaku Ultima IV) 測定を行った。測定条件は発散スリット2/3°, 受光スリット0.3 mm, 走査範囲2θ = 10.000~90.000°, スキャンスピード10.000°/min, サンプリング幅0.2°に設定し、CuKα線を用いて測定を行った。得られたデータから以下のScherrerの式を用いて熱分解および水蒸気ガス化後の残渣中のニッケル触媒の結晶子径を算出した。

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ここで、 L は結晶子径 (Å), λ はX線の波長で1.5418 Å, β は回折線の半値幅 (rad), θ は回折角 (°), K は定数で0.9とした。

3. 結果と考察

3.1 熱分解に及ぼすニッケル触媒の影響

Fig. 2に450および500℃で熱分解後のチャー収率とニッケル担持量の関係を示す。チャー収率 Y_{Char} [wt.%, daf]は式(2)を用いて算出した。

$$Y_{\text{Char}} = \frac{W_{\text{Char}}}{W_{\text{Sugi}}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 W_{Char} [g, daf]は熱分解後のチャー重量、 W_{Sugi} [g, daf]は仕込みのスギ重量である。無触媒の場合、以前の熱重量分析の結果から、揮発分の放出は250~380℃で起こることが分かっている²²⁾。実際、450, 500℃でのチャー収率はそれぞれ22.6, 20.6 wt.% (daf)であり、これは450℃までにほとん

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus

どの揮発分が放出されたことを示している。Fig. 2 からニッケル担持量を増加させると、いずれの温度でもチャー収率は単調に増加していることは明らかであり、8.3%Niでは450、500℃でチャー収率はそれぞれ32.0、27.6 wt.% (daf) となった。熱分解チャーの元素分析値をTable 1に示す。窒素の値がニッケル担持量の増加に伴い増加しているが、これは熱分解後も硝酸痕が残存しているためと考えられる。Fig. 2のチャー収率とTable 1の炭素含有量の積はチャー中に残存している炭素量を意味する。式(3)に示すように、この炭素量を元々のSugi中の炭素量 $C_{\text{Sugi}} = 46.9$ wt.% (daf) で割れば、元々のSugi中の炭素のうち、チャー中に残存した炭素の割合 X_c [mol%]を計算することができる。

$$X_c = \frac{W_{\text{Char}} \times C_{\text{Char}}}{W_{\text{Sugi}} \times C_{\text{Sugi}}} \times 100 = \frac{Y_{\text{Char}} \times C_{\text{Char}}}{C_{\text{Sugi}}} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 C_{Char} [wt.%, daf]はTable 1のチャー中の炭素量である。Table 1に各条件における X_c の値も示す。Sugi試料では、450及び500℃での熱分解後に炭素は37.5及び36.7 mol%しかチャーに残存しない。即ち、残りの約63 mol%はCOやCO₂、タールとして気相中に放出される。このチャー中残存炭素の割合はニッケル担持量の増加に伴い単調に増加し、8.3%Ni担持スギ試料では約50 mol%もの炭素がチャー中に残存するこ

とが明らかとなった。これはニッケルが揮発分の2次分解を促進し、一部は気体として放出され、残りはチャー中に炭素として取り込まれているためである。このようにニッケルをスギ上に直接担持することで、その後のガス化に利用可能な炭素量が増加することが明らかとなった。

Fig. 3に熱分解後のチャーのXRDパターンの一例を示す。8.3%Ni試料を500℃で熱分解した後のチャーでははっきりと観察することができるが、3本の回折線($2\theta = 44.51^\circ$, 51.85° , 及び 76.37°)が現れた。これらは低角側からNi(111), Ni(200), 及びNi(220)に帰属された。0.92%Ni試料を450℃で熱分解したチャーでもかなり強度は小さいが、金属ニッケルに帰属される回折線(44.51° , 51.85°)が現れており、ニッケル触媒は本実験条件ではいずれの場合でもガス化時には既に金属ニッケルへと還元された状態でチャー表面上に存在していることが明らかとなった。最も金属ニッケルの結晶子径が大きいと考えられる8.3%Ni試料を500℃で熱分解した場合の金属ニッケルの結晶子径を式(1)を用いて算出した結果、約7 nmと非常に小さいことが分かった。一方、炭素については関連する回折線が見られなかったことより無定形の状態が存在していることが分かった。

Fig. 2 Effect of nickel loading on char yield in pyrolysis

Fig. 3 XRD patterns of pyrolyzed chars

Table 1 Elemental analyses of pyrolyzed chars

	Elemental analysis [wt.%, daf]				X_C [mol%]
	C	H	N	O (diff.)	
450 °C					
Sugi	77.9	2.9	0.6	18.6	37.5
0.92%Ni	78.5	3.1	1.1	17.3	41.8
4.4%Ni	75.2	2.9	2.3	19.6	47.3
8.3%Ni	75.9	2.9	3.2	18.0	51.8
500 °C					
Sugi	83.6	2.4	0.6	13.4	36.7
0.92%Ni	81.2	3.0	1.1	14.7	37.1
4.4%Ni	80.3	2.6	2.2	14.9	44.0
8.3%Ni	81.4	2.7	3.0	12.9	47.9

3.2 水蒸気ガス化時のチャー転化率、反応速度、ニッケル触媒の形態

Fig. 4 に 450 および 500 °C で水蒸気ガス化後のチャー転化率を示す。なお、チャー転化率 X_{Char} [wt.%, daf] は式 (4) を用いて算出された。

$$X_{\text{Char}} = 100 - \frac{W_{\text{Residue}}}{W_{\text{Sugi}} \times \frac{Y_{\text{Char}}}{100}} \times 100 = 100 - \frac{W_{\text{Residue}}}{W_{\text{Char}}} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 W_{Residue} [g, daf] はガス化後の残渣重量である。Sugi 試料の場合、500 °C 以下ではチャー転化率は 5 wt.% (daf) 以下でほとんどガス化しなかった。一方、ニッケル担持試料の場合、チャー転化率は大きく増加し、450 °C では 60 ~ 80 wt.% (daf) となった。500 °C では更に転化率が増加し、0.92 wt.% という少量のニッケル担持量でも、チャー転化率は 95 wt.% (daf) に達した。このようにニッケル触媒を 1 wt.% 程度担持することにより 500 °C、1 時間の反応でスギを完全にガス化する

Fig. 4 Effect of nickel loading on char conversion in steam gasification

Fig. 5 CO and CO₂ evolution profiles during steam gasification of nickel-impregnated Sugi samples at 500 °C

ることができた。

Fig. 5 に 500 °C で水蒸気ガス化した際の CO と CO₂ の生成速度の和の経時変化を示す。この温度では CH₄ は全く生成しなかったため、Fig. 5 には CO と CO₂ の和のみを示した。また、CO 生成量も CO₂ 生成量と比較するとごく僅かであった。例えば、8.3%Ni 試料を 500 °C で 1 h ガス化した際に生成した CO/CO₂ モル比は 0.06 に過ぎなかった。Fig. 5 から、全ての試料において反応開始 5 min 後に最大生成速度に達し、それ以降、生成速度は減少したことが分かった。また、ニッケル担持量を増加させると、CO + CO₂ 最大生成速度も増加した。この CO と CO₂ 生成速度を数値積分すると、CO と CO₂ の生成量が得られ、更にチャーに含まれる炭素量 C_{Char} で割ると、炭素転化率 $X_{\text{Char,C}}$ [mol%] を計算することができる。ここで、触媒性能を評価するために、500 °C で水蒸気ガス化した際の炭素転化率とガス化比速度の関係を検討した (Fig. 6)。なお、比速度 R [1/h] は式 (5) を用いて計算した。

$$R = \frac{R_c}{1 - \frac{X_{\text{Char,C}}}{100}} \quad (5)$$

ここで、 R_c [mol%/h] は CO と CO₂ の生成速度の和をチャーに含まれる炭素量 C_{Char} で割って求められる炭素転化速度である。ただし、式 (5) の分母はチャー中に残存している炭素の割合とした。Fig. 6 から炭素転化率が高くなると比速度が増加することが分かる。これはニッケルの触媒活性は反応が進行してもほとんど低下しないためと考えられる。また、残存炭素量に対してニッケル担持量が相対的に高くなることも一因であると考えられる。この図からはニッケル担持量を増加させると、比速度が単調に増加することも分かった。

水蒸気ガス化温度が 450 及び 500 °C の場合の炭素収支を Fig. 7 に示す。なお、図中のチャーは水蒸気ガス化後の残渣が全て炭素であると仮定して計算した。無触媒の場合、いずれの温度でも炭素はほとんどがチャーとして残存した。一方、ニッケル担持チャーの場合、450 °C ではニッケル担持量の増加

Fig. 6 Relation between carbon conversion and specific rate in steam gasification of nickel-impregnated Sugi samples at 500 °C

Fig. 7 Carbon balance in steam gasification of nickel-loaded Sugi samples at (a) 450 °C and (b) 500 °C

Fig. 8 XRD patterns of residues after steam gasification

に伴い、チャー収率の減少及びCO₂生成量の増加が認められた。さらに500 °Cまで温度を上昇させると、炭素のほとんどはCO₂として放出された。

Fig. 8に種々の条件で水蒸気ガス化した際の残渣のXRDパターンを示す。いずれの場合もニッケルは、金属ニッケルとして存在していた。一方、4.4%Niを500 °Cで水蒸気ガス化した場合は金属ニッケルの他に酸化ニッケルの回折線も現れた。これはXRD測定時に空气中に試料が曝された結果、空气中的水蒸気と反応してしまい酸化してしまったものと考えられる。

3.3 水蒸気ガス化による水素生成

Fig. 9に500 °Cで水蒸気ガス化した際に放出された水素の生成速度の経時変化を示す。CO+CO₂生成速度と同様に反応時間5 min後に最大生成速度に達し、その後、生成速度は減少した。最大水素生成速度は0.92%Niの5.2 mmol/(g-Char·min)に対し、4.4%Niでは7.1 mmol/(g-Char·min)と約1.4倍に増加した。しかしながら、ニッケル担持量をそれ以上増加させても水素最大生成速度に違いは認められなかった。この水素生成速度を数値的に積分して水素生成量を求め、ニッケル担持量依存性を検討した(Fig. 10)。なお、Fig. 10中の破線は式(6)に従って、チャー中の全ての炭素がガス化された場合の水素生成量の計算値(450, 500 °Cでは、それぞれ約130, 140 mmol/g-Char, daf)を示している。

無触媒ではFig. 4にも示されているように500 °C以下ではチャー転化率は5 wt.%であり、水素生成量も非常に少なく3.7 mmol/g-Charであった。一方、ニッケル触媒を担持することにより、水素生成量は著しく増加し、450 °Cでは最大105 mmol/g-Char (daf), 500 °Cでは約140 mmol/g-Char (daf)に達した。ここで、理論水素生成量に対する水素生成量の比率

Fig. 9 Hydrogen evolution profiles during steam gasification of nickel-impregnated Sugi samples at 500 °C

Fig. 10 Effect of nickel loading on amount of hydrogen evolution

を計算すると、450℃では0.5 mol% (無触媒), 62 mol% (0.92% Ni), 86 mol% (4.4% Ni), 83 mol% (8.3% Ni) であったのに対し、500℃では2.7 mol% (無触媒), 100 mol% (0.92% Ni), 96 mol% (4.4% Ni), 100 mol% (8.3% Ni) といずれの場合も温度上昇に伴い、水素生成量比率は高くなった。特に500℃では0.92 wt.%のニッケル担持量で、水素生成量はほぼ理論水素生成量に達していることが分かる。このことは、Niをスギに直接担持して水蒸気ガス化する場合、本研究における操作条件においては500℃という低温でもニッケル担持量は約1 wt.%で十分であることを示している。しかしながら、この結果を実際のプロセスに応用するためにはまだ検討しなければならない課題が残っている。例えば、木質の粒径や固定床の充填高さなどの操作条件が異なると、ガス化効率は今回の結果とは異なると考えられる。Luoら²⁵⁾やHernandezら²⁶⁾はガス化反応に及ぼす木質の粒径の影響を検討しており、粒径が小さい場合の方がガス収率や炭素転化率が高いことを報告している。また、この粒径の影響は低温ほど大きいことも明らかにした。一方、Van de steeneら²⁷⁾は上流から木質の熱分解チャーとガス化剤を固定床ガス化炉に連続的に導入して、層高に沿った生成ガスの分布を測定しており、固定床の上層10 cmがガス濃度の変化が最も大きい領域であることを明らかにした。その領域では、水蒸気濃度の著しい低下及び水素とCO濃度の増加が起これ、それより下層では、水素とCO濃度は徐々に増加したと報告した。このように操作条件によりガス化効率は異なるため、今後、本研究で得られた結果を最大限に活かすための操作条件の最適化が必要となる。

4. 結 論

本研究で得られた結果をまとめると次のようになる。

- ・ ニッケルを担持することにより、熱分解時に得られるチャー収率が増加した。また、チャー中の炭素含有量も増加した。これはニッケルが揮発分の二次分解を促進し、チャー上に炭素を析出させているためである。
- ・ 水蒸気ガス化においては、ニッケルを約1 wt.%担持することにより、500℃という低温でもスギの熱分解チャーをほぼ100 wt.%ガス化することができた。
- ・ 500℃での水素生成量は約140 mmol/gであり、これはチャー中に含まれる炭素がすべてガス化反応に使用されたと仮定した計算値と一致した。

文 献：References

- 1) Matsumura, Y., Minowa, T., Yamamoto, H., *Biomass Bioenergy*, **29**, 347 (2005)
- 2) Suramaythangkoor, T., Gheewala, S. H., *Appl. Energy*, **87**, 128 (2010)
- 3) DeGroot, W., Richards, G., *Fuel*, **67**, 345 (1988)
- 4) Suzuki, T., Minami, H., Yamada, T., Homma, T., *Fuel*, **73**, 1836 (1994)
- 5) Suzuki, T., Iwasaki, J., Konno, H., Yamada, T., *Fuel*, **74**, 173 (1995)
- 6) Blasi, C., Branca, C., Santoro, A., Hernandez, E., *Combust. Flame*, **124**, 165 (2001)
- 7) Asadullah, M., Miyazawa, T., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M., Tomishige, K., *Appl. Catal.*, **255**, 169 (2003)
- 8) Karagoz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., *Fuel*, **83**, 2293 (2004)
- 9) Paris, O., Zollfrank, C., Zickler, G., *Carbon*, **43**, 53 (2005)
- 10) Sagehashi, M., Miyasaka, N., Shishido, H., Sakoda, A., *Biores. Technol.*, **97**, 1272 (2006)
- 11) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 328 (2007)
- 12) Sutton, D., Kelleher, B., Ross, R. H., *Fuel Proc. Technol.*, **73**, 155 (2001)
- 13) Devi, L., Ptasiński, K. J., Janssen, F. J. J. G., *Biomass Bioenergy*, **24**, 125 (2003)
- 14) Amirta, R., Tanabe, T., Watanabe, T., Honda, Y., Kuwahara, M., Watanabe, T., *J. Biotechnol.*, **123**, 71 (2006)
- 15) Olsson, L., Hahn-Hagerdal, B., *Enzym Microb. Technol.*, **18**, 312 (1996)
- 16) Murakami, K., Shirato, H., Ozaki, J., Nishiyama, Y., *Fuel Proc. Technol.*, **46**, 183 (1996)
- 17) Murakami, K., Shirato, H., Nishiyama, Y., *Fuel*, **76**, 655 (1997)
- 18) Shirai, M., Murakami, K., Nishiyama, Y., *Energy Fuels*, **11**, 1012 (1997)
- 19) Shirai, M., Arai, M., Murakami, K., *Energy Fuels*, **13**, 465 (1999)
- 20) Shirai, M., Arai, M., Murakami, K., *Energy Fuels*, **14**, 1038 (2000)
- 21) Murakami, K., Arai, M., Shirai, M., *Energy Fuels*, **16**, 752 (2002)
- 22) Murakami, K., Fuda, K., Sugai, M., *J. MMIJ*, **124**, 143 (2008)
- 23) Murakami, K., Kasai, K., Kato, T., Sugawara, K., *Fuel*, **93**, 37 (2012)
- 24) Murakami, K., Sato, M., Kato, T., Sugawara, K., *Fuel Proc. Technol.*, **95**, 78 (2012)
- 25) Luo S., Xiao, B., Guo, X., Hu, Z., Liu, S., He, M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1260 (2009)
- 26) Hernandez, J.J., Aranda-Almansa, G., Bula, A., *Fuel Proc. Technol.*, **91**, 681 (2010)
- 27) Van de steene, L., Tagutchou, J. P., Mermoud, F., Martin, E., Salvador, S., *Fuel*, **89**, 3320 (2010)