

戦略的創造研究推進事業 CREST

研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」

研究課題「触媒技術を活用する木質系バイオマス間接液化」

研究終了報告書

研究期間 平成20年10月～平成23年3月

研究代表者：富重 圭一
東北大学大学院工学研究科、教授

§ 1 研究実施の概要

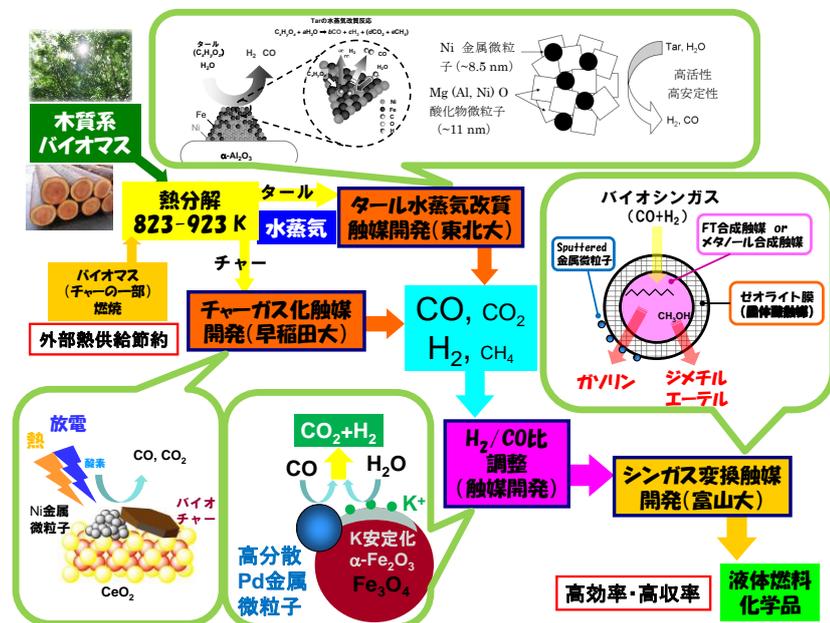
(1) 実施概要

本研究は、木質系バイオマスを液体燃料や化学品へと変換するプロセスとして、小規模でもエネルギー的に自立しやすく、コンパクトで、操作性が高いプロセスを構築する際に重要となる効率化や高速化について、触媒を活用することで実現性を高めることを目的としている。本研究が対象とするプロセスは、バイオマスをバイオシingas(CO と水素の混合ガス)へ変換する部分とバイオシingasを炭化水素、メタノール、ジメチルエーテル等へと変換する部分を持つ。バイオシingas製造については、ガス化を経由するプロセスでこれまで必要と考えられてきた高温(>1000℃)部を、触媒を用いた水蒸気改質で 550-650℃へと低下するための触媒を開発し、また、ここで併産されるチャーのガス化触媒の開発についてもチャレンジし、最終製品のさらなる収率向上を目指す。さらに、得られた合成ガスの組成を調整できるように水性ガスシフト触媒の開発を行う。後段のバイオシingas変換については、水蒸気改質反応等で得られた窒素に希釈されないバイオシingasを効率よく炭化水素、メタノール、ジメチルエーテルに変換する触媒を開発することである。キーとなる触媒開発と同時に、触媒の工業的調製法の検討、その経済性、さらに開発触媒を活用したモデルプロセスの構築、その経済性、環境負荷についても評価することを目的としている。

具体的には、バイオマスタールの水蒸気改質触媒として、Ni 触媒への Fe 添加により、水蒸気改質活性及び炭素析出耐性の向上を見出し、触媒構造解析から合金表面の形成を明らかにし、それに伴う Fe から Ni への酸素原子の供与による促進機構のモデルを提案した。また、ハイドロタルサイト化合物を前駆体した触媒調製を検討し、組成がより均一で高性能な Ni-Fe 触媒の開発にも成功した。また、チャーガス化触媒プロセスについては、Ni 担持 CeO₂ 触媒を用いて熱反応とプラズマにより誘起される反応により673 K 程度の低温でも固体炭素のガス化が可能であることを示した。水性ガスシフト触媒としては、安価な酸化鉄をベースとした触媒探索を行い、Pd と K を添加することで高活性・高安定性の触媒開発に成功した。特に、Pd と K の機能解析を行い、酸化鉄の活性構造の安定化やその酸化物イオン反応性向上についての考察も行った。バイオシingas変換については、装置のコンパクト化をめざし、複数の反応を一段で進行させるカプセル型触媒の開発を行った。

Fischer-Tropsch 合成触媒をコアとし、Pd 金属微粒子をスパッタ法で導入したゼオライト膜のシェルを組み合わせて、合成ガスから一段でガソリン

を製造するカプセル型触媒や、メタノール合成触媒をコアとし、ゼオライト膜のシェルを組み合わせることで、ジメチルエーテルを与えるカプセル型触媒の開発に成功した。本研究での開発触媒については、工業的調製の可能性についても検討した。さらに、実験データを基礎として、プロセスのモデル化を行い、開発触媒を用いたプロセスの優位性を検討した。



(2) 顕著な成果

1. バイオマスタールの水蒸気改質反応に有効なハイドロタルサイトを前駆体とする Ni-Fe 合金触媒の開発

概要: Ni や Fe イオンを含んだハイドロタルサイトを焼成・還元することで均一な組成を持った Ni-Fe 合金微粒子を調製し、それを触媒とすることで杉の熱分解タールの水蒸気改質反応に対して、活性・炭素析出耐性・再利用性などの面で高い性能を持つことを示した。

2. 安価な鉄酸化物を担体に用いた新規高活性水性ガスシフト触媒の開発

概要: 微量の Pd と K を担持した鉄酸化物が、比較的低い温度において高い水性ガスシフト反応活性を示すことを見いだした。また、その構造と活性発現メカニズムについて、SPring-8 での解析などをもとに明らかにした。

3. バイオシンガス変換触媒の開発: 複数触媒反応工程を一段にする新規カプセル触媒の調製

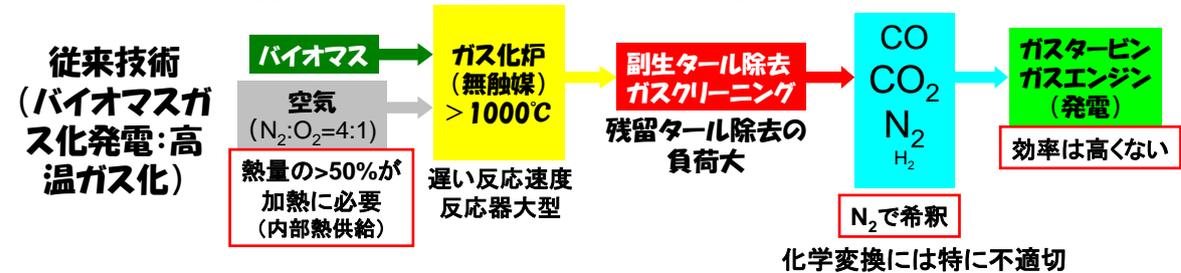
概要: 現在までの全てのカプセル触媒は、コアには担持触媒、シェルには酸性ゼオライト触媒膜という構造であった。担持触媒と比べると、機械強度および化学安定性の弱い共沈殿触媒をコアにすることが出来なかった。Al³⁺の移動操作あるいは二重膜操作によって、共沈殿触媒をコアとする新規カプセル触媒を調製でき、DME/炭化水素の一段合成に応用できた。

§ 2. 研究構想

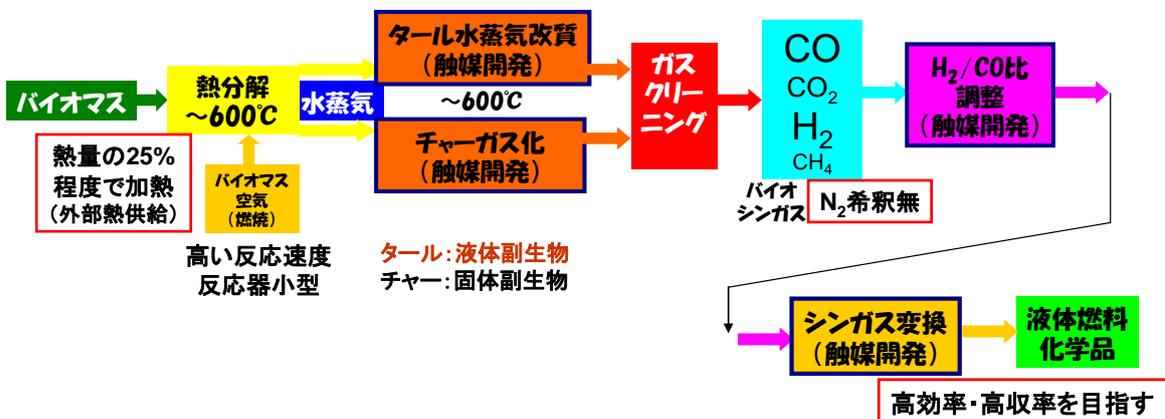
(1) 当初の研究構想

バイオマスガス化を経由する発電及び液体燃料製造するプロセスは、従来極めて高温(1000~1200℃以上)部分を必要とするものであり、これにより、プロセス全体は複雑・大規模で効率の向上も容易ではない状況にある。これに対して、本研究の目標は、バイオマスから合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス:ここではバイオシンガスとよぶ)を経由して炭化水素やメタノールへ変換するプロセスにおいて、高温部分を持たない革新的プロセスの実現を目指した重要な要素技術を開発することである。また、バイオマスを原料とした液体燃料製造システムとして、エタノール発酵法があるが、このような生物学的変換は基質特異性が高いため、適した植物がある一方で、不適切な植物には適用が困難になってしまう。これに対して、本研究で用いる熱化学的変換は基質特異性が低いため、木質系だけでなく、さまざまな原料に対して有効である可能性が高い。

これまで行われているバイオマスガス化発電のプロセススキームを以下に示す。従来型ガス化は触媒を用いることなく高温で行われてきた。これは、無触媒反応速度は遅く、タールの残留率を減らすためである。反応装置が大型になりやすく、そのため内部熱供給式が採用されている。そのためガス化剤として空気を用いることにより、得られる合成ガスは窒素で希釈されることになる。このため、合成ガスは、化学変換ではなく、発電用の燃料となっている。



開発技術(低温熱分解+水蒸気改質+シンガス化学変換)



開発プロセスは、バイオマスの低温熱分解(500~700℃程度)生成物を改質及びガス化反応により低温(500~700℃程度)で合成ガスへと変換を可能にする触媒の開発を行うと同時に、合成ガスの組成調整触媒及び炭化水素燃料(特にガソリン)やメタノール等の化学品へとバイオシンガスを変換する触媒の開発も行う。本研究のねらいは、小規模でもエネルギー的に自立しやすく、コンパクトで、操作性が高い、バイオマスを液体燃料や化学品へと変換するプロセスを構築することである。第1のポイントは、プロセスを低温化し、熱分解及びその生成物の改質・ガス化を外部熱供給式でも効率よく行えるようにすることにより、窒素に希釈されない合成ガスが得ることである。バイオマスの熱分解はこの温度でも十分に進行するものの、生成する液体生成物(タール分)は、高温と比較するとより重質・高分子量のものになる。このタール分は高性能水蒸気改質触媒があれば、低温でも高速でバイオシンガスへと変換が可能になる。反応温度の低温化は原理的には加熱に要するエネルギーを減らせることを意味し、これは合成ガス収率の向上と

バイオシingas変換生成物の収率の向上につながるものである。2番目のポイントは、ここで得られた窒素に希釈されないバイオシingasを効率よく変換することである。そのためにはガス組成を下流のバイオシingas変換反応に適したものへ調整することも同時に必要となる。

本研究は、バイオマスから付加価値の高い炭化水素であるイソパラフィン(ガソリン)や化学品であるメタノールを高収率で与える効率的なプロセス開発に寄与する触媒技術を開発するものであり、実用化された場合、バイオマスの利用としてより大きな二酸化炭素排出削減効果を示し、より小規模でのバイオマスの利用を可能にするため、バイオマスの高効率利用に大きなインパクトを与えることが期待できる。

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

渡邊チーム(筑波大)と連携し、バイオマス原料として藻類オイルなどの搾りかすなどの利用の検討も開始している。合成ガス変換の対象については、FT合成とメタノール合成以外についても広く検討した。

§3 研究実施体制

(1) 富重グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
富重 圭一	東北大学大学院工学研究科	教授	H20.10～H23.3
田中 久教	筑波大学大学院数理物質科学研究科	D1～D3	H20.10～H22.3
高祖 修一	東北大学大学院工学研究科	M2～D2	H20.10～H23.3
王 磊	東北大学大学院工学研究科	M1～D1	H20.10～H23.3
小池 充	東北大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H23.3
李 達林	東北大学大学院工学研究科	助教	H21.5～H23.3
石川 千晶	東北大学大学院工学研究科	M2	H22.4～H23.3
中川 善直	東北大学大学院工学研究科	助教	H22.4～H23.3

② 研究項目

- ・タール水蒸気改質触媒の開発

(2) 「関根」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
関根 泰	早稲田大学理工学術院	准教授	H20.10～H23.3
渡部 綾	静岡大学工学部	助教	H21.4～H23.3
田中 啓介	早稲田大学理工学術院	D1～D2	H21.4～H23.3
井筒 義行	早稲田大学理工学術院	D1	H21.4～H22.3
千原 崇弘	早稲田大学理工学術院	M2	H21.4～H22.3
風間 淳	早稲田大学理工学術院	M2	H21.4～H22.3
小山 博史	早稲田大学理工学術院	M2	H21.4～H22.3
会田 知章	早稲田大学理工学術院	M2	H21.4～H22.3
坂本 裕貴	早稲田大学理工学術院	M1～M2	H21.4～H23.3
高松 遥	早稲田大学理工学術院	M2	H20.10～H21.3
大山 恒志	早稲田大学理工学術院	M1	H22.4～H23.3
坂本 雄志	早稲田大学理工学術院	M1	H22.4～H23.3
生嶋 麻衣子	早稲田大学理工学術院	M1	H22.4～H23.3

② 研究項目

- ・バイオチャーガス化及び水性ガスシフト触媒の開発

(3) 「椿」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
椿 範立	富山大学理工学研究部(工学)	教授	H20.10～H23.3
米山 嘉治	富山大学理工学研究部(工学)	准教授	H20.10～H23.3
劉 貴慶	富山大学理工学研究部(工学)	助教	H20.10～H23.3
孟 繁智	富山大学理工学教育部(工学)	D1～D2	H21.4～H23.3
陶 凱	富山大学理工学教育部(工学)	D1～D2	H21.4～H23.3
金 泉	富山大学理工学教育部(工学)	D1～D2	H21.4～H23.3

王 丁	富山大学理工学教育部(工学)	M2～D1	H21.4～H23.3
石 磊	富山大学理工学教育部(工学)	M2～D1	H21.4～H23.3
邢 闢	富山大学理工学教育部(工学)	M1～M2	H22.4～H23.3
張 イ	富山大学理工学研究部(工学)	助教	H20.10～H21.7
樊 栄剛	富山大学理工学教育部(工学)	M2	H20.10～H21.3
劉 勇	富山大学理工学教育部(工学)	D3	H20.10～H21.3
平野 萩祐	富山大学理工学教育部(工学)	M2	H20.10～H21.3
楊 国輝	富山大学理工学教育部(工学)	D3	H20.10～H22.3
傘 暁広	富山大学理工学教育部(工学)	D3	H20.10～H22.3
市井 貴士	富山大学理工学教育部(工学)	M2	H22.4～H23.3
原 直樹	富山大学理工学教育部(工学)	M2	H22.4～H23.3
森 康裕	富山大学理工学教育部(工学)	M2	H22.4～H23.3
鳶村 剛志	富山大学理工学教育部(工学)	M2	H22.4～H23.3
黒川 雄史	富山大学理工学教育部(工学)	M2	H22.4～H23.3

②研究項目

- ・バイオシingas変換触媒の開発

(4)三島グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
三島雄二	ズードケミー触媒株式会社技術研究所	所長	H20.10～H23.3
松久 敏雄	ズードケミー触媒株式会社事業開発部	部長	H20.10～H21.12
陳 新	ズードケミー触媒株式会社技術研究所	主任研究員	H20.10～H23.3
富山 好行	ズードケミー触媒株式会社事業開発部	部長	H22.1～H23.3

②研究項目

- ・開発触媒の工業的触媒調製法とコスト評価

(5)栗田グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
羽島康文	新日鉄エンジニアリング株式会社北九州環境技術センター	所長	H20.10～H20.12
西山秀雄	新日鉄エンジニアリング株式会社北九州環境技術センター	マネジャー	H20.10～H21.3
芝池秀治	新日鉄エンジニアリング株式会社北九州環境技術センター	所長	H21.1～H22.3
日高亮太	新日鉄エンジニアリング株式会社技術開発研究所プラント商品開発室	シニアマネージャー	H21.4～H22.3

森泰彦	新日鉄エンジニアリング(株)環境ソリューション事業部	シニアマネージャー	H22.4～H22.4
栗田雅也	新日鉄エンジニアリング(株)環境ソリューション事業部	グループ長	H22.4～H23.3

②研究項目

- ・プロセス設計及び CO₂ 排出削減効果

§ 4 研究実施内容及び成果

4. 1 タール水蒸気改質触媒の開発(東北大学 富重グループ)

(1)研究実施内容及び成果

1. はじめに

本研究では、木質系バイオマスを 823-923 K 程度の低温熱分解で生成したタールを、同程度の温度で水蒸気と反応させて、合成ガスへと変換するために高性能な触媒の開発を目指している。求められる性能として、タールの水蒸気改質反応に高活性・高い炭素析出耐性を持つと同時に、自己活性化機能や自己修復機能といった、操作性や触媒寿命の向上に寄与できる機能が重要であると考えている。私たちの研究グループでは、ニッケル金属微粒子と酸化セリウム粒子のナノコンポジットをタールの水蒸気改質触媒に用いた場合、ニッケルのみからなる触媒と比較して、活性と炭素析出耐性が向上することを報告してきた。これは Ni 金属と CeO_2 の相乗効果によるものであると考えられる。特に、 CeO_2 が高い酸素吸蔵・放出能 ($2\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$) を持つことを踏まえて以下のような促進機構を提案してきた。タールが Ni 金属表面で分解され、反応中間体として表面炭素種が形成する。Ni 金属- CeO_2 酸化物界面においては、 CeO_2 表面の酸化物イオンが Ni 表面上の炭化水素種へと供給されて CO へと変換される。ここで消費した酸化物イオンが H_2O から供給される。ナノコンポジット構造を形成することは、Ni- CeO_2 界面を広くするという点で有効であると考えられる。ここでは、ニッケル金属表面へ酸化物イオンを供給する意味で、ニッケルより酸素親和性が高く、同時に表面ニッケル原子と酸化物イオンをより近接させるためにニッケルと合金を形成する鉄に着目し、その添加効果と触媒構造に関する検討の結果を述べる。また、Ni 金属微粒子自身の構築についても、よく用いられるアルミナ担体上に含浸法で調製した触媒と異なる構造を、ハイドロタルサイト化合物を前駆体として調製した触媒についても述べる。具体的には以下の3点について述べる。

(a) Ni-Fe/ α - Al_2O_3 触媒のタール水蒸気改質反応特性と触媒構造

(b) ハイドロタルサイト前駆体から調製した Ni 触媒の反応特性と触媒構造

2. タールの水蒸気改質反応における触媒特性の評価方法

図1に反応装置の概略図を示す。触媒粒子は、石英製の分散板(孔径 1mm)の上に充填され、石英ウールで押さえているため、固定床反応器となっている。フィーダーには杉粉を充填する。本反応装置の特徴は、杉の粉末を熱分解して得られたタールとガス成分を触媒層に導入し、熱分解における固体残存物であるチャーは触媒層に導入せず分離することである。水蒸気改質触媒にとってチャーとの接触はあまり好ましくないことに基づいている。また、本プロジェクトにおいては、チャーをガス化する触媒の開発も行っており、プロセス上の利用は燃焼による熱利用と同時に合成ガスへと変換することも想定している。触媒は反応器内で前処理還元を行って用いる。反応温度は触媒層の高さで反応器の外側につけた熱電対でモニターする。水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、触媒層温度は反応管外部より低くなり、こ

こでは触媒層入り口の温度が一定条件で評価を行うことに相当する。触媒反応時の導入ガスは、図中の表に示すとおりである。B, C 部からキャリアガスである窒素ガスをそれぞれ 30 cc/min で導入しながら、杉粉は B 部より振動させながら連続供給する(60 mg/min)。導入された杉粉は加熱部に到達すると迅速熱分解され、少量のガス、大量のタールおよびチャーが生成する。固体であるチャーは下部の分散板の上に蓄積され、熱分解生成物としてのガスとタールと D 部からスチームが触媒層に導入され、触媒上でタールの水蒸気改質反応が進行する。ここでは 15 min 反応試験を行い、この間にサンプリングした生成ガスについて、CO、CO₂、CH₄をメタネータ付き FID、H₂を TCD の 2 種のガスクロマトグラフで分析する。反応中の生成ガス速度は石鹼膜流量計で測定する。15 min 後、杉粉と水蒸気の導入を停止し、窒素ガスパージを行い、次に触媒表面上に析出した固体炭素分であるコークと触媒層外の分散板上に蓄積したチャーをそれぞれ 873 K で燃焼して CO₂ へと変換して定量する。コーク定量及びチャー定量のためのガス導入法は、図1中の表に示した。結果として、これまでの分析でガス生成物、コーク、及びチャーの収量が得られる。一方で、タールは、反応管壁の温度が低い部分や配管内で凝集が起るため、回収して収率を求めることが困難である。そのため、導入したバイオマス中の総炭素量から炭素ベースでのガス収率(CO+CH₄+CO₂)、コーク収率及びチャー収率を差し引くことで、炭素ベースでのタール収率を見積っている。

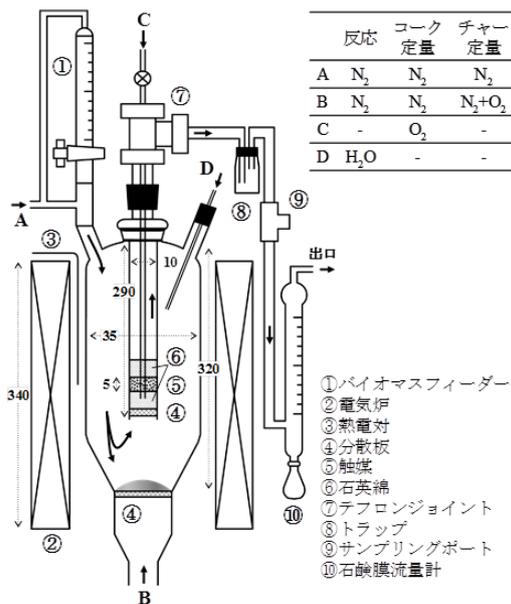


図1. タール水蒸気改質反応評価装置の概略図

3. Ni-Fe/ α -Al₂O₃ 触媒を用いたタールの水蒸気改質⁶⁾

Ni-Fe 触媒は、硝酸ニッケルと 3 価の硝酸鉄の混合水溶液を用いて共含浸法により調製した。図2に Ni-Fe 触媒におけるタール水蒸気改質反応への Fe 添加量依存性を示す。最適値 Fe/Ni=0.5 では残留タールの収率が極小となると同時に可燃性ガス生成速度(CO+H₂+4CH₄)が極大をとることが分かる。重要なことは、Ni-Fe/ α -Al₂O₃ (Fe/Ni=0.5)触媒が、単独 Ni/ α -Al₂O₃ 触媒及び Fe/ α -Al₂O₃ 触媒と比較して極めて高い活性を示すことから考えて、これは Ni と Fe の大きなシナジー効果によると解釈される。コーク生成量は、Fe 添加量に伴って単調に減少し、最適量の Fe 添加によって水蒸気改質活性と炭素析出耐性が同時に向上できることが分かった。ここで詳細は示さないが、Ni-Fe/ α -Al₂O₃ (Fe/Ni=0.5)触媒は、反応温度 873 K で 100 min 反応しても劣化が観測されなかった。炭素析出耐性が触媒劣化の抑制に寄与していると考えられる。

触媒のキャラクタリゼーションの結果から、触媒表面原子数の指標である水素吸着量は、Fe の添加量に対して単調に減少するため、Fe 添加による活性向上は表面 Ni 原子数の向上では説明できない。還元後の触媒及び上述した 100 min 反応 Ni-Fe/ α -Al₂O₃(Fe/Ni=0.5)触媒の XRD から、Ni と Fe が相互作用して形成した Ni-Fe 合金の形成が観測される。また、反応後 Ni-Fe/ α -Al₂O₃(Fe/Ni=0.5)触媒上でも合金相が検出されたことを踏まえると、合金構造は反応後も維持されていると考えている。一方で、TEM 観測及びエネルギー分散型 X

線分析の結果から、Ni-Fe/ α -Al₂O₃(Fe/Ni=0.5)触媒では、平均粒子径として 22 ± 2 nm の粒子が観測され、それらの粒子の中の組成として、Fe/(Ni+Fe)は、0.06 から 0.72 という非常に広い分布を持っていることが分かった(触媒全体の平均組成は、Fe/(Ni+Fe)=0.33)。一方で、22 ± 2 nm の金属微粒子は、分散度で 4%程度に相当する。しかし、水素吸着量から求めた分散度は 0.7%とこれと比べ小さく、水素分子の吸着が大きく阻害されていることが分かる。貴金属-Fe 合金触媒でも、Fe との合金化による水素吸着の抑制が報告されており、類似した挙動と考えられる。次に表 1 に Ni-Fe/ α -Al₂O₃(Fe/Ni=0.5)触媒の Ni 及び Fe K-edge の EXAFS スペクトルのカーブフィッティングの結果を示す。通常 EXAFS 法の触媒構造解析においては、散乱原子の特定が可能であるが、Ni と Fe のように原子番号が近いものについては、散乱原子として区別することが難しいために、Ni-Ni or Fe 及び Fe-Ni or Fe という表記になっている。還元状態の触媒と比較して 100°C で触媒をマイルドに酸化した場合、Ni K-edge における Ni-Ni or Fe の配位数は、11.5 から 11.2 へと若干減少したのに対して、Fe K-edge における Fe-Ni or Fe の配位数は、9.8 から 7.7 へと顕著に減少した。これは、Fe の方が酸化を受けやすい構造になることを示しており、Ni-O の寄与は Ni K-edge EXAFS で観測されないのに対して、Fe-O の寄与が Fe K-edge EXAFS で観測される結果もこれを支持している。さらに、還元後の触媒における Ni-Ni or Fe の 11.5 という配位数に対して、Fe-Ni or Fe の配位数が、9.8 という点も踏まえると、Ni-Fe 合金の中で Ni 原子と比較して Fe 原子の方が金属微粒子表面に偏在していることが示唆される。構造解析の結果得られたモデル構造及び Fe 添加による反応促進機構のイメージを図 3 に示す。Ni-Fe 合金表面上では、Fe は Ni と原子レベルで近接しているため、Ni 上の表面炭化水素へより迅速に酸素原子を供給でき、これにより活性と炭素析出耐性が向上していると考察している。

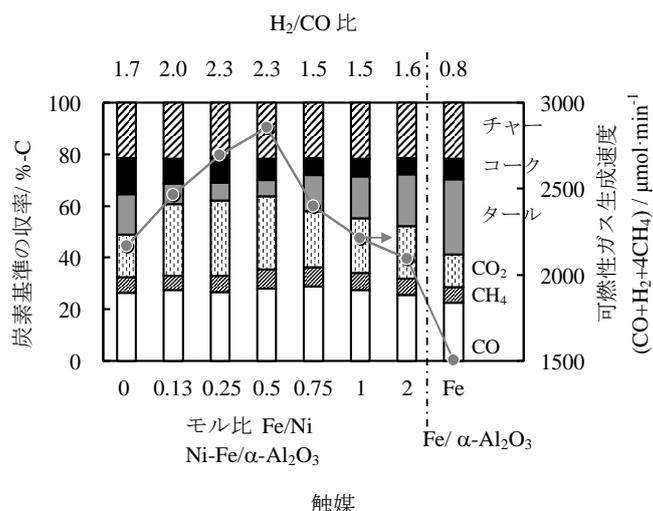


図2. Ni-Fe/ α -Al₂O₃ 触媒を用いた杉の熱分解タールの水蒸気改質試験結果. 反応条件: バイオマス供給速度; 60 mg/min, N₂ 流速; 60 ml/min, (added H₂O)/C=0.47 (水蒸気流速 1110 μ mol/min), H₂ 還元 773 K, 30 min, 触媒重量; 0.75 g, Ni 担持量 12 wt%, 反応温度 823 K.

本触媒は、Ni と Fe の組成比が粒子ごとに均一でないにも関わらず、顕著な添加効果があることを踏まえると、Ni と Fe の組成比が均一な粒子を作ればより高い性能を得ることができると考えられる。

ここでは詳細は記述しないが、Ni-Co や Co-Fe 触媒についても検討を行った。

表 1 . Ni-Fe/ α -Al₂O₃ 触媒の EXAFS 解析結果

吸収端	処理	結合	配位数	結合距離/ 10 ⁻¹ nm
Ni	還元	Ni-Ni(or-Fe)	11.5	2.45
K-edge	酸化(378 K)	Ni-Ni(or-Fe)	11.2	2.45
Fe	還元	Fe-Ni(or-Fe)	9.8	2.50
K-edge	酸化(378 K)	Fe-O	1.1	1.99
		Fe-Ni(or-Fe)	7.7	2.50

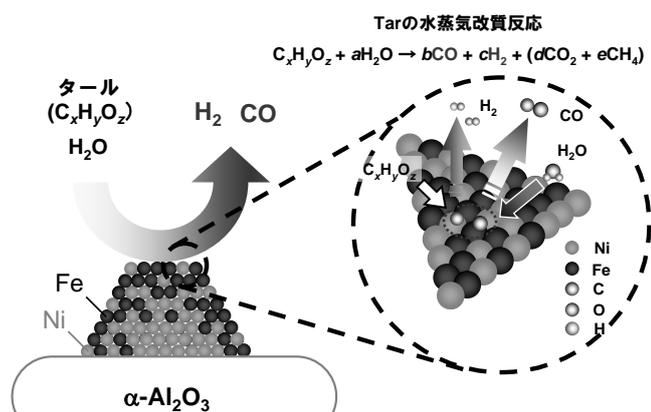


図3. Ni-Fe/ α -Al₂O₃ 触媒のモデル構造と Fe 添加による促進機構

4. ハイドロタルサイト前駆体を経由した Ni/Mg/Al 触媒を用いたタールの水蒸気改質

ハイドロタルサイトは、 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$ という組成を持った層状化合物であり、 M^{II} には Mg^{2+} や Ni^{2+} が、また、 M^{III} には Al^{3+} が入ることができるため、改質触媒に関連する成分を均一に分布させることが可能な前駆体であると言える。この前駆体に焼成と還元を適切に施すことにより、従来触媒と比較して高い活性、炭素析出耐性、安定性を有する触媒の開発を目指している。ハイドロタルサイトは、共沈法により調製し、その調製法及び触媒組成については最適化を行った。その結果として、Ni/Mg/Al 触媒 (モル比:9/66/25) が最適であり、この触媒と触媒重量当たり同量の Ni を含む Ni/Al₂O₃ や Ni/MgO とのタールの水蒸気改質反応の性能比較を図4に示す。触媒重量として 1 g 用いた場合、823 K においていずれの触媒を用いてもタールの残留量は少ないが、コーク耐性は、Ni/Mg/Al>Ni/MgO>Ni/Al₂O₃ の順序となっていた。また、触媒量を 0.5 g に減らした場合、Ni/MgO 及び Ni/Al₂O₃ の両方において、タール残留量が顕著に増加してしまうのに対して、Ni/Mg/Al 触媒は 0.3 g でもタールが残留せず、これは活性が極めて高いことを示している。また、触媒量が 0.3-1.0 g の範囲で生成物分布がほとんど変わらないことから、触媒層入り口から 0.3 g の場所では既に水蒸気改質反応がほとんど終了していると判断できる。さらに興味深いこととして、触媒量が 0.3-1.0 g の範囲でコーク生成量がほとんど変化していないが、これは、触媒層入り口から 0.3 g の範囲内でコーク生成反応が進行するのに対して、出口側 0.7 g にはコークがほとんど生成しないことを示唆している。コーク生成反応のルートとしては、タール成分の分解反応と CO の不均化反応 ($2CO \rightarrow C + CO_2$) とが上げられる。触媒層の入り口付近、本装置では下の方の触媒上では、タールの分圧が高く、CO の分圧が極めて低いいため、触媒層入り口でのコーク生成は、タール成分の分解によると考えられる。

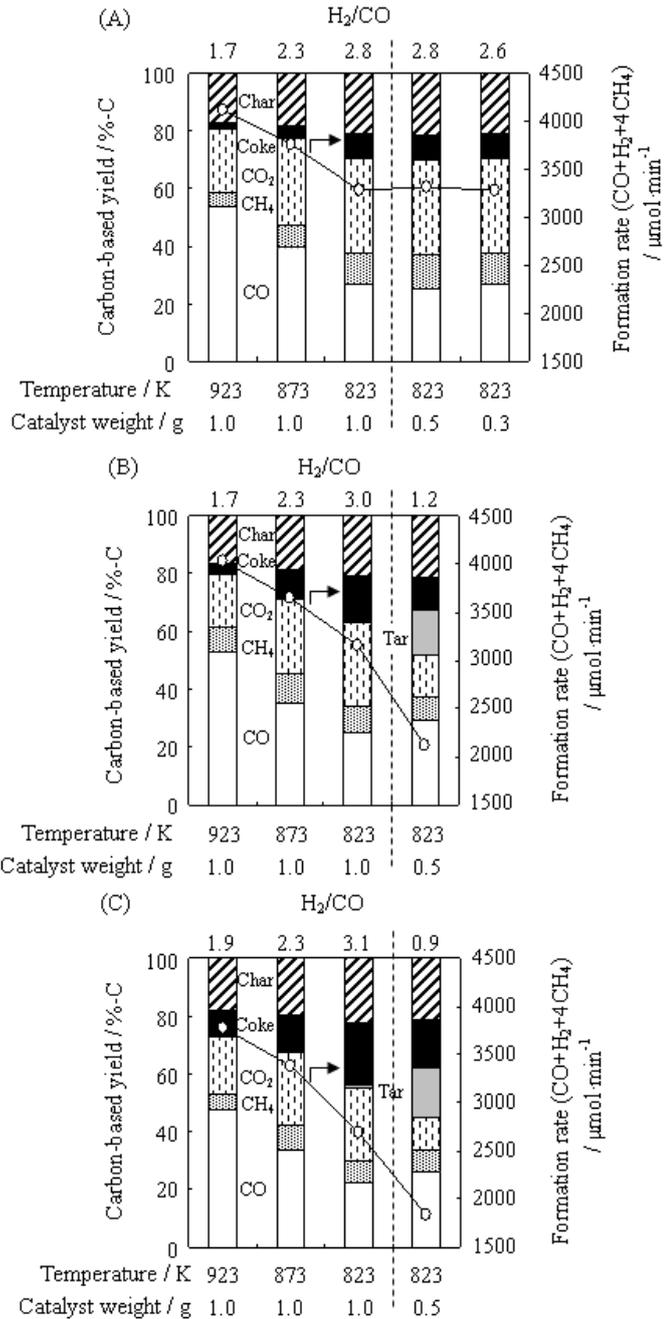


図4.タールの水蒸気改質反応試験結果

(A) Ni/Mg/Al (9/66/25), (B) Ni/MgO, (C) Ni/Al₂O₃.

反応条件: バイオマス供給速度; 60 mg/min,

(added H₂O)/C=0.47 (水蒸気流速 1110 μmol/min),

1073 K 還元, 30 min, Ni 担持量 12 wt%.

これに対して、触媒層の出口付近、本装置では上の方の触媒上では、タールの分圧が極めて低く、CO の分圧が高いので、触媒層出口でのコーク生成は、CO 不均化反応によると考えられる。これを踏まえると、Ni/Mg/Al 触媒は、出口側でコーク生成量が極めて少ないため、CO 不均化反応が進行しにくいと判断でき、これは優れたコーク生成耐性を持っていることを示している。触媒構造解析の結果、Ni/Mg/Al(9/66/25)触媒は、8-9 nm 程度の Ni 金属微粒子と 11-12 nm 程度のアルミニウムイオン及び一部の Ni イオンを含む酸化マグネシウムからなるコンポジットを形成していることが分かった。これまでの改質触媒の多くは、そして Ni-Fe/ α -Al₂O₃(Fe/Ni=0.5)触媒も、大きな担体粒子の表面上に小さな金属微粒子が分散する構造を持っているが、Ni/Mg/Al(9/66/25)触媒はこれらと大きく異なるナノコンポジット構造を持っており、この構造が高性能につながっていると考えている(図5)。

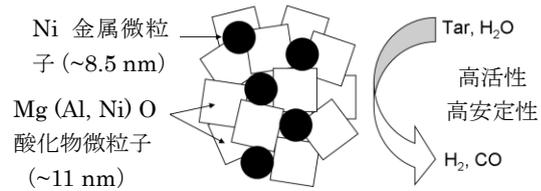


図5. ハイドロタルサイト前駆体から調製した Ni/Mg/Al(9/66/25)触媒のモデル構造

6. まとめ

Ni-Fe の合金化によるタール水蒸気改質性能の向上を見出し、また、ハイドロタルサイト前駆体を用いたナノコンポジット構造を持った触媒の調製と、それによる高性能化についても明らかにした。これらを活用した触媒の調製を行い、高い活性、コーク析出耐性、安定性、再利用性などを兼ね備えた触媒の開発を行った。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では BTL を目指した水蒸気改質触媒の開発を行っているが、タールの副生はガス化の共通した深刻な問題であり、この解決に貢献できる可能性をもつ。また、高性能触媒は、天然ガスや石油系炭化水素の水蒸気改質反応にも有効性を示し、関連する技術の進歩への貢献も期待できる。

4. 2 バイオチャーガス化及び水性ガスシフト触媒の開発 (早稲田大学 関根グループ)

(1)研究実施内容及び成果

1. はじめに

水性ガスシフト反応(WGS)は、水素製造用の水素収率向上や合成ガス用の H_2/CO 比調整をする上で非常に重要な反応である。現在、工業的に WGS 反応は Fe-Cr 系触媒を用いた高温シフト反応(593-723 K)と Cu-Zn 系触媒を用いた低温シフト反応(483-513 K)の二段で行われる。Fe-Cr 系触媒は安価であるが低温域において活性が低い。一方 Cu-Zn 系は低温域において高活性を示すが、DSS(Daily startup and shutdown)耐性が低いことが問題である。また、ガス化後に残存するチャーと呼ばれる反応性の低い炭素は、処理が難しいため適切なプロセスにて低温触媒ガス化することができれば望ましい。

以上の点を踏まえて、本研究では低温域において高活性を示す安価な水性ガスシフト用およびチャーガス化用触媒の開発を研究目的とした。水性ガスシフト用触媒としては、安価な鉄酸化物をベースに様々な金属を添加することで触媒の作動温度域を低温化し、高活性を示す触媒の開発を行った。さらに得られた触媒が高活性を示す要因について解明した。チャーガス化用触媒としてはセリア系酸化物を中心に探索を行った。

H 20 年 10 月の本研究のスタート以降、我々のグループでは、酸化還元特性を有し redox 型の機構で反応が進行するペロブスカイト型酸化物を触媒担体として WGS 反応に高い活性・安定性を有する触媒の開発を行ってきた。その結果、H21 年度は $LaCoO_3$ に Pt, Pd を担持した Pt/Pd/ $LaCoO_3$ が redox 型の機構で反応が進行し、工業用 Cu-Zn 系触媒の活性を超えることを見出し報告した¹⁾。また、高価な Pt の代わりに Fe を添加した Pd/Fe/ $LaCoO_3$ が、Pt/Pd/ $LaCoO_3$ や工業用 Cu-Zn 系触媒には及ばないが比較的高い活性を示すことを明らかにした²⁾。また、チャーガス化用触媒として各種酸化物の調製を試みた。H22 年度は、これらの結果より、Pd と Fe との間の相互作用に注目し、Pd/ Fe_2O_3 触媒について検討を行った。その結果 Pd/ Fe_2O_3 では WGS 活性を示さないが、K を担持した Pd/K/ Fe_2O_3 がこの反応に高活性を示すことを見出した。さらに酸化還元特性を持つ CeO_2 でも同様の効果が見られたが、酸化還元特性を持たない SiO_2 に担持した Pd/K/ SiO_2 触媒は、WGS に全く活性を示さなかったため、Pd, K, 酸化還元特性を有する担体の三者が共存することによって高い WGS 活性が発現することを明らかにした³⁾。バイオチャーのガス化については、流動層反応器を用いた低温での酸化的ガス化を検討し、セリウム系酸化物に Ni を修飾した触媒が 673 K という比較的低温で高い酸化性能を有することがわかった(図1)。この際に、

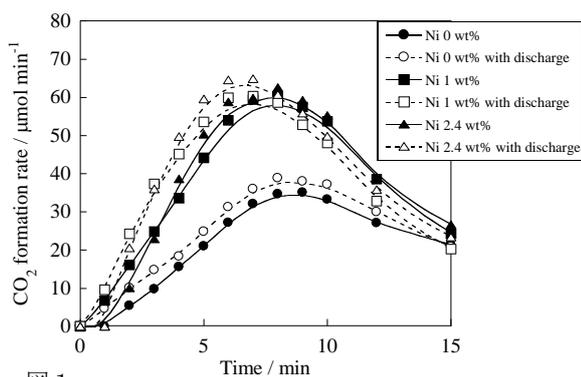


図 1

CO₂ formation rate by soot-oxidation over Ni/CeO₂ catalyst at 673 K in a fluidized bed reactor.

気相酸素は寄与せず、固相の氧化物イオンのみが反応に重要な役割を果たしていること、また微弱な放電場を印加することでその放出が促進されることがわかった。

さらに、Pd, K, Fe₂O₃ の三者の役割を明らかにすることを目的として TG 測定により酸化還元挙動の観測を行い、さらに K 以外のアルカリ金属の担持効果、EXAFS 測定による Pd の微細構造について検討を行った。

2. 実験方法

一連の研究において、触媒の担体は α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, KFeO₂, CeO₂を用いた。 α -Fe₂O₃は関東化学製、参照用 CeO₂ は JRC-CEO-1 を使用した。 γ -Fe₂O₃ は沈殿法により調製した。KFeO₂ は固相法により調製した。以下特に断りがない限り、Fe₂O₃ は α -Fe₂O₃ のことを示す。Pd, 各アルカリ金属(Li, Na, K, Cs)を含浸法によってこれらの担体に担持した。担持の際に用いた溶媒は、Pd についてはアセトン、アルカリ金属については蒸留水を用いた。また、担持量は Pd が触媒の全質量の 1.1 wt%, 各アルカリ金属は alkali/Pd mol 比が 0.5 - 5 となるように担持した。焼成の条件は 5 K min⁻¹ 昇温, 773 K, 1 h 保持で行った。

活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いて行った。反応器は外径 8 mm, 内径 6 mm の石英管を用いた。触媒重量は 80 mg, 反応ガスの組成は体積比で H₂O/CO/H₂/N₂/Ar = 30/6/42/13/9 とし, W/F = 2.99 g-cat h mol⁻¹とした。反応温度は 573 K, 185 min 後の活性を定常活性とした。反応直後の出口ガスを GC-FID を用いて分析した。 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃を担体とした触媒の反応前と反応後の結晶構造を XRD にて測定した。装置は X 線回折装置(Rigaku 社製 RINT-2100)を用いた。調製した触媒の酸化還元挙動を測定するために TG 測定を行った。装置には熱重量測定装置(SHIMADZU 製 TGA-50)を用いた。測定方法は昇温条件と恒温条件の 2 種類を行った。昇温条件は常温から 600 K まで 10 K min⁻¹にて昇温した。

恒温条件は 573 K にて定常状態になるまで測定した。反応ガスは H₂, CO, H₂O を様々な流量条件にて用いた。全流量は 50 mL min⁻¹, もしくは 100 mL min⁻¹である。また, -0.02% K⁻¹での温度を還元温度とした。EXAFS 測定は, SPring-8 の BL14B2(課題番号:2010B1892)にて行った。Pd-K edge (24.3 keV)を透過法にて測定した。X 線の単色化は Si(311)を用いた。サンプルは, 7 mm の円形ディスク状に成形したものをを用いた。反応後のサンプルとして用いたものは, ディスク成形後, パイレックスガラス製の反応管中で 573K まで昇温し, WGS 模擬ガス (H₂O/CO/H₂/N₂/Ar = 30/6/42/13/9)を 15 min 導入し反応を行い, そのまま Ar でパージし, 室温まで冷却した。その後外気に触れないようにポリアミドフィルムで真空パックした。すべてのサンプルは, 室温で測定し, 測定の際にはオートサンプラーを使用した。EXAFS のデータは REX2000 (Rigaku 製)で解析した。カーブフィッティングでは, 標準試料として Pd foil を用いた。

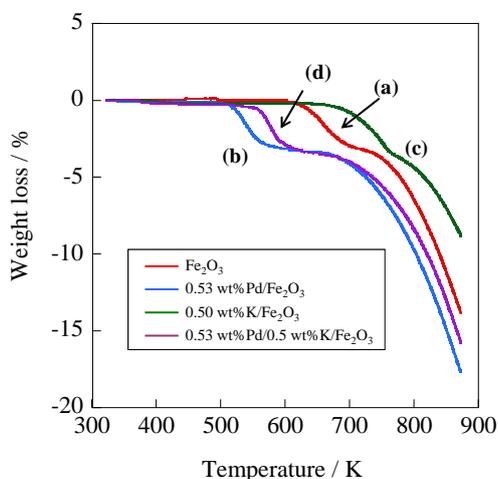


図 2

H₂-TPR profiles of (a) Fe₂O₃, (b) 0.53 wt%Pd/Fe₂O₃, (c) 0.50 wt%K/Fe₂O₃ and (d) 0.53 wt%Pd/0.50wt%K/Fe₂O₃. Reduction :50 mL (H₂/N₂=10/90) Temperature:873 K, 10 K min⁻¹

3. 安価な Fe を用いた水性ガスシフト触媒の開発

鉄酸化物触媒は一般的に redox 機構により反応が進行すると考えられている。つまり、触媒の酸化還元特性は WGS 活性に大きな影響を及ぼすと思われる。そこで、Pd と K 担持により、酸化還元特性がどのように変化するかを検討するために、 Fe_2O_3 、 $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ について H_2 -TPR を行った(図2)。

どの触媒においても質量減少率が 3.3% 付近で安定しているが、このときの鉄酸化物は Fe_3O_4 の状態であると考えられる。各サンプルを比較すると $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元温度は 503 K であり、 Fe_2O_3 の 616 K に比べて低くなっていることがわかる。一方 $\text{K}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_2O_3 に比べて逆に Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元温度は 687 K と大きくなっていることがわかる。まず Pd 担持による還元温度の低下については、格子酸素の放出効果が促進されていることが考えられる。一方、K 担持による還元温度の上昇については、逆に格子酸素の放出を妨げていると思われる。これは K が Fe_2O_3 の構造安定性を高めているのではないかと考察した。

Fe_2O_3 は K 担持により還元温度が高くなった。ここで K と Fe との間での複合酸化物の形成による構造の安定化が起きていると考察し、固相法により KFeO_2 を調製し、Pd を担持した Pd/KFeO_2 について活性試験を行った(図3)。 Pd/KFeO_2 は初期活性が 7.3% であり、ほとんど示さなかった。この結果より、K と Fe との複合酸化物を形成している可能性は低く、K は別の役割を担っていると考えられる。

鉄酸化物は、 α - Fe_2O_3 、 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の順で還元される。さらに、 γ - Fe_2O_3 は α - Fe_2O_3 や Fe_3O_4 に比べて不安定相であるため、反応ガスによる還元により α - Fe_2O_3 から Fe_3O_4 まで還元されると考えられる。しかしその一方、鉄酸化物はアルカリ金属の添加によって γ - Fe_2O_3 の相の安定性を高めることが知られている。そこで K が反応中において、鉄酸化物を γ - Fe_2O_3 の状態で安定化させ、その γ - Fe_2O_3 が存在することによって高い WGS 活性を示しているのではないかと考察し、 γ - Fe_2O_3 を担体とした触媒について活性試験を行った(図4)。ここで γ - Fe_2O_3 は沈殿法によって調製したものを用いた。検討した触媒は γ - Fe_2O_3 、 Pd/γ - Fe_2O_3 、 $\text{Pd}/\text{K}/\gamma$ - Fe_2O_3 である。Pd 担持量はどの触媒も 1.1 wt% である。 Pd/γ - Fe_2O_3 、 $\text{Pd}/\text{K}/\gamma$ - Fe_2O_3 ともに初期活性がそれぞれ 0.93%、4.1% であり、ほとんど示さなかった。この結果から、K は γ - Fe_2O_3 の安定化に寄与しているのではなく、別の要因によって高活性に寄与していることが示された。そして、 γ - Fe_2O_3 は鉄酸化物にも関わらず、活性を示さなかったという結果から、 α - Fe_2O_3 が高い WGS 活性を得るために必要なファクター

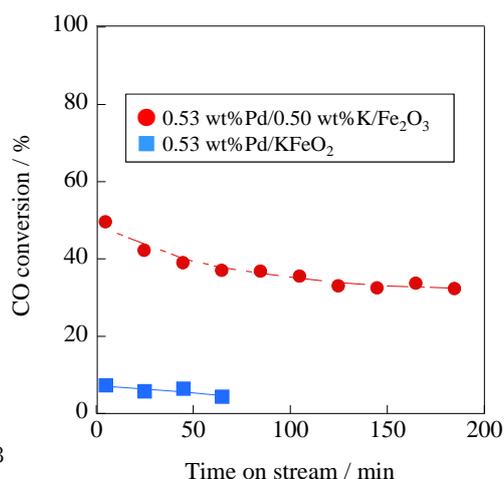


図 3

The activities of 0.53 wt%Pd/0.50 wt%K/Fe₂O₃ and 0.53 wt%Pd/KFeO₂.

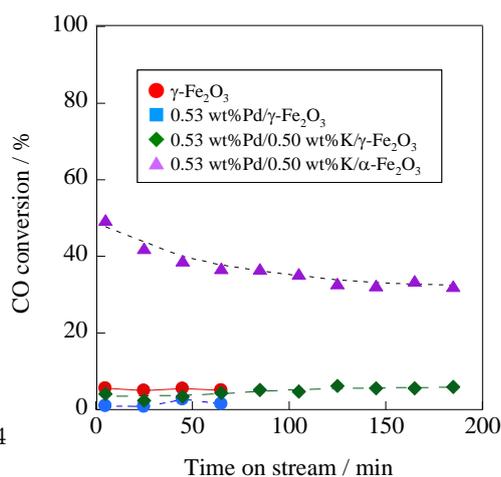


図 4

The activities of Pd catalyst supported on γ -Fe₂O₃.

である可能性が示唆された。

α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 を担体とした Pd, K 担持触媒の活性試験の比較から, α - Fe_2O_3 を担体とした触媒のみが高活性を示すことがわかった。この要因を明らかにするために, XRD 測定による各触媒の活性試験後のバルク構造の比較を行った(図5)。 α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 を担体とした触媒はともに反応ガスにより, Fe_3O_4 の構造まで還元されていることがわかる。一般的に鉄酸化物触媒の反応後のバルク構造は Fe_3O_4 の構造を示すことから, 活性相として Fe_3O_4 の可能性が高い。しかし, 今回示された結果においては, 活性がほとんど発現されなかった γ - Fe_2O_3 を担体とした触媒についても Fe_3O_4 まで還元されていることがわかる。つまり, バルク構造が

Fe_3O_4 であるにも関わらずほとんど活性が発現していないため, Fe_3O_4 が活性相である可能性が低いのではないかとと思われる。よって, 高活性を示す要因としては α - Fe_2O_3 の構造が重要ではないかと考察した。しかし, 先ほど述べたように α - Fe_2O_3 を担体とした触媒についても XRD 測定によって示されたのは Fe_3O_4 のみであり, α - Fe_2O_3 の構造は確認できなかった。これは α - Fe_2O_3 の構造を保っているのは K が接触している触媒表面のみであると思われる, XRD では測定できなかったのではないかと推察される。

α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 を担体とした触媒では γ - Fe_2O_3 の方は活性が発現しないことがわかった。そこで酸化還元挙動の側面からその原因を調べるために, H_2O 雰囲気下における TG 測定を行った結果, 反応ガスに H_2O を入れていないときの還元温度は 616 K であったのに対して, H_2O を入れたときは 617 K と還元挙動はほとんど変わらなかった。一方, α - Fe_2O_3 の還元温度はそれぞれ 616 K, 628 K と, 反応ガス中に H_2O を入れた方が Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元温度が少し高くなった。これは α - Fe_2O_3 において H_2O から格子酸素の再生が進行しているためだと考えられる。別途行った分圧を変えた試験結果から, 何も担持していない α - Fe_2O_3 も含めて, どのサンプルにおいても H_2O 分圧が大きくなるほど Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元温度が高くなった。この結果より, K や Pd の担持の有無に関係なく, α - Fe_2O_3 の相が格子酸素の再生に寄与している可能性が示唆された。

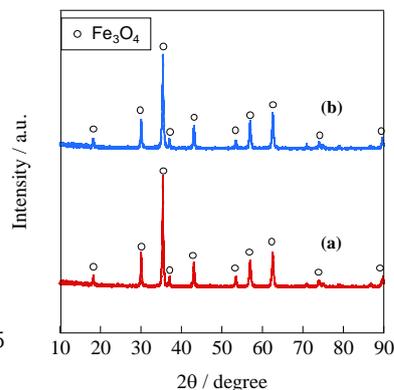


図5 XRD patterns of used catalysts:
(a) 0.53 wt%Pd/0.50 wt%K/ α - Fe_2O_3 and (b) 0.53 wt%Pd/0.50 wt%K/ γ - Fe_2O_3 .

これまでの研究によって K が WGS 活性に大きな影響を与えることがわかった。しかし、触媒において K が具体的にどのような役割をしているのかは明確でない。K イオンの価数が WGS 活性に影響を与えているのであれば、K 以外のアルカリ金属においても同様に WGS 活性に影響を与えるはずである。そこで、K 以外のアルカリ金属(Li, Na, Cs)を担持した触媒についても活性試験を行い、K 担持触媒と同様に高活性を示すかどうかを検討した(図6)。各アルカリ金属は alkali/Pd molar ratio が 2 になるようにアルカリ金属を担持した。Pd 担持量は全て 1.1 wt%である。結果は Li 担持触媒に関しては初期活性が 12%とほとんど活性を示さなかったが、Na, Cs はそれぞれ 51%, 72%と比較的高い活性を示した。また、それぞれのアルカリ担持触媒は K, Cs, Na, Li の順で高活性を示した。今回検討したアルカリ金属の中でも K が最も高い活性(初期活性 83%)を示したが、それ以外はほぼ原子番号の序列通りの活性を示した。K 以外のアルカリ金属担持触媒についても様々な alkali/Pd molar ratio(1, 2, 3.5, 5)で調製し、各触媒について活性試験を行い、それぞれのアルカリ金属担持触媒の活性が最大となる alkali/Pd molar ratio の探索を行った(図7)。Li 担持触媒はどの alkali/Pd molar ratio においてもほとんど活性を示さなかった。Na 担持触媒の初期活性はそれぞれ 45%(ratio:1), 51%(ratio:2), 54%(ratio:3.5), 54%(ratio:5)でありどの alkali/Pd molar ratio においてもほぼ一定の活性を示した。Cs 担持触媒は K 担持触媒に及ばないものの、K と同様 alkali/Pd molar ratio=2 において最も高い活性を示した。

各アルカリ金属担持触媒について活性試験を行ってきたが、アルカリ金属の種類により活性が異なり、また各アルカリ金属により alkali/Pd molar ratio と活性との関係も異なることがわかった。その要因について酸化還元挙動の観点から検討するために TG を用いて各触媒の酸化還元挙動の比較を行った。Pd 担持量 1.1 wt%, alkali/Pd molar ratio=2 として、活性を示した Na, K, Cs 担持触媒の H₂-TPR を検討した結果、還元開始温度はそれぞれ 539 K, 546 K, 543 K とほぼ同じであった。一方、Li 担持触媒は前者 3 つの触媒よりも還元温度が 518 K と低いことがわかった。Pd のみを担持した Pd/Fe₂O₃ の還元温度は 502 K と Pd/Li/Fe₂O₃ よりもさらに低かった。そこで Li 担持触媒についてより詳細な検討を行うために、K 担持触媒と Li 担持触媒について H₂O, CO 雰囲気下における TG 測定を行い、両者の Fe₂O₃ から Fe₃O₄ への還元速度の比較を行った。ここで、CO 流量は全て 5%, H₂O 流量は 2 種類(5%, 10%)の条件で行った。さらに昇温条件ではなく、一定温度(573 K)での条件で測定を行った。K 担持触媒は H₂O 分圧を大きくすることによって還元が明らかに抑制された。一方、Li 担持触媒は K 担持触媒のように H₂O 分圧を変化させても還元挙動に大きな変化は現れなかった。また、K 担持触媒と Li 担持触媒を比較すると、K 担持触媒の方が Li 担持触媒よりも還元が抑制された。

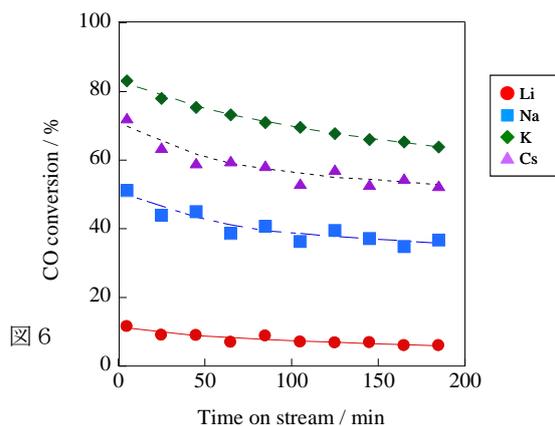


図6 Effect of alkali loading on activities of Pd/alkali/Fe₂O₃. Pd supported weight:1.1 wt%, alkali/Pd molar ratio:2.0

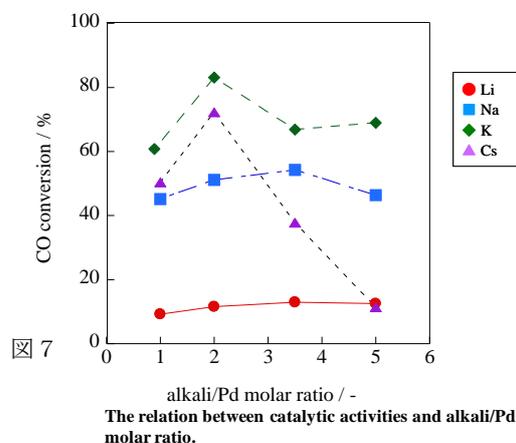


図7 The relation between catalytic activities and alkali/Pd molar ratio.

アルカリ金属の担持によって Pd の微細構造にどのような影響が現れているかを検討するために、EXAFS 測定を行った。まず、異なる alkali/Pd molar ratio で Pd の微細構造に違いがあるかを検討するために、各 alkali/Pd molar ratio(0.5, 1.5, 2, 3.5)で調製した Pd/K/Fe₂O₃ について測定を行い、比較検討を行った(図8)。原子間距離は全て 0.275 nm と大きな変化は見られなかった。しかし配位数はそれぞれ 8.89(ratio:0.5), 8.96(ratio:1.5), 8.26(ratio:2.0), 8.98(ratio:3.5)と K/Pd molar ratio が 2 において最も小さくなった。alkali/Pd molar ratio が 2 における各アルカリ金属担持触媒(Pd/Li, Na, K or Cs/Fe₂O₃)について比較を行った(図9)。原子間距離は各アルカリ金属担持触媒を比較して 0.275 nm(Li, Na, K)もしくは 0.274 nm(Cs)とほとんど差は見られなかったが、Pd の配位数が Cs(7.41), K(8.26), Na(8.73), Li(10.7)の順、つまり原子番号順に小さくなった。また、活性との相関性は Cs 以外一致している。Cs に関しては、R factor の値が他のサンプルよりも大きいことから、Pd metal 以外の構造が形成されている可能性があるため、今後もより詳細な検討を行う必要がある。

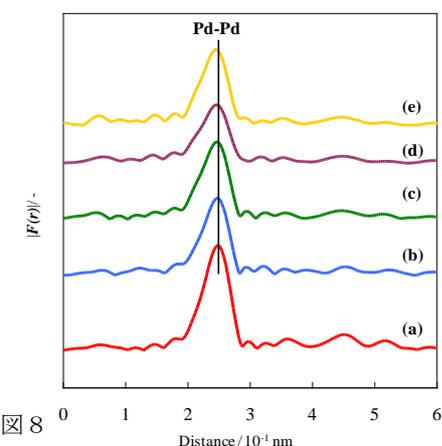


図 8 Results of Fourier transform of k^3 -weighted Pd-K edge EXAFS oscillations of Pd foil and used 1.1 wt%Pd/K/Fe₂O₃. (a) Pd foil, (b) ratio:0.5, (c) ratio:1.5, (d) ratio:2 and (e) ratio:3.5. Reaction time:15 min. FT range : 30-150 nm⁻¹.

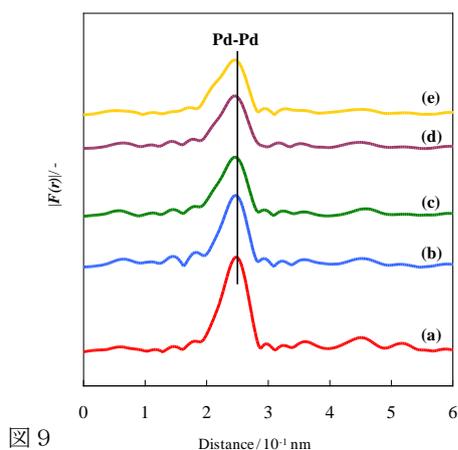


図 9 Results of Fourier transform of k^3 -weighted Pd-K edge EXAFS oscillations of Pd foil and used 1.1 wt%Pd/alkali/Fe₂O₃. (a) Pd foil, (b) Li, (c) Na, (d) K and (e) Cs. Alkali/Pd molar ratio:2.0. Reaction time:15 min. FT range : 30-150 nm⁻¹.

Cs 以外のアルカリ金属に関しては、配位数が小さくなるほど活性が高くなっている。配位数が小さくなっているのは、Pd 原子がより表面に露出し、ステップやキンクなどの割合が大きくなり、Pd の粒子径が小さくなっていることが考えられる。

以上の結果より、K はその他のアルカリ金属に比べて Pd の粒子径を大きくする効果が大きく、さらに alkali/Pd molar ratio が約 2 において最もその効果が大きくなる可能性が高いことが示唆された。H₂O, H₂ 雰囲気における TG 測定の結果から格子酸素の再生に寄与しているのは α -Fe₂O₃ であると考えられる。しかし Pd/K/Fe₂O₃ が高い活性を示す一方で、何も担持していない α -Fe₂O₃ は 573 K において活性を示さない。そこで、Pd と K のそれぞれの役割は以下のように考えられる。Pd は H₂-TPR の結果より、還元温度の低下が見られることから、格子酸素の放出に寄与していると考えられる。格子酸素の放出に寄与すると思われる Pd と逆に再生に寄与すると考えられる α -Fe₂O₃ を組み合わせた Pd/Fe₂O₃ が 573 K において高活性を示すと考えられるが、実際にはほとんど活性を示さなかった。これはおそらく Pd/Fe₂O₃ では即座に α -Fe₂O₃ から Fe₃O₄ の還元が起こり、格子酸素の再生が十分に行われなためと考えられる。K は H₂-TPR の結果より、還元温度の上昇が見られることから、 α -Fe₂O₃ の構造安定性に寄与すると考えられる。Pd/K/Fe₂O₃ において Pd は格子酸素の放出に、 α -Fe₂O₃ は格子酸素の再生に寄与し、K は接触した Fe₂O₃ を α -Fe₂O₃ の構造に維持することによって、Fe₃O₄ に還元されるのを抑制しているのと考えられる。K/Pd molar ratio が約 2 で高活性を示す理由として、格子酸素の放出と再生のバランスを取れる値が約 2 であることが可能性の一つとして考えられる。

4. まとめ

・TG 測定により、Pd は還元温度が低下し、K は還元温度が大きくなることがわかった。

- KのFe₂O₃に対する影響について検討した結果、Kはα-Fe₂O₃の構造を保持している可能性が示唆された。
- α-Fe₂O₃はH₂Oによる格子酸素の再生に寄与している可能性が示唆された。
- K以外のアルカリ金属(Li, Na, Cs)を担持した触媒について検討した結果、Li以外のアルカリ金属についても比較的高い活性を示すことがわかった。
- EXAFSによりPdの微細構造について検討した結果、K/Pd molar ratioが2において最も配位数が小さくなることがわかった。また、各アルカリ金属担持触媒についても同様にEXAFS測定を行った結果、Cs, K, Na, Liの順で配位数が小さくなった。

- 1) Y. Sekine, H. Takamatsu, S. Aramaki, K. Ichishima, M. Takada, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, **352** (2009) 214-222.
- 2) R. Watanabe, Y. Sekine, H. Takamatsu, Y. Sakamoto, S. Aramaki, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Top. in Catal.*, **53** (2010) 621-628.
- 3) Y. Sekine, T. Chihara, R. Watanabe, Y. Sakamoto, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, **140** (2010) 184-188.

(2)研究成果の今後期待される効果

SPring-8でのEXAFS/XANES測定結果より、K/Pd molar ratioが2において配位数が最も小さくなったことから、KはPd粒子径を小さくする役割を担っていることも可能性の一つとして挙げられる。そのため、今後はCOパルスやSTEMを用いて、Pd粒子径、分散度について詳細な検討を行っていく必要がある。さらに各アルカリ金属担持触媒の活性試験結果より全てのアルカリ金属においてalkali/Pd molar ratioが2において高活性を示すとは限らないことがわかり、現段階ではイオン半径が関係していると思われる。Liは最もイオン半径が小さいことから、仮にアルカリ金属がα-Fe₂O₃の構造安定性に寄与していると考えれば、Liの最適な担持量はKの最適な担持量よりも多くなると考えられる。そのため、Liはさらに担持量を増やした触媒について検討を行っていく必要がある。このような手法により、さらにPd使用量を減らした高活性触媒を創出することにより、従来の触媒に取って代わりうる高性能触媒となる可能性がある。水性ガスシフトは、本研究で対象にしているプロセスのみならず、燃料電池用の水素製造など需要の大きな触媒であるといえる。活性や安定性に優れた安価な触媒の開発は極めて重要であるといえ、大きな波及効果が期待できる。

4.3 バイオシingas変換触媒の開発(富山大学 椿グループ)

(1)研究実施内容及び成果

1. バイオシingasの転換1:カプセル触媒によるイソパラフィン合成

異なる機能を持つ触媒を一体化して複合反応場を作ることにより、触媒機能の協同効果および反応の分離効果が同時に可能になり、斬新な触媒反応空間を創出できる。本研究ではコア-シェル型構造を持つカプセル型の触媒反応場を設計する。コアである触媒とシェルに用いる触媒膜に、各々別の反応をさせると共に in situ 分離機能を与え、新しい触媒反応インテグレーションシステムの創成、およびシンプルかつマイクロ化した反応分離プロセスを追求する。従来の触媒膜の生成技術で困難である大面積なゼオライト膜の製造を避け、膜調製が容易な小さな触媒粒子表面上にゼオライト膜を生成させ、ゼオライト膜を持つカプセル型の触媒反応場を設計する。コアの触媒とシェルのゼオライト触媒膜に別の反応及び in situ 分離機能を与え、新しい触媒反応インテグレーションシステムの創成、およびシンプルかつマイクロ化した反応分離プロセスを追求する。触媒と原料分子あるいは生成物分子の間の相互作用を検討し、各種ゼオライト膜及びメソポーラス膜を触媒ペレット表面へ構築し、より多彩なカプセル触媒の実現とともに、連続反応をはじめ、複数の化学反応を一括完成できる普遍的システムを追及する。

フィッシャー・トロプシュ(FT)合成反応は、バイオマス等を原料とする合成ガスから、液体燃料を合成する反応である。この液体燃料はオクタン価が低いので、ガソリンとして使うには、ゼオライト等の固体酸触媒を用い改質する必要がある。このためゼオライトを担体として、含浸法でのコバルト FT 合成触媒の開発も行われたが、ゼオライトとコバルトで水素還元が困難な複合化合物を生成するため、高活性な触媒の調製は困難であった。しかし、スパッタリング法にて活性金属をそのままゼオライトに直接担持すると、水素還元が不要となり、高活性なガソリン製造用 FT 合成触媒が調製可能と考えられる。通常、触媒活性は、担体中の活性金属の粒子径が小さく高分散するほど、高活性が期待できる。しかし、活性金属を担体に高分散させると、上述の通り含浸法では、水素還元が困難な複合化合物を生成するため、触媒活性が低いという問題がある。バレルスパッタリング法では、粉体に直接活性金属粒子をスパッタリングできるため、金属酸化物の水素還元の問題のない触媒を調製できる。FT 合成触媒をコアに、ゼオライトをシェルを持つカプセル触媒の FT 合成反応では、コアで直鎖炭化水素が生成しシェルで改質反応が起こるため、一段階でガソリンを製造できるが、生成物にはオレフィンも含まれる。オレフィンが反応中に重合し、コーキングの原因となるため、その抑制が望まれる。カプセル触媒に Pd を直接スパッタリングすると、反応中で生成するオレフィン Pd で水素化され、生成が抑制されると考えられる。

本研究ではスパッタリング法により一段階でガソリンが製造できる FT 合成用触媒及び、FT 合成触媒をコアにゼオライトをシェルを持つカプセル触媒に Pd を被膜した FT 合成触媒を開発する。

実験

イソパラフィン合成触媒は、SiO₂ にコバルトを 5-15wt%含浸させて調製した。カプセル触媒は水熱合成法により、FT 触媒上に HZSM-5 の被膜を生成させ、調製した。スパッタリングによる触媒調製はバレルスパッタリング装置を用い、673K で焼成し乾燥させたゼオライト(H-ZSM-5, SiO₂/Al₂O₃=83.7)もしくはカプセル触媒に Co や Pd をスパッタリングして、触媒を調製した。Co および Pd の担持量はスパッタリング時間で調整し、エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置により定量した。スパッタリングした Co 触媒は 60 MPa, 30 min で圧縮成型した後、20-40 mesh に整粒し反応に用い、カプセル触媒はそのまま用いた。イソパラフィン合成反応は、固定床流通式気相反応装置を用いた。触媒 0.5 g を反応器に入れ、水素を流通後、H₂/CO=2 の合成ガスを流し反応を開始した。反応条件は、533 K, 1.0 MPa, W/F=10 g・h/mol で行った。

結果と考察

スパッタリング触媒を用いた高圧合成反応結果を、表 1 に示す。比較のため、同量の Co を含む含浸法での結果も示す。スパッタリング法では、コバルト担持量が 5.5, 7.1%の触媒で、最大 CO 転化率は 83.3, 81.6%であったが、含浸法の触媒では、CO 転化率は 69.9, 70.6%と 10%程度低く、スパッタリング法触媒の方が高い活性を持つことが分かった。分枝炭化水素(ガソリン)の生成割合を調べるため、分枝炭化水素と直鎖炭化水素の生成比、C_{iso}/C_n を調べたところ、コバルト担持量が 7.1%の触媒でスパッタリング法では 1.87, 含浸法で 0.78 とスパッタリング法の方がはるかに高いこと

から、スパッタリング触媒はガソリン製造にすぐれた触媒であることが分かった。

カプセル触媒に Pd をスパッタリングした触媒の FT 合成反応結果を表 2 に示す。比較のため、元の FT 合成触媒とカプセル触媒の結果も示す。CO 転化率は FT 合成触媒をカプセル化した後、更に Pd スパッタリングをした後でも、非常に高く 90% 以上であった。C2 以上のオレフィンと直鎖炭化水素比、 C_{ole}/C_n を調べたところ、スパッタリング後は 0.59 から 0.30 へと大きく低下したことから、オレフィンの生成が抑制されたことが分かる。これは生成したオレフィンが、Pd 上で水素化されたためと考えられる。また、 C_{iso}/C_n は Pd のスパッタリング後は、0.60 から 0.64 へと増加した。これは Pd からゼオライトの酸点へ水素がスピルオーバーし、ゼオライトの酸点が強化され、水素化分解反応、異性化反応が促進され、イソパラフィンの生成が促進されたためと考えられた。イソオレフィンの水素化もイソパラフィンの増加原因の一つであると考えられる。これらの結果から、スパッタリング触媒は、ガソリンを製造する高い活性を持つことが明らかになった。

表 1 スパッタリング触媒を用いた FT 合成反応結果

調製法	Co 担持量 /wt. %	CO 転化 率 / %	選択率 (%)		C_{iso}/C_n^*
			CH ₄	CO ₂	
スパッタリング法	2.2	43.2	18.5	0	1.8
	2.9	46.2	19.3	0	1.8
	5.5	83.3	13.4	1	1.5
	7.1	81.6	16.7	2.7	1.9
含浸法	2.2	25.6	23.3	0	1.2
	2.9	43.5	15.5	0	1.6
	5.5	69.9	17.3	0.9	1.2
	7.1	70.6	16.7	1.1	0.8

*: C4 以上の分枝炭化水素と直鎖炭化水素比
533 K; 10 atm; W/F=10 g · h/mol; H₂/CO=2

表 2 Pd スパッタリング触媒の FT 合成反応特性

触媒	CO 転化 率 / %	選択率 (%)		C_{ole}/C_n^*	C_{iso}/C_n^{**}
		olefin	isoparaffin		
FT 合成触媒 Co/SiO ₂	94.9	12.4	0.6	0.16	0
カプセル触媒 HZSM-5-Co/SiO ₂	91.4	27.1	16.5	0.59	0.60
スパッタリング触媒 Pd-HZSM-5-Co/SiO ₂	92.6	16.2	19.9	0.30	0.64

*: C2 以上のオレフィンと直鎖炭化水素比; **: C4 以上の分枝炭化水素と直鎖炭化水素比

533 K; 10 atm; W/F=10 g · h/mol; H₂/CO=2

バイオシingasの転換について、カプセル型触媒のコア触媒と膜触媒はそれぞれの最適反応温度がある。コアである Co, Ru 触媒の FT 最適温度は 513 K 前後であるのに対して、イソパラフィン生成用ゼオライト触媒膜の最適温度は 573 K 前後である。妥協策として、533 K あたりで反応温度を設定して反応したが、FT 触媒にとって温度が高すぎ、メタンの過剰生成 (>20%) が避けられなかった。このミスマッチを解消するために、鉄系コア触媒を検討した。最適温度が 573 K 前後である Fe 触媒をコ

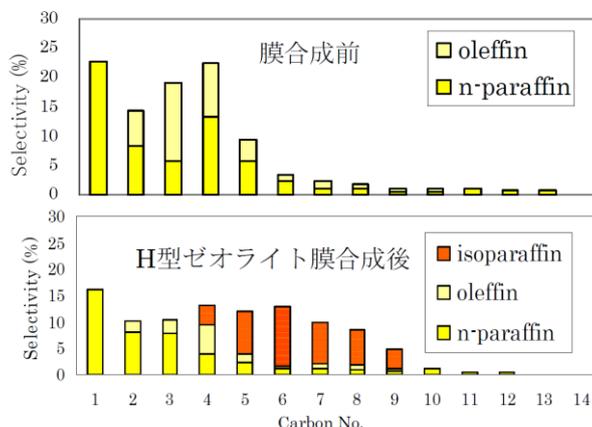
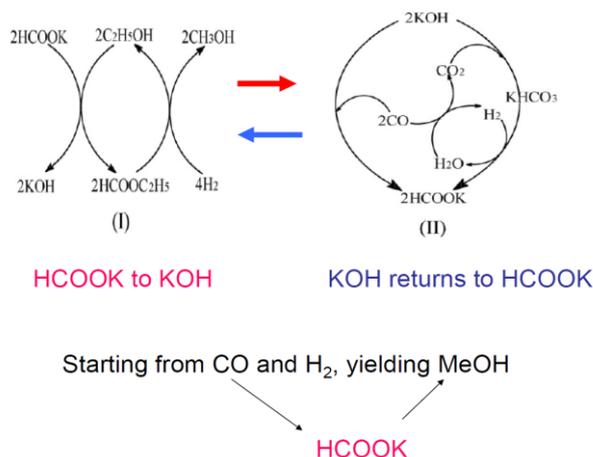


図 1 鉄系カプセル型触媒 FT 反応による生成物分布 (転化率 99%)
573 K, 10 bar, W/F=10 g.h/mol, H₂/CO=1, W(core base)=0.5 g

アとすると、メタンの生成が大幅に減少し(5%–15%)、中級炭化水素の収率が増えた、更にゼオライト触媒の力が発揮でき、イソパラフィンの収率も急増した(図1)。

バイオシingasの転換2:低温メタノール合成

炭酸ガスを含む合成ガスを一括して新規低温メタノールへの転換について(図2)、固体触媒(Cu/MgO)と均一相触媒であるギ酸カリウムを併用して、低温メタノール合成を行い、シナジー効果について調べた。固体触媒(Cu/MgO)、ギ酸カリウムそれぞれ単独使用では、CO転化率と二酸化炭素転化率を合わせた総炭素転化率は、16%程度で低かった。固体触媒(Cu/MgO)とギ酸カリウムを併用したところ、シナジー効果が発現し、総炭素転化率は最高で、90%まで増加した。商業メタノールプラントの最大平衡転化率(14%)より遥かに高い。



新規低温メタノール合成 固体触媒とギ酸塩(均一触媒)のシナジー効果

固体触媒(銅系触媒), 2g / HCOOK, 2g

Standard reaction conditions

Reactant gas: CO / H₂ / CO₂ / Ar = 31.3 / 63.7 / 2.0 / 3.0
 Catalyst: Cu/MgO, 2g / HCOOK, 2g
 Solvent: ethanol 40 ml
 Temp.: 423 K
 Pressure: 3.0 MPa
 W/F: 75 g.h/mol
 Semi-batch flow reactor

図2 新規低温メタノール合成触媒の開発

(連続運転 24 時間失活なし、メタノール収率 90%)

バイオシingas転換3:新規カプセル触媒を用いるジメチルエーテル(DME, CH₃OCH₃)の一段合成

DME は(1,2)式の様合成ガスから、メタノールを経て合成される。



物性は LPG によく似ていることから、LPG 代替燃料として期待されており、現在 DME は合成ガスから得られるメタノールの酸触媒による脱水反応で作られている。このため、コアにメタノール合成触媒を、シェルに固体酸触媒(ゼオライト)を持つカプセル触媒で、合成ガスを反応させると、合成ガスはコアの触媒でメタノールを生成し、シェルのゼオライトで脱水反応を受けることにより、DME を生成すると考えられる。カプセル触媒による合成ガスから、DME 合成の反応スキームを図3に示す。CO₂ を含む合成ガスはゼオライト膜を通過し、コアの Cr/ZnO 触媒で、メタノール合成を行う(1式)。CO₂ はメタノール合成を促進するため、合成ガスに添加した。生成したメタノールはゼオライト膜を通過する際、脱水反応を受け(2式)DME を生成する。合成ガスからのメタノール合成は平衡転化率制限の厳しい反応であるため、生成したメタノールをその場で DME に転換させれば、平衡シフト効果によって合成ガスの最大転化率の向上などの協奏効果が期待できる。

直接 DME 合成触媒に用いるコアのメタノール合成触媒には、Cr/ZnO を共沈法にて調製した。このコア触媒にはゼオライト膜(HZSM-5)の調製が非常に困難であったため、まず生成が容易であったシリケート-1膜をコア触媒表面に水熱合成で調製後、水熱合成にて HZSM-5 膜を作り、カプ

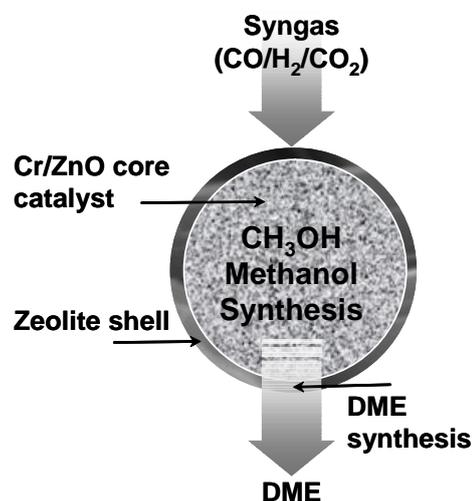


図3 カプセル触媒での DME 合成

セル触媒を調製した。触媒表面の SEM 写真を図4に示す。Cr/ZnO をコアにシリケート1皮膜を調製した触媒(Cr/ZnO-S)は、表面が 5 μ m の長方形の結晶に被われていることが分かった。



図4 触媒表面の SEM 写真

Cr/ZnO-S: Cr/ZnO 表面にシリケート1皮膜; Cr/ZnO-S-Z: Cr/ZnO-S に HZSM-5 皮膜

この Cr/ZnO-S にさらに HZSM-5 膜を調製したところ、Cr/ZnO-S を完全に被う直径 2 μ m の微細な球状結晶が生成していた。微細な結晶を同定するため Cr/ZnO-S-Z の XRD を測定したところ、MFI 型ゼオライトに特有のピークが現れたため、これらの結晶は MFI 型の構造を持つことが分かった。生成したゼオライト膜の膜厚と組成を調べるため、カプセル触媒の断面の SEM 写真と EDX 線分析結果を行った結果を図5に示す。触媒断面の外側で、急激に組成が変化していることから、今回調製したカプセル触媒のゼオライト皮膜は 9.4 μ m の膜厚であることが分かった。しかし、2段階で膜調製を行ったにもかかわらず、ゼオライト皮膜中には、Al がほぼ均一に存在しており、濃度変化もあまり認められず、一種類の組成であった。これは、2段階目の HZSM-5 を調製する際の水熱合成にて、1 段階目に生成したシリケート膜と HZSM-5 膜が融合し、均一な HZSM-5 膜となったためと考えられる。

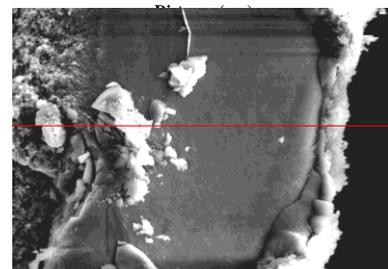
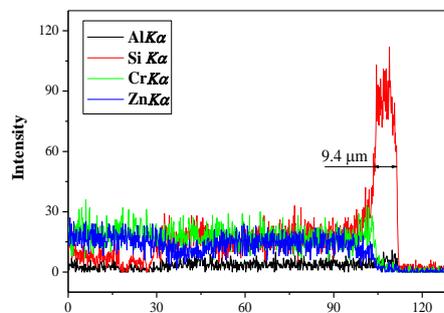


図5 カプセル触媒断面の SEM 写真と EDX 線分析

このカプセル触媒を用いて、DME 合成を 573, 598, 623 K で行った結果を表3に示す。比較のため、元の Cr/ZnO 触媒と Cr/ZnO と HZSM-5 を物理混合した触媒(Cr/ZnO-Z-M)の結果も示す。全ての反応で、総炭素転化率はあまり高くなく 22%以下であった。コア触媒の Cr/ZnO では 598 K 以下でメタノール選択率が高く 80%以上であったが、623 K では炭化水素の選択率が上昇し、メタノール選択率は低下した。カプセル触媒(Cr/ZnO-S-Z)では、総炭素転化率はコア触媒の Cr/ZnO とほぼ同様であったが、目的とする DME の選択率は高く 45%以上であった。

表 3 コア触媒、物理混合触媒、カプセル触媒の反応性能比較

Catalyst	Reaction temp. (K)	Conversion (%)			Selectivity (%)								
		CO	CO ₂	Total	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	MeOH	DME	C ₄ H ₁₀	Others
Cr/ZnO	573	5.43	3.38	5.15	2.42	1.60	0.00	0.00	8.54	87.44	0.00	0.00	0.00
	598	7.26	0.48	6.33	7.79	1.06	0.00	0.56	8.91	81.04	0.64	0.00	0.00
	623	7.68	-5.43	5.89	14.22	4.57	0.00	1.72	12.47	63.74	3.40	0.00	0.00
Cr/ZnO-Z-M ^b	573	9.30	-9.42	6.74	4.41	42.01	0.00	9.62	11.15	16.06	11.12	0.00	5.63
	598	25.25	-64.96	12.93	3.96	23.77	0.00	6.42	4.74	12.75	0.81	17.40	30.15
	623	45.16	-122.21	22.29	7.65	7.34	0.00	2.69	4.58	12.12	0.47	27.34	37.81
Cr/ZnO-S-Z ^c	573	2.27	6.97	2.91	7.78	8.07	0.00	2.39	0.72	35.62	45.42	0.00	0.00
	598	6.03	0.04	5.21	4.83	7.26	0.00	7.10	0.88	34.20	45.74	0.00	0.00
	623	9.53	-14.70	6.22	11.31	7.87	0.00	6.76	1.99	21.23	50.84	0.00	0.00

^a Reaction conditions: $W_{Cr/ZnO}/F_{Syngas} = 13.6 \text{ g h mol}^{-1}$, 5.0 MPa, 5 h; Syngas composition: Ar 3.02%, CO 32.6%, CO₂ 5.16%, H₂ 59.22%.

^b "Z" stands for the H-ZSM-5 zeolite (Si/Al = 50), and the "M" means the physical mixing of Cr/ZnO with H-ZSM-5 zeolite.

^c "S" means that the Silicalite-1 zeolite intermediate layer and "Z" the H-ZSM-5 shell.

623 K では、50%のDME選択率であり、高選択率でDMEを合成できることが分かった。比較のため用いた物理混合した触媒では、総炭素転化率は6.7~22%と、今回行った反応で最も高い総炭素転化率を与えたが、メタノール選択率は16%以下、DME選択率も11%以下と非常に低く、598 K以上の高温では1%以下とほとんどDMEは生成せず、エチレンやブタン等の多くの炭化水素を生成した。カプセル触媒でも炭化水素は生成したが、その選択率は非常に低かった。カプセル触媒は物理混合触媒とほぼ同じ触媒組成を持ち、触媒構造だけが異なる。このことから、高いDME選択率と低い炭化水素選択率はカプセル構造に起因するものと考えられ、すなわち、カプセル触媒に期待されたコアの触媒とシェル of ゼオライト触媒膜の別々の触媒反応が促進される協奏触媒反応によるものと考えられた。

直接DME合成用カプセル触媒では、コア触媒とシェル触媒に期待される反応が各々促進されることが明らかとなった。すなわち、カプセル型構造に起因する触媒機能の協奏効果および反応の分離効果のため、カプセル触媒は従来触媒にない優れた触媒活性を示すことが明らかとなった。

(2)研究成果の今後期待される効果

石油産業及び石炭産業と比べ、原料の関係で規模が小さく、スケール・ファクターをあまり期待できないバイオマスエネルギーにおいて、効率の高い触媒転換プロセスはかなり期待されている。本研究のバイオシingas転換プロセスにおいて、数段の有機合成を一段にするカプセル触媒、熱力学平衡制限の厳しいメタノール合成、DME合成の最大理論転化率の突破など、高効率の触媒転換プロセスを追求してきた。今後触媒の寿命を延ばすこと共に、分散型エネルギーであるバイオマスに対応できるコンパクトであり、オンサイトで操業できるBTL装置を作り、利益を上げるビジネスまで展開していきたい。

4.4 開発触媒の工業的触媒調製法とコスト評価(ズードケミー触媒 三島グループ)

(1)研究実施内容及び成果

ズードケミー触媒では各グループで開発した触媒の工業化処方についての机上検討及び実際の調製を実施しました。富重グループで開発したバイオマスタールの水蒸気改質反応に高性能を示すハイドロタルサイトを前駆体とするNi-Fe合金触媒は、その触媒調製法は比較的シンプルでスケールアップが容易な方法である。今後パイロット規模またはプラント規模での試験がある場合でも触媒調製での課題は多くないと考える。関根グループで開発した水性ガスシフト反应用Pt/Pd/LaCoO₃系触媒と新規鉄系高性能触媒の工業化処方は、LaCoO₃は工業規模で調製する場合にはいくつかの課題があることがわかったが、逆にLaCoO₃へのPdとPtの添加は課題が少ない。新規鉄系高性能触媒は机上検討の限りではスケールアップの際の課題は少ないと考えた。椿グループで開発したカプセル触媒は実験室規模で調製する場合、コバルト担持シリカ触媒の外側にゼオライト殻を形成するためオートクレーブを使用して長時間の熟成が必要である。工業規模で

同調製法を実施した場合、高コストが予測される。そこで、低コストで製造できる手法としてコバルト担持シリカ触媒へのゼオライト粉末の添着を実施した。この調製方法ならばプラント規模での調製も課題は多くないのではないかと考えた。また、触媒の強度的にも問題ないことを確認している。

このチームの各グループで開発した触媒の工業処方を検討したことにより、今後バイオマスの間接液化の分野及びその関連分野からまとまった量の触媒調製依頼が来た場合でも処方検討がより容易になったといえる。また、この分野での様々な高性能な触媒系の提案ができるようになったと考えている。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究で対象となっているバイオマスの間接液化プロセス用の触媒は、天然ガスからの GTL、石炭からの CTL、燃料電池用水素製造技術などにも応用が期待される。実用触媒という意味で、これらの開発触媒をすぐに展開することは困難であるが、寿命やスケールアップに関する検討を経て、より大きなプロジェクトとしてスタートする可能性もあるだろう。低コストの触媒調製がプロセス全体をより feasible なものにする上で重要であると考えている。

4. 5 開発触媒の工業的触媒調製法とコスト評価(新日鉄エンジニアリング 栗田グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本プロセスの実機化を想定し、バイオマス破砕機、熱分解キルン、残渣燃焼熱回収システム、ガス・タールとチャーの分離サイクロン、触媒反応器、触媒反応後のガスのクリーニング、バイオマスガスの水性ガスシフト反応、FT 合成反応を機器構成として定め、熱分解残渣、余剰熱を熱源として有効に利用するためのシステム構成の検討を実施した。文献データ、熱分解データをもとに、それぞれのプロセスにおける物質収支を計算する簡易モデルを作成した。また、この簡易モデルをもとにプロセスの最適化について検討を実施した。

図 1 にプロセスフローを示す。本プロセスでは原料となる木質系バイオマスを破砕し、外熱式キルンを用いて熱分解を行う。熱分解残渣は残渣燃焼炉で燃焼し、熱分解の熱源として利用した後、さらにプロセス蒸気として後段のプロセスの熱源等に有効に利用する。熱分解時に発生したタール、チャーはサイクロンでガス及びタール、チャーに分離される。ガス及びタールは触媒反応器に導入され、触媒を用いてガス化、低分子化される。ガスから分離されたチャーは触媒を用いたガス化反応器でガス化される。これらのガスはシフト反応器で H_2 、 CO の成分比率を調整後、ガス精製にて触媒の被毒物質を除去したのちに液化プロセスに導入される。本プロセスでは液体燃料化として、FT 合成、メタノール合成を検討した。

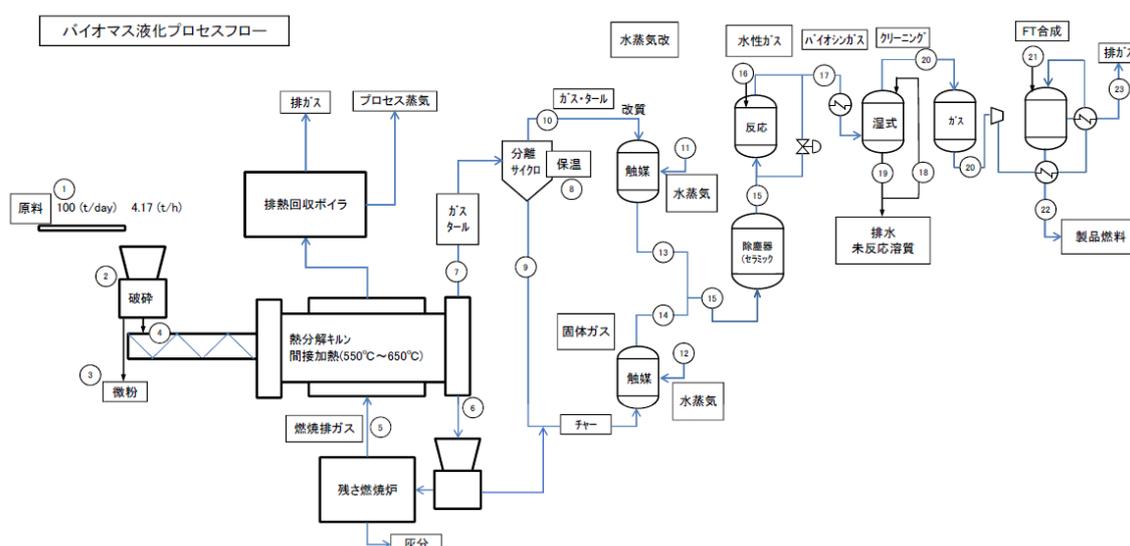


図 1 プロセスフロー

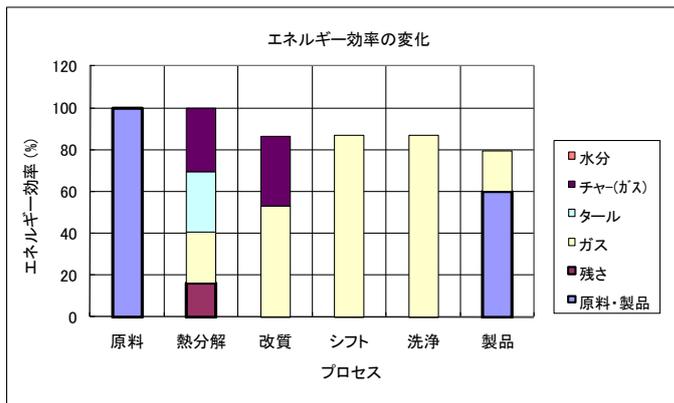


図2 エネルギー収支

本簡易モデルを用いたエネルギー収支計算の結果を図2に示す。本表は原料を100 ton/日とした場合に得られる各プロセスにおけるエネルギー収支を示しており、原料発熱量当たりのプロセス途中の成分及び製品の発熱量を示す。触媒を用いる各プロセスの効率は各反応における最大値を採用した。外熱式キルンにおける熱分解により、原料から熱量で25%程度のガス、15%程度の残渣、30%程度のチャー、30%程度のタールが得られた。その後、チャーとタールを触媒によりガス化し、シフト反応プロセスにて成

分調整後メタノール合成をすることで、最終的に60%程度と高いエネルギー効率を得ることができた。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では触媒を用いたバイオマスのエネルギー転換効率について評価出来た。本研究成果の適用により、バイオマスの燃料としての利便性が上がり、石油代替として利用が可能となる。本研究が実機化することによりバイオマスによる石油代替利用が増加し、化石燃料由来によるCO₂排出量の削減効果が期待される。バイオマスは薄く広く分布するため原料の収集にコストがかかるため、大規模なプラントでの適用は難しい。本研究で検討した、100 ton/D程度の中規模プラントの高効率化がバイオマスの有効利用の促進に有効となる。中小規模で適用可能な触媒を用いた高効率エネルギー転換プロセスの実機化がバイオマスの利活用に貢献できると期待できる。

また、本研究成果はバイオマスに限らず、低品位炭等の高度利用にも適用できるため、人類が利用できるエネルギー資源の拡大についても効果が期待できる。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 33件)

(1) Mitsuru Koike, Chiaki Ishikawa, Dalin Li, Lei Wang, Yoshinao Nakagawa, and Keiichi Tomishige, “Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas”, *Fuel*, in press (DOI: 10.1016/j.fuel.2011.04.009).

(2) J. Shamoto, G. Yang, N. Tsubaki, “Polyethylene Glycol Addition Effect on Preparing Active Cu-Zn-O Catalysts for Low-Temperature Methanol Synthesis”, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, in press.

(3) Lei Shi, Kai Tao, Ruiqin Yang, Fanzhi Meng, Chuang Xing, Noritatsu Tsubaki, “Study on the preparation of Cu/ZnO catalyst by sol-gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 401, pp.46–55, 2011 (DOI:10.1016/j.apcata.2011.04.043).

(4) Fanzhi Meng, Xingang Li, Noritatsu Tsubaki, “Effect of supercritical fluid of CO₂ drying during Cu/ZnO catalyst preparation on methanol synthesis from syngas at low temperature”, *Research on Chemical Intermediates*, vol. 37, pp.397-403, 2011 (DOI: 10.1007/s11164-011-0253-7).

(5) Y. Sekine, H. Koyama, M. Matsukata, E. Kikuchi, “Low temperature plasma-assisted gasification of carbon particle by lattice oxygen on/in oxide catalyst”, *Fuel*, in press (doi:10.1016/j.fuel.2011.03.046).

(6) G. Yang, X. San, N. Jiang, Y. Tanaka, X. Li, Q. Jin, K. Tao, F. Meng, and N. Tsubaki, “A New Method of Ethanol Synthesis from Dimethyl Ether and Syngas in a Sequential Dual Bed Reactor with the Modified Zeolite and Cu/ZnO Catalysts”, *Catalysis Today*, vol. 164, pp.425-428, 2011 (DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.027).

(7) J. Bao, G. Yang, C. Okada, Y. Yoneyama, and N. Tsubaki, “H-type Zeolite Coated Iron-Based Multiple-Functional Catalyst for Direct Synthesis of Middle Isoparaffins from Syngas”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, pp.195-200, 2011 (DOI: 10.1016/j.apcata.2010.12.041).

(8) Dalin Li, Lei Wang, Mitsuru Koike, Yoshinao Nakagawa, and Keiichi Tomishige, “Steam reforming of tar from pyrolysis of biomass over Ni/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, pp.528-538, 2011 (DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.12.035).

(9) Lei Wang, Dalin Li, Mitsuru Koike, Shuichi Koso, Yoshinao Nakagawa, Ya Xu, and Keiichi Tomishige, “Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 392, pp.248-255, 2011 (DOI: 10.1016/j.apcata.2010.11.013).

(10) Yasushi Sekine, Takahiro Chihara, Ryo Watanabe, Yuji Sakamoto, Masahiko Matsukata, and Eiichi Kikuchi, “Effect of loading of potassium and palladium over iron-based catalyst for low temperature water gas shift reaction”, *Catalysis Letters*, vol. 140, pp.184-188, 2010 (DOI:10.1007/s10562-010-0444-7).

(11) X. Zhang, Y. Liu, G. Liu, Y. Kurokawa, R. Fan, K. Tao, F. Meng, Q. Jin, T. Kawabata,

K. Matsuda, S. Ikeno, and N. Tsubaki, "One-Step Preparation of Bimodal Fe-Mn-K/SiO₂ Catalyst and its Catalytic Performance of Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis", *Catalysis Letters*, vol. 139, pp.7-16, 2010 (DOI: 10.1007/s10562-010-0381-5).

(12) K. Tao, Y. Zhang, S. Terao, N. Tsubaki, "Development of Platinum Based Bimodal Pore Catalyst for CO₂ Reforming of CH₄", *Catalysis Today*, vol. 53, pp.621-628, 2010. doi:10.1016/j.cattod.2010.02.061.

(13) Atsushi Kazama, Yasushi Sekine, Koji Oyama, Masahiko Matsukata, and Eiichi Kikuchi, "Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on α -Al₂O₃ for steam reforming of ethanol", *Applied Catalysis A: General*, vol. 383, pp.96-101, 2010 (DOI:10.1016/j.apcata.2010.05.031).

(14) G. Yang, N. Tsubaki, J. Shamoto, Y. Yoneyama, and Y. Zhang, "Confinement Effect and Synergistic Function of H-ZSM-5/Cu-ZnO-Al₂O₃ Capsule Catalyst for One-Step Controlled Synthesis", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp.8129-8136, 2010 (DOI: 10.1021/ja101882a).

(15) Y. Zhang, X. San, N. Tsubaki, Y. Tan, and J. Chen, "Novel Ethanol Synthesis Method via C1 Chemicals without Any Agriculture Feedstocks", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, pp.5485-5488, 2010 (DOI:10.1021/ie901882s).

(16) R. Watanabe, Y. Sekine, H. Takamatsu, Y. Sakamoto, S. Aramaki, M. Matsukata, E. Kikuchi, "Pt and/or Pd supported/incorporated catalyst on perovskite-type oxide for water gas shift reaction", *Topics in Catalysis*, vol. 53, pp.621-628, 2010. doi:10.1007/s11244-010-9496-6.

(17) X. Li, Y. Zhang, F. Meng, X. San, G. Yang, M. Meng, M. Takahashi, and N. Tsubaki, "Hydroformylation of 1-Hexene on Silicalite-1 Zeolite Membrane Coated Pd-Co/A.C. Catalyst", *Topics in Catalysis*, vol. 53, pp.608-614, 2010 (DOI 10.1007/s11244-010-9494-8).

(18) H. Tanaka, R. Kaino, Y. Nakagawa, K. Tomishige, "Comparative study of Rh/MgO modified with Fe, Co and Ni for the catalytic partial oxidation of methane at short contact time: 2 Catalytic performance and bed temperature profile", *Applied Catalysis A:General*, vol. 378, pp.187-194, 2010. doi:10.1016/j.apcata.2010.02.018.

(19) H. Tanaka, R. Kaino, K. Okumura, T. Kizuka, Y. Nakagawa, K. Tomishige, "Comparative study of Rh/MgO modified with Fe, Co and Ni for the catalytic partial oxidation of methane at short contact time: 1. Characterization of catalysts", *Applied Catalysis A:General*, 378, 175-186 (2010). doi:10.1016/j.apcata.2010.02.017.

(20) X. Sun, X. Zhang, Y. Zhang, and N. Tsubaki, "Reversible promotional effect of SiO₂ modification to Co/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", *Applied Catalysis A: General*, vol. 377, pp.134-139, 2010 (DOI: 10.1016/j.apcata.2010.01.029).

(21) X. Li, Y. Zhang, M. Meng, G. Yang, X. San, M. Takahashi, and N. Tsubaki, "Silicalite-1 Membrane Encapsulated Rh/Activated-Carbon Catalyst for Hydroformylation of 1-Hexene with High Selectivity to Normal Aldehyde", *Journal of Membrane Science*, vol. 347, pp.220-227, 2010 (DOI: 10.1016/j.memsci.2009.10.027).

- (22) Y. Yoneyama, X. Sun, T. Wang, T. Zhao, T. Iwai, K. Ozaki, and N. Tsubaki, "Direct Synthesis of Isoparaffin from Synthesis Gas under Supercritical Conditions", *Catalysis Today*, vol. 149, pp.105-110, 2010 (DOI:10.1016/j.cattod.2009.03.021).
- (23) H. Tanaka, R. Kaino, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, "Catalytic performance and characterization of Rh-CeO₂/MgO catalysts for the catalytic partial oxidation of methane at short contact time", *Journal of Catalysis*, vol. 268, pp.1-8, 2009. doi:10.1016/j.jcat.2009.08.008.
- (24) Y. Sekine, A. Kazama, Y. Izutsu, M. Matsukata, E. Kikuchi, "Steam reforming of ethanol over cobalt catalyst modified with small amount of iron", *Catalysis Letters*, vol. 132, pp.329-334, 2009. doi:10.1007/s10562-009-0133-6.
- (25) B. Xu, R. Yang, F. Meng, P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, Y. Zhang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, "A New Method of Low Temperature Methanol Synthesis", *Catalysis Survey from Asia*, vol. 13, pp.147-163, 2009. doi:10.1007/s10563-009-9075-7.
- (26) R. Watanabe, Y. Sekine, M. Matsukata, E. Kikuchi, "Novel perovskite-type oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", *Catalysis Letters*, vol. 131, pp.1-2, 2009. doi:10.1007/s10562-009-0028-6.
- (27) M. Thongkam, G. Yang, T. Vitidsant, N. Tsubaki, "Novel Three-Component Zeolite Capsule Catalyst for Direct Synthesis of Isoparaffin", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 52, pp.216-217, 2009. doi:10.1627/jpi.52.216.
- (28) P. Reubroycharoen, S. Teppood, T. Vitidsant, C. Chaiya and N. Tsubaki, "A Novel, Low Temperature Synthesis Method of Dimethyl Ether over Cu-Zn Catalyst Based on Self-Catalysis Effect of Methanol", *Topics in Catalysis*, vol. 52, pp.1079-1084, 2009. doi:10.1007/s11244-009-9252-y.
- (29) X. Li, J. He, M. Meng, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, "One-Step Synthesis of H- β Zeolite-Enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst with High Spatial Selectivity", *Journal of Catalysis*, vol. 265, pp.26-34, 2009. doi:10.1016/j.jcat.2009.04.009.
- (30) J. Bao, Z. Sun, Y. Fu, G. Bian, Y. Zhang, N. Tsubaki, "Mixed Alcohol Synthesis from Syngas on K-Co-Mo/C Catalyst Prepared by a Sol-Gel Method", *Topics in Catalysis*, vol. 52, pp.789-794, 2009. doi: 10.1007/s11244-009-9200-x.
- (31) X. San, Y. Zhang, W. Shen, N. Tsubaki, "A New Synthesis Method of Ethanol from Dimethyl Ether with Synergic Effect between Zeolite Catalyst and Metallic Catalyst", *Energy and Fuels*, vol. 23, pp.2843-2844, 2009. doi: 10.1021/ef900080g.
- (32) Y. Zhang, Y. Liu, G. Yang, Y. Endo, N. Tsubaki, "The Solvent Effects during Preparation of Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts: Improvement of Reducibility, Dispersion of Supported Cobalt and Stability of Catalyst", *Catalysis Today*, vol. 142, pp.85-89, 2009. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.014.
- (33) Y. Zhang, J. Bao, S. Nagamori, N. Tsubaki, "A New and Direct Preparation Method of Iron-Based Bimodal Catalyst and Its Application in Fischer-Tropsch Synthesis", *Applied Catalysis A*, Vol. 352, pp.277-281, 2009. doi:10.1016/j.apcata.2008.10.017

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

- (1) 富重圭一, 李達林, 「バイオマスからの合成ガスへの変換触媒: 熱分解タールの水蒸気改質用 Ni 系触媒の開発」, 日本エネルギー学会誌, vol. 90, pp.499-504 (2011).
- (2) 富重圭一, 「バイオマスの合成ガスへの変換: タールの水蒸気改質触媒の開発」, 化学工学, vol. 73, pp.125-127 (2009).
- (3) 椿 範立, 「GTL 研究の新しい展開」, 化学工学, vol. 73, pp.118-120 (2009).
- (4) Noritatsu Tsubaki, “New Bimodal Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis”, book chapter in "Advanced Technology of Methane Chemical Conversion", CMC, Tokyo (2008).

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 24 件、国際会議 20 件)

- (1) Keiichi Tomishige (Tohoku University), “Catalyst development for the production of synthesis gas from natural gas and biomass”, Pacificchem2010, Honolulu, 2010/12/19
- (2) Keiichi Tomishige (Tohoku University), “Development of heterogeneous catalysts for the production of biomass-derived chemicals by hydrogenolysis”, Pacificchem2010, Honolulu, 2010/12/15
- (3) Keiichi Tomishige (Tohoku University), “Catalyst development for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol”, International Symposium on Biomass Conversion-Fundamentals & Applications-, Miyazaki, 2010/12/1
- (4) 関根 泰(早稲田大), 「エネルギー・環境と資源について」富山エネルギー環境講演会、富山、2010/11/23
- (5) 富重圭一(東北大), 「ヘテロ界面を活用した資源変換のための固体触媒開発」、触媒学会東日本地区・東北地区講演会、秋田、2010/11/22
- (6) 関根 泰(早稲田大), 「炭素の構造と反応性について」、日本鉄鋼協会、大分、2010/11/19
- (7) 富重圭一(東北大), 「金属-酸化物界面を活性点とするバイオマス関連化合物の水素化分解」、表面科学会、大阪、2010/11/6
- (8) 富重圭一(東北大), 「二酸化炭素及びバイオマスからの化学品製造のための固体触媒の開発」、化学工学会東海支部・静岡化学工学懇話会 平成22年度第18回静岡フォーラム、浜松、2010/10/7
- (9) 椿 範立(富山大), 「コアシェル型触媒の設計と水素化反応への応用」、第106回触媒討論会、山梨、2010/9/17
- (10) 関根 泰(早稲田大), 「電場及びプラズマアシストを用いた非平衡環境下での触媒反応による低温でのメタン転換」、第106回触媒討論会、山梨、2010/9/17
- (11) N. Tsubaki (University of Toyama), “Preparation, Structure and Performance of TS-1 Zeolite Coated Au-Pd /TiO-SiO₂ Capsule Catalyst”, 5th Japan-China Symposium

on Advanced Materials and Nanotechnology, Toyama, Japan 2010/09/14

(12) 関根 泰(早稲田大)、「プラズマ・電場を用いた触媒反応の展開」化学工学会秋季大会、京都、2010/9/7

(13) 関根 泰(早稲田大)、「電場を生かした低温での触媒反応」化学工学会反応工学部会講演会、京都、2010/9/5

(14) 富重圭一(東北大)、「触媒を活用したバイオマスからの燃料・化学品合成」、日本化学会第3回関東支部大会、筑波大学、2010/8/30

(15) N. Tsubaki (University of Toyama), “Design of Bimodal Catalyst and Capsule Catalyst for Powerful Catalytic Synthesis”, 204th American Chemical Society National Meeting, Boston, USA, 2010/08/22

(16) 関根 泰(早稲田大)、「プラズマ及び電場を生かした触媒反応による水素製造」電気学会、岐阜、2010/8/12

(17) Keiichi Tomishige (Tohoku University), “Catalyst development for the hydrogenolysis of biomass-derived chemicals”, 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Sapporo, 2010/7/19

(18) Keiichi Tomishige (Tohoku University), “Catalyst development for the production of biomass-derived chemicals”, Japan-UK Symposium Catalysis for a Sustainable World, The Chemistry Centre, London UK, 2010/7/16

(19) 関根 泰(早稲田大)、「エネルギー・環境と資源の今後」、横須賀、2010/7/15

(20) N. Tsubaki (University of Toyama), “Development of New Catalytic Reactions in Supercritical Fluid by Solid Catalyst”, 2nd International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Beijing, China, 2010/07/10

(21) 富重圭一(東北大)、「木質バイオマスの熱分解タール水蒸気改質反応における触媒特性評価法」、第4回バイオマス変換触媒セミナー(触媒学会バイオマス変換触媒研究会)、神奈川科学技術アカデミー、2010/07/02

(22) N. Tsubaki (University of Toyama), “Core-Shell-Like Capsule Catalyst for One-Step Synthesis from Syngas: Spatial-Confined Effect and Shape Selectivity”, 9th International Novel Gas Conversion Symposium, Lyon, France, 2010/05/31

(23) 富重圭一(筑波大)、「バイオマス変換:合成ガスとジオールの製造」、高分子学会第24回グリーンケミストリー研究会講演会 植物資源の化学原料化とグリーンポリマーの最前線、日大理工、2010/03/10

(24) 椿 範立(富山大)、「FT 合成用新規バイモダル触媒の開発」、エコトピア科学講演会(第2回グリーン燃料シンポジウム)、名古屋大学、2010/01/26

(25) 富重圭一(筑波大)、「天然ガス改質及びバイオマスガス化用触媒の劣化機構と対策」、第3回触媒劣化セミナー、化学工学会反応工学部会触媒反応工学分科会、2009/11/19

- (26) 富重圭一(筑波大)、「バイオマスリファイナリのための固体触媒の開発:ガス化と水素化分解」、日本化学会関東支部 バイオマス変換最前線、日本化学会、2009/11/06
- (27) Keiichi Tomishige (University of Tsukuba), “Conversion of biomass and CO₂ to value-added chemicals using heterogeneous catalysis”, 2nd Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology, Tsukuba, 2009/10/12
- (28) 富重圭一(筑波大)、「バイオマスタールの水蒸気改質による水素・合成ガス製造触媒の開発」、第104回触媒討論会、宮崎大学、2009/09/29
- (29) Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), “Chemical process intensification by multiple functional capsule catalysts”, 13th Asian Chemical Congress, Shanghai, China, 2009/09/27
- (30) Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), “From C1 chemistry to C2 chemistry”, International Workshop of Polyolefin and Catalysis, Shanghai, China, 2009/09/24
- (31) 富重圭一(筑波大)、「固体触媒を活用したバイオマスからの化学品製造」、東大新領域創成科学研究科シンポジウム 持続可能社会を支えるマテリアルサイエンスイノベーション、東大柏キャンパス、2009/09/17
- (32) Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), “New progress in C1 chemistry and C2 chemistry”, 60th Anniversary Memorial Forum of Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, China, 2009/09/01
- (33) 富重圭一(筑波大)、「ヘテロ界面を利用した高機能資源変換触媒の開発:天然ガスとバイオマスの高効率変換」、岩澤コンファレンス、東大、2009/05/30
- (34) 椿 範立(富山大)、「固体触媒の集積機能:バイモダル触媒とカプセル触媒」、触媒学会西日本地区講演会、京都、2009/5/25
- (35) Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), “Advanced BTL Technologies in Japan”, World Alternative Energy Sciences Expo 2009, Bangkok, Thailand, 2009/04/25
- (36) 富重圭一(筑波大)、「バイオマス変換触媒の開発」、日本化学会 ATP 革新的省エネ省資源プロセス、日大船橋、2009/03/28
- (37) Keiichi Tomishige (University of Tsukuba), “Development of Catalysts for Conversion of Biomass to Fuels and Value-added Chemicals”, 2nd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), つくば国際会議場、2009/03/10
- (38) N. Tsubaki (Univ. of Toyama), “Advanced BTL Technologies in Japan”, World Alternative Energy Sciences Expo 2009, Bangkok, Thailand, 2009/3/6
- (39) Keiichi Tomishige (University of Tsukuba), “Design of Catalytically Active Site for Catalytic Conversion of Biomass”, MANA International Symposium 2009, つくば国際会議場、2009/02/27.
- (40) 椿範立(富山大学)、「BTL-FT 反応とその生成物改質触媒」、岡山地区化学工学懇話会講

演会、2009/2/17

(41) N. Tsubaki (Univ. of Toyama), “Design, Preparation and Application of Zeolite Capsule Catalyst”, Japan-China Cooperative Symposium on Material Science and Nanotechnology, Jinan, China, 2008/12/11

(42) N. Tsubaki (Univ. of Toyama), “Nano Particle Self Fabrication in Bimodal Catalyst Preparation: Structure, Simulation and Application”, International Symposium on Particle Technology, Shanghai, China, 2008/12/8

(43) 椿範立(富山大学)、「新規 FT 合成とメタノール合成プロセスと触媒の開発」、第35回エコトピア科学講演会、名古屋大学エコトピア科学研究所、2008/12/6

(44) N. Tsubaki (Univ. of Toyama), “Production of Premier Gasoline from Biomass”, Second International Symposium on Nano Material and High-Tech Industry, Shenyang, China, 2008/10/18

② 口頭発表 (国内会議 21 件、国際会議 26 件)

(1) Lei Wang, Dalin Li, Mitsuru Koike, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige (Tohoku University), “Promoting Effect of the Alloy Formation over Ni-Fe/Al₂O₃ Catalysts for the Steam Reforming of Biomass Tar to Synthesis Gas”, 2011 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA, 2011/4/27

(2) 石川千晶, 李達林, 中川善直, 富重圭一(東北大), 「ハイドロタルサイト型化合物を前駆体として調製した Ni/Mg/Al 触媒を用いたバイオマス由来タールの水蒸気改質」, 日本化学会第91春季年会, 神奈川大学, 2011/3/26

(3) Li Dalin, Wang Lei, Mitsuru Koike, Shuichi Koso, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige (Tohoku University and University of Tsukuba), “Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis”, Pacifichem 2010, Honolulu, USA, 2010/12/20

(4) Mitsuru Koike, Chiaki Ishikawa, Dalin Li, Lei Wang, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige (Tohoku University and University of Tsukuba), “Catalytic performance of Manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas”, Second International Symposium on Gasification and Its Application, Fukuoka, 2010/12/6

(5) 林晃平, 米山嘉治, 椿範立, 田口明, 阿部孝之(富山大), 「スパッタリング法によるメタノール合成触媒の開発」、石油学会第40回石油・石油化学討論会、神戸、2010/11/26

(6) 大谷明久, 陶凱, 米山嘉治, 椿範立(富山大), 「バイオマスタールのプラズマ分解—モデル化合物のプラズマ分解—」、石油学会第40回石油・石油化学討論会、神戸、2010/11/25

(7) 王磊, 小池 充, 高祖修一, 李 達林, 中川善直, 富重圭一(東北大・筑波大), 「Ni-Fe 合金触媒を用いたバイオマスタールの水蒸気改質—触媒特性と構造解析—」、石油学会第40回石油・石油化学討論会、神戸、2010/11/25

(8) 田中佑樹, 米山嘉治, 椿範立(富山大), 「ゼオライト触媒と金属触媒を用いた新規エタノール合成法」、触媒学会第106回触媒討論会、山梨、2010/9/18

- (9) 森康裕、田口明、阿部孝之、米山嘉治、椿範立(富山大)、「スパッタリングによるパラジウム修飾カプセル触媒の開発」、触媒学会第106回触媒討論会、山梨、2010/9/18
- (10) 渡部綾・関根泰・坂本雄志・千原崇弘・松方正彦・菊地英一(早稲田大)、「水性ガスシフト反応用新規鉄触媒の開発」、触媒学会第106回触媒討論会、山梨、2010/9/17
- (11) 小池充、石川千晶、高祖修一、李達林、中川善直、富重圭一(東北大・筑波大)、「Ni/Al₂O₃上のバイオマスタールの水蒸気改質反応へのMn促進効果」、触媒学会第106回触媒討論会、山梨、2010/9/17
- (12) 渡部綾・関根泰・坂本裕貴・井上純貴・松方正彦・菊地英一(早稲田大)、「ペロブスカイト型酸化物を担体とした触媒上における水性ガスシフト反応の反応メカニズム」、触媒学会第106回触媒討論会、山梨、2010/9/17
- (13) 森康裕、原直樹、平野萩祐、田口明、米山嘉治、椿範立(富山大)、「スパッタリングによる新規高活性触媒の調製」、第19回日本エネルギー学会大会、東京、2010/08/03
- (14) 畠村剛志、原直樹、米山嘉治、椿範立(富山大)、「貴金属を添加したCo触媒による低圧FT合成」、第19回日本エネルギー学会大会、東京、2010/08/02
- (15) Yasushi Sekine (Waseda University), “Catalysts for hydrogen production from biomass-ethanol and biomass-tar”, Materials for Energy 2010, Germany, 2010/7/4
- (16) X. Li, Y. Yoneyama, N. Tsubaki (University of Toyama), “A New Synthesis Method of Ethanol from Dimethyl Ether and Syngas”, 9th International Novel Gas Conversion Symposium, Lyon, France, 2010/06/02
- (17) Yasushi Sekine, Ryo Watanabe, Eiichi Kikuchi (Waseda University), “Synergistic effect of Pt, Pd and perovskite oxide for water gas shift reaction”, Novel Gas Conversion Symposium 9, France, 2010/5/30
- (18) 王磊, 小池充, 高祖修一, 李達林, 富重圭一(筑波大), “Ni-Fe触媒を用いたバイオマスタールの水蒸気改質:触媒のキャラクタリゼーション”, 日本化学会第90春季年会, 近畿大, 2010/3/27
- (19) Y. Izutsu, Y. Sekine, A. Kazama, M. Matsukata, E. Kikuchi (Waseda Univ.) “Hydrogen production by steam reforming of ethanol over supported iron-cobalt catalyst”, ACS National Meeting, San Francisco, USA, 2010/3/21
- (20) R. Watanabe, Y. Sekine, H. Takamatsu, Y. Sakamoto, M. Matsukata, E. Kikuchi (Waseda Univ.), “Pt and/or Pd supported/incorporated catalyst on perovskite-type oxide for water gas shift reaction”, ACS National Meeting, San Francisco, USA, 2010/3/21
- (21) 関根 泰, 小山博史, 松方正彦, 菊地英一(早稲田大) “流動層気固固反応によるチャーの触媒格子酸素による酸化”, 第46回石炭科学会議, 鹿児島, 2009/11/26
- (22) K. Tao, S. Terao, Y. Zhang, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) “CO₂ reforming of CH₄ over platinum based bimodal pore catalyst”, 4th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials, Nagoya, Japan, 2009/11/4-5

(23) Y. Arano, Y. Zhang, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) "Steam reforming of vegetable oil using bimodal catalyst", 4th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials, Nagoya, Japan, 2009/11/4-5

(24) 関根泰・渡部綾・千原崇弘・坂本裕貴・高松 遥・松方正彦・菊地英一(早稲田大) "水性ガスシフト反応のための新規レドックス型触媒の開発", 石油学会浜松第 39 回石油・石油化学討論会、浜松、2009/10/22

(25) X. Li, Y. Zhang, F. Kurokawa, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) "Effect of metal support interaction in bimodal pore catalyst for hydrogen production by steam reforming of glycerol", 7th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies, Qingdao, China, 2009/10/21-24

(26) X. Sun, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) "Development of cobalt-based catalyst supported on SiO₂-modified Al₂O₃ for Fischer-Tropsch synthesis", 7th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies, Qingdao, China, 2009/10/21-24

(27) X. Li, Y. Zhang, M. Takahashi, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) "Hydroformation of 1-hexene on sicalite-1 zeolite membrane coated Pd-Co/A.C. catalyst", 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita, Japan, 2009/10/21-24

(28) F. Meng, Y. Zhang, X. Li, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) "Low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO catalyst drying with SCF of CO₂", 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita, Japan, 2009/10/21-24

(29) R. Watanabe, Y. Sekine, Y. Sakamoto, H. Takamatsu, T. Chihara, M. Matsukata E. Kikuchi (Waseda Univ.) "Pt and Pd catalyst supported on perovskite-type oxide for water gas shift reaction", 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita, Japan, 2009/10/21-24

(30) Y. Sekine A. Kazama, M. Matsukata, E. Kikuchi (Waseda Univ.) "Effects of Fe loading on Co-based catalysts on steam reforming of ethanol", 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita, Japan, 2009/10/21-24

(31) 井筒義行・関根泰・関口慶・松方正彦・菊地英一(早稲田大)「担持ニッケル触媒を用いたターールモデル物質としてのトルエン水蒸気改質」日本化学会第3回関東支部大会、早稲田大理工キャンパス、2009/9/4-5

(32) 渡部綾・関根泰・坂本裕貴・千原崇弘・松方正彦・菊地英一(早稲田大)「ペロブスカイト型酸化物を担体とした水性ガスシフト反応用触媒」日本化学会第3回関東支部大会、早稲田大理工キャンパス、2009/9/4-5

(33) 小池充・王磊・高祖修一・李達林・富重圭一(筑波大)「バイオマスタールの水蒸気改質用触媒の開発:Ni/Al₂O₃ への Fe 添加効果」日本化学会第3回関東支部大会、早稲田大理工キャンパス、2009/9/4-5

(34) 王磊・小池充・高祖修一・李達林・富重圭一(筑波大)「バイオマスタールの水蒸気改質用触媒の開発:Ni-Fe 系触媒の担体効果」日本化学会第3回関東支部大会、早稲田大理工キャンパス、2009/9/4-5

- (35) 高祖修一・小池充・王磊・李達林・富重圭一(筑波大)「バイオマスタールの水蒸気改質用触媒の開発:Ni-Fe 系触媒の構造解析」日本化学会第3回関東支部大会、早稲田大理工キャンパス、2009/9/4-5
- (36) 楊國輝・米山嘉治・椿範立(富山大)「合成ガスからのイソパラフィンの直接合成用ゼオライトカプセル型触媒のデザイン、調製、分析」日本化学会第3回関東支部大会、早稲田大理工キャンパス、2009/9/4-5
- (37) 傘暁広・米山嘉治・椿範立(富山大)「固体触媒を用いた新規二段階エタノール合成反応」日本化学会第3回関東支部大会、早稲田大理工キャンパス、2009/9/4-5
- (38) Y. Sekine, M.Tomioka, M.Masahiko, E. Kikuchi (Waseda Univ.) “Ultra-low temperature steam reforming of methane with novel catalytic system in an electric field”, ACS National Meeting, Washington DC, 2009/8/16-19
- (39) Y. Sekine, A. Kazama, Y. Izutsu, M. Matsukata, E. Kikuchi (Waseda Univ.) “STEAM REFORMING OF ETHANOL OVER SUPPORTED IRON-COBALT CATALYST”, ACS National Meeting, Washington DC, 2009/8/16-19
- (40) D. Li, L. Wang, M. Koike, K. Tomishige(Univ. of Tsukuba) “Catalyst development for the steam gasification of wood biomass: Suppression of Ni metal particles”, The 10th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, Tsukuba, Japan, 2009/7/26-29
- (41) Y. Yoneyama, N. Ohta, N. Tsubaki (Univ. of Toyama), “Plasma Enhanced Catalytic Reforming of Biomass Tar Model Compound to Syngas”, The 10th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, Tsukuba, Japan, 2009/7/26-29
- (42) Y. Yoneyama, T. Hayakawa, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) “Partial Oxidation of Liquefied Natural Gas by Pulse Spark”, The 10th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, Tsukuba, Japan, 2009/7/26-29
- (43) G. Liu, E. Hamada, R. Yamazaki, N. Tsubaki (Univ. of Toyama) “Effect of Pressurization on Adsorption of HCl Gas Emission by Slaked Lime”, The 10th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, Tsukuba, Japan, 2009/7/26-29
- (44) F. Meng, N. Tsubaki (University of Toyama), “Cu/ZnO Catalyst dried by Supercritical Phase CO₂ and its Application for Low-Temperature Methanol Synthesis”, 2nd International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Beijing, China, 2010/07/11
- (45) Y. Sekine, R. Watanabe, H. Aida, M. Matsukata, E. Kikuchi (Waseda Univ.) “Perovskite oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene”, 6th World Congress on Oxidation Catalysis, Lille, France, 2009/7/6-10
- (46) Y. Yoneyama, K. Ozaki, T. Iwai, N. Tsubaki (Univ. of Toyama), “Selective Isoparaffin Synthesis with Zeolite Capsule Catalyst”, International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSmat 2008), Barcelona, Spain, 2008/10/17
- (47) Y. Zhang, J. Bao, N. Tsubaki (Univ. of Toyama), “Mesoporous CuO-ZnO Catalyst for Low-Temperature Methanol Synthesis”, International Conference on Surfaces, Coatings

and Nanostructured Materials (NanoSmat 2008), Barcelona, Spain, 2008/10/16

③ ポスター発表 (国内会議 6 件、国際会議 3 件)

- (1) 王 磊, 小池 充, 高祖修一, 李 達林, 中川善直, 富重圭一(東北大・筑波大), 「バイオマスタール水蒸気改質用 Ni-Co/Al₂O₃ 触媒の反応特性と構造解析」, 触媒学会第107回触媒討論会, 首都大学東京, 2011/3/29
- (2). Chiaki Ishikawa, Mitsuru Koike, Dalin Li, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige (Tohoku University and University of Tsukuba), “Catalyst development for the steam gasification of wood biomass: Suppression of aggregation of Ni metal particles”, Pacifichem 2010, Honolulu, 2010/12/17
- (3) G. Yang, N. Tsubaki (University of Toyama), “Novel tri-part zeolite capsule catalyst with core/shell/paint structure for isoparaffin direct synthesis”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010/12/17
- (4) 石川千晶、小池 充、李達林、中川善直、富重圭一(東北大・筑波大)、「酸化 Mn 修飾 Ni/Al₂O₃ 触媒を用いたバイオマスタールの水蒸気改質反応への Mn 促進効果」、平成 22 年度化学系学協会東北大会、岩手、2010/9/25
- (5) Mitsuru Koike, Lei Wang, Shuichi Koso, Dalin Li, Keiichi Tomishige (Tohoku University and University of Tsukuba), “Additive effect of MgO to modified Ni catalyst on the catalyst stability in the steam gasification of wood biomass”, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis, Sapporo, 2010/7/22
- (6) 小池充, 王磊, 高祖修一, 李達林, 富重圭一(筑波大), 「バイオマスタールの水蒸気改質用 Ni-Fe/Al₂O₃ 触媒の反応特性と構造解析」, 触媒学会第 105 回触媒討論会, 京都, 2010/3/24
- (7) 関根 泰, 千原崇弘, 高松 遥, 坂本裕貴, 松方正彦, 菊地英一(早稲田大), 「低温水性ガスシフト反応における新規触媒の開発」, 触媒学会第 103 回触媒討論会, 埼玉, 2009/3/30
- (8) 関根 泰, 高松 遥, 千原崇弘, 坂本裕貴, 松方正彦, 菊地英一(早稲田大), 「Pt, Pd 担持ペロブスカイト型酸化物を用いた水性ガスシフト反応用触媒」, 触媒学会第 103 回触媒討論会, 埼玉, 2009/3/30
- (9) 関根 泰, 高松 遥, 坂本裕貴, 松方正彦, 菊地英一(早稲田大), 「ペロブスカイト型酸化物を担体とした水性ガスシフト反応用触媒」, GSC シンポジウム, 東京, 2009/3/9

(4)知財出願

①国内出願 (5件)

1. 「メタノール合成用触媒の製造方法及びメタノールの製造方法」、椿 範立・山根典之・藤本 健一郎、富山大学・新日本製鐵株式会社、2010/11/24、特願 2010-261731
2. 「鉄系カプセル型触媒の調製および触媒反応」、椿 範立・米山 嘉治・関 浩幸、富山大学・新日本石油株式会社、2010/3/20、特願 2010-016544
3. 「メタノール合成用触媒の製造方法及びメタノール製造方法」、椿 範立・藤本 健一郎・山根 典之・後藤 耕一郎、富山大学・新日本製鐵株式会社・新日鐵エンジニアリング株式会社、2009/11/12、特願 2009-259232
4. 「含酸素化合物の製造方法」、関 浩幸・椿 範立・米山 嘉治、新日本石油株式会社・富山大学、2009/3/12、特願 2009-059360
5. 「水素製造用触媒及び該触媒を用いた水素製造方法」、龍門 尚徳・椿 範立・張イ、出光興産株式会社・富山大学、2009/2/16、特願 2009-033156

②海外出願 (1件)

1. 「不飽和炭化水素及び含酸素化合物の製造方法、触媒及びその製造方法」、椿 範立・相田 冬樹、富山大学・新日本石油株式会社、2009/11/6、PCT/JP2009/068967

③その他の知的財産権

特になし

(5)受賞・報道等

①受賞

石川千晶(東北大)

平成 22 年度化学系学協会東北大会優秀ポスター賞

関根 泰(早稲田大)

平成 22 年度 日本エネルギー学会進歩賞(学術部門)

関根 泰(早稲田大)

平成 22 年度 FSRJ 学術進歩賞

高祖修一(筑波大、当時)

日本化学会第3回関東支部大会学生講演賞(2009年9月25日)

楊 国輝(富山大)

日本化学会第3回関東支部大会学生講演賞(2009年9月25日)

楊 国輝(富山大)

富山大学大学院優秀博士(理工学研究部長賞)(2010年3月24日)

楊 国輝(富山大)

海外優秀留学生賞(ナノ新機能材料分野、中国政府教育省、賞金5000米ドル)(2010年3月17日)

傘曉広(富山大)

海外優秀留学生賞(応用化学分野、中国政府教育省、賞金5000米ドル)(2010年3月17日)

②マスコミ(新聞・TV等)報道

日経バイオテク 平成21年11月17日

木質系バイオマスの新しいガス化、燃料化技術を開発

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

②社会還元的な展開活動

特になし。

§ 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
21年9月4日	日本化学会関東支部 大会 セッション参加	早稲田大学	50人	成果発表 依頼講演

§ 7 結び

研究代表者が最先端次世代研究開発支援プログラムを開始するのに伴って、本CREST研究を終了することになりました。短い間ではありましたが、メンバーそれぞれの努力により触媒開発に関しては、目標をほぼ達成することができたと考えております。従来の計画ですと、今後、大学の3研究チームはシーズ触媒を洗練し、寿命を含め、触媒の実用性を高める研究を行う予定としていた。研究代表者としては、終了後も継続してそれぞれのグループで研究を進めていただけるものと信じております。プロジェクトの運営については、触媒製造とエンジニアリング企業に参画していただいたことは当初の目的通り、非常に有意義であったと感じている。また、本プロジェクトは、研究者を育成するという意味でも、重要な役割を果たしたと考えている。研究代表者自身の異動・昇進をはじめ、富重チームの研究員2名が助教として採用され、関根チームの研究を担当した博士課程の院生は、静岡大学の助教に採用され、椿チームの研究開始当時助教であった教員は現在中国で教授となっている。さらに、短い期間であったが、CREST専任RAによる支援もありがたいものであった。全体として、CREST研究を行っている期間は、博士課程への進学も多く、研究者育成という意味でも果たした役割は大きかったと考えている。渡邊チーム(筑波大)との連携は同じ領域で研究を行ったことがきっかけとなっており、異分野の先生方との交流は極めて有意義なものであった。