

# Ni 触媒を用いたセルロースガス化による水素製造

稲葉仁・村田和久・斉藤昌弘・高原功  
産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門  
305-8565 つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5

## Hydrogen Production by Decomposition of Cellulose over Ni Catalysts

Megumu INABA, Kazuhisa MURATA, Masahiro SAITO and Isao TAKAHARA

Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and  
Technology (AIST)

Tsukuba Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba 305-8565

Hydrogen production by cellulose gasification over Ni catalysts was investigated. The catalytic activity and the kind of products were affected by the kind of supports. The use of simple metal oxides as supports resulted in a formation of much amount of tar or char, while the use of zeolites as supports could inhibit the formation of tar or char but promote the carbon deposition. The loading of Ce could inhibit the carbon deposition in some degree, and, as a result, the activity for hydrogen production over Ni/Ce/zeolite catalysts was found to be almost comparable to that of Rh/Ce/SiO<sub>2</sub> catalyst. Thus, Ni/Ce/zeolite catalysts seem to be promising candidates for decomposition of cellulose, because Ni is cheaper than Rh.

**Keywords:** hydrogen production, cellulose decomposition, Ni catalyst, Ce loading, zeolite support

### 1. 緒言

近年、枯渇が懸念される化石燃料に代わる新エネルギーが求められており、その中でもカーボンニュートラルなバイオマスが注目を集めている。一方、水素は燃焼しても水が生成するのみで、地球温暖化につながる二酸化炭素を生成しないため、クリーンなエネルギー源として期待されている。バイオマスからの水素製造法としてガス化は有望な方法であるが、バイオマスのガス化においては、タールやチャーの生成が問題となる。高温でガス化を行うことによりタールの生成は抑制できるが、大量のエネルギーが消費され、ひいてはコストアップにつながるという問題がある。そのため、このプロセスは低温で行うのが望ましい。低温でバイオマスガス化を行う有効な方法として、触媒ガス化がある。Dolomite などの触媒を用いた手法は数多く報告されているが、触媒上に炭素が析出して触媒の失活につながるという問題がある[1-2]。

富重らは、バイオマスのモデル化合物としてセルロースを用い、Rh/Ce/SiO<sub>2</sub> 触媒と流動層反応装置を用いたガス化を試み、触媒活性が長時間維持され、タールやチャーの生成が抑えられることを報告しており[3-4]、更に同触媒が実バイオマスを用いたガス化にも有効であることを見出している[5]。

我々は、Rh 系よりも安価に調製できる Ni 系触媒を用いた、窒素と酸素の混合ガスを流したセルロースガス化による水素製造を試みた。その結果、ZrO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> といった金属酸化物を担体に用いた Ni 触媒では大量のタールやチャーが生成するが、H-ZSM-5 などのゼオライトを担体とした Ni 触媒ではタールやチャーの生成を抑制できることを見出した。この場合、失活につながる触媒上への炭素析出が見られたが、ゼオライト担体に Ce、Ni を逐次含浸した触媒を用いることにより、カーボンの蓄積も抑制できることが分かった[6]。本研究では更に、活性部位の検討なども行った。

## 2. 実験

### 2.1 触媒の調製

Ni 触媒は含浸法によって調製した。金属酸化物担体には  $\text{CeO}_2$  (和光純薬工業)、 $\text{SiO}_2$  (富士シリシア)、 $\text{ZrO}_2$  (日揮) を用い、ゼオライト担体には H-Beta ( $\text{Si}/\text{Al}_2=27$ )、H-mordenite (同 18.3)、Na-mordenite (同 18.3)、H-ZSM-5 (同 29)、USY (同 14)、Na-Y (同 5.7) を用いた (いずれも東ソー製)。これらの担体は含浸前に、マッフル炉中、 $500^\circ\text{C}$  で 6 時間焼成した。富重らの報告を参考に、Ce を担持したゼオライト担体も調製した[3-5]。Ce 担持量は 5wt% から 30wt% まで変化させた。Ce 源には  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業) を用い、水を溶媒とした含浸法で担持した。含浸後は  $120^\circ\text{C}$  のオープン中にて乾燥し、更に空気流通下、 $500^\circ\text{C}$  で 6 時間焼成した。これらの担体に Ni を担持した。Ni 源には  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業) を用い、担持量は 10wt% とした。

比較のため、Rh/Ce/ $\text{SiO}_2$  触媒も調製した。Rh 源には  $\text{Rh}(\text{acac})_3$  (添川化学) を用い、アセトン溶液を用いた含浸法によって調製した。Ce/ $\text{SiO}_2$  担体における Ce 担持率は 30wt% とし、Ce 源や調製手順は Ni 触媒の場合と同様にした。Rh の担持量は 2wt% とした。Ni 触媒と Rh 触媒のいずれの場合も、含浸後、 $120^\circ\text{C}$  のオープン中で乾燥し、空気流通下、 $700^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成した。触媒は使用前にペレット状に成型した後に砕き、篩にかけて  $0.5 \sim 2 \text{ mm}$  の粒径のものを選別して用いた。

### 2.2 触媒の活性測定

触媒活性は、固定床流通反応装置を用いて測定した。反応ガスは窒素 (90%) と酸素 (10%) の混合ガスを用い、 $30 \text{ ml/min}$  の流速で反応管上部から流した。触媒量は  $1 \text{ g}$  とし、反応管に充填した後、反応温度まで昇温させ、反応温度到達後にセルロース (Aldrich) を反応管の上部より投下した。反応温度は  $500^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  とした。セルロースはペレット成型した後に砕き、篩にかけて  $0.5 \sim 2 \text{ mm}$  の粒径のものを選別し、1 回の反応につき  $0.3 \text{ g}$  を用いた。計算上、セルロース  $0.3 \text{ g}$  には C 原子  $11100 \mu\text{mol}$ 、H 原子  $18500 \mu\text{mol}$  が含まれる。生成ガスはガスバッグで 30 分間収集した後、ガスクロマトグラフィー (GC) で検出した。カラムには Molecular Sieve 5A と Porapak Q の 2 種類のカラムを用いた。

反応中に生成したタールは、氷水で冷却した試験管でトラップした。反応を 7 回行った後に試験管の重量を測

定し、反応前の試験管の重量との差を求めて、タール生成量とした。タールの色も観察した。タールの濃度や成分は使用した触媒によって異なる可能性があり、また水が含まれている可能性も否定できないので、この重量からは正確なタール生成量の比較は難しいが、一応の目安にはなると考えられる。

### 2.3 触媒のキャラクタリゼーション

7 回反応を行った後の触媒の熱重量分析 (TG) (Mac Science, TG-DTA2000) を行い、触媒上への炭素の析出について検討した。析出炭素の燃焼による重量減少から炭素重量を求め、その値から炭素のモル数 ( $\mu\text{mol}$ ) を求めた。7 回投下したセルロース中の C 原子の総モル数からガス生成物中の C 原子の 7 回分の総モル数および析出炭素中の C 原子のモル数を差し引くことにより、タールとチャーに含まれる C 原子のモル数を計算した。一方、セルロース中の H 原子は酸化されて水になるものもあり、また生成した水のみでの定量は困難なため、タール・チャー中の H 原子のモル数は計算できなかった。

また、7 回反応を行った後の Ni 触媒の X 線回折 (XRD) (Mac Science, M18XHF<sup>22</sup>-SRA) も行った。Ni と NiO の回折ピークの強度比より Ni/NiO 比を求め、また、Ni、NiO それぞれの回折ピークの半値幅よりそれぞれの結晶子径を計算し、触媒活性との相関について検討した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $500^\circ\text{C}$ における反応結果

反応温度  $500^\circ\text{C}$  における反応結果を表 1 に示す。ガス生成物では水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンが主な生成物であったが、 $\text{C}_2$  以上の炭化水素、アルデヒド類、アルコール類も少量生成した。反応の回数を重ねる毎に水素生成量が増加する傾向が見られたが、これはセルロースの存在により反応が還元的雰囲気下で進行し、金属 Ni の割合が高くなるためと考えられる。そのためここでは、原則として 5 回目の反応結果を用いた。5 回目以降の反応結果は比較的安定していた。水素生成量は担体の種類によって異なっており、金属酸化物担体の場合、 $\text{SiO}_2$  担体では  $2850 \mu\text{mol}$  と多かったが、 $\text{ZrO}_2$  担体では  $2093 \mu\text{mol}$ 、 $\text{CeO}_2$  担体では  $1650 \mu\text{mol}$  と少なかった。ゼオライト担体の場合、H-Beta 担体では  $1627 \mu\text{mol}$ 、USY 担体では  $1726 \mu\text{mol}$  と少なかったが、他のゼオライト担体では  $2500 \mu\text{mol}$  以上の水素生成が認められた。

表 1. 500°Cにおける反応結果

触媒	ガス生成量 ( $\mu\text{mol}$ )					ガス化率 (%)		析出カーボン中の C-atom ( $\mu\text{mol}$ )	タールの 色	タール 生成量 (g)	タール・チ ャー中の C-atom ( $\mu\text{mol}$ )
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	その 他	C- atom	H- atom				
(1)	2850	853	4688	1258	3	61.3	58.1	11350	黄色	0.44	21450
(2)	2093	1220	3446	199	22	44.3	27.6	536	茶色	0.59	46910
(3)	1650	834	3166	140	20	37.7	21.5	0	茶色	0.68	48930
(4)	1627	2153	2642	110	123	47.1	23.7	12820	黄色	0.64	34770
(5)	3410	1125	4636	996	3	60.9	58.5	12420	黄色	0.33	18750
(6)	2863	1031	3805	252	23	46.4	37.1	2451	茶色	0.48	44160
(7)	2885	1301	4147	795	30	56.9	49.2	7240	透明	0.43	27170
(8)	2696	1534	4142	641	121	59.8	46.7	6238	黄色	0.45	25740
(9)	1726	1963	3003	87	110	48.2	24.0	8325	黄色	0.58	36530
(10)	2823	813	4422	919	2	55.5	50.5	12350	茶色	0.41	29720
(11)	2774	1384	4280	743	70	59.4	48.3	7675	透明	0.37	27250
(12)	2880	1576	4446	854	77	63.6	51.9	5788	透明	0.41	23050
(13)	2780	1071	4676	1520	18	65.9	63.4	1285	透明	0.31	29010
(14)	2382	791	4329	824	22	54.0	44.2	797	茶色	0.36	37900
(15)	3997	1833	4747	1063	38	69.7	67.4	790	黄色	0.30	24820

(1) Ni/SiO<sub>2</sub>, (2) Ni/ZrO<sub>2</sub>, (3) Ni/CeO<sub>2</sub>, (4) Ni/H-Beta, (5) Ni/H-mordenite, (6) Ni/Na-mordenite, (7) Ni/H-ZSM-5, (8) Ni/Na-ZSM-5, (9) Ni/USY, (10) Ni/Na-Y, (11) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=5wt%), (12) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=10wt%), (13) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=30wt%), (14) Ni/Ce/H-mordenite (Ce=30wt%), (15) Rh/Ce/SiO<sub>2</sub>.

投下したセルロースに含まれる C 原子や H 原子のうち、ガス生成物に含まれる C 原子や H 原子のモル数より、C 原子基準、H 原子基準それぞれのガス化率を求めた。水素生成量が最も少ない H-Beta 担体の場合、ガス化率は C 原子基準で 47.1%、H 原子基準で 23.7%と低い値を示した。H-Beta 担体に次いで水素生成量が少ない CeO<sub>2</sub>担体の場合、ガス化率は C 原子基準で 37.7%、H 原子基準で 21.5%と、いずれも最小となった。一方、Ni 系触媒では最大の 3410 $\mu\text{mol}$  の水素生成を示した H-mordenite 担体の場合、ガス化率は C 原子基準で 60.9%、H 原子基準で 58.5%と高い値を示した。一般的に、C 原子基準でも H 原子基準でも、全体のガス化率は水素生成量の多い触媒では高く、水素生成量の少ない触媒では低くなる傾向が認められた。

また、タールの色や生成量は、金属酸化物の場合、SiO<sub>2</sub>担体では黄色のタールが 0.44g (C 原子 21450 $\mu\text{mol}$ ) 得られたにとどまったが、ZrO<sub>2</sub>担体や CeO<sub>2</sub>担体では茶色のタールがそれぞれ 0.59g (C 原子 46910 $\mu\text{mol}$ )、0.68g (C 原子 48930 $\mu\text{mol}$ ) 得られた。一方ゼオライト担体では、Na-mordenite 担体では茶色のタールが 0.48g (C 原子 44160 $\mu\text{mol}$ ) 得られたが、多くの場合黄色や透明のタールが得られ、生成量も 0.6g 以下 (C 原子 35000 $\mu\text{mol}$

以下) に収まるものが殆どで、金属酸化物担体に比べてタール成分の分解活性が優れていることが分かった。ゼオライト担体の中でも、特に H-ZSM-5 担体では透明のタールが得られ、特にタール分解活性が優れていると言える。また他の担体で見られるチャーの生成がここでは見られなかった。全体的に水素生成量の少ない触媒ではタールの生成量が多くなる傾向が認められた。

TG 分析における重量減少から求めた、7回反応後の析出炭素の総モル数は、金属酸化物の場合 SiO<sub>2</sub>担体では 11350 $\mu\text{mol}$  と多くなったが、ZrO<sub>2</sub>担体や CeO<sub>2</sub>担体ではそれぞれ 536 $\mu\text{mol}$ 、0 $\mu\text{mol}$  と少なくなり、これらの担体では炭素析出を抑制できる分、タールの分解活性が劣っていると考えられる。逆にゼオライト担体では析出炭素量が多く、タールの分解活性が優れている分、分解したタールがカーボンとして触媒上に析出しやすくなっていると考えられる。Na-mordenite 型ゼオライト担体の場合は析出炭素のモル数が 2451 $\mu\text{mol}$  と少なくなったが、茶色のタールが多量に生成し、Na<sup>+</sup>カチオンの存在がカーボンの析出を抑制する分、タールの分解も抑制していると考えられる。

タール分解活性が優れていることから、H-ZSM-5 が特に優れたゼオライト担体であると判断し、H-ZSM-5

に Ce を担持した担体を調製し、Ni 触媒の特性について検討した。Ce/H-ZSM-5 担体の場合、Ce 担持量に関係なく 2800 $\mu$ mol 前後の水素が生成し、Ce の担持量が水素生成量に与える影響はあまりなかったと言えるが、Ce 担持量の増加とともに、二酸化炭素やメタンの生成量は増加し、結果的に C 原子基準でも H 原子基準でもガス化率が向上した。また Ce 担持によってタール生成量はあまり変化せず、色も透明なままであった。チャーの生成も抑えることが出来た。TG 測定の結果、Ce 担持量の増加とともにカーボン析出量が減少していることが分かり、Ce 担持がタール分解活性を低下させることなくカーボンの析出を抑制していることが分かった。一方、H-mordenite を担体とした Ni 触媒は 3410 $\mu$ mol の水素を生成し、水素生成量においては H-ZSM-5 の場合より優れていると言えるが、30wt% の Ce を担持した Ce/H-mordenite 担体を調製して Ni 触媒の特性について検討した結果、水素生成量は 2382 $\mu$ mol にとどまり、Ce/H-ZSM-5 担体の場合と異なり Ce 担持によって水素生成が大幅に低下した。ガス化率も Ce 担持によって C 原子基準で 54.0%、H 原子基準で 44.2% と低下した。カーボン析出量は低下したが、タールは茶色のものが得られ、生成量も Ce 担持によって増加した。H-mordenite の場合には Ce 担持量の効果が H-ZSM-5 とは異なっていることも考えられる。

反応後の Ni 触媒の XRD 測定を行った結果を表 2 に示す。担持 Ni は金属状態の Ni と酸化状態の NiO が混在していることが確認された。Ni/NiO 比が 4.35 と高いにも関わらず水素生成量の少ない CeO<sub>2</sub> 担体のような例外はあるものの、一般的に回折ピーク強度より求めた Ni/NiO の比が高いほど水素生成量は多くなった。またタール生成量においても、特異的に大量のタールを生成した CeO<sub>2</sub> 担体、ZrO<sub>2</sub> 担体、Na-mordenite 担体の場合を除いて、Ni/NiO の比が高いほどタール生成は少なくなる傾向が見られた。これらの結果から、本反応においては酸化された NiO よりも金属状態の Ni が活性部位として作用することが推測された。また、Ni 結晶子径と触媒活性との相関について検討したところ、Ni 結晶子径が 40.98nm と大きいにも関わらず水素生成量の小さい CeO<sub>2</sub> 担体のケースを除いて、一般的に Ni 結晶子径が大きくなるほど水素生成量が増加する傾向が見られ、タール生成量においても、CeO<sub>2</sub> 担体、ZrO<sub>2</sub> 担体、Na-mordenite 担体の場合を除いて、Ni 結晶子径が大き

表 2. 500°C 反応後の触媒の XRD 測定結果

触媒	Ni/NiO	Ni 結晶子径 (nm)	NiO 結晶子径 (nm)
(1)	1.50	22.37	13.61
(2)	0.76	24.59	16.32
(3)	4.35	40.98	18.83
(4)	0.34	15.87	16.33
(5)	2.60	23.20	16.32
(6)	2.73	27.62	17.00
(7)	0.56	23.42	20.57
(8)	1.42	24.59	15.30
(9)	0.31	18.23	20.57
(10)	1.73	25.89	17.37
(11)	0.58	25.88	19.28
(12)	0.78	24.60	18.84
(13)	0.64	24.84	18.83

(1) Ni/SiO<sub>2</sub>, (2) Ni/ZrO<sub>2</sub>, (3) Ni/CeO<sub>2</sub>, (4) Ni/H-Beta, (5) Ni/H-mordenite, (6) Ni/Na-mordenite, (7) Ni/H-ZSM-5, (8) Ni/Na-ZSM-5, (9) Ni/USY, (10) Ni/Na-Y, (11) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=5wt%), (12) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=10wt%), (13) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=30wt%).

くなるほどタール生成量が減少する傾向が認められた。一方、NiO 結晶子径は Ni 結晶子径に比べてばらつきが少ないので、触媒活性との間に明確な相関を見つけることは難しいが、NiO 結晶子径が大きくなると水素生成量が減少し、タール生成量が多くなるという、弱い相関が認められた。これらの結果から、本反応には構造敏感性も存在すると推測された。

比較用に調製した Rh/Ce/SiO<sub>2</sub> 触媒の場合、水素生成量は 3997 $\mu$ mol と大きな値を示し、いずれの Ni 系触媒よりも多くなった。ガス化率も C 原子基準で 69.7%、H 原子基準で 67.4% を示し、これもいずれの Ni 原子よりも大きくなった。7 回反応後のカーボン析出量も 790 $\mu$ mol、タール・チャー中の C 原子の量も 24820 $\mu$ mol と少なくなった。これに対し、Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=30wt%) 触媒は水素生成量は劣るものの、ガス化率は C 原子基準で 65.9%、H 原子基準で 63.4% を示し、Rh/Ce/SiO<sub>2</sub> 触媒と大きな差はなかった。カーボン析出やタール・チャーの生成もある程度抑えられており、Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=30wt%) 触媒は、非貴金属系の有望触媒と言えそうである。

### 3.2 600°C における反応結果

反応温度 600°C における反応結果を表 3 に示す。殆ど

の触媒において、500°Cの場合と比べて水素生成量やガス化率が増加し、タール生成量やカーボン析出量が減少していることが分かる。チャーの生成が認められたのも、ZrO<sub>2</sub>担体、CeO<sub>2</sub>担体、Na-mordenite 担体の場合のみとなった。

水素生成量は CeO<sub>2</sub>担体において 2250 $\mu$ mol と少なくなった他は、殆どの触媒で 3500~4500 $\mu$ mol の水素生成が認められ、担体による差は 500°Cの場合と比べて小さくなった。ガス化率も同様に、CeO<sub>2</sub>担体の場合に C 原子基準で 44.4%、H 原子基準で 28.2%と小さくなった他は、大きな差は見られなかった。しかし Ce/H-ZSM-5 担体の場合、Ce 担持量の増加にともないメタン生成量の増加とともにガス化率の向上が見られたが、同時に水素生成量の若干の減少が認められた。一方、一酸化炭素と二酸化炭素の生成量は Ce 担持の影響を殆ど受けなかった。

タール生成については、CeO<sub>2</sub>担体において茶色のタールが 0.65g (C 原子 44920 $\mu$ mol) と多めに生成した他は、黄色や透明のタールが生成し、生成量も 0.3~0.4g (C 原子 20000~30000 $\mu$ mol) の範囲内に収まるものが多く、あまり差は見られなかった。カーボン析出も触媒による差は 500°Cの場合と比べて小さくなったが、500°Cの場合と同様、ZrO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> などの金属酸化物担体や

Na-mordenite のような Na 型ゼオライト担体では析出量は少なくなった。

また XRD 測定の結果を表 4 に示すが、Ni/NiO 比や Ni および NiO の結晶子径と Ni 触媒の活性との間には 500°Cの場合のような明確な相関は見出せなかった。600°Cにおいてはセルロースが速く燃焼してしまい、30 分間の生成ガス収集中に酸化的雰囲気下に変化し、一度還元された Ni が NiO に再酸化されてしまうことも、原因の一つとして考えられる。ZrO<sub>2</sub>担体、H-Beta 担体、Ce/H-ZSM-5 (Ce=5wt%) 担体、Ce/H-ZSM-5 (Ce=30wt%)担体では、Ni の回折ピークから結晶子径を求めることは不可能であった。これらの結果から、本反応における触媒活性の差は低温において顕著に現れ、高温では触媒の種類による差は明確ではなくなることが分かる。

Rh/Ce/SiO<sub>2</sub> 触媒の場合、ガス化率は C 原子基準で 81.3%、H 原子基準で 79.1%と Ni 系触媒と比べて高く、タール生成量が 0.21g (C 原子 15990 $\mu$ mol)、カーボン析出量も 108 $\mu$ mol と少なく、優れた特性を示したが、水素生成量は 3817 $\mu$ mol と、Ni/zeolite 系触媒と比べて若干低くなった。

表 3. 600°Cにおける反応結果

触媒	ガス生成量 ( $\mu$ mol)					ガス化率 (%)		析出カーボン中の C-atom ( $\mu$ mol)	タールの色	タール生成量 (g)	タール・チャー中の C-atom ( $\mu$ mol)
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	その他	C-atom	H-atom				
(1)	4624	3286	4076	862	2	74.1	68.7	1414	透明	0.34	21370
(2)	3429	2589	3630	355	15	59.6	45.2	100	黄色	0.32	31780
(3)	2250	1843	2879	141	27	44.4	28.2	0	茶色	0.65	44920
(4)	4361	2889	3991	841	4	69.7	65.5	1803	透明	0.39	28640
(5)	4455	3015	4152	934	2	73.0	68.4	2646	透明	0.33	28530
(6)	4453	3582	3428	226	22	65.7	53.7	528	黄色	0.35	33640
(7)	4438	3040	4024	901	3	71.8	67.6	3002	透明	0.32	24390
(8)	4217	3095	4118	897	2	73.1	65.1	1934	透明	0.34	20660
(9)	4602	3270	3529	394	4	64.9	58.4	2770	透明	0.32	31000
(10)	4345	3097	3676	453	2	65.1	56.8	1509	黄色	0.33	30830
(11)	4423	3159	4217	932	3	74.9	68.1	3226	透明	0.30	19180
(12)	4068	3236	4327	1123	4	78.4	68.4	756	透明	0.33	18890
(13)	3861	3195	4225	1382	2	79.4	71.7	125	透明	0.30	19070
(14)	3432	2997	4298	1209	2	76.7	63.3	200	透明	0.24	25320
(15)	3817	2969	4302	1747	2	81.3	79.1	108	透明	0.21	15990

(1) Ni/SiO<sub>2</sub>, (2) Ni/ZrO<sub>2</sub>, (3) Ni/CeO<sub>2</sub>, (4) Ni/H-Beta, (5) Ni/H-mordenite, (6) Ni/Na-mordenite, (7) Ni/H-ZSM-5, (8) Ni/Na-ZSM-5, (9) Ni/USY, (10) Ni/Na-Y, (11) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=5wt%), (12) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=10wt%), (13) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=30wt%), (14) Ni/Ce/H-mordenite (Ce=30wt%), (15) Rh/Ce/SiO<sub>2</sub>.

表4. 600°C反応後の触媒のXRD測定結果			
触媒	Ni/NiO	Ni 結晶子径 (nm)	NiO 結晶子径 (nm)
(1)	0.29	19.67	21.29
(2)	0.28	---	22.26
(3)	0.30	44.70	29.86
(4)	0.00	---	18.84
(5)	0.48	24.59	24.24
(6)	0.37	25.88	24.24
(7)	0.19	18.21	24.49
(8)	0.22	24.58	24.48
(9)	0.25	27.35	21.29
(10)	0.62	25.10	22.07
(11)	0.00	---	24.24
(12)	0.24	31.13	24.49
(13)	0.00	---	25.51

(1) Ni/SiO<sub>2</sub>, (2) Ni/ZrO<sub>2</sub>, (3) Ni/CeO<sub>2</sub>,  
 (4) Ni/H-Beta, (5) Ni/H-mordenite,  
 (6) Ni/Na-mordenite, (7) Ni/H-ZSM-5,  
 (8) Ni/Na-ZSM-5, (9) Ni/USY, (10) Ni/Na-Y,  
 (11) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=5wt%),  
 (12) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=10wt%),  
 (13) Ni/Ce/H-ZSM-5 (Ce=30wt%).

## 参考文献

1. A.V.Bridgwater; Appl. Catal. A: Gen. **116**, 5-47(1994)
2. D.Sutton, B.Kelleher and J.R.H.Ross; Fuel Process. Technol. **73**, 155-173(2001)
3. M.Asadullah, S.Ito, K.Kunimori and K.Tomishige; Ind. Eng. Chem. Res. **41**, 4567-4575(2002)
4. M.Asadullah, S.Ito, K.Kunimori, M.Yamada and K.Tomishige; J. Catal. **208**, 255-259(2002)
5. M.Asadullah, T.Miyazawa, S.Ito, K.Kunimori and K.Tomishige; Appl. Catal. A: Gen. **246**, 103-116(2003)
6. M.Inaba, K.Murata, M.Saito and I.Takahara; Proceedings. 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama, 2004, 30F-03.

## 4. まとめ

Ni 触媒を用いたセルロース分解による水素製造についての検討を行った結果、とりわけ 500°C において担体の種類によって触媒特性に差が認められ、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> などの金属酸化物担体の場合は色の濃いタールやチャーが生成し、ZrO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> などでは水素生成量も少なく、ガス化率も低くなった。一方、ゼオライト担体の場合は、タールやチャーの生成をある程度抑制することが出来た。ゼオライトの種類によってもそれらの特性は少し異なっており、H-ZSM-5 型ゼオライトが優れた特性を示した。しかしゼオライト担体の場合、触媒の失活につながるカーボン析出が認められた。ゼオライト担体に Ce と Ni を逐次含浸した触媒を用いることによって、タール生成を抑えた状態でカーボン蓄積を抑制することが出来た。本反応において優れた触媒であるとされる Rh/Ce/SiO<sub>2</sub> 触媒に比べて、水素生成量に依然として若干の差はあるものの、ガス化率は遜色なく、Ni 系触媒は安価に調製できるメリットもあり、調製法の工夫によりタール・チャーの生成やカーボン蓄積を抑制できる可能性もあり、これらの Ni 系触媒も有望であると考えられる。