

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
宇都宮大学 大学院 工学研究科	准教授	佐藤 剛史

研究テーマ

水電解由来の水素によるケミカルハイドライド製造のための高圧用水素透過膜電極による水素化装置の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

来る水素エネルギー社会における水素貯蔵・輸送媒体として、メチルシクロヘキサン等の常温で液体である芳香族水素化化合物（ケミカルハイドライド）が有望である。これらは、化学的に安定であり、水素使用時には脱水素反応により水素を放出して脱水素化合物となるため、再び水素化することで再利用できる。通常、芳香族化合物の水素化は、水素化反応装置により200℃、5 MPa程度で行うため、化学プラントとして専用の中～大規模の水素製造・水素化設備が必要となる。

これに対し、太陽光をエネルギー源として水を水素源とする水素化は、持続可能な社会の形成に大きく寄与する技術である。例えば、太陽光を光源として起電力数Vの太陽電池で水を電気分解し、水の水素を水素源としたトルエン水素化によるメチルシクロヘキサン製造を行うシステムが構築できれば、社会的なインパクトは大きい。

ここで、水素透過膜であるパラジウム(Pd)膜では、水素が膜表面で解離して金属内に溶解し透過する。このため、Pd膜は高選択性にて水素を透過でき、Pd膜を水電解の水素発生電極に用いると透過した水素には酸素が混入しない。我々は、Pd膜を利用して水電解で生じた水素と酸素を分離し、その水素でトルエンを水素化するプロセスの検討を進めている(図1)。このプロセスでは、陽極の白金(Pt)と陰極のパラジウム膜間に通電して水を電気分解することで、パラジウム膜上に水素を発生させ、膜を透過した活性な水素が触媒層に導かれトルエンのメチルシクロヘキサンへの水素化反応が進行する。

本研究では、水素透過膜と触媒を組み合わせた水電解によるケミカルハイドライド合成装置を作成した。さらに、作成した装置を用いてトルエン水素化によるメチルシクロヘキサン合成を行い、水素化反応の温度依存性等を評価した。

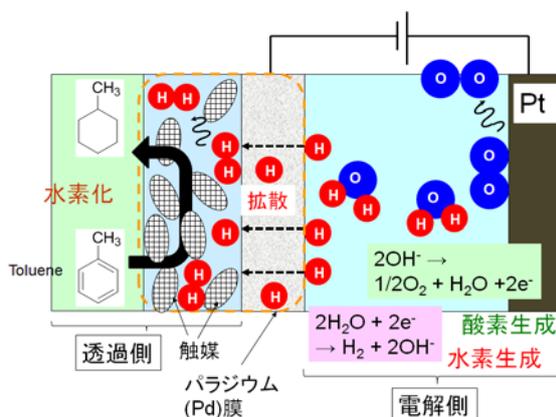


図1 Pd膜電極による水電解を用いた水素化の原理

2. 研究成果および考察

図2に、本研究にて作成したPd膜を電極とした水電解水素化装置を示す。(a)は装置全体図、(b)はPd膜ユニット、(c)は装置の写真である。装置はPd膜ユニットを介して水電解を行う電解側と水素化を行う透過側に分かれている。Pd膜ユニットは、Pd膜(Pd 75%-Ag 25%, 直径10 mm, 厚さ0.1 mm)とステンレスメッシュの間に触媒(5wt%Pt/Al₂O₃)0.05 gを充填した触媒層を配置し、PTFEワッシャーで挟んだものである。

水素化反応では、電解側からはHPLCポンプにて0.5 mol/Lの水酸化カリウム水溶液を0.5 g/minで、透過側からはArを0.35 cm³/minにて流通させバブリングにてトルエンを供給した。温度313~413 K, 電解側圧力0.8 MPa, 電圧4 Vとした。電解側ではPt線上で酸素生成(4OH⁻→O₂+2H₂O+4e⁻)が、Pd膜上では水素生成(2H₂O+2e⁻→H₂+2OH⁻)が生じ、生成水素が膜の透過側に移動し、触媒層にてトルエンと反応しメチルシクロヘキサンとなる(C₆H₅CH₃ + 3H₂ → C₆H₁₁CH₃)。透過側圧力は0.1 MPaとした。透過側の生成物であるメチルシクロヘキサンと未反応物のトルエンをベンジルアルコールトラップにより回収し

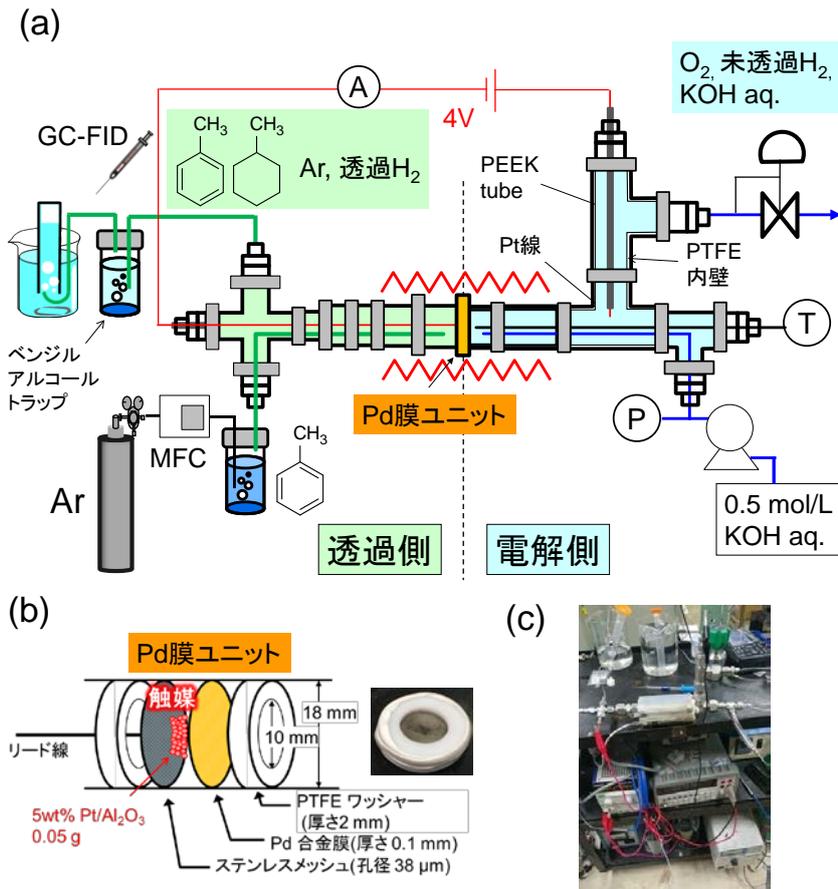


図2 作成した水素化反応装置

てGC-FIDにて定量した。透過水素は水上置換により回収した。

まず、装置安定性を評価した。図3に、経過時間と電流値およびトルエン転化率の関係を示す。343 ~ 373 K、Ar流量1cm³/minにてそれぞれ7 時間水素化反応を行った結果、温度に関わらず電流値とトルエン転化率はほぼ一定であった。本実験での生成物はメチルシクロヘキサンのみであったことから、水素化反応が安定的に進行していることがわかった。また、比較実験として触媒を導入しない実験を行った所、水素化反応が進行しなかったことから、水素化は触媒上で主に進行している。

図4に、接触時間とトルエン転化率の関係を示す。ここで、接触時間は、トルエン流量に対する触媒重量で定義した。313 Kでの最大転化率は約10%であった。これは、本システムにて室温付近にて水素化によるケミカルハイドライド合成が可能であることを示している。

また、いずれの温度でも接触時間の増大によりトルエン転化率が増大した。特に、343 K以上の最大トルエン転化率は90%以上となった。同じ接触時間では高温ほどトルエン転化率が大きくなった。これは、温度上昇にともないPd膜の水素透過係数も増大するため、透過水素量が大きくなり透過側の水素分圧が上昇したこと、温度上昇により水素化反応速度そのものも増大したことによるためである。

なお、電流値から計算した理論水素生成速度に対する透過側の水素流量とメチルシクロヘキサンとなった水素流量の合計を比較した所、平均約75%であり発生した水素のうち3/4が膜を透過していた。

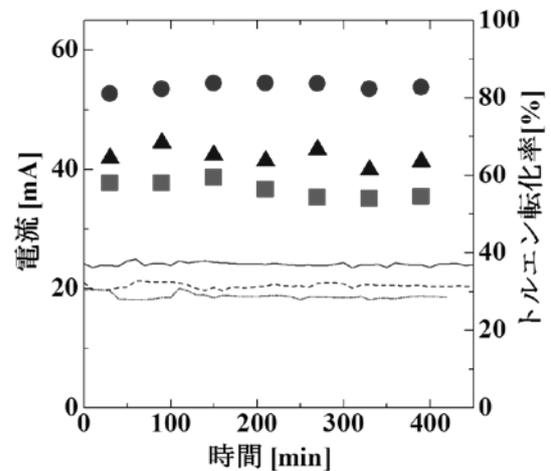


図3 経過時間と電流値およびトルエン転化率の関係(電流値とトルエン転化率 破線&■: 343 K, 点線&▲: 353 K, 実線&●: 373 K)

図5に、温度に対する電流と水素利用率の関係を示す。温度上昇により電流値も上昇した。これは一般的な電解に見られる温度上昇による電極周囲の拡散抵抗の減少に起因するものである。

ここで、水素利用率は理論水素生成速度に対するメチルシクロヘキサン生成に使用された水素消費速度であり、生成した水素のうち水素化に利用された水素の割合を表す。本研究での水素利用率は最大52%であり、この時生成水素の約半分が水素化に利用されている。低温領域ではAr流量に関わらず水素利用率は同程度であり、温度上昇にともない水素利用率が増大する傾向を示した。これは、低温では水素化反応速度が小さく水素化反応全体が反応律速であるためである。340 K以上ではAr流量が大きいほど水素利用率が増大していた。これは、Ar流量増大によりトルエン供給量も増大し、水素を消費しやすくなったためである。水素利用率は水素化反応速度、トルエン供給量、さらに水素生成量のバランスで決定されるものと考えている。

3. 将来展望

水素透過Pd膜を電極とした水電解水素化反応によるケミカルハイドライド製造は、高圧水素を必要とせず、安全かつコンパクトな装置として配置場所の制約も少ないことから、その場でエネルギーを製造・利用する分散型エネルギー社会における主要なシステムとして期待できる。今後は、装置の実用化に向けて水素化反応速度や水素利用率のさらなる向上を図るために、膜の薄膜化や膜と触媒の密着性の向上に向けた装置開発を進めていく予定である。

4. 研究発表

学会での発表

1) 佐藤剛史、佐藤柊平、伊藤直次、水素透過パラジウム膜電極を用いた水電解水素製造装置の開発、化学工学会第48回秋季大会、2016年9月6日、徳島大学

2) 佐藤剛史、佐藤柊平、伊藤直次、水素透過膜電極を用いた水電解によるケミカルハイドライド製造、化学工学会福島大会2016、2016年11月26日、コラッセ福島

学会誌への投稿

3) Takafumi Sato, Ayaka Takada, Naotsugu Itoh, Low temperature hydrogenation of toluene by electrolysis of water with hydrogen permeable palladium membrane electrode, Chemistry Letters, 46, 2017, 477-480.

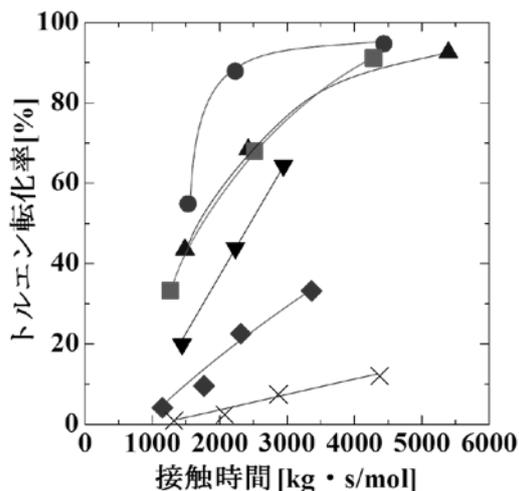


図4 接触時間とトルエン転化率の関係 (x: 313 K, ◆: 323 K, ▼: 333 K, ■: 343 K, ▲: 353 K, ●: 373 K)

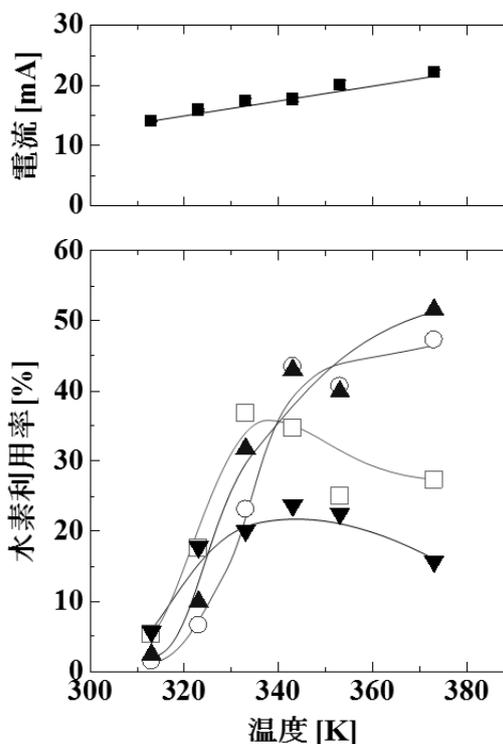


図5 温度に対する電流と水素利用率の関係 (Ar流量 ▼: 0.3~0.4 cm³/min, □: 0.6~0.7 cm³/min, ▲: 1.0~1.2 cm³/min, ○: 1.6~1.7 cm³/min)