

水電解による水素製造・精製・水素キャリア合成を同時に行う革新的な水素透過金属膜電極装置の開発

宇都宮大学 工学部基盤工学科

佐藤 剛史

1. はじめに

水素エネルギー社会・分散化社会への移行が進行する中で、狭小地にて再生可能エネルギー由来の電力で水素を製造し、常温で液体状態である水素キャリア(例:芳香族水素化合物)として貯蔵する小型システムの構築が期待されている。このシステム構築のためには、コンパクトな水電解水素製造とそれに引き続く水素化反応を同時に可能とするデバイスが必要となる。

ところで、水素を選択的に透過する水素分離膜として、導電性を有する金属膜であるパラジウム-銀合金膜(Pd-Ag 膜)が知られている。図 1 に、本膜の水素透過機構を示す。水素分子が高水素分圧側にて金属上に吸着し原子状に解離した後、水素原子が金属結晶格子内を拡散することで膜の反対側に透過する。膜の反対側では、水素原子が再結合して脱着することで、見掛け上水素透過が進行する。水素以外の分子は解離できず透過できないため、本膜は高い水素選択性を有する。

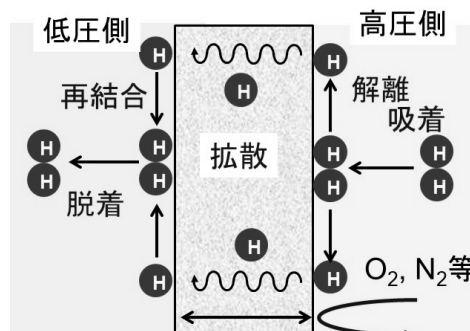


図 1. パラジウム-銀合金膜の水素透過機構

我々は、この Pd-Ag 膜を電極とした水電解を利用した水素キャリア製造プロセスの開発を進めている。¹⁾⁻³⁾ 図 2 に、本プロセスの概略を示す。再生可能由来の電力を利用し、カソード電極として Pd-Ag 膜を用いた電解槽にて水電解を行う。この時、カソードの膜電極表面にて水素が発生することで水素製造が生じる。ここで生成した水素が原子状となり Pd-Ag 膜の結晶格子内を透過することで選択的な水素透過が生じ、水素から酸素や水蒸気を除去する水素精製が進行する。水素はそのまま用いることも可能であり、さらに膜の透過側に担持金属触媒層を配置しトルエン水素化を行うことで、メチルシクロヘキサン（水素キャリアの一種）の合成が可能となる。すなわち、本装置にて水素製造・水素精製・水素化を一体化して行うことが可能となり、これらを達成するためのコンパクトな装置の作成が可能となる。本プロセスは原理的に可能であることが明らかとなっているものの、膜面積増大や電極間距離短縮など実用化を見据えた装置改良や水素化条件の最適化が課題である。

本研究では、従来の装置の知見をもとに新たに Pd-Ag 膜電極による水電解を利用した水素化装置を作製した。作製した装置を用いて水電解によるトルエン水素化を行い、水素化への温度や水素供給量の影響を評価した。

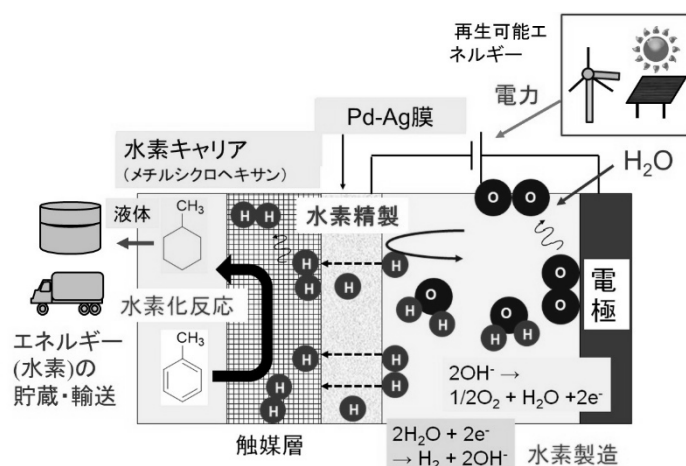


図 2. Pd-Ag 膜電極による水電解を利用した水素キャリア製造プロセス

2. 水電解水素製造・水素化装置の開発と実験方法

ここでは、今回開発した水電解水素製造・水素化等装置について説明する。図 3 に今回作製した電解セルの断面図を、図 4 に電解セルと装置全体の写真を示す。セルはステンレス製であり、図 4(b)に示すようなセル内の空間にテフロンブロックなどを配置することで所定の流路や電極などを配置可能な構造としている。ここで、図 3(a)を参照して説明を進める。電解槽は 2.0 cm×2.0 cm×1.0 cm の空間であり、電極間距離は 1.0 cm となる。これは、従来型装置^{1),2)}と比較して膜面積が 5 倍、電極間距離が約 1/10 に相当し、水電解がより容易に進行する構造となっている。カソードは Pd-Ag 膜電極(Pd75wt%-Ag25wt%で 0.1 mm 厚)であり、アノードは Pt メッシュ(孔径 80 mesh)である。装置の構造上、溶液との接触面積が 20 mm 角であり、カソードとアノードに用いる材料はそれより少し大きい 25 mm 角規格とした。触媒は、市販の 5wt%Pt/Al₂O₃ 触媒 0.075g を用いた。これをステンレスメッシュ(39 mesh)にて包み込むことで触媒層とした。カソードに接触させる導線にはステンレス線(直径 1.0 mm)、アノード側に接触させる導線には Ag 線(直径 0.4 mm)を用いた。これらは絶縁のために接触部以外を PEEK チューブ(外径 1/16 inch)で被覆されている。アノードに関しては、導線に対する接触部分となる先端を 4 mm 程度露出させ、金メッキばねを介して電極と接触させることで通電を可能とした。カソードについては、ステンレス線を触媒層と接触させ、触媒層のステンレスメッシュを介して膜と接触させることで膜電極への通電を可能とした。

電解液供給のために、セル下部のカソードとアノード両側に各 1 ケ所、溶液排出部としてセル上部のカソードとアノードの各 1 ケ所の計 4 か所に孔を設けた。セル下部の孔から電解液である水酸化カリウム溶液を供給した。電解液はおもに電極近傍を通過する構造となっており、電極表面に気泡が発生した場合に速やかに排出できるようになっている。Pd-Ag 膜を介した電解部の反対側には、キャリアガスである窒素と窒素バブリングによりトルエンを供給した。供給した窒素やトルエンは、触媒層を通過した後に膜を透過した水素や生成した水素化物を伴いセル外へと排出された。

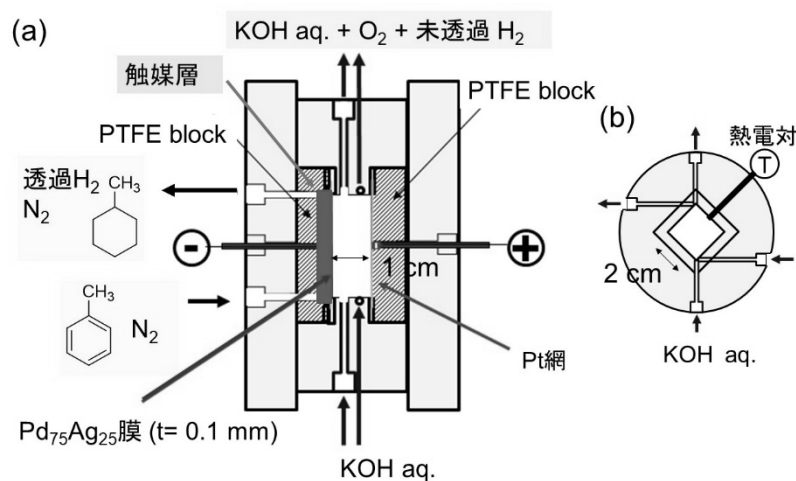


図 3. 電解セルの断面図(a:縦断面、b:横断面)

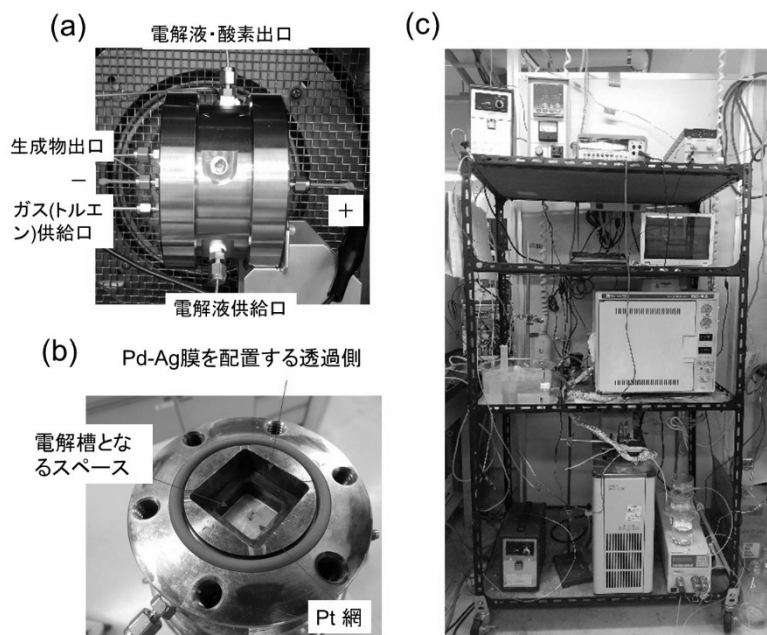


図 4. 電解セル、装置全体の写真(a:電解セル縦断面、b:電解セル内部、c:装置全体)

図 5 に、水電解水素化装置装置全体の構造を示す。なお、装置全体の写真は図 4(c)に示した通りである。電解セルを反応温度に設定した GC オープン内に設置することによって、セルの温度制御を行った。0.5 mol/L 水酸化カリウム水溶液は、HPLC ポンプを用いて電解セル下部から 1.0 g/min にて電解側に供給した。窒素はマスフローコントローラーによって供給し、所定温度に制御したトルエン液体内を通過させることでトルエンを同伴した状態にて膜の透過側に供給した。未透過水素と酸素は水酸化カリウム水溶液とともに背圧弁を経て、透過水素は窒素とともに装置外部へ排出された。電解側圧力について、今回は背圧弁を全開として常圧で制御した。また、直流電源にて、アノード・カソード間に所定の電圧を印加し、デジタルマルチメーターにて電流値を継続的に測定した。印加電圧は通常 2.0 V とした。電解側・透過側から

排出された気体中の水素・酸素について、水上置換法によりプラスチック製メスシリンダーに回収しその流量を測定し、ガスの一部をサンプリングして GC-TCD にて定性・定量を行った。また、液体生成物はベンジルアルコールトラップにて補足した後、GC-FID にて定性・定量した。

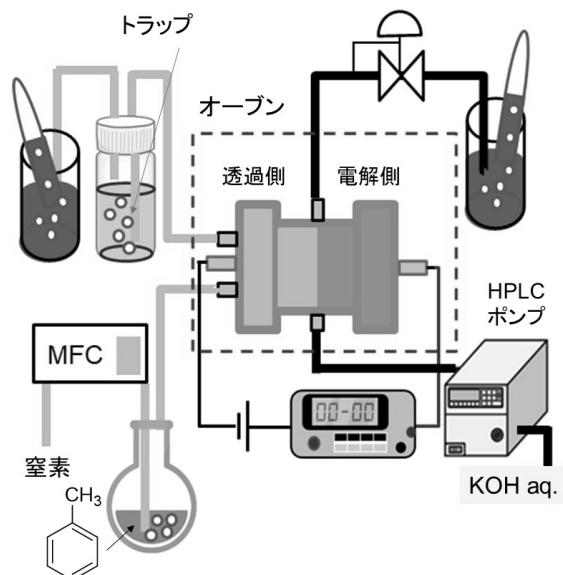


図 5. 水電解水素化装置全体の構造

3. 水電解水素製造・水素化装置による水素キャリア合成

まず、水素製造に関する温度の影響について説明する。図 6 に、電流値、水素透過率、透過水素量と温度の関係を示す。ここで、水素透過率は、生成した水素に対して膜を透過した水素の割合で定義した。温度上昇により電流値が増大していた。これは、通常の水電解と同様、温度上昇により水の粘度が低下し膜近傍への物質移動が促進されたためである。水素透過率は、常に 90%以上であり、水電解で発生した水素のほとんどが膜を透過して水素化での利用が可能な状態であった。今回の装置では膜の透過側にキャリアガスとして窒素を供給しているため、膜の透過側の水素が速やかに膜近傍から移動することで、透過側の水素分圧が低下することで水素の膜透過が促進されていた。水素透過率が温度上昇によりさらに上昇したのは、温度上昇により水素透過係数が増大する膜の特性によるものである。⁴⁾ 透過水素流量はこれらの要因により温度上昇により増大していた。

次に、トルエン水素化の結果について説明する。図 7 に、トルエン転化率、供給水素過剰率、水素利用率と温度の関係を示す。液体生成物はメチルシクロヘキサンのみであった。トルエンの水素化物であるメチルシクロヘキサンが生成したことから、本装置により水電解由来の水素を利用した水素キャリア合成が可能であることが明らかとなった。トルエン転化率は 40 °C で 18%であり、温度上昇により増大し 95 °C にて 86%になった。これは、温度上昇による水素透過量の増大と反応速度の増大によるものと考えられる。ここで、供給水素過剰率を、 $\text{供給水素過剰率} = \frac{\text{透過水素量}[\text{mol/s}]}{(\text{トルエン供給量}[\text{mol/s}] \times 3)}$ にて定義し、水素化に必要な水素量に対して反応場に供給した水素量として表す。ここでの検討では、供給水素過剰率が 1 以下であり、トルエン全体の水素化に必要な水素量以下での反応であることがわかる。また、水素利用

率を、水素利用率 = (水素化に利用された水素量[mol/s]/透過水素量 [mol/s]) $\times$ 100 にて定義し、反応場に供給した水素のうちどの程度が水素化反応に用いられているかを表す。水素利用率は、温度上昇により 20%から上昇し最大 80%程度となった。未利用の水素が存在することから、触媒とトルエンの接触に課題があると考えている。

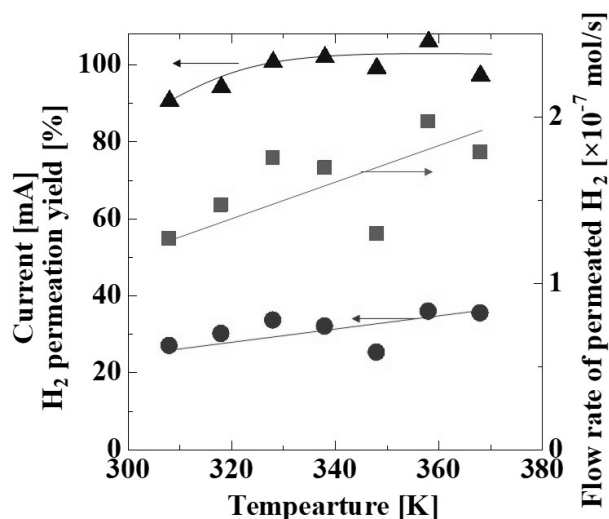


図 6. 電流値、水素透過率、透過水素量と温度の関係(95 °C, 窒素流量 0.5 cm³/min, ● : 電流値, ▲ : 水素透過率, ■ : 透過水素流量)

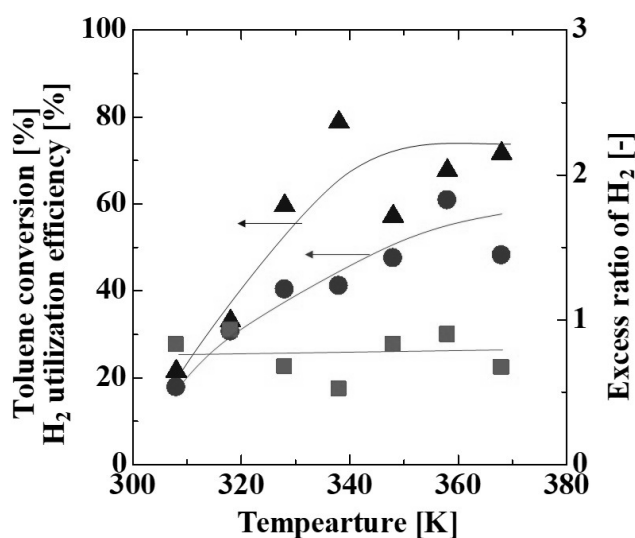


図 7. トルエン転化率、供給水素過剰率、水素利用率と温度の関係(95 °C, 窒素流量 0.5 cm³/min, ● : トルエン転化率, ▲ : 水素利用率, ■ : 供給水素過剰率)

ここで、95 °Cにて窒素流量を操作してトルエン供給量を変化させた実験を行った。図 8 に、トルエン転化率、供給水素過剰率、水素化速度と接触時間の関係を示す。ここで、接触時間[(kg・s)/mol]は、触媒量[kg]をトルエン供給量[mol/s]で除したものであり、供給したトルエンと触媒がどの程度接しているかの指標である。接触時間が増大することでトルエン転化率も増大し、

W/F=4000 (kg・s)/mol 付近にて 90%以上となった。図 7 で説明した窒素流量 0.5 cm³/min は、W/F=824[(kg・s)/mol]に相当する。この条件よりも窒素流量を低下させてトルエン供給量を減少させ接触時間を増大させることで、見掛け上の反応が進行していた。低いトルエン供給量では、供給したトルエンのほぼ全てをメチルシクロヘキサンに転換可能であることがわかった。供給水素過剰率は接触時間の増大により 0.7 から 2.5 に増大しており、反応時間の増大に加えて供給水素量の増大も長い接触時間にて反応が促進された要因と考える。水素化速度は接触時間の減少により減少し、トルエン供給量が全体の反応量に大きく関係していることがわかった。

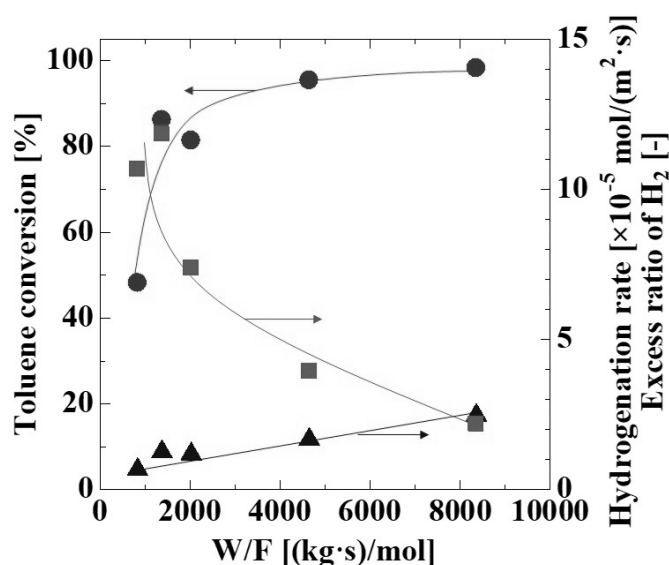


図 8. トルエン転化率、供給水素過剰率、水素化速度と接触時間の関係(95 °C, ● : トルエン転化率, ▲ : 供給水素過剰率, ■ : 水素化速度)

さらに、95 °Cにて電圧を 1.7~3.0 V の間で操作し、トルエン供給量はそのままに発生水素量を操作し供給水素量を変化させることで供給水素過剰率を変化させる実験を行った。図 9 に、トルエン転化率、電流値と供給水素過剰率の関係を示す。供給水素過剰率の増大により電流値が増大している。これは、電圧を増大させると電流値が増大し水素発生が促進されるため、最終的に膜の透過側に供給される水素量も増大したためである。本条件下にて供給水素過剰率は 0.43 から 1.80 まで増大した。トルエン転化率は供給水素過剰率の増大により増大し、供給水素過剰率 1.6 付近でほぼ 100%近くになった。これは、トルエン水素化を進行させるのに水素供給量の増大が有効であることを示している。さらに、現装置にてトルエン水素化を完全に進めるには、化学両論比よりも少し多めの水素供給量が必要であることを示している。トルエンと水素の接触過程を効率化することで、所定のトルエン転化率に必要な供給水素過剰率を低下させることが可能と考える。

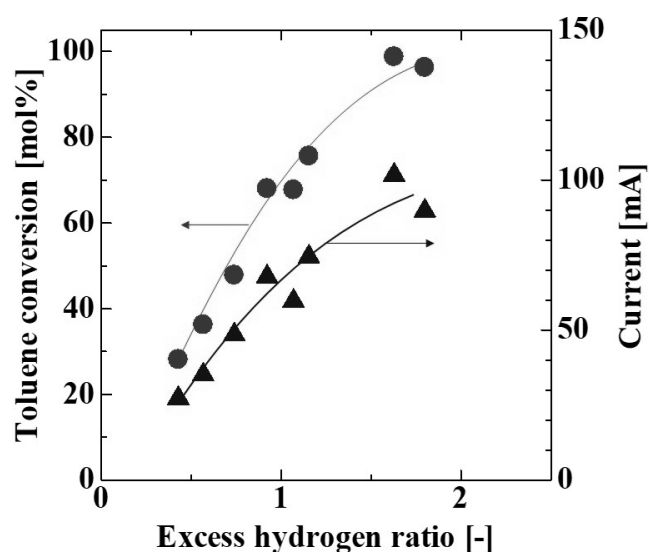


図 9. トルエン転化率、電流値と供給水素過剰率の関係(95 °C, ● : トルエン転化率, ▲ : 電流値)

4. まとめ

本研究では、水電解による水素製造・水素精製・水素化による水素キャリア合成を同時に達成可能なシステム開発のために、パラジウム－銀膜を電極とした水電解水素化装置を作製した。作製した装置を用いて水電解によるトルエン水素化を行った結果、本装置にて水電解により生成した水素の 90%以上が膜を透過し、トルエン水素化によるメチルシクロヘキサン合成が選択的に進行し、トルエン条件によってはほぼ全てのトルエンが反応することを確認した。さらに、トルエンに対する水素供給量の増大がトルエン転化率増大に有効であることを明らかとした。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、(公財)天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 佐藤剛史, 島村雛季, 伊藤直次, “水素透過パラジウム膜を電極とした加圧水電解における水素製造・分離と水素化反応への応用” 高圧力の科学と技術, 31, 32–40, (2021).
- 2) T. Sato, A. Takad and N. Itoh, “Low-temperature hydrogenation of toluene by electrolysis of water with hydrogen permeable palladium membrane electrode,” Chem. Lett., 46,.477-480 (2017).
- 3) T. Sato, S. Sato and N. Itoh, “Using a hydrogen-permeable palladium membrane electrode to produce hydrogen from water and hydrogenate toluene,” Int. J. Hydrogen Energy, 41,.5419-5427 (2016).

- 4) E. Serra, M. Kemali, A. Perujo and D.K. Ross, "Hydrogen and deuterium in Pd-25 pct Ag alloy: Permeation, diffusion, solubilization, and surface reaction," *Metall. Mat. Trans. A*, 29, 1023-1028 (1998).