

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 24 日現在

機関番号：12201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760716

研究課題名(和文)高温高圧水中への連続的水素供給のための水素透過型水電解セルの開発

研究課題名(英文)Development of hydrogen permeable electrolysis cell for continuous hydrogen production from high temperature water

研究代表者

佐藤 剛史(SATO, Takafumi)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60375524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：水素透過膜であるパラジウム膜と白金電極間に通電して水を電解し、パラジウム膜を透過した高純度水素を回収する水素透過型水電解セルを含む水素製造装置を作成した。最大2MPaでの運転が可能であることを確認し、常圧では温度上昇により電解が促進されて水素透過率が増加し、高温ほど水素製造・水素透過に有利であることを明らかとした。また、水電解で生成してパラジウム膜を透過した水素を利用する水素化還元装置も作成し、膜の透過側に水素化触媒層を設けることで芳香族化合物の水素化が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Innovative hydrogen production apparatus that electrolyzes water by means of conduction between platinum electrode and hydrogen permeable palladium membrane was developed to produce highly pure hydrogen. The maximal operating pressure was 2 MPa. The electrolysis was promoted and hydrogen permeability increased with increasing temperature at ambient pressure, which means that hydrogen production and hydrogen permeation was preferred in high temperature region. Further, hydrogenation apparatus utilizing hydrogen permeated through palladium membrane from water electrolysis side was also developed. The hydrogenation of aromatic compounds occurred by the addition of hydrogenation catalyst layer on the permeation side of palladium membrane.

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：水素透過膜 電解 水素製造 水素化

1. 研究開始当初の背景

高温高压水中(概ね 200°C, 20 MPa 以上)に水素を供給すると、水に水素・有機物・無機塩などが溶解した水 rich 相や均一液相が形成され、気体水素-固体・液体間の反応に見られる物質移動律速制約が少ない高効率還元反応場となる。本反応場は、有機合成、バイオマスや重質油・石炭からの化学原料回収、ナノ金属微粒子製造など、新規反応場としての期待が高い。高温高压水中への選択的かつ連続的水素供給法が提案できれば、還元反応場を利用したプロセス構築の可能性も大きい。

しかし、高温高压水中への水素供給方法は、回分式反応器中に数十気圧の高圧水素を封入する方法が主で、連続式反応への適用に課題がある。水の電気分解も有力な水素供給法であるものの、陽極と陰極の電極間距離を短くして電流を確保しているため、水素と酸素がほぼ同一箇所にて発生して分離が困難であり、水素のみを選択的に供給することができない。

一方、水素エネルギー分野ではパラジウム膜が水素透過膜として利用されている。ここで、パラジウム膜を陰極、白金棒を陽極として水の電解を行うと、白金棒周囲に酸素が発生し、パラジウム膜を透過した水素により、膜の反対側の反応場に水素のみを選択的かつ連続的に供給可能となる。さらに、水素供給能に加えて、パラジウム膜表面上が有効な還元反応場となることが指摘されており、実際に潤滑油中の酸化防止剤の水素化還元が進行することが報告されている。

以上のことから、パラジウム膜を利用することで、高温高压水中への連続的水素供給あるいはそこでの水素化還元反応が期待できると考えた。

2. 研究の目的

まず、耐圧を考慮して管状とした高温高压用の水素透過型水電解セルを作製する。次に、水電解セルを組み込んだ流通式水電解装置を作成する。次に、本装置を用いた水素製造試験を行い、水の諸物性を変化させ、その際の水素発生量・電流効率の関係を整理する。本装置の性能評価を通じて、連続的水素供給システムへ向けた課題を整理する。

また、モデル化合物である芳香族の水素化還元を行い、パラジウム膜表面の水素化還元反応性を評価する。これらの結果を元に、水素化還元反応の効率化へ向けた課題を整理する。

3. 研究の方法

(1) 水素製造実験

図1に、水素製造セルの原理を示す。水が存在した空間に陽極の白金と陰極のパラジウム膜があり、その間に通電する。すると、白金部では酸素が発生し、パラジウム膜では膜上に水素原子が生成し、その一部が膜を透

過して、再結合することで水素となる。この原理により、水を電解して水素を高純度で回収することが可能となる。本研究では、この原理を基に具体的な装置設計・製作を行った。

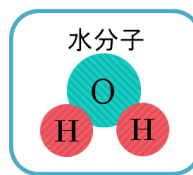
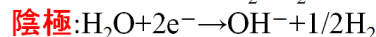
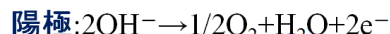
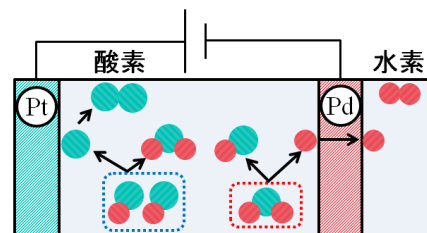


図1 水素製造セルの原理

図2に、本装置の中心部である水電解部の概略図、写真入りの拡大図を示す。耐圧性を確保するために、内径 8 mm のステンレス管を格納容器とした。管内には Pd 膜を挟み込むように 4 流路の Al_2O_3 チューブを配置し、片側の 2 流路には陽極の白金線と熱電対を挿入した。陰極は Pd75%-Ag25% の板で、これを水素透過膜とした。テフロンシールとチタン製ワッシャーによって透過膜をシールすることで、これらの厚みを利用することで水電解用空間を確保した。現状では、膜の反対側の 2 流路は棒を挿入して閉鎖した。

白金線側(電解側)に KOH 水溶液を供給しつつ白金線とパラジウム膜間に電位差を与えることにより、白金線上では酸素生成 ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$) が、パラジウム膜上では水素

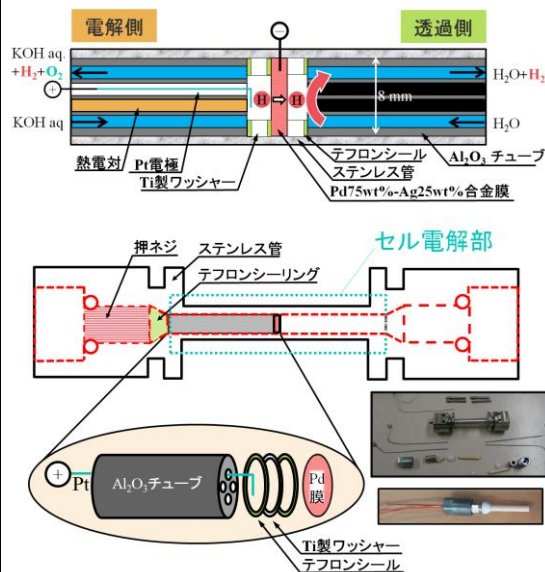


図2 水電解部の構造と写真

生成 ($4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$) が生じ、水素の一部がパラジウム膜の反対側(透過側)に拡散透過する。透過した水素は水素排出用に供給している水により押し出すことで電解部の外に排出させて回収する。格納容器については 10 MPa での耐圧性を確認している。

図 3 に、水電解部を組み込んだ流通式水電解装置の概略図と写真を示す。本装置システム全体では 2 MPa の耐圧性を確認している。HPLC ポンプで所定流量の電解液と透過水素排出用の水を供給し、ヒーターで水電解部の温度を制御した。電解側下流と透過側下流のラインを合流させた後、背圧弁で系内圧力を制御した。電解側の気体、 H_2 タンク内の気体を水上置換によって回収し GC-TCD にて分析した。

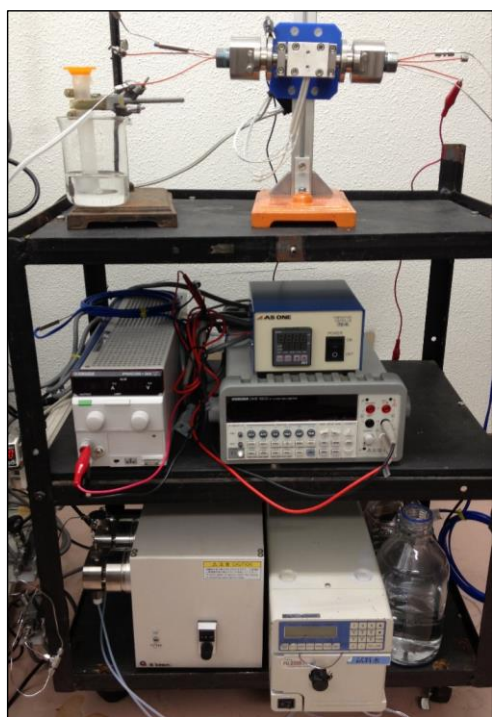
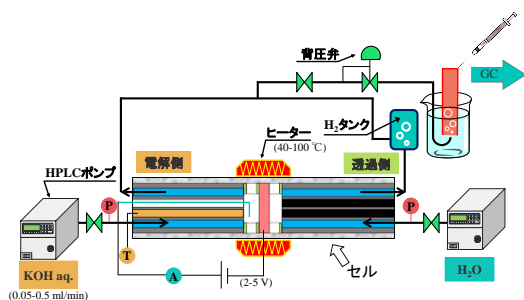


図 3 流通式水電解装置の構造と写真

(2) 水素化実験

水素製造装置と別に、水素化装置も作成した。図 4 に、水素化装置の電解部の構造と写真を示す。装置全体は高圧継手を組み合わせて作成し、内側をテフロン張りとする事で、主要部の絶縁性を確保した。装置の原理は水素製造装置と同様であるが、透過側に被水素

化物を導入し、パラジウム膜を透過した活性な水素を用いてその水素化を行う点が異なる。本研究では被水素化物としてトルエン 90wt%, ベンゼン 5wt%, 2-フェニルエタノール 5wt% 混合溶液 4.4g を用いた。温度 80 °C, 電圧 3V, 電解液流量 0.5 ml/min として反応させた。

また、予備実験でパラジウム膜のみでの水素化活性が低いことがわかったため、水素化を促進させるために、透過側のパラジウム膜の外側に触媒を仕込み、ステンレス金網で固定することで触媒層を形成させた。触媒は 5wt% Ru/C または 5wt% Pt/C とした。透過側にはトルエンを仕込んだままとし、回分式にて水素化反応を行った。一定時間毎にサンプリングした溶液を GC-FID にて分析することで、原料および水素化物を定性定量した。

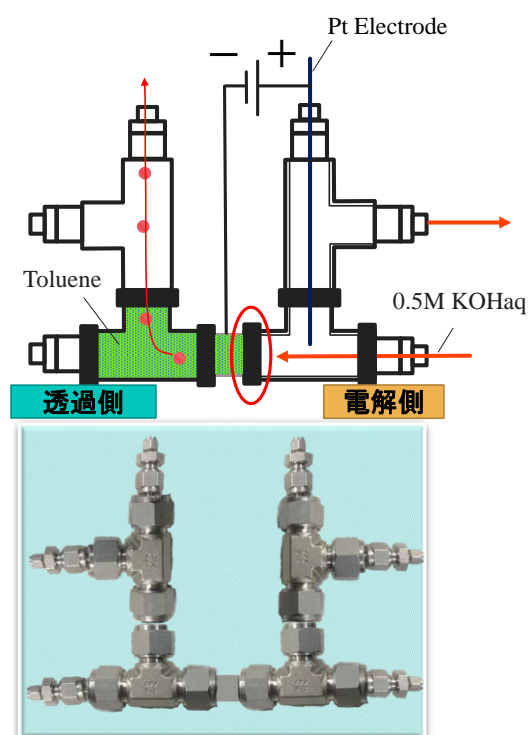


図 4 水素化装置の電解部の構造と写真

4. 研究成果

(1) 水素製造実験

図 5 に、電解液流量と発生気体流量の関係を示す。透過した水素流量は小さく、発生した水素流量と酸素流量の比はほぼ 1:2 であり、気体は水の電気分解由来のものと考えることができる。電解液流量の増大にともない、発生気体量も増大して一定となっている。なお、本研究での透過側気体は水素のみであった。

図 6 に、同条件での電流値と、発生した水素のうち膜を透過した割合を示す水素透過率の関係を示す。電流値も発生気体流量と同様、流量増加に対して一定となる挙動を示した。図 5 の結果と合わせると、これらはある一定流量以上では電極上での反応が律速と

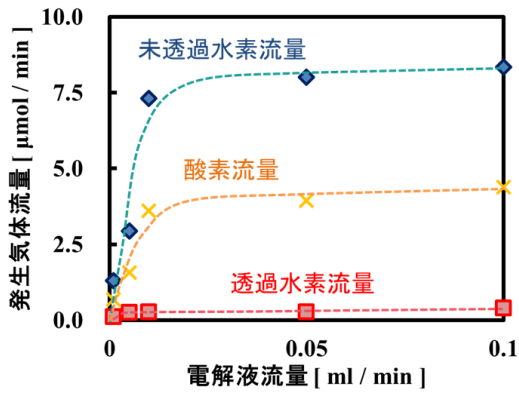


図5 電解液流量と発生気体流量の関係 (0.5 M KOHaq., 3V, RT, 0.1 MPa)

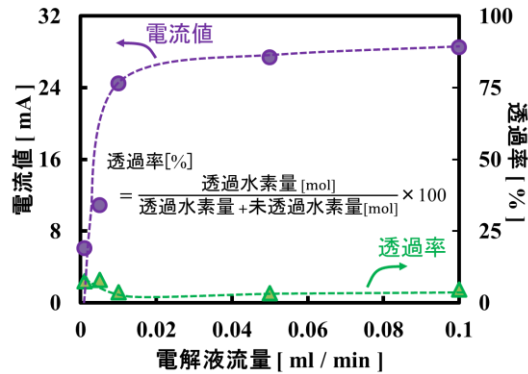


図6 電解液流量と電流値・水素透過率の関係 (0.5 M KOHaq., 3V, RT, 0.1 MPa)

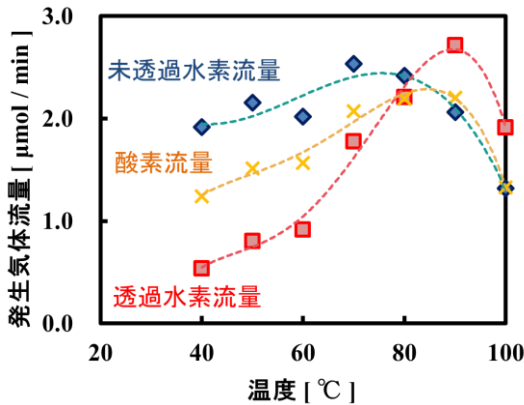


図7 温度と発生気体流量の関係 (0.5 M KOHaq., 5V, 0.5 ml/min, 0.1 MPa)

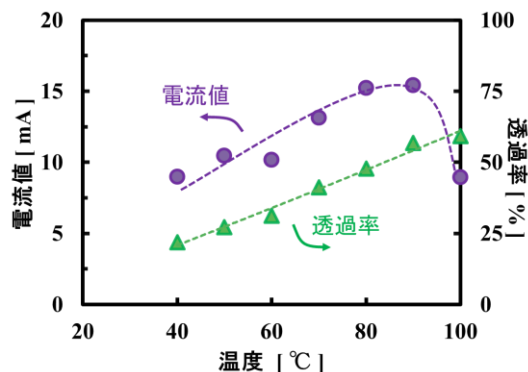


図8 温度と電流値・水素透過率の関係 (0.5 M KOHaq., 5V, 0.5 ml/min, 0.1 MPa)

M KOHaq., 5V, 0.5 ml/min, 0.1 MPa)

なっていることを示している。また、本条件では水素透過率は数%と小さかった。

次に、温度と発生気体流量の関係を評価した。図7に、温度と発生気体流量の関係を示す。温度上昇にともない発生酸素流量が増大し、90℃で最大となった後に100℃では減少していた。未透過水素流量と透過水素流量も、発生酸素流量と同様に温度上昇にともない一旦最大となった後に減少する挙動を示した。温度上昇により気生成が促進されたのは、イオンの移動が容易になったためである。一方、100℃での発生気体流量の急激な減少は、水が沸騰して水蒸気となったため、水の電解が抑制されたものと考えられる。

図8に、図7と同条件の電流値と透過率の関係を示す。温度に対する電流値の変化は発生気体流量と同様の傾向である。また、水素透過率は温度と共に上昇しており、90℃以上で50%を越え、最大59%となっていた。一般に、パラジウム膜の水素透過係数は温度上昇により増大することが知られており、この結果はその傾向を強く反映している。

図9に、図7、図8と同条件における実測発生水素量とファラデー則から求めた理論発生水素量との比較を示す。ここで、ファラデー則は以下の式で表す。

$$n[\text{mol}] = I[\text{A}]t[\text{s}] / 2F[\text{C/mol}]$$

実測発生水素量は、理論発生水素量とほぼ一致していることがわかり、本装置による水電解が妥当であることを示している。

このように、本装置では高温で水素回収が容易であることが明らかとなった。今後は、装置のさらなる高圧化により高温域での沸騰を抑制することで、より高温での効率的な水素製造を行うことが課題である。

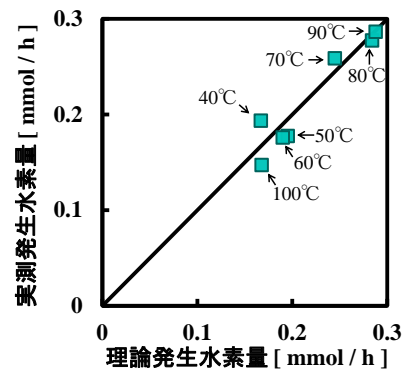


図9 実測発生水素量と理論発生水素量の比較 (0.5 M KOHaq., 5V, 0.5 ml/min, 0.1 MPa)

(2) 水素化実験

水素化装置を用いて、原料(トルエン 90wt%, ベンゼン 5wt%, 2-フェニルエタノール 5 wt%)の水素化を行った。主生成物は、トルエン由来のメチルシクロヘキサン、ベンゼン由来の

シクロヘキサン、2-フェニルエタノール由来のエチルベンゼンであった。このことから、本条件下では芳香環に対しては核水素化が、フェニルエタノールに対しては水酸基の水素化が優先的に進行することがわかった。

図 10 に、トルエン、ベンゼン、2-フェニルエタノール転化率と反応時間の関係を示す。反応時間の経過とともに転化率が上昇し水素化が進行していた。Ru/C と Pt/C を比較すると、Ru/C の方が圧倒的に活性が高かった。また、元々割合が多いトルエンの転化率が数%であったのに対して、ベンゼン、2-フェニルエタノールの転化率が反応時間 60h にてほぼ同様の 20%程度まで到達し、比較的高いことがわかった。

これらの結果は、本システムにより水素化が原理的に可能なことを示しているが、水素化率は時間オーダーで数%と低い。触媒と膜の接触方法など、装置上改良すべき点がありあることがわかった。

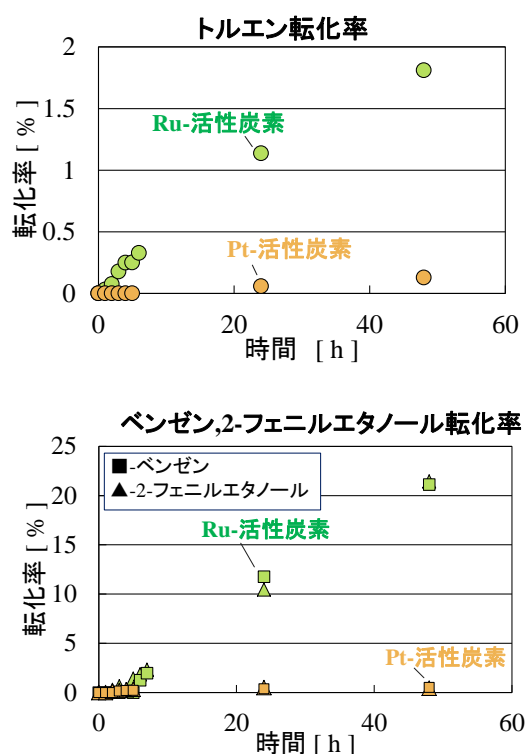


図 10 トルエン、ベンゼン、2-フェニルエタノール転化率と反応時間の関係 (5wt% Ru/C, 5wt% Pt/C, 温度 80 °C, 電圧 3V, 電解液流量 0.5 ml/min)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 1 件)

1) 佐藤柊平、佐藤剛史、陶究、伊藤直次、「パラジウム-銀水素透過膜を電極とする水電解装置の作製」、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 16 日、岡山大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

(1) ホームページ 等

<http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/makuitoh/home.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 剛史 (SATO, Takafumi)

研究者番号 : 60375524