

ギ酸からの高圧水素製造

産業技術総合研究所

創エネルギー研究部門

エネルギー触媒技術グループ

上級主任研究員 姫田 雄一郎

平成31年1月18日

低炭素社会・水素エネルギー社会 に向けた社会的要請

時空間的に偏在する再生可能エネルギーの効率的な利用には、エネルギーキャリアにより、エネルギーの貯蔵・輸送が必須

- ・安価で大規模な生産が可能なこと
- ・水素貯蔵と水素発生におけるエネルギー効率が
高いこと

貯蔵・輸送と水素発生が簡便な液体の
水素キャリアとしてギ酸を検討

他に開発中のエネルギーキャリア

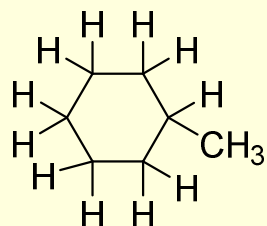
Liq. H₂

液体水素



H₂

極低温を取り扱う高度な技術が必要



MCH



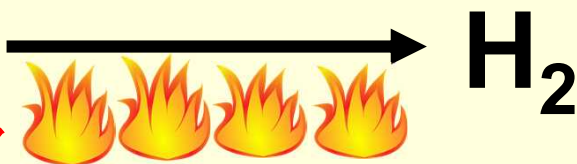
350度以上に加熱

H₂ + 様々な不純物



NH₃

アンモニア



400度以上に加熱

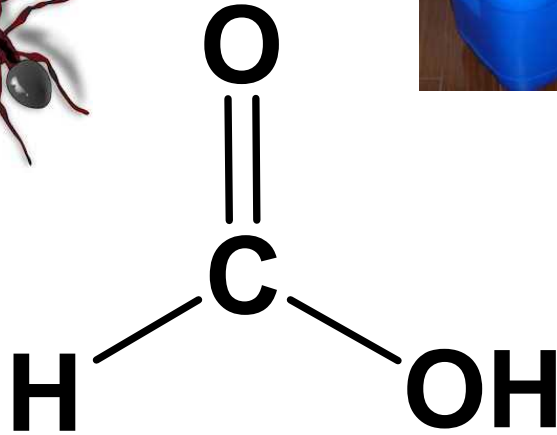
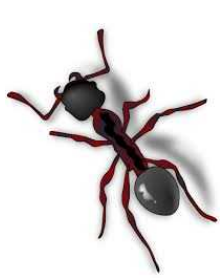
H₂

きれいな水素を取り出すことが難しいため、そのまま燃料として利用。

火力発電に利用

エネルギーキャリアには、水素を安価・簡便に製造可能な液体系水素キャリアがなかった。

ギ酸の特徴



\$400-800/ton

常温で液体 (沸点 101 °C)

○ 良生分解性

× 腐食性あり

90%以上のギ酸水溶液: 医薬用外劇物

78%以上のギ酸水溶液: 危険物第4類

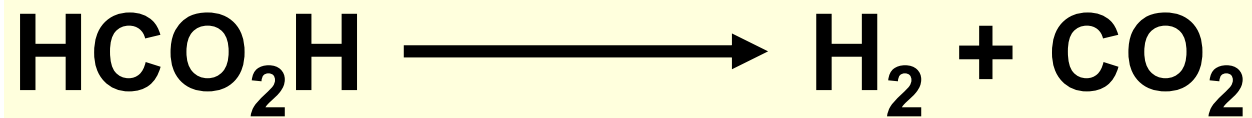
安衛法: 文書交付対象

生産量: 70万トン/年

製法: 酢酸の副生物

用途: 飼料防腐剤、皮なめし材、凍結防止剤

水素: 3億Nm³に相当
(FCV30万台への供給に相当)

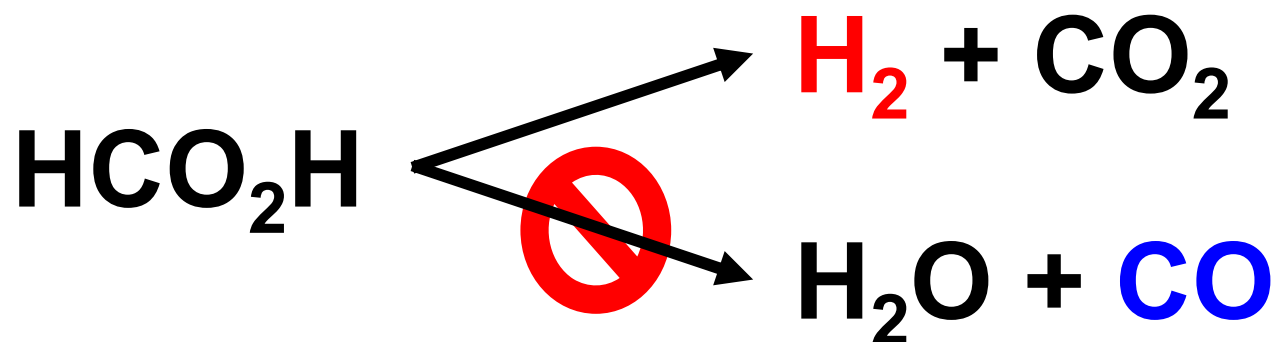


・液体なので取り扱いが容易

・水素ガスを600倍に圧縮 (MCHは500倍)

効率よくギ酸から水素を発生させる触媒開発が肝

従来のギ酸脱水素触媒では



- ・ 200°C以上過熱が必要
- ・ COが副生（低い反応選択性）
- ・ 有機溶媒、添加物が必要
- ・ 耐久性の欠如
- ・ 10 MPa以上に昇圧しない

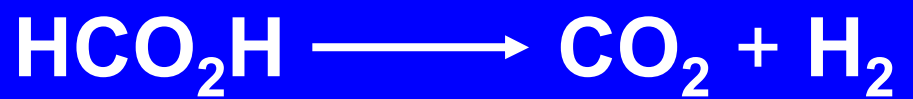
水中で効率よくギ酸から水素を発生させる触媒が必要

水素キャリアとしてのギ酸の特徴

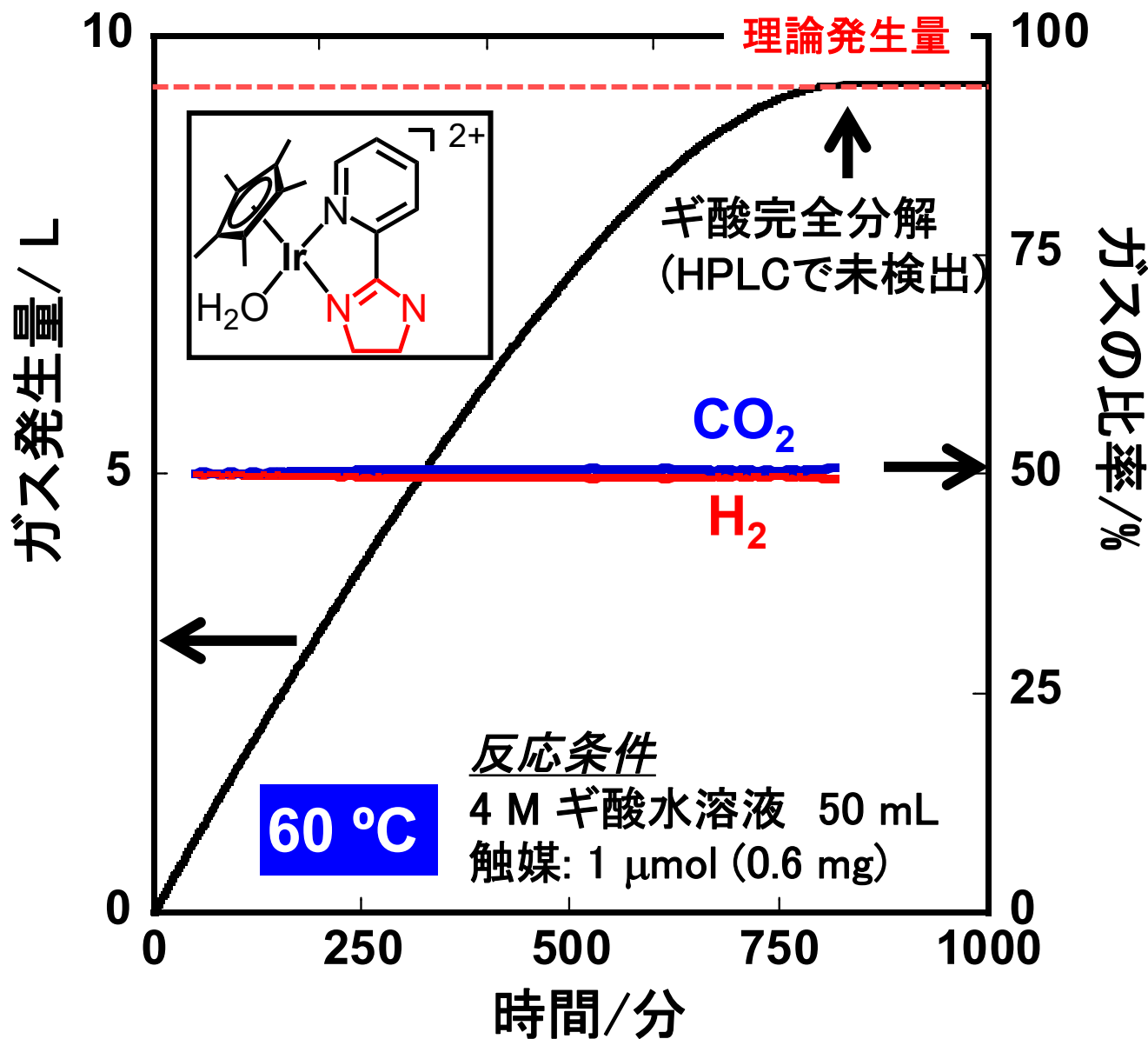
- **高いエネルギー効率**
80 °C以下水中で水素製造が可能
- **高圧水素供給可能**
100 MPa以上のガス供給が可能
- **高品質水素製造**
燃料電池電極の劣化の原因となるCOが副生しない
(改質器不要)
- **貯蔵・備蓄が容易**
原料のCO₂が無尽蔵で、大量に製造可能
78%未満で消防法対象外

他のキャリアを補完する特性

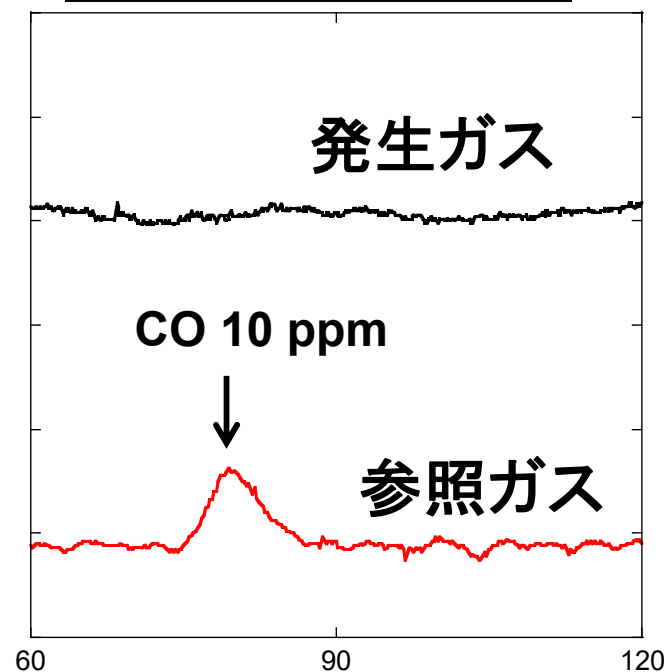
基本特性①: ガス分析



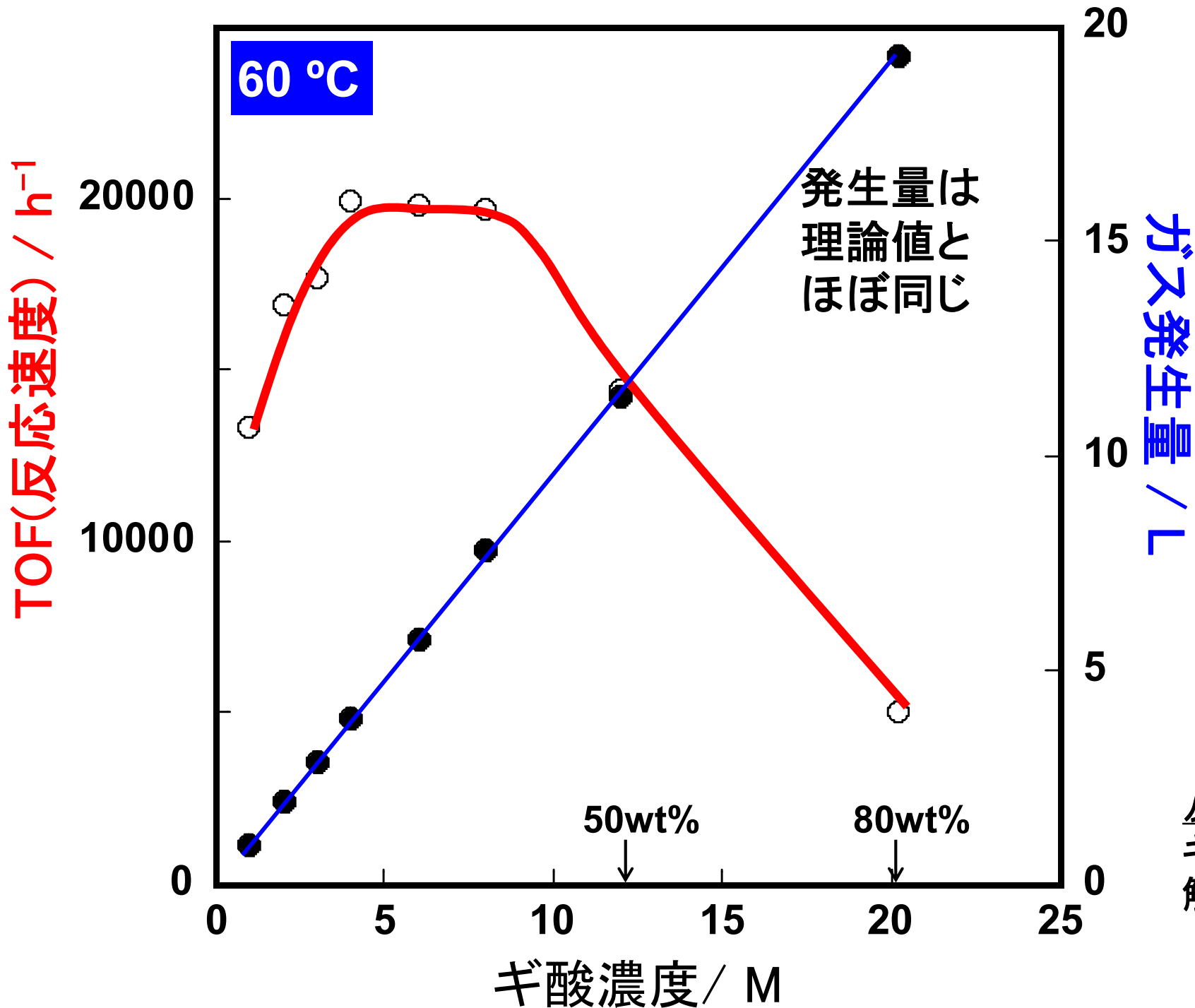
ギ酸水溶液に触媒を入れ、
加温するだけで水素が発生。



COガス分析



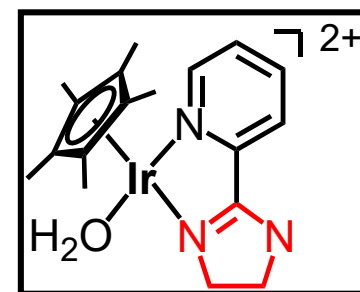
基本特性②: ギ酸濃度の影響



※語句の説明

TOF: 触媒回転頻度

触媒1分子当たり1時間で
反応するギ酸の分子数

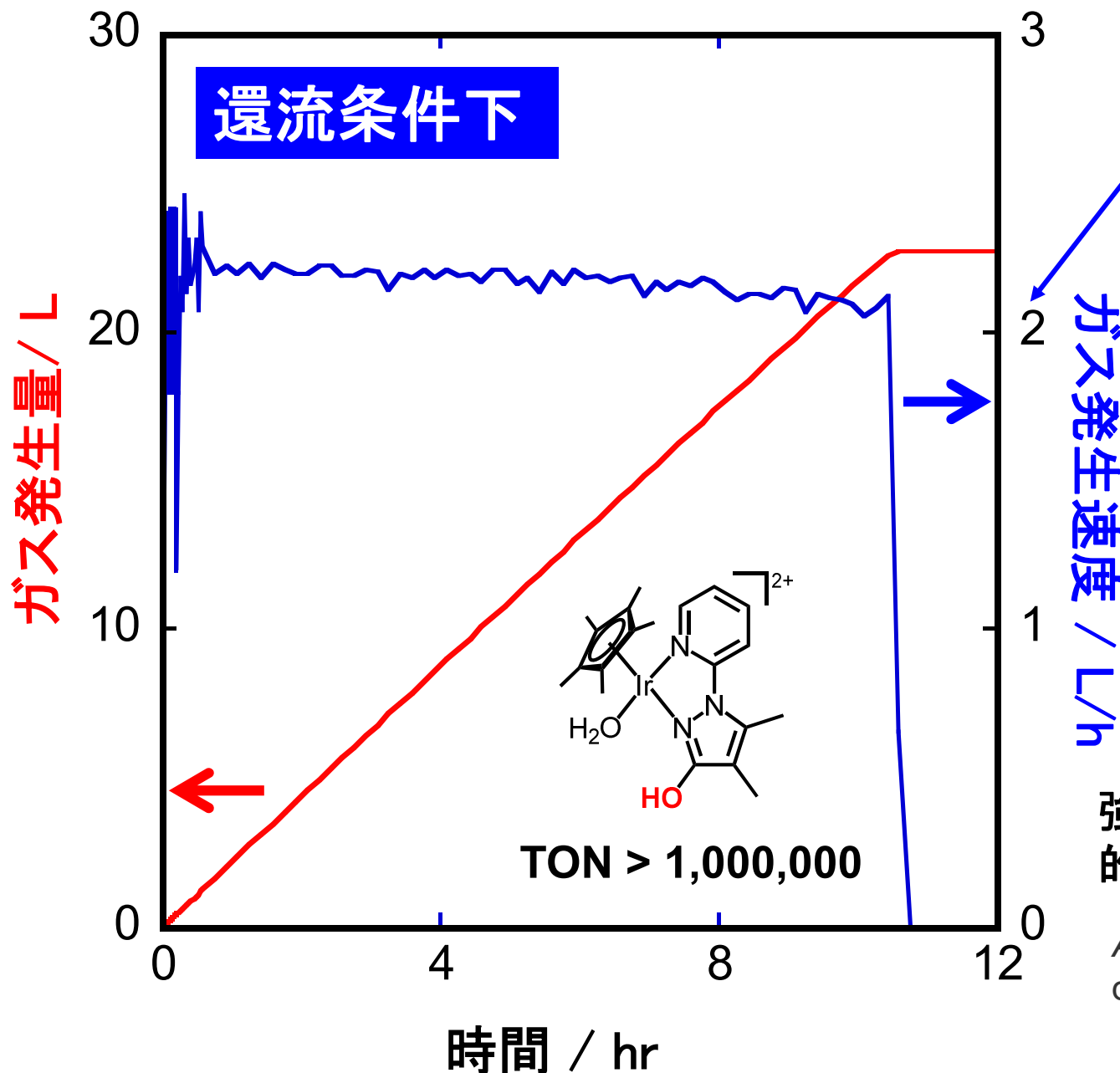


反応条件

ギ酸水溶液 20 mL

触媒: 1 μmol (0.6 mg)

基本特性③: 強酸水溶液中での高温耐久性



イリジウム 1 g 1 時間
あたり発生する
水素発生量
12.5 Nm³/Ir·g

※語句の説明

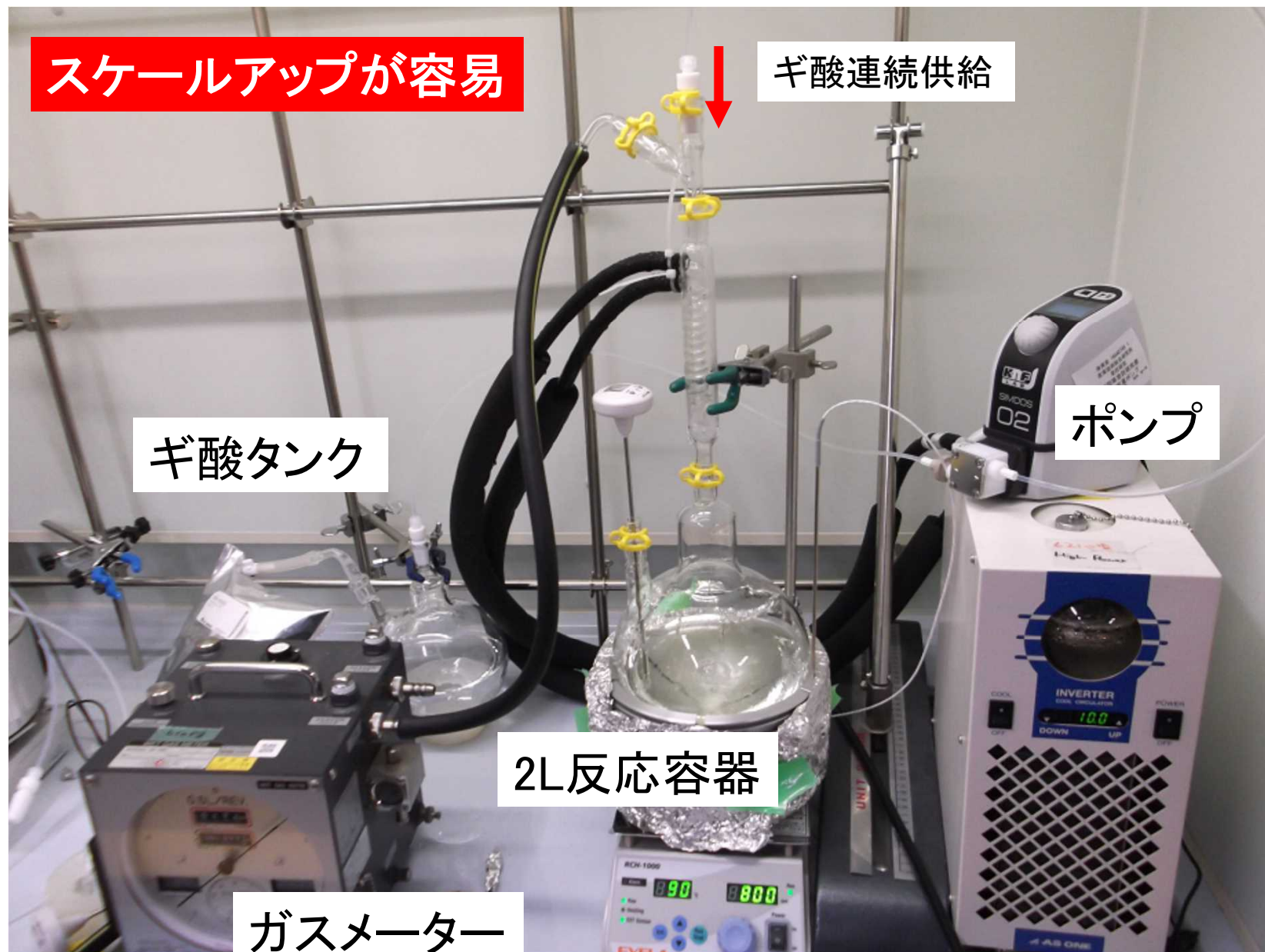
TON: 触媒回転数
触媒 1 分子 当たり 反応
する ギ酸 の 分子 数
触媒 耐久性 を 示す 指
標 の 一つ

強酸水溶液中、還流条件下で安定的にガスを発生させることが可能

Advanced Synthesis & Catalysis, 2019,
doi.org/10.1002/adsc.201801323

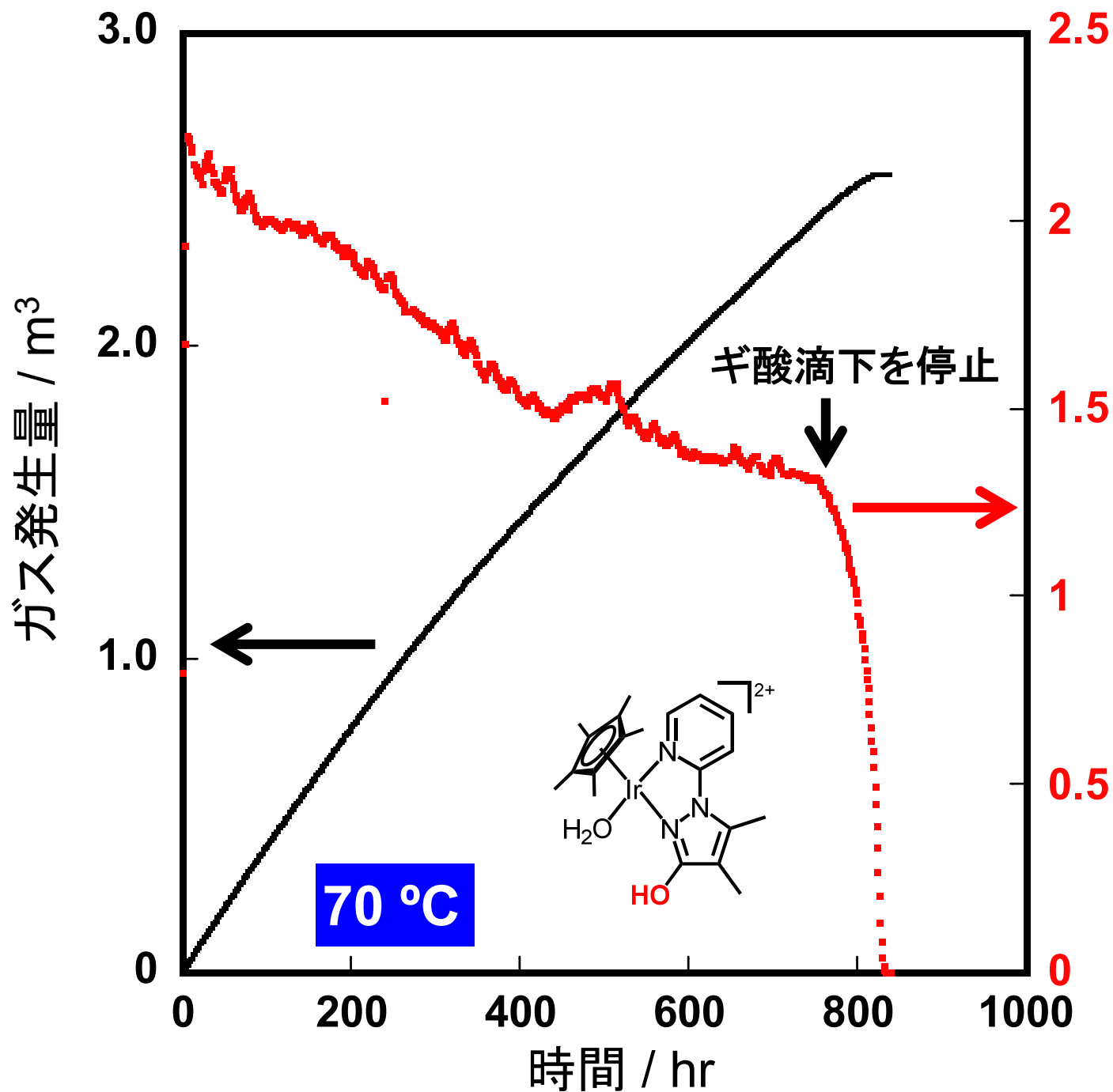
8 M ギ酸水溶液 (100 mL), 触媒: 0.4 μmol (0.24 mg)

ギ酸連続供給によるガス発生システム



ギ酸を連続的に供給することで長時間のガス発生が可能。
(ギ酸は気体になるので、蓄積物はなく、理論上永久にガス発生が可能)

ギ酸連続供給によるガス発生システム



水素ガス発生速度 (1時間あたり)、
イリジウム1gあたり) / $\text{m}^3/\text{h}(\text{Ir})\text{g}$

反応条件

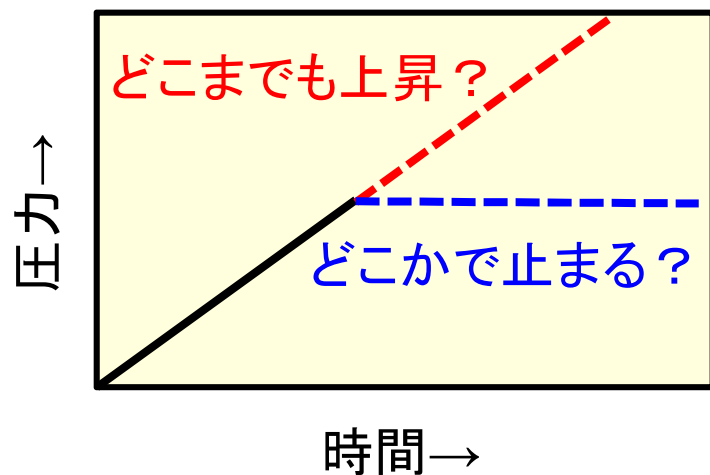
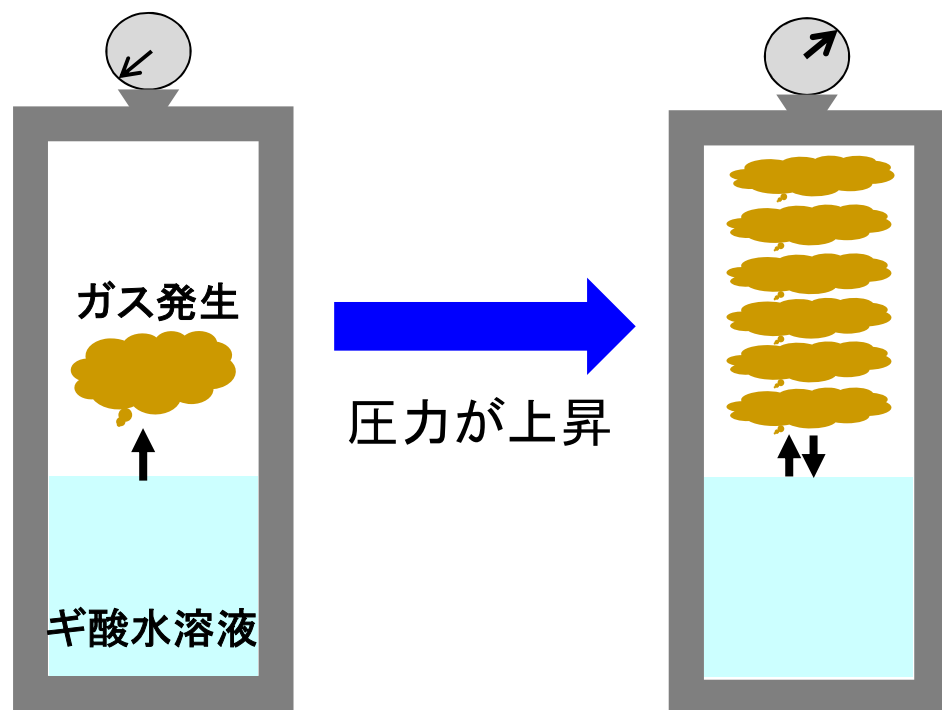
4 M ギ酸水溶液 0.5 L,
触媒: 5 μmol (3.0 mg)
20 M ギ酸水溶液
0.05–0.07 mL/minの速
度で800時間滴下

特願2015-541611

Advanced Synthesis & Catalysis, 2019,
doi.org/10.1002/adsc.201801323

ギ酸からの高圧ガスについて

密閉容器中でガス発生させると



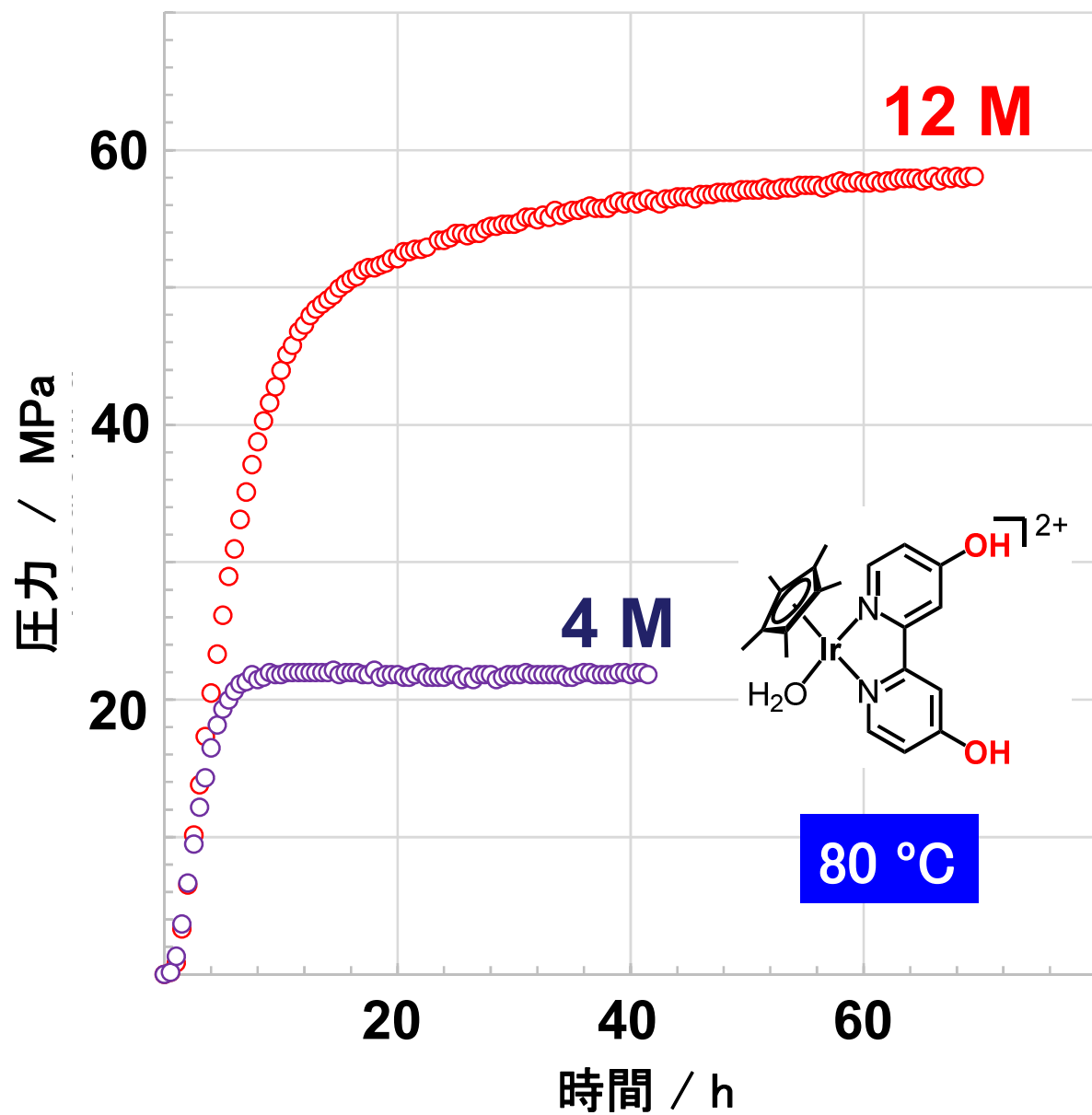
高圧ガス保安法に則った
高圧ガス製造装置を製
作し、実験を行った。



高圧水素発生装置

特願2014-266107

ギ酸からの高圧水素発生

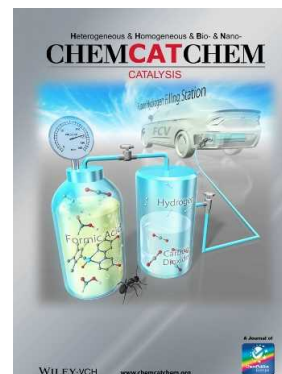


4-20 Mギ酸水溶液 (12 mL)
触媒 25 μmol (15 mg)

高圧ガス水素発生後のギ酸変換率

初期濃度 /M	最終残濃度 /M	ギ酸変換率 /mol%	TON /-
4	0.16	96	1,800
10	0.88	93	4,700
15	2.12	91	7,100
20	4.34	86	8,600

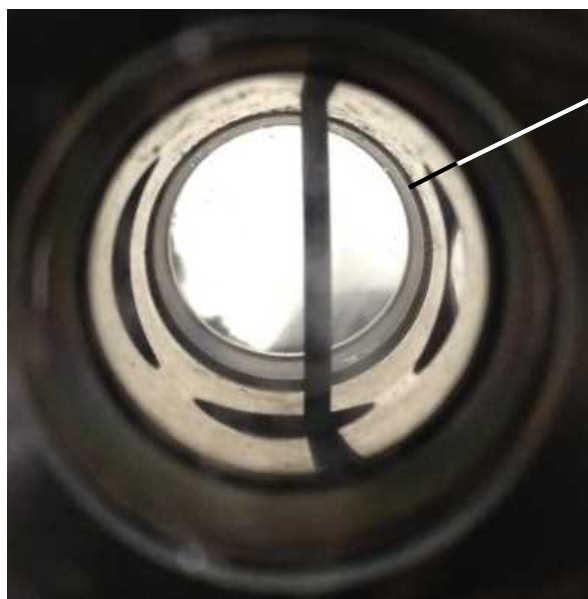
高いギ酸変換率



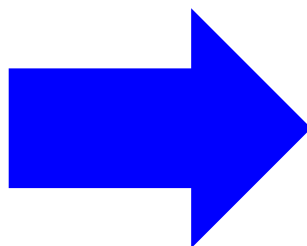
ChemSuschem, 2016,
9, 2749-2753

気液分離による水素濃縮

冷却しない場合



超臨界流体相
($H_2 + CO_2$)

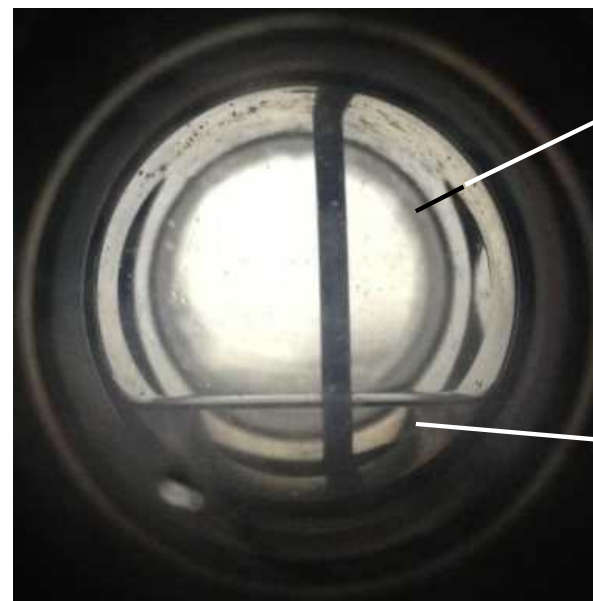


高圧 CO_2 は
冷却すると
液化する特
性を利用

$H_2 : CO_2 = 1 : 1$

液体 CO_2 を分離することで
水素を濃縮することが可能

冷却した場合



ガス相
(H_2)

液相
(CO_2)

分離温度 / °C	H_2 純度 / %
室温	50
-15	69
-51	85
-78	96

H_2 回収率99%

他のキャリアとの相違

- 簡便な水素製造（温水での加温でOK）
- 圧縮エネルギーが得られる
- 78%未満で消防法適用外（消防設備不要）
- COの発生がない（改質器不要）

想定される用途

- 水素ガスステーションでの高圧水素供給
- 簡便な水素製造装置（家庭用燃料電池や車載用等）
- ケミカルコンプレッサーとしての昇圧装置

その他の利用

- 廃棄物としてのギ酸の処理（工場排水等）
- 簡便な高圧重水素(D₂)ガスの供給（ファインケミカル、医薬品製造等）

実用化に向けた課題

- 高圧条件下での水素ガス精製。
- 実用化に向けて、触媒耐久性を1年程度まで向上。
- 触媒の固体化により、取り扱いを容易に。

企業への期待

- 未解決のガス精製は、ガス分離技術により克服できると考えている。
- 想定されていない新たな用途の掘り起こし。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 高圧水素製造法および製造システム
- 出願番号 : 特願2014-266107
- 出願人 : 産業技術総合研究所
- 発明者 : 川波肇、井口昌幸、
姫田雄一郎、松岡浩一、
真中雄一

お問い合わせ先

産業技術総合研究所

イノベーションコーディネーター 内藤 茂樹

TEL 029-861-7896

FAX 029-862-6048

e-mail shigeki-naitou@aist.go.jp