

最終報告

ギ酸からの高圧水素製造技術と二酸化炭素回収と利用技術の開発

研究代表者：川波 肇 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 上級主任研究員

共同研究者：姫田 雄一郎 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 首席研究員



1. 研究の背景と達成目標

本研究では、イリジウム触媒を用いてギ酸から得られる高圧水素と二酸化炭素を分離し、高圧水素による燃料電池の発電、および分離した高圧の二酸化炭素を利用して、ギ酸を再生させる技術の開発を行う。研究項目毎の目標は下記の通り

- ① ギ酸合成用触媒の開発で、これまでギ酸分解（脱水素化）で検討してきた触媒群を、ギ酸合成用として再スクリーニングをかけて、よりギ酸合成に適した触媒を選定し、置換基効果、塩効果などの効果から触媒を改良する。
- ② ギ酸から得た二酸化炭素を使ったギ酸の再生試験として、①で選定した触媒を用いてギ酸からの二酸化炭素を用いたギ酸再生試験を行う。特に高圧の二酸化炭素を用いることで、100 倍以上の反応速度の向上を目指す。
- ③ ギ酸からの高圧水素を用いた燃料電池による発電として、実際にギ酸から得られた水素を用いた燃料電池による発電試験を行い、水素キャリアシステムの実証に向けた発電に関する要素技術の検証を行う。一方で、ギ酸から製造した水素による燃料電池を使った発電を行い、実際の使用にどこまで耐えうるかの検証なども進める。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- 1) ギ酸脱水素化用触媒をギ酸合成用触媒への改良・開発。
ギ酸脱水素化による水素発生反応機構を解明することで、従来の触媒をギ酸合成用触媒へのリポジショニングを行った。結果、ギ酸再生用触媒の選択と一部改良を施すことで、ギ酸塩ではなく、直接ギ酸を合成することが可能となると同時に、従来比で 100 倍以上の高濃度のギ酸を得ることに成功した。二酸化炭素の変換技術として、今後大きく展開を図ることが可能となった。
- 2) バッチ式からフロー式へのプロセス転換。
触媒をポリマーに固定化することで、従来のバッチ式からフロー式へのプロセス転換を図り、連続した水素製造（3000 時間以上）を可能にした。生成ガス中の一酸化炭素も ISO14687-2 の基準値 0.2ppm を下回り、燃料電池に用いるための必要なスペックを満たすことに成功した。これによっていよいよ燃料電池による実際の発電試験が可能になった。
- 3) 生成ガスを用いた燃料電池発電
JARI 製標準燃料電池を用いて、ギ酸から得られた生成ガス（未精製、 $H_2 : CO_2 = 1 : 1$ ）を用いた発電試験を行った。5 時間の安定した運転を実証することができた。これによって、ギ酸からの水素が実際の燃料電池による発電に使用できる目処がついた。

3. 研究成果

① ギ酸合成用触媒の開発

ギ酸合成用触媒の開発にあたって、二酸化炭素と水素からヒドリドを経てギ酸になる過程を**拡散反射式紫外可視吸収スペクトルによる分光分析法を開発**した(図1)。これによって、水素+二酸化炭素が添加された気液混合状態でも、高感度で安定した中間物質の検出が可能となった。この測定法により、既存の錯体触媒を含めて約20種類ほどの触媒に対して、二酸化炭素と水素から**ヒドリド錯体が生成する速度の評価**を行った。その結果、パラ位にアミノ基が置換したピピリジン配位子をもつ**イリジウム錯体(Cp*Ir-4DABP)**が最も有効であることが分かった(図2)。更に、**溶媒に HFIP** を用いることで、生成した**ギ酸からの脱水素化(逆反応)が抑えられ**、水の場合に比べて**ギ酸生成速度が1.3倍速く進む**ことも分かった。

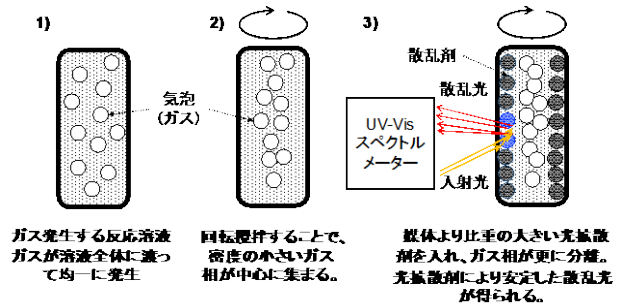


図1 新開発した拡散反射紫外可視分光法の原理

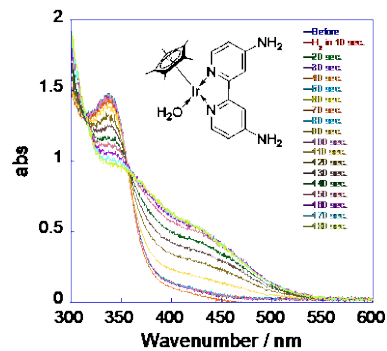


図2 拡散反射紫外可視分光法によって導き出された高効率な触媒とその時のスペクトル変化

② 高圧下でのギ酸合成

拡散反射紫外可視吸収スペクトルからスクリーニングされたギ酸合成用触媒を用いて、超臨界二酸化炭素を用いたギ酸合成を実施した。溶媒に HFIP を用いて、水素圧力 0.5MPa と一定にし、二酸化炭素を 0.5MPa か 14MPa まで変化させたところ、気液界面が消える 12MPa の時に最も高い触媒回転数 (TON=370, TOF=135 h⁻¹) を記録した(図3)。更に水素圧力も最適化したところ、水素:二酸化炭素圧力が 1:1 で全圧力が 14MPa の時に **TON=6100**、**ギ酸の濃度も 0.123M を達成**し、従来法では達成し得なかった高濃度のギ酸を直接合成することが可能となった。更に、この条件を用いて塩基性条件下で反応を行ったところ、ギ酸塩が生成し、その時の触媒回転速度は TOF=2085 h⁻¹であった。これは従来の触媒を用いて塩基性条件下での触媒回転速度 (TOF=7 h⁻¹) に対して**約 300 倍向上**した。

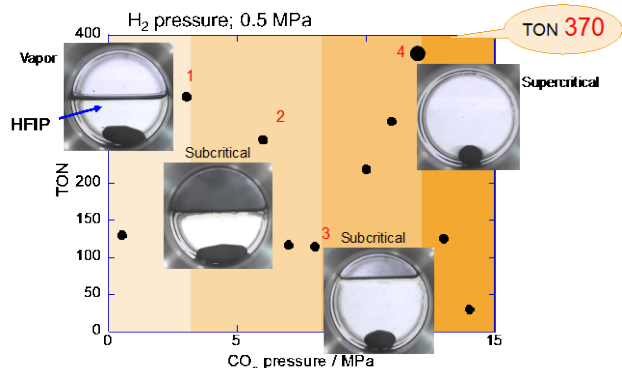


図3 高圧下における HFIP 溶液の相変化の様子と触媒回転数 (TON) の圧力依存性

③ ギ酸由来水素による発電試験

ギ酸から高圧水素を製造する上で、連続したシステムを構築する必要があった。そこで、Ir 錯体触媒をポリマーに担持した固定化触媒、即ち分岐構造を有するポリエチレンイミンにピピリジン配位子を架橋剤として用いて固形化し、更に架橋したピピリジン配位子を使ってイリジウム錯体を固定化した構造の触媒を合成した(図4)。この固定化触媒の特徴は、固体触媒であり、反応後の溶液からの分離が容易であり、イリジウムの溶出も検出限界以下であり、5回のリサイクル試験を行っても活性を維持していることが証明された。活性は均一系触媒 (TOF=59000h⁻¹@80°C) と比較して約半

分程度(TOF=24000h⁻¹@80°C, 73200h⁻¹@90°C)であるが、その他の高活性触媒 (SiO₂ 担持触媒: TOF=11200h⁻¹@90°C)と比較しても6倍以上の活性がある。更に、ポリエチレンイミンを担体に用いたことで、一酸化炭素の副生が大幅に抑えられ、均一系触媒では1.8ppmのCOの生成があったが、本開発触媒では0.2ppmに抑えられていた。更に、この触媒を用いた高压水素発生試験を行ったところ、従来の156MPaを大幅に上回る180MPa(水素圧力90MPa)を達成した(図5)。更にこの触媒をカラムに充填してフロー型反応システムを構築、これを用いて連続した水素発生試験を行ったところ、2000時間以上の連続した水素生成が可能であることを実証した(図6)。また、ここで得られた水素(二酸化炭素50%を含む)を用いてJARI製の標準燃料電池を用いた発電試験を初めて行った。その結果、安定した発電が5時間以上維持できることが判明した。これより、ギ酸からの水素を用いた発電が可能であることを実証した。

4. 今後の展開

今回の研究によってギ酸からの水素供給および回収二酸化炭素からギ酸再生の基盤を構築することが出来た。また、当該研究活動を通じて、ギ酸の水素キャリアとしての位置づけも認知されつつある。実際に、北海道興部町におけるバイオメタンからのギ酸製造技術と、今回の技術との融合によって、都市型・郊外型の両面で、廃棄物を原料とする水素製造技術、エネルギー創生、更に炭素循環システムを構築することが可能になってきた。ギ酸は一般的な樹脂やガラス容器に貯蔵が可能で、長期間に渡って分解なども起こらず安全に保存できる。そのため、非電化地域でもギ酸を貯蔵・運搬できれば、水素供給が可能となる。更に、本研究を通じてエネルギー電気化学法で得られたギ酸(塩)などからも当該技術をもって、水素製造が可能であることも確認できてきた。特にここ数年の研究成果を発表する活動の中、二酸化炭素等からのギ酸の製造、ギ酸からの水素製造に関する企業の動きも活発化しており、今後、様々なルートから得られるギ酸から水素製造が可能となる見込みである。特に、バイオプロセスを含めた国内資源を活用した様々なプロセスから副生するギ酸が水素源として、更には、新たな二酸化炭素源として利用できるようになってきたと考えている。

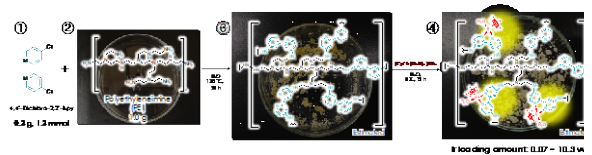


図4 合成したポリエチレンイミン担体とするイリジウム固定化触媒

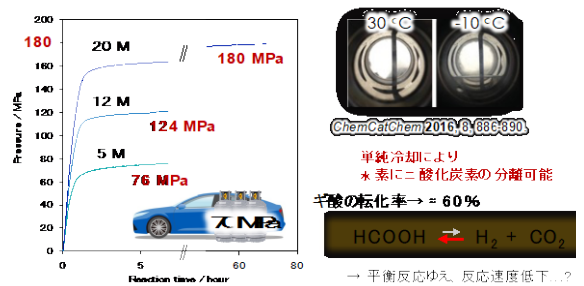


図5 固定化触媒によるギ酸からの高压ガス発生試験

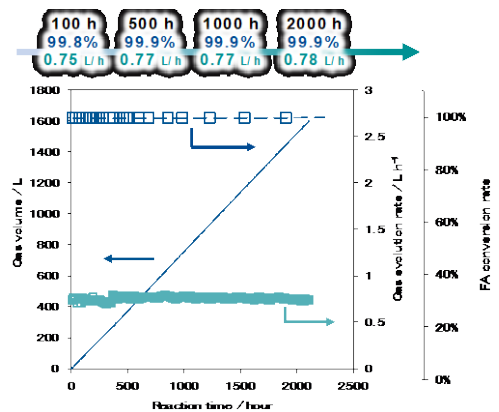


図6 固定化触媒による連続水素生成試験

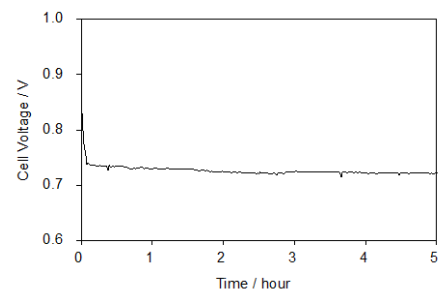


図7 ギ酸からの水素を用いた燃料電池による発電試験結果

発表実績

【論文】

- 1) Sawahara, K., Kawanami, H., *J. Jpn. Petro. Inst.*, submitted.
- 2) Ono, S., Santra, D. C., Kanega, R., Kawanami, H., *Sustainable Energy Research*, **11**, (1), 9 (2024)
- 3) Sawahara, K., Tanaka, S., Kodaira, T., Kanega, R., Kawanami, H., *ChemSusChem*, **17**, e202301282 (2024). **Front Cover, Very Important Paper (VIP)**.
- 4) Li, R., Kawanami, H., *Catalysts*, **13**, (3), 562 (2023).
- 5) Li, R., Kodaira, T., Kawanami, H., *Chemical Communications*, **58**, (79), 11079-11082 (2022). **Front Cover**.

【学会発表】

- 1) 高圧条件下における Ir 錯体触媒を用いた CO₂ 水素化によるギ酸の直接合成、大野聖海、兼賀量一、川波肇、第 43 回水素エネルギー協会、水素エネルギー協会、2023 年 12 月 14 日 (**優秀学生賞受賞**)
- 2) 直接ギ酸合成のための超臨界 CO₂ の利用、大野聖海、兼賀量一、川波肇、化学工学会第 54 回秋季年会、化学工学会、2023 年 9 月 11 日 (**優秀学生賞受賞**)
- 3) 高分子固定化錯体触媒を用いたギ酸からの連続フロー水素発生、澤原馨登、田中真司、小平哲也、川波肇、化学工学会第 54 回秋季年会、化学工学会、2023 年 9 月 12 日 (**優秀学生講演賞受賞**)
- 4) High-pressure Hydrogen Production from Formic Acid, Hajime Kawanami, The 2023 JACKS Hydrogen Forum, University of Sydney, 2023. Aug. 9th (**Invited**).
- 5) 固定化錯体触媒を用いたギ酸からの高圧水素生成反応とその次へ、澤原馨登、田中真司、小平哲也、兼賀量一、源馬龍太、川波肇、第 17 回水素若手研究会、水素若手研究会、2023 年 8 月 23 日 (**最優秀学生賞受賞**)
- 6) ギ酸からの水素連続フロー製造に向けたポリマー固定化錯体の開発と高圧水素生成、澤原馨登、田中真司、小平哲也、川波肇、第 12 回 JACI/GSC シンポジウム、新科学技術推進協会、2023 年 6 月 14 日 (**学生賞受賞**)

【特許】

- 1) 特願 2024-033747、ブーメラン型固定化触媒、2024 年 3 月 6 日
- 2) PCT/JP2024/002489、ギ酸製造方法、2024 年 1 月 26 日
- 3) 特願 2023-010364、ギ酸製造方法、2023 年 1 月 26 日
- 4) PCT/JP2023/032059、脱水素化／二酸化炭素水素化触媒、これを用いた水素ガス製造方法及び二酸化炭素水素化方法、2023 年 9 月 1 日
- 5) 特願 2022-130088、脱水素化／二酸化炭素水素化触媒、これを用いた水素ガス製造方法及び二酸化炭素水素化方法、2022 年 9 月 2 日
- 6) PCT/JP2022/029805、高圧水素供給システム及びその方法、2022 年 8 月 3 日
- 7) 特願 2021-132935、高圧水素供給システム及びその方法、2021 年 8 月 17 日

【その他】

- 1) フロー式によるギ酸からの発電システムの開発、澤原馨登、川波肇、月刊機能材料、2024 年 3 月 7 日
- 2) 水素の製造・貯蔵技術 (ギ酸)、川波肇、姫田雄一郎、日本エネルギー学会機関誌えねるみくす、2023 年 7 月 102 巻 515-524 ページ
- 3) ギ酸の水素キャリアとしての可能性とギ酸からの高圧水素製造技術の開発、2023 年 12 月 18 日、技術情報協会セミナー No.312424 (依頼講演)
- 4) フロー技術によるギ酸からの連続水素製造プロセスの開発 ～触媒の長寿命化、2,500 時間以上の連続運転を実現～ (2023 年 9 月 20 日、産総研プレス発表)