

## 解 説 1

# 再生可能エネルギーの固定化を目指したトルエン電解還元の開発

中央技術研究所 ソリューションセンター  
エネルギー・素材基盤技術グループ みよし こうた  
三好 康太



## 1. はじめに

2015年の国連サミットにおいて持続可能な開発目標(SDGs (Sustainable Development Goals))が採択された<sup>1)</sup>。特にエネルギーの分野においては、製造時にCO<sub>2</sub>を排出しない再生可能エネルギーの本格的普及が期待されている<sup>2)</sup>。しかしながら再生可能エネルギーである太陽光発電や風力発電には、気候条件に関わる立地的制約があり、また気象条件等による出力変動が大きいというデメリットもある。

そこで再生可能エネルギーを2次エネルギーである水素エネルギーに変換し、貯蔵・輸送をやすくすることで、時間的、空間的な偏りを平準化して、このデメリットを補完する取り組みが進んでいる<sup>3)</sup>。また水素エネルギーは燃料電池等で容易に電気エネルギーに変換できるほか、水素燃焼を利用した大規模発電はCO<sub>2</sub>排出を抑制する発電方法として、従来型火力発電の代替となることが期待されている。

現在、水素エネルギーを輸送・貯蔵する方式としては、高圧水素方式、液化水素方式など複数の方式が検討されている<sup>4,5)</sup>。その中で我々は、ベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物を水素化した有機ヒドライドと呼ばれる化学品を利用する方式に注目した<sup>6-8)</sup>。この有機ヒドライドを“水素を運ぶもの(水素キャリア)”として利用することで、貯蔵・輸送の工程において、水素エネルギーをガソリン等の液体燃料のように取り扱うことが可能となる。その後、この有機ヒドライドから触媒反応の脱水素工程によって水素をガスとして取り出し、脱水素工程後の芳香族化合物は再利用することができる。この有機ヒドライド方式には、タンクローリーや石油タンカー等の既存のインフラの活用ができる他、常温・常圧のタンクでも長期間安定に保管することも可能という利点がある。そのため、特に海外の再生可能エネルギーを取り扱うような大量かつ長時間・長距離の貯蔵・輸送を可能にする方式として大きな期待が寄せられている。

我々は海外の再生可能エネルギーを日本で利用するためのエネルギー変換技術として、2012年度からトルエンの電解還元技術の開発に着手した。その後、大学との共同研究やJST-ALCA\*、内閣府SIP\*\*の支援により技術開

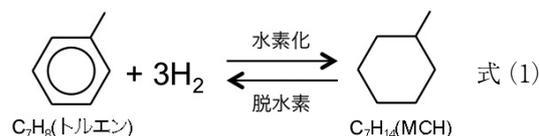
発を進め、オーストラリアの再生可能エネルギー(太陽光発電)を用いたトルエン電解還元技術検証を行った。本稿では、これらトルエン電解還元技術開発の状況について報告する。

\* 国立研究開発法人科学技術研究機構 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発

\*\*内閣府総合科学技術・イノベーション会議 戦略的イノベーション創造プログラム

## 2. トルエンの電解還元技術

代表的な有機ヒドライドであるトルエン-メチルシクロヘキサン(Methylcyclohexane: 以下MCH)系の化学反応式を式(1)に示す。



トルエン-MCH系システムでは、トルエンを水素化することによりMCHを製造し、水素消費地に輸送後、MCHを脱水素することで水素を取り出す。MCHの含有水素量は、6.2wt%であり、水素含有量が多いこと、トルエン、MCHともに毒性が低く、安定性に優れた液体であることから、容易に長距離輸送できることが特長である。またこのシステムは、千代田化工建設株式会社らによって50Nm<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>/h相当の比較的大規模なプラント実証が行われている<sup>9,10)</sup>。その一方で、現状では、化石燃料からの水蒸気改質や水電解によりガス状の水素を製造し、これによってトルエンを触媒反応器で水素化するプロセスが用いられている。将来的に再生可能エネルギー由来の電力を利用する場合、電力から直接トルエンの水素化ができれば、水素の貯蔵に伴うタンクや、触媒水素化のための反応器等が不要になり、設備として大幅な簡素化・低コスト化が可能になる。また、一旦水素を作ってトルエンを水素化する場合に、水素化反応時の発熱分を利用することは困難なため、実質的にこの分がエネルギーロスとなるが、電気化学的に直接水素化ができれば、エネルギー効率という

観点からも優れた反応系を構築できる。

このような背景のもと、我々は2013年度よりJST-ALCA、2014年度より内閣府SIPの支援を受け、トルエンの水素化を電気化学反応により直接行う「トルエン電解還元」の開発を行ってきた<sup>11,12)</sup>。図1に従来の水電解(左)とトルエン電解還元(右)を比較した模式図を示す。水電解では還元極側で水素ガスの発生が起こるが、トルエン電解では還元極側でトルエンが電極上で直接反応し、水素ガスが発生することなくMCHに変換される。その一方で、酸化極側で起こる酸素ガスの発生は両者に共通する技術であり、従来の水電解技術を適用することができる。そこで我々は、本技術のキーポイントとなるトルエンの電解還元反応に焦点を当てて検討を進めることとした。

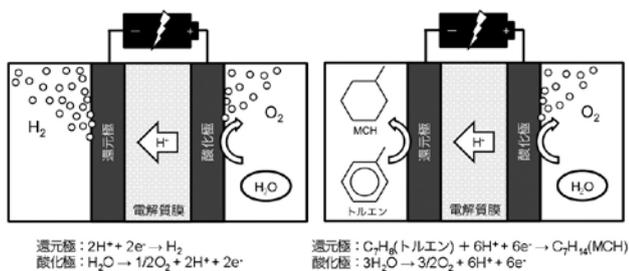


図1 水電解(左)とトルエン電解還元(右)の比較した模式図

### 3. トルエン電解還元求められる要件

トルエン-MCH系の水素キャリアを用いて水素を輸送する水素サプライチェーンでは、図2に示すようにトルエンを水素化してMCHを「つくる」工程、MCHを輸送する「はこぶ」工程、およびMCHから水素を取り出し利用する「つかう」工程に分かれる。MCHから水素を取り出したトルエンは、再び「つくる」場所に輸送され、次の「つくる」工程に利用される。

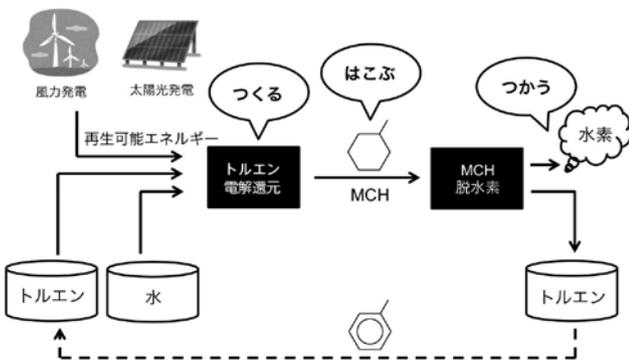


図2 有機ハイドライド方式による水素サプライチェーンの模式図

本稿で取り上げるトルエン電解還元は、トルエンをMCHに変換する「つくる」工程の技術であり、これらの技術要件を設定する場合、図2の水素サプライチェーン全体を考慮した上で目標値を設定する必要がある。そこで我々は、トルエン電解の実用化に向けて特に重要なポイントとなる以下の3点に着目し、目標設定を行った。

1点目は、トルエンの転化率(MCHへの変換率)である。MCHは製造後、輸送船等で水素消費地まで輸送されるため、輸送効率の観点からより高いMCH濃度まで変換されていること(高転化率であること)が望ましい。トルエンを触媒反応器で水素化する従来のプロセスで得られる転化率95%を本開発の目標とした。

2点目は、電解システムの電流効率である。トルエン電解還元で流れた電流はトルエンからMCHへの変換に選択的に使用されることが望ましい。この変換効率は、ファラデー効率と呼ばれ、式(2)で表すことができる。ファラデー効率は高いほど、副成物生成による効率ロスが低減されるため、まずは当面のファラデー効率の目標値を95%以上とした。

$$\text{ファラデー効率(\%)} = \frac{\text{トルエンが還元されてMCHに変化した反応量}}{\text{電解時に流した電流} \times \text{電解時間}} \quad \text{式(2)}$$

3点目は、電解槽の電流密度である。一般に電解槽の設備コストは、電解槽の電流密度に大きく依存する。したがって、トルエン電解の電解槽をアルカリ水電解と同等のコストで作るためには、現在商用化されているアルカリ水電解と同等の電流密度になることが望ましい。

以上の3つのポイントは同時に達成する必要があるため、今回の開発における当面のターゲットを「電流密度  $400\text{mA}/\text{cm}^2$  以上において、ファラデー効率95%、転化率95%以上を満たすこと」とした。

### 4. トルエン還元極の開発

#### 4.1 トルエン電解還元反応の評価

トルエンの電解還元反応を評価するにあたり、MEA(膜電極接合体: Membrane Electrode Assembly)を作製して電極面積が  $5\text{cm} \times 5\text{cm}$  の評価セルに組み入れた。トルエンは液体のまま評価セルの還元極に供給する手法を用いた。

評価のセットアップを図3に示す。トルエンは貯留瓶から液体ポンプを使って評価セルの還元極側に送り込まれる。評価セル内のMEAの還元極側に金属触媒の微粒子をカーボン担体に担持した電極触媒を塗布した触媒層を設けた。トルエンはこの触媒層で電解還元され、MCHに変換される。変換されたMCHは再び貯留瓶に戻る。この貯留瓶→ポンプ→評価セル(電解還元)→貯留瓶の一連の循環工程により、貯留瓶内のトルエンはMCHに少しずつ変換され、貯留瓶内のトルエン濃度が低下するとともに、

MCH 濃度が上昇する。このときのトルエン濃度の変化量をもとにファラデー効率が算出される。

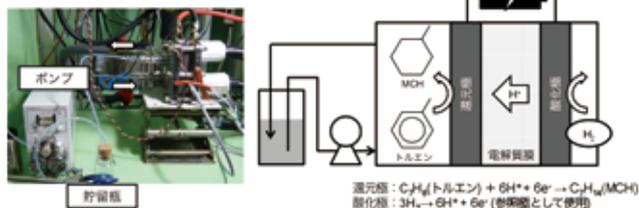


図3 評価セルによるトルエンの電解による還元反応の評価の様子

図4に一定時間の電解還元を行った後の貯留瓶内の溶液のガスクロマトグラフを示す。4.8分にMCHのピーク、5.5分にトルエンのピークが検出されるが、モノエン、ジエンなどの部分水素化体やベンゼン等の脱メチル化体生成などの副生成物はまったく検出されなかった。前述したトルエンと水素を高温にして水素化する触媒反応では、100ppm程度の脱メチル化体(ベンゼン)が生成することが知られているが<sup>13)</sup>、電解還元ではこのような副反応がまったく起こらないことが明らかになった。

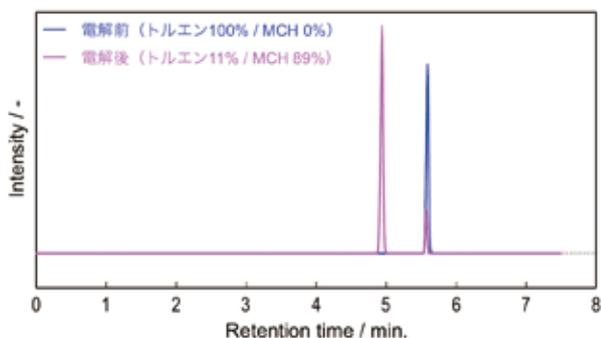


図4 トルエンの電解前後のガスクロマトグラフのチャート

次にPt-Ru/C触媒を還元極側に使用したMEAを組み込んだ評価セルを用いて、評価セルに流した電流と貯留瓶のトルエン濃度変化の関係について調査した。図5に電解時の通電電流量とトルエン反応量を示す。これらのプロットの勾配はほぼ1になり、いずれの電流密度においても評価セルに流した電流のほぼ100%が、トルエンからMCHへの変換に利用されたことがわかる。これは、ファラデー効率ほぼ100%でトルエン電解還元が進行したことを意味する。

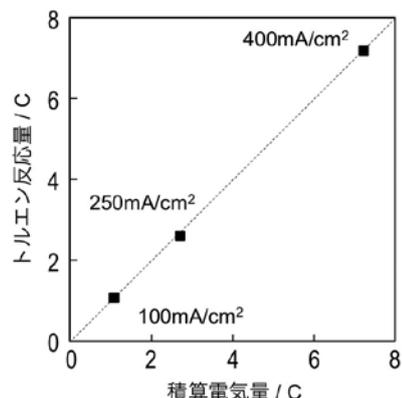


図5 各電流密度における電解時の通電電流量とトルエン反応量の関係

ここまでの検討によって、電解還元がトルエンをMCHに変換する基本的な要件を満たしていることが確認されたため、転化率の影響を確認した。各転化率における電位と電流の関係を図6に示す。転化率の増加、すなわちトルエンの濃度低下とともに、還元電流密度が低下することがわかった。 $-20\text{mV vs RHE}$  (可逆水素電極基準)における電流密度と比較すると、トルエン濃度100%のときと比べて、トルエン濃度7.6%のときに還元電流密度はおよそ1/5にまで低下した。これは、トルエンの濃度低下により、トルエンの反応場への供給が追い付かなくなる、“拡散律速”になっていると推定される。図6において、 $-30\text{mV vs RHE}$ よりも低い電位において再び電流密度が上昇する傾向があるが、これは水素発生に伴う電流であり、この領域ではMCH生成のファラデー効率は著しく減少する。したがって、 $-20\text{mV vs RHE}$ より高い電位領域において、拡散律速を解消し、電流密度を上昇させる必要がある。

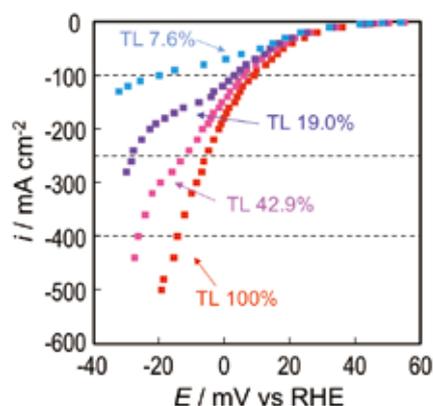


図6 各トルエン濃度供給時の分極特性の結果

#### 4.2 低濃度トルエン時の拡散律速に関する対策とCFDシミュレーションの活用

トルエン電解還元の転化率の目標値である95%を達成するためには、反応終盤のトルエン濃度が低くなった場合に生じる拡散律速を克服する必要があることを前項で述べ

た。そこで、我々は、CFD (数値流体力学: Computational Fluid Dynamics) による流路形状の3次元シミュレーションを行った。評価セルに供給するトルエンは液体であるため、CFDによる流体解析を行うことは、トルエンの拡散状態を定量的に把握するために重要である。

図7に評価セルの流路形状を変えたときの、触媒層方向に流れるトルエンの流速についてCFDによって可視化した結果を示す。この図では、暖色系の色ほど流路から触媒層に向かう流速が速く、黄緑色は流速がゼロ、寒色系の色になるほど触媒層から流路に流れる流速が速いことを示す。理想的には、暖色系の色が強い部分と寒色系の色が強い部分の両方が分布する状態、すなわち触媒層に向かう流体の出入りが活発に行われている状態が望ましい。

また、流路方向(xy平面)に沿ってトルエンが流れているときに、触媒層方向(z軸方向)へ分流している流速の絶対値を平均化し、平均流速を算出した。

図7の左の計算結果は、前項の実験で用いた流路パターン(①標準)のものであるが、流路部分の色が均一で、触媒層方向へのトルエンの流れが少ない。平均流速は $1.7 \times 10^{-4}$  m/sであり、比較的小さい値であった。これは、流路の溝深さが深い(1.0mm)ため、トルエンの流路に沿った流れの圧損が小さく、触媒層方向へ分流する流速が少

なかったと解釈できる。そこで、流路の溝深さを0.3mmに浅くした形状(②溝浅)をCFD上で構築し、前記と同様に触媒層方向への流速を算出した(図7②)。①標準の色分布と比較して、暖色系と寒色系の分布が増大した。これは、①の流路パターンよりも触媒層へのトルエンの流入が促進されたことを示し、平均流速は①に比べて約2.7倍に増加することがわかった。さらに、流路の溝深さに加え、溝幅を小さくした流路パターン(③溝浅&溝幅小)についても検討を行った。その結果を図7③に示す。③では、②よりもさらに暖色系と寒色系を示す分布がさらに増大し、トルエンの触媒層方向への出入りがより増加していることがわかる。これにより、平均流速は、①の約5.2倍まで増加することがわかった。これらの結果より、流路面から垂直方向に配置された触媒層方向への流体の出入りを大きくするためには、流路面の流路形状の溝深さや溝幅を小さくして、流路を流れるトルエンの線速を高めることが有効であると、視覚的にも定量的にも把握することができた。

CFDシミュレーションから算出された触媒層方向のトルエン流速と実験で確認された拡散電流密度の関係を図8に示す。両者は良好な相関性を示し、CFDシミュレーションで平均流速が増加した流路②、③では、トルエン電解

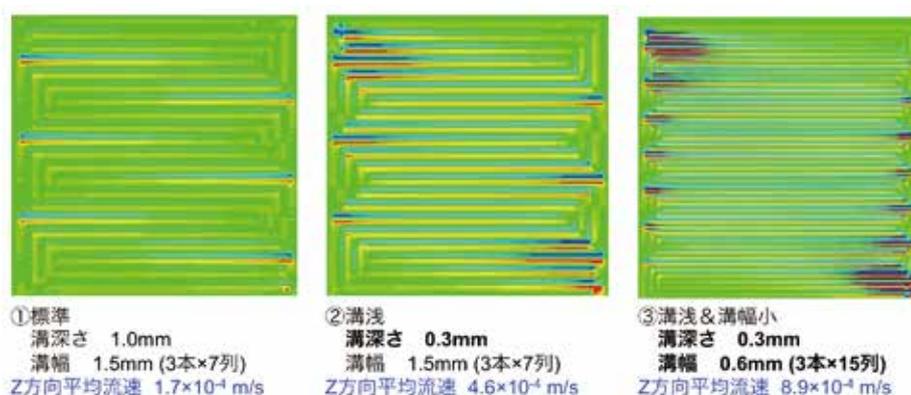


図7 流路方向(xy平面)に5cc/minの流速でトルエンを流した時の電極方向(z軸方向)のトルエン流速

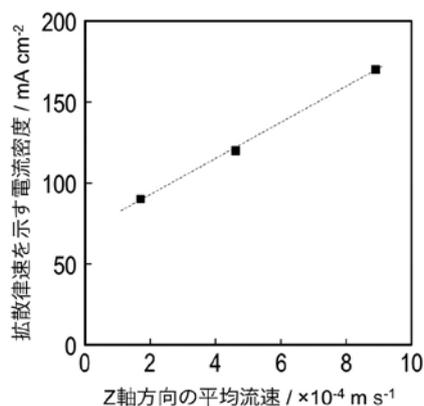


図8 シミュレーションから求めたz軸方向の平均流速と拡散律速を示す電流密度の関係

還元の電流値が大幅に増加することを確認した。これらのことから、トルエンの拡散律速の改善において、流路形状の最適化が有効な方策であること、およびCFDシミュレーションにより流路パターンの影響把握が可能なことを確認した。これらの結果は、今後の商用化を目指したスケールアップにおいても有用なツールとなる。

また、ファラデー効率95%以上を維持しつつ、トルエン濃度が100%から5%になるまで連続で電解水素化させたときの、平均電流密度を見積もったところ、およそ400mA/cm<sup>2</sup>となった。これは、当面の目標とした現行のアルカリ水電解と同程度の電流密度である。

## 5. 小型電解槽の開発

商用化の電解槽を想定し、トルエン電解還元と酸素発生を組み合わせた小型電解槽の開発を行った。この小型電解槽は電極面積が10cm×10cmと小型であるが、過去に3m<sup>2</sup>クラスの食塩電解槽やアルカリ水電槽を実用化したことのあるメーカーや電解槽の知見を有する大学とともに、大型電解槽へのスケールアップの基礎的要件を満たすものとして設計を行った。これをベースとして、将来的には3m<sup>2</sup>クラスの商用化電解槽へとスケールアップしていく計画である。

小型電解槽の開発は、JST-ALCA、内閣府SIPの支援を受けて行われ、参画機関との共同開発の枠組みの中で行われた。酸素発生電極の開発は、電極、電解槽メーカーのデノラ・ペルメレック株式会社が担当した。同社は、既に商品化している酸素発生用DSE<sup>®</sup>電極を改良し、トルエンやMCHの有機化合物のコンタミネーションに対し、優れた耐性を持つ特殊な加工を行うことに成功した。また、本用途に合わせた電極形状の最適化を行い、連続運転に対する電解性能と耐久性の飛躍的な向上を実現した。横浜国立大学の光島研究室では、小型電解槽で使用する部材の組み合わせとそれらが電解性能に与える影響について実験的な検証を行った。これらの結果から小型電解槽の設計に改良を加え、低濃度のトルエンを供給した場合でも、高いファラデー効率を維持できる小型電解槽を試作することができた<sup>14,15)</sup>。当社では、電解制御条件の検討を進め、実験的検証結果とそれらを拡張した予測シミュレーションの構築を行った。このシミュレーションにより、小型電解槽の運転条件のモデル化と今後のスケールアップに向けた課題抽出を行った。

これらの成果から、SIPの最終年度となる2017年度には、改良を行った小型電解槽の連続耐久試験を実施し、1400時間以上の連続運転が可能なことを確認した。

## 6. オーストラリアの再生可能エネルギーを用いた技術検証

2018年12月～2019年3月にオーストラリアの再生可能エネルギーを用いてトルエン電解還元を行い、MCHと

して日本に輸送し、MCHを脱水素して水素を取り出すという一連のサプライチェーンの技術検証を行った。これは、東京大学の水素サプライチェーン構築を目指す社会連携研究「再生可能燃料グローバルネットワーク(RE-Global)」の枠組みに、当社、千代田化工建設株式会社、クイーンズランド工科大学が参画して実施されたものである。

まず、水素サプライチェーンの「つくる」側にあたるトルエン電解還元を、オーストラリアのブリスベン市郊外に設置された高効率太陽光発電システムを用いて実施した。前章で紹介した小型電解槽に、高効率太陽光発電システムから得た電気を使うことで、100%再生可能エネルギー由来の電気からMCHをつくることに成功した(図9)。

このMCH約5Lを日本に輸送し、水素サプライチェーンの「つかう」側の水素取出し工程を、千代田化工建設株式会社の子安オフィス・リサーチパークで行った。この工程により約0.2kgの水素(常温常圧で約2200Lの水素)を日本で取り出すことに成功した。これは市販の燃料電池自動車の航続距離に換算して約30km分に相当する。この水素は製造・利用時に二酸化炭素を全く排出しない「CO<sub>2</sub>フリー水素」であり、この技術検証は海外の再生可能エネルギーをMCHに直接変換し、日本でCO<sub>2</sub>フリー水素として取り出す世界初の試みとなった。今後は電解槽の大型化や高効率な運転方法の検証などを行うことで、本技術の実用化につなげていきたいと考えている。

我々は、日本の再生可能エネルギー導入が多様性を帯び、SDGsの理念のもと、この技術検証をひとつの契機として再生可能エネルギーの本格的な普及に発展していくことを期待している。



図9 オーストラリアで実施したトルエン電解還元の技術検証の様子

## 謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術研究機構 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発および内閣府総合科学技術・イノベーション会議 戦略的イノベーション創造プログラム「エネルギーキャリア」の一環として行われた。また国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「エネルギー・環境新技術先導プログラム」とも関連して実施されたものである。関係各位に対し、ここに謝意を表す。

## － 参考文献 －

- 1) 外務省 HP <https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/index.html>
- 2) D. L. McCollum *et.al.* ; Nature Energy, 3, 89 (2018)
- 3) M. Ball *et.al.* ; International Journal of Hydrogen Energy, 34, 615 (2009)
- 4) A. Züttel *et.al.* ; Materials Today, 7, 24 (2003)
- 5) 技術研究組合 CO<sub>2</sub> フリー水素サプライチェーン推進機構 (HySTRA) HP <http://www.hystra.or.jp/>
- 6) N. Kariya *et.al.* ; Applied Catalysis A , General, 223, 91 (2002)
- 7) Q-L. Zhu *et.al.*; Energy & Environmental Science, 8, 478 (2015)
- 8) P. T. Aakko-Saksa *et.al.* ; Journal of Power Sources, 396, 803 (2018)
- 9) Y. Okada *et.al.* ; International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1348 (2006)
- 10) Y. Okada *et.al.* ; Technical paper at Joint GCC-JAPAN Environmental Symposium (2013)
- 11) K. Miyoshi *et.al.* ; 224th ECS Meeting Abstract, MA2013e02 (10) (2013)
- 12) K. Matsuoka *et.al.* ; Journal of Power Sources, 343, 156 (2017)
- 13) A. Nakano *et.al.* ; Applied Catalysis A , General, 543, 75 (2017)
- 14) S. Mitsushima *et.al.* ; Electroanalysis, 7, 127 (2016)
- 15) K. Nagasawa *et.al.* ; Electrochimica Acta, 246, 459 (2017)