

ギ酸分解で高圧水素を直接製造する触媒

昨年末の COP21 を受け、CO₂ 削減に世界の国々が真剣にとりくまなければいけない。CO₂ 削減に効果が期待されるものとして、クリーンなエネルギーである水素の活用、すなわち水素社会の実現があげられる。水素源を化石燃料から得るのではなく、再生可能エネルギーを用いた水素製造とその利用技術の研究開発これまでも取り組まれてきたが、研究開発の更なる加速が必要である。触媒分野においても水素に関わる研究は多岐にわたり、代表的なものでは水素製造技術としての光触媒による水分解、水素貯蔵技術としての有機ハイドライドやアンモニアなどのいわゆる水素キャリア合成、水素利用技術としての水素キャリアからの脱水素などが挙げられる。

水素キャリアは、高密度で水素を貯蔵することが可能であり、水素キャリアによっては既存のインフラを用いることから輸送についても利点があると考えられる。その中で新たな水素キャリアとして注目されているのがギ酸 (HCOOH) である。ギ酸分解は、脱水素反応 ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) と脱水反応 ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) が並行して進行する反応であり、どちらか一方を選択的に進行させることは触媒プロセスでは困難であった。産総研 姫田らはギ酸の選択的脱水素触媒として均一系の Ir 錯体触媒が極めて高い活性を示すことを 2012 年に報告している¹⁾。この触媒は、より適切なリガンドを置換すること

によって更に高活性になることが、その続報により報告されている。更に 2015 年 12 月には、Ir 系触媒を用いたギ酸分解で生成する水素および二酸化炭素が昇圧機なしで直接高圧ガスとして得られるとともに、40 MPa でも連続的に反応を進行させることが報告された²⁾。本反応系は、ギ酸分解反応が水溶液中で高選択性を保持して進行し、生成物が気相へ放出される系であり、反応場と生成物の分離が効率的に行われることによるものであると考えられる。二酸化炭素は室温でも 4 MPa 以上で液化するため、本反応の高圧生成物は同時にある程度の二酸化炭素をすでに分離した状態で得られる。

将来的に想定される水素の利用形態は、現在整備が進行している水素ステーションでの高圧水素タンクへの充填が身近に水素に触れる代表的なものになると考えられ、水素の圧縮は必要なプロセスであると考えられる。ギ酸は融点が 8.4 °C で任意の溶解度で水に溶解できる。固体もしくは水溶液中で水素ステーションに運搬し、水素払い出し量に応じたギ酸を触媒入り水槽にいれるだけで高圧水素が供給できる簡便なプロセスができることを期待したい。

- 1) J. Hull et al., *Nature Chemistry*, 4 (2012) 383.
- 2) M. Iguchi et al., *ChemCatChem*, DOI: 10.1002/cctc.201501296

文責 産業技術総合研究所 難波 哲哉