

平成21年 5月25日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18360381

研究課題名（和文）過酸化水素製造のためのグリーンケミカルプロセス

研究課題名（英文）Green Chemical Process for Hydrogen Peroxide Production

研究代表者

草壁 克己（KUSAKABE KATUKI）

福岡女子大学・人間環境学部・教授

研究者番号：30153274

研究成果の概要:水電解で生成した水素と酸素をパラジウム/炭素(Pd/C)粉末触媒を懸濁させた回分反応器に吹き込んで過酸化水素を合成し、最適反応条件を決定した。この回分式懸濁反応器に直接白金電極を挿入して水電解することで生成速度が増大した。最後に水電解槽とPd/C触媒を被覆したマイクロチューブを連結したマイクロリアクターで過酸化水素の連続合成を行った。触媒と反応液が効率よく接触するために生成速度が増大することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2007年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：過酸化水素、電気分解、触媒、パラジウム、マイクロリアクター、水素、酸素、グリーンプロセス

1. 研究開始当初の背景

液相で使用する酸化剤としてはハロゲン系酸化剤や重金属塩があり、有機合成などに用いられる他に、日常生活では漂白剤や消毒剤として使用されている。これらの酸化剤を使用すると、酸化後の廃液中に残留するハロゲンや重金属の処理が問題である。一方、過酸化水素はフッ素、オゾンに次ぐ酸化力を持ち、気体で毒性の強いフッ素やオゾンに比べて液体なので取り扱いやすい等の利点があり、ファインケミカル分野では使用量が増えている。また、過酸化水素は再生可能な水を原料

として製造でき、使用後には環境中で分解して水にもどるため、過酸化水素を用いた環境にやさしい化学合成技術（グリーンケミストリー）が今後、大いに発達するものと期待される。

過酸化水素は1800年代には工業生産が始まり、現在では年間50万トンの過酸化水素が生産されている。過酸化水素の製造法としては、アンスラキノンの水添・酸化を利用したアンスラキノン法が主に採用されているが、アンスラキノンが製造工程で次第に分解するなどの問題がある。過酸化水素は危険物なので、

化学工場での大量生産・供給のシステムでは生産、貯蔵そして輸送時の安全性を十分に確保しなければならない。一方で、物質生産システムのマイクロ化によるオンサイト・オンデマンド合成システムを構築できれば、化学事故防止の点から、グリーンケミカルプロセスとなる。この場合、過酸化水素のグリーンケミカルプロセスは、過酸化水素の合成に続いて、過酸化水素による有機化合物のオンサイト合成を行い、最終的には副生する過酸化物の処理を統合したものでなければならない。このような背景から、本研究は環境に優しく安全な過酸化水素合成を目的としたマイクロ化製造システムの開発に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、過酸化水素の高効率オンサイト生産を行うことを目的として2006年度から2008年度の3年間の研究期間で以下の研究課題に取り組んだ。

(1) 水電解で合成した水素と酸素を原料として、回分式の触媒懸濁型反応器で過酸化水素を合成する。過酸化水素直接合成法の最適条件を得ることを目的とした。

①反応液への水素と酸素の溶解過程が反応律速と考えられるので、ガス吸収速度に関する化学工学的検討を行う。すなわち、吸収速度に大きく影響する反応温度およびアルコール添加の影響について調査した。

②反応液の脱ハロゲン化について検討した。本研究では触媒としてパラジウム/炭素微粉末触媒を使用した。従来、この方法では反応液中にハロゲンを添加することによって反応特性が向上することが明らかであるが、グリーンケミカルプロセスを構築するために反応特性に及ぼすハロゲン濃度の影響を明らかにした。

(2) 触媒懸濁型反応器に直接、白金電極を挿入した電解槽型反応器および固体高分子電解質(SPE)型電解槽を用い、これらの反応器内で水素、酸素の発生とこれらを原料とした過酸化水素の触媒合成を試みた。

(3) 過酸化水素のオンサイト連続生産を行うためにマイクロチューブ型および構造化触媒からなる集積型マイクロリアクターを作製し、水電解装置と組み合わせて、マイクロリアクターを用いた過酸化水素の合成を試みた。

①構造化触媒の新規調整法を開発した。

②マイクロリアクター内におけるガス吸収に関する検討

③発生酸素の過酸化水素収率について検討

した。

④マイクロリアクター内の過酸化水素合成の最適条件を調査した。

3. 研究の方法

2006年度

(1) 触媒懸濁型反応器を用いた過酸化水素の直接合成

① Γ 過酸化水素合成に関する定量評価試験

5wt%パラジウム担持炭素(5wt%Pd/C)を触媒として、ハロゲン化合物を含む水溶液中に懸濁させて、攪拌下で固体電解質膜を用いた水電解(SPE電解)により水素と酸素を吹き込むことで過酸化水素の合成実験を行った。実験装置を図1(a)に示す。スラリー濃度、気体流量、温度、攪拌強度の影響について調べた。

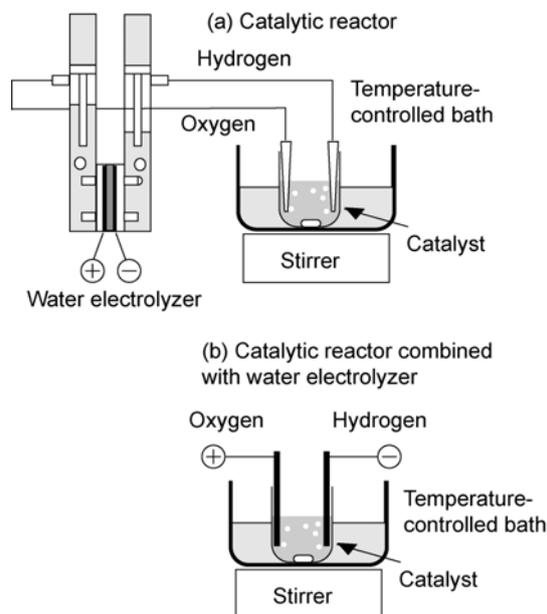


図1 過酸化水素合成用回分反応装置

反応および操作パラメータを変化させて得た過酸化水素合成実験の結果を定量的に解析した。

②触媒に関する検討、評価

触媒として市販の5wt%Pd/C触媒を使用した。過酸化水素による担体炭素の酸化を考慮すると、新規触媒設計が重要である。そこで、各種パラジウム系触媒について過酸化水素の合成特性(反応率、収率及び過酸化水素自己分解特性)について検討した。

マイクロリアクター内で酸素と水素の気液2相流を形成して合成を行うためには、触媒をマイクロチャンネル壁に被覆して固定化する

必要がある。そこで構造化触媒調製法について実験的検討を行った。

(2) マイクロリアクターの流動条件の確立
シリコン基板にマイクロチャンネルを形成し、これとアクリル板とを積層した集積型マイクロリアクター(図2)を作製し、流れの可視化実験を行った。

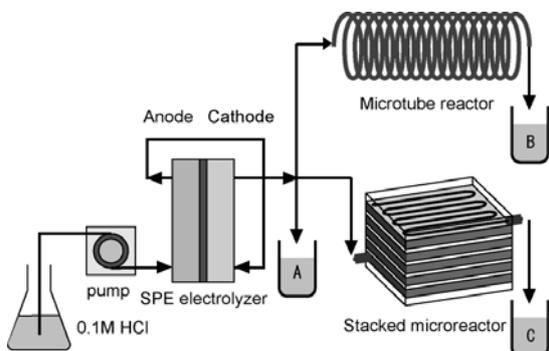


図2 過酸化水素合成用マイクロリアクター

2007年度

(1) 水電解と触媒反応を同時に行う電解槽型反応器を用いた過酸化水素の直接合成を行った。実験装置は図1(b)に示すように反応器内に直接白金板状電極を挿入して、水電解を行うと同時に、パラジウム/炭素触媒を用いて過酸化水素の合成を行った。

電解槽型反応器と2006年度に検討した触媒懸濁型反応器を比較検討した。

(2) マイクロリアクターによる過酸化水素の連続合成実験

2007年度にはシリコンチューブ内壁に触媒を担持したマイクロチューブリアクター(図2参照)を用いて、過酸化水素合成実験を行った。パルス電解における電流値を制御して導入ガス量を変化することができるので、反応特性に及ぼすガス/液比、滞留時間の影響を明らかにした。次に連続電解法により、反応特性を明らかにし、両者の電解法についての結果を比較した。

(3) 触媒法と電解還元法を組み合わせた新規合成法

電解槽型反応器では、アノードで発生した酸素が、カソードに達すると酸素の還元反応により過酸化水素が生成すると考えられる。さらに、液中には中間生成物として HO_2 などの過酸化イオンが生成するので、これらの過酸化物を含む溶液がパラジウム触媒層で過酸化水素となると考えられる。すなわち、電解法

と触媒法を組み合わせることでシナジー効果が期待できる。反応機構を明らかにするために、図3(b)に示したSPE電解槽内にパラジウム担持触媒を懸濁させたSPE電解槽型反応器で過酸化水素の合成を行った。

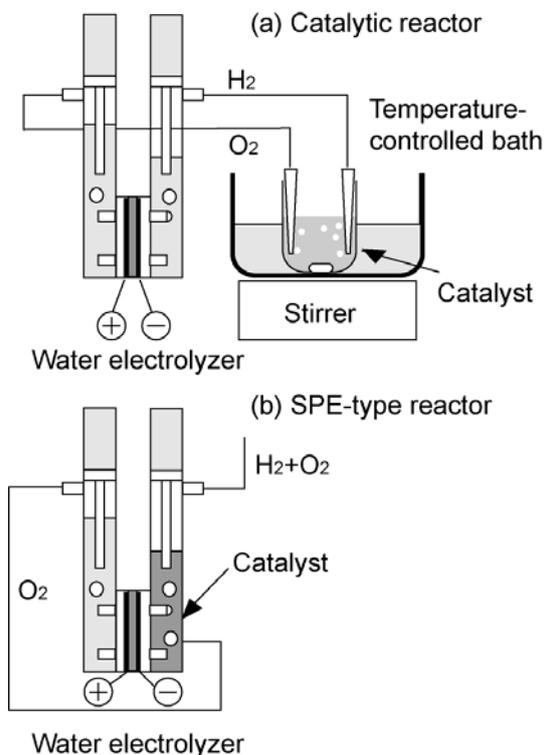


図3 SPE電解槽型反応器を利用した過酸化水素合成

2008年度

(1) マイクロリアクターによる過酸化水素の連続合成実験

2006-7年度に開発した集積型マイクロリアクター(図2)を用いて、過酸化水素の合成を行い、マイクロチューブ型との性能比較を行った。

SPE電解では陽イオン交換樹脂膜を通して水素イオンが移動するために、電解液として純水を用いることができる。一方、一般の電解槽では、両極間の抵抗を減らす目的で多量の支持電解質を必要とする。マイクロ構造体では、電極間距離が十分に狭いので、触媒反応液で使用されるハロゲンの塩を支持電解質とすることができる。後工程での利用を含めて純水中の過酸化水素製造が望まれるので、マイクロリアクターを用いてハロゲン塩の低減化について調査した。

4. 研究成果

(1) 触媒懸濁型反応器

図 1(a)の触媒懸濁型反応器における過酸化水素生成量は水素流量が増すほど増加した。また、反応温度は図 4 に示すように 10°C で極大となった。過酸化水素生成反応では水素と酸素が溶液中に溶解した後にパラジウム/炭素触媒上で反応が進むと考えられる。液体中への気体の溶解度は温度が高いほど小さくなるため、温度が 10°C 以上では過酸化水素生成量が低下した。液体中の触媒濃度について検討した結果、反応に最適な条件(温度 10°C、水素流量 $1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、パラジウム濃度 0.25wt%)で 3 時間実験を行った結果、過酸化水素濃度は 15 mol m^{-3} となった。

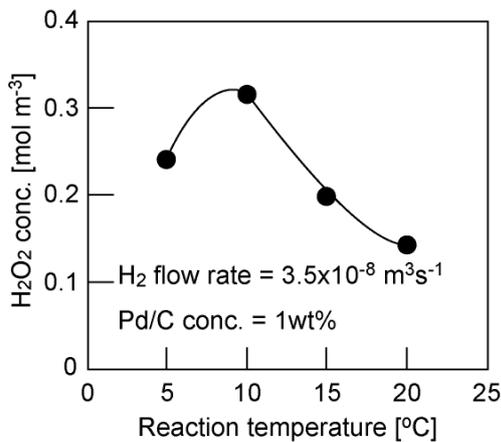


図 4 過酸化水素生成量に及ぼす反応温度の影響

図 5 は触媒懸濁型反応器を用いて 3 時間反応した後の過酸化水素濃度に及ぼすメタノール量の影響を示す。過酸化水素の生成量は反応液(HCl と NaBr の混合水溶液)を水で希釈すると次第に減少した。一方、水素と酸素の溶解性を上げるためにメタノールを加えると、過酸化水素の生成量は著しく増加した。しかし、反応液の割合が 50wt%以下では生成量は大きく変化しなかった。これはメタノールを加えることで水素の溶解性が增大することで、逆に過酸化水素の分解が進むからと考えられる。

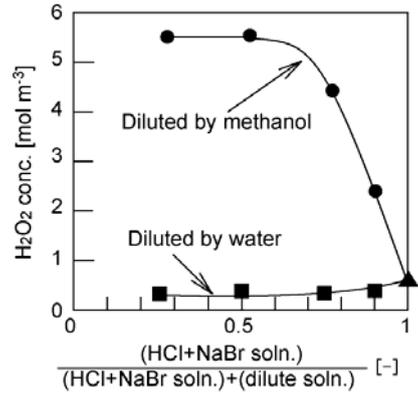
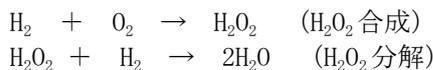


図 5 過酸化水素の生成に及ぼすメタノールの影響

(2) 電解槽型反応器

図 6 に示すように、図 1(b)に示す電解槽型触媒反応器における過酸化水素の生成量は、触媒懸濁型反応器に比べて増加した。これは、パラジウム/炭素触媒懸濁液に直接白金電極を設置して、水素と酸素を発生させるので、微細な気泡が形成されることにより溶解性が増加したこと、さらにアノードで発生した酸素が、カソードで電解還元されて直接過酸化水素が生成するためと考えられる。

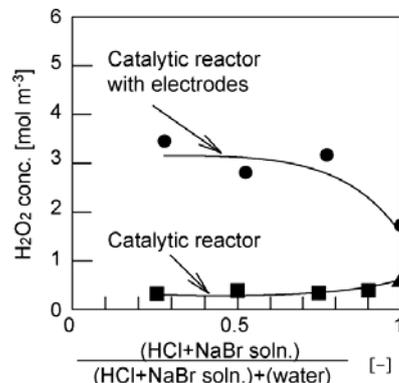


図 6 電解槽型触媒反応器を用いた過酸化水素生成

(3) SPE 電解槽型反応器

図 7 に示すように、図 3(b)に示す SPE 電解槽型反応器における過酸化水素生成量は水素流量 $3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 以上では大きく変化しなかった。また、反応温度は 20°C で極大となった。同条件下(温度 15°C、水素流量 $3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、Pd 濃度 0.25wt%)における触媒懸濁型反応器の過酸化水素生成量と SPE 電解槽型反応器の生成量を比較すると、SPE 電解槽型反応器は触媒懸濁型反応器の 9.3 倍であった。このことから、電解槽型触媒反応器は触媒懸濁型反応器より効率よく過酸化水素を生成すると考えられる。

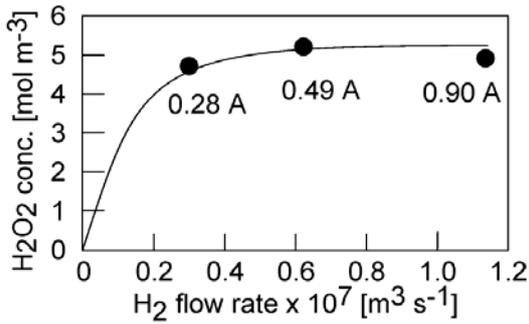
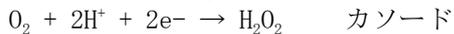
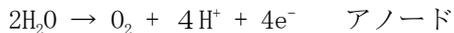


図7 過酸化水素生成量に及ぼす水素流量の影響

(4) マイクロリアクター

図2に示すSPE電解槽単独で水電解を行ってもアノードで酸素発生が起こり、カソードでは酸素を吹き込むので、水素発生と無触媒条件で過酸化水素の生成が起こる。



過酸化水素の電解合成を温度 10°C、0.1A の定電流条件で、反応液の pH を 1-7 の範囲で変えて行ったところ、pH1 で最も高い過酸化水素生成量を得た。そこで、反応液の pH を 1 として、電流 0.1A の条件で温度を 5-20°C として電解を行ったところ、温度が低いほど過酸化水素生成量が増え、本実験では 10°C が最適であった。また、電流 0.1-0.4A の範囲で実験を行ったところ、過酸化水素生成量は電流値が増大するほど増加したが、0.3A 以上ではほぼ同じ値となった。

図8は図2に示すマイクロチューブリアクターのチューブ長さとの関係を示す。チューブ長さが 0m における過酸化水素生成量は SPE 電解槽内の電解反応によるものであり、触媒を被覆したチューブを接続することで、触媒反応による過酸化水素の生成を確認することができた。また、電流 0.1-0.2A における値から明らかのように、チューブ長さが 1m 以上になると、過酸化水素生成量はほぼ一定になる。これは過酸化水素の生成と、生成した過酸化水素の自己分解が起こるからである。

図8と同じ条件で電流 0.2A として集積型マイクロリアクター(図2)で過酸化水素を合成した結果を生成酸素流量で整理した結果を示す。酸素流量が大きいと過酸化水素生成量は一定となり、図9に示すように最大生成量は $6.68 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ であり、マイクロチューブリアクターとほぼ同じ結果を得た。

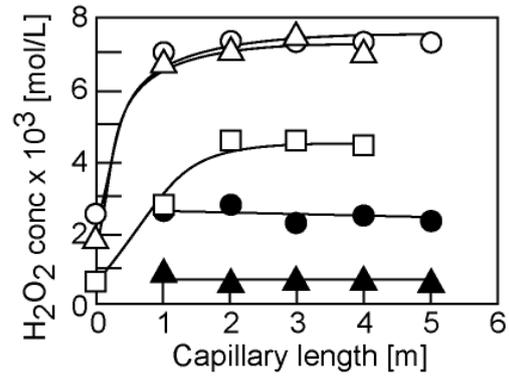


図8 マイクロチューブリアクターによる過酸化水素生成

(○)0.2A、(△)0.1A、(□)0.07A、(●)0.05A、(▲)0.01A

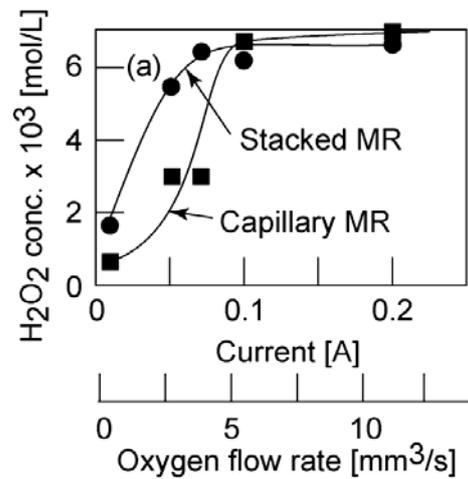


図9 集積型マイクロリアクターによる過酸化水素生成

表1には集積型マイクロリアクターによる過酸化水素の合成において、液相中の塩素濃度を变化させた場合の過酸化水素生成量を示す。表1に示すように過酸化水素生成量は塩酸濃度に大きく影響を受けないことがわかった。さらに純水を用いて水電解をした場合においても、 10^{-1}mol/L 塩酸を含む場合の 85%の生成量を得ることができた。

表1 過酸化水素生成量に及ぼす液相の影響

液相	塩酸濃度 (mol/L)	過酸化水素濃度 (mmol/L)
希塩酸	10^{-1}	6.48
	10^{-2}	7.56
	10^{-3}	6.92
	10^{-4}	6.68
純水	—	5.64

以上の研究成果から、水電解により生成する水素と酸素を用いて、マイクロリアクターにより高効率で過酸化水素を合成できることを明らかにした。また、本研究ではSPE電解槽を用いることで、電解質として用いるハロゲン濃度を減少することに成功し、純水でも過酸化水素を合成できることを明らかにした。これらの成果を発展させることで、過酸化水素のその場合成およびグリーンプロセス化が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

●S. Maehara, M. Taneda and K. Kusakabe, Catalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide in Microreactors, *Chemical Engineering Research and Design*, **86(4)** 410-415, 2008

●K. Kusakabe, K. Kawaguchi, S. Maehara and M. Taneda, Direct Formation of Hydrogen Peroxide over a Palladium Catalyst Based on Water Electrolysis, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **40(6)**, 523-528, 2007

[学会発表] (計 9 件)

●草壁克己、前原賞子、官 国清、マイクロチューブリアクターによる過酸化水素の合成、化学工学会第39回秋季大会、札幌、2007

●S. Maehara, M. Taneda and K. Kusakabe, Catalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide in a Capillary Microreactor, European Congress of Chemical Engineering-6, Copenhagen, 2007

●前原賞子、種田将嗣、官 国清、草壁克己、マイクロリアクターを用いた過酸化水素の直接合成、第16回化学とナノ・マイクロシステム研究会、つくば、2007

●S. Maehara and K. Kuskabe, Direct Formation of Hydrogen Peroxide in Microreactors, 20th Int. Symp. on Chemical Engineering., Kyushu/Daejeon-Chungnam, Daejeon, 2007

●川口仁子、前原賞子、草壁克己、電解水素・酸素を用いた過酸化水素の直接合成、化学工学会第38回秋季大会、福岡、2006

●前原賞子、川口仁子、草壁克己、種田将嗣、電解水素と酸素による過酸化水素の直接触媒合成、化学工学会鹿児島大会、鹿児島、2006

●K. Kuskabe, K. Kawaguchi, S. Maehara and M. Taneda, Direct Formation of Hydrogen Peroxide in a Three-Phase Reactor, 10th

Asian Conf. on Fluidized-Bed and Three-Phase Reactors, Busan, Korea, 2006

●K. Kawaguchi, S. Maehara and K. Kusakabe, Direct Formation of Hydrogen Peroxide over Pd/C Catalyst, 19th Int. Symp. on Chemical Engineering., Kyushu/Daejeon-Chungnam, Kitakyushu, 2006

●S. Maehara, M. Taneda and K. Kusakabe, Synthesis of Hydrogen Peroxide in Catalytic Reactor with Pt Electrodes, 19th Int. Symp. on Chemical Engineering., Kyushu/Daejeon-Chungnam, Kitakyushu, 2006

[図書] (計 1 件)

●草壁克己、外輪健一郎、マイクロリアクタ入門、米田出版、2008年3月、165ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草壁 克己

福岡女子大学・人間環境学部・教授

3 0 1 5 3 2 7 4

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

藤岡 留美子

福岡女子大学・人間環境学部・助教

5 0 1 9 9 3 0 3