

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01778

研究課題名(和文)電気化学反応による水素と化成品の同時高選択性製造プロセスの開発

研究課題名(英文) Process development for coproduction of hydrogen and chemicals in electrochemical reaction

研究代表者

河瀬 元明 (Kawase, Motoaki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60231271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：アルコールの部分酸化によるアルデヒド合成を取り上げ、反応速度論的な研究を行った。この反応系は逐次反応であり、アルデヒドはさらに酸化されるとカルボン酸となる。アルコール酸化とアルデヒド酸化では平衡電位が異なるため、電位によって選択性を変えることができる。カソードでの水素製造も行える反応系である。

各生成物のエタノール基準選択率と界面電位差の関係をみると、目的生成物であるアセトアルデヒドの選択率は界面電位差が0.8 Vで最大となり、生成物の選択率は界面電位差によって制御できることが示された。また、界面電位差と電流密度との関係を定式化することでエタノール電解酸化反応の系におけるTafel式を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カソードでの電解水素製造とアノードでの高選択性化成品製造を同時に行うプロセスを開発した。電気化学反応は高い選択性を有するため、従来プロセスよりも副生物が少なく、効率と環境負荷の点で優れた化成品製造プロセスの実現が期待できる。

また、電気化学反応の速度は、温度と濃度に加えて、電極と電解質の界面電位差にも依存するため、従来の化学工学にはない理論が必要である。速度論ならびに装置と運転条件の最適設計法を一般化し、将来の汎用的なプロセスの開発と新しい学理の構築の指針となった。

研究成果の概要(英文)：Although electrochemical reactions are poor in energy efficiency which is limited by power generation efficiency, partial oxidation of alcohol in electrochemical reactions can be beneficial if the selectivity of the target product is greatly improved from conventional chemical processes. Partial oxidation of alcohol for producing aldehyde is an important organic reaction and it often has low aldehyde selectivity.

An electrochemical process was proposed for coproducing hydrogen and aldehyde from ethanol and water. It was demonstrated that the selectivity can be controlled by the interfacial potential difference. The highest aldehyde selectivity was observed at 0.8 V. The reactions rate was formulated with Tafel equation and the determined rate equations well reproduced the measured results.

研究分野：反応工学

キーワード：電気化学反応 選択 水素 化成品 界面電位差

1. 研究開始当初の背景

近年水素製造プロセスの開発が精力的に進められているのを見てきたが、効率の検討が不十分なことを危惧していた。とくに副生酸素が利用されないことに、化学工学者として疑問を感じていた。多くの化成品は部分酸化反応で工業生産されており、未利用となっている電解水素製造プロセスのアノード反応をこの化成品製造に活用することを着想した。同時に、電気化学プロセスの選択性の高さならびに制御性の良さから、アノード反応で高選択性化成品製造が可能となることに気がついた。部分酸化反応は選択性が常に問題となっている反応であり、電気化学的に実施できればその改善効果は極めて大きい。

2. 研究の目的

電気分解における水素生成(水素イオンの還元,カソード反応)と対になるアノード反応では通常は水酸化物イオンの酸化が行われ酸素が生成するが、この酸素は大気に放出され有効に利用されていない。このアノード反応を有効に利用することができれば、電気分解による水素製造のコストをさらに下げることができる。アノード反応を直接化成品合成反応として利用できれば、プラント全体の効率はさらに高まる。

電気化学反応は高い選択性を有することが特徴であり、従来の化成品製造プロセスよりも副生廃棄物が少なく、効率と環境負荷の点で優れた高選択性化成品製造プロセスの実現が期待できる。本研究では、カソードでの電解水素製造とアノードでの高選択性化成品製造を同時に行うプロセスを開発することを目的とした。また、電気化学反応の速度は、温度と濃度に加えて、電極と電解質の界面電位差にも依存するため、従来の化学工学にはない理論が必要となる。速度論ならびに装置と運転条件の最適設計法を一般化し、将来の汎用的なプロセスの開発と新しい学理の構築の指針とすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

実験装置の外観を Fig. 1 に、概略図を Fig. 2 に示す。電極には白金電極(デノラ・ペルメック, JL-510 coating DSE)を用いた。流路を設けたシリコンガスケットにアノード,カソードを重ね、その外側をシリコンガスケットと PTFE 板,ステンレス板で挟んだ。外側のガスケットにより液密性を向上させた。また両極での反応を分離するために中央に陽イオン交換膜(Chemours, Nafion® NR-212)を挟んだ。定電圧の条件下における電流,溶液抵抗測定には電気化学測定装置(北斗電工, HZ-pro)を用いた。



Fig. 1 実験装置の外観

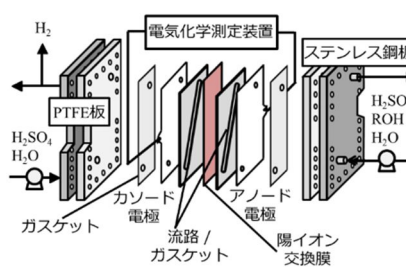


Fig. 2 実験装置の概略図

(2) 反応系

アノード側原料には 1.0 mol/L エタノール(和光純薬工業, 試験特級, 99.5%以上), 1.0 mol/L メタノール(和光純薬工業, 試薬, 99.7%以上), 1.0 mol/L 1-プロパノール(キシダ化学, 試験特級, 99.5%以上)の 0.01 mol/L 硫酸水溶液を、カソード側原料には 0.01 mol/L 硫酸水溶液(和光純薬工業, 容量分析用)を用いた。

(3) 生成物分析

生成物分析には高速液体クロマトグラフィー(日立ハイテックサイエンス, Chromaster®)を用いた。ポンプには日立ハイテックサイエンスの 5110 pump, RI 検出器には日立ハイテックサイエンスの 5450 RI Detector, カラムオープンは島津製作所の CTO-20A, カラム(イオン排除カラム)は日立ハイテックサイエンスの GL-C610-S を使用した。

4. 研究成果

(1) エタノール電解酸化実験

出口流体濃度と界面電位差の関係

A/ν [min/cm]は電極面積 A [cm²]と原料流量 ν [cm³/min]の比であり、反応場が二次元である電極反応において滞留時間に相当する。 $A/\nu = 83.3$ min/cm の場合の、反応器出口流体中のアセトアルデヒド、酢酸、二酸化炭素の濃度と界面電位差の関係を Fig. 3 に示す。図に示すように、アセトアルデヒド濃度は界面電位差が 0.985 V のときに極大を示し、酢酸、二酸化炭素濃度は 1.18 V に極大を示した。このように、電気化学反応速度は濃度・温度だけでなく界面電位差の関数でもある。

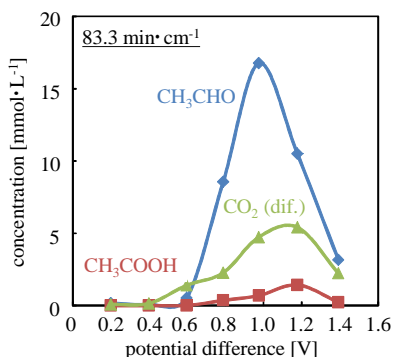


Fig. 3 各物質の出口濃度と界面電位差の関係

アセトアルデヒド選択率と界面電位差の関係

$A/\nu = 62.5, 83.3, 125$ min/cm におけるエタノールからの各生成物の選択率を Fig. 4 に示す。目的生成物であるアセトアルデヒドのエタノールからの選択率は界面電位差が 0.8 ~ 1.0 V で極大となり、目的生成物の選択率は界面電位差によって制御できることが示された。

目的生成物の選択率は界面電位差によって制御できることが示された。

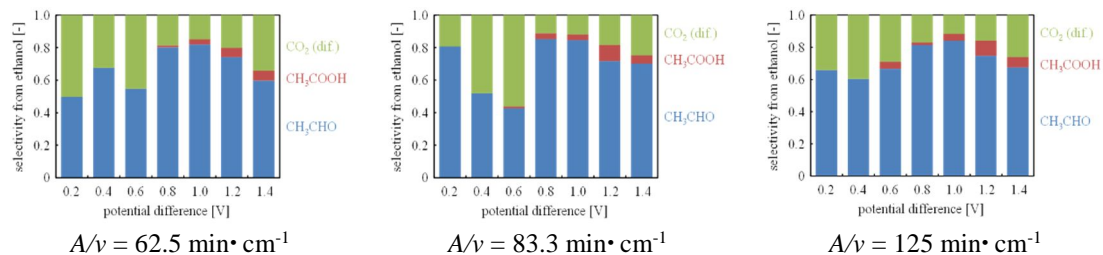
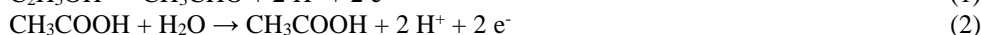


Fig. 4 エタノールからの選択率と界面電位差の関係

反応速度解析

アノード側で生じる反応を以下に示す。



本実験における反応は電荷移動過程が律速であるため、(1) ~ (3)の反応速度は反応器前後の各成分のモル流量 m_p 変化から式(4) ~ (6)で求めることができる。界面電位差と電流密度の関係は式(7)に示す Tafel 式で表した。ここで(1) ~ (3)の反応は反応物について一次の反応であると仮定した。

$$r_1 = \frac{i_1}{2F} = \frac{\Delta F_{\text{CH}_3\text{CHO}} + \Delta F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{A} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{i_2}{2F} = \frac{\Delta F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{A} \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{i_3}{12F} = \frac{-(\Delta F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + \Delta F_{\text{CH}_3\text{CHO}} + \Delta F_{\text{CH}_3\text{COOH}})}{A} \quad (6)$$

$$i = nFCk \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \quad (7)$$

界面電位差を縦軸に、電流密度の対数を横軸にプロットした測定値を直線近似し、Tafel 式と比較することによって反応速度定数 k と電荷移動係数 α を求めることができる。エタノール濃度 1.0 mol/L、温度 298 K、 $A/\nu = 62.5 \sim 125$ min/cm の条件で実験を行い、式(4) ~ (6)より反応(1) ~ (3)のそれぞれに使われた電流密度を求め、Tafel プロットを行った結果を Fig. 5 に示す。各反応の速度は直線で良好に表され、式(1) ~ (3)の反応式で本反応系が表されることが確認できる。Fig. 5 中の直線の切片、傾きよりそれぞれの反応の反応速度式を決定した結果を、式(8) ~ (10)に示した。また Fig. 5 の縦軸と横軸を入れ替え、通常プロットを行った結果を Fig. 6 に示す。

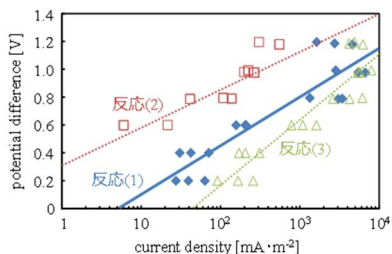


Fig. 5 Tafel プロット

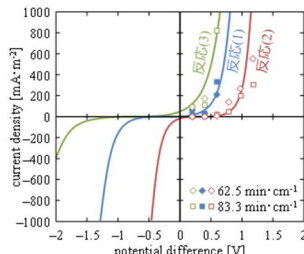


Fig. 6 反応(1) ~ (3)に使われた電流密度と界面電位差の関係

$$r_1 = 2.57 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \exp(6.58 \eta/V) \quad (8)$$

$$r_2 = 2.90 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \exp(8.58 \eta/V) \quad (9)$$

$$r_3 = 3.84 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \exp(4.89 \eta/V) \quad (10)$$

反応速度式を用いた数値シミュレーション

アセトアルデヒド、酢酸、二酸化炭素のエタノールからの微分選択率をそれぞれ式(11) ~ (13)に示す。各生成物の微分選択率の計算値と、 $A/v = 62.5 \text{ min/cm}$ における生成物の選択率の実験結果を Fig. 7 に示す。図に示すように計算値と実験結果は良好に一致し、式(8) ~ (10)で表される反応速度式の妥当性が確認された。

$$S_{\text{CH}_3\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_3} \quad (11)$$

$$S_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{r_2}{r_1 + r_3} \quad (12)$$

$$S_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{r_3}{r_1 + r_3} \quad (13)$$

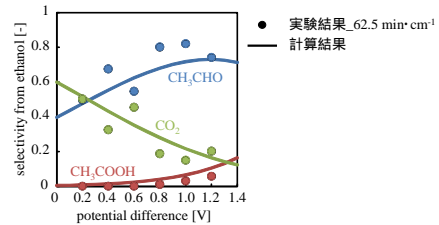


Fig. 7 選択率の計算値と実験結果

(2) エタノール, メタノール, 1-プロパノール電解酸化の比較

反応器出口濃度 vs. A/v

印加電圧 1.0 V での A/v と出口濃度の関係を Fig. 8 に示す。CO₂ 濃度はアルコール濃度, アルデヒド濃度, カルボン酸濃度から物質収支で計算した。図に示すように, アルコールは単調減少し, アルデヒド, 二酸化炭素は $A/v = 0$ から上に凸で増加した。以上よりアルコール電解酸化の並列性が確認できた。

R-OH 反応率 vs. R-OH 基準選択率

界面電位差 1.0 V のときの R-OH 基準選択率と R-OH 反応率の関係を Fig. 9 に示す。同一界面電位差ではメタノール, エタノール, 1-プロパノールの順に反応率は低くなり, アルデヒド選択率は高くなった。

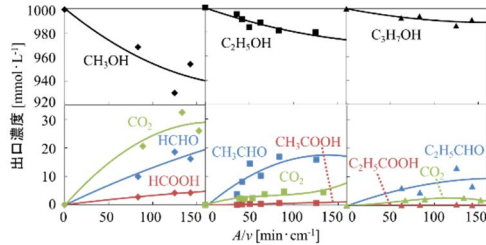


Fig. 8 出口濃度と A/v の関係

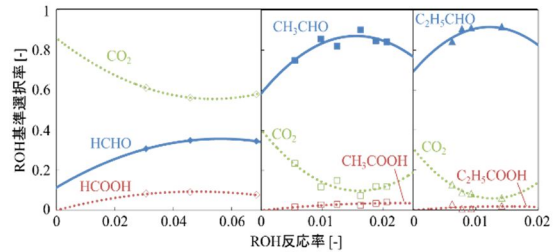


Fig. 9 反応率と選択率の関係

界面電位差 vs. 生成物選択率

$A/v = 125 \text{ min/cm}$ のときの R-OH 基準選択率と界面電位差の関係を Fig. 10 に示す。図に示すように, 目的生成物であるホルムアルデヒド, アセトアルデヒド選択率は 0.8 V で, プロピオンアルデヒド選択率は 1.0 V で極大となった。1-プロパノールの選択率が変化していないように見えるが, これは 1-プロパノール反応率が最大で 0.092 と低いためである。また, 界面電位差が大きくなるほど CO₂ 選択率は低くなる傾向にあるが, これはカルボン酸生成反応が速くなるためである。

アルデヒド選択性の比較

エタノール反応系と 1-プロパノール反応系では, アルデヒド生成反応速度の Tafel 勾配が CO₂ 生成反応速度の Tafel 勾配より小さいため, 界面電位差が大きいくほど, 並列反応ではアルデヒド生成反応が有利に進む。以上より, エタノール反応系と 1-プロパノール反応系において, アルデヒド生成速度は極大を持つ (Fig. 11, Fig. 12)。

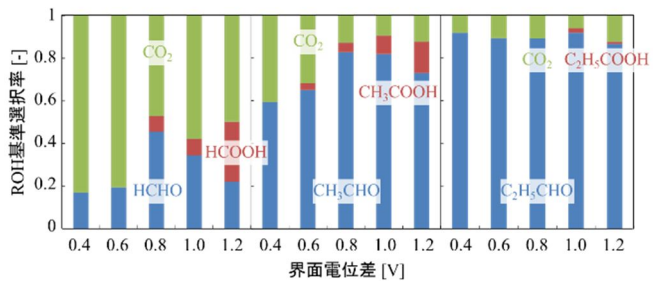


Fig. 10 界面電位差と選択率の関係

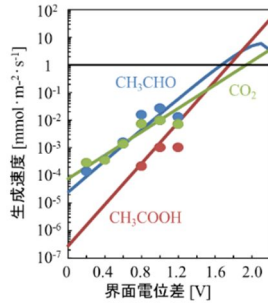


Fig. 11 各成分の生成速度と界面電位差の関係 (エタノール反応系)

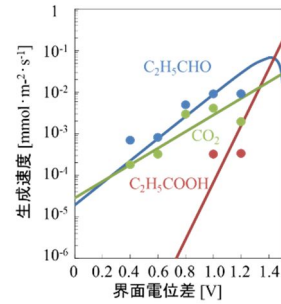


Fig. 12 各成分の生成速度と界面電位差の関係 (1-プロパノール反応系)

(3) 電気化学によるエタノール電解酸化反応の分析

線形走査ボルタンメトリー(Fig. 13)の結果, エタノール電解電位の局所極大値は0.9 ~ 1.0 Vの区間で認められ。エタノール電解, アセトアルデヒド電解のTafelプロット(Fig. 14)から, 反応速度式は $r_{C_2H_5OH} = 5.81 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times \exp(9.73\eta/V)$, $r_{CH_3CHO} = 7.38 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times \exp(31.5\eta/V)$ と求められた。本実験でエタノールは界面電位差0.8 V以下でアセトアルデヒドまで酸化する傾向があり, 0.8 V以上でCO中間体を生じ始める。アセトアルデヒドは, より低い電位差でCO中間体を生じ, 界面電位差が高いほど酢酸に酸化する傾向がある。また, 電気化学インピーダンスの結果(Fig. 15)で電極表面のPt触媒の吸着サイトは吸着CO被覆率は電位差0.9 V ~ 1.0 Vで飽和状態に達する。クロノアンペロメトリー実験(Fig. 16)で0.1 V ~ 1.0 Vと1.2, 1.4 Vでは挙動が異なり, 反応経路が変化したことが分かる。

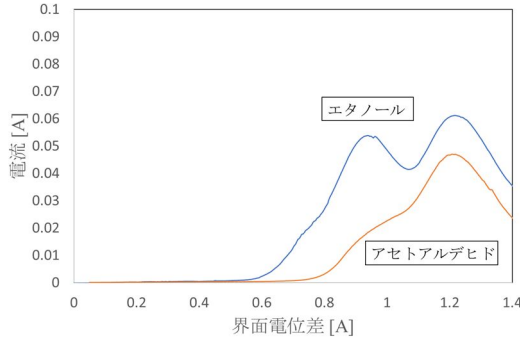


Fig. 13 エタノール電解, アセトアルデヒド電解の分極曲線

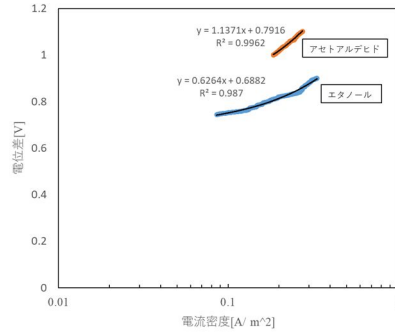


Fig. 14 エタノール電解, アセトアルデヒド電解のTafelプロット

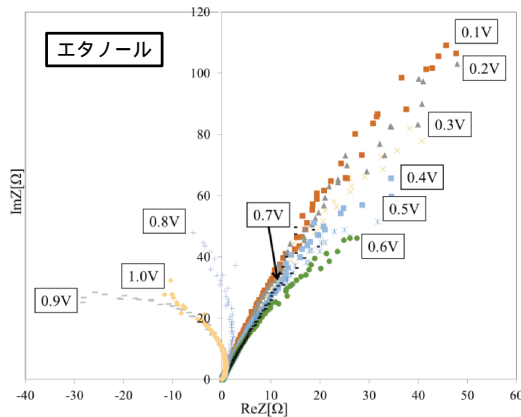


Fig. 15 エタノール電解における高周波インピーダンスのナイキスト図

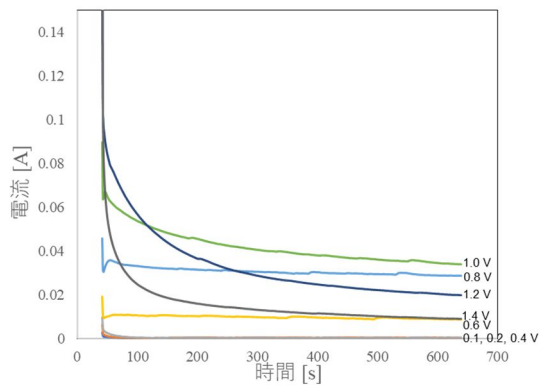


Fig. 16 1 M エタノール電解酸化のクロノアンペロメトリー曲線 (0.1 V ~ 1.4 V)

(4) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

アルコール電解酸化に関する国内外の研究は, 主に直接形燃料電池の燃料として使用した場合に最終生成物である二酸化炭素に酸化する方法と, 触媒の開発に焦点を当てている。また, アルコールの電解酸化の反応プロセスにおいて, これまでの研究では回分式反応器での実験が中心であり, 大規模な生産を行う場合, 連続式反応器が望まれる。本実験は, 電解酸化により連続式反応器でアルデヒドを生産する可能性の基礎を提供し, カソードでの電解水素製造とアノードでの高選択性化成品製造を同時に行うプロセスが可能であること示した。アルコール電解酸化の反応速度の電位差依存性について, 反応速度を定式化した。将来の汎用的なプロセスの開発と新しい学理の構築の指針となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Keisuke Namura, Motoaki Kawase
2. 発表標題 Development of a simultaneous production process of hydrogen and acetaldehyde by electrochemical reaction
3. 学会等名 The 32nd International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 名村 啓佑、綿野 夢大、河瀬 元明
2. 発表標題 電気化学反応による水素とアセトアルデヒドの同時製造プロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会姫路大会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 名村啓佑
2. 発表標題 電気化学反応による水素とアセトアルデヒドの同時製造プロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会 中国四国支部・関西支部合同徳島大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐野直希、名村啓佑、河瀬元明
2. 発表標題 各種アルコールの電解酸化におけるアルデヒド選択性の検討
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河瀬 元明、名村 啓佑
2. 発表標題 水素・アセトアルデヒド同時製造電気化学プロセスにおける選択性
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	蘆田 隆一 (Ashida Ryuichi) (80402965)	京都大学・工学研究科・講師 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------