

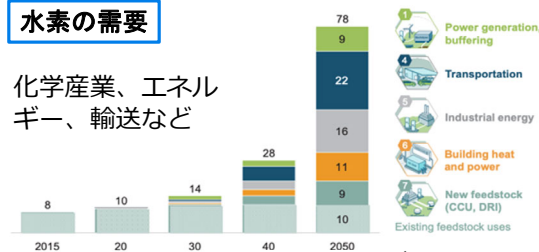
化学プラントの電化と電気化学反応プロセス

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
京都大学工学部理工化学科化学プロセス工学コース

河瀬 元明

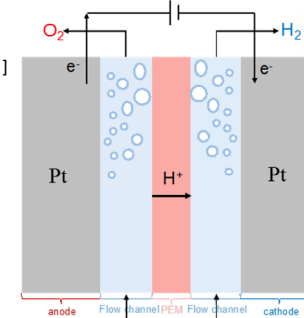
水素の需要

化学産業、エネルギー、輸送など

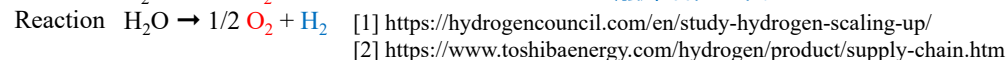
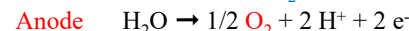


水素需要は2050年までに10倍以上に^[1]

水素製造が重要な課題に

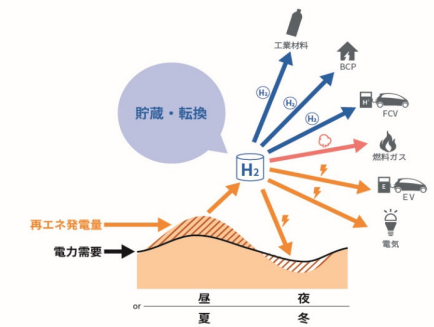


水の電気分解



電解水素製造の利点 (グリーン水素)

1. 余剰電力をH₂として貯蔵
2. 温室効果ガスの排出ゼロ



再生可能エネルギーによる水素製造^[2]

電気化学反応が安価になる

電解水素製造の課題

- 副生O₂が有効に利用されていない
- 触媒コストが高い
- 触媒活性が低い

反応物: C₂H₅OH → 目的生成物: CH₃CHO + 副生物: CH₃COOH, CO₂

	Wacker プロセス (従来法)	電解酸化合成プロセス (本研究)
反応物	C ₂ H ₄ , O ₂	C ₂ H ₅ OH, H ₂ O
目的生成物	CH ₃ CHO	CH ₃ CHO, H ₂
触媒	PdCl ₂ -CuCl ₂ in HCl aq	Pt
反応条件	400 K, 0.15 MPa	室温、常圧

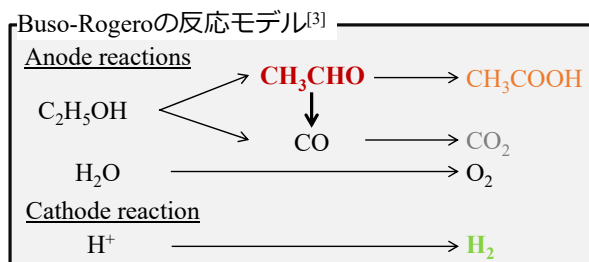
電解酸化合成プロセスは毒性のある物質を必要としない。バイオマスを原料に利用できる。水素を併産する。

水素とアセトアルデヒドの併産プロセス

- 穏和な反応条件
- 高い選択性
- 高い制御性

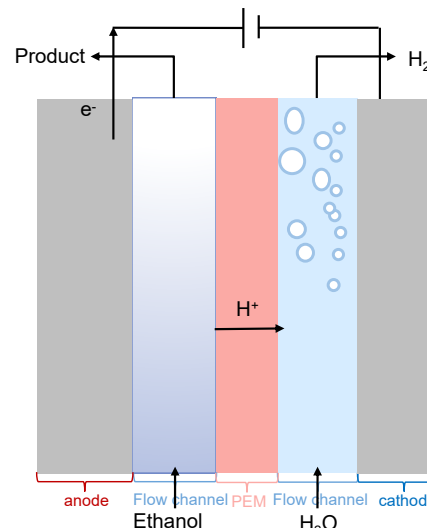
経済的に成立するか？

- 化石資源で発電 → 電気より熱の方が安価
- 再生エネ → 電気と熱が同じコストに



[3] Carlos Buso-Rogero et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **763**, 116-124(2016)

最終目標: カソードでの電解水素製造アノードでの高選択率アセトアルデヒド製造同時に行うプロセスの開発



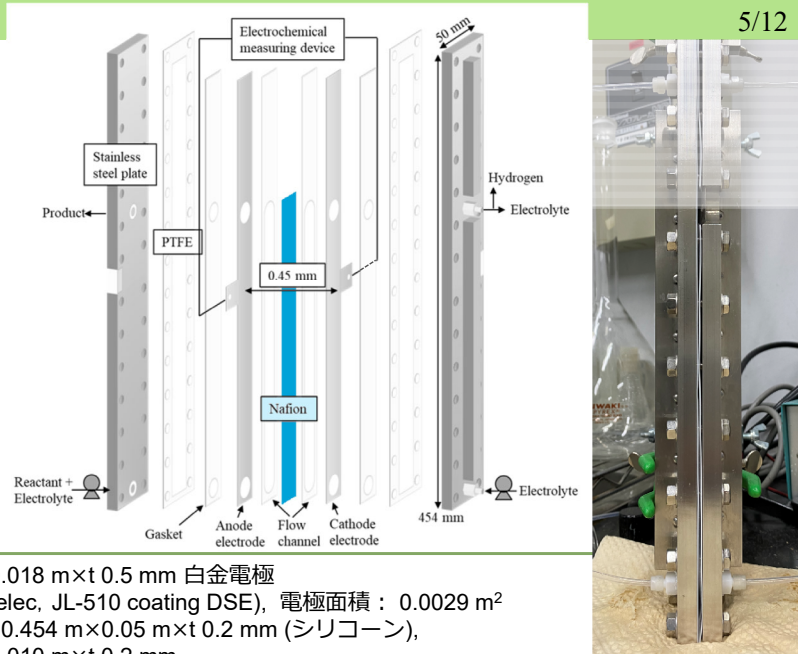
課題

1. 連続電解反応器での反応速度解析
2. 触媒開発
3. 経済実現性不明
4. 再生可能エネルギーの供給不安定性

戦略

1. 反応モデルの構築
2. 安価で高活性な触媒の開発
3. 新規プロセス設計と経済実現性評価
4. 迅速に稼働・停止可能なシステムの開発

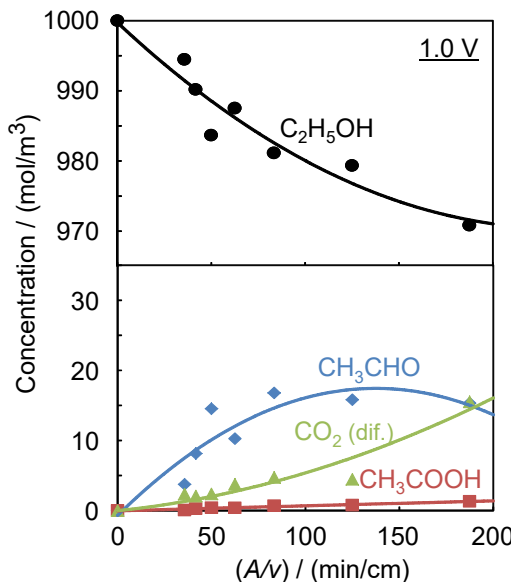
研究目的: アノードにおけるエタノールの電解酸化反応のモデル構築



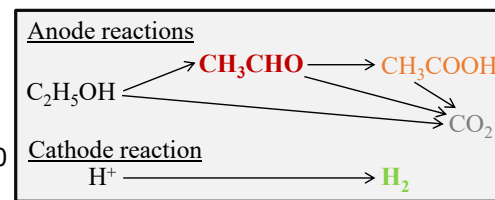
装置仕様

- 電極: 0.434 m × 0.018 m × 0.5 mm 白金電極 (De Nora Permelec, JL-510 coating DSE), 電極面積: 0.0029 m²
- 流路ガスケット: 0.454 m × 0.05 m × 0.2 mm (シリコン), 流路: 0.295 m × 0.010 m × 0.2 mm
- 陽イオン交換樹脂膜: 0.307 m × 0.02 m × 0.05 mm (Chemours, Nafion®, NR-212)
- 電気化学測定装置: HZ-pro (北斗電工)
- 反応温度: 室温、反応圧力: 常圧

エタノール電解酸化反応で

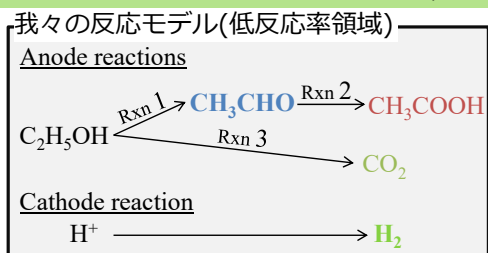


- ▶ アセトアルデヒド CH₃CHO が中間生成物として生成
- CO₂ 生成の経路は?
 - ▶ C₂H₅OH → CO₂
 - ▶ CH₃CHO → CO₂
 - ▶ CH₃COOH → CO₂
- ▶ CO は生成せず
- ▶ CH₃CHO 以外の炭化水素は生成せず



- A/v = 電極面積 / 体積流量 → 表面反応の場合の空間時間
- CO₂ 濃度は、C₂H₅OH, CH₃CHO, CH₃COOH 濃度の測定値から物質収支で計算

- Reaction 1: C₂H₅OH → CH₃CHO + 2 H⁺ + 2 e⁻
- Reaction 2: CH₃CHO + H₂O → CH₃COOH + 2 H⁺ + 2 e⁻
- Reaction 3: C₂H₅OH + 3 H₂O → 2 CO₂ + 12 H⁺ + 12 e⁻
- Reaction 4: 2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂



- モル流量** **反応進行度**
- $$\Delta F_{EtOH} = -\zeta_1 - \zeta_3 \quad \zeta_1 = \Delta F_{Ald} + \Delta F_{AcA}$$
- $$\Delta F_{Ald} = \zeta_1 - \zeta_2 \quad \zeta_2 = \Delta F_{AcA}$$
- $$\Delta F_{AcA} = \zeta_2 \quad \zeta_3 = -\Delta F_{EtOH} - \Delta F_{Ald} - \Delta F_{AcA}$$

微分反応条件での反応速度

$$r_{s1} = \zeta_1 / A, r_{s2} = \zeta_2 / A, r_{s3} = \zeta_3 / A$$

通常の化学反応の反応速度

濃度と温度の関数

電気化学反応の反応速度

濃度と温度と界面電位差の関数

$$Energy = \sum G_j + F \phi_{H^+} - F \phi_{e^-} = \sum G_j - F E$$

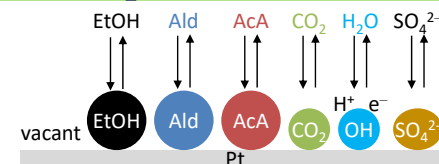
[4] K. H. Cheng, K. Namura, M. Kawase, 244th ECS Meeting (Gothenburg, 2023), L01-2561.

記号

- ΔF_j: 成分 j のモル流量の増加 [mol·s⁻¹]
- ζ_m: 反応 m の反応進行度 [mol·s⁻¹]
- r_{sm}: 反応 m の表面反応速度 [mol·m⁻²·s⁻¹]
- A: 電極面積 [m²]

反応式

- Rxn 1: C₂H₅OH → CH₃CHO + 2 H⁺ + 2 e⁻
- Rxn 2: CH₃CHO + H₂O → CH₃COOH + 2 H⁺ + 2 e⁻
- Rxn 3: C₂H₅OH + 3 H₂O → 2 CO₂ + 12 H⁺ + 12 e⁻



反応モデル

- $$C_2H_5OH + \sigma \rightleftharpoons C_2H_5OH \cdot \sigma \quad C_2H_5OH \cdot \sigma \rightarrow CH_3CHO \cdot \sigma + 2 H^+ + 2 e^-$$
- $$CH_3CHO \cdot \sigma \rightleftharpoons CH_3CHO + \sigma \quad CH_3CHO \cdot \sigma + OH \cdot \sigma \rightarrow CH_3COOH \cdot \sigma + \sigma + H^+ + e^-$$
- $$CH_3COOH \cdot \sigma \rightleftharpoons CH_3COOH + \sigma \quad C_2H_5OH \cdot \sigma + 2 \sigma \rightleftharpoons CH_3 \cdot \sigma + CH_2 \cdot \sigma + OH \cdot \sigma$$
- $$H_2O + \sigma \rightleftharpoons OH \cdot \sigma + H^+ + e^- \quad CH_3 \cdot \sigma + OH \cdot \sigma \rightarrow CO \cdot \sigma + \sigma + 4 H^+ + 4 e^-$$
- $$CO_2 \cdot \sigma \rightleftharpoons CO_2 + \sigma \quad CH_2 \cdot \sigma + OH \cdot \sigma \rightarrow CO \cdot \sigma + \sigma + 3 H^+ + 3 e^-$$
- $$SO_4^{2-} + \sigma \rightleftharpoons SO_4^{2-} \cdot \sigma \quad CO \cdot \sigma + OH \cdot \sigma \rightarrow CO_2 \cdot \sigma + \sigma + H^+ + e^-$$

吸脱着に局所平衡を仮定すると、各吸着種の被覆率は次のとおり

$$\theta_{EtOH} = K_{EtOH} C_{EtOH} \quad \theta_{OH} = K_{OH} C_{H_2O}$$

$$\theta_{Ald} = K_{Ald} C_{Ald} \quad \theta_{CO_2} = K_{CO_2} C_{CO_2}$$

$$\theta_{AcA} = K_{AcA} C_{AcA} \quad \theta_{SO_4^{2-}} = K_{SO_4^{2-}} C_{SO_4^{2-}}$$

吸着サイトの収支から

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_{EtOH} C_{EtOH} + K_{Ald} C_{Ald} + K_{AcA} C_{AcA} + K_{OH} C_{H_2O} + K_{CO_2} C_{CO_2} + K_{SO_4^{2-}} C_{SO_4^{2-}}}$$

- r_{sm}: 量論式 m の表面反応速度 [mol·m⁻²·s⁻¹]
- k_m: 量論式 m の表面反応速度定数 [m·s⁻¹]
- C_i: 成分 i のモル濃度 [mol·m⁻³]
- θ_i: 成分 i の被覆率 [-]
- K_i: 成分 i の吸着平衡定数/OHの解離吸着平衡定数

よって、**反応速度** は以下のとおり。

$$r_{s1} = k_{s1} C_{EtOH} \theta_v$$

$$r_{s2} = k_{s2} C_{Ald} C_{H_2O} \theta_v^2$$

$$r_{s3} = k_{s3} C_{EtOH} C_{H_2O} \theta_v^2$$

$K_{Ald}C_{Ald}$ はアルデヒド濃度と界面電位差に依存するため、**みかけの反応次数** は定数ではない。

E : 界面電位差 [V]
 b_m : 反応 m のTafel勾配 [V]
 E_m : 反応 m の活性化エネルギー [J·mol⁻¹]
 z_m : 反応 m の電子数 [-]
 F : Faraday 定数 [C/mol]

$$r_{s2} = \frac{k_{s2}C_{Ald}C_{H_2O}}{(1 + K_{Ald}C_{Ald} + K_{AcA}C_{AcA} + K_{OH}C_{H_2O} + K_{CO_2}C_{CO_2})^2}$$

(1) アセトアルデヒド濃度が低い場合
 → $K_{Ald}C_{Ald} \ll 1$

$$r_{s2} \cong \frac{k_{s2}C_{Ald}C_{H_2O}}{(1 + K_{AcA}C_{AcA} + K_{OH}C_{H_2O} + K_{CO_2}C_{CO_2})^2} \propto C_{Ald}$$

アセトアルデヒド濃度 0.1 kmol/m³ 以下
 みかけの反応次数 = 1
 アセトアルデヒド濃度 1 kmol/m³ 以上
 みかけの反応次数 = -0.5 ~ -1

(2) アセトアルデヒド濃度が低い場合
 → $K_{Ald}C_{Ald} \gg 1$

$$r_{s2} \cong \frac{k_{s2}C_{H_2O}}{K_{Ald}C_{Ald}} \propto C_{Ald}^{-1}$$

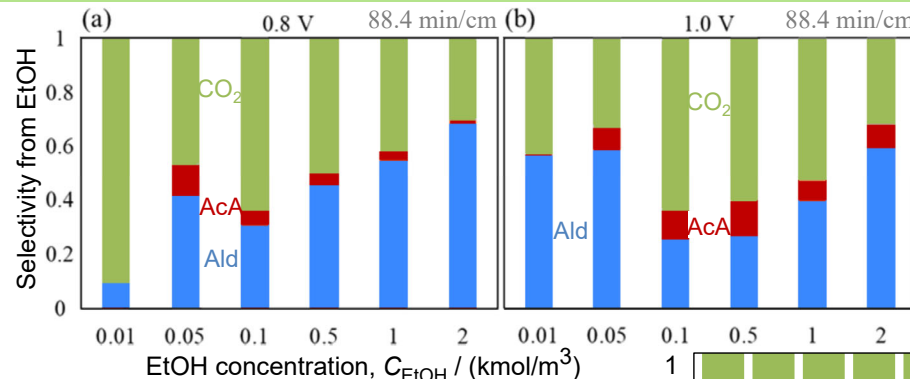
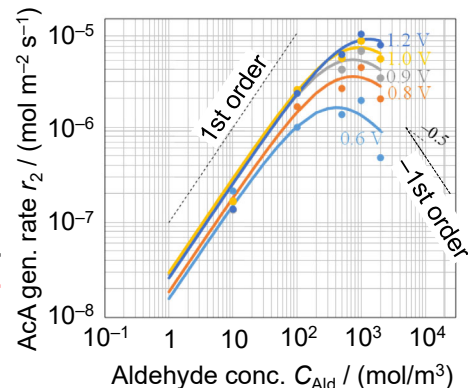
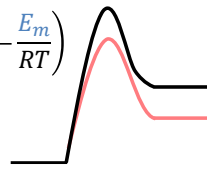
Tafel式と Arrhenius式

$$k_{sm} = k_{sm}^\oplus \exp\left(\frac{E}{b_m}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

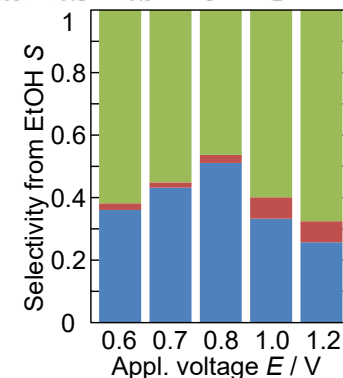
Nernst 式

$$K_m = K_m^\oplus \exp\left(\frac{z_m FE}{RT}\right)$$

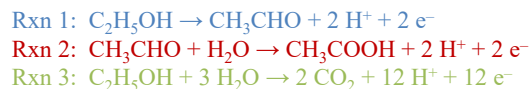
$k_{s1}^\oplus, b_i, E_i, K_i^\oplus$ を決定する必要がある。



- 反応(1)の反応次数が反応(2)の反応次数より高いため、エタノール濃度が高いほどアルデヒド選択率が高い。
- 逐次反応であるから、アルデヒド選択率が最大となるエタノール反応率がある。
- 同一のエタノール反応率で比べると、界面電位差 E が高いほどアルデヒド選択率は高い。界面電位差 E が高いほど反応速度は大きい。
- 同一の A/v で比べると、アルデヒド選択率が最大となる界面電位差 E がある。



反応式



反応速度式 (Langmuir 型)

$$r_{s1} = k_{s1} C_{EtOH} / (1 + \sum K_j C_j)$$

$$r_{s2} = k_{s2} C_{Ald} C_{H_2O} / (1 + \sum K_j C_j)^2$$

$$r_{s3} = k_{s3} C_{EtOH} C_{H_2O} / (1 + \sum K_j C_j)^2$$

記号

r_{sm} : 反応 m の表面反応速度 [mol·m⁻²·s⁻¹]
 k_{sm} : 反応 m の表面反応速度定数 [m·s⁻¹]
 k^\oplus : 0 Vでの表面反応速度定数 [m·s⁻¹]
 i_m : 反応 m の電流密度 [A·m⁻²]
 i : 全電流密度 [A·m⁻²]
 F : Faraday 定数 [C·mol⁻¹]
 n : 電子の量論係数 [-]
 C : モル濃度 [mol·m⁻³]
 E : 界面電位差 [V]
 T : 温度 Temperature [K]
 R : 気体定数 [J·K⁻¹·mol⁻¹]

反応速度の界面電位差依存性(近似式)

反応速度定数 (Tafel 式)

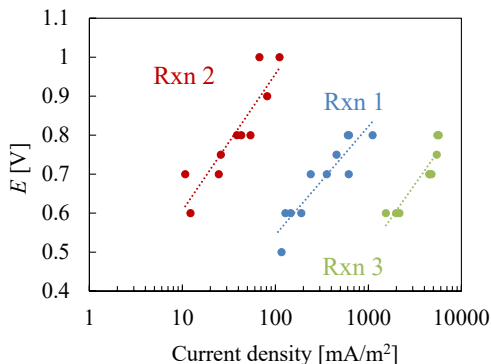
$$k_{s1} = k_{s1}^\ominus \exp(E/b_1), \quad b_1 = 0.12 \text{ V}$$

$$k_{s2} = k_{s2}^\ominus \exp(E/b_2), \quad b_2 = 0.15 \text{ V}$$

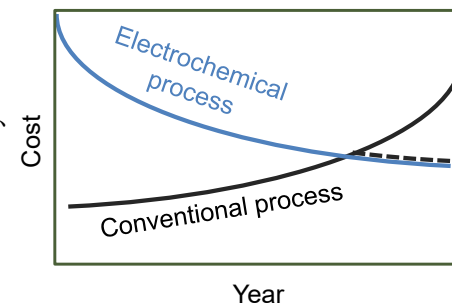
$$k_{s3} = k_{s3}^\ominus \exp(E/b_3), \quad b_3 = 0.22 \text{ V}$$

※ Langmuir型反応速度式を無視して、見かけのTafel勾配のみで近似したもの

$C_{EtOH} = 1.0 \text{ mol/L}$
 $C_{H_2SO_4} = 0.1 \text{ mol/L}$
 $T = 298 \text{ K}$



- ✓ 再生可能エネルギーの時代には、化学プラントの電化が望まれる。
- ✓ 電気が高価ではなくなるため、ユーティリティ製造の電化だけでなく、電気化学反応が改めて検討されている。
- ✓ 電気化学反応は選択性の高さに利点がある。(下流の分離工程の負荷が下がる。)



- ✓ 水素と酸化反応生成物の併産は電化された化学プロセスの有力な候補。
- ✓ (バイオ)エタノールからのアセトアルデヒド生産がかつて検討され、いま改めて検討されている。適切な印加電圧を選択することでアルデヒド選択率を向上させられる。
- ✓ 反応工学は電気化学反応に対しても有効。