工業用電解槽の実際

川 原 拓 夫*

Development of the Industrial Electrolyzer for Organic Synthesis.

Takuo KAWAHARA*

Recent studies on the organic electrosynthesis and development of new electrolysis technique around chlorine-alkali production technology using ion exchange membrane promote industrialization of organic synthesis by electrolysis. This paper describes how to expand scale of an electrolyzer, and what are important factors in designing the electrolyzer.

1. はじめに

従来、電解酸化、電解還元を応用した有機化合物の合成は、コルベ反応等の基礎研究が知られているが工業規模での実用化としては、ブドウ糖の電解還元によるマンニトールの合成、電解還元によるシスチンからシステインの製造、電解二量化によるアクリロニトリルからアジポニトリルの合成等、数例を数えるのみであった。

しかしながら近年この分野における研究の進展とイオン交換膜法食塩電解技術を中心とする新しい電解技術の工業規模での著しい発展が、この有機電気化学反応の工業化を促進させ活発な技術開発を引き起こしている。

この章では比較的電解技術になじみの少ない研究開発者を対象として、どのように工業化を進めたらよいのか、電解槽の設計を主に解説したい。

2. 工業的電解槽の設計

電解槽を設計するに当って配慮すべき事項と問題となる点は本質的に無機化合物の電解と同じであるから、基本的な考え方それに従えばよい。しかしながら有機化合物では、無機化合物の場合と比べて溶媒や支持塩の選択など系が複雑であること、電解酸化・還元電位など基礎的データが必ずしも充分そろっていないこと等を理解の上、設計しスケールアップを図ることが肝要である。

工業的電解槽を設計し、目的とする有機電解反応を工業化する手順を、吉沢氏の報文¹⁾をもとに筆者らの実際

電解槽設計の手順

の経験をつけ加えて、次にまとめた。

上記手順のなかで、最も重要なことは、目的とする電解反応の性質、特性を充分把握しておくことである。もし、これが不正確で不十分であると結局、試験槽運転段階で修正再検討が必要となり、大きな時間的ロスにつながる。

つぎに、電解槽設計までの主な検討事項は次の通りである。

2.1. 基礎データの収集 電解槽を設計するためには、反応物、生成物の性質、特性を把握しておくことが必要である。有機電解反応では、電導度をあげるため支

* 旭硝子(株) ファイン・樹脂部 ()

* Speciality Chemicals & Plastics Division, Asahi Glass Co., Ltd. ()

電解槽設計のための検討事項

基礎データの収集	(1) 組成, 溶解度, 比重, 蒸気圧 (2) 熱力学的諸数値 (生成反応の自由エネルギー変化 etc.) (3) 電導度, 輸率, 拡散係数, 粘度 (4) 熱伝導度
電極材質の選択	(1) 電解反応の種類 (2) 過電圧 (3) 分極特性および電流効率 (4) 耐久性 <div style="float: right; margin-left: 10px;"> 電極形状 電解条件と 関連 </div>
隔膜の選択	(1) 原料系, 生成系分離の必要性 (2) 選択透過性等分離機能 (3) 電圧損 (4) 耐久性
電解条件の選択	(1) 供給原料の組成, 濃度, 温度 (2) 生成物の組成, 濃度, 温度 (3) 最適電流密度 (電圧収支, 電流効率エネルギー収支, 副反応) (4) 電解液の流動条件 拡散律速過電圧 (自然対流の助長, 強制対流の効果) ガスその他の生成物の妨害効果 循環系の圧力損失 (5) 助触媒の選択
電解槽の設計	(1) 試験電解槽の設計 (2) 性能および耐久性評価 (3) 経済性評価

持電解質を加えることが多い。この場合には、支持電解質は溶解度が高く解離しやすく、しかも電極反応を起こさぬことが必要である。また水の分解をきらったり、反応物質の溶解度をあげたり、安定性・反応選択性を与えたりするため、非水溶媒もよく使われる。このため基礎データは無機化合物を比べて複雑になることが多い。

2.2. 電解材質の選択 電解材質の選択は、主として、目的とする反応が優先的、効率的に進み、しかも生成物の純度が高いこと、耐蝕性にすぐれていることの2点から決定される。

電解反応として、例えば食塩電解の陽極反応を例にとると、起こりうる反応として

が考えられる。塩素ガスを製造するためには、酸素ガスが発生すると製品純度が低下するばかりではなく、設備能力の低下、電力消費量を増大させることになる。

図1に、プールベの電位平衡図を示したが、通常の電解条件である $\text{pH}=2\sim5$ の範囲では、 $E^\circ_{\text{Cl}_2}$ が E_{O_2} より高いので平衡論的には目的とする Cl_2 発生反応は起りにくい。したがってこの反応を優先的に行わしめるためには目的に適した反応抵抗を与えることが必要となる。

Fig. 1 Potential-pH equilibrium diagram for the system chlorine-water, at 25°C.

Fig. 2 Polarization curves in 30% NaCl solution and 1M H_2SO_4 at 30°C.

Fig. 3 Principle of NaCl solution electrolysis by ion exchange membrane method.

ある電流密度を与えるための電位と平衡電位との差を過電圧と呼ぶが、電極の材質の検討により目的とする反応の過電圧を小さくし、その他の反応の過電圧を大きくすることによって実際に目的とする反応のみを行うことが可能である。例として、図2に PdO 陽極の特性²⁾を

Table 1 Effect of organic matter for consumption of platinum electrodes oxygen generation.

Test example: Burned (500 °C) platinum coating electrode and platinum wire
Sulfuric acid + organic matter IM/1, 40 °C, 1A/cm²

No.	Added organic matter	Platinum wire (0.3 mm ϕ)		Burned platinum coating electrode	
		Consumption rate ($\mu\text{g}/\text{Ah}$)		Durability (h/mg cm ⁻²)	Consumption rate ($\mu\text{g}/\text{Ah}$)
1	Acetonitrille CH ₃ CN	900	180 times	0.7	1,430
2	Methanol CH ₃ OH	150	30	20	500
3	Formaldehyde HCHO	140	28	70	14
4	Formic acid HCOOH	110	22	200	5
5	Acetone CH ₃ COCH ₃	250	50	3	330
6	Dimethyl formamide DMF HCON (CH ₃) ₂	50	10	11	90
7	Dimethyl sulfoxide DMSO CH ₃ SOCH ₃	10	2	60	17
8	Ammonium ion NH ₄ ⁺	6	1.2	145	7
9	Pyridine C ₅ H ₅ N	250	50	3	330
10	Tetrahydrofuran THF	100	20	12	83
11	Dioxane C ₄ H ₈ O ₂	20	4	24	42
0	Blank	5	1	24	42

示した。

有機電解反応では、平衡電位、過電圧の測定値が少ないので、各種陽極材料の過電圧を知っておくことが大事である。

耐蝕性については、最近の貴金属系陽極は、カーボン等に比べて DSA (Dimensionally Stable Anode) と呼ばれる程、耐蝕性の向上は著しいが、この DSA でも有機物溶液中では容易に耐蝕性を損われることがあるので、注意を要する。表 1 にこの例を示した³⁾。

2.3. 隔膜の選択 陽極系と陰極系あるいは中間系との分離を必要とする場合には隔膜を使用する。たとえば、イオン交換膜法食塩電解を例にとると (図 3), 陽極室では反応系として食塩水, 生成系として塩素ガスなど, 陰極室では反応系として水, 生成系としてカセイソーダ水溶液や (反応系でもある) 水素ガスで, 相互の両極室の水溶液およびガスを分離することが, 製品純度, 安全性, 効率などから絶対不可欠であり, 隔膜としてパーフロ系のイオン交換膜が電導度, 選択透過性, 耐久性から採用されている。従来の隔膜は, 素焼や石綿で必ずしも目的に合うものでなかったが, 最近ではイオン交換膜の進歩によって両極室相互の分離が高いレベルで可能になり, 応用範囲が広がりつつある。

イオン交換膜としては, 高温で酸性性雰囲気強い場合にはパーフロ系のイオン交換膜, の他場合には炭化水素系またはその中間の性質をもつイオン交換膜が使われている。

その他, 隔膜として各種多孔質プラスチックフィルムなども用いられている。

Fig. 4 Relation between flow rate and mass transfer in electrolyzer.

2.4. 電解条件の選択 電極反応速度は、生成系・反応系の温度、組成、濃度に依存する。また電流密度が高くなると過電圧は上昇し副作用が起こりやすくなるので、経済性を勘案して最適過電流密度を選ぶことが必要である。

また、電解液の流動条件は反応速度や気液分離など電槽構造の検討に重要なので充分に考慮することが必要である。電解槽の構造は電解条件の選択によってほとんど決まってくる。これに関しては無機化合物の知見がそのまま用いられるケースが多いので、充分活用することが

大事である。参考として、電解槽での物質移動と流速の関係⁴⁾を図4に示した。ここに Sh は Sherwood 数, Sc は Schmidt 数, Re は Reynolds 数である。

3. 工業用電解槽の実例

工業用電解槽の構造としては、大別すると単極式と複極式の2方式がある。単極式では、図5の通り陽陰両極とも両面がそれぞれ陽極および陰極として働き、電解電流は並列に流れる。複極式では1枚の電極の片面が陽極として、他面が陰極として働き、電流は両端の電極から

Table 2 Electrolyzer, electrodialyzer and dialyzer.

Type	Membranes	Series						Membranes per standard unit	Capacity
		CS	DU	E	DW	DS	T		
0	Size cm Effective area m ²	16×24 0.017	16×24 0.021	16×24 0.018	18×55 0.051		16×24 0.021	11	Experimental
I _B	Size cm Effective area m ²		32×49 0.089	27×55 0.096			29×44 0.075	DU 50 T 100	Small capacity
III _C	Size cm Effective area m ²		49×98 0.336				43×90 0.263	DU 100 T 300	Medium capacity
III _w	Size cm Effective area m ²			55×112	35×112 0.423	35×200 0.368	55×112 0.423	DW 200 T 400 DS 400	Medium capacity
IV	Size cm Effective area m ²			112×112 0.918	112×112		112×112 0.918	DW 400 T 800	Large capacity
V	Size cm Effective area m ²	112×230 1.785		112×230		112×230 1.785		CS 1,500 DS 1,600	Large capacity
Use		Sea water concentration	General desalination	Electrolysis	General desalination Water production	General desalination Water production	Dialysis

Fig. 5 Electrolysis system.

Fig. 7 Assembly of electrolyzer.

流出し、直列に流れる。

流動方式としては、自然循環方式と強制循環方式とがあり、目的に応じて選択される。

電解槽の規模としては、多種多様であるが、有機物電解の場合には比較的規模が小さい場合が多い。表2に電解槽(表2ではE.Series)の規模別有効面積を示した。

実際の工業槽としては、いろいろのものがあるが、例として小型のもの、中型のものの外観と構造を図6, 7

に示した。

(昭和60年3月20日受理)

文 献

- 1) 吉沢四郎, 電気化学, 34, 355 (1966)
- 2) TDK Corp, 技術資料 (1983)
- 3) 高橋正雄, エネルギー材料研究 No. 5 (1984)
- 4) N. Ibl, *Electrochim. Acta*, 1, 117 (1959)