

【課題番号】 1RF-2301

【研究課題名】 高速で駆動するグリーン水素とアジピン酸の同時合成プロセスの開発

【研究期間】 2023 年度（令和 5 年度）～2025 年度（令和 7 年度）

【研究代表者（所属機関）】 小畑 圭亮（国立大学法人東京大学）

研究の全体概要

（１）研究の背景・目的

近年、地球温暖化対策のために太陽光や風力などの再生可能エネルギー由来電力の導入が進み、住居や商業施設で活用されている。工業プロセスへの導入も期待されており、再生可能エネルギー由来電力と電気化学技術を用いることでクリーンな化学合成が実現できる。本研究提案の対象であるアジピン酸は 6,6-ナイロンの原料となる基礎化学品である。この工業的製法は、シクロヘキサンを高温、高压条件でシクロヘキサノン/シクロヘキサノールの混合物にした後に、硝酸を用いてアジピン酸に酸化される。この酸化過程では有害な N_2O が生成し(国内 54 トンに相当)、クリーンと言えない。この N_2O の浄化と、硝酸の合成にはアンモニアが用いられる。アンモニアが化石資源由来の水素と窒素と合成され、アンモニアの CO_2 排出原単位を考慮すると、それだけで $1-1.5t-CO_2/t$ の CO_2 排出につながる。

電気化学的に陽極上でシクロヘキサンをアジピン酸に酸化する技術は検討されているが、その反応速度は非常に遅い（電気化学では電極面積あたりの電流密度が反応速度の指標となるが、 $10mA/cm^2$ 以下である）。そのため、デバイスの大型化とコストの増加を避けられない。本研究では、反応のボトルネックを明らかにすることで、従来技術の反応選択性を維持しながら、10 倍以上の速度(電流密度 $100 mA/cm^2$ 以上)で駆動するシステムの実現を目指す。同時に、陰極では還元反応によりエネルギー資源である水素を生成する。

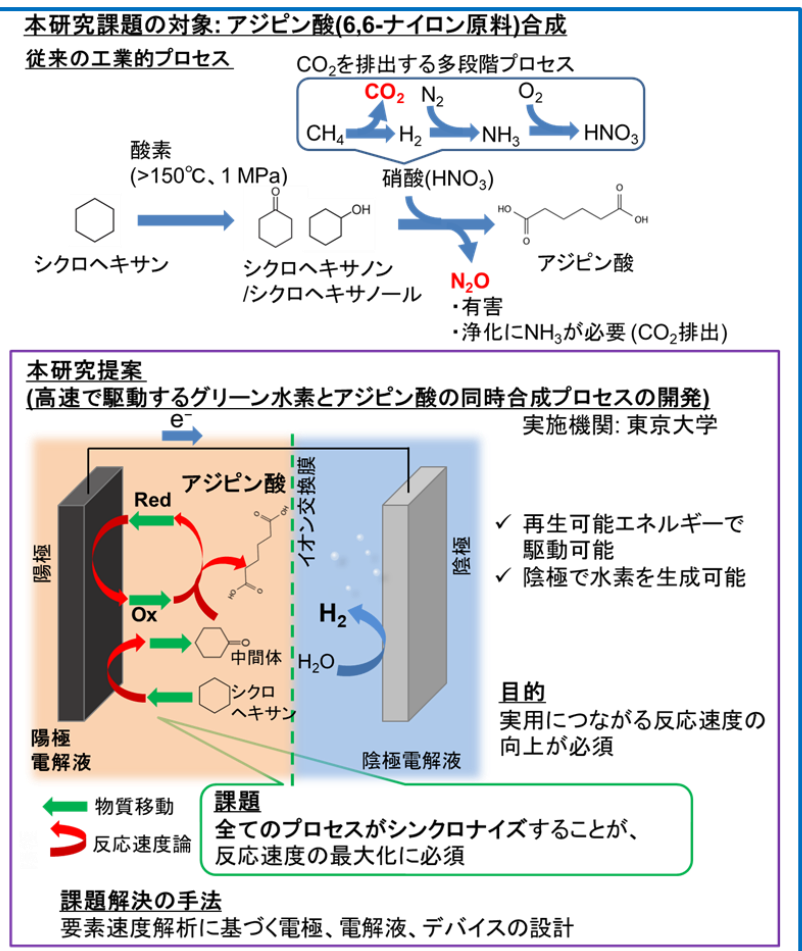
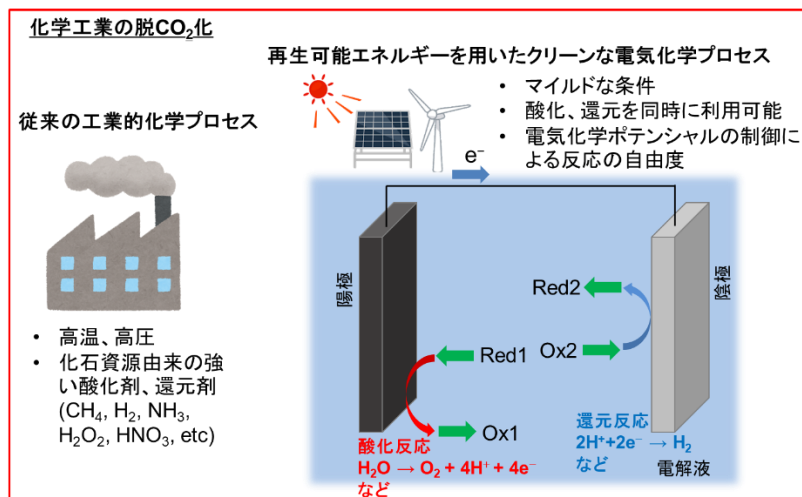
（２）研究の概要

電気化学的手法は、電極上での不均一系反応、溶液中での均一系反応、デバイス内の流体力学に伴う物質移動、などの多様な要素が連なり、反応速度を決定している。既存の報告ではこれらの要素にアクセスせず、ランダムなスクリーニングであるため、低い反応速度に留まっていた。本研究では化学工学、物理化学の知見をフルに活用し、以下のような方針で目標達成を目指す。

1. 陽極電極材料や Redox 対(Fe^{2+}/Fe^{3+} など)電解液を選定し、シクロヘキサンからアジピン酸の合成を実証する。陽極上の反応でシクロヘキサンからシクロヘキサノールなどの中間体が生成し、中間体から Redox 対を介した反応でアジピン酸が合成できると考えている。
2. 選定した電極や電解液における各要素(電子/物質移動、均一/不均一系反応)の速度定数やボトルネックを明らかにすることで、最適なデバイス構成、運転条件や材料改善の指針を立てる。各要素の速度定数をもとにして、反応輸送方程式を解くことで、反応選択性や反応速度を予測できる。また、パラメータ分析により、ボトルネックとなる要素をどの程度改善する必要があるかも明らかになる。
3. 上記の改善指針をもとに、水素生成電極と組み合わせたデバイスを設計し、従来技術の反応選択性を維持しながら、 $100 mA/cm^2$ 以上での運転条件で、水素とアジピン酸の同時合成を実現する。

本研究期間では、シクロヘキサンからアジピン酸への酸化合成をモデル反応として取り組むが、ここで確立する手法は、その他の酸化合成へも活用が期待できる。化学工業への再生可能エネルギーの導入を深化するとともに、有害廃棄物の排出を抑制することに大きく貢献する。

研究の全体概要図



将来展開

- ✓ 塩素系や過酸化水素などの酸化剤を用いた工業的酸化合成の代替
塩素系酸化剤は有害な廃棄物が発生
過酸化水素は生成に化石資源由来H₂が必要であり、CO₂を排出
- ✓ 陰極において、水素に代わりCO₂を水素化し、メタンやアルコールなどを合成
CO₂の固定化も可能
- ✓ バイオマス原料(グルコースやリグニン)を再生可能エネルギーにより化学変換
完全グリーンな化学品が合成可能