

## 【177】

氏名	山 川 宏 二 やま かわ こう じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 145 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	酸 化 電 解 法 に よ る 副 生 塩 酸 か ら の 塩 素 の 製 造 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主査) 教授 吉澤四郎 教授 田村幹雄 教授 功力雅長

## 論 文 内 容 の 要 旨

有機化学工業における塩素化工程の進展とともに多量の塩化水素が副生しその有効利用が当然問題になってきている。しかも塩素を製造する食塩電解工業では苛性ソーダが併産しその需用とのつり合いを保つため生産が制限され、塩素が不足がちとなっている。この基礎工業薬品生産の不均衡を解決するために副生塩化水素より経済的に塩素を製造するプロセスの確立が要望されるのである。

この論文は、この要望に応え、電力消費量の少ない、すなわち経済性良好なことが期待できる方法を得る目的で、著者が始めて提唱した酸化電解法につきその基礎を研究した結果をまとめたものである。8章ならびに、総括よりなっている。

第1章は緒論であり、前記のような工業的な要請をのべ、その線に沿った従来解決策、オキシクロリネーション、塩化水素の化学的酸化法 (Deacon 法その他)、塩酸直接電解法などを紹介し、それぞれの利害得失を論じ、いずれもエネルギー損失が大きい欠点を有することを指摘している。そしてこの欠点を解決する方法として、塩酸を電解するに当り、水素を発生するために大きな水素過電圧を要する陰極に酸素あるいは空気を吸き込み水素過電圧を消去して、陽極で塩素を得るという酸化電解法を提唱し、その基礎を求める本研究の目的について説明している。

第2章は塩素極(陽極)および酸素極(陰極)の平衡電位について研究した結果をまとめたものである。すなわち、 $H_2/HCl/Cl_2$  系の起電力を種々の濃度および温度にわたって熱力学的ならびに実験的に求めると同時に、酸素極のイオン化反応の平衡電位を測定し、両者を組み合わせ酸化電解法の平衡状態の分解電圧すなわち理論分解電圧を求めている。その結果酸化電解法に相当する  $O_2/HCl/Cl_2$  系の起電力(理論分解電圧)が、従来から行なわれている直接電解法に相当する  $H_2/HCl/Cl_2$  系の起電力よりかなり少なく、したがって酸化電解法の方が電力消費を少なくできる可能性が濃厚なことを示している。

第3章は陰極反応におよぼす種々の添加イオンの効果を検討したものである。陰極反応(酸素極の反応)には意外に大きな過電圧が伴うことを実験的に知り、これを解決するために過電圧の原因になっている反

応の遅れを防ぐ触媒が必要なことを予想し、種々のイオンを電解液中に添加した効果をしらべたものである。その結果、Cr(VI)・Cu(II)が有効なことを認め、寿命を考慮するときCu(II)がすぐれているとし、その濃度、塩酸の濃度および温度を変化させてその影響を詳細に求めている。

第4章は銅錯体の形態を検討したものである。上記第3章にて銅イオン添加の効果は明らかであるので、その塩酸溶液中での形態を求めている。銅電極およびCu(II)/Cu(I)平衡電位の測定、吸光々度法、蒸気圧降下法などを用いた研究の結果を総合して、Cu(II)錯体は $\text{CuCl}_3^-$ 、Cu(I)錯体は5NHClまでは $\text{CuCl}_4^{3-}$ 、5NHCl以上では $\text{CuCl}_3^{2-}$ として存在することを明らかにし、それぞれの錯体の錯生成定数をはじめて算出している。

上記第3章においてのべた銅イオンの効果と、第4章で得た銅錯体の形態の知識とを考えに入れて、第5章で陰極反応機構と題して検討している。すなわち静止・回転円板電極、クロノポテンシオメトリーなどの方法を用いた結果を理論的に解析してつぎの結論をえている。(1)  $\text{CuCl}_3^-$ は陰極表面に拡散し、電子授受反応を行ない $\text{CuCl}_3^{2-}$ を生成し、ついで極から離れた反応層内で $\text{CuCl}_4^{3-}$ となりつつ溶液本体へ拡散し、本体中が溶存酸素になり、 $\text{CuCl}_3^-$ に酸化されもとへもどる。(2) 低電流密度では $\text{CuCl}_3^{2-} \rightarrow \text{CuCl}_4^{3-}$ を行いつつ本体へ拡散する過程が律速であり、高電流密度では上記の過程に加えて $\text{CuCl}_3^-$ の陰極表面への拡散も律速となる。

第6章は第1銅イオン錯体の空気酸化反応機構を検討したものである。前記第5章では実験的に用いられる電解槽で行なったもので、工業電解槽と異なる点は電解液の占める容積の割合が大きい点である。したがって上記実験では溶液本体に拡散してきたCu(I)イオン錯体の酸化反応には遅れがない。しかしこの反応の行なわれる容積が小さい場合を検討しなければ工業的な電解条件ならびに電解槽設計の基礎を求めることが出来ない。この考えの下に電解時の電流値と陰極室内のCu(I)イオン錯体の活量との関係および電流切断後の白金極電位の経時変化から求められる酸素の化学吸収速度を実験的に検討し、その結果を輸送現象をあつかう化学工学的な方法で解析し、つぎの結論を得ている。すなわち、酸素の化学吸収は液境膜内の酸素の輸送が律速であるが、酸素の輸送は電解電流に相当するよりずっと速く、これが全体の律速にはなりにくいこと、加えて酸化反応速度は塩酸濃度とは関係しないことなどを明らかにしている。

第7章は陽極反応機構を論じたものである。反応速度論的な考察を行なった上、静止電極、攪拌器を具えた電解槽および回転円板電極を用いた実験により、電気化学機構が律速であることを明らかにしている。

第8章は以上各章の結果を工学的な見地からまとめて、実際に経済的に採りうる電解操作条件を決定する基礎を総合したものである。

最後に本論文を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

有機化学工業における塩素化工程の進展に伴い塩化水素が多量に副生する。一方、塩素を製造する食塩電解工業では苛性ソーダが併産しその需要とのつり合いを保つため生産が制限され塩素が不足勝ちとなっ

ている。この状態を解決するため副生塩化水素より経済的に塩素を製造するプロセスを開発し、基礎化学工業薬品の不均衡を解決することが要望されている。

この論文は、上記現状に対処して電力消費量の少ない、すなわち経済性良好な、著者の提唱した酸化電解法につきその基礎を研究した結果をまとめたもので8章ならびに総括よりなっている。

第1章は上記のような研究の動機をのべたものである。

第2章ではまず平衡論的な考察の資料をもとめるため  $H_2/HCl/Cl_2$  および  $O_2/HCl/Cl_2$  の起電力を測定し、後者の場合すなわち酸化電解法が理論的に少ない電力消費量が期待できることをのべている。

第3章では、実際に電解電流を流す際に反応がおくれる陰極反応に対し触媒効果を検討し、電解液への添加物として  $Cr(VI)$ ,  $Cu(II)$  がよく、寿命の点で  $Cu(II)$  が有効であることを認めている。

第4章では  $Cu(II)$  の触媒効果がいかなる形のイオンとして効いているかを明らかにする目的で研究した結果をまとめたもので、それは  $CuCl_3^-$  であり還元されて  $Cu(I)$  となった場合  $CuCl_4^{3-}$  ( $<5NHCl$ ),  $CuCl_3^{2-}$  ( $>5NHCl$ ) であると結論している。

第5章は上記の結果をもとにし、静止電極、回転円板電極などを用いた実験結果を考察し、低電流密度では

$CuCl_3^{2-} + Cl^- = CuCl_4^{3-}$  の化学平衡を伴う拡散が律速であり、高電流密度では  $CuCl_3^-$  の拡散律速も同時におこることを明らかにしている。

第6章は  $Cu(I)$  の  $Cu(II)$  への酸化反応機構を実験的に求めたものである。結局、この酸化反応は境界膜中の酸素の輸送が律速であるが、これが全電解反応の律速とはなり得ないことを明らかにしている。

第7章は塩素を発生する陽極反応の機構を論じたもので、速度論的考察の後、静止電極、攪拌器を具えた電解槽および回転電極を用いた実験により、電気化学機構（電子授受反応）が律速であることを認めている。

第8章はこれまでの結果を工学的な見地から総括し電解操作条件および工業電解槽設計の要因を明らかに示したものである。

最後に本論文全体を総括している。

要するに、本論文は化学工業の課題である副生塩酸からの塩素の製造に関し、経済性良好なことが期待できるとして著者が提唱した、酸化電解法の基礎となる研究を詳細に行なった結果をまとめたものである。電気化学的、物理化学的、化学工学的な方法を組合わせ、将来工業化の際に有効に利用できる資料を求めたもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。