

## 2-プロパノール／アセトン／水素系ケミカルヒートポンプシステムにおける水素生成反応と水素吸収反応の役割

東京大学・工学部 山下 勝・伊藤えり・斉藤泰和

### 1. 緒言

第1次(1973年)及び第2次(1979年)オイルショックを契機に、我が国はエネルギー消費型社会からエネルギー有効利用型社会へと、大きく変遷を遂げたといわれる。この背景には、エネルギー供給の大部分を海外に依存しているうえ、世界的にみても巨大な消費能力をもつという、我が国に固有の要因が挙げられる。しかしエネルギー問題は人類共通の課題である。これを機に、省エネルギー技術と石油代替の新エネルギー技術の開発が強く求められたのは、当然の帰結であった。

新エネルギーとしては、従来から太陽・地熱・風力などの有効利用が試みられてきた。しかし既往の技術には限界がある。現在もなお、画期的なエネルギー変換機器の開発が望まれる段階にある。

一方、我が国は産業分野で省エネルギー対策に積極的に取り組み、大きな成果を挙げることができた。例えば、IEA(国際エネルギー機関)の勧告により世界各国が精力的に研究を進めてきたヒートポンプ<sup>1)</sup>は、在来技術の一つでありながら石油危機以来いっそうその重要性が認識され、空調用電気駆動型ヒートポンプの普及は近年めざましものがある。また、我が国では、100℃以上の産業排熱はほぼ回収・再利用される段階に達した。今後は、環境温度と大差ない熱が対象になる。特に多量に存在する50～80℃程度の低品位熱を高温度の熱に改質するヒートポンプ技術の開発は、排熱回収にとっても太陽熱利用にとっても、最も強く望まれるところである。

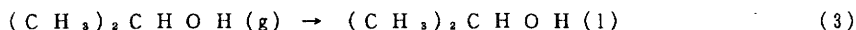
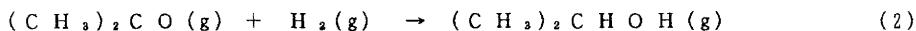
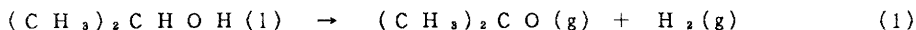
最近、有機化学反応を利用するケミカルヒートポンプが注目されるようになった。在来のヒートポンプに比べ、昇温幅(50～150℃)も作動温度域(50～250℃)も広く選択することができ、化学物質への変換を通して蓄熱・輸熱機能を発揮できるからである。臭化リチウム水溶液を用いる吸収式や金属水素化物を利用するヒートポンプの特徴と併せ表1に示す<sup>2)</sup>。

本稿で取り上げる2-プロパノール／アセトン／水素系ケミカルヒートポンプ<sup>3)</sup>は、太陽熱・地熱・工場排熱などの80℃程度の未利用熱を200℃程度の熱エネルギーに変換し、付加価値を高める昇温システムである。本システムは化学反応の吸熱・発熱過程を利用するので、反応を速やかにかつ選択的に進める優れた触媒が必須である。ここでは、低品位熱を回収するための2-プロパノール液相脱水素触媒および高温反応熱を回収するためのアセトン気相水素化触媒について、これまで進められてきた開発の経緯を述べると共に、熱エネルギー変換システムとしての技術的可能性について解説する。

### 2. 2-プロパノール／アセトン／水素系ケミカルヒートポンプの原理

2-プロパノール／アセトン／水素系ヒートポンプは、1)2-プロパノール液相脱

水素反応による80℃程度の低品位熱の吸収、2)アセトン気相水素化反応による200℃程度での反応熱の回収、および3)30℃程度の冷却による2-プロパノールのアセトンと水素からの蒸留分離という、3つの過程より構成される。優れた2-プロパノール液相脱水素触媒とアセトン気相水素化触媒が、本システムの鍵を握っている。



2-プロパノール脱水素反応の標準ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ$ がゼロとなる温度(Turning Temp. 転換温度)は202℃である<sup>4)</sup>。従って、沸点程度の低温度領域では、熱力学的に有利なのは、むしろアセトン水素化反応である。しかし沸騰・分留条件を課すと、水素は反応媒質中に存在することが許されず、アセトンとともに系外に除去されるため、反応(1)は進行可能となる。良い触媒があればその進行は容易である。

一方、反応(2)は水素とアセトンの混合気体を200℃での平衡混合物に変え、その間、水素化熱が200℃の反応温度で回収される。昇温の駆動力は、30℃冷却による分離仕事が賦与する。液相反応器 $R_L$ 、気相発熱反応器 $R_H$ 、蒸留塔Dおよび熱交換器Eからなる、模式的フローシートを図1に示す。このシステムの特徴は、作動物質成分の分圧は大きく変化するものの、圧力はどこも共通である点にある。

このシステムの熱効率、仮に熱量保存則(式(4))およびエントロピー保存則(式(5))のみが制約要因であるとすると、投入した熱量 $Q_L$ と得られる高温熱 $Q_H$ の比から定義される熱効率(式(6))の最大値 $\eta_{H(max)}$ は、(4)~(6)から次のように与えられる(式(7))。

$$Q_L = Q_H + Q_C \quad (4)$$

$$Q_L/T_C = Q_H/T_H + Q_C/T_C \quad (5)$$

$$\eta_H = Q_H / Q_L \quad (6)$$

$$\eta_{H(max)} = (1 - T_C/T_L) / (1 - T_C/T_H) \quad (7)$$

このヒートポンプで、30℃冷却により80℃を200℃に昇温したときの最大熱効率 $\eta_{H(max)}$ は0.39と算出された。さらに、化学工学的な取扱いより、システムの蒸留塔塔頂部においてアセトン：2-プロパノール=0.98：0.02(モル比)、水素：アセトン=5：1となるように設定すると、その熱効率は0.36と求められ、理論的 maximum  $\eta_{H(max)}$  のおよそ9割を達成できることが分かった<sup>5)</sup>。

### 3. 低温吸熱過程を受けもつ2-プロパノール液相脱水素触媒

#### 3.1 ガス中蒸発法調製微粒金属ニッケル触媒

有機化学反応をヒートポンプに用いる以上、高い活性と選択性、長寿命、取扱い易く、しかも安価な触媒の存在は不可欠である。低い温度で進行させる吸熱2-

プロパノール脱水素触媒は、熱力学的な制約を回避する役割を負っているので、特に優れた特性をもたねばならない。

ガス中蒸発法で調製された微粒金属ニッケル(平均粒径20nm、比表面積43.7m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>8)</sup>は、表面を酸化ニッケル層で被覆保護してある。2-プロパノール液相脱水素活性と良好な懸濁分散性を発現させるには、適切な水素還元前処理により酸化ニッケル層(10.17%)の一部を還元除去する必要がある。熱天秤を用い表面酸化物の水素還元挙動を調べたところ、図2の熱重量曲線から明らかなように、特定の温度領域で還元反応は速やかに進行した。

本ケミカルヒートポンプの低温吸熱反応器をできるだけコンパクトなものとするには、2-プロパノールに触媒を安定度高く懸濁させる必要がある。水素還元処理温度を170°C以上に設定すると、反応初期速度は向上するものの、大きなアセトン吸着阻害と不安定な懸濁分散性を示すことが分かった(表2)<sup>6)</sup>。

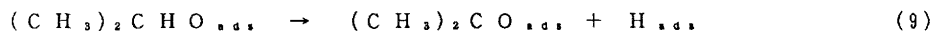
2-プロパノールからの脱水素反応速度が完全還流条件下で次第に低下するのは、触媒の劣化によるものでなく、液相中に蓄積するアセトンが活性サイトに可逆吸着するためであった。アセトン吸着阻害を考慮したラングミュア型反応速度式(式(8))は、多くの不均一系触媒に適用されている<sup>7)</sup>。

$$v = k / (1 + K[\text{アセトン}]) \quad (8)$$

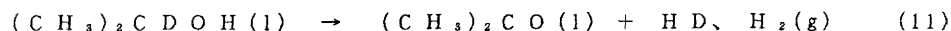
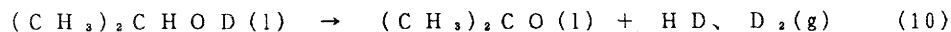
ここにvは反応速度、kは反応速度定数、Kはアセトン阻害定数である。

式(8)より得られた微粒金属ニッケル触媒の反応速度定数(96.9 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>8)</sup>は、ラネーニッケル(55.0 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>やホウ化ニッケル(60.0 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>10)</sup>触媒を上回る。アセトン阻害定数は0.066 mmol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>と求められた。一方、微粒金属ニッケル触媒の2-プロパノール脱水素反応機構を明らかにするため、3種類の重水素置換2-プロパノール((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOD、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH、(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOD)を用い、脱水素反応速度と生成物の重水素分布を調べた<sup>11)</sup>。

重水素置換2-プロパノール脱水素反応の経時変化を図3に示す。反応初速度(反応同位体効果)はd<sub>0</sub>>O-d(1.68)>2-d(2.56)>d<sub>2</sub>(2.69)となった。メチン基水素を重水素で置換したとき大きな同位体効果が現われたことから(表3)、律速段階はメチン基C-H結合の開裂過程と考えられる(式(9))。



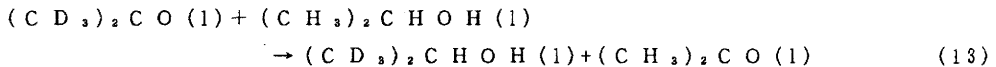
重水素で還元前処理したニッケル触媒を用いて2-プロパノール-d<sub>0</sub>を反応させてもH<sub>2</sub>のみが得られ、反応速度は影響され無かった。一方、O-d体はHDとD<sub>2</sub>(式(10))、2-d体はH<sub>2</sub>(式(11))を多量に生成し、水素分子には水酸基に由来する水素原子種が多く含まれることがわかった(表3)。



液相成分の $^2\text{H-NMR}$ スペクトルより、水酸基重水素(O-d)の大部分がメチン基とメチル基に移行するのに対し(図4-A)、メチン基重水素(2-d)からは、一部が水酸基とメチル基に移行するのみであった(図4-B)。また、あらかじめアセトンd<sub>6</sub>を添加した2-プロパノール溶液で反応させたところ、反応初期から生成水素中にHDやD<sub>2</sub>が現われた。アセトン吸着種がエノール型に異性化し、重水素種分子の供給源となることが示唆される(式(12))。



一方、アセトンメチル基に局在していた重水素は次第に2-プロパノールメチン基、水酸基、メチル基に移行し、2-プロパノールメチル基への移行は特に顕著であった。2-プロパノールから吸着アセトンへの水素移行(式(13))が寄与するためと考えられる。このように生成アセトンによる2-プロパノール脱水素反応阻害には、吸着に伴う活性サイトの占有と水素移行に伴う表面水素種の消費という2つの要因があると結論された。



ガス中蒸発法調製微粒金属ニッケルによる2-プロパノール液相脱水素反応機構の概念図を図5にまとめた。律速段階はメチン水素切断過程にあり、触媒表面上では生成アセトンによるケト・エノール異性化と2-プロパノールからアセトンへの水素移行が併発している。

微粒金属ニッケル触媒による2-プロパノール脱水素活性は、白金による表面修飾で向上した(図6)。あらかじめ水素還元処理した微粒金属ニッケルを、ビス(アセチルアセトナト)白金錯体の2-プロパノール溶液に懸濁させ、ニッケル表面上に水素還元で沈着させた。気相には水素、液相にはアセトンのみが得られた。反応速度定数kとアセトン阻害定数Kはそれぞれ  $268 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  および  $0.052 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$  と求められ、白金表面処理によるニッケル触媒活性の向上は、被毒効果の知見も併せ、ターンオーバー頻度の増大によると結論された<sup>1,2)</sup>。そこで、白金をはじめ貴金属の2-プロパノール脱水素活性はどうか、また、2-プロパノールにうまく懸濁させるにはどの担体がよいかを考え、炭素担持貴金属触媒の2-プロパノール脱水素特性を検討することにした。

### 3.2 炭素担持貴金属触媒による2-プロパノール脱水素反応<sup>1,2)</sup>

炭素担持(5wt%)白金、ルテニウム、ロジウムおよびパラジウム触媒(N.E.ケムキョウト社製; BET比表面積 946.4, 685.5, 748.9 および 664.6  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )による2-プロパノール脱水素反応の経時変化を図7に示す。開始15分後の時点での反応速度( $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )は、ルテニウム(4580) > ロジウム(1780) > 白金(390) > パラジウム(24.4)の序列となった。いずれの触媒も反応速度は時間経過とともに緩やかに低下した。それが生成アセトンの吸着阻害によることは、速度式(8)による整理(図8)か

ら明らかである。アセトン阻害定数 ( $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ) はルテニウム (0.017) > ロジウム (0.014) > 白金 (0.004) の順に小さくなった。炭素担持白金触媒のもつアセトン吸着阻害を受けにくい性質は、特に注目される。もしアセトン含有量が大きくても十分な脱水素反応速度を確保できるなら、反応温度が下がるうえ、アセトン蒸留分離の負荷も低められるからである。

これまでに報告されてきた不均一系懸濁および均一系錯体触媒の2-プロパノール脱水素反応特性を表4にまとめた<sup>2)</sup>。

最も脱水素活性が高いのは炭素担持ルテニウム触媒である。反応速度定数と懸濁濃度より与えられる空時収率が大きいほど、ヒートポンプの液相反応器をコンパクトにすることができる。低温吸熱プロセスにとって極めて重要な特性であり、アセトン吸着阻害の小さい炭素担持白金触媒の特性と合わせ注目に値する。そこで重水素置換2-プロパノール ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ ) を用い、反応同位体効果と生成物の重水素分布から、炭素担持ルテニウムおよび白金触媒の反応機構を比較・検討した<sup>14)</sup>。

炭素担持ルテニウム触媒による重水素置換2-プロパノールからの反応速度(同位体効果)は、 $d_0 > 2-d$  (1.57) >  $O-d$  (1.69) の順となった(図9-A, 表5)。律速段階は水素分子の生成脱離過程と考えられる(式15)。



$O-d$  と  $2-d$  からの生成水素はともに  $\text{H}_2$ 、 $\text{HD}$  および  $\text{D}_2$  の混合物を与え(表5)、反応初期での水素分子の  $\text{H}/\text{D}$  比はそれぞれ 1.62、0.62 であった。表面水素種はメチン基より水酸基からの方が多く供給されるためと考えられ、水酸基がより容易に解離することを反映している。

一方、液相成分の重水素分布は  $O-d$ 、 $2-d$  ともに終始変化せず(図10)、アセトン- $d_0$  を添加した溶液より発生する水素分子中に  $\text{HD}$  と  $\text{D}_2$  は少量しか含まれなかった。ケト・エノール異性化の進行はないと結論される。アセトン- $d_0$  を含む2-プロパノール- $d_0$  からはほぼ選択的に2-プロパノール-メチル- $d_0$  が得られ(図11)、水素移行速度(式(14))は水素生成速度(式(1))の7.15倍に達した。

炭素担持白金触媒からは2-プロパノールからの反応初速度(同位体効果)が  $d_0 \sim O-d$  (1.13) >  $2-d$  (1.81) の順となり、メチン基同位体効果の大きさから、メチン水素の開裂過程が律速的と考えられた(表6)。2-プロパノール- $2-d$  より生成する水素分子に重水素原子がほとんど含まれない(反応初期の  $\text{H}/\text{D} = 19800$ ) のは、他に例をみない特徴である。水酸基は解離し易いばかりでなく、多くの活性サイトを水素吸着種が占めているためと推論された。また、水酸基( $O-d$ )から他の置換基へ容易に水素移行することが示された(図10)。

白金触媒表面上には2-プロポキシド種と水素種が多量に存在するため、アセトン吸着を難しくし、さらにそれがアセトン阻害能を小さくする要因となっていると考えられる。炭素担持ルテニウムおよび白金触媒による2-プロパノール液相脱水素反応の機構概念図を、図12および図13に示す。ルテニウム触媒上では2-プロ

ポキシド吸着種のメチン基C-H結合は容易に開裂するので、もし表面水素種の移動範囲内に白金活性サイトがあれば、水素分子はそこで容易に形成、脱離すると期待される。実際、ルテニウムおよび白金塩化物の混合水溶液を活性炭に含浸、ホウ素化水素ナトリウムの還元処理によって得た炭素担持ルテニウム-白金複合触媒は、機械的に炭素担持ルテニウムと炭素担持白金の混合した触媒とは明らかに異なる脱水素挙動を示した(図14)。ルテニウム活性サイトと白金活性サイトが同じ担体表面上の近くに存在するための、新たな複合効果と考えられる<sup>15)</sup>。

#### 4. 高温発熱過程におけるアセトン気相水素化触媒<sup>16)</sup>

低温吸熱反応器より生成したアセトンと水素は蒸留分離操作で濃縮され、気相水素化反応器で高温熱を発生させて2-プロパノールに戻る。高温発熱過程の触媒は、選択性と伝熱特性が特に問題となる。

亀山ら(東京農工大)はガス中蒸発法調製微粒金属ニッケルを活性炭(1次細孔径60nm三菱化成製)に担持した触媒を用い、125~210°Cの温度領域でアセトン水素化反応を行った。逆反応を考慮に入れた表面反応律速のLangmuir-Hinshelwood型反応速度式でよく説明された(式(15))。

$$r = \frac{k_+ K_a K_h P_a P_h - k_- K_i P_i}{(1 + K_a P_a + K_h P_h + K_i P_i)^2} \dots\dots\dots (15)$$

ここに $k_+$ 、 $k_-$ は正負の反応速度定数、 $K_x$ ( $x=a, h, i$ )は各成分の吸着平衡定数である。

ところで発熱反応器の伝熱特性が悪いと、反応熱回収が不十分なまま生成気体を通過させてしまう。反応熱を効率よく回収するには、フィンチューブ型熱交換兼反応器の採用が考えられる。アルミニウム基板上に多孔性アルミナ層(10 μm)を陽極酸化で形成させ、その細孔内に微粒金属ニッケルを担持させれば、十分な伝熱特性の得られることが分かった。

活性炭、アルミナ担持ニッケル触媒のいずれについても、反応温度が高いとメタンの副成が認められた。他の貴金属触媒に関する検討を含め、今後の課題として残されている。

#### 5. エネルギー変換システムとしての2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプの評価<sup>17)</sup>

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプを評価し、その将来を展望するため、3つの観点から比較・検討を行った。

##### 5.1. 低温吸熱反応器における伝熱律速性

外部からヒートポンプに供給される低品位熱は、吸熱反応と溶媒の蒸発に使われる。2-プロパノール脱水素反応速度が熱供給速度に充分近い場合は、懸濁濃度を下げるなどの仕方で適合を図ることになる。ステンレス製伝熱管(1インチ、熱

伝達係数： $500-1500 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$ を備えた液相反応器の温度差 $2^\circ\text{C}$ での伝熱速度は、単位反応容積あたり $4.0 \times 10^4$  から $1.2 \times 10^5 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ と評価される。 $80^\circ\text{C}$ 程度の反応温度に対して、炭素担持ルテニウムおよび白金触媒の反応速度と伝熱速度(熱供給速度)を比較したのが図15である。図の点線( $4.0 \times 10^4 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )と、最も空時収率の高い炭素担持ルテニウム触媒の値は、反応温度 $82.4^\circ\text{C}$ (アセトン含有率 0%)では、かなり接近していることがわかる。

### 5.2. 市販ガスボイラーとの比較<sup>10)</sup>

既往の普及技術と比較する意味で、ガスボイラー(1 ton/h  $200^\circ\text{C}$ 蒸気発生)と本ケミカルヒートポンプの性能比較を行った。2-プロパノール脱水素反応速度とアセトン水素化反応速度は相等しい。点線で記した1トンガスボイラーの発熱速度との比較(図16)から明らかなように、 $82.4^\circ\text{C}$ (沸点)で炭素担持ルテニウム触媒を用いたときの反応速度は、単位体積あたり、同ボイラーの発熱速度レベルに近づいている。

### 5.3. スーパーヒートポンププロジェクトとの比較

通産省ムーンライト計画の一環としてNEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)の後援で進められているスーパーヒートポンププロジェクトには、高昇温型スーパーヒートポンプと呼ばれる $50^\circ\text{C}$ の低温熱を $150^\circ\text{C}$ に昇温するシステムが含まれている<sup>10)</sup>。2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプの目標温度領域( $80 \sim 200^\circ\text{C}$ )に近いので、この2つを比較することにしよう。ヒートポンプの性能は熱効率およびC.O.P.(Coefficient of performance)の2つの指標で評価される。熱効率 $\eta_h$ は低温度供給熱量あたりの昇温熱回収量、C.O.P.は動力(機械エネルギー)あたりの昇温熱回収量で定義され、高昇温型スーパーヒートポンプのC.O.P.目標値は2-3である。

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプは気体循環のために動力を必要とするものの、系内の圧力はどこも共通なので、そのC.O.P.は原理的には無限大である。熱効率は0.36と算出された。

蒸留塔はじめ反応装置全体を小型化し、冷却水コストを引き下げる改良目的から、段間熱交換蒸留型の2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプ(図17)が亀山らにより提案された<sup>20)</sup>。熱交換型蒸留塔と圧縮ポンプが導入されている。脱水素反応温度 $78^\circ\text{C}$ 、発熱反応温度 $180^\circ\text{C}$ とし、吸熱反応器および連結する蒸留塔回収部は1気圧で一定、その他の部分(蒸留塔濃縮部や発熱反応器など)に1-3気圧と変化させ、それに伴う熱効率およびC.O.P.を算出したところ(図18)、例えば系内に2気圧かけると熱効率は0.43、C.O.P.は約11にまで向上した。段間熱交換蒸留型の改良は、ヒートポンプ性能をさらに拡げることがわかる。

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプは、なおアセトン水素化触媒の選択性向上を必要とし、2-プロパノール脱水素触媒についても、さらなる検討によってアセトン阻害能と懸濁濃度の低減をはかることが望まれる。しかし、炭素担持ルテニウム触媒のもつ脱水素特性は、すでに在来技術と競合可能

な段階に達しつつある。

## 6. まとめ

圧縮式あるいは吸収式に代表される既往のヒートポンプは、作動物質を選択する段階でポンプの特性がほぼ決定される。それに対して、触媒を用いるケミカルヒートポンプは、回収し、昇温する熱の温度と量は反応系を選択する段階で決まるものの、設備の経済性と昇温性能に関しては、優れた触媒の開発が決定的に重要である。

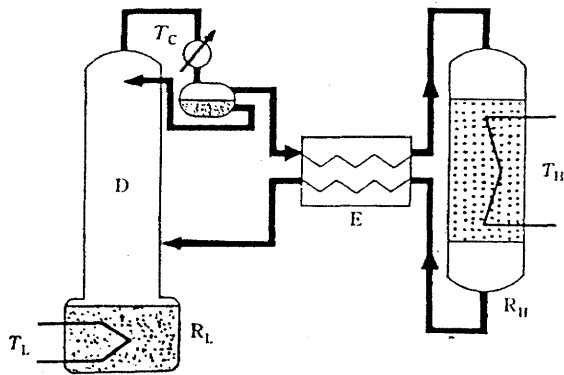
最近の湾岸危機は、石油の長期安定供給に関する脆弱性を改めて世界に意識させた。原子力利用は安全性危惧という、解決の難しい問題を抱えている。一方、CO<sub>2</sub>排出などの地球環境問題を考慮しないエネルギー政策は、もはやあり得ない段階に立ち至った。今後、環境親和的な技術開発に対する社会の関心はますます高まるであろう。

本ケミカルヒートポンプは、平板型集光器で済む80℃程度の太陽熱が利用できるため、電子総合研究所提案のエネルギー変換システムに組込まれ、90年度からNEDOプロジェクトの一環として開発されつつある。50～80℃の排熱を200℃程度に昇温する技術自身は、産業用、民生用の需要も大きい。既設の化学装置を生かすこともまた可能なので、その展開は大いに期待されるところである。



[ 文献 ]

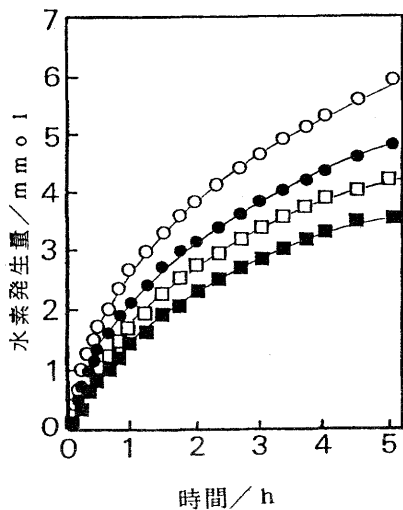
- 1) 工業技術院ムーンライト計画推進室:ヒートポンプシステム-IEA技術評価, 省エネルギーセンター, 1983.
- 2) Y. Saito, M. Yamashita, and E. Ito, 8th, World Hydrogen Energy Conference(July 1990 Honolulu)B1-6.
- 3) Y. Saito, H. Kameyama, and K. Yoshida, Int. J. Energy Research, 11, 594(1987).
- 4) O. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., and G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley, New York, 1969, p. 422-439.
- 5) S. Kasyu, M. Nagase, C. Hayashi, R. Ueda, N. Wada, and E. Kamijo, Jpn. J. Apply. Phys., 24, L3(1985).
- 6) 山下勝, 小島弘, 野田道雄, 鈴木実, 斉藤泰和, 日本化学会誌, 1292(1988).
- 7) 野田道雄, 篠田純雄, 斉藤泰和, 日本化学会誌, 1017(1984).
- 8) M. Noda, S. Shinoda, and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 961(1988).
- 9) F. Claes, J. C. Jungers, Bull. Chem. Soc. Chim. France, Ser. 5, 25, 1167(1963).
- 10) D. E. Mears, M. Boudart, AIChE. Journal, 12, 313(1966).
- 11) M. Yamashita, F. Dai, M. Suzuki, and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, (1991) in press.
- 12) M. Noda, S. Shinoda, and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2451(1988).
- 13) M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki, and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, (1991) in press.
- 14) 山下勝, 伊藤えり, 鈴木実, 斉藤泰和, 平成2年触媒研究発表会(広島)4M310, 講演予稿集, 458頁(1990).
- 15) E. Ito, M. Yamashita, S. Hagiwara, and Y. Saito, Chem. Lett., in press.
- 16) 亀山秀雄, 山下勝, 斉藤泰和, 触媒誌, 31, 285(1990).
- 17) 斉藤泰和, 伊藤えり, 山下勝, 平成3年度日本化学会(横浜)発表予定.
- 18) ボイラー技術講座第1巻(日本ボイラー協会)
- 19) IEA Heat Pump Center, Newsletter, 7(4), 2(1989).
- 20) 広江 明, 神谷幸雄, 山本協子, 亀山秀雄, 化学工学会第55年会(名古屋) A202 研究発表講演要旨集, 17頁(1990)



- $R_H$ : 気相発熱反応器
- $R_L$ : 液相吸熱反応器
- D: 蒸溜塔
- E: 熱交換器
- $T_H$ : 高温回収温度
- $T_L$ : 低品位熱温度
- $T_C$ : 除熱冷却温度

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプのフローシート

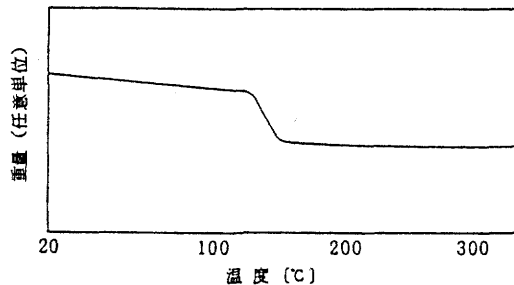
図 1.



- (○): 2-プロパノール-d<sub>8</sub>
- (●): 2-プロパノール-O-d
- (□): 2-プロパノール-2-d
- (■): 2-プロパノール-d<sub>8</sub>

ガス中蒸発法調製微粒金属ニッケルによる重水素置換2-プロパノール液相脱水素反応

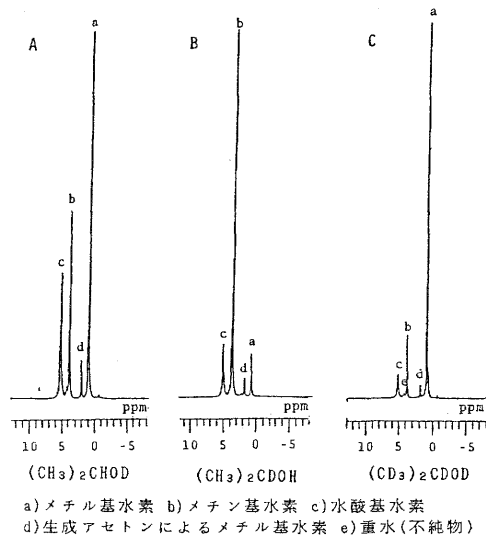
図 3.



微粒金属ニッケル触媒の水素気流中での熱重量 (TG) 曲線

水素気流流速:  $36.0 \text{ ml min}^{-1}$  加熱速度:  $7.5^\circ\text{Cmin}^{-1}$  触媒量: 7 mg

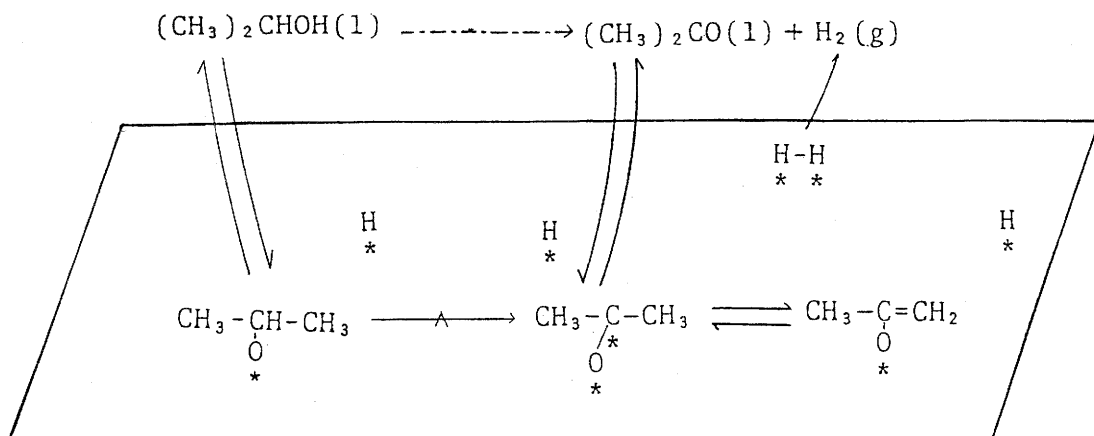
図 2.



- a) メチル基水素 b) メチン基水素 c) 水酸基水素
- d) 生成アセトンによるメチル基水素 e) 重水(不純物)

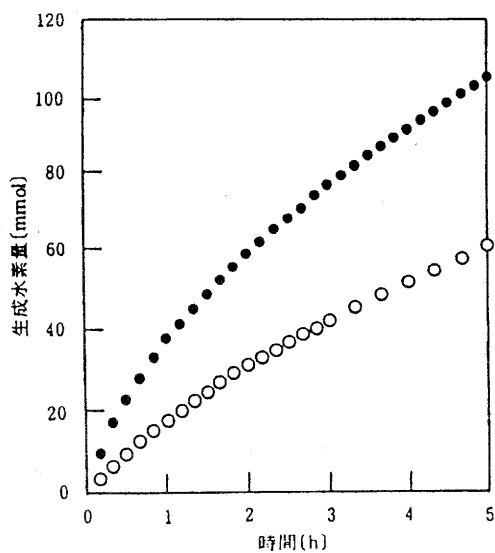
微粒金属ニッケルを用いた重水素置換2-プロパノールの $^2\text{H}$ -NMRスペクトル(反応5時間後)

図 4.



微粒金属ニッケル触媒表面における2-プロパノール脱水素反応機構

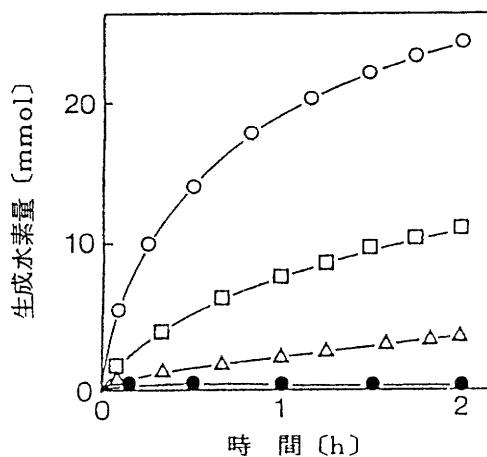
図 5.



微粒金属ニッケル触媒による2-プロパノール液相脱水素反応の反応速度に及ぼす白金表面処理の効果

- 微粒金属ニッケル触媒単独での時間経過
- Pt(acac) であらかじめ表面処理した微粒金属ニッケル触媒での水素生成量の時間経過

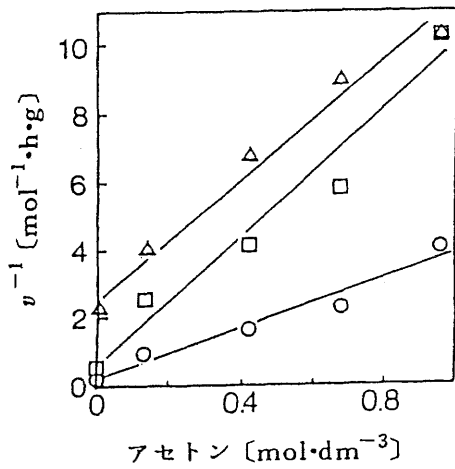
図 6.



炭素担持貴金属触媒による2-プロパノール液相脱水素反応の時間経過

- Ru, □ Rh, △ Pt, ● Pd

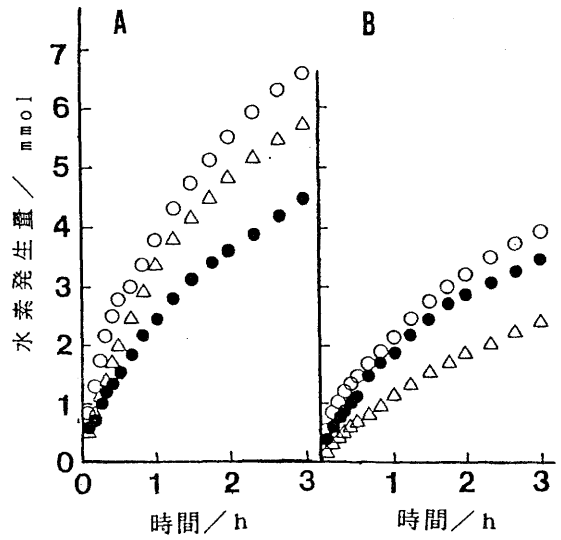
図 7.



炭素担持貴金属触媒による2-プロパノール液相脱水素反応のアセトン吸着阻害を仮定した反応速度解析

○ Ru, □ Rh, △ Pt

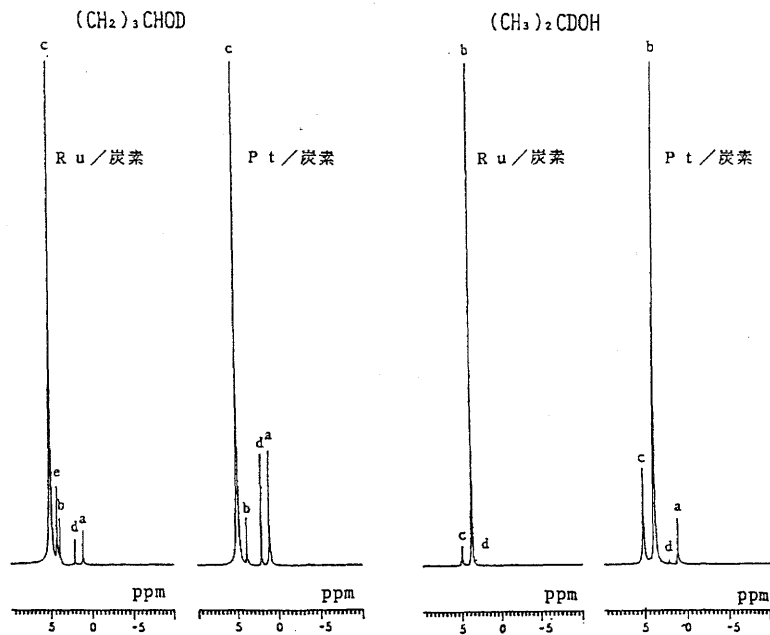
図 8.



(○): d₃ (●): O-d (△): 2-d

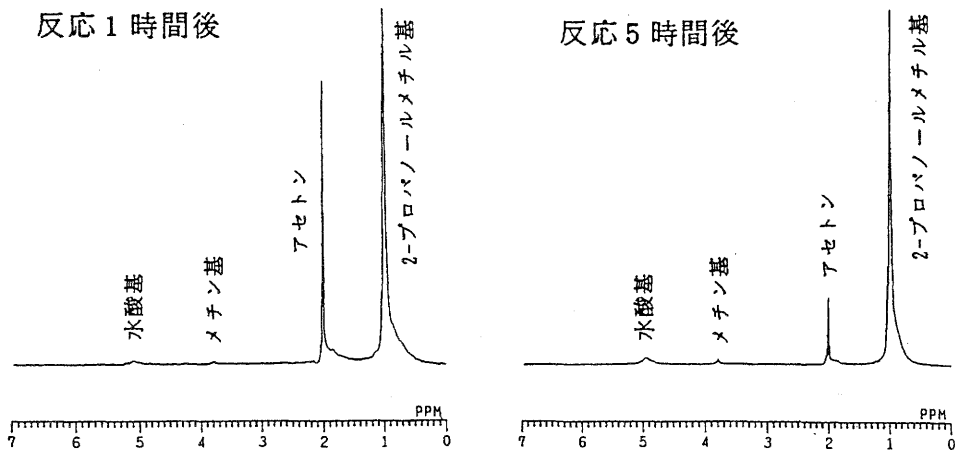
炭素担持ルテニウム(A)および白金触媒(B)による重水素置換2-プロパノール液相脱水素反応

図 9.



2-プロパノール(a)メチル基, (b)メチン基, (c)水酸基, (d)生成アセトンメチル基, (e)重水(炭素担体からの不純物)  
5wt%担持貴金属触媒(200mg)・2-プロパノール(5ml)懸濁溶液, 油浴100℃加熱, 化学シフト基準(CD₃)₄Si

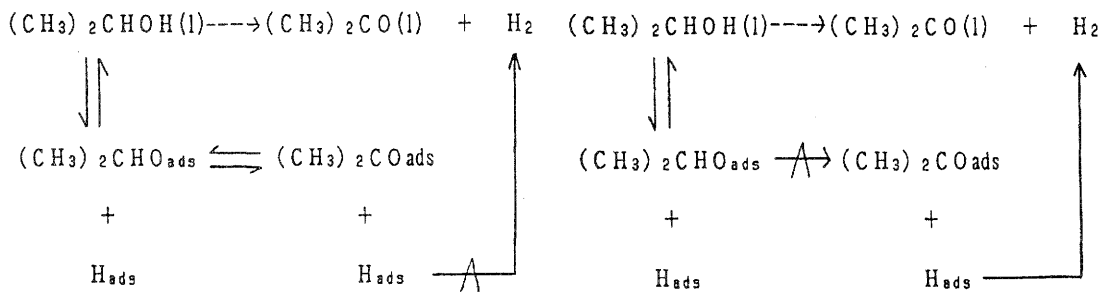
図 10. 重水素置換2-プロパノール液相脱水素反応5時間後の重水素NMRスペクトル



5wt%-カーボン担持ルテニウム触媒(200mg)・10vol%-アセトン-d<sub>6</sub>/2-プロパノール(5ml)懸濁濃度  
 油浴温度:100 °C、反応温度:77.0 °C

### アセトン存在下での2-プロパノール液相脱水素反応における重水素移行

図 11

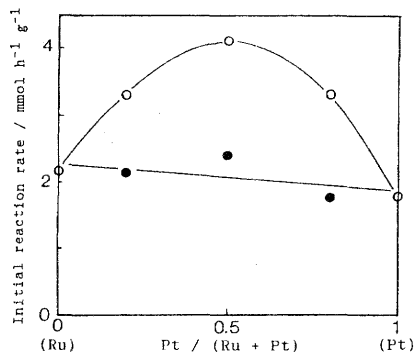


Ru/炭素触媒の2-プロパノール脱水素作用機構

Pt/炭素触媒の2-プロパノール脱水素作用機構

図 12

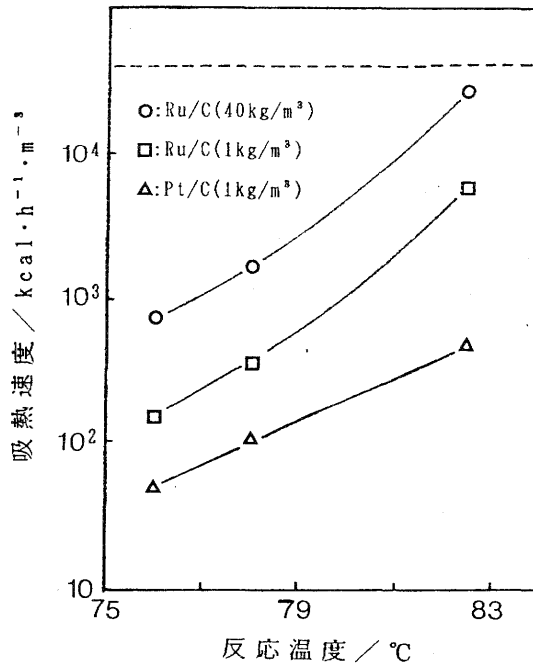
図 13



○: Ru-Pt/C複合触媒  
●: Ru/CおよびPt/C触媒の混合

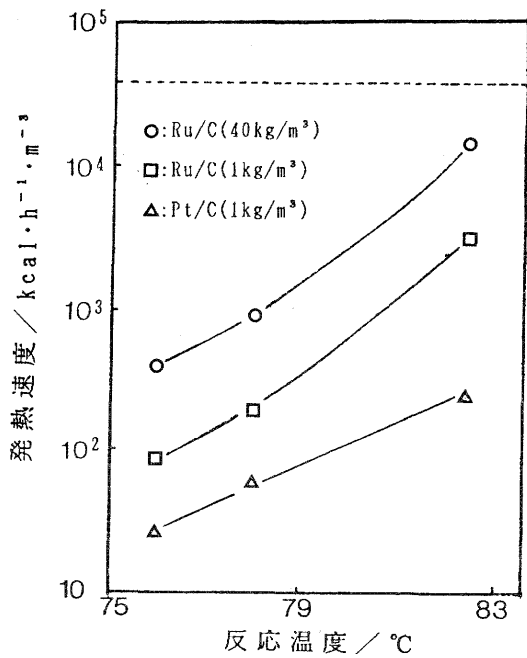
2-プロパノール脱水素反応初期速度に見られるカーボン担持ルテニウム-白金複合触媒とカーボン担持ルテニウムおよび白金触媒混合触媒の違い

図 14



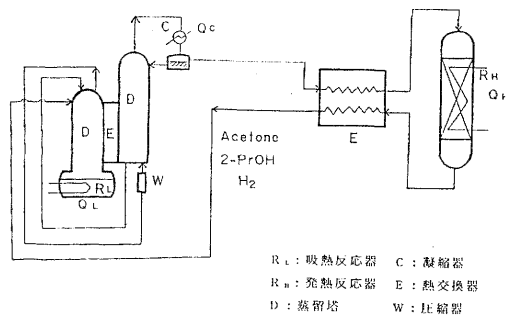
2-プロパノール吸熱脱水素反応速度と熱供給速度との比較

図 15



ケミカルヒートポンプと1トンガスボイラーとの発熱速度の比較

図 16



段間熱交換器蒸留塔を用いた圧縮式CHPの構成

図 17

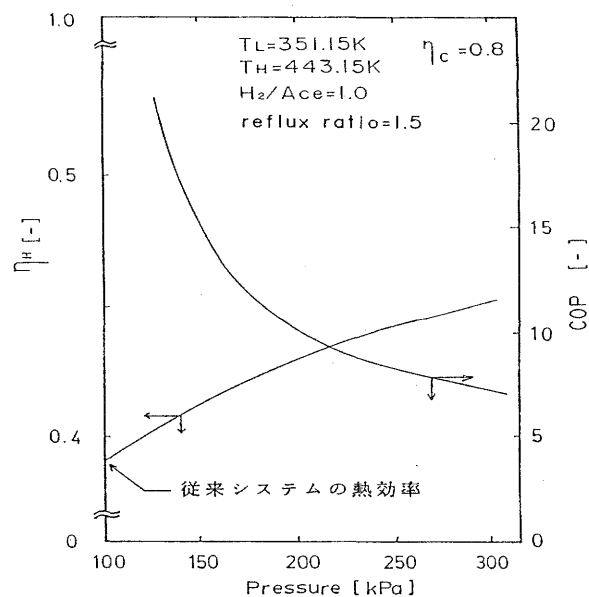


図18 システム内圧力に対する熱効率およびC.O.P

表-1 吸収式ヒートポンプと金属水素化物および有機化合物系ケミカルヒートポンプの対比

	吸収式(LiBr水溶液系)	金属水素化物系	有機化合物系
作動物質	水蒸気、LiBr水溶液	水素、金属水素化物	水素、有機化合物
ポンプ駆動力	圧縮仕事	圧縮仕事	分離仕事
システムの圧力	差異あり	差異あり	共通
状態変化	液相/気相	固相/気相	液相/気相
操作の特質	連続式	回分式	連続式
蓄熱機能	なし	あり	あり

表-2 ガス中蒸発法調製微粒金属ニッケルの触媒特性に及ぼす水素前処理の効果

水素還元温度 [°C]	140	150	160	170	180	200
懸濁状態	安定	安定	安定	安定	不安定	不安定
$v_1$ (mmol·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> )	24.43	61.43	82.47	124.5	129.4	131.8
$v_2$ (mmol·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> )	2.03	5.49	6.38	8.93	6.59	5.69

$v_1$ : アセトンを含まない2-プロパノールの脱水素反応速度 (82.4°C)

$v_2$ : アセトンを含む2-プロパノールの脱水素反応速度 (80.0°C)

表-3 微粒金属ニッケル触媒を用いた2-プロパノール液相脱水素反応における同位体効果と生成水素の重水素分布

重水素置換 2-プロパノール	還元 処理 ガス	初速度 mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	k <sub>H</sub>		気相成分 (%)		
			k <sub>D</sub>		H <sub>2</sub>	H D	D <sub>2</sub>
d <sub>a</sub>	H <sub>2</sub>	81.3	—		100	0	0
	D <sub>2</sub>	78.1	1.04		100	0	0
O-d	H <sub>2</sub>	48.5	1.68		42.2	41.2	16.6
2-d	H <sub>2</sub>	31.8	2.56		79.0	19.8	1.20
d <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	30.2	2.69		0.94	6.38	92.7

触媒：微粒金属ニッケル(200mg) 水素還元処理：160℃、1分間  
初速度：反応10~15分後 気相成分：反応5時間後

表-4 2-プロパノール液相脱水素触媒の特性比較

触 媒	反応速度定数 mmol·h <sup>-1</sup> ·(metal-g) <sup>-1</sup>	アセトン阻害定数 mmol <sup>-1</sup> ·dm <sup>3</sup>	初期空時収率 mmol·h <sup>-1</sup> ·(metal-g) <sup>-1</sup> ·(dm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	文献
5wt%-カーボン担持ルテニウム	4630	0.017	46300	(a)
ロジウム	1560	0.014	15600	(a)
白金	390	0.004	3900	(a)
白金担持金属ニッケル超微粒子	268	0.052	1340	(b)
金属ニッケル超微粒子	96.9	0.066	969	(b)
ホウ化ニッケル粉末	60	0.011	300	(c)
ラネーニッケル	51.5	0.015	51.5	(d)
Ru(OAcF) <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	137	—	6500	(e)
Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	92.2	—	461	(f)
Rh(OAc) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> e シリカ修飾	59.7	—	299	(g)
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (SnCl <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	22.3	—	446	(h)
Ru(OAcF) <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 樹脂固定	0.7	—	36.5	(i)

【引用文献】：(a) Y. Saito, M. Yamashita, and E. Ito, World Hydrogen Energy Conference #5, B1-6(1990 July, Honolulu).  
(b) M. Noda, S. Shinoda, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2541(1988). (c) D. E. Mears, M. Boudart, A. I. Ch. E. Journal, 12, 313(1966).  
(d) F. Claes, J. C. Junger, Bull. Soc. Chim. France, 25, 1167(1958). (e) A. Dobson, S. D. Robinson, Inorg. Chem., 16, 137(1977).  
(f) S. Shinoda, T. Kojima, Y. Saito, J. Molec. Cat., 18, 99(1983). (g) S. Shinoda, Y. Tokusugo, T. Kojima, Y. Saito, J. Molec. Cat., 17, 81(1982). (h) H. B. Charman, J. Chem. Soc., B, 584(1970). (i) W. K. Rybak, J. Ziolkowski, J. Molec. Cat., 11, 365(1981).

表-5 カーボン担持ルテニウム触媒を用いた2-プロパノール液相脱水素反応における同位体効果と生成水素の重水素分布

重水素置換 2-プロパノール	初速度 mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	k <sub>H</sub>		気相成分 (%)		
		k <sub>D</sub>		H <sub>2</sub>	H D	D <sub>2</sub>
d <sub>a</sub>	550	—		100	0	0
O-d	325	1.69		24.9	44.4	30.7
2-d	350	1.57		61.7	29.6	8.70

反応条件：5wt%-カーボン担持ルテニウム(200mg)、2-プロパノール(5ml)  
初速度：反応10~15分後 気相成分：反応5時間後

表-6 カーボン担持白金触媒を用いた2-プロパノール液相脱水素反応における同位体効果と生成水素の重水素分布

重水素置換 2-プロパノール	初速度 mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	k <sub>H</sub>		気相成分 (%)		
		k <sub>D</sub>		H <sub>2</sub>	H D	D <sub>2</sub>
d <sub>a</sub>	113	—		100	0	0
O-d	100	1.13		16.9	37.7	45.4
2-d	62.5	1.81		99.9	0.01	0

反応条件：10wt%-カーボン担持白金(200mg)、2-プロパノール(5ml)  
初速度：反応10~15分後 気相成分：反応5時間後