

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研究

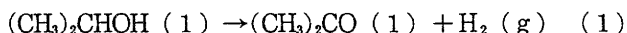
—炭素担持貴金属触媒による2-プロパノール液相脱水素反応—

(東京大学・工学部) ※山下 勝、伊藤えり、斉藤泰和

1. 緒言

本研究が取り上げるケミカルヒートポンプは、2-プロパノール液相脱水素反応により利用しにくい低温廃熱を反応熱を蒸発熱として吸い上げ、生成物分離のために冷却しつつアセトン水素化熱を高温度で回収する、低品位熱改質型熱機関である¹⁾。液相吸熱反応器 R_L 、気相発熱反応器 R_H 、蒸留塔 D 、および熱交換器 E から構成される (Fig.1)。システム全体ヲ通して圧力は共通である、圧縮仕事でなく分離仕事が昇温駆動力となる点は、既往のヒートポンプと著しく異なる²⁾。80℃程度の熱を200℃程度に昇温できるため、工場廃熱の回収再利用や、地熱・太陽熱の活用が主なターゲットとなる³⁾。太陽エネルギーのように、季節や天候の変動の影響を受け易く、しかも希薄という欠点をもつものに対しては、直達光ばかりでなく散乱光をも集熱し化学エネルギーに変換できる本システムは、特に適合性が高い⁴⁾。

本システムで最も重要な過程は、低温吸熱プロセスである。熱力学的に不利な温度領域でも、沸騰・還流条件を課せば、2-プロパノール液相脱水素反応は進行可能である (式 (1))⁵⁾ このシステムを効率よく稼働させるには、優れた触媒が必要である。

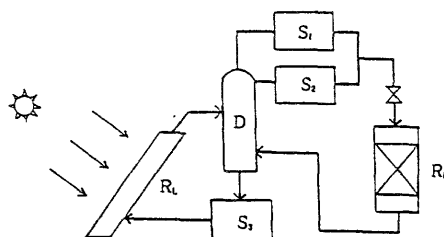


本研究では、良好な懸濁分散性を示す炭素粉末担持ルテニウム、ロジウム、白金担持と重水素置換2-プロパノールおよびアセトンを用いて、脱水素触媒の作用機構を明らかにするとともに、より優れた触媒を得るの設計指針を得ようと試みた。

2. 実験方法

炭素担持貴金属 (5wt%—Ru, RhおよびPt, NEケムキャット (株) 製、BET表面積: 685.5, 748.9および946.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) の所定量 (200mg) を反応容器 (20ml—シュレンク管) に取り、重水素置換2-プロパノール ($(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$ 、 $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$ Canada Merck) および $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$ あるいは $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (10vol%) 含有2-プロパノールノ5mlを加えてから、超音波分散処理 (水温、1分) により、触媒を液相中に懸濁させた。また、操作はすべてアルゴン雰囲気で行なった。

反応速度は、反応容器を油浴中で加熱・沸騰 (反応温度: 82.4℃、油浴温度: 100℃) させ、水冷式還流冷却器から出てくる気体を250mlガスビュレットで経時的に追跡して求めた。気相および液相生成物の組成はガスクロマトグラフ (気相: Active Carbon、液相: PEG-20M) で分析し、



- R_L : Endothermic reactor for 2-propanol dehydrogenation under the sun in the daytime
- R_H : Exothermic reactor for acetone hydrogenation to recover heat at any time needed
- D : Distillation column to separate 2-propanol, acetone and hydrogen
- S : Reservoirs to store hydrogen (1), acetone (2) and 2-propanol (3)

Fig.1 2-Propanol/Acetone/Hydrogen Chemical Heat Pump System

重水素分布は、四重極質量分析計 (NECアネルバ、AQA360) および²H-NMR(JEOL、GX-400)を用いて、それぞれ経時的に追跡した。

3. 結果と考察

3.1 炭素担持ルテニウム、ロジ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

炭素担持ルテニウム、ロジウムおよび白金触媒による2-プロパノール脱水素反応の経時変化をFig.2に示す。反応開始後15分経った時点での2-プロパノール脱水素反応速度 ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)は、ルテニウム (4580) >ロジウム (1780) >白金 (390)の序列を与え、いずれも時間経過とともに緩やかに低下した。また、反応速度式 (2) でよく整理されるアセトン阻害定数 ($\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)は、ルテニウム (0.017) >ロジウム (0.014) >白金 (0.004)と、白金触媒で著しく小さいことがわかった⁵⁾。

$$v = k / (1 + K [\text{アセトン}]) \quad (2)$$

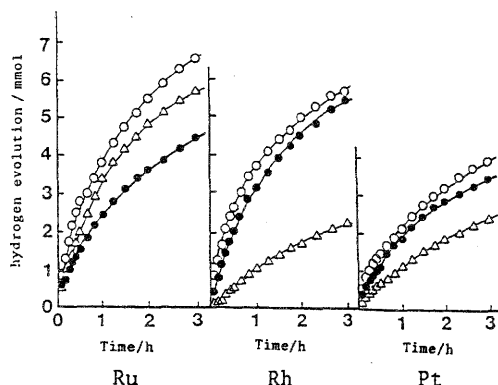


Fig.2 Liquid-phase dehydrogenation of $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (O), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ (●) and $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ (Δ) with carbon-supported noble metal catalysts.

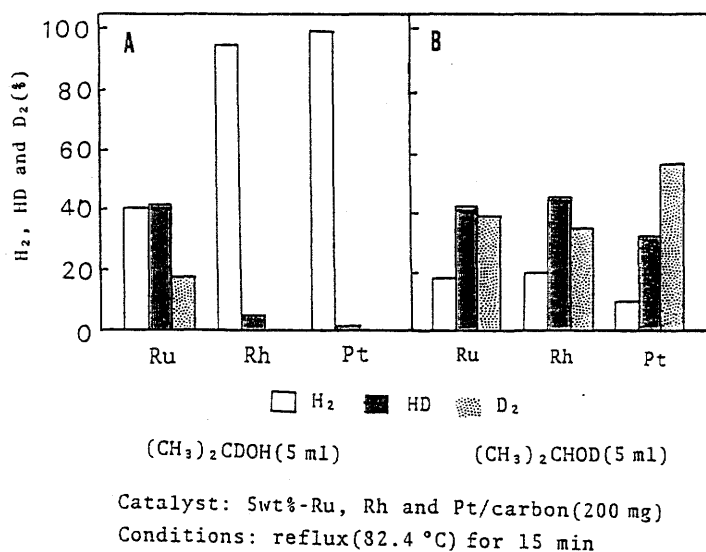


Fig.3 Deuterium distribution in molecular hydrogen evolved from deuterium-substituted 2-propanol with carbon-supported noble metal catalysts.

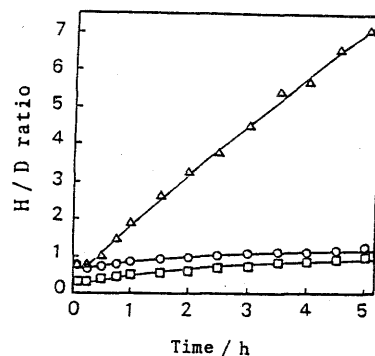


Fig.4

H/D ratio in hydrogen newly-evolved from 2-propanol-0-d with carbon-supported Ru(O), Rh(Δ) and Pt(□) catalysts.

重水素置換2-プロパノールから求められた反応同位体効果は、ルテニウム、ロジウム、白金触媒でそれぞれ、2-d (1.57) < O-d (1.69)、O-d (1.11) < 2-d (2.50) および O-d (1.13) < 2-d (1.18) となったことから、律速段階はロジウムと白金でメチン基水素の開裂過程、ルテニウムでは水素分子の生成脱離過程と結論された⁵⁾。

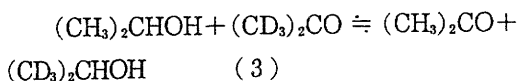
$(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ から生成する水素は、ルテニウムが $\text{HD} > \text{H}_2 > \text{D}_2$ の混合物なのに、ロジウムと白

金は反応初期にはほとんどH₂のみを与えた (Fig.3A)。

一方、(CH₃)₂CHOD から生成する水素は、反応初期15分後にルテニウムおよびロジウムではHD、白金ではD₂が最も多く含まれていた (Fig.3B)。また、ロジウムは反応初期のH/D比が1以下なのに、反応5時間後に7.

08に達するという、ルテニウムおよび白金とは対照的な経時変化を示した (Fig.4)。(CD₃)₂CO (10vol%)を加えた(CH₃)₂CHOHからは、ロジウム触媒が特に重水素含有率の高い水素を発生した。

なお、ルテニウム触媒においては、液相生成物中に2-プロパニール-メチル-d₃が多く含まれていた (Fig.5)。吸着アセトン種と表面水素種から2-プロパノールを再生する水素移動反応 (式(3))が併発し、水素移動は水素生成の7.15倍速やかに進行することがわかった。



3. 2. 2-プロパノール脱水素反応とアセトン吸着阻害の機構

炭素担持白金、ロジウムおよびルテニウム触媒による2-プロパノール液相脱水素反応機構の概念図をFig.6~8に示す。

反応同位効果より、白金およびロジウム触媒の律速段階はメチン水素裂過程である。表面が水酸基解離吸着種で覆われているとすると、2-プロポキシド (CH₃)₂CDOメチン基から供給される重水素種は低く抑えられる。白金触媒で初期生成水素のほとんどがH₂であったこと、

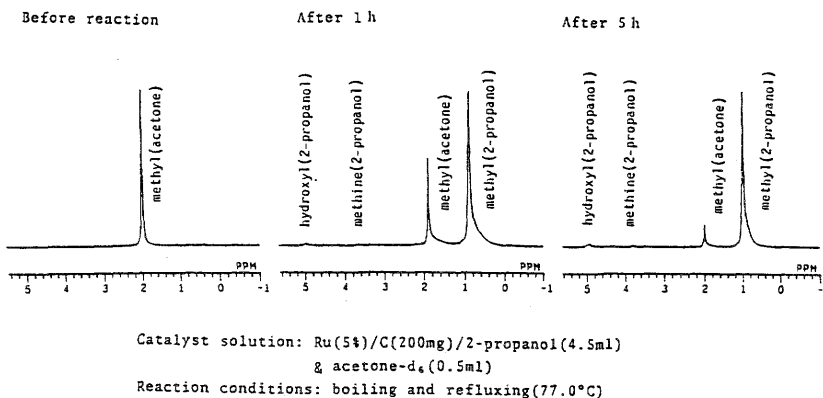


Fig.5 Hydrogen transfer from 2-propanol to acetone-d₆ in the catalyst solution during dehydrogenation.

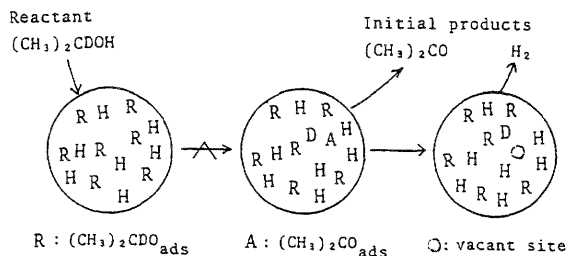


Fig.6 Pt catalyst from (CH₃)₂CDOH

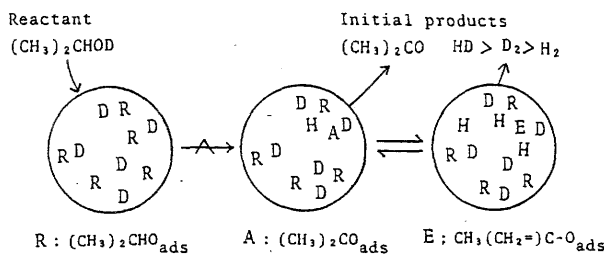


Fig.7 Rh catalyst from (CH₃)₂CHOD

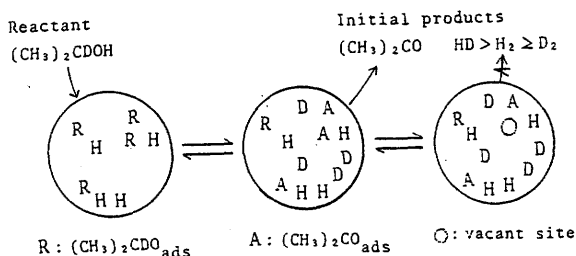
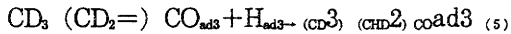
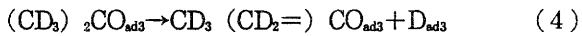


Fig.8 Ru catalyst from (CH₃)₂CDOH

アセトン吸着阻害が低く抑えられたことは、そのためと理解される (Fig.6)。

ロジウム触媒では、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ から生成する水素のH/D原子比が時間経過に伴い著しく増大した。生成アセトンのエノール体への異性化が容易で、表面のD種が次々とH種に置き換えられるためと考えられる (Fig.7)。一方 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ を添加すると、表面には多量のD種が供給されるので (式(4) および (5))、D含有率の高い水素を生成する。エノール体はケト体よりも配位力が強いので、それだけロジウムのアセトン吸着阻害は白金よりも顕著となる。



水酸基解離により生じるルテニウム表面の2-プロポキシド種を水素種は白金やロジウムより少なく、引き続いて起こるメチン基解離は容易なため、表面はH種もD種も吸着している。吸着水素種が表面移動し、水素分子を形成し、脱離する過程がルテニウム触媒の律速段階である (Fig.9) ⁷⁾。

4. 結言

2-プロパノール脱水素活性向上には、ルテニウムのメチン水素開裂能と白金の水素脱離能を併せもたせるのが良い。実際、ルテニウム-白金複合触媒は高い2-プロパノール液相脱水素活性を示した³⁾。アセトン阻害を抑制するためには、白金触媒でみられたような、アセトン吸着させ難く、脱離させ易い表面を構築することが望まれる。

〔文献〕

- 1) Y.Saito, et al., Int. J. Energy Research, 11, 594 (1987).
- 2) 山下 勝, 斉藤泰和, “高性能ケミカルヒートポンプ応用事例集”, サイエンスフォーラム (1991), 206-211頁.
- 3) 亀山秀雄他, 触媒, 31, 285 (1990).
- 4) NEDO業務概要, 第11回事業報告会, 平成3年10月.
- 5) 斉藤泰和, 最近の化学工学42, “21世紀を目指した触媒開発と化学工学”, 化学工業社 (1991), 105-121頁.
- 6) 山下勝他, 触媒, 33, 368-371 (1991).
- 7) M. Yamashita, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 628 (1991).
- 8) E. Ito, et al., Chem. Lett., 351-354 (1991).