

2-プロパノール/アセトン/水素系 ヒートポンプシステムにおける熱効率

斉藤 泰和, 萩野 英明

東京理科大学工学部工業化学科
〒162 東京都新宿区神楽坂1-3

Thermal Efficiency in Heat Pump System with the Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation/Acetone Hydrogenation

Yasukazu SAITO and Hideaki OGINO

Thermal efficiency of the proposed chemical heat pump system has been enhanced extensively by adopting a liquid-film state under boiling conditions for the dehydrogenation catalysts, which are composed of Ru-Pt fine particles supported on carbon. Increase of rate for 2-propanol dehydrogenation as well as decrease of retardation caused by adsorbed acetone were ascribed to higher active-site temperatures than the boiling point of the solution. Characteristics of heat and mass transfers as correlated irreversible processes are discussed on the thermodynamical basis.

1. 緒言

良い環境を地球規模で守るには、クリーンなエネルギーを確保し、無駄なしに使う技術を確立する必要がある。低品位の熱エネルギーを捨てる前に、使い勝手の良い温度に変えるケミカルヒートポンプの役割は、極めて大きいといえよう。特に環境温度による冷却で低品位熱から仕事をうるシステムは、地球が太陽から 5700 K の輻射エネルギーをもらい、環境温度にまで下げた熱を 3 K の宇宙空間へ放射し、定常状態にあることを考えると、捨てる前にもうひと仕事をさせる熱エネルギー技術として、ぜひ開発しておくべきものであろう¹⁾。

化学変化に使う熱の出入りを生かし温度(質)を高めるのが、ケミカルヒートポンプである。ただし、ここにいう化学変化のなかには、吸着・脱離(シリカゲル、ゼオライト/水)、吸収・蒸発(LiBr水溶液/水)、配位・脱離(CaCl₂/メチルアミン)、水和・脱水(CaO/水)、水素化・脱水素(水素吸蔵合金、有機化合物/水素)が含まれ、通常の化学反応に物理化学的变化が加わり、範囲は広い。

アセトンの水素化(発熱, 200°C)、2-プロパノール脱水素(吸熱, 80°C)および分離操作(除熱, 30°C)を組み合わせた、触媒支援の 2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプ²⁾は、パイロットスケールの実験プラントが新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けた日揮(株)により茨城県大洗に建設され、90°C の低品位熱を 180°C に昇温する 100 時間の連続試験運転に成功した。

残された大きな技術的課題は、熱効率の向上である。そのためには液膜型触媒反応方式が有望と考えられる³⁾ので、本研究では、回分式の液膜型に加え連続式の液膜型反応装置を用いて検討を行った。

2. 実験

2.1. 触媒調製

炭素担持ルテニウムおよびルテニウム-白金複合触媒は、三塩化ルテニウム三水合物および四塩化白金酸二カリウム水溶液から含浸法により、これまでと同じ手順で調製した²⁾。

2.2. 実験装置と実験方法

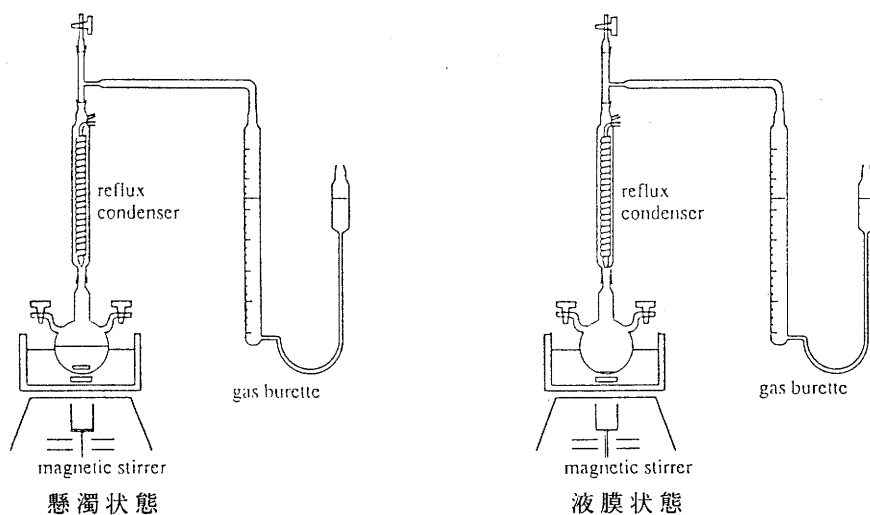


図 1. 懸濁および液膜状態にある 2-プロパノール脱水素触媒の回分型反応器

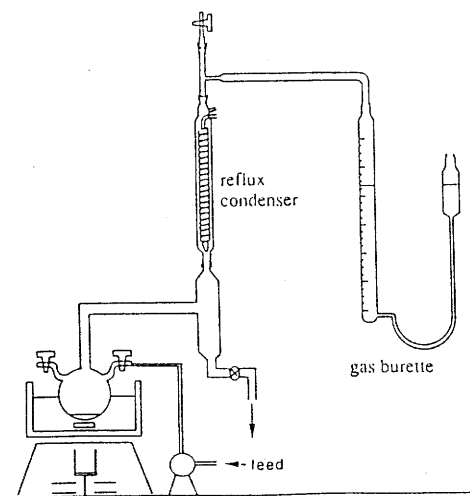


図 2. 液膜状態にある 2-プロパノール脱水素触媒の連続型反応器

炭素担持微粒金属触媒を三つ口フラスコ(300 ml)にとり、180°C 0.5 h 水素流通処理ののち 0.5 h 真空脱気し、2-プロパノールを加え、油浴加熱した。回分型懸濁方式の場合は 2-プロパノールを 100 ml 加え、回分型液膜方式の場合は 5 ml を加えて還流加熱し、冷却器を経て得られる気体をガスビュレットに集め、経時的に容量を追跡した(図 1)。流通型液膜方式の場合はあらかじめ 2-プロパノールを 5 ml 加え、生成水素を含む蒸気は凝縮しないよう加熱した管路を経て冷却器で気液分離し、気相生成物を容量追跡した(図 2)。気相および液相生成物は別途に、ガスクロマトグラフ(気相: active carbon, 液相: PEG-20M)で分析した。

3. 結果と考察

3.1. 液膜状態での 2-プロパノール脱水素触媒作用

沸騰還流条件下で 2-プロパノール脱水素反応を進める際、触媒を多量の反応溶液に懸濁するよりも、少量の液で湿潤させ、触媒粒子を液膜状態に置いて加熱する方が、反応速度は大きい³⁾。

懸濁状態で炭素担持ルテニウム触媒より炭素担持ルテニウム-白金複合触媒の方がよく、さらに、炭素担体量を同じにして担持ルテニウム-白金微粒金属量を増やすと水素生成速度が大きくなる。反応基質として与えた 2-プロパノール・アセトン混合溶液(アセトン 40%)の量を 100 ml から 5 ml に下げると、炭素担持微粒金属触媒は液膜状態になり、反応速度は著しく向上することが確かめられた(表 1)。最も高い反応速度を与える炭素担持 Ru-Pt 触媒(30 wt%, 300 mg-金属)では、アセトン含有量を 50% にしても、なお充分脱水素活性を示すことがわかった。

液膜状態は、触媒/溶液量比に最適値があって、その比が高すぎても低すぎても反応速度を小さくした。最も適切な触媒量/溶液量比は、担体炭素粒子が液にひたりに、完全に濡らすくらいとわかった。

液膜型脱水素反応方式における触媒量の役割に関しては、炭素担持ルテニウム触媒(5 wt%)を用い、2-プロパノール 5 ml あるいは 10 ml を加え、油浴温度 100°C、2 時間の反応で生成した水素量から比較検討した。触媒 2 g に 10 ml を

表 1. 沸騰還流条件下での 2-プロパノール液相脱水素触媒反応

金属種	触媒 ^{a)}		加熱温度 °C	液量 ^{b)} ml	水素生成初速度 mmol/h
	wt%	mg-金属			
Ru	5	50	100	100	0.3
Ru-Pt	5	50	100	100	0.4
Ru-Pt	30	300	100	100	1.0

Ru	5	50	100	5	15.0
Ru-Pt	5	50	100	5	20.0
Ru-Pt	30	300	100	5 ^{c)}	40.0

a) 高表面積活性炭担持 Ru または Ru-Pt(1:1) 触媒

b) 溶液組成 アセトン 40% c)のみ アセトン 50%

加えたときの生成水素量は、触媒 1 g に 5 ml 加えた場合のおよそ 2 倍であったが、触媒量を増やすと、10 ml を加えた場合には 3 g でほぼ横ばいに、また 5 ml を触媒 2 g に加えるとかえって水素生成量が低下する結果を招いた。液膜型反応において、生成水素量は溶液量に対する触媒量の比により大きく影響され、触媒 2 g に溶液 5 ml を加えたとき、触媒は反応基質によって湿潤されきらず、固気相接触する部分があられ、かえって生成水素量が少ない結果を招いた。すなわち、触媒金属粒子は部分的に濡れるのではなく、完全に濡れて、表面が気相から液膜によって隔てられる方がよいとわかった。

沸騰条件下、触媒表面から生じる気泡には、触媒活性サイト上で進行する脱水素反応の生成物、ならびに溶液から気泡へ蒸発する液相成分が含まれる。いわゆる分離気泡が発生する場合は、その組成は蒸気相の気体組成とは独立であって、液膜状態にある表面と蒸気相との間で化学平衡関係はなく、気相水素の吸着に基づく反応阻害を抑制することになる。さらに気泡発生は、それ自体が生成物の表面からの脱離を促進する効果をもつ。水素生成速度の向上に、それぞれ、重要な意味を持つと考えられる。

液膜型脱水素反応方式にみられるもう一つの特徴は、生成物質による吸着阻害の顕著な低減である。そのため、懸濁状態においては少ししか脱水素しないアセトン高濃度含有 2-プロパノール溶液に対しても、液膜状態では、高い活性を示す。

炭素担持ルテニウム(5 wt%)とルテニウム-白金(モル比 1:1, 5 wt%)触媒 各 1 g に、2-プロパノール(3 ml)とアセトン(2 ml)の混合溶液を加え、浴温 100°C で 2 時間 沸騰還流加熱し、回分型液膜反応方式で水素生成量を経時的に追跡したところ、図 3 に示すような結果が得られた。

反応溶液中には生成アセトンがさらに蓄積するため、水素生成速度は次第に低下する。それでも溶液中のアセトン濃度は、ルテニウム触媒で約 60 %、ルテニウム-白金複合触媒では約 75 % に達することがわかった。

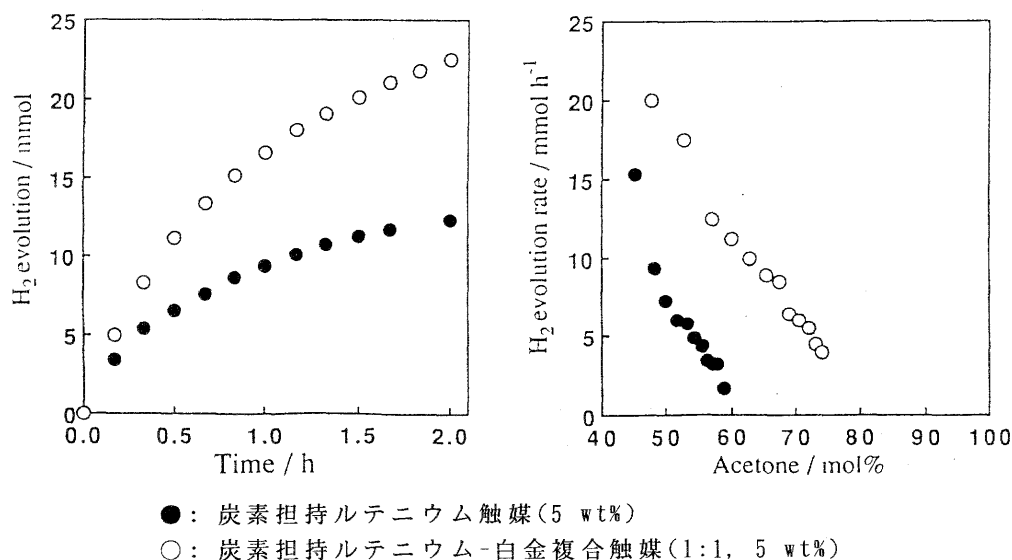
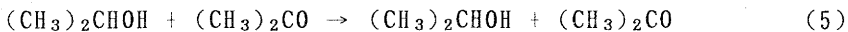
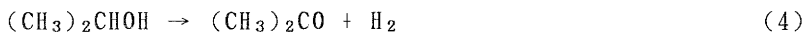
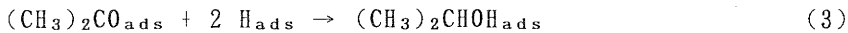
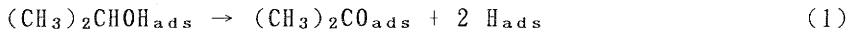


図 3. 液膜状態にある炭素担持金属触媒の 2-プロパノール-アセトン混合溶液からの脱水素反応特性

2-プロパノール脱水素反応の律速段階がメチン基 C-H 結合の解離過程にあるか、表面水素種からの水素分子形成脱離過程にあるかは、触媒金属種によって異なる。懸濁状態にある炭素担持白金触媒は前者⁴⁾、炭素担持ルテニウム触媒は後者⁵⁾である。図 3 にみるように、ルテニウム単独よりも白金と複合する方が、水素生成速度も、溶液中のアセトン濃度から知られる反応転化率も大きい。複合金属触媒の表面に、C-H 結合開裂が容易なルテニウムサイトと、表面水素種からの水素分子形成脱離が容易な白金サイトが近接しているため、両者の相乗効果により、反応速度の向上とアセトン阻害の抑制が実現できたものと考えられる。

表面水素種(式(1))は水素分子となって脱離する(式(2))ばかりでなく、吸着アセトンと速やかに反応し(式(3))、全体としては、2-プロパノール脱水素(式(4))ばかりでなく、2-プロパノールからアセトンへの水素移行(式(5))が並発的に進行し、水素生成速度を抑制している⁵⁾。



沸騰条件下、液膜状態にある触媒表面から分離気泡へ脱離した気相アセトン種は、再吸着し難く、その分、水素移行より水素生成が優先することになる。また、液膜状態にある触媒表面から気泡を放出しつつ 2-プロパノールが脱水素する際、吸着アセトンは直接気相へ脱離するので、その活性化エネルギーは極めて大きな値になると考えられる。アセトンが多く含まれていても 2-プロパノール脱水素反応が速やかなら、2-プロパノールとアセトンの分離負荷を下げ、ケミカルヒートポンプをコンパクトに仕上げ、熱効率を高めることができる。

3.2. 定常状態での2-プロパノール脱水素触媒作用

次に、炭素担持微粒金属触媒を含む溶液を沸点より高い温度で外部から加熱し、さらに生成水素ばかりでなく蒸発成分もすべて器外に排出するような反応方式を採用した。その場合には、定常状態に達した後、反応基質を液体のまま連続的に補給し、反応器からは転化率に相当する組成の 2-プロパノール/アセトン混合気体を、水素とともに連続的に除去する。したがって、反応速度、蒸発速度と転化率のそれぞれを、互いに独立に測定することができる。

懸濁溶液では触媒量に比較して液量が多い。沸騰する溶液成分は気液平衡関係を保持しつつ蒸発し、脱水素反応が進行する触媒活性サイトの温度は、接触する

表 2. 定常状態での 2-プロパノール液相脱水素触媒反応

触媒 ^{a)} mg-金属	加熱温度 ℃	液量 ml	供給速度 ^{b)} ml/min	水素生成速度 mmol/h	蒸発速度 mmol/h	転化率 %
50	90	100	1.2	26	993	2.6
50	90	5	0.40	26	322	8.1
50	83	5	0.12	20	97	20.7

a) 高表面積活性炭担持 Ru-Pt(1:1, 5 wt%)触媒

b) 沸騰する溶液への液相 2-プロパノールの定常供給速度

溶液の沸点である。しかも、転化率は低い。それに対して、液が触媒表面を湿潤しただけの液膜状態では、液量が少ない分、蒸発量は少なく、しかも触媒活性サイト温度は外部熱源と溶液の間であって高い。その結果、同じ反応器、同じ触媒量、同じ加熱方式で比較すると、蒸発速度は抑えられ、同時に転化率は大きくなるのである。

炭素担持ルテニウム-白金触媒(1:1, 5 wt%)を用い、2-プロパノールをあらかじめ 100 ml と 5 ml 加えて懸濁および液膜状態にし、90°C 加熱で沸騰させたところ、表 2 にみるように、蒸発速度はほぼ 1/3 に激減した。また、同じ液膜状態で、外部加熱温度を 83°C に保ちつつ沸騰させたところ、蒸発速度はさらにほぼ 1/3 に減少した。一方、蒸発成分のガスクロマト分析から求められる組成すなわち反応転化率(アセトン分率)と、独立に得られる蒸発速度ならびに水素生成速度から、生成物に関する物質収支をとることによって、触媒反応の定常的な進行を確認した。水素生成速度は、互いに拮抗する触媒反応温度と液相アセトン濃度のそれぞれに依存している。

3.3. 非平衡定常系ケミカルヒートポンプの熱効率

一般に熱駆動型ヒートポンプの熱効率 η (式(6))は、熱力学第一法則(エネルギー保存、式(7))と第二法則(エントロピー保存、式(8))の制約をうけ、その最大値は式(9)のように与えられる。

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

$$Q_L = Q_H + Q_c \quad (7)$$

$$Q_L/T_L = Q_H/T_H + Q_c/T_c \quad (8)$$

$$\eta_{\text{MAX}} = (1 - T_c/T_L)/(1 - T_c/T_H) \quad (9)$$

式(7)にみるように、低品位温度(T_L)で供給される熱量(Q_L)は、高品位温度(T_H)で回収される熱量(Q_H)と冷却温度(T_c)で除去される熱量(Q_c)の和に等しい。それは熱駆動型ヒートポンプシステムが外部に対し仕事をせず、また外部からの仕事を受けないので、内部エネルギー変化を熱の出入りだけで記述できるためである。もとよりヒートポンプ作動物質を循環させるための動力や、システムからの熱放散に伴うエネルギーの散逸は、式(7)と(8)に取り入れられていない。しかも、システム内部での熱移動は、準静的変化とみなせる吸熱・発熱反応対での反応熱ばかりではない。ヒートポンプ循環操作の駆動源となっている分離のための相変化には、ある温度差をもって、熱供給と除熱が付随している。

供給される低品位熱 Q_L は、吸熱反応熱 Q_r と液相成分の蒸発熱 Q_v に当てられる(式(10))。

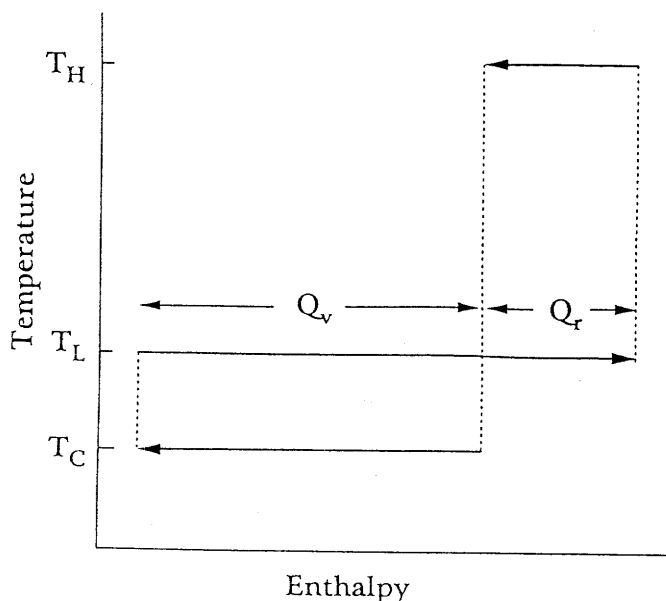
$$Q_L = Q_r + Q_v \quad (10)$$

反応に伴うエンタルピー変化の温度依存性は小さい(理想気体間ならゼロ)。低品位温度 T_L で与えられた吸熱反応熱 Q_r は、逆反応の発熱反応熱として、高品位温度 T_H で回収される。他方、低品位温度 T_L で与えられた蒸発熱 Q_v は、冷却温度で凝縮熱としてシステム外に排出される。基本的には、熱効率 η は、式(11)のように示される。

$$\eta = Q_r / (Q_r + Q_v) \quad (11)$$

加熱温度(T_L) 80°C、冷却温度(T_c) 30°C 間の熱移動で得た仕事を用い、80°C を高温(T_H) 200°C に昇温するシステムの η_{max} は、式(9)から 0.39 と求められる。

定温定圧条件下で進行する化学反応は、準静的変化とみなされる。それに対し



点線は熱交換と気相成分の分離に用いる方法と装置のあり方をシンボリックに示したものの。

図 4. ケミカルヒートポンプシステムの温度-エンタルピー線図

て熱移動は、無限小の温度差間でない限り不可逆過程となる。有限時間内に操作を終えるには有限温度差間で熱を移動させなければならない。熱効率の理論的限界値 η_{max} に実際の値を近づけるためには、分離のための蒸発・凝縮過程で生成するエントロピーの値を、できるだけ小さくとどめるようにしなければならない。

プリゴジンによれば、不可逆過程で不可避なエントロピー生成(エネルギーの散逸)は、非平衡定常条件下において極小となる⁶⁾。非平衡非定常過程にあたる吸着と脱離、吸収と放出のような回分操作を含むヒートポンプシステムは、原理的に、非平衡定常過程だけで構成されるケミカルヒートポンプに比べ、熱効率が低い。

液膜状態にある脱水素触媒を沸騰加熱すると、触媒温度は溶液の温度(沸点)と外部熱源温度(低品位熱温度)の間にあり、活性サイト自身がある温度勾配をもって液相と接することになる。表面吸着種の脱離は温度が高いまま一方的に進み、気泡に移行した生成物成分は液膜を通過して蒸気相に放出される。物質移動も熱移動もともにベクトルの不可逆過程であるので、両過程がよく干渉し合うような液膜型触媒反応器が用意される限り、蒸発速度に対して反応速度を充分大きくすることができる。

いま $Q_H = Q_r$, $Q_C = Q_v$ とおき、 $\alpha = Q_r/Q_v$ とおくと、式(8)と(10)、ならびに式(12)から

$$(Q_r + Q_v)/T_L = Q_r/T_H + Q_v/T_C \quad (12)$$

$$\alpha = (1/T_C - 1/T_L)/(1/T_L - 1/T_H) \quad (13)$$

$\eta = 0.39$ を与えるのと同じ条件($T_H: 200^\circ\text{C}$, $T_L: 80^\circ\text{C}$, $T_C: 30^\circ\text{C}$)で $\alpha = 0.28$ が得られ、反応熱の 3.6 倍以上を蒸発・凝縮の熱移動にあてないと、本ケミカルヒートポンプの循環操作はできないことがわかる。

表 2 に示された水素生成速度と蒸発速度は、2-プロパノールのみを供給して得た値であるから、その比は転化率に等しい。2-プロパノール脱水素反応の標準エンタルピー変化(液相, 20.0 kJ mol^{-1})と 2-プロパノール・アセトン混合溶液の蒸発熱($50.4 \sim 30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)を考慮に入れつつ、できるだけ高い転化率を実現して、 $\alpha = Q_r/Q_v$ の理論値に近づけるようにすることが望まれる。

4. 結言

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプで低品位熱を昇温改質するシステムにとっては、熱効率の向上が最も重要な課題であり、そのためには 2-プロパノール液相脱水素反応の転化率を高め、反応熱に対する蒸発熱の割合をできる限り小さく抑えることが肝要である。液膜状態での脱水素触媒作用はその目的に適う優れた要素技術である。ただし、熱移動と物質移動の不可逆過程同志がどうすれば強く干渉し、エネルギー散逸を低減できるかについては、更なる検討を必要としている。

引用文献

- 1) 斉藤 泰和, ケミカルヒートポンプ, 化学と教育, 42, 563-568(1994).
- 2) Y. Saito, M. Yamashita, E. Ito, N. Meng, Hydrogen Production from 2-Propanol as a Key Reaction for a Chemical Heat Pump with Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation/Acetone Hydrogenation, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 19, 223-226(1994).
- 3) 孟 寧, 安藤 裕司, 山下 勝, 斉藤 泰和, 2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプにおける水素生成特性, 水素エネルギーシステム, 18, 36-43(1993).
- 4) Y. Sato, M. Yamashita, K. Yukawa, H. Itagaki, Chemical Conversion of Thermal Energy Using Liquid-phase Dehydrogenation of 2-Propanol or Cyclohexanes, Hydrogen Energy Progress IX (Ed. by T. N. Veziroglu, C. Derive, J. Pottier), Vol. 1. Manif, Commun. Intern., Paris(1992), pp. 113-121.
- 5) M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki, Y. Saito, Characteristics of Suspended Ru/Carbon Catalyst for 2-Propanol Dehydrogenation Applicable to Chemical Heat Pump, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 272-278(1991).
- 6) 妹尾 学, 不可逆過程の熱力学序論(第2版), 5章 定常状態の熱力学, 東京化学同人(1983), 109頁.