

沸騰・液膜条件下での2-プロパノール脱水素触媒反応の特質

谷田部 肇、荻野英明、福嶋知之、斉藤泰和

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

Characteristics of Catalytic 2-Propanol Dehydrogenation under Boiling and Liquid-film Conditions

Hajime YATABE, Hideaki OGINO, Tomoyuki FUKUSHIMA and Yasukazu SAITO

In order to improve the thermal efficiency of 2-propanol / acetone / hydrogen chemical heat pump system, enhancements of the conversion for 2-propanol dehydrogenation with carbon-supported metal catalysts in liquid-film states were investigated. The amount ratio of solid catalyst to liquid substrate was an important factor, because not only the rates of hydrogen evolution but also the total conversions were influenced sensitively and tremendously under boiling and refluxing conditions. The equilibrium conversion of 12.7 % at 90 °C was surpassed easily as the consequence of reactive distillation and nonequilibrium nature of liquid-film conditions for catalytic 2-propanol dehydrogenation.

1. 緒言

2-プロパノール脱水素吸熱・アセトン水素化発熱反応対と、環境温度での除熱による凝縮分離から構成されるケミカルヒートポンプは、80 °C の低品位熱から200 °C を得る、熱駆動型昇温システムである¹⁾。金属水素化物(水素吸蔵合金)やアンモニア配位金属塩化物を用いるケミカルヒートポンプは反復・回分式であるが、これは循環・連続式であり、臭化リチウム水溶液を用いる吸収式ヒートポンプと違いシステム内の圧力は共通で、分離仕事が発動力となる。また、反応に伴うエンタルピー変化の温度依存性が極めて小さいので、昇温幅ははるかに大きく、熱の貯蔵・輸送機能に着目する利用法も考えられる。

NEDOの委託を受け日揮(株)が設置した本ケミカルヒートポンプのパイロットスケールシステムにおいて、熱出力 1×10^5 kcal/h、供給熱 80 °C からの回収熱温度 200 °C、プロセス熱効率 10 % を達成し、実証運転は成功した²⁾。ただし、熱効率の目標値は 30 % であったので、なお改善が必要である。

本ケミカルヒートポンプの熱効率向上には、(1) アセトン水素化反応の進行度を高める、(2) 2-プロパノール脱水素反応のための供給熱を抑える、(3) 2-プロパノールをアセトンと水素から凝縮分離するための供給熱を抑える、(4) システムからの損失熱を抑える、のそれぞれが重要である。蒸留分離は一般にエクセルギー損失が著しいので、項目(3)には特に配慮が欠かせない。筆者らは、沸騰還流条件下、いわゆる液膜状態で2-プロパノール脱水素触媒反応を進行させるとき、反応転化率を高め、かつ蒸発熱の供給を抑制できると考え、検討を進めてきた³⁾。

本研究においては、望ましい液膜状態を実現させるためにはどのような要因が重要かを明らかにし、脱水素反応器設計の指針に供しようとして試みた。

2. 実験方法

2.1 炭素担持白金-ルテニウム複合金属触媒の調製

炭素担持Pt-Ru複合触媒は次のように調製した⁴⁾。所定量をはかりとったテトラクロロ白金(II)酸カリウムと塩化ルテニウム(III)の混合水溶液中に高表面積活性炭(関西熱化学(株)製、BET比表面積 $3100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、KOH賦活)を加え、24時間含浸吸着させた後、テトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液を滴下($1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)して還元し、20の水で洗浄、吸引濾過で塩化物、ホウ酸塩などの可溶成分を除去、60℃、10時間真空乾燥した。こうして炭素担持Pt-Ru複合触媒(モル比1:1、金属担持率5 wt%、20 wt%および33 wt%ならびにモル比1:12、金属担持率5 wt%)の4種類を得た。また、炭素担持ルテニウム金属触媒(日揮化学(株)製、金属担持率5 wt%)は、硝酸ルテニウム水溶液中に押出成型活性炭を加え攪拌、蒸発乾固後、窒素気流中(供給速度 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)で熱処理(0.5 hで室温から120℃まで昇温、2 h保持後8 hで120℃から355℃まで昇温、3 h保持後自然放冷)を行うことで得られた。この触媒は49.3 wt%の水分を含ませて保存しているため、60℃、6時間真空脱気処理を行った後使用した。

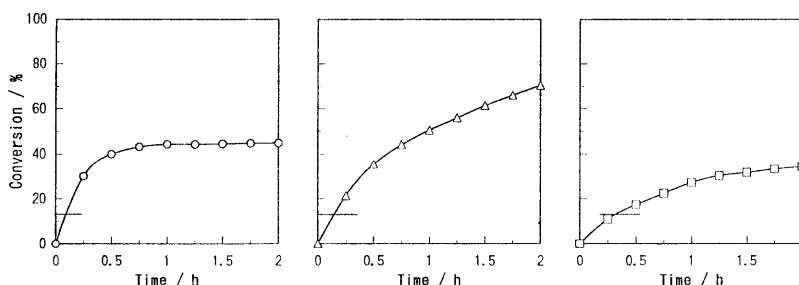
2.2 2-プロパノール液相脱水素反応

前述の炭素担持金属触媒(90 mg)を50 mlシュレンク管にとり、添加する基質2-プロパノール液量を、0.3 ml、0.4 ml、0.5 ml、0.6 ml、0.7 ml、0.8 ml、0.9 ml、1.0 mlと変えながら、油浴温度90℃、冷却温度5℃の沸騰還流条件下で反応させ、発生する気体量をガスビュレットで経時追跡した。その際、気相組成は随時還流冷却器の上端部で、ガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-8APT型、TCD検出器、PEG20Mカラム)を用いて分析した。液相組成は反応終了後、反応容器内の溶液を同じくガスクロマトグラフ分析した⁵⁾。

3. 結果

3.1 炭素担持金属触媒量/基質液量比の反応転化率への影響

液相脱水素触媒を液膜状態におき、湯浴温度を90℃に設定して沸騰還流加熱したときの、生成水素量の経時変化を求めた。Fig. 1には、炭素担持Pt-Ru複合触媒(Pt:Ru=1:1、20 wt%)75 mgに、0.5~0.7 mlの基質2-プロパノールを加えたときの、脱水素反応転化率の経時変化を示した。基質液量が0.5 mlのとき、初



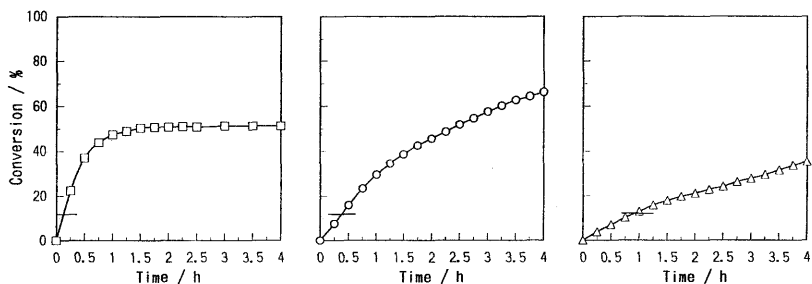
Catalyst : Pt-Ru/C (1:1, 20 wt%, 75 mg) prepared from $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ and RuCl_3
 Initial solution : 2-Propanol (○ : 0.5 ml, △ : 0.6 ml, □ : 0.7 ml) in a Schlenk flask (50 ml)
 Reaction conditions : External heating at 90 °C without stirring
 Bar sign : The level of equilibrium conversion (12.7 %) calculated from ΔG° at 90 °C

Fig. 1 Conversion of 2-Propanol Dehydrogenation with Ru-Pt/C Catalyst

期反応速度は最も大きかった。しかし、反応の進行とともに、還流し凝縮する成分にアセトンが多く含まれるようになり、しかも、基質2-プロパノールよりもアセトンの方が沸点が低く、蒸気圧が高いので、次第に液量が減少してくることが観察された。炭素担持Pt-Ru複合触媒の一部が乾き、固気相接触が始まると、気相成分との間でも触媒反応が進行することになる。脱水素反応と水素化反応が拮抗すれば、反応転化率は見かけ上一定となる。実際、0.5 mlの基質液量で反応を開始すると、反応開始後45分で触媒表面が乾き始め、そのまま最後まで2-プロパノール-アセトン混合溶液の蒸発が続き、転化率は44.9%で頭打ちとなった。それに対して0.7 mlで始めると、2時間で反応を打ち切るまで触媒は溶液中に浸漬したままであった。その間、転化率は上昇し続けたが、終始、反応速度は小さかった。一方、基質液量0.6 mlの場合には、反応中に触媒が乾くことはなく、ようやく溶液で湿潤した状態であった。2時間後、反応を打ち切った時点で得た転化率は三者の中で最大であった。

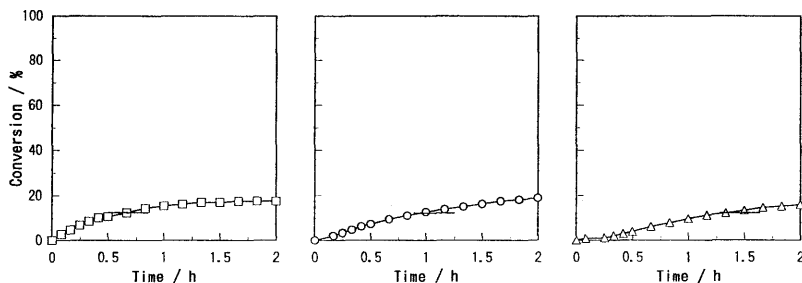
炭素担持Pt-Ru複合触媒(Pt:Ru=1:1、5 wt%)63.2 mgに0.4~0.6 mlの基質2-プロパノールを加え、脱水素反応を行った結果をFig. 2に示す。この触媒でもFig. 1と全く同じ傾向が観察され、基質液量は触媒をちょうどよく湿潤させる0.5 mlに比べ、多くても少なくても、反応転化率は小さい値にとどまった。

炭素担持Pt-Ru複合触媒(Pt:Ru=12:1、5 wt%)100 mgを200 ml丸底フラスコにとり、1.2~1.4 mlの基質2-プロパノールを加えたとき、脱水素反応の転化率



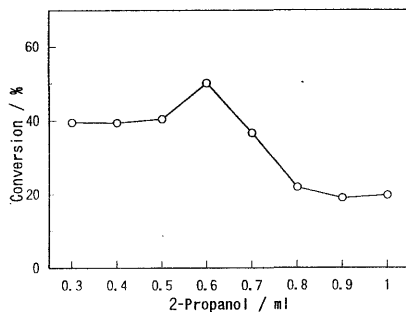
Catalyst : Pt-Ru/C (1:1, 5 wt%, 63.2 mg) prepared from $K_2[PtCl_4]$ and $RuCl_3$
Initial solution : 2-Propanol (\square : 0.4 ml, \circ : 0.5 ml, \triangle : 0.6 ml) in a Schlenk flask (50 ml)
Reaction conditions : External heating at 90 °C and cooling at 5 °C without stirring
Bar sign : The level of equilibrium conversion (12.7 %) calculated from ΔG° at 90 °C

Fig.2 Conversion of 2-Propanol Dehydrogenation with Ru-Pt/C Catalyst



Catalyst : Pt-Ru/C (1:12, 5 wt%, 100 mg) prepared from $K_2[PtCl_4]$ and $RuCl_3$
Initial solution : 2-Propanol (\square : 1.2 ml, \circ : 1.3 ml, \triangle : 1.4 ml) in a round-bottomed flask (200 ml)
Reaction conditions : External heating at 90 °C without stirring
Bar sign : The level of equilibrium conversion (12.7 %) calculated from ΔG° at 90 °C

Fig.3 Conversion of 2-Propanol Dehydrogenation with Ru-Pt/C Catalyst



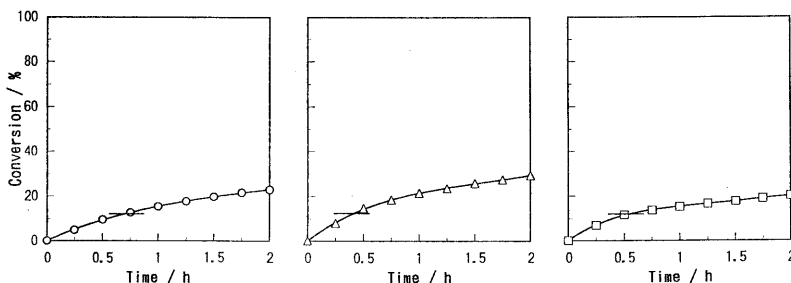
Catalyst : Pt-Ru/C (1:1, 33 wt%, 90 mg) prepared from $K_2[PtCl_4]$ and $RuCl_3$
laid in a Schlenk flask (50 ml)
Reaction : Catalyst immersed in various amounts of 2-propanol
under boiling and refluxing conditions (heating at 90 °C for 1h)

Fig. 4 2-Propanol Dehydrogenation with Catalyst in Liquid-film State.
Conversion as a Function of Substrate Amounts

がどのように変化するかをFig. 3に示した。この場合、最大の反応転化率を与える基質液量は1.3 mlで、2時間で反応を打ち切るまで触媒はかろうじて湿潤しており、その液量より多くても少なくても、反応転化率は小さくなった。基質液量1.2 mlでは、反応開始後1.5時間で触媒表面が乾き、反応転化率の上昇は止まった。1.4 mlの基質液量で始めたときは、触媒は2時間で反応を打ち切っても溶液中に浸漬しており、反応速度は小さかった。

Fig. 4は、炭素担持Pt-Ru複合触媒(Pt:Ru=1:1, 33 wt%)90 mgを用い、0.3~1.0 mlの範囲で0.1 mlずつ基質2-プロパノール量を変え、同じ沸騰還流条件で1時間反応させたときの到達転化率を比較したものである。反応基質液量の最適値は、0.6 mlであった。ここで注目すべきなのは、0.1 mlの違いにすぎない反応開始時点での基質液量の違いが、1時間後の反応転化率に、約1割に及ぶ差異をもたらすことである。

Ruのみを炭素担持させた触媒に関しても、同様の結果が得られた。炭素担持Ru触媒100 mgを200 ml丸底フラスコにとり、基質2-プロパノール液量として1.5 ml, 1.6 ml, 2.0 mlを加えた。反応転化率の経時変化をFig. 5に示す。1.6 mlで開始した場合は、2時間後に反応を打ち切るまで触媒は湿潤していた。それに対し1.5 mlでは、触媒表面の大部分が乾き、わずかに湿った部分が残る程度であつ



Catalyst : Ru/C (5 wt%, 100 mg) prepared from $Ru(NO_3)_3$ by impregnation (Nikki Kagaku)
Initial solution : 2-Propanol (○: 1.5 ml, △: 1.6 ml, □: 2.0 ml) in a round-bottomed flask (200 ml)
Reaction conditions : External heating at 90 °C for the catalyst dipped in the solution
Bar sign : The level of equilibrium conversion (12.7 %) calculated from ΔG° at 90 °C

Fig. 5 Conversion of 2-Propanol Dehydrogenation with Ru/C Catalyst

た。反応転化率は、1.6 mlの場合が最大であった。

このように、沸騰還流条件下で進行する2-プロパノール脱水素反応は、活性炭担体への金属の担持率、触媒金属種の複合比、触媒金属種そのものに関係なく、高い反応転化率を与える基質液量の最適値が存在する。しかも、炭素担持金属触媒量/基質液量比の最適値からわずかに外れるだけで、到達転化率には顕著な差異を生じることがわかった。

3.2 ラングミュア型反応速度式による解析

反応時間と生成水素量との関係を、一例としてFig. 6に示す。この結果から反応転化率を求めたものが、Fig. 5である。

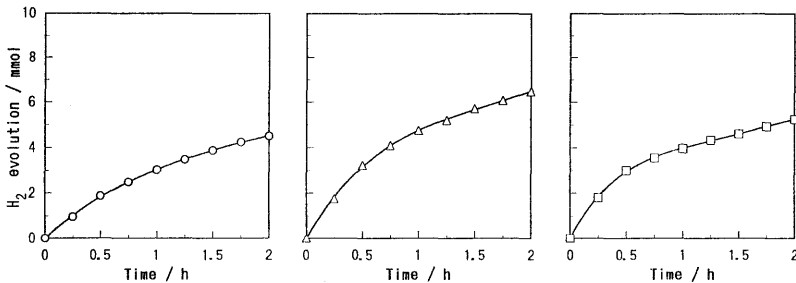
2-プロパノール脱水素触媒反応速度と溶液中のアセトン濃度との間には、ラングミュア式(式(1))の成立することが知られている⁶⁾。

$$v = k / (1 + K[\text{Acetone}]) \quad (1)$$

v : 反応速度 / $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

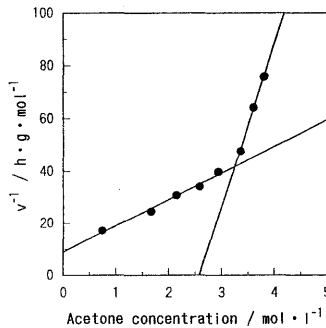
k : 反応速度定数 / $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

K : アセトン吸着平衡定数 / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$



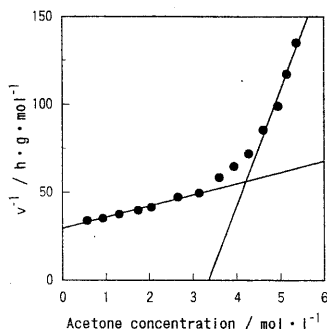
Catalyst : Ru/C (5 wt%, 100 mg) prepared from $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ by impregnation (Nikki Kagaku)
Initial solution : 2-Propanol (O: 1.5 ml, Δ: 1.6 ml, □: 2.0 ml) in a round-bottomed flask (200 ml)
Reaction conditions : External heating at 90 °C for the catalyst dipped in the solution

Fig.6 H₂ Evolution from 2-Propanol of Various Amounts with Ru/C Catalyst



Catalyst : Ru/C (5 wt%, 100 mg), prepared from $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ by impregnation (Nikki Kagaku)
Initial solution : 2-Propanol (1.7 ml) in a round-bottomed flask (200 ml)
Reaction conditions : External heating at 90 °C without stirring

Fig.7 Langmuir-type Plot of 2-Propanol Dehydrogenation with Ru/C Catalyst



Catalyst : Pt-Ru/C (1:12, 5 wt%, 100 mg) prepared from $K_2[PtCl_4]$ and $RuCl_3$
Initial solution : 2-Propanol (1.3 ml) in a round-bottomed flask (200 ml)
Reaction conditions : External heating at 90 °C without stirring

Fig. 8 Langmuir-type Plot of 2-Propanol Dehydrogenation with Ru-Pt/C Catalyst

しかしながら、Fig. 6から求めたラングミュア・プロットは、懸濁状態にある金属触媒について得られたこれまでの結果と異なり、一本の直線に乗らなかった (Fig. 7)。炭素担持 Ru 触媒 (Fig. 5~7)ばかりでなく、Pt-Ru 複合触媒 (Pt:Ru=12:1, 5 wt%)を用いたときも、同一の直線に乗らないことが確かめられた (Fig. 8)。同じ傾向は別の触媒についても得られた。2-プロパノール脱水素反応が大きな転化率を与えるときの、一般的な特徴を反映しているものと思われる。

4. 考察

4.1 沸騰還流条件下における液膜型脱水素触媒反応の特質

反応溶液量が触媒量に対し十分に多いと、炭素担持金属触媒は、溶液中に懸濁状態で分散する。沸騰条件下、その懸濁溶液を還流加熱すると、触媒温度は溶液バルクの温度、すなわち沸点と等しくなる。触媒量を変えず、溶液量だけを極端に少なくすると、炭素担持触媒は溶液にようやく浸っているだけの状態になる。そのとき、担体の炭素は反応容器内壁に直接接触する。炭素担持金属触媒を大量に用いての温度計での直接測定から、触媒層温度は溶液の沸点より高く、しかも、触媒量/溶液量比が高まるほど、外部加熱温度に近くなることがわかった⁷⁾。液膜状態と懸濁状態では、触媒温度に違いが生じるのである。

脱水素反応のエンタルピー変化は吸熱的である。反応温度が高くなればなるほど、式(1)のラングミュア型反応速度式における、反応速度定数 k は著しく大きくなる。生成アセトンの触媒表面への吸着は、吸着熱を伴う発熱過程である。反応温度が高いほど、アセトン吸着平衡定数 K は小さくなり、生成アセトンの脱離は容易になる。このように、2-プロパノール液相脱水素反応速度 v の値は、懸濁状態でなく液膜状態においてより大きくなる⁸⁾。

沸騰全還流条件下では、還流し凝縮する成分は脱水素反応の進行とともに変化し、次第に基質2-プロパノールより生成アセトンを多く含むようになる。アセトンは沸点が低く、蒸気圧が高いので、2-プロパノールとアセトンの混合物は液体より気体で存在する割合が大きくなり、炭素担持金属触媒は最後には一部が乾いた状態になる。固気相接触が始まると、触媒反応は液相内ばかりでなく気相成分との間でも進行するようになる。やがて、脱水素反応と水素化反応は拮抗す

るので、そのとき反応転化率は見かけ上一定となる。反応基質に用いる2-プロパノール量を減らすにつれ、固気相接触は起こりやすくなる。液相脱水素反応を進行させるのに、仕込みの基質液量には、おのずから下限値があるといえよう。仕込み量が多すぎると懸濁状態になって、反応速度も反応転化率も小さな値にとどまるのは、前述したとおりである。

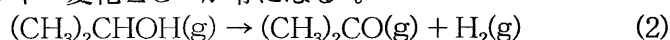
液膜型反応方式では、基質液量のわずかな変化が反応経過に大きな影響を与える。Fig. 4 に示したような、0.1 ml ほどの基質液量差で、反応転化率に大きな差異が生じるのには、次のような要因が考えられる。

- (1) 仕込み触媒量/溶液量比を大きくすると触媒温度は上昇し、その結果、反応速度と反応転化率は大きくなる。
- (2) 反応の進行過程で、蒸発による溶液量の減少が顕著になるのは、外部加熱温度を高く、また、湯浴からの伝熱面積を大きく設定した場合である。
- (3) 反応溶液からの蒸発速度はどうであれ、反応の進行過程で溶液量の減少が抑えられるのは、還流冷却器の冷却温度を低く、また冷媒との伝熱面積を大きく設定した場合である。

これらの反応装置条件に制約されつつ、わずかな基質液量の差が大きな効果を生み出すものと思われる。

4.2 2-プロパノール脱水素反応の化学平衡と液膜型反応転化率

気相における2-プロパノール脱水素反応は、1気圧、202°Cにおいて、標準ギブス自由エネルギー変化 ΔG° が零になる⁹⁾。



ここで、液膜型触媒反応器の外部加熱温度90°Cにおける、2-プロパノール脱水素反応の平衡転化率は、 ΔG° の値、あるいは式(3)から求められる定圧平衡定数 K_p より、 $\text{H}_2(\text{g})$ と $(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g})$ が $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g})$ から等mol生成するとして算出した。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3)$$

Fig. 1, 2, 3 および 5 のグラフに示した横線は、1気圧90°Cにおける2-プロパノール気相脱水素反応の平衡転化率の値(12.7%)である。反応生成物が蒸留により常時系外に排出される反応蒸留条件では、生成物の一部が排出されつつ、 ΔG° から得た化学平衡値には制約されることなく、反応が進行する。本研究では、還流冷却器を用いて2-プロパノール・アセトン混合蒸気を全凝縮する際、生成水素だけを系外に追い出しているため、化学平衡は脱水素に有利な側に偏る。反応転化率が容易に平衡値を越えてしまうのは、そのためである。例えば、Fig. 1では、0.5時間後にすでに、反応転化率は平衡転化率の算出値を上回っている。

懸濁型脱水素触媒反応においては、基質液量が多いために、転化率は5%程度にとどまる。それに対して液膜型では、反応溶液中のアセトン濃度が50 mol%以上になっても、脱水素活性は維持されていた。

沸騰条件下、液膜に覆われた触媒の表面で気泡が発生し、生成物吸着種が次々にそこに加わった後、気泡は触媒表面から脱離する。溶液量が少ないため、脱離した気泡が気液界面に達するまでの距離は短く、時間はわずかである。その結果、このいわゆる分離気泡に含まれる気相の成分は、液相成分との間で気液平衡が成立しなくなり、生成物に富んだ組成のまま蒸気相に解放されていく。液膜型脱水素触媒反応過程で平衡値を大きく越えた高い転化率が容易に実現するのは、このような平衡支配でなく速度支配の状況があるためと考えられる。

5. 結言

沸騰還流条件下、液膜状態にある炭素担持金属触媒を用いて2-プロパノール脱水素反応を行うと、(1)極めて高い反応転化率を容易に実現することができる、(2)それは担体炭素への金属の担持率、触媒金属種の複合比、触媒金属種によらない、(3)触媒量/溶液量比に最適値が存在し、その値からわずかに外れるだけで反応経過は大きな影響を受ける、(4)触媒量/溶液量比で決まる触媒温度、外部加熱温度と伝熱面積、冷却器温度と伝熱面積のような装置条件が重要な要因となる、の4点が明らかになった。

これらの知見は、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の設計に、大いに役立つことであろう。

6. 参考文献

- 1) 斉藤泰和：ケミカルヒートポンプ、化学と教育、42、563-568、(1994);
斉藤泰和：新しいケミカルヒートポンプの提案、生産研究、38、459-466 (1986); 野田道雄、篠田純雄、斉藤泰和：微粒金属ニッケル触媒による第二級アルコールの液相脱水素反応、日本化学会誌、1017-1021 (1984); Y. Saito, H. Kameyama, K. Yoshida, Catalyst-assisted Chemical Heat Pump with Reaction Couple of Acetone Hydrogenation / 2-Propanol Dehydrogenation for Upgrading Low-level Thermal Energy, Proposal and Evaluation, Intern. J. Energy. Research, 11, 549-554 (1987); Y. Saito, M. Yamashita, E. Ito, N. Meng : Hydrogen Production from 2-Propanol as a Key Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation/Acetone Hydrogenation, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 223-226 (1994).
- 2) 工業技術院：化学エネルギー変換技術の研究、太陽熱利用技術開発に関する評価、(1995)、12-18頁。
- 3) 斉藤泰和：液膜型脱水素触媒反応の特質、表面、33、1-15 (1995)。
- 4) E. Ito, M. Yamashita, S. Hagiwara, Y. Saito :
A Composite Ru-Pt Catalyst for 2-Propanol Dehydrogenation Adoptable to the Chemical Heat Pump System, Chem. Lett., 351-354 (1991)。
- 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) 斉藤泰和：アルコール及びアルカン液相脱水素触媒の作用と応用、触媒利用技術集成(新山浩雄 監修)、信山社サイテック (1991)、75-102頁。
- 7) C. Liu, Y. Saito : Catalytic Dehydrogenation-aromatization of Cyclohexane for Utilization of Low-quality Heats, 7th Japan-China-USA Symp. on Catalysis (Tokyo), 157-158 (1995)。
- 8) 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)。
- 9) D. R. Stull, F. E. Westrum, Jr., G. C. Sinke : The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley and Sons, New York (1969), pp. 649-651.