

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプ におけるシステム配置の最適化

松尾 光一・矢田部 有香・斉藤 泰和

東京理科大学 工学部
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Optimization in System Configurations of 2-Propanol / Acetone / Hydrogen Chemical Heat Pump

Koichi Matsuo, Yuka Yatabe & Yasukazu Saito
Faculty of Engineering, Tokyo University of Science
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

A catalyst-assisted 2-propanol / acetone / hydrogen chemical heat pump (CHP) system, proposed for upgrading low-quality heats (90°C) to more valuable levels (200°C) by combining a reversible reaction pair of 2-propanol dehydrogenation / acetone hydrogenation with a fractional separation process by cooling, was analyzed with use of Aspen Plus in order to elucidate important factors for enhancing the system thermal efficiencies. It was pointed out that the extents of dehydrogenation conversion in the endothermic reactor, selective condensation of 2-propanol at 25°C in the partial condenser and set-up of heat exchangers were indispensable.

Key words : Catalyst-assisted Chemical Heat Pump System, Dehydrogenation / Hydrogenation, Low-quality heat

1. はじめに

熱エネルギーがどのように産業の中で使われるかは、150°Cの加圧水蒸気なら乾燥加熱に、250°Cを越せば発電用タービンの熱源に使えるなど、温度によって大きく異なる。しかし 100°C以下の温熱水は極めて限られた需要しか持たない。地球上、太陽熱、地熱、各種の排熱は膨大な量に達するけれども、私どもは未だそれらを十分利用し切っていない。それぞれ使いにくい温度領域にあることが、大きな理由

とされている。

熱の利用を阻んでいるもう一つの理由は、力学エネルギー、電気エネルギー、化学エネルギーなど違い、加熱源の他に冷熱源を用意し、一見無駄に見える『除熱』の操作を加えねばならないところにある。その際除熱操作を環境温度の冷却で済ませられたら、合理的である。地球の受ける熱的負担(熱汚染)は、そのとき最も小さくなるからである。

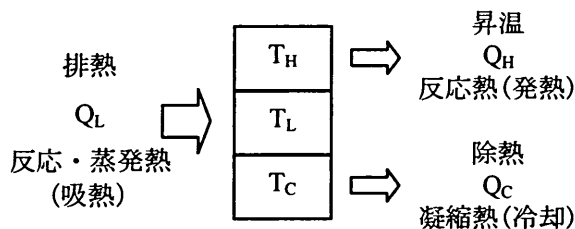


図 1 吸熱・発熱可逆反応対を用いる熱駆動ヒートポンプの原理

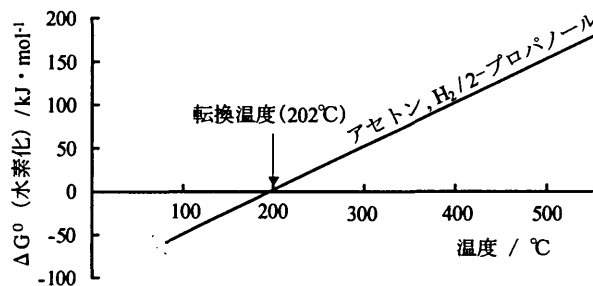


図 2 2-プロパノール脱水素・アセトン水素化反応対 ΔG° の温度依存性

使い勝手の悪い低品位の熱に何らかの仕事を与えて一層温度を高くする熱機関は、昇温モードのヒートポンプと呼ばれる。そのうち化学変化に伴う熱の出入りを生かしつつ温度(質)を高めるのが、ケミカルヒートポンプである。

本研究では、低品位排熱の供給と環境熱溜への徐熱によって昇温反応熱を得る、可逆反応対を用いた熱駆動ケミカルヒートポンプ(図 1)を取り上げる。吸熱反応を液相作動物質の沸騰加熱・還流冷却条件下で進行させ、逆反応の発熱反応熱を化学平衡の許す限り高い温度で回収しようとするものであって、1) 化学反応のエンタルピー変化は温度依存性が極めて小さい、2) 触媒作用により正逆両反応の選択性は充分に高く設定できる、の2点が提案の基盤にある。

2. ケミカルヒートポンプの作動物質

環境温度で冷却することによって産業需要度の低い90℃排熱をより利用度の高い200℃に昇温改質する、という技術目標を立てると、ケミカルヒートポンプに適わしい作動物質が満たすべき条件として、

表 1 アルコールと脱水素体の沸点および融点

化合物	沸点(℃)	融点(℃)
メタノール	64.65	-97.78
ホルムアルデヒド	-19.3	-118.3~-117.8
エタノール	78.32	-114.5
アセトアルデヒド	20.2	-123.5
1-プロパノール	97.15	-126.5
プロピオンアルデヒド	47.93	-80.05
1-ブタノール	117.25	-89.53
ブチルアルデヒド	74.7~74.9 (759.7 torr)	-99
2-プロパノール	82.4	-89.5
アセトン	56.3	-94.82
2-ブタノール	99.5	-114.7
エチルメチルケトン	79.53	-87.3
シクロヘキサノール	161.10	25.15
シクロヘキサノン	156	-32

次の4点が挙げられる。

1) 作動物質の沸点は、沸騰加熱ができるよう低品位排熱温度よりも低く、環境熱溜への除熱ができるよう室温よりも高く、正逆両反応基質を分離し易いよう、なるべく沸点差の開いたものが望ましい。

2) 熱回収温度の目安となる可逆反応対の平衡転換温度はなるべく高い方がよく、転換温度と作動物質沸点との温度差は昇温幅を広くとれるよう、できるだけ開いていることが望ましい。

3) 触媒支援の発熱および吸熱の両反応を繰返すことによって昇温しようとするのであるから、熱駆動型ケミカルヒートポンプに対しては何より、正逆両反応とも高選択的かつ速やかに進行する適切な触媒が用意されていなければならない。

4) 高温側の発熱反応は化学平衡に達するまで進行させるのに対して、低温側吸熱過程の方は熱利用率をできる限り高めるべく、平衡とは無関係に、なるべく高い反応転化率を達成させることが望ましい。

水素化と脱水素反応はそれぞれに良い触媒を探すことができるので、水素分子出入りの可逆反応対はこれらの条件を満たす良い候補となる。ただし、アルデヒドは様々な副反応を起こし易いため一級アルコールは適切と言えず、二級アルコール脱水素/ケトン水素化の組合せの方が良い(表 1)。なかで最も単純なケトンであるアセトンは、2-プロパノールとの沸点差が大きく、完全混合し、低品位熱温度を下回る沸点を与えるという利点を持っている。そのうえ、反応で出入りする水素は1分子に止まりエンタルピー変化が小さいため、転換温度と沸点の差が大きく昇温幅の広いヒートポンプを構成するのに向いている(逆に出入り水素分子が5のデカリン/ナフタレン系は差が小さいので、水素貯蔵媒体に適していてヒートポンプには向かない)。さらに、正逆反応平衡の転換温度 202℃(1 気圧下) で反応熱を出すため、本研究の昇温回収温度の設定目標に見合っている。

二級アルコール脱水素の高い活性と選択性は触媒化学的に実現が容易で、2-プロパノールとアセトンの組合せは、ケミカルヒートポンプに最もよく適合した作動物質とすることができよう(図 2)。

3. 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構成とシステム熱効率

触媒支援のケミカルヒートポンプ(図 3)は、2-プロパノール液相脱水素反応(吸熱 90℃)、アセトン気相水素化反応(発熱 200℃)および分離操作(除熱 25℃)から構成される[1]。水素、気体あるいは液体のアセトンと2-プロパノールの作動物質は相互変化するので、熱だけが循環システムに出入りする熱駆動型・昇温モードのヒートポンプである。化学変化と相変化からなり、圧縮操作を含まないので、エネルギー保存則はエンタルピー変化について成立する(式 (1)、図 4)。エントロピー保存則(式 (2))を加味すると、システム熱効率 η_H (式 (3))の最大値は式 (4)で与えられ、 $T_H = 200^\circ\text{C}$ 、 $T_L = 90^\circ\text{C}$ 、 $T_C = 25^\circ\text{C}$ のとき、 $\eta_H(\text{max}) = 0.484$ と算出される(図 5)。

$$Q_L = Q_H + Q_C \quad (1)$$

$$Q_L/T_L = Q_H/T_H + Q_C/T_C \quad (2)$$

$$\eta_H = Q_H/Q_L \quad (3)$$

$$\eta_H(\text{max}) = (1 - T_C/T_L)/(1 - T_C/T_H) \quad (4)$$

200℃に昇温改質したい低品位排熱温度が120℃ならば、 $\eta_H(\text{max})$ は0.653になる。しかし、60℃では0.284にしかない。残りはすべて環境温度熱溜(25℃)に捨てられていく。

本システムに賦与される仕事は低品位熱の環境への熱流であって機械的圧縮仕事でないため、ヒートポンプ昇温の成績係数(= [昇温熱] / [賦与動力])は定義上無限大となることをここで指摘しておく。昇温に必要な仕事は、凝縮分離により賦与されているのである。

本システムでの物質と熱の流れについては、次のように説明される[2]。

2-プロパノールとアセトンの混合溶液に触媒を加え、沸騰還流条件を課すと、未反応の2-プロパノール蒸気(沸点 82.4℃)は凝縮して液相反応器に戻り、生成物のアセトン(沸点 56.3℃)と水素は系外に混合気体として排出される(冷却温度 25℃)。そのアセトンと水素の混合気体を熱交換器で予熱したあと水素化触媒反応器で発熱させて昇温回収し、出口気体のもつ顕熱は熱交換用の熱源に利用する。2-プロパノールは凝縮させ、液相のまま2-プロパノールは吸熱反応器へ、気相に残るアセトンおよび水素は発熱反応器へ送られ、それぞれ脱水素と水素化の化学変化を進行させつつ循環するというものである。

ールは凝縮させ、液相のまま2-プロパノールは吸熱反応器へ、気相に残るアセトンおよび水素は発熱反応器へ送られ、それぞれ脱水素と水素化の化学変化を進行させつつ循環するというものである。

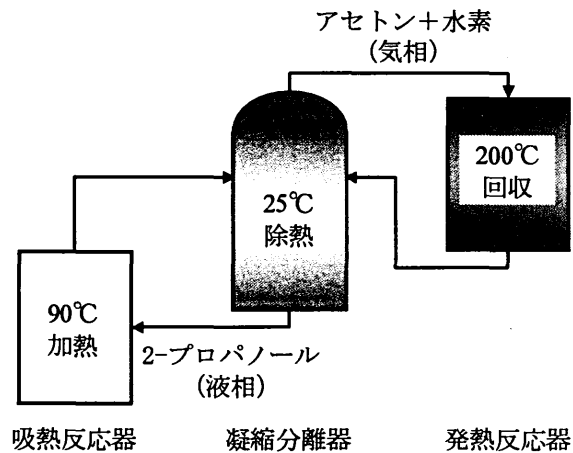


図 3 触媒支援 2-プロパノール/アセトン/水素系 CHP システム

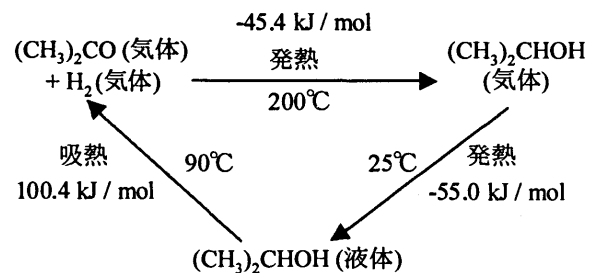


図 4 ケミカルヒートポンプにおける温度とエンタルピー変化

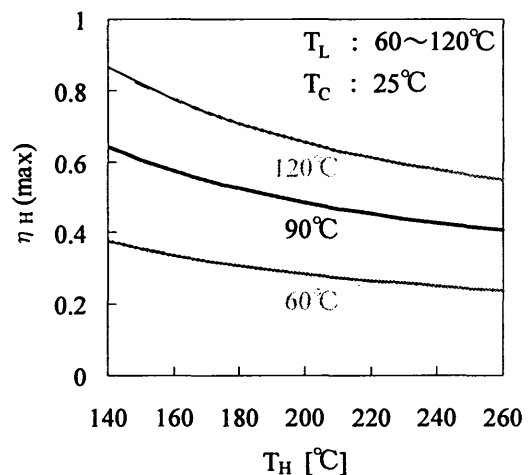


図 5 ケミカルヒートポンプの最大システム熱効率

4. ケミカルヒートポンプシステムのプロセスシミュレーションと要素配置

プロセスシミュレータ ASPEN PLUS を用い、表 2 に示す設定条件で、図 6 および 7 に示すシステムの要素配置について、熱効率 η_H の最適化をはかった。熱供給温度 90℃、熱回収温度 200℃、除熱冷却温度 25℃、全圧 1 気圧は二つのシステムに共通の設定としてある。

熱交換器を一つで済ますシステム(1)と、低温域で操作するもう一つの熱交換器を付設したシステム(2)について、90℃の低品位熱がどれほど 200℃に昇温されるかを、液相脱水素吸熱反応器に注入する 2-プロパノール・アセトン混合溶液の組成、ならびに、出口の気相混合物組成を与える脱水素転化率の二つをパラメータとして算出した。その際、液相反応器の出口弁を絞ると、気相は加熱温度と溶液沸点の差に見合った加圧状態になる。溶液の沸点が 90℃となる組成は、全圧を高めるほどアセトンリッチになる(図 8)。そのため、2-プロパノールリッチで注入された液相脱水素反応器内で完全混合する作動物質は、水素とアセトンリッチ蒸気となって加圧状態で器外に放出される。水素化触媒反応器を含むシステム要素を通り抜ける過程で、加圧気相混合物は常圧に戻っていく。いいかえれば、低品位熱の一部を流通負荷に当てる圧力に変え、それによって作動気体が循環するシステムと考えてもよい。

向流熱移動型の熱交換器を気相水素化反応器の前後にのみ設置したシステム(1)と、それに加えてさらに液相脱水素反応器の前にも設置してあるシステム(2)について、それぞれ図 9 に示すような温度分布が求められた。低温域で使う熱交換器の与熱側カーブが途中で屈曲しているのは、交換器内部で凝縮が始まり、気液混相となるためであって、表 3 のシステム(2)位置④相の欄に示されている通りである。温度差最小値 5℃と与えプロセスシミュレータを作動させたことから、ピンチ解析の必要条件[3]は満たしていると考えられる。

システム(1)および(2)における主要位置での温度、相、組成を表 3 にまとめた。液相反応器注入組成が

表 2 システムの設定条件

	設定条件
状態方程式	Redlich-Kwong
低温供給液の設定値	1 atm、供給温度 25℃
液相脱水素吸熱反応器	2-Pro / Ace 比 パラメータ
気相水素化発熱反応器	1 atm、供給温度 90℃ 脱水素転化率 パラメータ
システム還流用分縮器	1 atm、供給温度 25℃
低温域操作熱交換器	冷流側の出口温度 65.5℃
高温域操作熱交換器	冷流側の出口温度 195℃

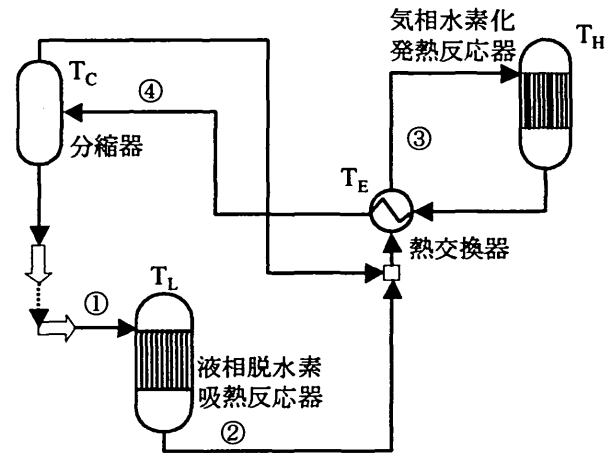


図 6 2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプシステム (1)

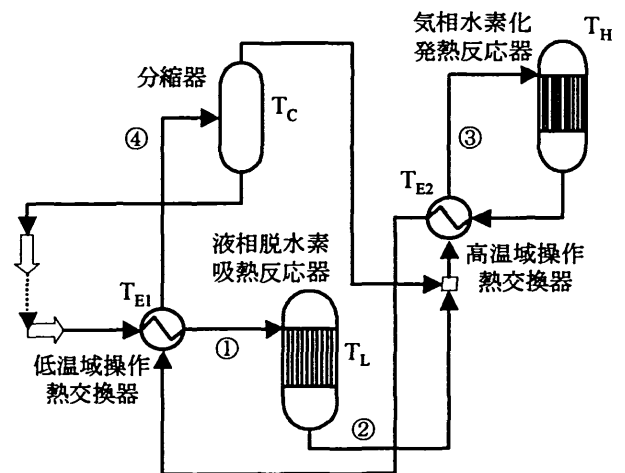


図 7 2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプシステム (2)

2-プロパノール/アセトン比9、脱水素転化率が50%の例で示してある。同じく注入組成比を1~9、転化率を10~50%と変えたとき、システム熱効率 η_H はそれぞれ図10に示すように求められた。熱交換器が1基のシステム(1)よりも、低温域で操作するもう1基を加えたシステム(2)の方が昇温熱効率は高く、ヒートポンプの要素配置として優れている。その理由は表3と4から知ることができる。すなわち、システム(2)では、90°C加熱の液相脱水素反応器に熱交換器で67.9°Cに予熱された作動物質(2-プロパノール/アセトン比=9)が注入される。それに対し、システム(1)は同じ組成の同じ量が25°Cで与えられている。気相水素化反応器の操作条件は両システムとも同じなので、どちらも発熱量は7.10 MWと算出されるけれども、低品位熱を投入する吸熱反応器の方は、反応温度にまであげる顕熱分が節約され、吸熱量(20.1 MWと18.1 MW)と昇温熱効率の違い(35.4%と39.2%)がもたらされるのである。

ところで、脱水素反応器の液相温度は外部加熱源の90°Cに等しいとしたけれども、沸騰加熱条件を維持するためには、液相沸点よりいくらか高く設定しなければならず、しかも絞り弁で加圧状態になっていながら「過熱液膜状態」[1, 2]が実現する。液相反応器内の混合溶液は加圧に伴い気液平衡曲線が移動し、気相組成はより低温度でアセトンリッチ、すなわち脱水素転化率を大きくする。このように熱流の一部を加圧に転化しつつ、例えば転化率50.0%で生成気体を水素化反応器に送り込んでいるのである。

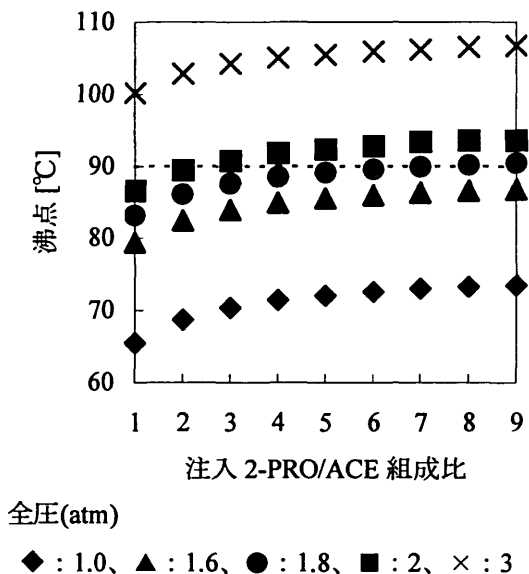


図8 2-プロパノール/アセトン溶液沸点の組成・圧力依存性

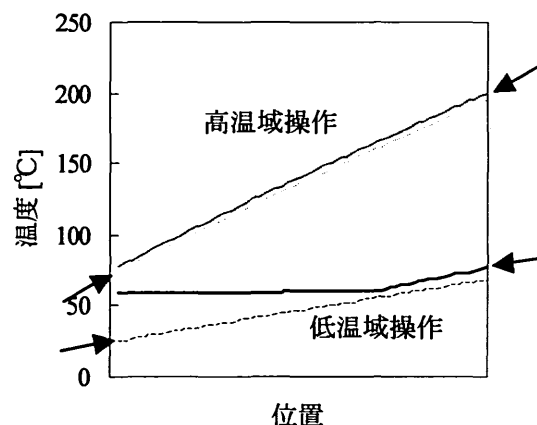
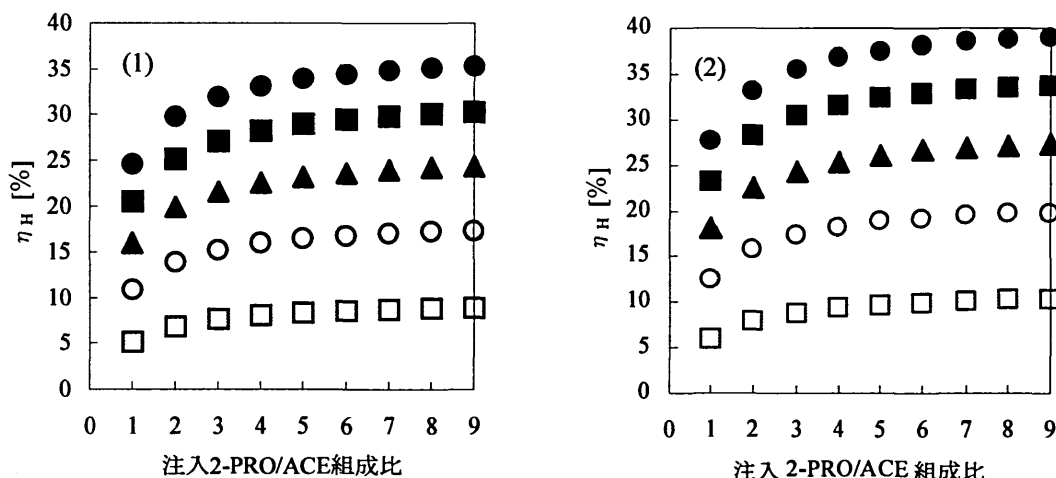


図9 高温域と低温域操作の熱交換器における作動物質流入口位置と温度

表3 2種類の2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプシステムにおける温度と組成

システム	位置	(1)				(2)			
		①	②	③	④	①	②	③	④
温度 (°C)		25.0	90.0	195.0	76.8	67.9	90.0	195.0	58.7
相		液	気	気	気	液	気	気	気・液
組成 (kmol/h)	P	900	450	532	982	900	450	532	982
	A	100	550	577	128	100	550	577	128
	H	0	450	1275	826	0	450	1275	826

P: 2-プロパノール、A: アセトン、H: 水素 脱水素反応器 注入 P/A 比 9、脱水素転化率 50%



脱水素転化率：10% (□) 20% (○) 30% (▲) 40% (■) 50% (●)
 設定温度： T_H 200℃ T_L 90℃ T_C 25℃

図 10 システム(1)および(2)における脱水素反応器操作因子と昇温熱効率

表 4 システム間での脱水素反応器吸熱量と水素化反応器発熱量の比較

システム	発熱量 [MW]	吸熱量 [MW]	熱効率 [%]
1	-7.10	20.1	35.4
2	-7.10	18.1	39.2

(脱水素転化率 50%、2-プロパノール/アセトン比 9)

5. おわりに

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認する必要がある。地球は、太陽から与えられる温度 6000 K の輻射エネルギーを最終的には環境温度にまで下げ、3 K の宇宙空間へ放散している。環境温度での冷却によってもうひと仕事できるようにする技術、捨ててしまった低品位の熱エネルギーを、環境温度にして捨てる前にもう一度、使い勝手の良い温度に変える技術。それがここに述べたケミカルヒートポンプの狙いどころである。

触媒を利用して低品位熱を化学エネルギーに変え、その化学エネルギーをエンタルピー変化のかたちで回収、昇温改質するケミカルヒートポンプばかりでなく、ギブスエネルギー変化として電気に変える方法もある[4]。コジェネレーション(熱電併給)技術の

なかで最も開発の遅れている低品位熱利用に対し、触媒化学の活用が待たれるところと考えられる。

引用文献

- [1] 野田道雄、篠田純雄、斉藤泰和、日本化学会誌、1017 (1984) ; Y. Saito, H. Kameyama, K. Yoshida, Int. J. Energy Reseach, 1, 549 (1987) ; 斉藤泰和、表面、33、1 (1995) ; N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361 (1997) ; N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 669 (1999).
- [2] 斉藤泰和、化学と工業、45、2196 (1992) ; 同、化学と教育、563 (1994) ; 同、エネルギー・資源、19, 419 (1998).
- [3] M. Ebrahim, A. Kawari, Applied Energy, 65, 45 (2000).
- [4] 安藤祐司、田中忠良、土井卓也、高島工、太陽/風力エネルギー論文集、229 (1995) ; 通沢竜一、木村純弘、斉藤泰和、安藤祐司、田中忠良、水素エネルギーシステム、24、31 (1999) ; 三浦真秀、高田隼人、斉藤泰和、第 18 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス講演論文集、83 (2002).