

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

* 孟 寧、安藤祐司、山下 勝、斉藤泰和
東京大学工学部工業化学科 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

Characteristics of Hydrogen Evolution in 2-Propanol/Acetone/Hydrogen Chemical Heat Pump

Efficient hydrogen evolution from the 2-propanol solution containing acetone at high concentrations was found by adoption of a large catalyst/substrate ratio under ebullient conditions. The so-called liquid-film type reaction gave both high reaction rates and low extents of rate retardation caused by the product. On this basis, a new type of the low-temperature endothermic reactor for the 2-propanol/acetone/hydrogen chemical heat pump system has been suggested.

1. 緒言

水素化・脱水素反応の標準ギブス自由エネルギー変化と温度の関係(図1)から明らかなように、アセトン水素化反応は転換温度($\Delta G^0=0$)よりも低温域で有利に進行し、その温度は比較的低い¹⁾。それはケミカルヒートポンプにとっては、アセトン水素化可能な2-プロパノール脱水素反応生成物を低温域で容易に得ることができる、という意味でもある。

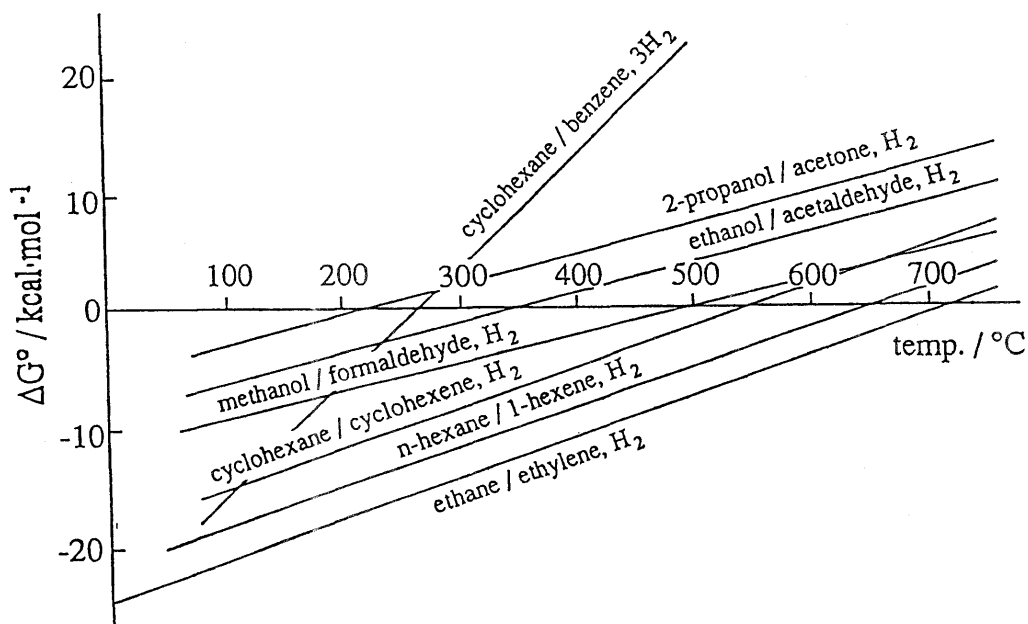


図1 水素化・脱水素反応の標準ギブス自由エネルギー変化と温度の関係

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、次の3過程から構成される²⁾。

- (1) 2-プロパノール 液相脱水素・低温吸熱反応
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{l}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2$ $\Delta H_{298}^\circ = -100.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (2) アセトン水素化・高温発熱反応
 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g})$ $\Delta H_{298}^\circ = +55.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (3) 2-プロパノール/アセトン混合物の蒸留分離
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) = (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{l})$ $\Delta H_{298}^\circ = +45.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

2-プロパノールに沸騰還流条件を課すと、一旦生成し、気相に放出された水素は再び液相に戻らず、蒸留分離で濃縮されたアセトン蒸気とともに系外に排出される。高濃度のアセトンを含んだ2-プロパノール溶液は還流比が小さくて済むため、熱効率を高め、装置をコンパクトにするという、大事な利点をもたらす。しかし、固体触媒を懸濁させたままでは、アセトン濃度を高めると、2-プロパノール液相脱水素反応速度は著しく低下し、実用的でない。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とっては、アセトンを多く含む場合も充分速やかに2-プロパノール脱水素反応を進行させ、それによって供給熱の温度水準を下げ、かつ生成物分離を容易にすることが強く望まれる。本研究では、触媒表面からの生成物の脱離に有利な液膜型脱水素反応方式^{3,4)}について懸濁型方式と対比しつつ検討し、効果的な低温吸熱過程の実現を可能にする、反応器の新しい設計指針を得ようと試みた。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

炭素担持RuおよびRu-Pt複合触媒は、三塩化ルテニウム三水和物および四塩化白金(II)酸二カリウムからそれぞれ含浸法により調製した。すなわち、前駆体(Ru-Ptモル比1:1)水溶液とKOH賦活高表面積活性炭を300 mlのシュレンク管に加え、懸濁状態にした後、空气中、常温で一晩攪拌して充分吸着させ、水素化ホウ素ナトリウム水溶液を10分かけて滴下し、金属塩を還元したのち、10分程度放置熟成し、ろ過し、純水で洗浄後、一晩真空乾燥(50℃)した。

2.2 実験方法

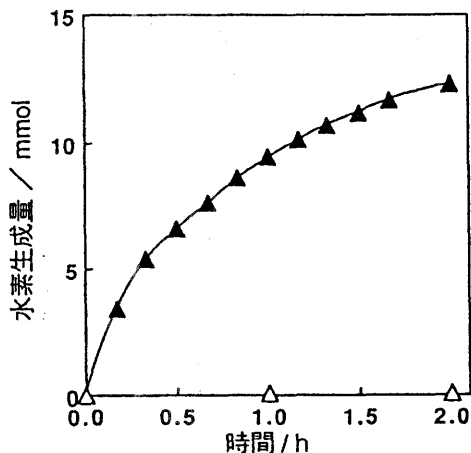
A. 懸濁型反応

所定量の触媒と2-プロパノールあるいは2-プロパノール/アセトン混合溶液を反応容器(300 ml 三口フラスコ)に取り、系内を水素置換したのち、オイルバスで(100℃)、反応器内攪拌しながら沸騰還流した。冷却器を通過して出てくる生成気体は1000 ml ガスビュレットで2時間容量追跡し、ガスクロマトグラフ(気相: 活性炭、G54, 液相: PEG 20M)で組成分析した。

B. 液膜型反応

所定量の触媒と2-プロパノールあるいは2-プロパノール/アセトン混合溶液を反応容器(300 ml 三口フラスコ)に取り、系内を水素置換したのち、オイルバスで(100℃)、同じ加熱条件、攪拌なしで沸騰還流した。冷却器を通過して出てくる生成気体は同様に1000 ml ガスビュレットで容量追跡し、ガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果と考察



▲ 40mol%アセトン含有の2-プロパノール混合溶液 5 ml、攪拌無し
△ 40mol%アセトン含有の2-プロパノール混合溶液 100 ml、攪拌 500 rpm

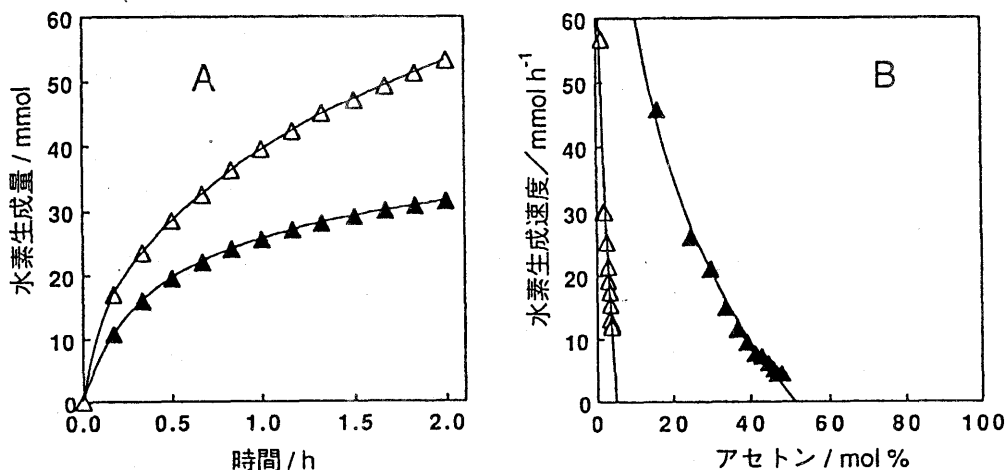
炭素担持 Ru (5 wt%) 触媒 1g、100 °C 加熱、水素雰囲気

図 2 2-プロパノール/アセトン混合溶液の懸濁型・液膜型反応器における脱水素挙動

3.1 液膜型と懸濁型脱水素反応方式の対比

炭素担持ルテニウム触媒 1g を用い、アセトン含有の2-プロパノール溶液 (40 mol %) 5 ml (液膜型) と同じ溶液 100 ml (懸濁型) を 2 時間反応追跡した (図 2)。液膜型反応方式での活性は、従来の懸濁型脱水素反応活性を数十倍上まわることがわかった。

同じ炭素担持ルテニウム触媒 1g を用い、2-プロパノールのみの溶液から反応を始めると、懸濁型では転化率はアセトン 5 mol% 程度に止まるが、液膜型脱水素反応はアセトン濃度が 50 mol% になっても、活性を維持することが見出された (図 3)。



▲ 2-プロパノール 5 ml、触媒 1g、攪拌なし
△ 2-プロパノール 100 ml、触媒 1g、攪拌 500 rpm

A: 2-プロパノール脱水素反応の経時変化
B: 脱水素生成速度と蓄積アセトン濃度の関係

炭素担持 Ru (5 wt%) 触媒, 100 °C 加熱, 水素雰囲気

図 3 懸濁型・液膜型反応器における2-プロパノール脱水素特性

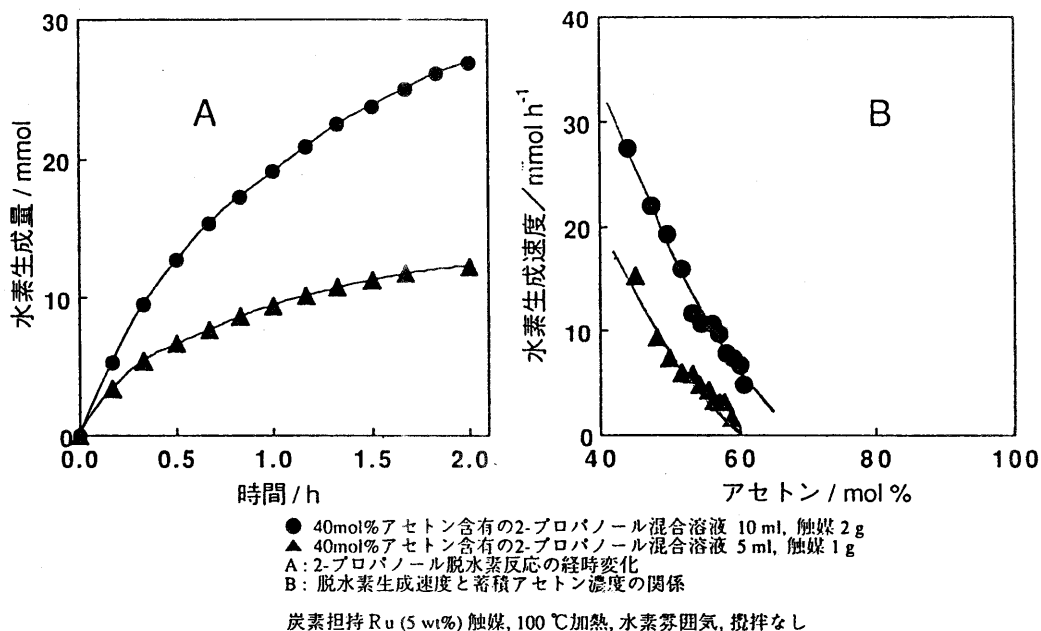


図 4 液膜型反応器における2-プロパノール/アセトン混合溶液の脱水素速度過程

3.2 液膜型脱水素反応方式における触媒量の役割

液膜型反応方式による2-プロパノール-アセトン混合溶液 5 ml と 10 ml の脱水素反応速度は、図 4 に示すように、触媒量と溶液量を増やすほど大きくなるが、触媒量だけ溶液で浸潤されなくなるほど増やしても、反応速度は頭打ちとなった。また、触媒量に対し溶液量が十分に小さいとき、触媒量に最適値のあることがわかった(図 5)。

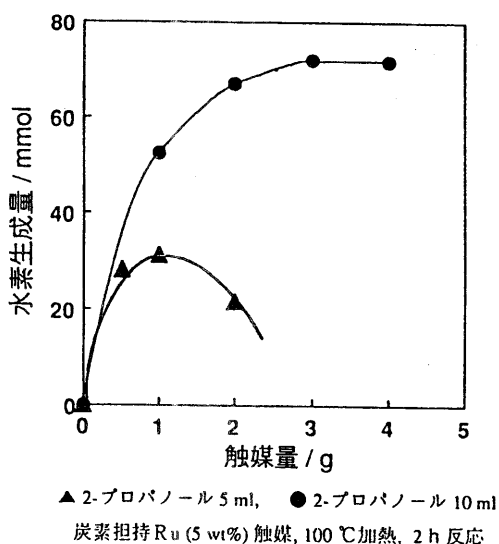


図 5 液膜型反応器における2-プロパノール脱水素活性と触媒量・溶液量の関係

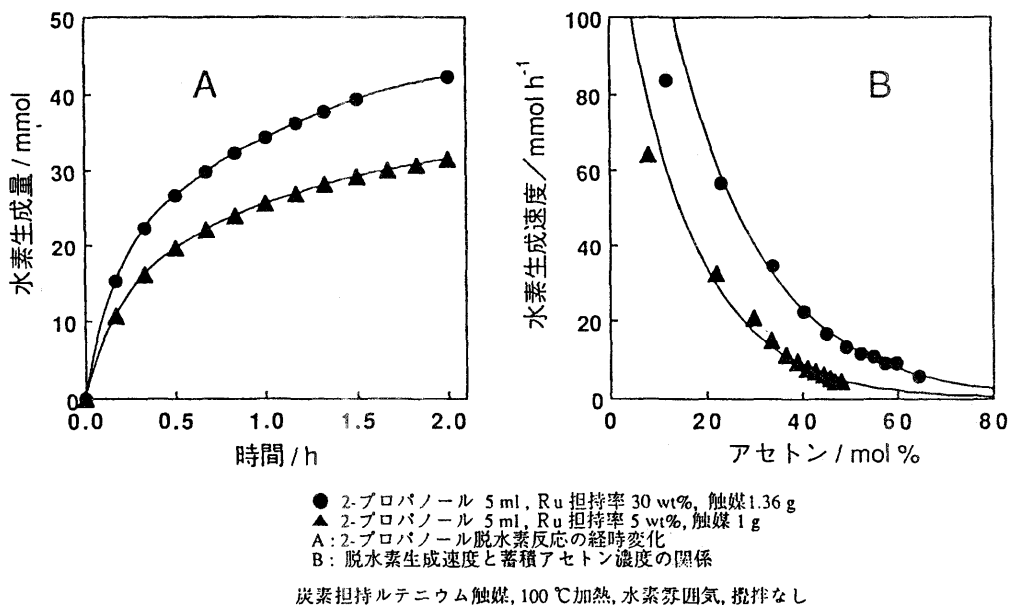


図6 液膜型反応器における触媒金属担持率と脱水素速度の関係

液膜型反応方式を用いると、炭素担持ルテニウム触媒のルテニウム担持率を5 wt %から30 wt%に上げることにより、反応速度をさらに向上させることができた(図6)。2-プロパノールだけから出発し、アセトン濃度が50 mol%に達したときの脱水素反応速度は、あらかじめアセトンを50 mol%添加した混合溶液からの脱水素反応速度とよく一致した。

3.3 炭素担持ルテニウム-白金複合触媒の2-プロパノール脱水素活性

炭素担持ルテニウム、白金触媒による2-プロパノール脱水素に関しては、ルテニウムが反応活性とメチン水素切断に優れ⁵⁾、白金がアセトン阻害と水素分子の生成・脱離に優れていて、両者を複合させると、その触媒活性は各貴金属触媒単独の値を明らかに上回ることがわかっている⁶⁾。また炭素担持ルテニウム-白金複合触媒には、単結晶格子像を確認できる金属粒子が少なからず含まれていた(透過型電子顕微鏡写真(40万倍))。均一な合金相の形成は、一方の成分が他方の成分より表面近傍に濃縮するという、いわゆるチェリーモデルがむしろ不適切であることを示す。しかも、EDX(特性X線スペクトル)によれば、各粒子はルテニウムと白金の両成分を含み、かつその組成は一様でなかった⁷⁾。

高濃度のアセトンを含む2-プロパノールに対し、液膜型反応方式によるルテニウム-白金複合触媒の活性は高く、複合効果自体、液膜型方式で反応させた方が顕著であった(図7)。

ルテニウム-白金複合触媒の担持率を5 wt%から30 wt%に上げると、反応速度はさらに向上することがわかった。アセトン濃度の高い2-プロパノール溶液を用いても、高い脱水素活性は維持されている(図8)。高濃度溶液に対し大きな脱水素反応速度を得たことは、ケミカルヒートポンプの低温吸熱特性を改善するうえで意義深い。

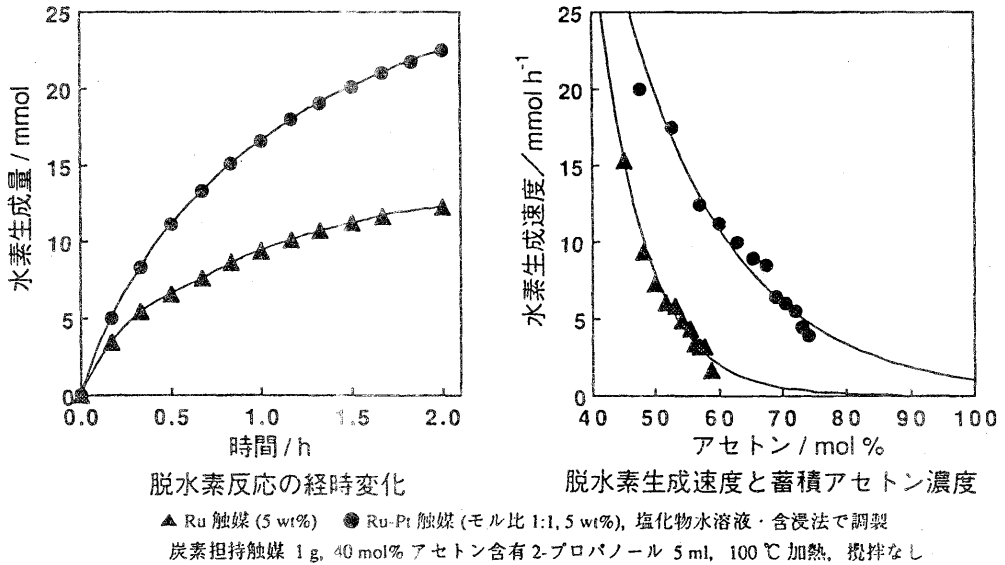


図7 液膜型脱水素触媒反応におけるルテニウム-白金複合効果

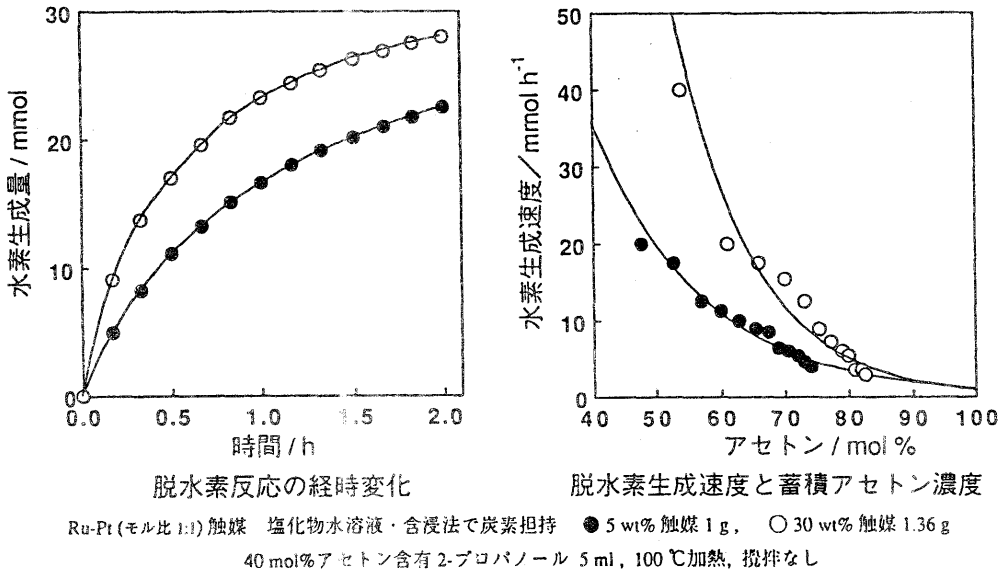
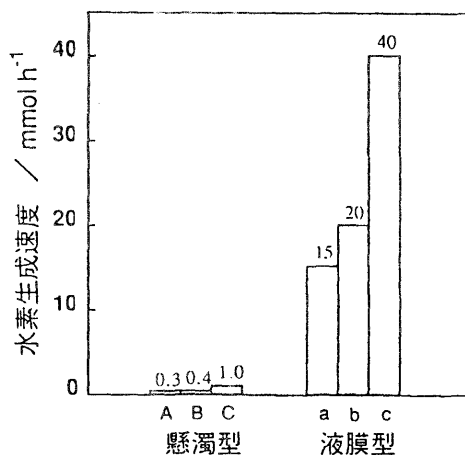


図8 液膜型脱水素反応に及ぼす複合触媒担持率の影響

3.4 液膜型反応方式とケミカルヒートポンプ

液膜型反応方式の採用により、高濃度アセトン含有2-プロパノール溶液の脱水素活性は大幅に向上した(図9)。

沸騰還流条件で、高アセトン含有2-プロパノール溶液の脱水素反応を懸濁型脱水素反応方式で進行させようとしても、水素生成反応に対する抑制効果が優先する。



炭素担持 Ru 触媒 (A, a : 5 wt%)
炭素担持 Ru-Pt 触媒 (B, b : 5 wt%, C, c:30 wt%, モル比 1:1)
溶液 100 ml 懸濁型, 500 rpm 攪拌; 溶液 5 ml 液膜型, 攪拌なし
アセトン含有率 40% (cのみ50%), 炭素担体0.9 g

図9 2-プロパノール/アセトン混合溶液からの水素生成速度と反応方式

溶液中のアセトンが触媒表面上で吸着水素種と反応し、2-プロパノールに戻る、いわゆる水素移行反応が大きく寄与するためである⁸⁾。それに対して、液膜型反応方式は触媒が反応溶液に浸っているかぎり、攪拌なし、同じ外部加熱でありながら、高いアセトン転化率を達成することができる。溶液量が少ない液膜型反応方式の場合は、核沸騰条件で形成される液膜層が薄く、表面生成種の脱離が容易で、しかも水素は液相に長く止まることなく気相に出ていく。触媒上で水素とアセトンが反応する機会を少なくする分だけ、アセトンによる反応阻害は抑制される、と考えられる。

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプシステム・パイロットスケールの実験装置を図10に示す。液膜型反応方式の採用で、熱効率の更なる改善が期待される。

4. 結言

本ケミカルヒートポンプシステム開発の鍵を握るのは、低温吸熱過程を受け持つ液相脱水素触媒である。コンパクトな装置と高い熱効率は、アセトン濃度の高い2-プロパノール溶液に対し、高い活性と転化率を保持することによってはじめて実現する。アセトン阻害を抑制すればそれだけアセトン濃度を高く設定できるので、反応溶液の沸点は下り、より低品位の熱源が改質対象となる。同じ加熱温度で沸騰させるなら、液相反応の平衡気相圧を高めるので、それは発熱反応をいっそう有利にする。熱効率もまた、さらなる向上の余地があり、2-プロパノール脱水素能とアセトン阻害抑制能の高い新しい脱水素反応装置は、液膜反応方式により可能になると考えられる。

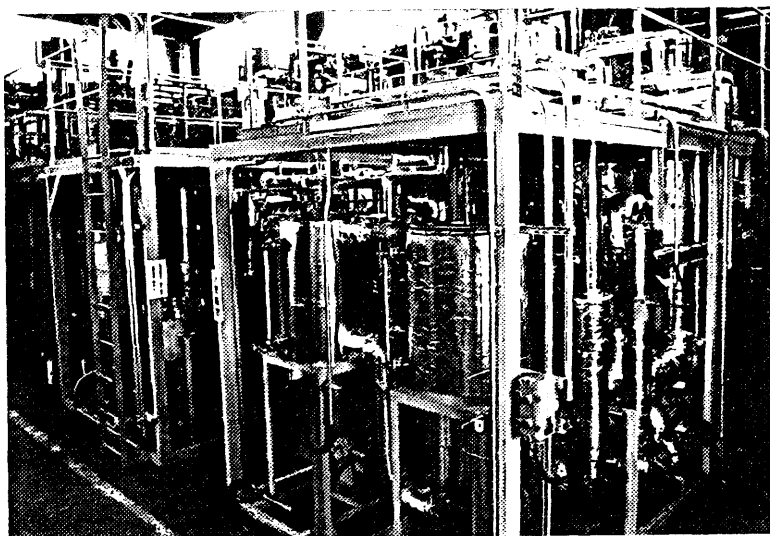


図 10 2-プロパノール/アセトン/水素系
ケミカルヒートポンプパイロット実験装置
(新エネルギー産業技術総合開発機構・日揮提供)

引用文献

- 1) D. R. Stull, F. E. Westrum, Jr. and G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, New York (1969), pp.649-651.
- 2) Y. Saito, M. Yamashita, K. Yukawa and 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.
- 3) K.M. Ng and C.F. Chu, *Chem. Eng. Prog.*, 83, (11), 55 (1987).
- 4) 孟 寧, 山下 勝, 斉藤泰和, "液膜型反応による2-プロパノール液相脱水素触媒の評価" 第72回触媒討論会(A)講演予稿集 (2H222), 118 (1993).
- 5) M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki and Y. Saito, *Characteristics of Suspended Ru/Carbon Catalyst for 2-Propanol Dehydrogenation Applicable to Chemical Heat Pump*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 272 (1991).
- 6) E. Ito, M. Yamashita, S. Hagiwara and Y. Saito, *A Composite Ru-Pt Catalyst for 2-Propanol Dehydrogenation Adoptable to the Chemical Heat Pump System*, *Chem. Lett.*, 351 (1991).
- 7) 安藤祐司, 山下 勝, 斉藤泰和, "2-プロパノール液相脱水素触媒の炭素担体効果" 第72回触媒討論会(A)講演予稿集 (2H219), 114 (1993).
- 8) K. Yukawa, Xiaomei Li, T. Fujii, T. Kawamura and Y. Saito, *Dehydrogeno-aromatization of Cyclohexanes with Suspended Noble Metal Catalysts*, *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, 89, 364 (1993).