

液膜状態にある炭素担持 2-プロパノール脱水素触媒の熱力学的特質

永井直宏、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

Thermodynamic Characteristics of
Carbon-supported 2-Propanol Dehydrogenation Catalyst in Liquid-film State

Naohiro NAGAI and Yasukazu SAITO

Science University of Tokyo, Faculty of Engineering

Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

A catalyst-assisted chemical heat pump system, consisting of a reversible hydrogenation couple and distillation, is able to provide 200°C heat using a 90°C heat source and a 30°C coolant. In order to enhance the thermal efficiency of this system, conversion of low-quality heat into chemical energy was accomplished efficiently under boiling conditions by use of dehydrogenation catalysts in liquid-film states, where the catalyst/solution amount ratios were large enough for attaching the catalyst layer to the reactor wall directly. Under boiling and refluxing conditions, superheated catalysts gave an equilibrium-exceeding conversion (29.6 % > 11.1 % at 90°C) at a high enthalpy efficiency (34.4 %).

Key words : Chemical Heat Pump, 2-Propanol Dehydrogenation, Superheated Catalyst

1. 緒言

吸熱的で、しかも分子数の増える反応は、温度が高いほど平衡論的に有利となる (Fig. 1)。例えば、2-プロパノール脱水素反応の標準ギブスエネルギー変化がゼロとなる温度は 202°C¹⁾で、酸化亜鉛などの触媒を用い、2-プロパノールからアセトンと水素を製造する工業プロセスは反応温度が 327°C²⁾であった。しかしながら、高沸点の飽和炭化水素中に懸濁させたラネーニッケル触媒を 2-プロパノールとともに沸騰還流加熱する場合のように、反応蒸留分離³⁾の条件が賦課されると、150°C加熱で固液相反応⁴⁾が進行し、工業プロセスとして成立する。2-プロパノール・アセ

トン混合溶液にほう化ニッケル⁵⁾あるいはガス中蒸発法調製のニッケル微粒子触媒⁶⁾、炭素担持ルテニウム⁷⁾・白金-ルテニウム複合金属触媒⁸⁾を懸濁すると、反応温度約 80°Cでも 2-プロパノールをアセトンと水素にすることができる。2-

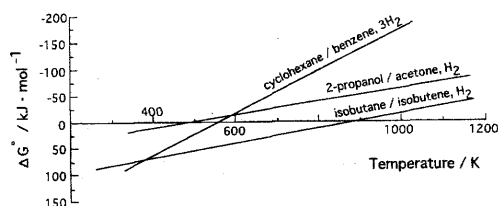


Fig. 1 各種有機化合物脱水素反応の標準ギブスエネルギー変化と温度との関係

1998年3月4日受理

プロパノール(沸点 82.4℃)・アセトン(沸点 56.3℃)の混合気体は室温除熱で凝縮分離される。したがって、アセトン水素化反応は混合気体の沸点よりもはるかに高温で進行可能となる。そのサイクルを利用すれば、多量に存在しながら有効な利用が難しい 100℃以下の低品位排熱を、2-プロパノール脱水素反応を通して化学エネルギーに変換し、室温除熱で凝縮分離のうえ、逆プロセスのアセトン水素化反応を 200℃程度で進行させるといふ、低品位熱から高温熱を回収する昇温システムが成立する⁹⁾。

このケミカルヒートポンプは、(1)昇温幅が大きい、(2)低品位熱と環境の温度差が熱駆動型昇温システムを可能にしている、(3)熱エネルギーの貯蔵輸送機能をもつ、という、特筆すべき利点を持つ¹⁰⁾。本システムの中核的な技術要素は、排熱温度で活性の高い脱水素触媒である。われわれは沸騰加熱下、連続式反応器を用い、固液相脱水素反応は基質溶液を減らすと、同じ触媒を用いてもワンパス転化率を著しく向上させることを見出した¹¹⁾。しかも反応溶液の蒸発速度が抑えられるため、触媒量/溶液量比の最適条件を選択することによって、反応速度ばかりでなく反応転化率を向上させることができた。本研究では回分式反応器を用い、液膜型脱水素触媒反応による低品位熱の化学エネルギーへの変換をエンタルピー効率向上の観点から検討したの

でここに報告する。

2. 触媒調製と反応解析

K_2PtCl_4 水溶液に高表面積活性炭(関西熱化学(株)製、KOH 賦活、BET 比表面積 $3100\text{ m}^2/\text{g}^{12)}$ を加え、一昼夜含浸吸着させた後、 NaBH_4 水溶液により還元、水洗浄により可溶成分を除去、60℃、10時間真空乾燥して得た炭素担持白金触媒(20 wt%)を、180℃、1時間、水素雰囲気下、フェロセンと Pt/Fe モル比 10 で粉体のまま加熱攪拌するという、乾式調製法¹³⁾で、炭素担持白金-鉄複合金触媒(鉄固溶率¹⁴⁾ 9.1 atom%、平均粒径 5.8 nm(TEM 粒径)を得た。

脱水素触媒反応は、炭素担持金属触媒の所定量を反応容器(50 ml-3つ口フラスコ)に取り、窒素雰囲気下で 2-プロパノールを加え、油浴温度 90℃、冷却温度 5℃の沸騰還流条件下で行った。ガスビュレットにより生成気体容積を経時追跡して反応速度を求めた。成分組成はガスクロマトグラフィー(気相：活性炭カラム、液相：PEG-20Mカラム)で分析した。また、反応中の触媒層温度は、K 熱電対を触媒層に直接挿入して記録した(Fig. 2)。測定位置は熱伝対が反応容器に接することなく、還流冷却器から落ちてくる凝縮液とも接しないところを選んだ。

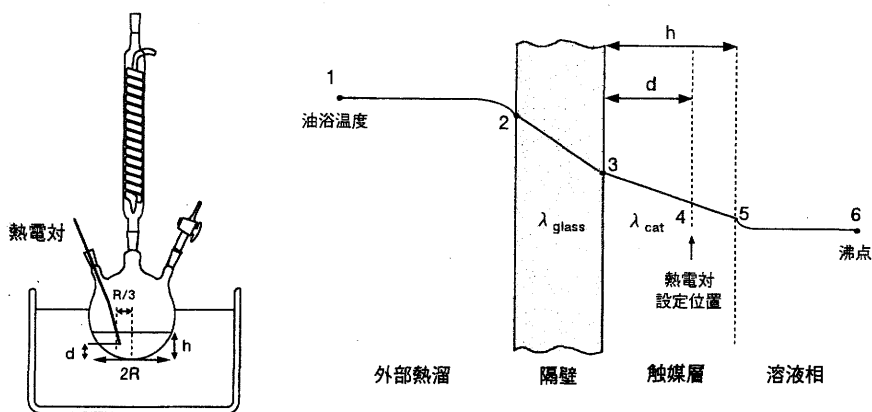
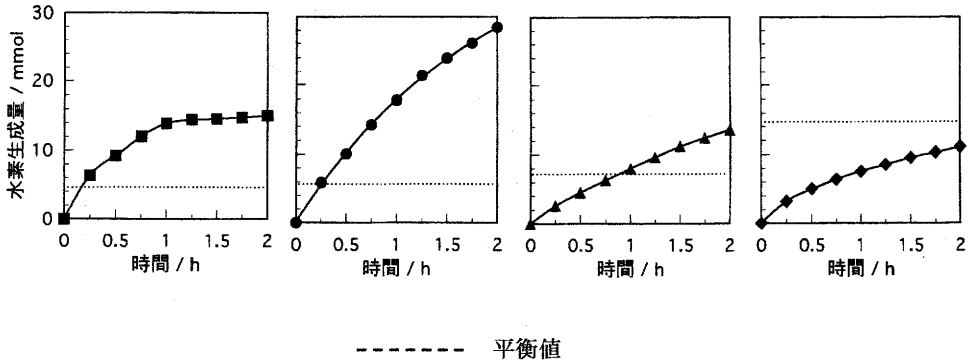


Fig. 2 触媒量/溶液量比の大きい液膜型脱水素反応方式での沸騰条件と温度勾配



触媒：炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (10:1, 1.01 g)
 反応溶液：2-プロパノール (■: 3.0 ml, ●: 4.0 ml, ▲: 5.0 ml, ◆: 10.0 ml)
 反応条件：油浴温度 90℃、冷却温度 5℃

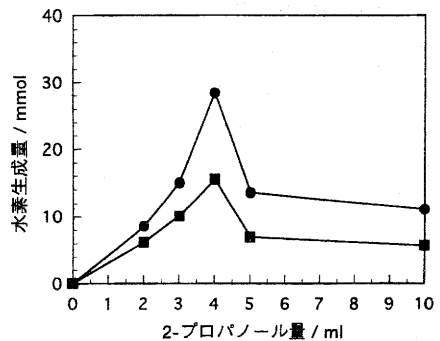
Fig. 3 炭素担持白金-鉄複合金属触媒による2-プロパノール脱水素活性と基質2-プロパノール量の関係

3. 液膜状態にある炭素担持白金-鉄触媒の脱水素特性

油浴温度を90℃に設定し、触媒量/基質2-プロパノール量比を少しずつ変えて、所定量の炭素担持白金-鉄複合金属触媒(Pt/Fe モル比 10、1.01 g)を沸騰還流加熱したときの水素生成量の経時変化をFig. 3に示した。基質液量10.0 mlはもとより、5.0 mlで始めても触媒は終始溶液に浸漬したままであったが、4.0 mlを加え溶液でようやく湿潤した状態の方が、反応速度は明らかに大きかった。3.0 mlで始めると、液量が少ないうえに液相成分がアセトン rich となって蒸発量が増えるため、反応開始後1時間で触媒表面が乾き始め、2-プロパノール供給速度の低下とともに水素生成速度は頭打ちとなった。炭素担持触媒の一部が乾き、固気相接触が始まると、気相成分との間で触媒反応が進行することになる。点線は、それぞれの液量に対して求めた平衡転化率(90℃、11.1%)相当の生成水素量を示す。

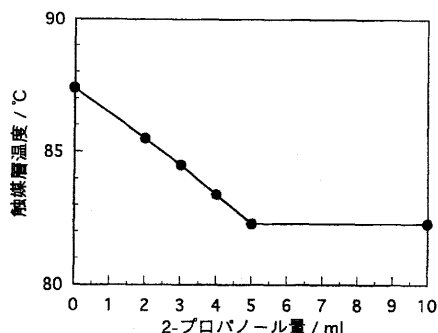
Fig. 4には、一定量の炭素担持白金-鉄複合金属触媒(Pt/Feモル比 10、1.01 g)に2.0~10.0 ml

の範囲で基質 2-プロパノール量を加え、2時間反応後の水素生成量を示した。鉄を複合する前の炭素担持白金触媒(20 wt%、1.00 g)の結果も併せ示してある。担体炭素量は共通していて、白金-鉄複合金属触媒ばかりでなく白金触媒も、基



■：炭素担持白金触媒 (1.00 g)
 ●：炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (10:1, 1.01 g)
 反応条件：油浴温度 90℃、冷却温度 5℃、2 h

Fig. 4 炭素担持白金触媒及び白金-鉄複合金属触媒による2-プロパノール脱水素活性と基質2-プロパノール量の関係



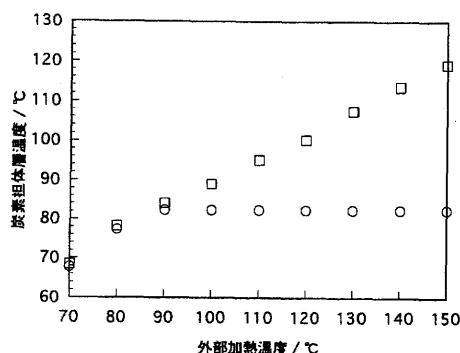
● : 炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (1.01 g)
 反応条件:油浴温度 90℃、冷却温度 5℃、沸騰還流

Fig. 5 炭素担持触媒層温度と基質 2-プロパノール量の関係

質流量が 4.0 ml のとき最大の水素生成量を与えた。

反応中の炭素担持白金-鉄複合金属触媒層温度を Fig. 5 に示す。懸濁状態にある触媒の温度は溶液の沸点に等しかったが、触媒量/基質量比が充分大きいと、触媒層は湿潤状態になり、その温度は外部加熱温度(90℃)近くにまで上昇することが確かめられた。添加基質の液相供給量が少なすぎると、反応速度は小さくなった。溶液の多くが気相に蒸発してしまうので触媒との固液相接触ができなくなり、その結果、触媒表面に吸着する 2-プロパノールが不足するためと考えられる。触媒量/基質量比が最適で反応速度が最大値を示したときの触媒層の熱電対温度は、反応中終始、83.4℃を示した。その温度は溶液の沸点よりも高い。

炭素担体 800 mg に 4 または 10 ml の基質 2-プロパノールを加え、沸騰還流条件下、外部加熱温度を 70℃ から 150℃ にまで変化させ、担体層温度を測定した。炭素担体が懸濁状態にあると、いくら沸点以上の温度で加熱しても液相温度は当然ながら沸点に等しい。しかし溶液量を減らし、溶液が担体層を浸漬する状態にすると、外



○ : 懸濁状態 (2-プロパノール 10 ml)
 □ : 液膜状態 (2-プロパノール 4 ml)
 炭素担体 (800 mg)、冷却温度 5℃

Fig. 6 炭素担体の懸濁・液膜状態と外部加熱される担体層温度の関係

部加熱温度の上昇とともに担体層の温度は上昇し、Fig. 6 に示すように、明らかに異なる傾向を示すことがわかった。このように同じ外部加熱温度と同じ冷却条件を与えても、加熱温度が充分に高くなると、懸濁状態と液膜状態とは反応温度が異なる。触媒活性サイト温度が高ければ、律速段階の素反応過程が速まるばかりでなく、生成アセトンの吸着平衡定数が小さくなり、生成物吸着種の脱離に有利な条件が設定される。したがって、反応速度は増大することになる。

なお、反応は温度勾配をもつ固液界面で進行している。気泡発生に伴うストリッピング効果により、生成物吸着種の脱離が促進される要因も、ここで挙げておかねばならないと思われる。

4. 液膜状態にある脱水素触媒の転化率特性

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た 2-プロパノール脱水素反応は、炭素担体上の触媒金属種によらず、反応溶液量との間に、ある値からわずかに外れるだけで反応速度は大きな影響を受ける、最適触媒量/溶液

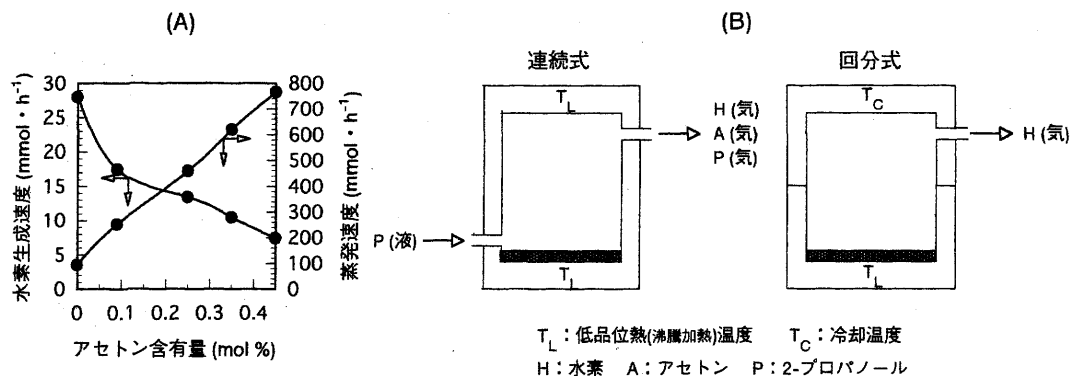


Fig. 7 回分式脱水素触媒反応器において、水素生成速度と蒸発速度からワンパス転化率を求める方法

量比の存在することがわかった。懸濁状態では触媒活性サイト温度は沸点に等しく、液膜状態では触媒層が過熱(superheat)状態となっていて、脱水素反応速度が向上するのは、液膜状態のまま沸騰還流加熱するときである。

Fig. 3 に示した水素生成量 対 反応時間実測プロットを0, 0.5, 1, 1.5, 2 h時点で関微分すれば、それぞれの時点での固液相不均一系・回分式触媒反応器からの水素生成速度が求められる。また蒸発速度は、種々の組成のアセトン含有2-プロパノール溶液を炭素担体(800 mg)に加え、沸騰還流条件で定常状態に達したことを確認した後、凝縮速度を測定し、蒸発速度に等しいと求めて求めた (Fig. 7(A))。

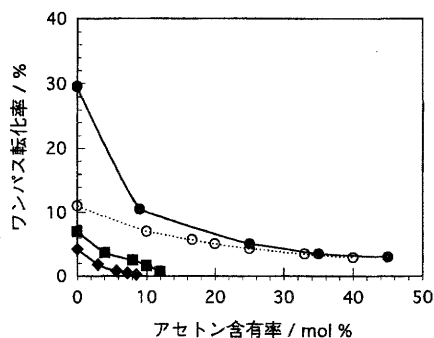
連続式触媒反応器において、2-プロパノールを液相供給し、蒸発する成分の全てを排出して求める転化率がワンパス転化率である¹¹⁾。本報では連続式反応器に代わって回分式反応器を用い、沸騰還流条件下、種々の転化率時点において得た水素生成速度と蒸発速度からワンパス転化率を求めた (Fig. 7(B))。

懸濁状態(5, 10 ml)と液膜状態(4 ml)におけるワンパス転化率を Fig. 8 に示す。ワンパス転化率は、アセトン濃度が小さいほど大きかった。反応溶液が2-プロパノールのみの場合、反応速度と蒸発速度から求めた転化率は29.6%に達し、90℃での2-プロパノール脱水素反応に対する平

衡値(11.1%)を大きく凌駕することが見出された。

5. 可逆性吸熱反応による低品位熱の化学エネルギーへの変換とそのエンタルピー効率

2-プロパノール液相脱水素反応過程において、熱エネルギーを化学エネルギーに変換する際のエンタルピー効率は次のように求められる。



ワンパス換算実測値 (●: 4 ml, ■: 5 ml, ◆: 10 ml)
 平衡値 (○)

担持触媒: 炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (10:1, 1.01 g)
 反応条件: 外部加熱温度 90℃、冷却温度 5℃

Fig. 8 回分式液膜・懸濁2-プロパノール脱水素触媒反応におけるワンパス換算実測転化率と平衡転化率との関係

低温吸熱反応器に与えられる熱量 Q_L は、触媒が懸濁状態にあれ液膜状態であれ、反応熱 Q_{react} と蒸発熱 Q_{evap} のどちらかに割り振られる。

$$Q_L = Q_{\text{react}} + Q_{\text{evap}}$$

供給熱 Q_L のうち反応熱 Q_{react} に割り振られる割合を熱利用率 α とすると、

$$\alpha = Q_{\text{react}}/Q_L = Q_{\text{react}}/(Q_{\text{react}} + Q_{\text{evap}})$$

熱利用率 α に対するアセトン濃度の影響を Fig. 9 に示した。熱利用率はどの場合もアセトン濃度が小さいほど大きく、また液膜状態の方が懸濁状態より高い値を与えた。沸騰還流条件下、液膜型触媒反応方式の採用により、水素生成速度は高められ、反応溶液からの蒸発は抑制され、その結果、供給熱量のうちの反応熱への割り振りは高められることが明らかになった。

一般に有機化合物における可逆性水素化・脱水素反応の標準ギブスエネルギー変化は、温度と直線的関係にあり、反応に伴う標準エンタルピー変化と標準エントロピー変化は、事実上温度依存性をもたない。水素分子が出入りする

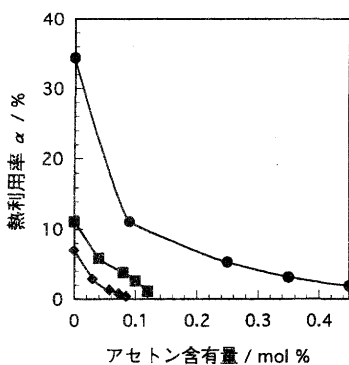
だけの反応対においては、並進・回転はもとより、振動の内部自由度はほとんどが相殺されるからである²⁵⁾。低温で化学物質に蓄えられた反応熱と同じ大きさの熱量を高温回収できるのは、化学エネルギーのもつこのような特質のためである。

$$Q_{\text{react}} = \Delta H^\circ$$

ケミカルヒートポンプにおいて化学物質の変化はサイクルを構成し、脱水素した分だけ水素化される。ヒートポンプシステムのエンタルピー効率 η_H はしたがって次のように与えられ、2-プロパノール液相脱水素反応における熱利用率 α に等しい。

$$\eta_H = \Delta H^\circ / Q_L = \alpha$$

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はアセトン水素化により高温反応器ではじめの組成に戻るまで発熱するため、そのエンタルピー効率は吸熱反応器の液相定常組成に見合う熱利用率 α から求めることができる。これ迄に求められた最大値は、Fig. 9 にみるように 34.4% に達することが明らかとなった。



- : 4 ml (液膜状態) ■ : 5 ml (懸濁状態)
- ◆ : 10 ml (懸濁状態)

担持触媒：炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (10:1, 1.01 g)

反応条件：油浴温度 90℃、沸騰還流

蒸発速度：凝縮速度 (冷却温度 5℃、還流容量追跡)

Fig. 9 回分式 2-プロパノール脱水素反応における熱利用率 α に及ぼすアセトン含有量の影響

6. 結言

沸騰還流条件下で行う 2-プロパノール液相脱水素反応において、基質溶液量を炭素担持金属触媒量に対し十分に小さくとると、触媒は懸濁状態からいわゆる液膜状態に移行して、1) 蒸発速度は低下、2) 触媒層温度は上昇 (触媒は外部加熱温度に近づき (スーパーヒート)、液相温度である沸点よりも高くなる)、3) 激しく気泡が発生 (気泡中には触媒表面から生成物吸着種が脱離して加わり、気泡内気相組成は反応平衡支配ではなく反応速度支配となる)、4) 気泡・気相組成と溶液・液相組成間では気液平衡が不成立 (液相の厚さが薄いので、気液平衡を成立させる時間が足りない)、5) 蒸気相成分の移動は不可逆的 (生成気体は凝縮分離冷却部への流れに沿って移動し、液相脱水素反応器へ戻らず、沸騰加熱液

相内に溶け込むこともない)などの特徴が現れ、脱水素反応のワンパス転化率と熱利用率は、ともに極めて高くなる。

ワンパス転化率が平衡を越えるという状況は、過熱された触媒から沸騰する液相への温度勾配が脱水素反応における生成物脱離を促すためと考えると¹⁶⁾、それはケミカルヒートポンプにおける低温吸熱過程の熱効率向上に関し、新たなアプローチを示唆するものと思われる。

参考文献

- 1) D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds," Wiley, New York (1969), pp.649-651.
- 2) E. J. Wickson, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York (1968), vol. 16, pp. 564-577.
- 3) V. H. Agreda, Chem. Eng. Progr., 86, 40 (1990).
- 4) F. Velaso, Chim. Ind., 81, 521 (1959).
- 5) D. E. Mears, M. Boudart, A. I. Ch. E. Journal, 12, 313 (1966).
- 6) M. Noda, S. Shinoda, Y. Saito, J. Chem. Soc. Jpn. (Nippon Chem. Soc. Jpn., 64, 272 (1991)).
- 7) M. Yamashita, S. Shinoda, Y. Saito, J. Chem. Soc. (Nippon Kagaku Kaishi), 1017 (1984).
- 8) E. Ito, M. Yamashita, S. Hagiwara, Y. Saito, Chem. Lett., 351 (1991).
- 9) Y. Saito, H. Kameyama, K. Yoshida, Int. J. Energy Res., 11, 549 (1987).
- 10) Y. Saito, M. Yamashita, E. Ito, N. Meng, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 223 (1994).
- 11) N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361 (1997).
- 12) T. Otowa, M. Yamada, R. Tanibata, M. Kawakami, "Gas Separation Technology," ed. by E. F. Vansant, R. Dewolfs, Elsevier, Amsterdam (1990), pp. 263-270.
- 13) M. Nakabayashi, M. Yamashita, Y. Saito, Chem. Lett., 1275 (1994).
- 14) J. Crangle, J. A. Shaw, Phil. Mag., 7, 207 (1962).
- 15) 小島和夫, 入門化学統計熱力学, 講談社サイエンティフィク (1990), 111-136頁.
- 16) P. グランスドルフ, I. プレゴジン (松本 元, 竹下脇三 訳)「構造・安定性・ゆらぎ — その熱力学的理論」, みすず書房, (1994), 31 頁.