

ケミカルヒートポンプを利用した太陽熱昇温技術に関する研究

— 2-プロパノール脱水素反応基礎実験 —

Study on upgrading solar thermal energy with chemical heat pump
— Fundamental experiment on dehydrogenation of 2-propanol —

土井 卓也^{*1} 田中 忠良^{*1} 鴨志田 隼司^{*2}
Takuya DOI Tadayoshi TANAKA Junji KAMOSHIDA

Abstract

Solar energy is clean and infinite, but sparse and fluctuating. And it is difficult to constantly get high-level thermal energy from the sun due to poor solar condition such as in Japan. However, it is easy to get low-level thermal energy. So, we use chemical heat pump in order to upgrade low-level thermal energy from the sun. The heat of under 80°C obtained from the solar collector is absorbed by endothermic dehydrogenation of 2-propanol in liquid phase with a nickel fine-particle catalyst when 2-propanol is reduced to acetone and hydrogen, and the heat of about 200°C is obtained by exothermic hydrogenation of acetone in gas phase with a carbon-supported nickel catalyst. For the basic research of this system, we experimented the dehydrogenation of 2-propanol. It is found that the specific rate of reaction depends on the reduction condition, the reaction temperature and the concentration of catalyst.

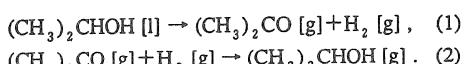
Key words : solar energy, chemical heat pump, 2-propanol, dehydrogenation

1. 緒言

化石燃料は、エネルギー密度が高く、また、非常に便利なエネルギー源である。特に石油は、液体するために探掘、精製、輸送・貯蔵や一般家庭における取り扱いが簡単なことから、今日の様に広く使われるようになった。ところが近年、酸性雨による森林破壊、温室効果気体による地球の温暖化、原油流出による海洋汚染など、化石燃料の使用と地球環境問題を切り離して考えるわけには行かなくなりつつある。一方、太陽エネルギーはクリーンでしかも無限のエネルギー源である。しかしながら、エネルギー密度は低く希薄なエネルギー源であり、季節や天候によって日射の変動があるため、利用しがたいエネルギー源となっている。特にわが国は日射条件が良くないため、太陽から絶えず高温の熱を得ることは困難である。しかしながら、日射条件の悪い我が国でも比較的簡易な集熱器により100°C以下の低温の熱は得易い。そこで、低温の太陽熱をケミカルヒートポンプ（吸熱・発熱反応を利用するヒートポンプ）によって昇温し、その熱を多目的に利

用することができると考えられる。

本研究では、太陽熱の昇温に以下に示した2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプ¹⁾が最も適した反応系と考え、その基礎実験を行なった。



式(1)は液相脱水素反応であり、微粉金属ニッケル触媒の存在下で2-プロパノールがアセトンと水素に分解される。この脱水素反応は約60~80°Cで進行する吸熱反応($\Delta H^\circ = 100.4 \text{ kJ/mol}$)であり、反応に必要な熱はソーラコレクタより供給される。式(2)は気相水素化反応であり、活性炭または多孔性アルミナにニッケル超微粒子を担持した触媒²⁾を用いて、アセトンおよび水素より2-プロパノールが生成される。この水素化反応は発

原稿受付、平成3年3月26日

*1 会員、電子技術総合研究所エネルギー部

Member, Energy Division, Electrotechnical Laboratory

*2 会員、芝浦工業大学工学部

Member, Shibaura Institute of Technology

熱反応($\Delta H^\circ = -55.0 \text{ kJ/mol}$)であり、約200°Cの反応熱が得られる。

本稿では、ケミカルヒートポンプにおいてもっとも重要と考えられる微粉金属ニッケル触媒を用いた2-ブロパノールの分解反応過程（式(1)の過程）の基礎実験を行ったので報告する。

2. 実験装置および実験方法

図1に実験装置の概略を示す。この装置は、スター付きオイルバス、反応容器（五口フラスコ、300ml）、冷却管、還元時用ガスピュレット（100ml、最小目盛0.5ml）および反応時用ガスピュレット（1000ml、最小目盛2ml）で構成される。

市販のニッケル触媒を脱水素反応に使用する場合、表面の酸化被膜を取り除かなければならぬため、水素によって還元処理を行った。触媒還元処理は、次のようにして行なった。所定量の微粒金属ニッケル触媒（真空冶金製、平均粒径20nm）を反応容器に取り、系内を水素置換（約10分間）した後、系を閉じ、オイルバスの温度を室温から所定の温度まで上げ、この温度を1分間保った後オイルバスを取り除き、反応容器を速やかに水冷（30分間）し、還元反応の進行を停止させる。還元時用ガスピュレットで還元前後の目盛りを読み取ることにより、還元に使用された水素量（以下、還元水素量と呼ぶ）が求められる。水冷後、系内を窒素雰囲気に保ちながら所定量の2-ブロパノールを反応容器へ注ぎ、系より取り外し、約7分間超音波洗浄器（日本エマソン製、B3200J4）にかけ、ニッケル触媒を懸濁させた。

次に、この反応容器を系に戻し、系内を窒素ガスで約10分間置換した後、これを一定温度に保たれたオイルバスにつけて加熱する。ここで、2-ブロパノールが式(1)の反応により分解され、アセトンと水素が生成される。冷却管では、アセトン（沸点56.3°C）および2-ブロパノール（沸点82.4°C）の蒸気が凝縮し反応容器へ戻され（全還流）、水素のみが冷却管を通過する。脱水素反応により生成された水素量（以下、生成水素量と呼ぶ）の測定は、体積膨張が終了した時点から開始し、5分毎に反応時用ガスピュレットの目盛を記録する。なお、体積膨張とは、反応容器内を加熱すると、反応容器内の窒素ガスが膨張し、さらに、2-ブロパノールが蒸発する（時間が経てば冷却管で凝縮する量と平衡する）ため、生成水素以外の系内で体積が増加す

る分をいう。これは、オイルバス温度および反応容器内の2-ブロパノール量により異なるため、各オイルバス温度および2-ブロパノール量毎にあらかじめ測定しておく。また、測定中は生成水素量に応じ、ガスピュレット内の液面と水準器の液面を適宜合わせ、系内は常に大気圧に等しくなるようにしてある。反応終了後、約30分間水冷した後、反応前後のガスピュレットの目盛からも生成水素量を求め、反応終了時の生成水素量と比較し、反応中に水素の漏れがないことを確認した。反応残液は、ガスクロにかけられ、アセトンの濃度より生成されたアセトン量を求める、生成水素量と一致することを確認した。

触媒還元処理は同じ条件で行なっても、還元水素量、生成水素量にある程度のばらつきが生じるので、実験結果は一部を除き3回実験を行ない、その平均を取った。また、本研究は前年度より実験を行ない、本報における結果は、実験の再現性を明らかにするため前年度と同一の実験条件で行なった。

このような処方により、最適な実用反応槽を設計できるようにするために、以下の実験を行なった。

(1)触媒還元処理の検討

微粒金属ニッケル触媒は、水素による還元処理を行ない、表面の酸化被膜を取り除くことで優れた脱水素活性を示すようになるが、過度の還元は反応速度を低下させることが知られている³⁾。そこで、本研究ではまず、還元処理条件として、還元処理温度が脱水素反応に及ぼす影響について調べ、最適な還元処理温度を

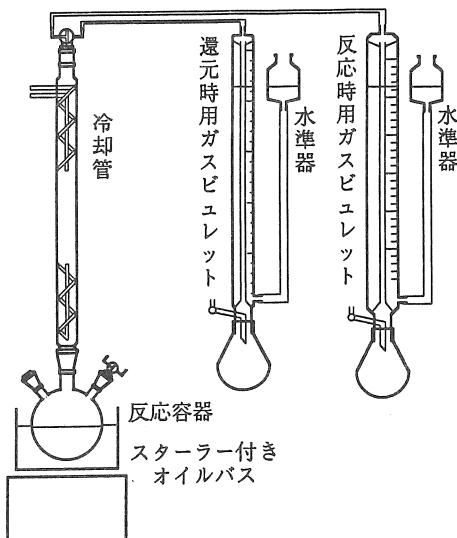


図1 実験装置の概略図

見いだした。

(2) 反応温度の検討

一般に、化学反応は温度による影響を受ける。そこで、反応温度が2-プロパノール脱水素反応に及ぼす影響について調べるために、触媒量を一定とし、オイルバス温度および2-プロパノール量を変えて実験を行ない、反応速度の比較を行なった。

(3) 触媒濃度の検討

(2)の実験において、反応速度の触媒濃度依存性が示されたので、2-プロパノール量を一定とし、触媒量を変えて実験を行ない、反応速度の触媒濃度依存性を調べ、最適な触媒濃度を見いだした。

(4) 太陽エネルギーの利用を想定した実験

太陽エネルギーの利用を想定して、一度脱水素反応を行なった後、オイルバスによる加熱を中断し、一夜置いた後翌日また脱水素反応を行ない、加熱の中止が反応へ及ぼす影響を調べた。

3. 結果および考察

3.1 触媒還元処理

還元処理条件が脱水素反応に及ぼす影響について調べるために、還元処理温度（オイルバス温度）が130°C, 140°C, 150°C, 160°Cの場合について、2-プロパノールの脱水素反応を1時間行ない、還元水素量および生成水素量を測定した。実験に使用したニッケル触媒および2-プロパノールは、それぞれ400mg, 100ml (13.09mol·l⁻¹)である。また、脱水素反応は、前年度の結果をふまえオイルバス温度を100°Cに設定して行なった。

図2に還元処理温度と還元水素量の関係を示す。還元水素量は還元処理温度に比例して増加することがわかる。図3は、2-プロパノール濃度の時間変化を各還元処理温度について示したものであり、直線は最小二乗近似したものである。2-プロパノール濃度は、脱水素反応により時間とともに直線的に減少する。従って、この実験のように、1時間の反応で溶液の濃度変化が少ない場合、反応は濃度によらない0次反応と考えられる。この時、直線の勾配 ($\frac{dc}{dt}$) より、反応速度を求めることができる。即ち、一般に、固体触媒を用いる不均一系触媒反応においては、触媒の重量などによって反応速度が異なるため、以下のように触媒単位重量あたりの速度 r_m を用いる⁴⁾。

$$r_m = \frac{V}{\nu m} \frac{dc}{dt} \quad (3)$$

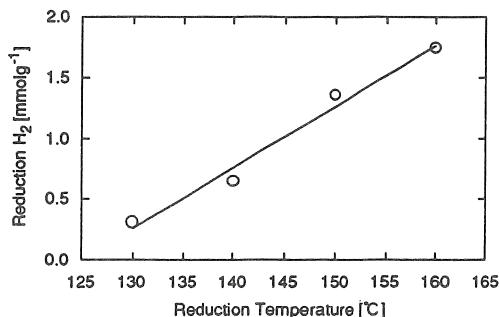


図2 還元処理温度と還元水素量

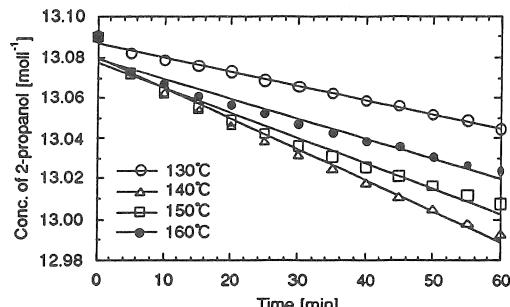


図3 2-プロパノール濃度の時間変化

ここで、Vは反応系の体積、νは化学量論係数、mは触媒量である。

表1に各還元処理温度と触媒単位重量あたりの還元水素量および反応速度を示す。反応速度は還元処理温度が140°Cのとき最大となる。還元水素量の増加は、ニッケル表面の酸化被膜がより多く取り除かれることに相当する。従って、2-プロパノールの脱水素反応に微粒金属ニッケル触媒を用いる場合、ニッケル表面の露出度が影響するため、酸化被膜の除去は過不足なく適度な還元処理を行なう必要がある。この理由として、ニッケル表面は脱水素反応の活性サイトであるとともにアセトンの吸着サイトでもあるので、過度の還元により表面の露出が大きくなると、生成アセトンの吸着によるによる阻害効果が強くなり反応速度の低下につながると考えられている³⁾。

表1 還元処理温度と還元水素量および反応速度

Reduction Temperature [°C]	130	140	150	160
Reduction H₂ [mmol g⁻¹]	0.313	0.653	1.35	1.74
Reaction Rate [mmol h⁻¹ g⁻¹]	10.7	22.9	18.8	14.8

還元処理温度と還元水素量および反応速度の関係は、反応容器（伝熱面積）の大きさや、オイルバスの昇温能力などにより変わるとと思われる。そこで、還元水素量から、除去された酸化被膜の割合を示す。還元処理温度140℃の時の還元水素量は、0.653mmol g^{-1} であり、ニッケル表面の酸化被膜が10.17wt-%³⁾であることを考慮すると、この時の酸化被膜除去率（酸化被膜が単分子層の場合は表面露出度に等しい）は、10.3%となる。

本研究では、還元処理を行なう条件に変更はないため、以後の実験では還元処理温度は全て140℃で行なうこととした。

3.2 反応温度

次に、反応温度が2-プロパノール脱水素反応に及ぼす影響について調べるために、ニッケル触媒は400mgとし、2-プロパノールが200ml,100ml,50mlの場合について、それぞれ、オイルバス温度を変えて1時間の脱水素反応を行なった。

オイルバス温度100℃,85℃,70℃に対し、反応容器内の液温は熱電対（CAシース、補償導線付き）による測定では83.5℃,82.5℃,71.0℃であった。オイルバス温度100℃の時、反応容器内液温が2-プロパノールの沸点（82.4℃）より高い温度を示すのは、純粋な2-プロパノール溶液ではなく触媒の懸濁した溶液であること、また、生成した気体により容器内がわずかながら加圧状態になっていることなどが考えられる。図4にオイルバス温度および2-プロパノール量と反応速度の関係を示す。2-プロパノール量が同じ場合、オイルバス温度が高い程、また、オイルバス温度が同じ場合、2-プロパノール量が多い（触媒濃度が小さい）程、反応速度は大きくなることがわかる。特に、2-プロパノール量200mlおよび100mlの場合は、オイルバス温度100℃で反応速度は著しく大きくなる。これは、反応容器内の2-プロパノールが沸騰状態にあるため、生成したアセトンおよび水素が触媒表面から離脱しやすくなるためと考えられる。従って、大きな反応速度を得ようとする場合、2-プロパノールが沸騰状態となるように熱を与えることが重要であることがわかる。

3.3 触媒濃度

触媒量を一定として、2-プロパノール量を多くすると触媒単位重量あたりの反応速度が大きくなることから、反応速度の触媒濃度依存性も重要なと考えられる。そこで、さらに触媒濃度を小さくして反応速度を調べ

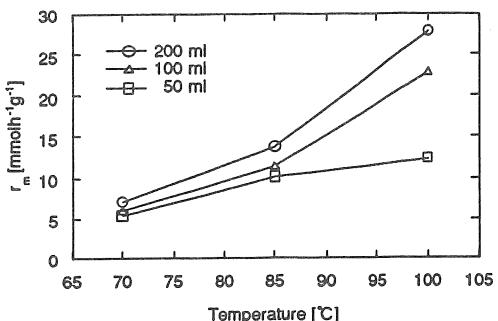


図4 オイルバス温度と反応速度

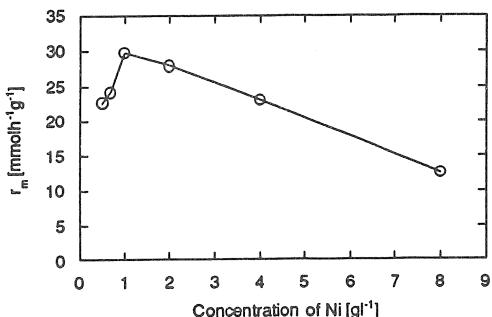


図5 触媒濃度と反応速度

た。オイルバス温度は100℃、2-プロパノール量は200mlとし、ニッケル触媒量200mg,135mg,100mgの場合について、それぞれ1時間の脱水素反応を行なった。

図5に触媒濃度と反応速度の関係を示す。ただし、触媒濃度=ニッケル触媒量(g)/2-プロパノール量(l)とし、反応速度は式(3)からもわかるように触媒量、2-プロパノール量によらないため、3.2節の結果（オイルバス温度100℃の場合）とあわせて示した。触媒単位重量あたりの反応速度は、触媒濃度が1、すなわちニッケル触媒量200mg,2-プロパノール量200mlのとき最大(29.79mmol $h^{-1}g^{-1}$)となり、これ以下の触媒濃度では反応速度は低下した。このように、反応速度が触媒濃度に依存し、また最適な触媒濃度が存在することは、この反応が固体触媒を液相に懸濁させて行われているためと考えられる。すなわち、反応分子である2-プロパノールと触媒であるニッケル粒子が互いに動きまわりながら、衝突し反応している（衝突したもの全てが反応するわけではない）ため、ニッケル粒子の懸濁状態（触媒濃度）が反応速度に影響するものと考えられる。

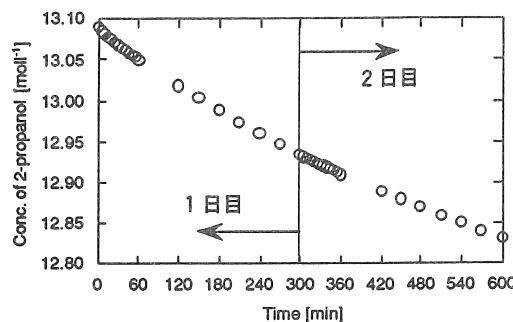


図6 2-プロパノール濃度の時間変化

3.4 太陽エネルギーの利用を想定した実験

太陽熱を利用する場合、日射は昼間のみである。そこで、5時間反応させた後オイルバスによる加熱を中断し、一夜置いた後翌日また5時間反応させて実験を行なった。

実験は、オイルバス温度100℃、2-プロパノール量200ml、ニッケル触媒量200mgで行なった。

図6は、図3と同じように2-プロパノール濃度の時間変化を示したものである。図からもわかるように、2-プロパノール濃度は連続的に減少しており、途中に中断があっても反応は持続することがわかる。しかしながら、2-プロパノール濃度の変化は直線には乗らない。すなわち、反応が濃度に対して0次ではないということを意味している。また、濃度変化の勾配（反応速度）が時間とともに小さくなることから、反応が進行するにしたがい反応容器内のアセトン濃度が高くなると、反応速度が低下することがわかる。

4. 結言

太陽熱の昇温に利用するケミカルヒートポンプの吸熱側である2-プロパノール脱水素反応の基礎実験を行ない、触媒の還元処理条件、反応温度、触媒濃度および太陽熱の利用を想定した実験から反応に及ぼす影響について調べ、以下のような結果が得られた。

- (1) 最適な還元処理温度は140℃であり、この時ニッケル触媒の表面酸化被膜は10.3%取り除かれている。
- (2) 反応温度は、2-プロパノールが充分に沸騰状態を保つように加熱することが反応速度を大きくする上で重要である。
- (3) 触媒濃度は1 g l⁻¹の時、最も良い結果を示した。
- (4) 太陽熱の利用を想定した長時間（5時間×2）の実

験より、中断があっても反応は持続すること、生成アセトンが多く蓄積すると反応速度が低下することなどが明かとなった。

おわりに、本研究の実験に協力していただいた芝浦工业大学機械工学第2学科 井田誠年 氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 吉田・齊藤監修、ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック、サイエンスフォーラム(1985), pp.58
- 2) 亀山、ケミカルヒートポンプ開発の現状と課題、エネルギー・資源、Vol.10, No.6 (1989), pp.486~494
- 3) 山下ら、ケミカルヒートポンプ用液相脱水素触媒に対する前処理条件の影響、日本化学誌、No.8, (1988) pp.1292~1293
- 4) 触媒学会編、触媒講座1「触媒と反応速度」、講談社サイエンティフィク(1985), 第3章