

触媒反応のエクセルギー評価

Exergy Evaluation of Catalytic Reactions

斉藤 泰和*

Yasukazu Saito

1. はじめに

触媒反応と蒸留分離を組み合わせた反応蒸留が注目を集めている¹⁾。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も、反応蒸留は採用されている²⁾。

沸騰加熱下の脱水素反応では、相変化と化学変化が同時進行する。外部加熱温度と液相沸点の温度差が大きければ大きいほど、熱の移動量は多く、気泡の発生が激しい。気泡が激しく発生すれば、それ自身が触媒表面に吸着する反応生成物の脱離を促す。触媒量に対する溶液量の比を小さくすれば作り出されるそのような状態を、触媒の液膜状態と呼んでいる³⁾。

液膜状態におかれた触媒が沸騰加熱条件下、反応転化率をどれほど向上させるか、そのときのエクセルギー評価はどうなるか。低品位熱の化学エネルギーへの転換に焦点を当てつつ、エクセルギー効率の観点から検討することにしたい。

2. 沸騰還流条件下で進行する2-プロパノール脱水素触媒反応

吸熱的で、しかも分子数の増える反応は、温度が高くなって初めて平衡的に有利となる。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のは202℃⁴⁾、それより低い150℃加熱でも工業プロセスとして成立する⁵⁾のは、沸騰還流条件が課されているためである。

2-プロパノール・アセトン混合溶液にガス中蒸発法調製のニッケル微粒子触媒⁶⁾、炭素担持微粒ルテニウム金属触媒⁷⁾、炭素担持微粒白金-ルテニウム複合金属触媒⁸⁾を懸濁し沸騰加熱すると、2-プロパノール脱水素反応は80℃程度でも定常的に進行する。2-

プロパノール(沸点82.4℃)とアセトン(沸点56.3℃)は完全混合し、混合気体は容易に凝縮分離されるからである。

2-プロパノール脱水素にアセトン水素化と蒸留分離を組み合わせると、熱駆動型昇温システムが成立する⁹⁾。このケミカルヒートポンプシステムには、(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する、(3)熱エネルギーの貯蔵輸送機能を持つ、という利点がある¹⁰⁾。しかも脱水素触媒量に対する基質液量を適切な度合いにまで減らすと、その触媒のワンパス転化率は著しく向上した¹¹⁾。液膜状態におかれた触媒が示す特徴である³⁾。

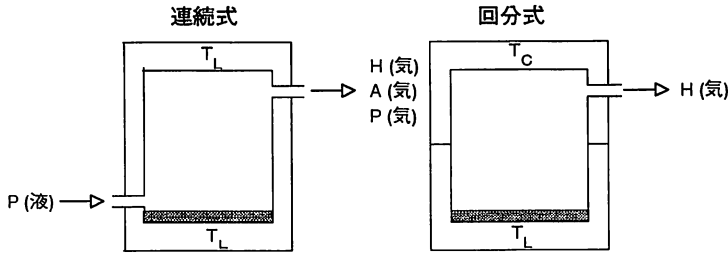
3. 液膜状態にある炭素担持微粒金属触媒の脱水素特性

沸騰加熱条件下、2-プロパノール脱水素触媒反応特性を調べるには、一般に連続式または回分式反応器が採用される(図-1)。連続式においては、触媒と基質溶液を含む反応器全体が低品位熱温度で沸騰加熱され、生成気相成分も蒸発液相成分もすべて反応器外へ排出される。回分式では、触媒と基質溶液は低品位熱温度で沸騰加熱されるが、反応器上部で冷却されて凝縮する成分はすべて反応液に戻り、反応器外へ排出されるのは水素のみである。

今回、回分式で得られた結果は次のようであった¹²⁾。

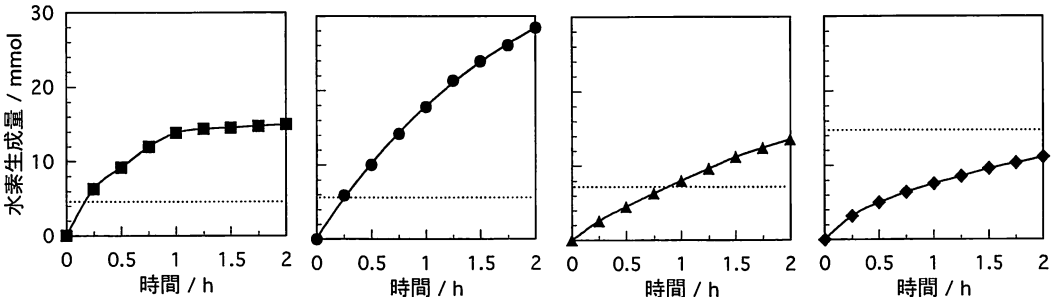
油浴温度を90℃に設定し、触媒量/基質2-プロパノール量比を少しずつ変え所定量の炭素担持白金-鉄複合金属触媒(Pt/Feモル比10, 1.01g)を沸騰還流加熱した。基質液量10.0mlはもとより、5.0mlで始めたときも触媒は終始溶液に浸漬したままであったが、反応速度は4.0mlを加えようやく潤湿した状態の方が明らかに大きかった。3.0mlで始めると、液量が少ないうえに液相成分がアセトン rich となって蒸発量が増えるため、反応開始後1時間で触媒表面が乾き水素生成速度は頭打ちとなった(図-2)。点線は、そ

* 東京理科大学工学部工業化学科教授
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3



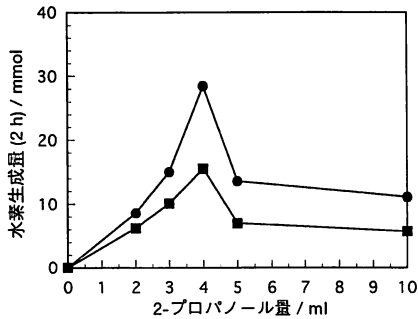
T_L : 低品位熱 (沸騰加熱) 温度 T_C : 冷却温度 H: 水素 A: アセトン P: 2-プロパノール

図-1 連続式及び回分式液相脱水素触媒反応器



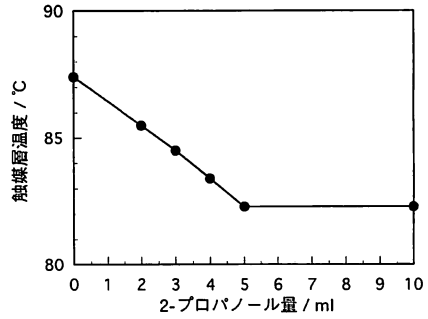
..... 平衡値 触媒: 炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (10 : 1, 1.01g) 反応条件: 油浴温度90℃, 冷却温度5℃
 反応溶液: 2-プロパノール (■: 3.0ml, ●: 4.0ml, ▲: 5.0ml, ◆: 10.0ml)

図-2 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



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

図-3 炭素担持白金触媒及び白金-鉄複合金属触媒による水素生成速度と2-プロパノール量の関係



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

図-4 炭素担持触媒層温度と基質2-プロパノール量の関係

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。

一定量の炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (Pt/Fe モル比 10, 1.01g) に2.0~10.0mlの範囲で基質2-プロパノール量を加え, 2時間反応させた後の水素生成量を図-3に示す。鉄を複合する前の炭素担持白金触媒 (20wt%, 1.00g) 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, 基質液量が4.0mlのとき最大の水素生成量を与えることがわかった。

反応中の炭素担持白金-鉄複合金属触媒層温度 (図-4) は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/基質量が十分大きいと, 触媒層は湿潤状態になり, その温度は外部加熱温度 (90℃) 近くまで上昇することが確かめられた。添加基質の

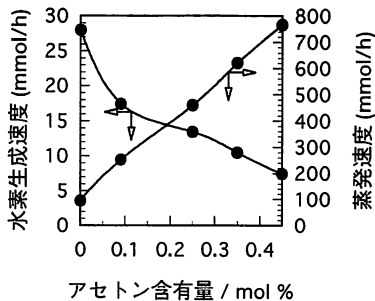
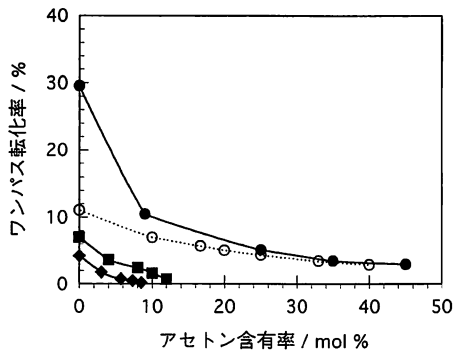


図-5 回分式脱水素触媒反応器における2-プロパノールからの水素生成速度と蒸発速度のアセトン含有量依存性



ワンパス換算実測値 (●: 4 ml, ■: 5 ml, ◆: 10ml) 平衡値 (○)
担持触媒: 炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (10: 1, 1.01g)
反応条件: 外部加熱温度90℃, 冷却温度5℃
図-6 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

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結果、吸着2-プロパノール量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 800mgに10ml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。炭素担体は懸濁状態にあるためいくら沸点以上の温度で加熱しても液相温度は沸点に等しい。しかし溶液量を 4 ml に減らし、溶液が担体層を浸漬する状態にすると、外部加熱温度の上昇とともに担体層の温度は高くなった。共通の外部加熱温度及び冷却条件であっても、加熱温

度だけは十分に高いとなると、懸濁状態と液膜状態とで反応温度が異なる。

触媒活性サイト温度が高いと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、反応速度は増大する。触媒層が過熱 (superheat) され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。

図-2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, 2h 時点で図微分すると、それぞれの時点での水素生成速度が求められる。また組成の異なるアセトン含有2-プロパノール溶液を炭素担体 (800mg) 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、凝縮速度を測定すると、その値に等しい蒸発速度が求められる (図-5)。

水素生成速度と蒸発速度がわかればワンパス転化率が求まる (図-6)。ワンパス転化率はアセトン濃度が小さいほど大きくなった。また反応溶液が2-プロパノールの場合、液膜状態 (4 ml) における値は 29.6%に達した。平衡転化率 11.1% (90℃, 1気圧) を大きく上まわっている。反応に伴うギブスエネルギー変化が正 (up-hill) であるのに、触媒反応が定常的に進行していることになる。エクセルギー評価にとって極めて重要な知見である。

連続法で求めた炭素担持微粒白金-ルテニウム複合金属触媒による2-プロパノール脱水素反応のワンパス転化率は、83℃加熱の沸騰加熱条件下、20.9% (平衡値9.7%⁴⁾) であった¹⁾。

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効率

2-プロパノール液相脱水素反応によっ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を求めよう。

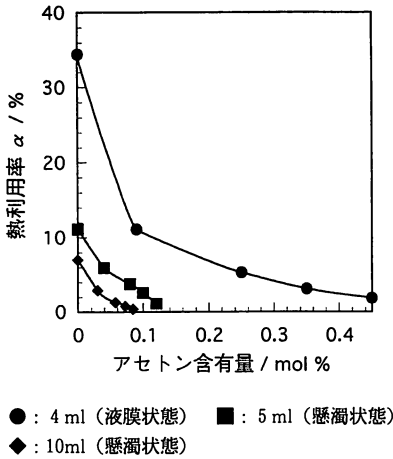
触媒が懸濁状態にあれば液膜状態であれば、低温吸熱反応器に与えられる熱量 Q_L は反応熱 Q_{react} と蒸発熱 Q_{evap} のどちらかに割り振られる。

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

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。

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

熱利用率 α に対するアセトン濃度の影響を図-7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。このように沸騰還流条件下、液膜型触媒反応



担持触媒：炭素担持白金-鉄複合金属触媒 (10 : 1, 1.01g)
 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)
 図-7 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

方式を採用すると水素生成速度は向上し，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多くなることが明らかになった。

反応に伴う標準エンタルピー変化の温度依存性は小さい。そのため，低温吸熱反応で蓄えられた熱量とほぼそのまま高温度で回収される。

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

したがって，2-プロパノール/アセトン/水系ケミカルヒートポンプのエンタルピー効率 α は吸熱反応器の液相定常組成に見合う熱利用率 α に等しい。

$$\eta_{\text{H}} = \Delta H^{\circ} / Q_{\text{L}} = \alpha$$

図-7にみるエンタルピー効率 (90℃加熱) の最大値は34.4%¹²⁾で，さらに連続法で得た液膜状態 (83℃加熱) の η_{H} 25.6%¹¹⁾と大差ないことがわかった。

ところでアセトンと水素を正極と負極に供給すれば燃料電池が構成され¹³⁾，その燃料は低品位熱によって再生される。この場合もどれほどのワンパス転化率で2-プロパノール (液相) をアセトン (気相) と水素にするかが重要である。エンタルピー変化 (ヒートポンプ) でなくギブスエネルギー変化 (燃料電池) として回収する指標はエクセルギー効率 η_{e} である。それを次のように定義しよう¹¹⁾。

$$\eta_{\text{e}} = \Delta G^{\circ}_{298.15} [(H, A, P; \text{gas})_{\text{out}} - (P; \text{liquid})_{\text{in}}] / Q_{\text{L}} (1 - T_0 / T_{\text{L}})$$

ここに (H, A, P; gas)_{out} は脱水素反応器の出口気体混合物で，水素 (H) とアセトン (A) の等モル

混合物に未反応の2-プロパノール (P) を加えたモル量， $(P; \text{liquid})_{\text{in}}$ は反応器に供給される液相2-プロパノールのモル量，そして分母の $Q_{\text{L}} (1 - T_0 / T_{\text{L}})$ は低品位熱温度 T_{L} で供給された熱量 Q_{L} にカルノー係数を乗じた低品位熱エクセルギーである。反応に伴うエンタルピー変化およびエントロピー変化の温度依存性は前述のように無視できるので，標準ギブスエネルギー変化がゼロとなる温度 (転換温度 $T_{\text{turn}} (= \Delta H^{\circ} (T_{\text{turn}}) / \Delta S^{\circ} (T_{\text{turn}}))$) を使うと次の関係が導かれる。

$$\Delta G^{\circ}_{298.15} = \Delta H^{\circ} - T_0 \Delta S^{\circ} = \Delta H^{\circ} (1 - T_0 / T_{\text{turn}})$$

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

$$\eta_{\text{e}} = \alpha (1 - T_0 / T_{\text{turn}}) / (1 - T_0 / T_{\text{L}})$$

この式と転換温度202℃¹⁴⁾から，回分法 (90℃加熱， $\eta_{\text{H}} = 34.4\%$) と連続法 (83℃加熱， $\eta_{\text{H}} = 25.6\%$) のエクセルギー効率は，それぞれ60.5%，58.6%と算出された。

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，などの特徴が現われ，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。

このように低品位熱源から環境温度冷却源への熱の流れを駆動力とするエネルギー変換システムは，ケミカルヒートポンプにおけるエンタルピー効率も燃料電池におけるエクセルギー効率も，液膜状態にある触媒を沸騰加熱するとき高い値が実現する。過熱された触媒と沸騰する液相間の大きな温度勾配が触媒表面からの生成物脱離を促していると考えれば，それは不可逆過程熱力学¹⁴⁾の帰結であって，触媒反応のエクセルギー評価を高める新しいアプローチを示唆するのではないかとと思われる。

参考文献

- 1) 小西秀樹, 触媒, 39, 335 (1997).
- 2) 斎藤泰和, 化学工学, 60, 255 (1996).
- 3) 斎藤泰和, 表面, 33, 1 (1995).
- 4) D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds," Wiley, New York (1969), pp. 649-651.
- 5) F. Velasco, Chim. Ind., 81, 521 (1959).
- 6) 野田道雄, 篠田純雄, 斎藤泰和, 日本化学会誌, 1017 (1984); M. Noda, S. Shinoda, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 961 (1988).
- 7) M. Yamashita, E. Ito, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 628 (1991).
- 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) 永井直宏, 斎藤泰和, 水素エネルギーシステム (1998), 印刷中.
- 13) 小川忠之, 木村純弘, 斎藤泰和, 水素エネルギーシステム (1998), 印刷中.
- 14) 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.

後援行事ごあんない

「第8回地球環境産業技術動向調査報告会」 —持続可能な発展を求めて—

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 主催 (財)地球環境産業技術研究機構,
新エネルギー・産業技術総合開発機構 2. 後援 (財)日本化学会, (財)化学工学会 他 3. 日時
大阪 ①平成10年10月19日(月) 13:00~16:55
名古屋 ②平成10年10月27日(火) 13:00~16:55
東京 ③平成10年11月2日(月) 13:00~17:15 4. 会場(定員)
大阪 大阪国際交流センター (180名)
名古屋 名古屋国際会議場 (160名)
東京 銀座ガスホール (250名) 5. プログラム(講演時間はテーマ35分)
①地球温暖化防止対策技術に係るシミュレーション分析調査 | <ol style="list-style-type: none"> ②微生物を利用した環境汚染物質の資源化に関する調査 ③環境負荷分析におけるインパクトアセスメントに関する調査 ④環境調和型技術へのプラズマの応用に関する調査 ⑤細菌・藻類を利用した新しい二酸化炭素低減化技術に関する調査 ⑥海外専門家の地球温暖化防止対策技術に関する認識調査
(東京会場のみ, 特別講演検討中) 6. 参加費(無料, 但し, 資料代2,000円) |
|---|---|

■問い合わせ先

(財)地球環境産業技術研究機構 企画調査部

〒619-0292 京都府相楽郡木津町木津川台9-2, Tel 0774-75-2301 Fax 0774-75-2314