

## 低品位エネルギーの有効利用におけるアセトン/水素/2-プロパノール系ケミカルヒートポンプの実験研究並びに適用可能性調査

Experimental and feasibility study of chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation and 2-propanol dehydrogenation for effective use of low-level thermal energy

代表研究者	東京農工大学工学部教授 Prof., Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology Toshiaki KABE	加部利明
協同研究者	東京農工大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology Hideo KAMEYAMA	亀山秀雄
	東京農工大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology Masayuki HORIO	堀尾正靱
	東京農工大学工学部講師 Lecturer, Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology Masatoshi NAGAI	永井正敏
	(株)オストランド代表取締役 President, Ostland Co., Ltd. Akimichi HATTA	八太昭道
	(株)オストランド取締役 Director, Ostland Co., Ltd. Mitsuru TANAKA	田中満

Chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation and 2-propanol dehydrogenation was studied at the aim of upgrading low-level thermal energy around 80°C to high-level thermal energy around 200°C. Reaction kinetics of acetone hydrogenation were investigated on two kinds of nickel ultrafine particle catalysts supported on active carbon and plate type aluminum. Reaction data of the catalyst supported on the carbon were correlated with the following equation.

$$r(\text{mol g-cat}^{-1}\text{h}^{-1}) = \frac{K_1 K h_2 K a P h P a - K_2 K i P i}{(1 + K h P h + K a P a + K i P i)^2}$$

Two different kinds of conceptions of the reactor were compared on the point of view of the thermal efficiency: first, a classical fixed bed reactor with the nickel catalyst supported on the active carbon, and secondly, a heat exchanger-type reactor with the catalyst on the porous alumina surface of the aluminum plate. When some of the technical characteristics, such as heat output per reactor volume, heat transfer efficiency and so on, were compared under various operating conditions, it was shown that the new type reactor could lead to a remarkable progress

in terms of compactness.

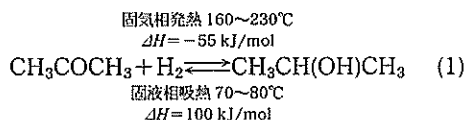
Feasibility study of this chemical heat pump system was done for the purpose of the use of low-level waste heat for the community.

## 研究目的

アセトン/水素/2-プロパノール系ケミカルヒートポンプを対象として、ヒートポンプ用熱交換器型水素化触媒反応器の開発、およびこれを実プラント規模にスケールアップしたと想定した場合の反応器シミュレーションによる反応器特性の評価、そして本反応系を用いたヒートポンプシステムを地域社会で利用する場合の問題点や制約条件の経済性の観点からの検討などを行い、その結果を踏まえて次の開発段階における開発目標を明確にし、本ケミカルヒートポンプの実用化の促進に寄与することを目的とする。

## 研究経過

本システムは、以下の可逆反応系を用いている。



この可逆反応には、ニッケル超微粒子触媒が使用される。吸熱反応を、液相で沸騰状態下で進行させ、生成するアセトン・水素を系外に蒸発除去させて、低温での反応の進行を可能にしている。触媒は、80°C前後のアルコール液相中に Ni 微粒子のまま分散させて用いる。発熱反応は、吸熱反応器から蒸発除去された混合気体を分離濃縮したアセトン・水素を活性炭もしくは伝熱フィン上に担持された Ni 微粒子触媒上で反応させることで、吸熱反応温度より高温で進行する。蒸溜塔を用いたシステムの構成を Fig. 1 に示す。

低温吸熱、高温発熱の反応には、沸騰状態下での吸熱反応とともにこの分離操作が不可欠である。現在のところ、蒸溜操作を想定しているが、膜分離の方法、吸着剤を用いたサーマルスイング法、コンプレッサーを用いた圧縮法などが検討されている。熱効率は、蒸溜塔を用いた場合 36%と

推算された<sup>1)</sup>。

61年度は、発熱反応について、活性炭に超微粒子ニッケルを触媒として担持させた場合の速度式の検討<sup>2)</sup>とそれを用いた充填層反応器の設計計算<sup>3)</sup>を主として行った。

62年度は、ケミカルヒートポンプ用の反応器に要求される高い伝熱性のある触媒反応器のためにアルミニウムの表面を陽極酸化により多孔質なアルミナ層としたプレートに電着法でニッケル触媒を担持させることに成功し、その触媒の反応速度を求めた<sup>4)</sup>。また、開発したプレート状触媒を用いたプレート熱交換器型反応器の性能をシミュレーションにより求め、前年度の充填層型反応器と比較を行った<sup>5)</sup>。

63年度は、本ヒートポンプを地域社会に利用するための可能性を経済性の観点から調べ、実用化に必要な条件の検討を行った。

## 研究成果

### i) 活性炭担持ニッケル触媒の発熱反応速度式の実験的検討

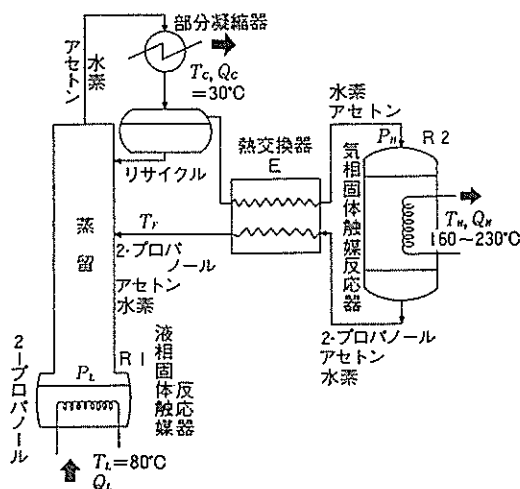


Fig. 1. アセトン-水素-2-プロパノール系 CHP の流れ図。

Fig. 2 に示すような実験装置を作製し、微分反応管として、ニッケル超微粒子(200Å)を、活性炭(一次細孔径600Å)に担持した触媒を用いてアセトン水素化反応を130~220°Cで反応実験を行い以下の速度式を得た<sup>2)</sup>。

$$r(\text{mol g-cat}^{-1}\text{h}^{-1}) = \frac{K_I k_a k_h P_a P_h - K_{II} k_p P_p}{(1 + k_a P_a + k_h P_h + k_p P_p)^2} \quad (2)$$

これは、Langmuir-Hinshelwood 機構で、水素分子吸着と表面反応律速を仮定したものである。ここで  $K_I, K_{II}$  は正負の反応速度定数、 $k_x(x=a, h, i)$  は各成分の吸着平衡定数で、以下のような式が求められた。

$$K_I(\text{mol g-cat}^{-1}\text{h}^{-1}) = 1.46 \times 10^7 \exp(-14.7/RT) \quad (3)$$

$$K_{II}(\text{mol g-cat}^{-1}\text{h}^{-1}) = 3.25 \times 10^6 \exp(-18.2/RT) \quad (4)$$

$$k_a(\text{atm}^{-1}) = 2.58 \times 10^{-11} \exp(19.7/RT) \quad (5)$$

$$k_h(\text{atm}^{-1}) = 1.89 \times 10^{-5} \exp(13.0/RT) \quad (6)$$

$$k_p(\text{atm}^{-1}) = 4.82 \times 10^{-9} \exp(22.5/RT) \quad (7)$$

この反応の機構と活生化過程の概念図を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。

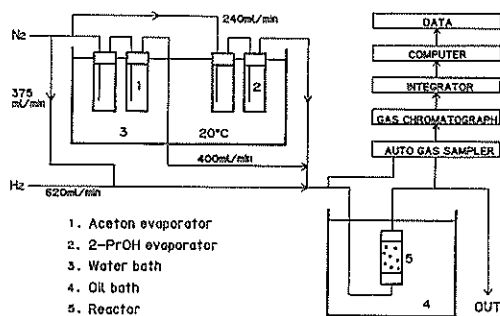


Fig. 2. 反応実試装置。

## ii) 陽極酸化アルミナ担持プレート型触媒の調製と水素化活性試験

従来、この発熱反応系の実用化に向けての最大の課題は触媒の伝熱性、耐久性および活性であることが明らかとなった。そこで、研究室で開発した熱伝導性がよいプレート状の陽極酸化アルミナ基盤を熱水処理し多孔質担体としたもの<sup>6)</sup>に新しい電着法という電気的な触媒調製法を用いて Ni U.F.P. を担持させることにより、触媒の耐久性および活性の向上を得た。

### 1) 触媒調製

アルミナゾルを含む溶液中ではアルミナゾルが陽性ゾルとなって陰極に移動することに注目し、Table 1 に示すアルミナゾルと Ni U.F.P. を含む溶液中で陽極酸化アルミナ基盤を陰極、カーボン板を陽極として 0.02 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で 2.5 時間電解処理した。その後乾燥、焼成(200°C, 1 hr)を行い触媒とした。

### 2) 反応速度の測定法

上記の方法で調製した各触媒を 1 g 反応管に充填し、200°Cで 2 時間水素還元を行った後、1

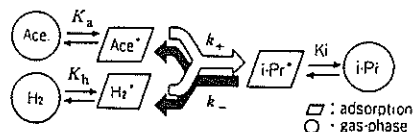


Fig. 3. 想定される反応機構(表面反応律速)。

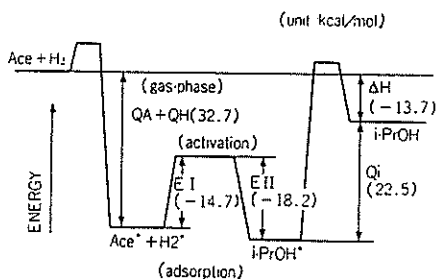


Fig. 4. 活生化過程の概念図。

Table 1. 電解液濃度。

触媒名	Cat-1E	Cat-2E	Cat-3E	Cat-4E
Ni U.F.P. 濃度 [g/l]	0.5	0.5	0.5	0.5
アルミナゾル濃度 [g/l]	0.1	0.2	0.3	0.4

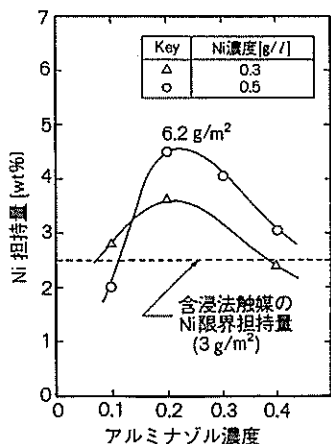


Fig. 5. アルミナゾル濃度と Ni 担持量の関係 (電着法).

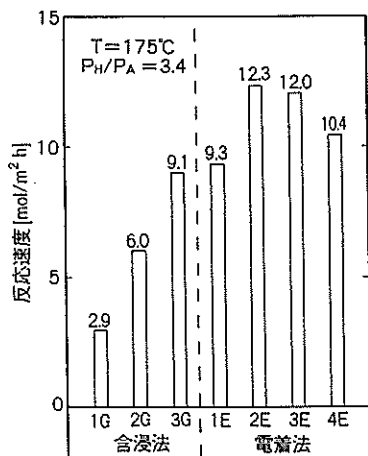


Fig. 6. 各調製法触媒の触媒面積当たりの活性.

atm, 175°C で窒素と水素の混合ガスと気化同伴されたアセトン反応管に送る。この反応管を微分反応管とし、反応器前後のガスを採取、分析してその濃度変化により反応速度を求めた。

### 3) 結果

電着法触媒の Ni 担持量は Fig. 5 に示すようにゾル濃度に影響されるが、含浸法触媒の Ni 限界担持量をはるかに超え、4.5 wt% (6.2 g-Ni/m<sup>2</sup> 基盤) という高い担持量を得ることができた。Fig. 6 は各調製法触媒の活性を触媒表面積当たりで比較したものである。触媒表面積基準の活性で比較すると電着法が含浸法を上回っている。した

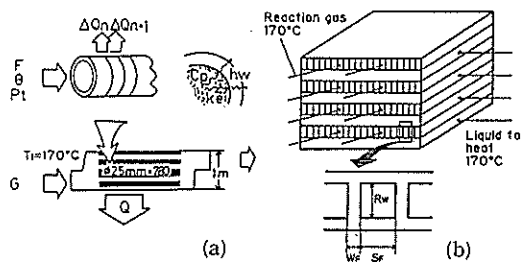


Fig. 7. 発熱反応器のモデル.

がって、Ni 重量基準で同じ活性を持つならば、脱落なしに大きな担持量を持ち、また実用的な装置として必要な触媒表面積基準の活性が高い電着法が有効であるといえる。

### iii) 発熱反応器のシミュレーション

本ケミカルヒートポンプに適した反応条件を探るために、Ni 超微粒子を熱伝導性の良い Al に上記の電着法で担持させたフィン型熱交換器を発熱反応器とした場合のシミュレーションを行い、従来の固定層型反応器との比較検討を行った<sup>5)</sup>。

#### 1) シミュレーションモデル

固定層型反応器は Fig. 7a のように 780 本の 1 inch 管を固定層型触媒反応管として、その集合体を外径 1 m の多円筒型熱交換器としたものを用いた (type 1)。フィン型熱交換反応器は、Fig. 7b のように平板状の熱交換面を触媒化した反応器をモデルとした (type 2)。反応面積を増加するために反応室側には多くの板状フィンをつけてあり、フィン表面は触媒が担持されている。両反応器とも反応ガスを 170°C で送り込み、熱回収側は 170°C の高圧飽和熱水を通し飽和蒸気として取り出す。反応を 2 次元定常モデルで考え、(2) 式に基づく反応速度を用いて軸方向、半径方向の温度分布を解析した。

計算は触媒層を擬連続体と考え、層内の物質収支および熱収支をとり、有限差分式に変換して、反応層入口から逐次的に解析した。各設定データを Table 2 に示す。

#### 2) シミュレーション結果

##### a) 温度分布

解析結果の一例を Fig. 8 に示す。type 1 の場合、管中心部と壁部分に最高 15°C の温度差があ

Table 2. シミュレーション用データ.

パラメータ		固定層型反応器	フィン型熱交換器
触媒密度	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	500	450-2200
壁境膜伝熱係数	$h_w$ [W/m <sup>2</sup> K]	20-180	20-180
有効熱伝導度	$k_e$ [W/mK]	0.35	3.5
有効拡散係数	$D_o$ [m <sup>2</sup> /s]	$2.9 \times 10^{-5}$	$7.3 \times 10^{-5}$
a. 反応管半径	b. フィン高さ $R_w$ [m]	0.012(a)	0.012(b)
フィンの幅	$W_F$ [m]	—	$5 \times 10^{-5}$ - $2 \times 10^{-4}$
フィンの間隔	$S_F$ [m]	—	$10^{-4}$ - $5 \times 10^{-4}$
入口温度	$T_i$ [K]	443	443
管外壁温度	$T_c$ [K]	443	443
混合比 (水素/アセトン)	$\theta$ [-]	1-12	1-12
質量流量	$G$ [kg/m <sup>2</sup> m]	0.2-20	0.2-20

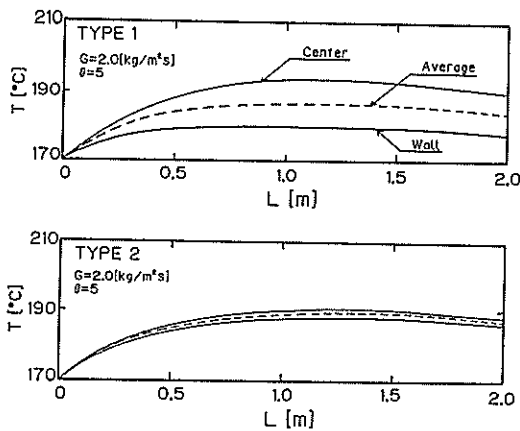


Fig. 8. 軸方向温度分布.

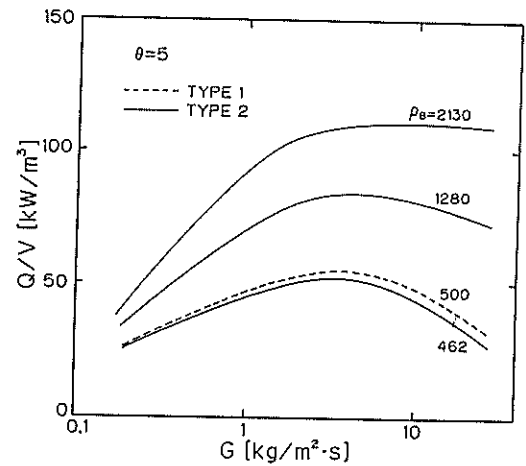


Fig. 9. 触媒密度による熱出力の変化.

る。つまり type 1 は触媒層の熱伝導性が悪いいため層内が伝熱律速となり、中心部の高品位の熱が十分生かされていないことが分かる。type 2 は触媒層内に触媒が担持された熱伝導性の良いフィンを挿入しているため層内の有効熱伝導度が向上し、type 1 でみられたような温度差はなかった。

b) 流量および混合比と熱出力 ( $Q/V$ ) の関係

$Q/V$  はガス流量  $G$  および混合比  $\theta$  (水素 [mol]/アセトン [mol]) に影響する。type 2 の場合、 $G$  および  $\theta$  が 5 のとき最大の熱出力 (約 50 kW/m<sup>3</sup>) を得ることが分かった。しかし同じ条件で type 1 について行くと  $Q/V$  は type 2 とほぼ同程度であった。そこでさらに  $Q/V$  を上げるために type 2 の触媒密度を変化させた結果を次に示す。

c) 触媒密度と熱出力の関係

$\theta=5$  で触媒密度をパラメータとした熱出力とガス流量の関係を Fig. 9 に示す。これから  $\rho_B$  を大きく (フィン間隔・フィンの幅を小さく) することにより type 2 は type 1 に比べ 2 倍の熱出力 (50-100 kW/m<sup>3</sup>) を得ることが可能であることが分かった。

iv) システムの地域社会での適用可能性調査

本ケミカルヒートポンプは開発途上にあるが、そのシステムを地域社会で利用することを前提に、その問題点、制約条件などを主として経済性の観点から検討した。検討に当たって、プラントの基本設計条件および基本運転条件は、既に公表された文献<sup>7)</sup>の仕様を前提とした。本プラントを

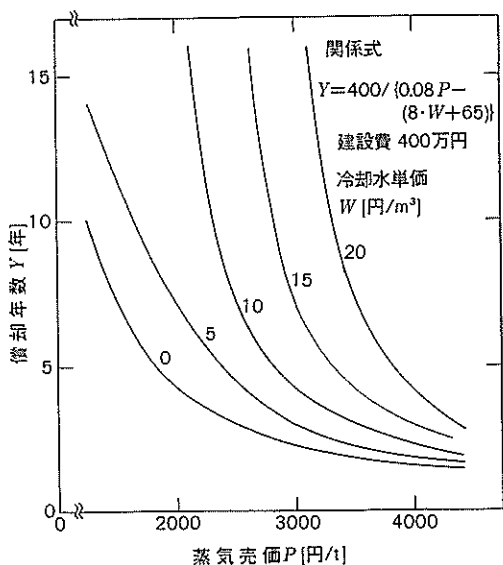


Fig. 10. 冷却水費の変化による蒸気売価と償却年数の関係.

地域社会で利用することを想定すると、その経済性にかかわる主要変動要因として、次のようなものが挙げられる。

①利用熱源（排熱）の性状と温度，②冷却水のコスト，③売却蒸気単価，④排熱回収及び蒸気供給プラントの建設費，⑤蒸気の安定需要以下、これらの要因について検討結果の概要を示す。

### 1) 地域排熱条件による評価

地域において利用可能な排熱としては、温水（80–100℃）、熱水（100–200℃）、燃焼排ガス（100–200℃）などが考えられる。プラントでは、これらを熱源として脱水素反応器を操作する。反応器形式をシェルアンドチューブ型熱交換器として、シェル側に排熱をチューブ側に反応流体を流すとした場合、反応は伝熱律速と考えられるので、反応器の大きさは伝熱面積に大きく依存する。

プラントへの供給伝熱量  $Q(1.78 \times 10^7 W)$ 、総括伝熱係数  $U$ （水–水系で  $850\text{--}1700 \text{ W/m}^2 \cdot \text{C}$ 、水–空気系で  $25\text{--}55 \text{ W/m}^2$ ）、熱交換温度差  $\Delta T$  と伝熱面積  $A$  との間には次式が成立する。

$$A = 1.78 \times 10^7 / (U \Delta T) \quad (8)$$

(8) 式から、排熱側に高温ガスを用いた場合、伝

熱面積が著しく大きくなってしまいます。このようなプラントでは、温水、熱水の利を前提とすることが望ましいことが分かった。その場合でも、温度差  $30^\circ\text{C}$  程度以下になると必要伝熱面積が急増するので、 $110^\circ\text{C}$  以上の熱水利用が有利である。温水利用のためには、吸熱反応温度を下げることを望まれる。さらに、反応器の形式として伝熱性をさらに向上させたフィンチューブ型やプレートフィン型のものが望ましいといえる。

### 2) 冷却水および水蒸気条件による評価

償却年数に対する冷却水単価と水蒸気価格の関係を Fig. 10 に示す。これより水蒸気価格  $2,000$  円/t 以下になると、設定した前提条件では償却が困難である。 $2,500$  円/t では、冷却水単価  $10$  円/ $\text{m}^3$  以下で償却  $7.3$  年となる。水蒸気価格を  $3,000$  円/t として償却年数をみると、冷却水単価  $15$  円/ $\text{m}^3$  では  $7.3$  年、 $10$  円/ $\text{m}^3$  では  $4.2$  年、 $5$  円/ $\text{m}^3$  では  $3.0$  年となる。エネルギー事情や実施地域の諸条件で設定されることになるが、現在は  $2,500$  円/t 程度が限界であろう。したがって、この前提条件では、 $12$  円/ $\text{m}^3$  以下が要求される。立地にあたっては、そのような安価な冷却水の得られることが不可欠な条件となる。安価な冷却水を得られないところでは、システムのフローシートを変更し、蒸留塔のコンデンサーに蒸気圧縮式ヒートポンプを導入し、凝縮熱をリボイラーに返すことで、冷却水量を大幅に削減することができる。さらに、発熱反応器の操作圧を  $5$  気圧程度に加圧することで装置がコンパクトになる。このときの圧縮動力は、ケミカル蓄熱の機能を活かして比較的安価な夜間動力を使用することが考えられる。

### 3) 地域利用の可能なケース

経済評価より、地域における本プラントの立地条件には、次の項目があげられる。

- ①  $95^\circ\text{C}$  以上の高温水、熱水が多量に得られる地点
- ② 冷却水が安価に多量に得られる地点
- ③ 熱需要、特に低圧蒸気の需要が多量にある地点

高温水・熱水が大量に得られる地域としては、地熱発電所、高温度温泉噴出地点、ごみ償却場など

が考えられる。冷却水を安価に大量に得られる地点としては、安価な工場用水の利用可能な所、地下水の採取または循環利用の可能な地域、河川水の利用可能な地域がある。海水の利用も熱交換器の接液部の材質を考慮すれば可能である。

熱需要、特に低圧蒸気の需要が大量に1年中ある施設としては、社会福祉施設、病院、ホテル、高層住宅、下水処理場、し尿処理場などが挙げられる。これらの施設が周辺にある地点が必要である。

#### 今後の課題と発展

経済性の点からするとケミカルヒートポンプは、産業用もしくは地域社会用の大型ヒートポンプとしての適用が望ましい。熱源には、工場排熱の他に地熱、太陽熱、ごみ焼却熱、発電排熱などの利用が考えられる。実用化のためには、伝熱性の高い反応器の開発が不可欠であり、本研究で開発したプレート型触媒をフィンチューブやプレートフィンに成型した反応器の実証試験が必要である。また、冷却水の削減や夜間電力の活用やプラントのコンパクト化を図るために、蒸気圧縮式ヒートポンプを組み込んだ圧縮式ケミカルヒートポンプシステムの検討を今後行なう必要がある。

#### 研究発表

- 1) 齊藤, 亀山, 吉田: Catalyst-assisted chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation/2-propanol dehydrogenation for upgrading low-level thermal energy. *Research of Energy*, **11**, No. 3 (1987).
- 2) 加藤, 中川, 亀山: アセトン-水素-2-プロパノール系ケミカルヒートポンプの研究—アセトンの気相接触水素化反応速度式—, 化学工学論文集, **13**, (5), 714 (1987).
- 3) 加藤, 亀山, *et al.*: Study of catalyst-assisted chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation and 2-propanol dehydrogenation, World Congress III of Chem. Eng. **1** 676 (1986).
- 4) 神谷, 亀山, *et al.*: アセトン-水素-2-プロパノール系ケミカルヒートポンプの発熱反応器用触媒の性能評価, 化学工学会第22会秋季大会, SM 302, (1989).
- 5) F. フルニエ・ビドーズ, 神谷, 亀山: アセトン-水素-2-プロパノール系ケミカルヒートポンプにおける発熱反応器のシミュレーション, 化学工学会第22会秋季大会, SM303, (1989).
- 6) T. Hashioka, H. Kameyama, T. Kabe *et al.*: A Pt/Alumina catalyst coated on aluminum thin plate for oxidation reaction on heat transfer surface, *Chemistry Letters*, 1067-1070 (1987).
- 7) 亀山: 紙パルプ産業におけるケミカルヒートポンプ, 紙パ技術誌, **41**, No. 7 (1987).
- 8) 田中: “アーバンエナジー” としてのごみ焼却炉廃熱利用の可能性, 化学工学, **52**, 607 (1988).