

特別寄稿 1

水素貯蔵プロセス高性能化を目指した 非定常操作による脱水素反応の検討

東京農工大学大学院 工学研究院 応用化学部門 准教授 さくらい まこと
桜井 誠



1. はじめに

水素はクリーンエネルギー社会における有望な二次エネルギーとして注目されている。水素の輸送方法の一つに有機ハイドライドを利用したプロセスがある。このプロセスにおいては、触媒反応による水素化、脱水素反応を高効率で進行させることが重要である。

このような化学プロセスの高効率化を目指す考え方にプロセス強化というものがある。プロセス強化とは、簡単に言えば、従来のプロセスをよりコンパクトな装置や簡略化したプロセス等で置き換えることにより、その効率の向上を目指す考え方である¹⁾。そして、単なるコンパクト化により効率向上を目指す、ということのみにとどまらず、プロセス強化はグリーンケミストリーといったような、持続可能社会の実現を目指す考え方にもなっている²⁾。また、プロセス強化で目指している効率の向上とは、非線形性、非連続性などの特徴をもった、劇的、飛躍的なものを想定している。このようなプロセス強化をどのように実現するか、ということは大きな課題である。

A. I. Stankiewiczらは、プロセス強化の実現のための様々な要素を、操作方法の視点からの要素と装置の視点からの要素に分けて提案している³⁾。この中の装置面の要素の中にマイクロリアクターが含まれている。マイクロリアクターは、その比表面積効果や高い混合特性、制御応答性に優れるといった様々な特長を生かすことにより、プロセス強化の実現に大きく寄与できると考えられている。

一方、操作方法の視点からのプロセス強化実現のための要素の一つとして非定常操作 (Dynamic Reactor Operation) というものがある。一般に化学プロセスは定常的な操作により安定した、かつ安全な稼働を目指している。しかし、敢えて操作条件を非定常的に変動させることにより、プロセスにおいて非平衡な状態を作り出し、定常な操作では得ることができないような高い移動特性や反応特性等を得ることによって、効率を向上させることができる可能性がある。筆者は、この非定常操作を用いることによるプロセス強化実現への可能性に注目して、研究を行っている⁴⁻⁷⁾。

そこで、本稿では固体触媒を用いた不均一触媒反応プロセスである有機ハイドライドの脱水素反応のモデル反

応として、2-プロパノール (IPA: イソプロピルアルコール) のアセトンと水素への脱水素反応について、反応温度を周期的に変動させる非定常温度周期操作を導入することによる反応性向上の検討結果、吸脱着挙動の解析による、非定常温度周期操作プロセスの挙動のシミュレーションによる検討結果等を紹介する。

2. 温度周期操作マイクロリアクター

2.1 温度周期操作の概念

本系のような固体触媒反応のプロセスでは、反応成分の触媒面への吸着、触媒表面での反応、生成成分の触媒面からの脱着という過程を含むが、このようなプロセスにおいて操作温度を周期的に昇温、降温させる温度周期操作を行うと、操作温度を昇温させた際には、触媒表面での反応速度は温度上昇と共に増大するが、原料成分の触媒面での被覆率は、逆に温度上昇とともに低下すると考えられる。このとき触媒面からの脱離に時間を要し被覆率の低下が遅れると、同温度で定常操作を行う場合よりも原料成分の被覆率が高い状態となり、反応速度が高くなった分、反応性が向上すると考えられる。このような触媒表面における原料成分の吸脱着と反応の過程のイメージを図1に示した。

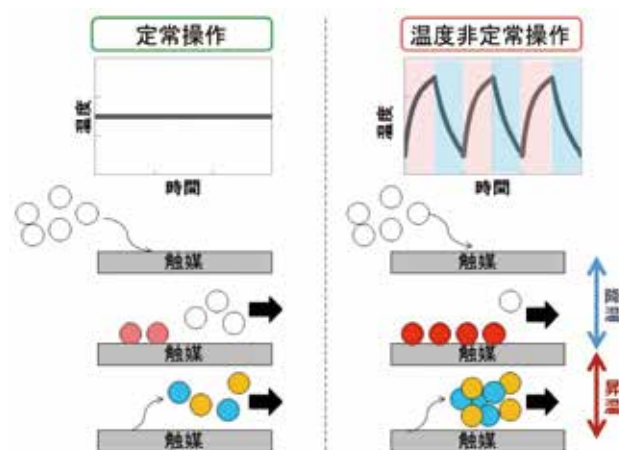


図1 固体触媒反応における温度周期操作による反応性向上の概念

温度非定常操作においては、定常操作と比べて低温で触媒面に多く吸着させた反応成分を、高温の速い反応速度で反応させることで、反応性を向上させることを想定している。

2.2 アルマイト触媒

金属アルミニウムの表面を陽極酸化し、さらに水和、焼成処理を施すと、多孔質な被膜を形成させることができる⁸⁾。被膜形成のイメージおよび被膜構造を図2に示す。その被膜部分は焼成後多孔質な γ - Al_2O_3 になっているため、その多孔質被膜上に触媒金属を担持して触媒体として利用することができる。この触媒体のことをアルマイト触媒と呼んでいる。アルマイト触媒は母材がアルミニウムであることから、成形性や伝熱性に優れているという特長がある。したがってこのアルマイト触媒の特長を生かし、温度周期操作用マイクロリアクターの触媒として利用した。

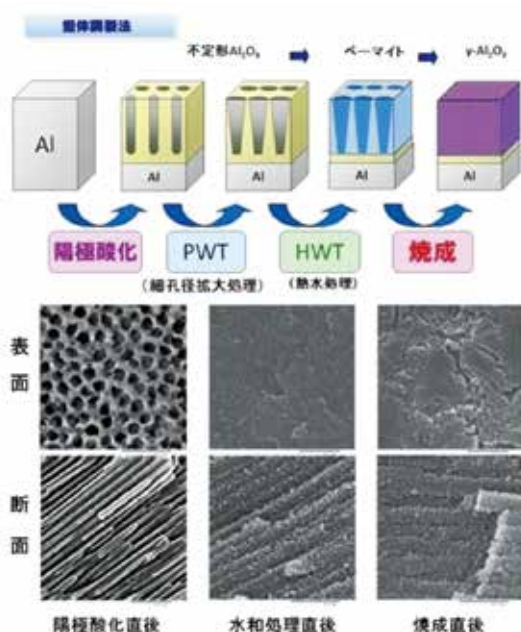


図2 アルマイト処理による多孔質被膜作成のイメージと皮膜構造

2.3 温度周期操作用マイクロリアクター

使用したマイクロリアクターは図3に示すようなものである。反応流路は、断面が長方形で、流路全体としては直方体型空間を形成しており、上基板とプレート状アルマイト触媒により作り出され、流路の下面一面がアルマイト触媒となっている。流路のサイズは幅5mm×深さ0.7mm×長さ70mmである。本研究では、非定常操作である温度周期操作は、マイクロリアクター底部のセラミックヒーターへの周期的な熱供給と自然放冷により行った。また、触媒金属としてはPtを用い、含浸担持法によりアルマイト被膜に担持した。このマイクロリアクターを用いて、温度周期操作の操作因子を様々に変化させ、その反応性を定常操作の反応性と比較した。

実験は原料成分のIPAの濃度を10mol%とし、空間速度を $4,500\text{ h}^{-1}$ (25℃基準)として行った。温度周期操作による反応試験の転化率はリアルタイムでの連続計測が困難なため、1周期を8等分して、その各点における転化率を測定して評価した。

本研究では温度周期操作の有効性を示す指標として対

定常比というものを定義した。この対定常比は、温度周期操作を行った際に前述の1周期内の各測定点で得られる転化率の、各測定点の温度で定常操作を行ったと仮定した際の転化率に対する比率として定義した。また、各測定点で算出した対定常比を1周期にわたり平均したものを対定常比平均とした。この値が1よりも大きい場合、温度周期操作の反応性が定常操作よりも向上したと考えられる。

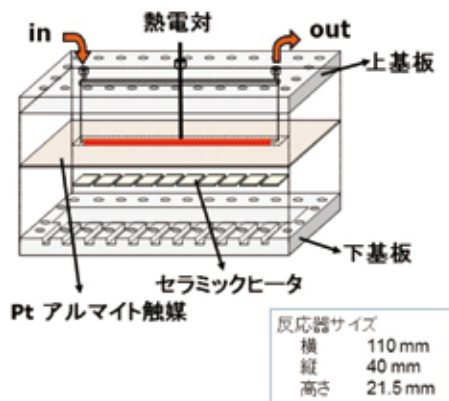


図3 温度周期操作用マイクロリアクター

3. 温度周期操作の効果

3.1 Duty比の影響

温度周期操作の操作因子には様々なものがあるが、その一つに1周期の時間のうちどれくらいの割合加熱を行うかを示すDuty比というものがある。例えばDuty比0.5の周期操作とは1周期の半分の時間を加熱、すなわち昇温し、残りの半分で元の温度に降温する操作を示す。このDuty比が反応性に及ぼす影響を調べるために、温度域を130℃から150℃(中心温度140℃)、温度幅を20℃、1周期の時間を60sと一定にして、Duty比を0.25, 0.5, 0.75と変化させて温度周期操作を行った。このときの温度変化の様子を図4に、反応性の比較結果を図5に示す。図5に示す通り、Duty比0.75の時に対定常比平均が最も大きくなり、温度周期操作の効果が最も大きく現れた。同じ時間の周期であってもその中で昇温時間と降温時間が異なると、触媒表面の被覆率の変化速度と反応速度の変化に及ぼす影響が異なるためであると考えられる。

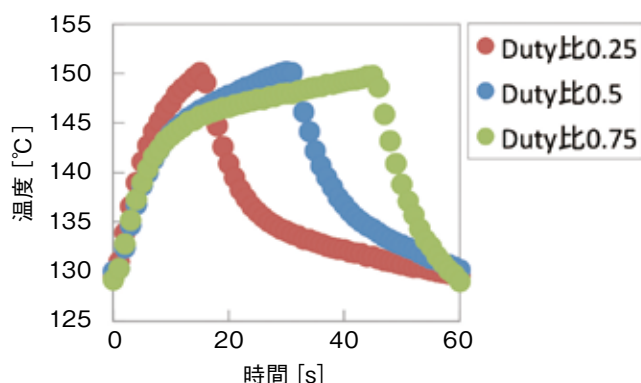


図4 Duty比を変えた際の温度周期変動の様子

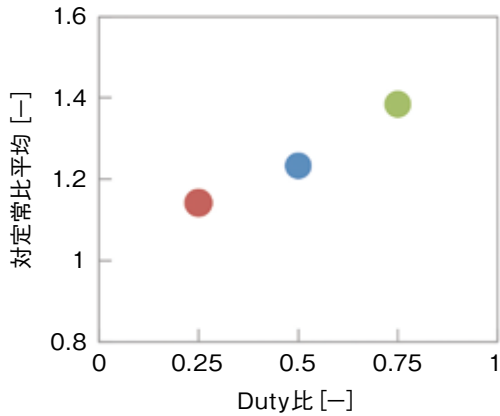


図5 Duty比が反応性に及ぼす影響

3.2 周期の影響

別の操作因子として1周期の時間が考えられる。そこで周期操作の温度域を130℃から150℃(中心温度140℃)、温度幅を20℃、Duty比を0.5に固定して、周期を60s、90s、120sと変化させて反応性に及ぼす影響を調べた。このときの温度変化の様子を図6に、反応性の比較結果を図7に示す。図7に示す通り、周期が長いほど、あるいは短いほどよいわけではなく、周期90sにおいて対定常比平均の値が最も大きくなり、温度周期操作の効果が最も大きく現れた。触媒表面の被覆率の変化速度と反応速度の変化の兼ね合いによるものと考えられる。

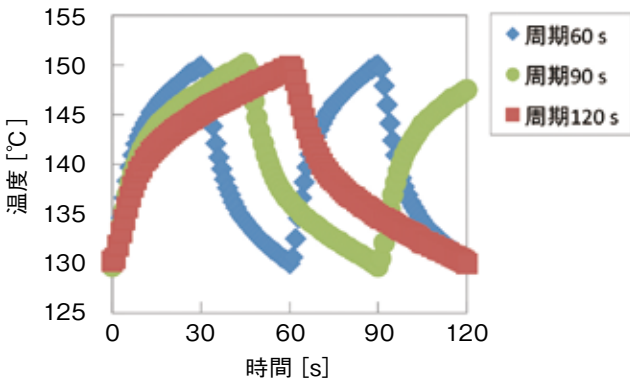


図6 周期を変えた際の温度周期変動の様子

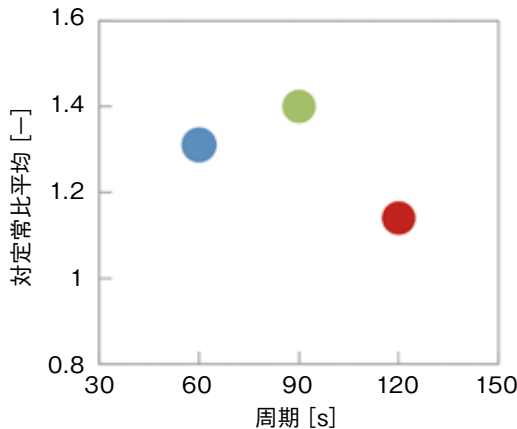


図7 周期が反応性に及ぼす影響

3.3 降温速度の影響

前述のDuty比0.75(周期60s)の操作と周期90s(Duty比0.5)の操作における温度変化のプロファイルを図8に示す。ここに示すように昇温プロファイルはほとんど同じで降温プロファイルのみが異なる変化をしていることがわかった。そこでこの両者における反応性を比較し、降温速度が温度周期操作に及ぼす影響を調べた。図9にこの両者における1周期中の対定常比の変化の様子を示す。この結果、同じ昇温時間で昇温した場合、降温時間が長い方が反応性が向上するという結果が得られた。降温時間が短いと、触媒面の生成物であるアセトンが完全に脱着する前に次の昇温過程に入ってしまう、IPAが吸着するための吸着サイトが十分に無いため、反応性向上の効果が小さくなるのではないかと考えられる。

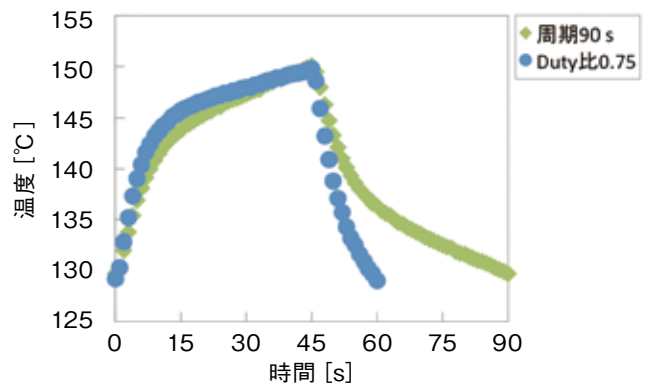


図8 Duty比=0.75と周期=90sの温度周期変動の様子

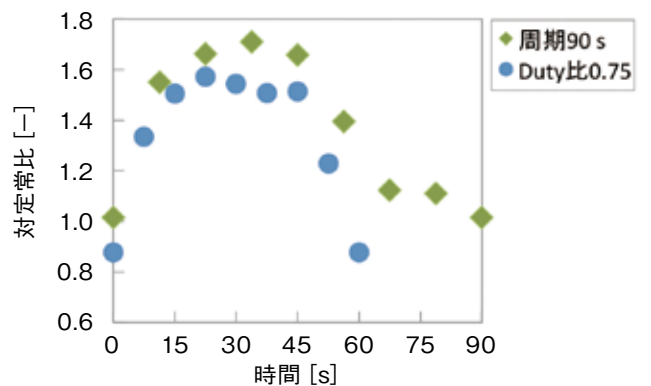


図9 降温速度が反応性に及ぼす影響

4. シミュレーションによる検討

4.1 吸脱着過程の解析

温度周期操作の操作因子の影響をさらに詳細に検討するためには、実験的検討に加え、シミュレーションにより検討することが重要である。シミュレーションモデルには化学反応に関するパラメータも必要であるが、これについてはこれまでの研究により反応速度定数が得られてい

る。そこで、温度周期操作をシミュレーションするモデルを構築するために、触媒表面におけるIPAとアセトンの吸着、脱着に関連するパラメータを実験的に決定した。温度周期操作は非定常操作であるため、吸着平衡定数のみではなく遷移過程における吸着、脱着の速度を求めることが必要であり、それらを熱重量測定装置を用いて評価した。IPAの吸着過程についてはLangmuir型の吸着機構で整理することができたので、吸着平衡定数 K [m^3/mol] および吸着速度定数 k_a [$\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{Pt})$] はそれぞれ温度 T の関数として以下のように求めることができた。

$$K = 2.30 \times \exp(722/T) \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$k_a = 3.30 \times 10^{-5} \times \exp(1470/T) \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{Pt})$$

一方、アセトンの吸着過程については、Langmuir型ではうまく整理することができず、BET型の吸着機構で整理することができたため、吸着、脱着挙動の初期過程から直接吸着速度定数 k_a [$\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{Pt})$] および脱着速度定数 k_d [$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{Pt})$] をそれぞれ温度 T の関数として以下のように求めることができた。

$$k_a = 6.25 \times 10^{-5} \times \exp(547/T) \text{ m}^3/(\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{Pt})$$

$$k_d = 2.55 \times 10^{-3} \times \exp(1612/T) \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{Pt})$$

4.2 シミュレーション結果

反応速度に関する因子、前述の吸着、脱着に関する因子を用い、温度周期操作を表現するシミュレーションモデルを構築し、作成したモデルによりシミュレーションを行い昇温速度と降温速度が及ぼす影響を調べた。昇温速度の影響を調べた結果を図10に示す。グラフの縦軸に示したR.I.R.とはReaction rate Increasing Ratioの略で非定常操作の反応速度の定常操作の反応速度に対する比率を表し、R.I.R.が1より大きいと定常操作を超える反応性が得られたことを示している。この図より、昇温速度が速い方がR.I.R.が大きくなり、より高い反応性が得られることがわかる。図11にこのときの被覆率の変化の様子を示す。この結果から、昇温により、吸着していたIPAが瞬時に脱離しないので、速く昇温した方がより高温で高い被覆率のもとで反応を進められるため、昇温速度が速い方が反応性が高くなったものと考えられる。降温速度の影響を調べた結果を図12に示す。降温過程では全体的にR.I.R.は1より小さくなるが、降温速度が遅い方がその低下が少なく、反応性が高くなることがわかった。図13にこのときの被覆率の変化の様子を示す。この結果から、降温後にIPAが吸着するのに時間を要するため、降温速度が遅く降温する時間が長い方が低温下での低被覆率の反応を避けることができるために、反応性が高くなるものと考えられる。現時点ではモデルの精密さに欠けているため実験結果との正確な一致は得られていないが、定性的な傾向は実験結果と合致していることがわかった。

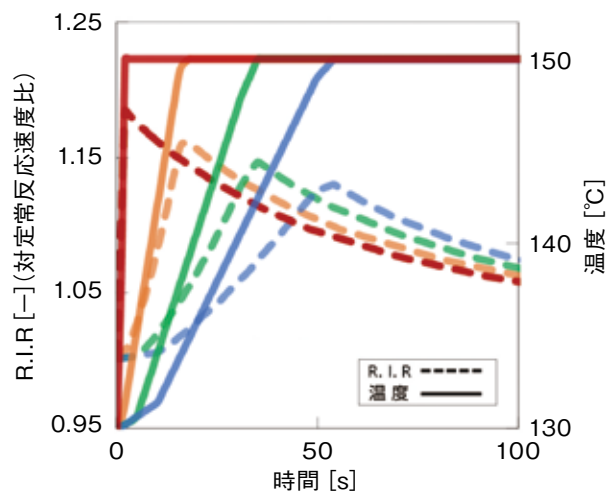


図10 昇温速度が反応性に及ぼす影響(シミュレーション結果)

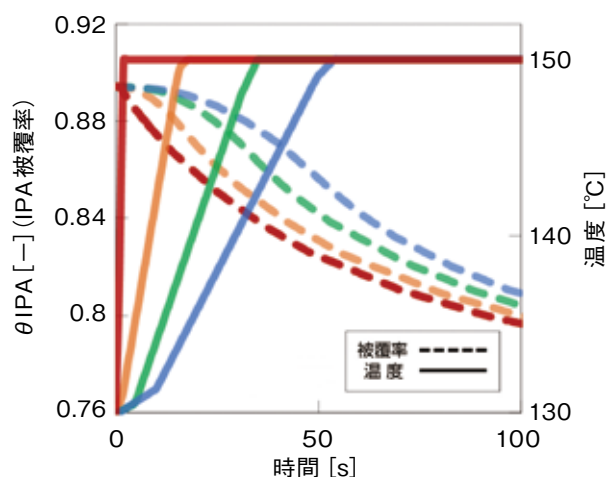


図11 昇温速度が被覆率に及ぼす影響(シミュレーション結果)

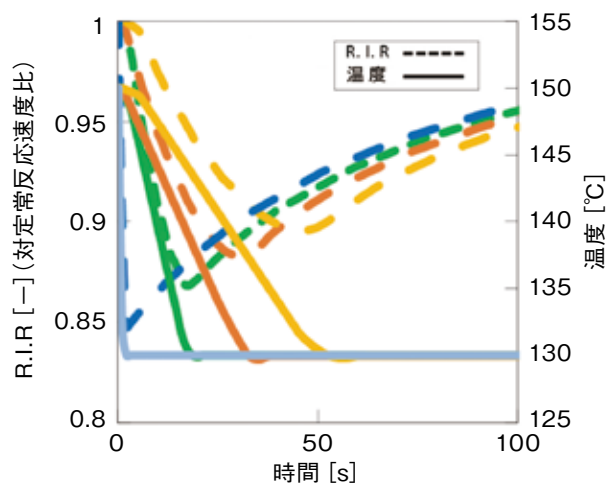


図12 降温速度が反応性に及ぼす影響(シミュレーション結果)

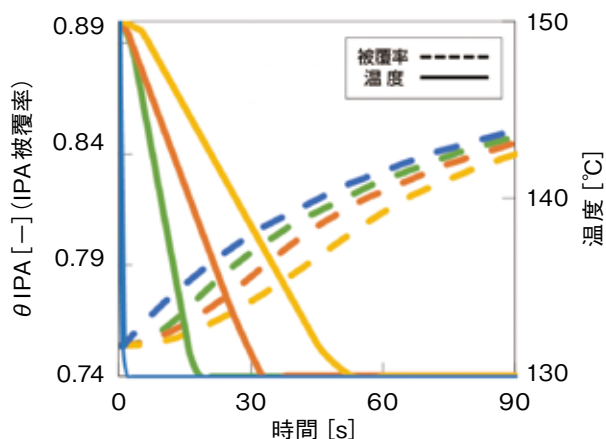


図 13 降温速度が被覆率に及ぼす影響 (シミュレーション結果)

5. おわりに

IPAの脱水素反応プロセスについてマイクロリアクターを用いた温度周期操作を導入し、温度周期操作により定常操作に比べて反応性が向上することを示した。また、実験的に得られた反応や吸着、脱着過程のパラメータを用いて温度周期操作を表現するシミュレーションモデルを構築した。構築したモデルによる温度周期操作のシミュレーションを行い、昇温時間、降温時間の影響を評価した。その結果、図 14 にイメージを示すように、昇温時間を短く、降温時間を長くする操作が有効であることがわかった。本研究は前述したプロセス強化の考え方をベースとしており、現時点ではまだプロセス強化で目指すような飛躍的な性能向上は達成されていない。今後さらに吸着、脱着、表面反応等の固体触媒反応プロセスを構成している様々な機能に注目し、精密に評価することにより、温度周期操作を高性能化する操作設計、装置設計を目指すとともに、他の触媒反応プロセスへの温度周期操作モデルの汎用的適用等を目指していくことが重要であると考えられる。また、本研究で扱った脱水素反応は吸熱反応プロセスであり、反応の進行には外部から反応熱を供給する必要がある。したがって温度周期操作によって単なる反応性のみではなく、エネルギー供給すなわちエネルギー効率の面でも優位性が見出せるのかについて精密に評価していくことも今後の課題である。

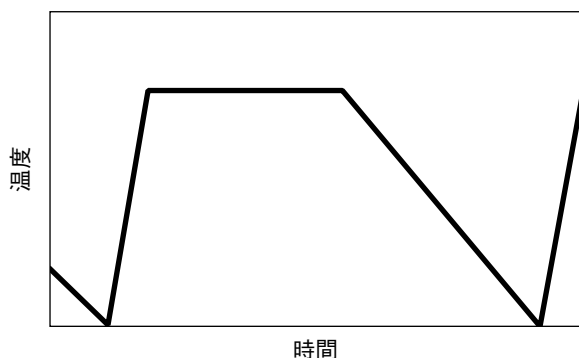


図 14 性能を向上させる温度周期操作のイメージ

謝辞

本研究は 2013 年度公益信託 ENEOS 水素基金の助成のもとに行われました。ここに深く感謝の意を表します。

— 参考文献 —

- 1) Tsouris, C., Porcelli, J. V.; Chemical Engineering Progress, Oct. 2003, 50 (2003)
- 2) 黒田千秋, 松本秀行; 化学工学, 72 (4), 180-183 (2008)
- 3) Stankiewicz, A. I., Moulijn, J. A.; Chemical Engineering Progress, Jan. 2000, 22 (2000)
- 4) Sakurai, M., Honda, H., Kameyama, H.; Int. J. Hydrogen Energy, 32, 1303 (2007)
- 5) 桜井 誠, 加藤智大, 亀山秀雄; 化学工学論文集, 37, 120 (2011)
- 6) Nakano, T., Sakurai, M., Kameyama, H.; Journal of Chemical Engineering of Japan, 45, 89 (2012)
- 7) Sakurai, M., Oku, H., Kameyama, H.; Journal of Chemical Engineering of Japan, 47, 207 (2014)
- 8) 亀山秀雄; 水素エネルギーシステム, 20, 16 (1995)