

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルコール分解反応系ケミカルヒートポンプに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	加藤之貴
Author(English)	YUKITAKA KATO
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第2261号, 授与年月日:1991年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第2261号, Conferred date:1991/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

系
応
反
ポ
解
ト
分
一
ル
ヒ
す
ー
ル
関
コ
カ
に
ル
ミ
ア
ケ

平成2年11月

東京工業大学大学院

理工学研究科

化学工学専攻

加藤之貴

目次

第 1 章	緒言	1
1.1	はじめに	1
1.2	ケミカルヒートポンプに関する既往の研究	3
1.3	本研究の目的	4
1.4	本論文の構成	5
第 2 章	低温用ケミカルヒートポンプのための反応系の探索	7
2.1	反応系の探索方法	7
2.1.1	探索条件	7
2.1.2	探索方法	8
2.2	探索結果	8
2.3	要約	11
第 1 部 アセトン／水素／2-プロパノール系 － A H P 系－		12
第 3 章	A H P 系ケミカルヒートポンプの原理	13
3.1	反応系	13
3.2	システムの構成と作動原理	15
3.3	平衡論的検討	17
3.3.1	熱効率とエクセルギー効率	17
3.3.2	計算結果	19
3.4	既往の研究と本研究の位置づけ	19
第 4 章	アセトン水素化発熱反応速度の測定	22
4.1	既往の研究	22
4.2	触媒	22
4.2.1	活性炭担持ニッケル超微粒子触媒	22
4.2.2	触媒調製	25
4.3	実験装置と実験方法	25
4.4	実験結果	27
4.4.1	触媒劣化	27
4.4.2	副反応	27
4.4.3	測定結果	27
4.5	反応速度式	29
4.6	副反応についての考察	36
4.7	要約	37

第 5 章	A H P 系ケミカルヒートポンプ発熱反応器の速度論的検討	
5.1	発熱反応器	39
5.2	計算モデルと計算方法	40
5.2.1	反応器モデル	40
5.2.2	計算モデル	40
5.2.3	計算パラメータの設定	45
5.3	計算結果と考察	46
5.4	要約	55
第 2 部	イソブチレン／水／第三ブチルアルコール系	
	－ B W B 系－	56
第 6 章	B W B 系ケミカルヒートポンプの原理	57
6.1	反応系	57
6.2	システムの構成と作動原理	59
第 7 章	B W B 系ケミカルヒートポンプの平衡論的検討	63
7.1	反応平衡組成	63
7.2	溶解度測定	65
7.2.1	測定装置	65
7.2.2	測定方法	65
7.2.3	測定結果	67
7.3	平衡論的検討	67
7.3.1	反応平衡組成線図	67
7.3.2	ヒートポンプサイクルの構成	71
7.3.3	成績係数の計算	71
7.3.4	計算結果と考察	74
7.4	要約	79
第 8 章	イソブチレン水和発熱反応速度の測定	82
8.1	既往の研究	82
8.2	実験装置と実験方法	83
8.3	実験結果	84
8.4	反応速度式	86
8.5	要約	92
第 9 章	第三ブチルアルコール脱水吸熱反応速度の測定	93
9.1	既往の研究	93

9.2	実験装置と実験方法	93
9.3	実験結果	96
9.3.1	副反応	96
9.3.2	測定結果	96
9.4	反応速度式	99
9.5	要約	104
第10章	BWB系ケミカルヒートポンプの速度論的検討	105
10.1	運転モデルと反応モデル	105
10.1.1	基本反応モデル	105
10.1.2	基本計算モデル	106
10.1.3	計算実行モデル	110
10.1.4	計算条件	110
10.2	計算結果	111
10.3	考察	113
10.3.1	反応所用時間	113
10.3.2	反応所用時間比	116
10.3.3	熱出力	116
10.3.4	新しい提案	117
10.4	要約	119
第11章	結言	120
	Nomenclature	123
	Literature cited	126
	謝辞	

第1章 緒言

1. 1 はじめに

人間活動によるエネルギー消費は年々増大し、日本でもエネルギー消費はこの数年間5%前後の高い伸びを示している¹⁾。増え続けるエネルギー消費は資源の有効利用の点で大きな問題がある。また近年では窒素酸化物による大気汚染や大気中への二酸化炭素排出量の増大による地球温暖化等の広域の環境問題を引き起こしている。これらの問題に対応した新しいエネルギーの利用形態が求められている。このため省エネルギー技術によるエネルギーの高効率利用や石油代替エネルギーの開発は今後ますます必要となろう。

現在の省エネルギー技術はエネルギーの節約や回収による量的な対応から温度レベルを考慮した質的な対応を求められている。産業界では省エネルギー対策として各種工場排熱の回収技術が研究されその技術は進歩し、470K以上の高温の熱回収、再生技術はすでに産業界に浸透している。しかし300~470Kの比較的低温の排熱回収はあまり進んでいない²⁾。これは単に回収しただけでは、低温レベルの熱源しか得られず、再利用できる分野が限られてしまうからである。このため低温、低質のエネルギーを高温、高質のエネルギーに効率よく変換できる技術が強く望まれている。

ヒートポンプはこれに対応する技術として省エネルギー技術の中心的存在となりつつある³⁾。つまり環境温度に近い低質のエネルギーがヒートポンプによって利用価値ある熱源に変換し再利用できるからである。またヒートポンプは上述の工場排熱のみならず都市ゴミ焼却熱または太陽熱や地熱などの自然エネルギー等、低温ゆえにいままで未利用であった熱源も利用できる。

ヒートポンプとは、低熱源から熱を吸収して、高熱源に熱を移動する機関の総称であり、現在では暖房器、給湯器、冷蔵庫、クーラ

一などとして普及している。ヒートポンプは古くは熱を奪い低温を作る側面が注目され冷凍機として研究されてきた⁴⁾。近年は低温から奪った熱を高温の価値あるエネルギーに変換できる側面が上記のように注目され省エネルギー技術として研究されている。

1987年に生産された全エアコンのうちの60%がヒートポンプ方式である⁵⁾。現在のヒートポンプはこのエアコンがそうであるよに電動、エンジン駆動圧縮式が主流である。これらの方式は動力（熱機関）として電気、化石燃料を使うため立地の制約が少なく操作性が容易である。このため家庭用から業務用まで広く普及しつつある。しかしながら空調、給湯などの環境温度に近い低品位熱の供給のために電気、化石燃料等の質の高いエネルギーを用いるのはエクセルギー的にはあまり有効ではない⁶⁾。また圧縮式ヒートポンプは適用温度幅、温度変換幅が狭く、省コスト、蓄エネルギー性がいまだ不十分なため利用が空調等に限定されている。このためヒートポンプ技術はエネルギー消費の7割近くをしめる産業界のプロセス本体には適応が難しくあまり浸透していない。また作動媒体としてフロン系のガスが多用されているためオゾン層破壊の原因にもなっている。

したがって、これからヒートポンプ技術に要求されることは

- 1)熱需要（利用する熱）と供給（排熱）の拡大にともなう種々の温度レベルへの対応
- 2)蓄熱による熱入力側、熱出力側の時間的ギャップへの対応
- 3)数kWの小型から数MWの大型までの経済的な設計への対応
- 4)熱輸送による熱の需要と供給の位置的ギャップへの対応
- 5)高効率、高出力による経済性への対応
- 6)地球環境への対応

などである。

ケミカルヒートポンプは、ヒートポンプに使われる可逆的な吸熱、発熱現象に化学的な種々の変化を利用している。そして、反応物質の濃度や圧力を変えて、反応温度を制御することによりヒートポン

プとして作用させるものである。ケミカルヒートポンプは、ヒートポンプに化学蓄熱が加わり、化学反応を利用することで媒体重量あたりの熱移動量が増大でき、反応を選ぶことで作動温度範囲の拡大が可能になる。また、反応の制御に温度、圧力、濃度、触媒など多くの独立変数があるため、目的とする作動条件に調節できる多くの自由度を持っていることも特徴である。

1. 2 ケミカルヒートポンプに関する既往の研究

ケミカルヒートポンプとして工業プロセスの加熱冷却用、住宅の冷暖房用に研究されている反応系は既に60種類を越えている^{7,8)}。

ヒートポンプには熱出力に応じて昇温型、増熱型、冷熱型の3種があるがここでは昇温型ケミカルヒートポンプについて述べる。現在までに昇温型ヒートポンプとして実証試験の報告例があるのは吸収式(水-LiBr系)、水素吸蔵合金系以外にはあまり見あたらない。基礎的な研究段階のものが多い。

(a)吸収式^{5,9-11)} もっとも実用化の進んでいるケミカルヒートポンプである。水-LiBr系がこれに含まれる。溶媒と吸収液の混合による吸収熱を用いている。吸収式はメカニカルな機構を用いずに低温の熱エネルギーを回収できる。従来回収が困難とされていた303~373Kの低温熱を対照とし、電力の消費が少なく、騒音・振動が小さく運転・保守が容易である特徴を持つ。

昇温型をとくに第2種吸収ヒートポンプ¹²⁻¹⁴⁾またはヒートトランスフォーマと呼ぶ。一般的には323~373Kの低温熱と283~313Kの冷熱源を用いると低温熱より10~40K高い高温の熱が取り出せる。合成ゴムプラントの371Kのプロセス排熱を低熱源とし299Kの海水を冷熱源に用いて、400Kの温水を406Kに加熱しフラッシュ蒸気を得る事例がある¹⁵⁾。現在の課題は熱回収効率・昇温幅の向上、建設費のコストダウン等である。効率向上のためには二重効用化、ローレンツサイクル化等¹⁶⁾が検討されている。また昇温幅、適応温度域を広げるために新しい作動系としてアンモニア系、アルコール系、

フロン系等が提案されている¹⁷⁻²⁰⁾。

(b)水素吸蔵合金系 水素吸蔵合金と水素の可逆反応を利用したケミカルヒートポンプである。高発熱量(1200~3600kJ/l)であり、合金の種類が多いため幅広い作動域(223~573K)を持つ²¹⁾。また反応速度が速く、水素移送用のポンプを必要としないなどの利点をもつ。試験プラントにて低熱源353~373K、冷熱源293~303K、毎時8サイクルで運転され383~408Kのスチームを成績係数3で発生させた報告²²⁾がある。現在の課題は合金の伝熱性²³⁻²⁶⁾、連続運転への耐久性、再現性、水素吸蔵量の向上と合金コストの低減である²⁷⁾。

(c)有機系 触媒を利用する流体系で連続運転、大規模運転に適している。反応流体を触媒から離すことで容易に貯蔵、輸送が可能である。反応系の候補がいくつかあげられている。本論文で述べる2つの系以外ではベンゼン/水素/シクロヘキサン系が検討されている²⁸⁻³²⁾。この系は約473Kの排熱を623K以上に昇温できる可能性を持っている。他の反応系としてメタノール/アセトアルデヒド/ジメチルヘミルアセタール系^{33,34)}等が提案されている。

(d)無機系 $\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ 系³⁵⁾が研究されている。この系によると673Kの高温排熱と常温水の冷熱源により800K以上の熱を発生させることができる。硫酸/水系³⁶⁾では364Kの低温熱を405~426Kに昇温する実験プラントが運転されている。

1. 3 本研究の目的

本研究の大きな目的はこれまで利用の余地進んでいない373K以下の低温熱を有効利用できるケミカルヒートポンプの開発である。このケミカルヒートポンプに適した反応系を平衡論的に検討したところ、アセトン/水素/2-プロパノール系とイソブチレン/水/第3ブチルアルコール系の2つのアルコール分解反応系が有望であることがわかった。ケミカルヒートポンプとして実用化するには用いる反応系の反応速度が重要である。そこで、本研究では上述の2つの反応系ケミカルヒートポンプについて、反応速度論的な観点から

も可能性を検討した。

アセトン／水素／2-プロパノール系（以下AHP系と略す）に関してはすでに平衡論的な検討がおこなわれている⁴²⁾。AHP系はアセトン水素化発熱反応と2-プロパノール脱水素吸熱反応からなる。ここでは高温熱利用の観点から発熱側のアセトン水素化反応に注目した。この反応に対してはいくつかの研究が行われているが、ケミカルヒートポンプに必要な反応条件下では検討は行われていなかった。そこでこの条件下で反応速度を測定し反応速度式を得ることにした。この発熱反応は気固接触型固定層触媒反応である。ヒートポンプの発熱反応器として実用に共するには、反応熱の取り出しを目的とした熱交換型触媒反応装置が有用であるが、これに関する研究は少なくこの設計手法は確立していない。そこで得られた発熱反応速度式をもとにAHP系ケミカルヒートポンプの熱交換型発熱反応器の出力性能を速度論的に検討した。

イソブチレン／水／第三ブチルアルコール系（以下BWB系と略す）はこれまで行われていない系で、ここで新たに提出するものである。まず平衡論的な検討をおこなった。BWB系はイソブチレン水和発熱反応と第三ブチルアルコール脱水反応よりなる。これらの反応速度は一部測定が行われているがケミカルヒートポンプに必要な反応条件では行われていない。そこでこの条件で両反応の反応速度を測定した。得られた反応速度式をもとにヒートポンプシステム全体の速度論的検討を行った。

1. 4 本論文の構成

第2章では373K以下の環境温度付近の低質熱が利用できる昇温型ケミカルヒートポンプを開発するため、それに適した反応系の探索についてその方法と結果を述べる。

第1部ではAHP系ケミカルヒートポンプの有効性を発熱反応側より検討する。第3章ではAHP系ケミカルヒートポンプの仕組みと平衡論的検討について述べる。第4章では本系の発熱反応である

アセトン水素化反応の反応速度を測定し、反応速度式を提出する。第5章では第4章で得た速度式をもとにAHP系ケミカルヒートポンプの発熱反応器の速度論的検討を行い本ヒートポンプの有効性を検討する。

第2部ではBWB系ケミカルヒートポンプの有効性を検討する。第6章ではBWB系ケミカルヒートポンプの原理とその構成について述べる。第7章では本ヒートポンプの平衡論的検討を行う。第8章では本ヒートポンプの発熱反応であるイソブチレン水和反応速度を測定し反応速度式を提出する。第9章では本ヒートポンプの吸熱反応である第三ブチルアルコール脱水反応について反応速度を測定し、反応速度式を提出する。第10章ではBWB系ケミカルヒートポンプについて第8、9章で得た発熱、吸熱両反応速度式をもとに速度論的検討を行い本ヒートポンプの有効性を検討する。

第11章では本研究の成果を総括する。

第2章 低温用ケミカルヒートポンプのための反応系の探索

373K以下の低温熱を利用できるケミカルヒートポンプに適した反応系を探索した。適した反応条件より反応系を検討したところアルコール分解反応系が有望であった。この反応系群について熱力学データをもとに探索、検討した。

2. 1 反応系の探索方法

2. 1. 1 探索条件

本研究の目的は現在未利用の373K以下の低温熱を昇温し有効利用することである。これに適したケミカルヒートポンプを開発するためには、まずヒートポンプを形成する反応系を探索する必要がある。

反応系の条件としては以下があげられる。

- (1)373K付近で可逆的に反応がおこる。
- (2)主反応の選択性がきわめて高い。
- (3)反応物と生成物の分離ができる。
- (4)成分は373K付近で気体または液体である
- (5)反応種が少ない

(1)は基本的にヒートポンプ系を形成するための条件である。一般に化学反応には無機反応と有機反応があるが、温度域からして有機反応が候補にあがる。(2)はケミカルヒートポンプは閉鎖系で反応が繰り返されるためわずかの副反応でも時間を経ると濃度が大きくなり主反応に影響がでるからである。低温吸熱、高温発熱を行うには反応平衡を仕事によって動かす必要がある。ケミカルヒートポンプでは分離濃縮が有効である。(3)はそのための条件である。分離濃縮が可能ならば圧縮式ヒートポンプのように電気を用いず、熱駆動でシステムが動かせる。また化学的蓄熱ができることになる。

(4)は通常この温度域では有機反応は触媒を必要とするので反応性を良く保つためである。(5)は4成分以上では反応が複雑になり、

反応成分と生成成分との分離が困難になるためである。A <-> B型の2成分系またはA+C <-> B型の3成分系が望ましい。

以上の条件から低級アルコールの分解反応系特に脱水素、脱水反応が有望であると予想される。この系は低級アルコールであればこの温度域で可逆的に反応がおり、生成する水素、オレフィンが気体のため分離が簡易であるためである。

2. 1. 2 探索方法

ここでのヒートポンプ系に必要な反応系の基本条件は、373K前後で反応が可逆であることである。転換温度がこの尺度となる。

ある反応系についてGibbsの自由エネルギー ΔG は

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2-1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (2-2)$$

で定義されるここで ΔH 、 ΔS 、 K_0 はそれぞれ反応によるエンタルピー変化、エントロピー変化、反応平衡定数を示す。 ΔG が零になる温度を転換温度 T_t [K]と呼ぶ。

$$T_t = \Delta H / \Delta S \quad (2-2)$$

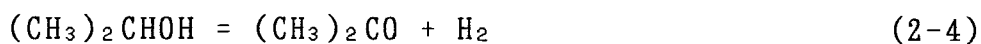
この時、反応平衡定数 K_0 は1となる。通常反応温度が T_t より低ければ K_0 は小さくなるので正反応が有利になり、 T_t より高ければ逆反応が有利になる。 T_t 付近では平衡を何等かの方法でずらせば反応は可逆的に進めることが可能である。そのため373K以下で反応が可逆に進むかどうかはこの転換温度で予測ができる。転換温度は Eq. 2-2により反応系の ΔH 、 ΔS から求めることができる。

2. 2 探索結果

アルコール脱水素、及び脱水反応系について転換温度を計算した。Table 2-1に結果を示した。各成分の相は、常圧でのその転換温度における相を選んだ。ただし、計算に用いた ΔH 、 ΔS は298K、101.3kPaの値を用いた³⁷⁾、この温度域では温度に対して各値は一定と見なすことができたためである。アルコール脱水素反応系は全体的に転換温度が高いが、この中ではn-プロパノール、2-プロパノールは転換温度が低い。なお炭素数4以上はより転換温度が高いため省略をした。アルコール脱水反応系は各反応とも転換温度が373K以下と低くこの温度域で可逆性がある。なお炭素数4以上のアルコールは生成するオレフィンが液体のため反応物と生成物の分離が困難でヒートポンプに適さないため省略した。

次に副反応を考慮する。アルコールの脱水素、脱水反応ともエーテル生成の可能性がある。一度エーテルになると逆反応でもとに戻すことは困難であるため、エーテル生成のしにくい構造を選ぶ必要がある。そのため第一アルコールは除外する。脱水素反応系では第二アルコールである2-プロパノール、2-ブタノールが、また脱水反応系では第三アルコールである第三ブチルアルコールがもっとも副反応を起こしにくいと考えられる。

以上より脱水素反応系では転換温度が比較的低く、副反応が少ない2-プロパノール脱水素反応系が有望である。反応式は



である。液相で反応を行うと生成した水素は溶液に難溶なため直ちに気相に移る。このため液相では平衡に近づくことなく反応を進めることが可能である。2-プロパノール/アセトン溶液の沸点がおおよそ353Kなのでこの温度以下で吸熱反応が可能となる。また転換温度は475Kなので発熱反応をかなり高い温度で行えるので昇温幅を大きく取れることが期待できる。よってこの反応系は有望であろう。しかし転換温度が依然高いため吸熱反応を373K以下の低温で実現することは困難と考えられる。2-ブタノールも可能性はあるが転換温度が2-プロパノールより高いため除いた。

Table 2-1 Turning temperature* of reaction system
of alcohol decomposition

Reaction type 1 : Alcohol dehydrogenation and hydrogenation
 $R-OH(g) = R'-CO-R''(g) + H_2(g)$

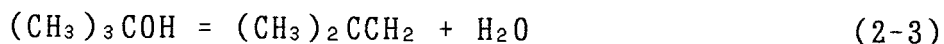
Alcohol	Carbon	Type	Turning temp. [K]
CH ₃ -OH	1	n	837.9
CH ₃ -CH ₂ -OH	2	n	607.5
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	3	n	465.3
(CH ₃) ₂ CH-OH	3	sec	475.0
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	4	n	618.6
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-OH	4	sec	522.5

Reaction type 2 : Alcohol dehydration and hydration
 $R-OH(l) = R'-C-R''(g) + H_2O(l)$

Alcohol	Carbon	Type	Turning temp. [K]
CH ₃ -CH ₂ -OH	2	n	341.9
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	3	n	274.8
(CH ₃) ₂ CH-OH	3	sec	338.1
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	4	n	278.5
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-OH	4	sec	344.5 (cis)
"	4	sec	325.5 (trans)
(CH ₃) ₃ C-OH	4	tert	332.0

* Turning temperature is the temperature at $K_p=1$ and $\Delta G=0$

次に脱水反応系では第三ブチルアルコール脱水反応系が平衡的にも選択性についても目的の反応系として適していると予想される。反応式は



である、生成するイソブチレンは沸点が266Kと低く反応系からの分離が容易である。

前者の反応系をアセトン／水素／2-プロパノール系とよび、AHP系と略す。後者の反応系をイソブチレン／水／第三ブチルアルコール系とよびBWB系と略す。

次章より、これらの反応系をヒートポンプに応用したシステムを想定しそのシステムの可能性を検討する。

2. 3 要約

373K以下の低温熱を利用できるケミカルヒートポンプに適した反応系を探索した。条件を吟味した結果アルコール分解反応系が有望であった。この反応系群について熱力学データをもとに探索、検討した。その結果、アセトン／水素／2-プロパノール系およびイソブチレン／水／第三ブチルアルコール系が最も適していた。

第1部 アセトン/水素/2-プロパノール系

- AHP系 -

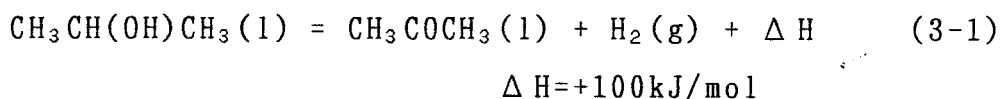
アセトン/水素/2-プロパノール反応系を用いたケミカルヒートポンプの速度論的検討を行う。反応は2-プロパノール脱水素吸熱反応とアセトン水素化発熱反応からなる。脱水素反応は他で行われているため、本研究では発熱側について検討をした。すなわちアセトン水素化反応を活性炭担持ニッケル超微粒子触媒を用いて行い反応速度式を求め、この式をもとに発熱反応器の出力性能を評価した。

第3章 AHP系ケミカルヒートポンプの原理

373K以下の低温熱源を昇温し有効利用することを目的とした、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ついて、この反応系およびヒートポンプの構成と原理を示す。また平衡論的に検討されたものについて述べる。

3. 1 反応系

本ヒートポンプはEqs. 3-1、2の可逆反応系を用いている。吸熱側は2-プロパノール液相脱水素反応である。



発熱側は気相アセトン水素化反応である。

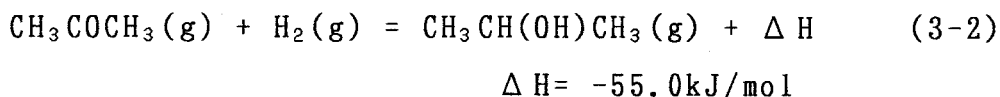


Table 3-1に各成分の熱力学データ^{37, 38)}を示した。アセトンは溶媒としてまたヨードホルム、クロロホルム、スルホナール等の原料として用いられ、工業的には2-プロパノールから作られている³⁹⁾。この可逆反応には通常固体触媒が用いられる。第二アルコールのため第一アルコールにくらべエーテル等の副反応が起こりにくく、主反応の選択性は高い。このためヒートポンプ系に適した反応系である。事実、2-プロパノール脱水反応は工業的には銅触媒を用いて3.7~4.4気圧、723~823K、収率95~98%で行われている⁴⁰⁾。

Eqs. 3-1、2をヒートポンプに応用するには低温で吸熱反応をお

Table 3-1 Thermodynamic data of elements^{37,38)}

Property	Acetone(l)	Hydrogen(g)	2-Propanol(l)
Molecular weight	58.1	2.0	60.1
Density[kg/m ³]	790.7	-	803.9
Boiling point[K]	329.4	20.5	355.5
Enthalpy[kJ/mol]	-248.4	0	-311.2
Gibbs energy[kJ/mol]	-155.9	0	-162.6
Entropy[J/mol.K]	200.6	0	180.0
Heat capacity[J/mol.K]	103.9	2.89	124.8

こし、高温で発熱反応をおこす必要がある。既往の研究では圧縮仕事によって平衡を動かしこれを実現する方法が提案されている⁴¹⁾。

この系の平衡定数が1になる転換温度は475K³⁸⁾であるので、通常は475K以上で吸熱反応が有利になり475K以下で発熱反応が有利になる。ところがこの系は液相であれば353K程度で吸熱反応の2-プロパノール脱水素反応を進めることが可能である。これは水素が液相に難溶だからである。液相反応で生成した水素は難溶なためにすぐ気相に移り、常に液組成が平衡からはなれているために反応は進む。この特性により低温吸熱反応が可能になる。ここで353Kとは2-プロパノール、アセトン混合溶液の沸点である。353K以下でも反応は可能であるが反応速度は温度の指数に効き温度が下がると速度が急激に下がる。また分離を蒸留塔を用いて行うため沸騰状態にする必要がある。それゆえ本系の吸熱温度には液相の最高温度すなわち沸点が平衡的、速度的、操作的に適している。よってこの353Kが吸熱反応温度の目安になっている。

発熱温度は475K以下が目安となる。従ってこの反応系を適応したヒートポンプは約353Kの熱源を約475Kに昇温できることが予測できる。

3. 2 システムの構成と作動原理

上述の反応系を用いたケミカルヒートポンプ(AHP系ケミカルヒートポンプ)の概念図をFigure 3-1に示す。これは圧縮器を持たず反応成分の循環以外に動力を必要としない熱駆動型⁴²⁾である。またこのモデルは連続運転型であり他に貯蔵型も提案されている⁴²⁾。装置は大きく吸熱反応器(R1)、蒸留塔(D)、部分凝縮器(C)、発熱反応器(R2)、熱交換器(E)からなる。そしてアセトン、水素、2-プロパノールの3成分が作動媒体として系を循環する。各装置においてシステムの作動原理を説明する。

(a)吸熱反応器 反応器は蒸留塔のリボイラー部にあたる。器内に2-プロパノールが高濃度に含まれた反応溶液と触媒を仕込み利用熱

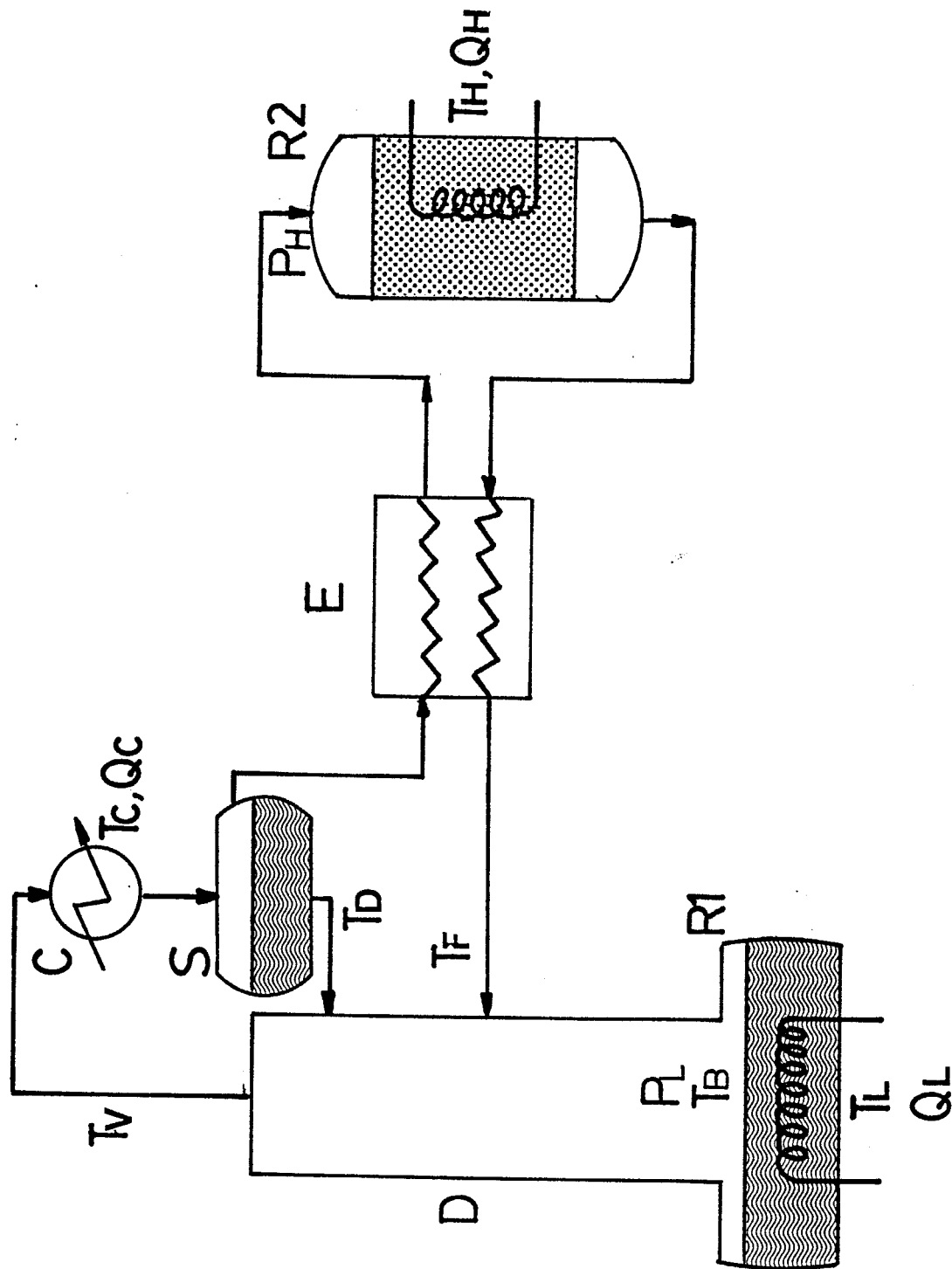


Figure 3-1 Schematic diagram of AHP chemical heat pump system of the continuous type

源を用いて沸騰状態に保つ。反応温度 T_L は約353K、触媒として反応性のよいニッケル超微粒子（4.2.1節参照）を反応溶液に懸濁させ用いることを想定している。この液相にて2-プロパノール脱水素吸熱反応を起こす。生成するアセトン、水素は沸点がアルコールより低く系外に蒸発する。このため溶液は反応平衡に近づきにくく反応はよく進む。

(b)蒸留塔 吸熱反応器から蒸発除去された混合気体は、蒸留塔で2-プロパノールが液相に、アセトン、水素が気相に分離濃縮される。塔頂蒸気は部分凝縮器でさらに2-プロパノールを除去され、気液分離槽(S)の気相は高濃度アセトン、水素蒸気になる。部分凝縮温度 T_c は303Kを想定している。

ここでの反応系、生成系の分離仕事によりヒートポンプが駆動する。

(c)発熱反応器 反応器は気固接触型触媒反応器である。部分凝縮器を経て濃縮されたアセトン、水素蒸気が器内に流入する。気相は生成系が高濃度のため逆反応へ平衡が移動する。すなわち層内の触媒上でアセトン水素化発熱反応がおこる。また平衡が移動した分、吸熱反応より高温で発熱反応が可能になる。発熱温度 T_H は約475Kを想定している。

(d)熱交換器 発熱反応系で生成した2-プロパノール高濃度ガスは熱交換器を経て蒸留塔のこの濃度に適した蒸留段に再び戻される。これによって循環系が形成される。

冷却温度 T_c は吸熱温度 T_L より低ければ任意に選べる。ここでは環境温度に近く供給のしやすい温度303Kを選んでいる。

3. 3 平衡論的検討

本システムの平衡論的検討は斉藤、亀山らによって行われている⁴²⁾。以下にその概要を述べる。

3. 3. 1 熱効率とエクセルギー効率

ヒートポンプの性能は動力を用いる場合は投入される動力当りの昇温回収熱量、すなわち成績係数によって評価される。しかし本ヒートポンプは熱駆動型のため熱効率 η_H によって評価される。熱効率の定義は低温度の供給熱量当りの回収されうる昇温熱量の割合である。

熱効率 η_H について以下に述べる。吸熱温度 T_L での吸熱量を Q_L 、冷却温度 T_C の部分凝縮器での凝縮熱を Q_C 、発熱温度 T_H での発熱量を Q_H とする。熱効率は

$$\eta_H = Q_H / Q_L \quad (3-3)$$

である、いまヒートポンプについて理想状態を考えエンタルピー保存と等エントロピー変化を仮定すると。

$$Q_L = Q_H + Q_C \quad (3-4)$$

$$Q_L / T_L = Q_H / T_H + Q_C / T_C \quad (3-5)$$

この時の熱効率がヒートポンプとして理論的に可能な最大熱効率 η_{Hmax} になる。

$$\eta_{Hmax} = Q_H / Q_L = (1 - T_C / T_L) / (1 - T_C / T_H) \quad (3-6)$$

ところで η_H では熱量の比のみによる評価であり熱の質（温度）が評価されていない。ヒートポンプの評価のためにはどれほど昇温し、どれほど利用価値の高い熱になったかを評価する必要がある。ある温度の熱量の利用価値はその熱量にカルノー効率を乗じたエクセルギーで比較できる。利用価値が零の温度を環境温度 T_0 とすると、ヒートポンプのエクセルギー効率 η_ϵ は、

$$\eta_\epsilon = Q_H (1 - T_0 / T_H) / Q_L (1 - T_0 / T_L) \quad (3-7)$$

になる。冷却温度 T_c を環境温度 T_0 と等値とすると、

$$\begin{aligned}\eta_H &= \eta_{Hmax} \cdot \eta_\varepsilon \\ \eta_\varepsilon &= \eta_H / \eta_{Hmax}\end{aligned}\tag{3-8}$$

の関係が得られる。したがってエクセルギー効率は理論最大熱効率に対する実際の熱効率の割合を示し、いかに質の高い熱変換をしているかをあらわす。

3. 3. 2 計算結果

Figure 3-2に連続型AHP系ケミカルヒートポンプについて平衡論的に熱効率とエクセルギー効率を計算したものを示す。運転条件は供給熱温度 T_L を353K、冷却温度 T_c を303K、全圧101kPa、気相発熱反応器に供給される蒸気の水素／アセトンのモル比を5とした。そして蒸留塔塔頂での凝縮成分中のアセトンモル分率 x_D と昇温熱回収温度 T_H を種々選んで計算した^{43,44)}。 $x_D=0.98$ のとき $T_H=473K$ で $\eta_H=0.36$ の極大値をとる。この時 $\eta_\varepsilon=0.90$ 、 $\eta_{Hmax}=0.40$ である。 T_H が473Kをこえると熱、エクセルギー両効率は低下する。これは平衡的にアセトン水素化反応が不利になり、反応収率が下がるためである。上記の η_H が最大の時の主要箇所の温度と成分組成をTable 3-2に示す。

3. 4 既往の研究と本研究の位置づけ

3.3節で述べたように既往の研究で平衡論的検討が行われ、AHP系ケミカルヒートポンプによって353K前後の低温熱と303Kの冷却熱源によって473K前後の高温熱が高い熱効率で得られる可能性が示された。

本ケミカルヒートポンプを実用化するには、次に速度論的検討が必要である。実用化のためには、吸熱、発熱反応速度が最も重要な

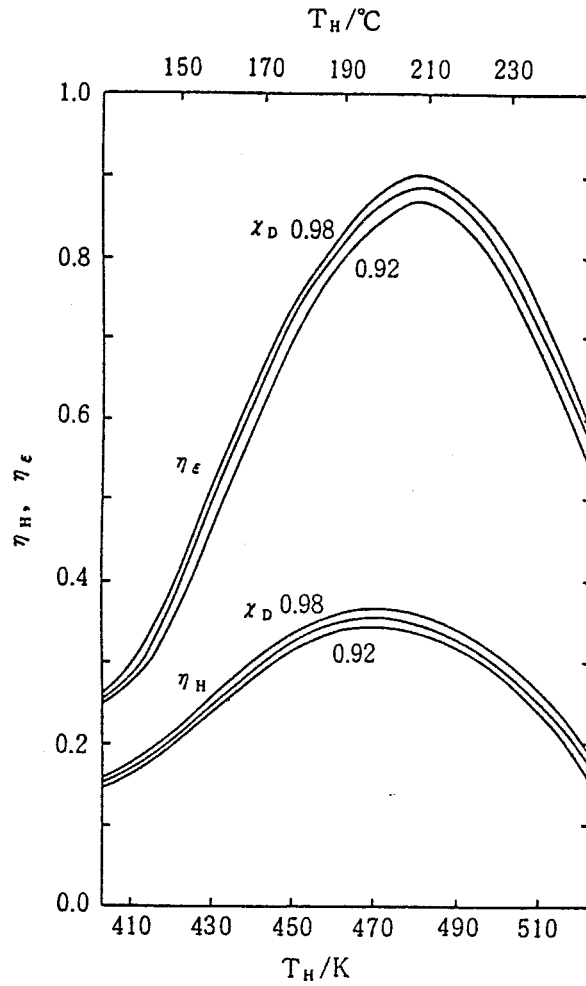


Figure 3-2 Energy efficiencies of AHP chemical heat pump system of the continuous type^{4,2)}

Table 3-2 Design specification^{4,2)}

System constituent	Temperature (K)	Amount in molar unit			Total
		2-propanol	Acetone	Hydrogen	
Exothermic reactor					
Input	473	0.05	2.34	11.70	14.09
Output	473	1.05	1.34	10.70	13.09
Distillation column with reboiler as endothermic reactor					
Feed	341	1.05	1.34	10.70	13.09†
Bottom vapour	351	2.89	0.68	1.00‡	4.57
Overhead product	330	0.18	5.59	11.70	17.47
Reflux	330	0.13	3.25	0.00	3.38

* Operated at atmospheric pressure and the temperatures of exothermic reactor 473 K, bottom vapour of distillation column 353 K and coolant 303 K, together with the input conditions for the exothermic reactor: excess hydrogen of $H_2/Ac = 5$ and acetone molar fraction of $x_D = 0.98$, realized by the refluxing ratio of 1.42.

† Molar amount of 13.09 as feed to distillation column, including liquid of 0.18.

‡ Molar amount of change during the reaction taken unity as reference.

因子になる。吸熱側についてはすでに他で研究が進められている⁴⁵⁾ので、本研究では発熱側のアセトン水素化反応に対して行った。

平衡論的検討よりアセトン水素化気相発熱反応を温度473K前後で行う必要がある。しかし、この反応はこのような平衡に近い高温で研究された事例がなく、反応速度を実測する必要があった。そこでまずこの条件での反応速度を測定した。反応には触媒を必要とする。既往の研究から活性炭担持ニッケル超微粒子が有望であったのでこれを用いた。測定結果より反応速度式を求めた。そしてその反応速度でどの程度の熱量が取り出せるかを速度論的に検討した。発熱反応器は触媒粒子を充填した固定層を想定している。速度論的検討としてこの反応器について速度式をもとに熱出力速度を計算しその出力性能を考察した。

第4章 アセトン水素化発熱反応速度の測定

AHP系ヒートポンプを発熱反応側から速度論的に検討するために、本ヒートポンプの反応条件下でのアセトン水素化発熱反応について研究した。触媒として活性炭担持ニッケル超微粒子を用い、気相接触式固定層型反応器において反応速度を測定し速度式を求めた。

4. 1 既往の研究

平衡論的検討より、本ヒートポンプでは発熱反応温度は473K前後である。既往の研究では373K以下の低温部では研究が行われているが^{46, 47)}、473Kの温度付近での検討は行われていない。低温部での研究において、 γ -アルミナ (γ - Al_2O_3) 担体に含浸法によりニッケル、コバルト、鉄、銅を担持した触媒を調製し、アセトン分圧10~40kPa、2-プロパノール分圧5~20kPa、水素分圧10~50kPa、反応温度333~363Kで実験が行われた。その結果、ニッケルが最も活性が高く、次いでコバルトが高かった。この温度域では選択率100%で2-プロパノールが生成した。また速度論的検討より反応は表面反応律速と報告している。

4. 2 触媒

4. 2. 1 活性炭担持ニッケル超微粒子触媒

アセトン水素化反応を研究するにあたり、適した触媒を選定する必要があった。斉藤らは2-プロパノール脱水素反応（本ヒートポンプの吸熱反応）を各種の触媒で行い各触媒の活性を比較した⁴⁸⁾。その結果をTable 4-1に示す。これよりニッケル超

Table 4-1 2-プロパノール液相脱水素触媒の活性比較⁴⁹⁻⁵⁶⁾

触 媒	活性/ $\text{mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$
金属ニッケル超微粒子	136
ホウ化ニッケル粉末	60
ラネー・ニッケル	55
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_6$	17.3
$\text{Ru}_2(\text{OAc}_F)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_6$	14
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2)_6$ シリカ修飾	7.74
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4$	4.0
$\text{Ru}(\text{OAc}_F)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 樹脂固定	0.84

微粒子がもつとも活性の高い触媒であることが示されている。活性は逆反応であるアセトン水素化反応についても有効であると考え、このニッケル超微粒子を触媒として用いることにした。

ニッケルを選んだもう一つの理由は、ニッケル金属が水素化触媒として工業的に広く用いられ、また白金等の水素化触媒よりも穏やかに反応するため、アセトンのケトン基の水素化反応が脱水反応まで進まずアルコール化で留まることが期待できたからである。

ニッケル超微粒子は真空冶金製で、ガス中蒸発法^{57,58)}を用いて作ったものである。形状は球形で平均粒径20nmである。ガス蒸発法によるため鋭い粒径分布を持っている。原子数は約24万個、表面原子数は全原子数の10%程度である⁵⁹⁾。

この超微粒子は粒径が20nmであり微粒金属の範中であることから、反応メカニズムは通常のニッケル個体と似ている。この超微粒子を選んだ理由は表面積が大変大きい(40m²/g)ゆえに単位重量当りの活性が非常に高いこと、また純度が高く表面は比較的均一なため選択性が高いことが期待できたためである。

反応器は流通式固定層型で、ニッケル超微粒子単体で実験を行えば流通ガスとともに粒子も流出してしまう。またこの微粒子は熱に弱くニッケルバルク粒子の融点より低い温度で熔融(シンタリング)がおき耐久性が悪い欠点もある。このため適当な担体が必要で、ここでは多孔質活性炭(三菱化成製HRC-20)を担体として用いた。この活性炭は細孔径が大きく(60nm)超微粒子をその細孔に保持することで、超微粒子の熔融、飛散を防ぐことが出来る。この活性炭でニッケル超微粒子を担持し触媒として用いた。活性炭とニッケル超微粒子の関係を概念図としてFigure 4-1にしめした。

今回用いた多孔質活性炭は表面積は120m²/gと通常の活性炭(1000m²/g以上)よりは小さい。また細孔容積は0.563cc/gであった。この活性炭はカーボンにフェノール系の樹脂を混合し粒状に成形しその後有機物を取り除き賦活を行い作られている。

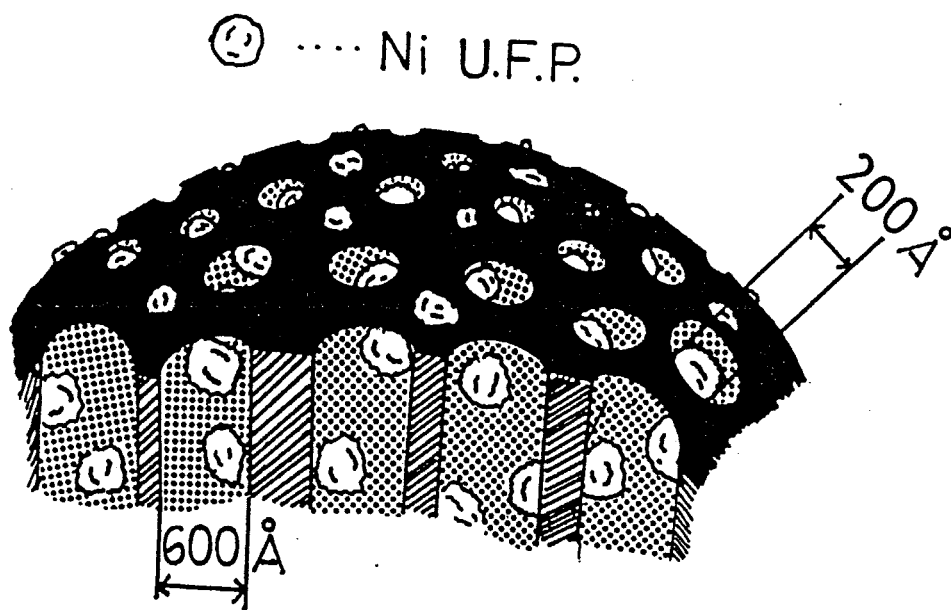


Figure 4-1 Schematic diagram of catalyst of Nickel
ultra fine particle supported on active carbon

4. 2. 2 触媒調整

(1)多孔質活性炭を再賦活するために、1173Kで真空脱気処理を行う。この際、残留したフェノール系有機成分が870K前後で蒸発する。脱気前後の重量変化はおよそ10%程である。

(2)ニッケル超微粒子をアセトン溶媒に投入し、この溶液に超音波を3分間かけて凝集している超微粒子を高分散させる。

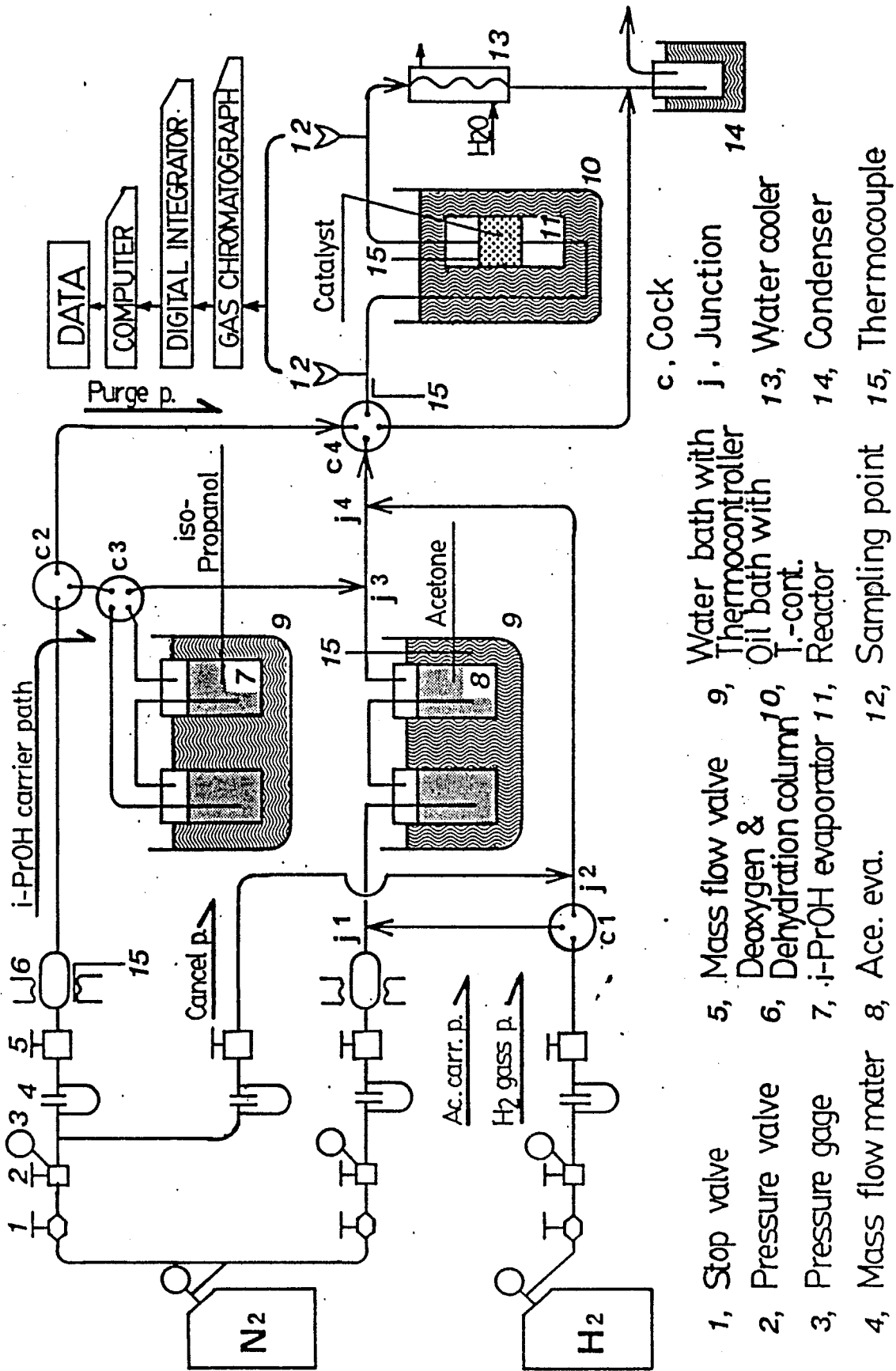
(3)再賦活した活性炭を、このニッケル超微粒子の高分散した液に手早く入れる。超音波を3分間かけ、活性炭にニッケル超微粒子を吸着させる。その後マントルヒーターで加熱しアセトンを気化除去し使用触媒とした。

多孔質活性炭の粒径は0.25~0.71mm、ニッケル超微粒子と活性炭の仕込重量割合は1.0であった。

このニッケル超微粒子は市販時に酸化処理が行われている。触媒活性をあたえるためには除酸処理を行う必要があり本実験では水素還元処理をした。水素還元反応は発熱反応であり、微粒子を焼結させる可能性があるため、還元温度に注意を要する。通常438~458K程度で水素還元を行えば比表面積の低下はないとされている⁵⁹⁾。本実験では、還元温度を493K、2時間で行った、通常還元温度より高温のため焼結は進むが、反応活性が安定することが分かったためこの条件で行った。

4. 3 実験装置と実験方法

Figure 4-2に実験装置を示した。この反応器は流通式の気相接触型微分反応器である。触媒反応器は円筒状のガラス（ハイレックス）製で内径25mm、管長さ250mmである。触媒を反応管中央に約5g、層高さ約25mm充填し石英ウールで前後をささえた。反応管はオイルバスによって恒温に保たれた。反応ガスを作るために反応に不活性な窒素ガスで恒温の蒸発器からアセトン、2-プロパノールを気化同伴させ、水素ガスと混合する。実験は窒素、水素ガス流量及び各蒸発器温度を調整し所定の濃度の反応ガスを発生させ、反応器を所定の恒温に



- 1, Stop valve
- 2, Pressure valve
- 3, Pressure gage
- 4, Mass flow meter
- 5, Mass flow valve
- 6, Deoxygenation & T-ctrl.
- 7, i-PrOH evaporator
- 8, Ace. eva.
- 9, Water bath with Thermocontroller
- 10, Oil bath with T-ctrl.
- 11, Reactor
- 12, Sampling point
- 13, Water cooler
- 14, Condenser
- 15, Thermocouple

Figure 4-2 Experimental apparatus

したのち触媒反応を行った。反応器の入口と出口の反応ガスをガスタイトシリンジで0.3ml採取しガスクロマトグラフ（島津製作所GC-3BT, 熱伝導度検出型）を用いて分析した。反応器前後の組成変化より仕込触媒重量当りの反応速度を求めた。反応転化率がおよそ5%以下であったので反応速度は微分反応速度として扱った。

4. 4 実験結果

4. 4. 1 触媒劣化

入口反応分圧一定で長時間反応実験を行った。その結果、反応初期に急速に活性が下がり約100時間後に活性は安定した。初期の活性低下の原因として、活性炭からの超微粒子の脱落、超微粒子同士の焼結による活性低下が考えられた。反応速度の測定は反応経験100時間後の活性の安定した状態で行った。

4. 4. 2 副反応

副反応生成物としてメタン、二酸化炭素、一酸化炭素、水、プロパンが確認された。メタンが主たる副反応物であり、メタンのみを考慮した反応器前後の物質収支は $100 \pm 0.2\%$ であった。副反応は反応温度に依存し温度が高くなるに連れて増大した。副反応は458K以下では検出されず、473Kで副反応の選択率が約2%、493Kで約5%であった。副反応のない温度域のみで主反応速度を測定することが望ましいが、反応の傾向をつかむために副反応発生温度域においても測定を行った。以下の反応速度はアセトン水素化反応(主反応)の速度である。

4. 4. 3 測定結果

最初に供給反応ガスに2-プロパノールを含まず2-プロパノール濃度の低い反応濃度域で速度測定を行った。そこで反応ガス中の水素、アセトン分圧の反応速度への影響を調べた。Figure 4-3にアセトン濃度一定のときの反応速度に与える反応ガス中の水素分圧の影響を

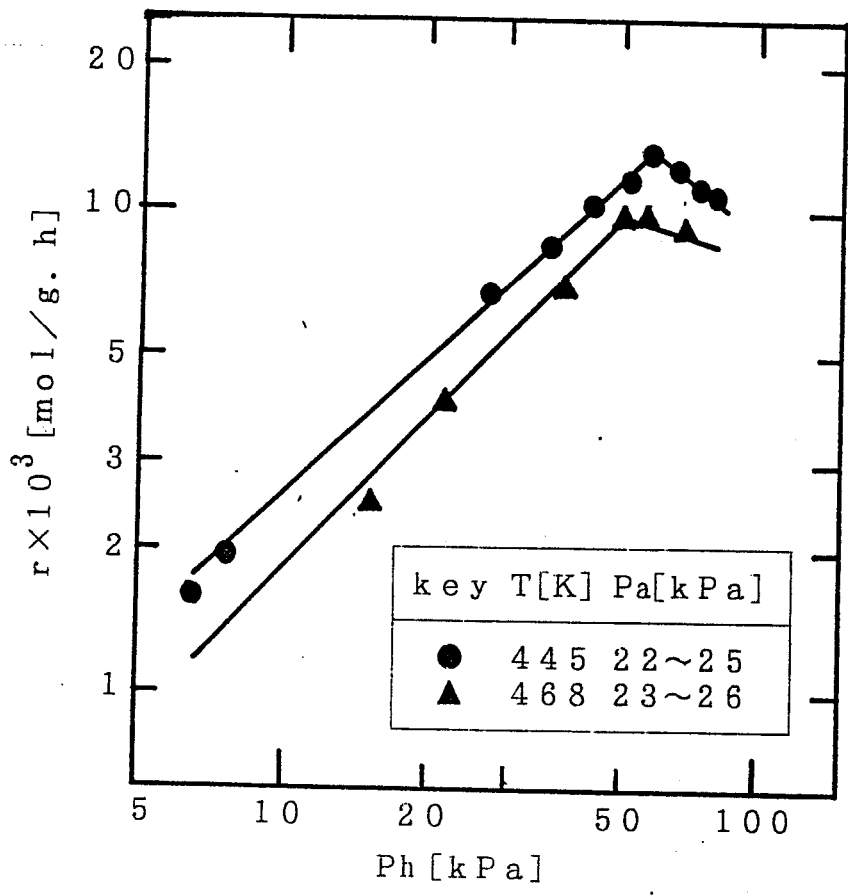


Figure 4-3 Relationship between partial pressure of hydrogen and reaction rate

示した。ピークをもった変化をしている。水素分圧が 50kPa以下では反応次数は約1次で、50kPa以上ではマイナスの次数である。不均一触媒反応速度は一般的に濃度による速度向上効果と吸着による速度阻害効果の2つの要因に大きく影響を受ける。図中、低濃度で速度が向上しているのは、濃度の増大により速度向上効果が大きくなるためである。高濃度域で速度が減少しているのは、吸着による速度阻害効果が速度向上効果にくらべ顕著になるためである。高温になると反応速度が下がるのは反応速度が発熱反応のためである。

Figure 4-4に反応速度とアセトン分圧の関係を示した。パラメータとして水素分圧をとった。低い分圧では反応次数は1次であり、圧力が高くなるとマイナスの次数である。高圧時にはFig. 4-3同様に吸着による速度阻害の効果があらわれている。これらの測定温度範囲での平衡定数 K_0 は0.9~5.0であった。実験における反応濃度積 $P_i/(P_a \cdot P_h)$ は0.25以下であり反応平衡から離れたところで反応が行われているので、主反応が逆反応より十分速く、また2-プロパノールの反応速度に与える影響は小さく反応は不可逆に進むと考えた。

次に2-プロパノールを反応ガスに加え反応平衡に近い可逆反応状態での反応速度を測定した。Figure 4-5にアセトン、水素分圧一定での2-プロパノールの反応分圧と反応速度の関係を示した。濃度が高くなるにつれて速度は単調に減少している。反応次数はほぼ-1次であった。これは2-プロパノールの吸着阻害の影響である。反応温度が高くなると速度は下がっているのは発熱反応のためである。

4. 5 反応速度式

4.4.3節の測定結果を説明するための反応速度式として、いくつかの反応機構を検討した。その結果、以下の反応速度式が実験値をよく説明することが明らかになった。

$$r = \frac{k_1 (P_a P_h - P_i / K_0)}{(1 + K_a P_a + K_h P_h + K_i P_i)^2} \quad (4-1)$$

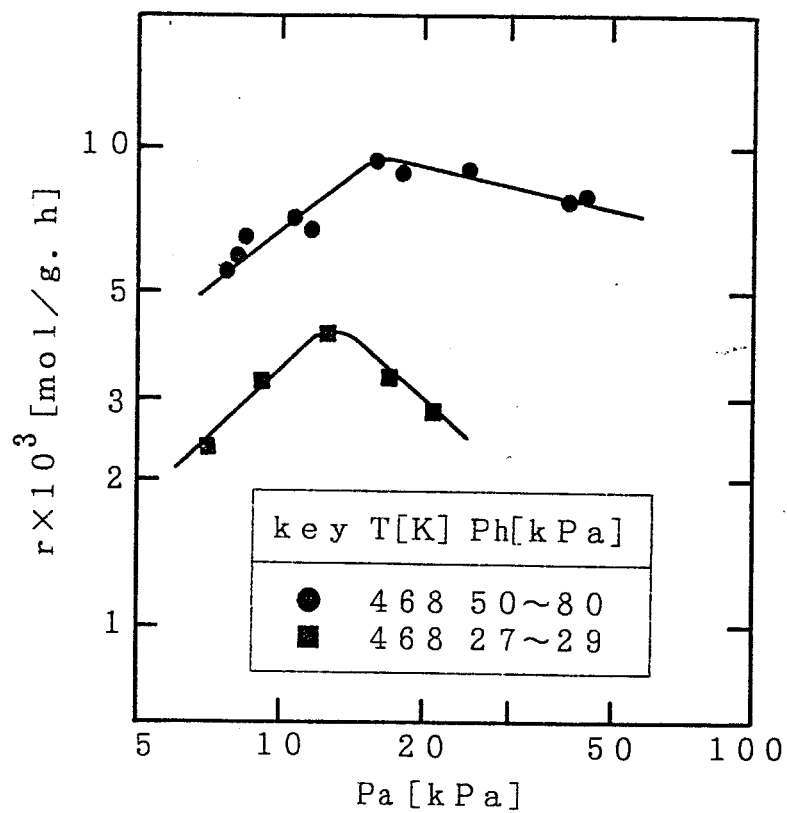


Figure 4-4 Relationship between partial pressure of acetone and reaction rate

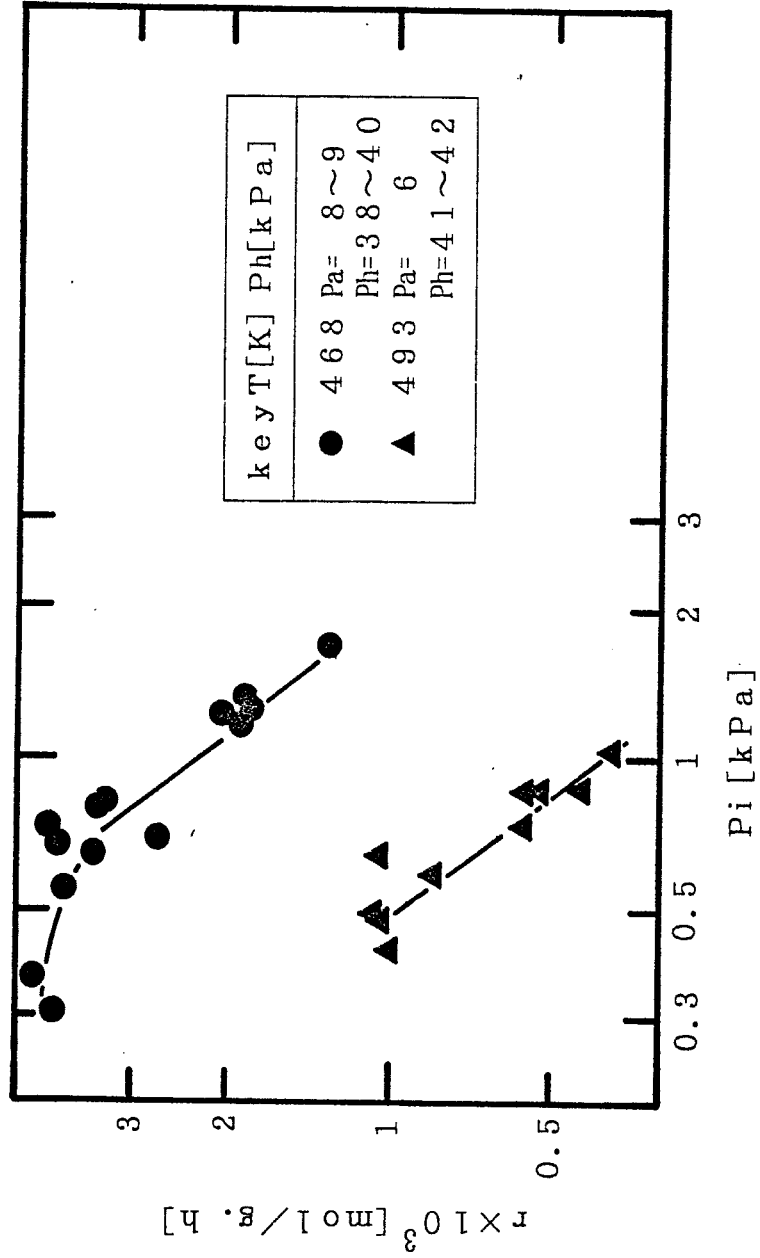


Figure 4-5 Relationship between partial pressure of 2-propanol and reaction rate

$$K_D = k_1 / k_2 = k_f K_a K_h / k_b K_i \quad (4-2)$$

ただし、 $k_1 = k_f K_a K_h$ 、 $k_2 = k_b K_i$ である。この式はLangmuir-Hinshelwood型反応機構にもとづくニッケル超微粒子表面上での表面反応律速と水素、アセトンの競争吸着を仮定している。

Eq. 4-1の妥当性を検討する。与式を線形化すると、

$$\left(\frac{P_a P_h - P_i / K_D}{r} \right)^{1/2} = \frac{1}{k'} + \frac{K_a P_a}{k'} + \frac{K_h P_h}{k'} + \frac{K_i P_i}{k'} \quad (4-3)$$

$$k' = (k_1)^{1/2} \quad (4-4)$$

まず2-プロパノール分圧が低く不可逆に反応が進む範囲について検討を行う。この範囲では2-プロパノール分圧 P_i は近似的に0とおける。この範囲でアセトン分圧一定であればEq. 4-3の左辺は水素分圧の一次の関数になる。この範囲でアセトン分圧一定で水素分圧を変えた測定結果について、Figure 4-6に水素分圧とEq. 4-3の左辺（これを $F(r)$ とする）との関係を示した。ほぼ一次直線で近似できている。同じ範囲で水素分圧を一定、2-プロパノール分圧が0としたとき $F(r)$ はアセトン分圧の一次の関数となる。この範囲で水素分圧一定でアセトン分圧を変えた測定結果について、Figure 4-7にアセトン分圧と $F(r)$ との関係を示した。ほぼ一次直線で近似できている。

次に2-プロパノールを反応ガスに加えその濃度が高い範囲について検討をおこなう。アセトン、水素濃度一定であれば $F(r)$ は2-プロパノール分圧と一次の関数になる。アセトン、水素分圧一定での測定結果について、Figure 4-8に $F(r)$ と2-プロパノール分圧の関係を示した。ほぼ一次直線で近似できている。各図とも各分圧と $F(r)$ は1次で近似できていることから、Eq. 4-1で反応速度が説明できてい

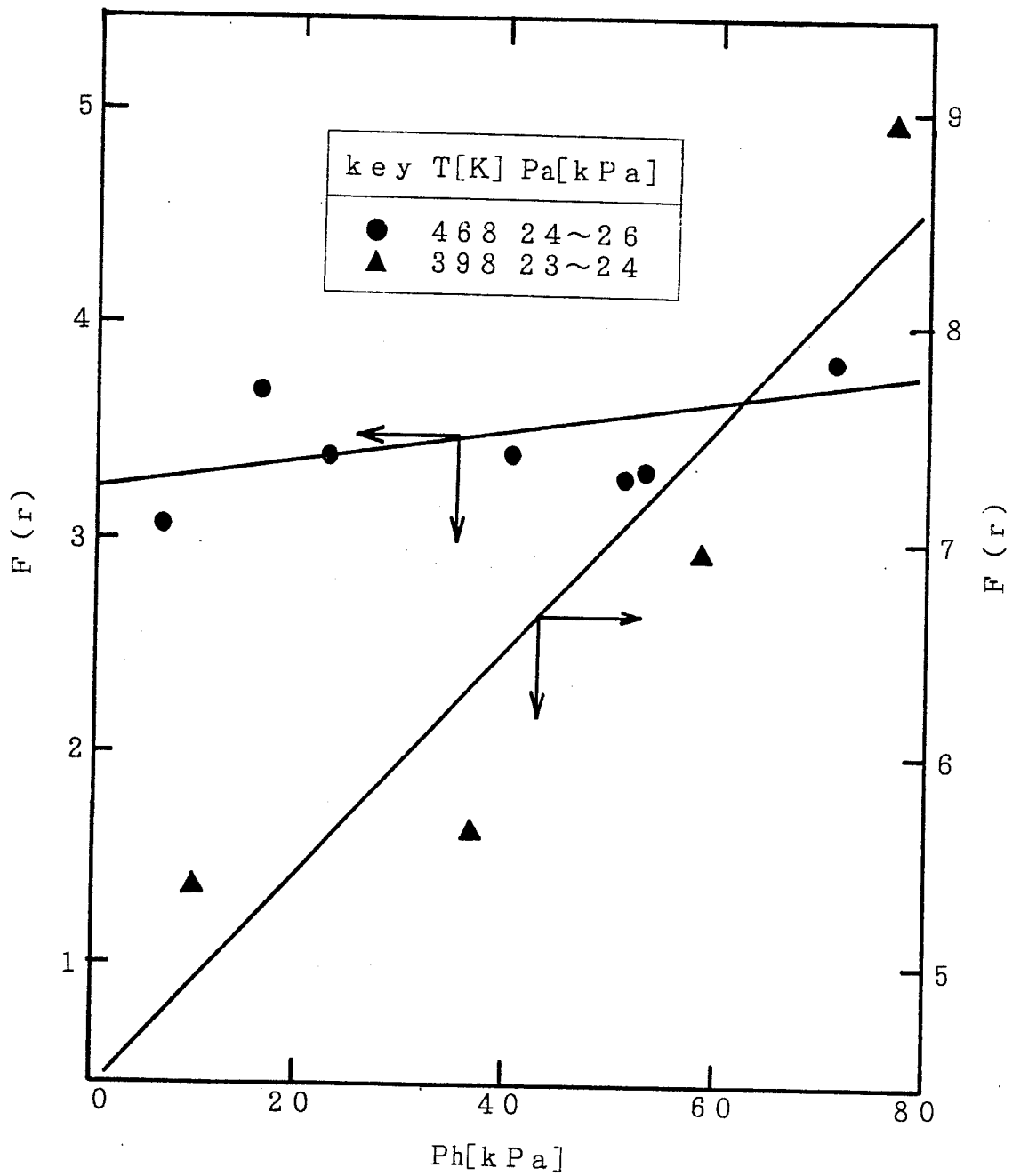


Figure 4-6 Relationship between partial pressure of hydrogen and function of reaction rate

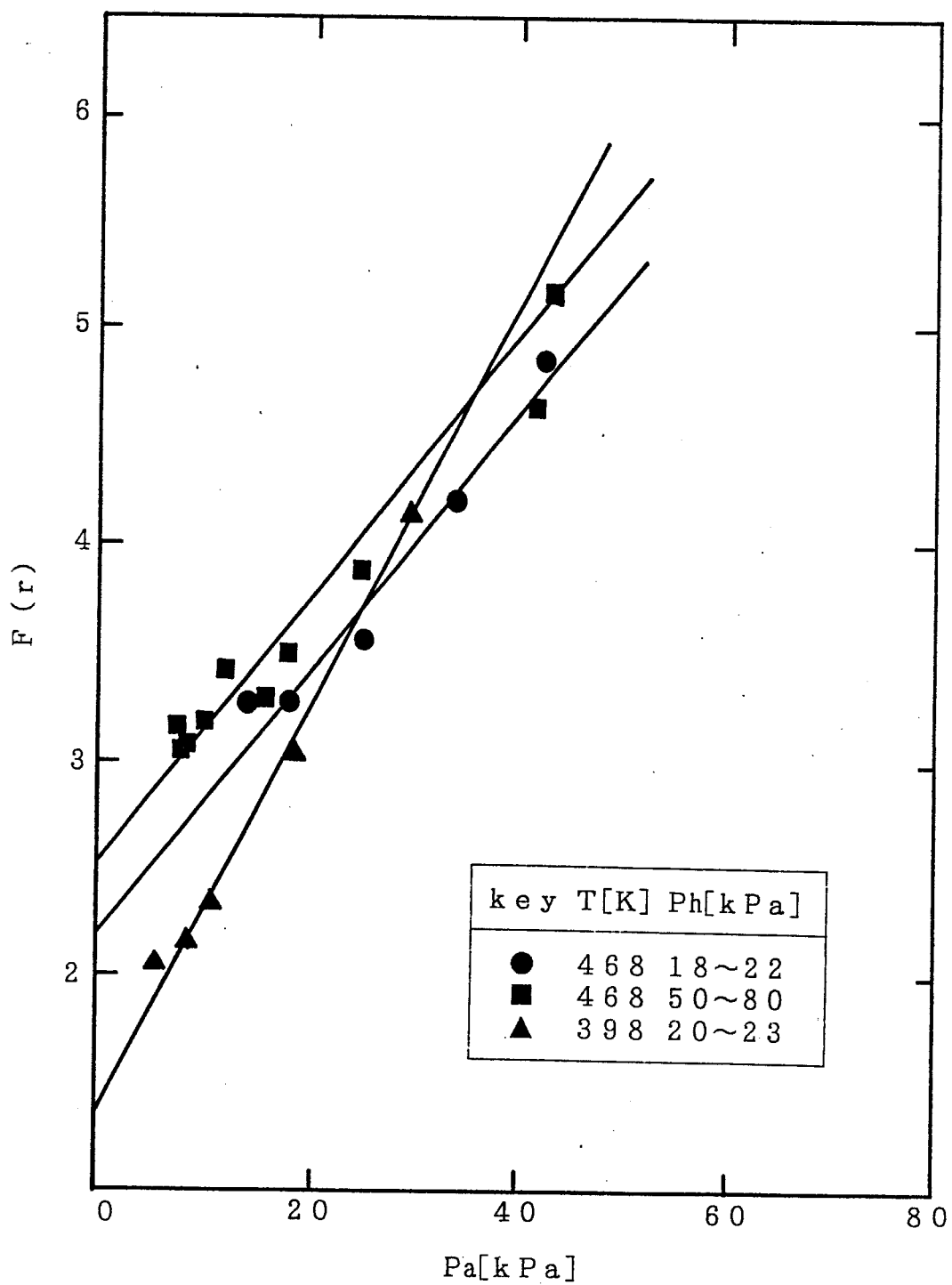


Figure 4-7 Relationship between partial pressure of acetone and function of reaction rate

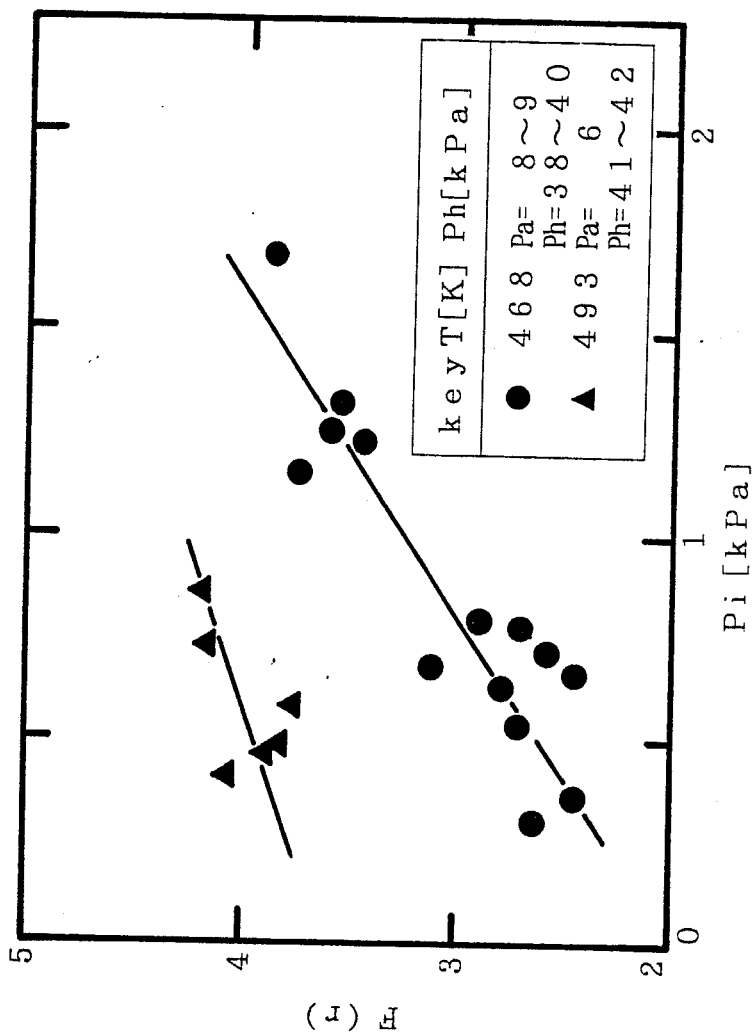


Figure 4-8 Relationship between partial pressure of 2-propanol and function of reaction rate

るといえる。これらの各プロットを一次直線近似しその直線の傾き、切片より各温度の各定数を求め、さらに Arrheniusプロットより各活性化エネルギー、頻度因子を求めた。

$$k_f = 1.460 \times 10^7 \exp(-61.50 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (4-5)$$

$$K_a = 1.806 \times 10^{-10} \exp(54.39 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (4-6)$$

$$K_h = 2.547 \times 10^{-16} \exp(82.42 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (4-7)$$

$$k_b = 3.250 \times 10^6 \exp(-76.15 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (4-8)$$

$$K_i = 4.758 \times 10^{-14} \exp(94.14 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (4-9)$$

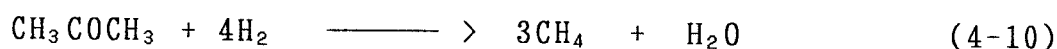
$$R = 8.314 \text{ J/mol.K}$$

この速度式を次章の速度論的解析に用いた。

4. 6 副反応についての考察

本システムは、クローズドサイクルで運転されるため、反応物が循環する。それゆえわずかな副反応であってもその抑制は重要である。

現在確認されている副反応の主たる生成物はメタンである。この反応は以下の様に考えられる。



メタンが生成するためには、アセトンのC-C及びC=O結合を切断する必要があり、水素化反応より高い活性化エネルギーが必要である。よってこの反応は、触媒上の高活性点で起きていると考えられる。

Figure 4-9に金属表面の模式図を示した⁶⁰⁾。格子結合の不連続点では、不飽和結合手が存在する。図のステップ、キンクがそれに当り、化学反応性に富み、高活

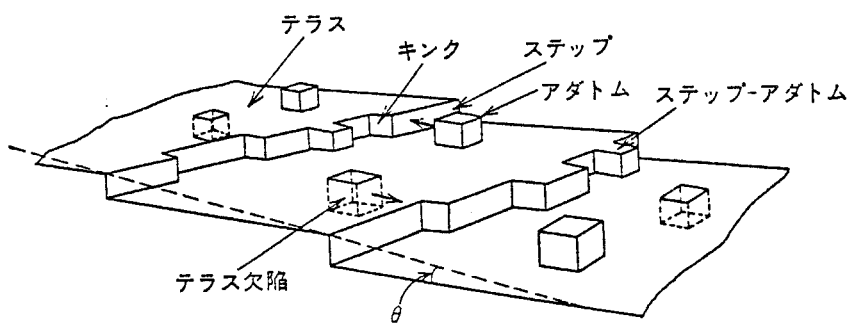
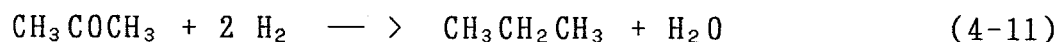


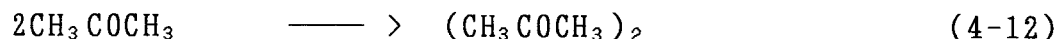
Figure 4-9 固体表面の模式図⁶⁰⁾

性を有している。ニッケル超微粒子は外表面が比較的均一であるが、一部にステップ、キンクが存在しそこでメタンが生成していると考えられる。

他の副反応生成物としてはプロパン、水が確認されていることから次の副反応も考えられる。



またアセトンの2量化が予想される。



これらの抑制が必要である。現在のところもっとも効果的な対策は、反応温度を458K以下にすることである。458K以上での反応の場合には有機酸により高活性点を被毒するのが有効である。しかし、この場合主反応速度も通常下がるので最善の対策とはいえない。

4. 7 要約

アセトン水素化発熱反応を 398~493K、常圧の範囲で反応速度を測定した。その結果、反応はLangmuir-Hinshelwood機構にもとづく表面反応律速、アセトン、水素、2-プロパノールの触媒表面競争吸着で説明ができた。そしてこの仮定にそった反応速度式および式中

の定数を決めた。

第5章 AHP系ケミカルヒートポンプ発熱反応器の速度論的検討

この章ではAHP系ケミカルヒートポンプの速度論的検討として、発熱反応器について得られた反応速度式をもとに固定層内の温度分布と熱出力を計算した。またこの計算結果をもとに反応器の性能、設計条件を検討した。

5. 1 発熱反応器

ケミカルヒートポンプの反応器と通常の反応器は目的が違う、つまり前者は反応熱の出し入れが目的なのに対し、後者は反応物を取り出すことが目的だからである。それゆえケミカルヒートポンプに適した反応器をあらためて検討する必要がある。ここでは第4章で得たアセトン水素化反応速度式をもとにAHP系ケミカルヒートポンプの発熱反応器について速度論的検討を行う。

反応器モデルとして触媒を充填した管型固定層型反応器を想定した。層の外部と熱交換を行うとし、その熱交換量を熱出力として計算した。この形式の反応器で反応を行う場合に考慮することは熱出力とともに温度分布である。固定層は伝熱性の低い触媒粒子からなるため伝熱律速になることが考えられ、そのためにホットスポットが固定層（触媒層）軸方向、半径方向にできる可能性がある。これまでの実験より458K以上ではメタンの発生を主とする副反応が起こり、温度が高くなるにつれ副生成物の量は増大する。したがってホットスポットが発生する部分では副反応が起こりやすくなり、閉鎖系で反応を行うケミカルヒートポンプには不都合になる。またホットスポット部では層内の質の高い高温熱が出力として活かされないためヒートポンプ用の反応器としてやはり不都合である。以上より固定層内の温度分布が重要な検討事項になる。

そこで計算では反応器を軸方向、半径方向の2次元で扱い、定常運転時での温度分布と濃度分布を求め、つづいて反応器外部に取り

出せる熱出力を求めた。

5. 2 計算モデルと計算方法

5. 2. 1 反応器モデル

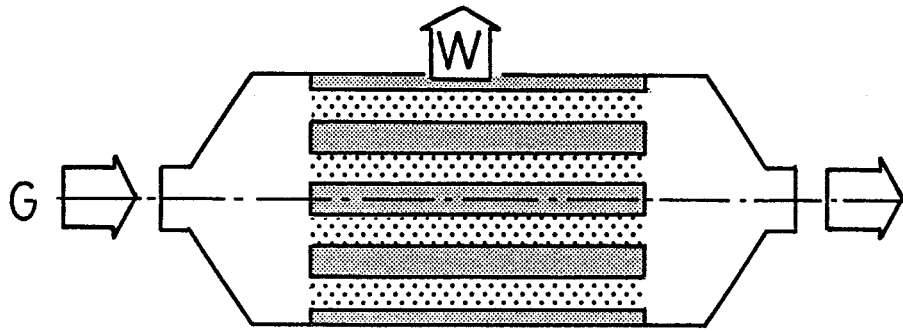
仮定した反応器の概要をFigure 5-1に示す。1パス多管円筒型熱交換器を反応器として想定した(a)。器内の1inch円筒管を固定層型触媒反応管(b)とし、管内に活性炭担持ニッケル超微粒子触媒を充填する。図中水平の矢と垂直の矢はそれぞれ反応ガスと熱の流れを示す。各記号については後述する。反応管は390本で反応器(熱交換器)は外径700mmの円筒状である。反応ガスを入口温度443Kで管内に送り込みシェル側には443Kの高圧飽和熱水を通し、反応管より外部に移動した熱は443Kの飽和水蒸気として取り出すことにする。

5. 2. 2 計算モデル

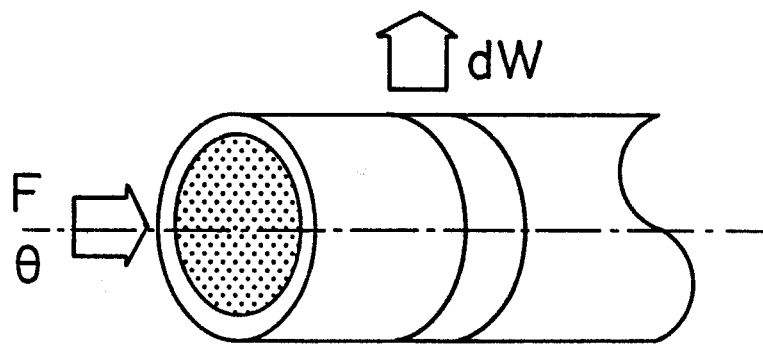
計算では反応管中に反応ガスを流したときの軸方向及び半径方向の温度分布、反応率分布を2次元定常モデルにより解析した。なお基本的な計算モデルは橋本⁶¹⁾の文献を参考にした

触媒層はその内部に固相と流体相が存在する不均一系であるが、触媒相全体を多孔質の個体の棒とみなし、半径方向の熱移動が伝導によつてのみ記述できると考え半径方向の有効熱伝導度 k_r [W/m.K] を用いる。一方、管壁近傍においては空管の時と同じように管内壁の流体境膜による伝熱抵抗がある。その効果を見かけの境膜伝熱係数 h_w [W/m².K] によつて表現する。また半径方向に温度分布が生ずると、反応速度が各点で異なり半径方向に濃度分布も発生することになり、濃度差を推進力として物質移動が起きる。この現象を表現するために半径方向の混合拡散係数 D_r [m²/s] を導入する。 Fig. 5-1 (c)に半径方向の熱、物質移動抵抗の概念図を示す。

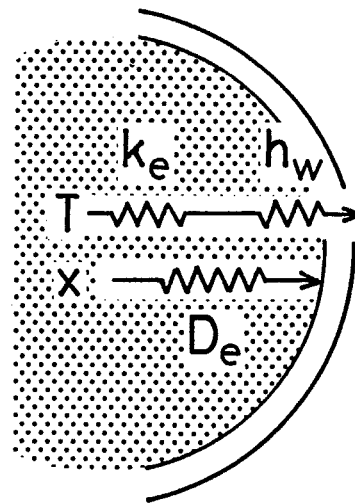
触媒相の条件として以下のことを仮定した。(1)流体と個体粒子の温度差はない。(2)軸方向の熱伝導と物質の拡散は無視する。(3)断面内の反応ガス流速は均一である。



(a)



(b)



(c)

Figure 5-1 Schematic diagram of exothermic reactor model for calculation (a) Exothermic reactor with heat exchanger (b) Tube reactor (c) Sectional view of tube reactor

以上をもとにエンタルピー収支、物質収支式をたてた。Figure 5-2に収支式の対照となる触媒層の円環形体積要素を示した。中心線方向が軸方向を示し、上下が半径方向を示す。また左が反応器入口である。エンタルピー収支をとると、(1)、(3)より熱が流入しそれと共に反応による熱が発生する。これが(2)、(4)に除去されるとすると定常状態では

$$(1)+(3)-(2)-(4)=(5)=0 \quad (5-1)$$

が成立する(1)～(5)の各値を計算し整理すると、熱収支式は、

$$-\frac{dT}{dz} + \frac{k_e}{GC_0} \left(\frac{d^2T}{dR^2} + \frac{dT}{R dR} \right) + \frac{r \rho (-\Delta H_r)}{GC_0} = 0 \quad (5-2)$$

同様に物質収支式は、

$$-\frac{dx_a}{dz} + \frac{D_e}{u} \left(\frac{d^2x_a}{dR^2} + \frac{dx_a}{R dR} \right) + \frac{r \rho M_{a,v}}{G y_0} = 0 \quad (5-3)$$

ここで x_a はアセトンの反応率をあらわす。 C_a 、 C_{a0} をそれぞれアセトンの反応時と初期の濃度と定義すると x_a は

$$x_a = (C_a - C_{a0}) / C_{a0} \quad (5-4)$$

また T は温度、 z は入口からの軸方向距離、 R は半径方向距離、 $M_{a,v}$ は反応原料の平均分子量、 y_0 は反応機入口でのアセトン分率、 G は質量流量、 C_0 はガス平均熱容量、 ρ は触媒密度、 r は反応速度をあらわす。境界条件は、

$$\text{管入口 } z=0 \text{ において } T=T_0, \quad x_a=x_{a0} \quad (5-5)$$

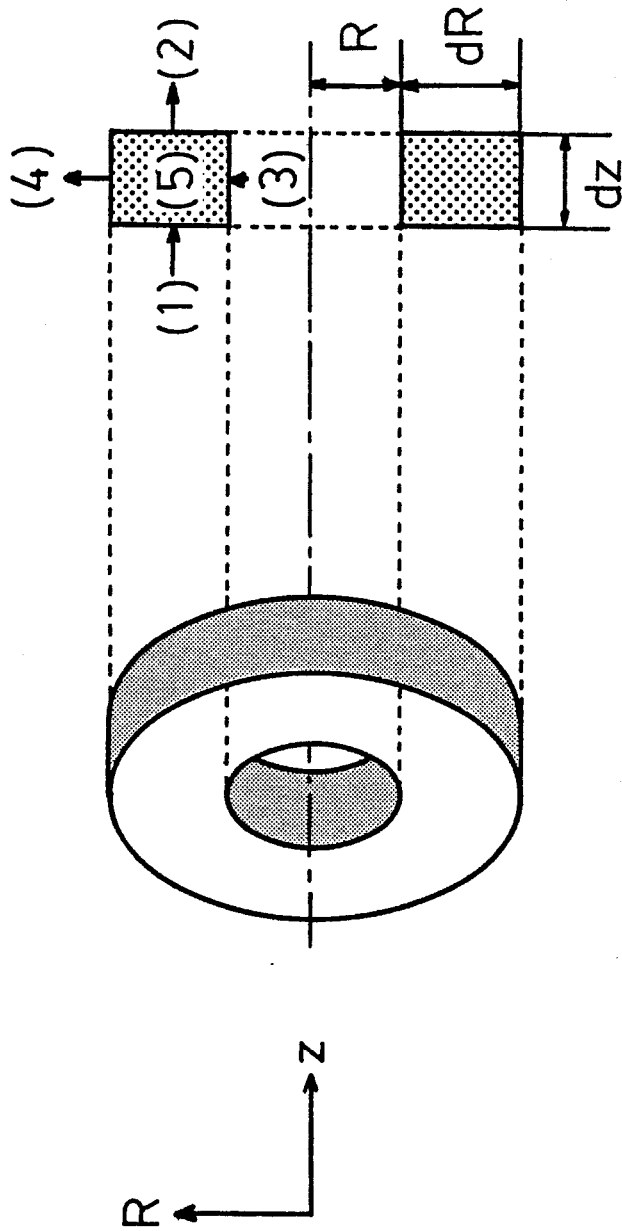


Figure 5-2 Schematic diagram of calculation element

Table 5-1 Design specification

Parameter	Value
T_w :Wall temperature	443K(=170°C)
T_{in} :Inlet gas temperature	443K(=170°C)
P :Reaction pressure	101kPa
θ :Mole mixture ratio(H ₂ /Acetone)	2~10
F :Inlet gas flow rate	0.005~0.10mol/s.tube
G :Mass specific velocity of gas	0.153~3.07mol/m ² .s
D_r :Reactor outside diameter	0.700m
N_t :Number of tubes	390tubes
L :Bed depth	2.00m
d :Tube outside and inside diameter	0.0250/0.0213m
d_p :Catalyst diameter	0.001m
ρ_b :Catalyst density	500kg/m ³
k_s :Effective heat conductivity of catalyst	0.27W/m.K
e :Emissivity of catalyst	0.77
ε :void of bed	0.35
k_e :Effective heat conductivity of bed	0.46~4.39W/m.K
h_w :Heat transfer coefficient	423~3600W/m ² .K
C_p :Average heat capacity of gas	2.54~4.99kJ/kg.K
Re :Reynolds number of particle	13~260
Pr :Prandtl number	0.68
Pe :Peclet number	10.0

$$\text{管中心 } R=0 \text{ において } dT/dR = dx_a/dR = 0 \quad (5-6)$$

$$\text{管内壁 } R=R_w \text{ において } -k_e(dT/dR) = h_w(T-T_w) \quad (5-7)$$

$$dx_a/dR = 0 \quad (5-8)$$

である。

Eqs. 5-2, 3は放物型の偏微分方程式であり、反応速度項 r は反応率ならびに温度の非線形関数であるため解析解を求めることは困難である。そこで、Eqs. 5-2, 3を有限差分式に変換して、反応層入口から逐次的に温度、反応率を計算する陽的な数値解法で計算した。設定データをTable 5-1に示した。

5. 2. 3 計算パラメータの設定

計算に用いたパラメータの中で半径方向の境膜伝熱係数、有効熱伝導度は固定層の形態、流速、温度などの関数のため反応条件に応じた値を用いる必要があった。

(a) 境膜伝熱係数 h_w [W/m².K]

Beekら⁶²⁻⁶⁴⁾が円管内に球形粒子を充填した固定層についての境膜伝熱係数の相関式を提出している。

$$h_w d_p / k_f = 0.203 (Re)^{1/3} (Pr)^{1/3} + 0.220 (Re)^{0.8} (Pr)^{0.4} \quad (5.8)$$

$$Re = d_p u \rho / \mu \quad (5.9)$$

$$Pr = C_p \mu / k_f \quad (5.10)$$

ここで Re は粒子基準のReynolds数、 k_f は流体の熱伝導度をあらわす。本計算ではEq. 5-8より境膜伝熱係数をもとめた。

(b) 有効熱伝導度 k_e [W/m.K]

k_e は触媒粒子の有効熱伝導度 k_s からえられる流れを伴わない層の有効熱伝導度 k_e^0 より導かれる。活性炭担持ニッケル超微粒子触媒の有効熱伝導度は測定されていないため、計算では近似的に活性炭

として扱い活性炭の有効熱伝導度、熱放射率 e を用いた^{65,66)}。

k_e° は次式より導いた。

$$k_e^\circ/k_f = \varepsilon (1+h_{r,v}d_o/k_f) + (1-\varepsilon) / (1/\{\phi + h_{r,s}d_o/k_f + 2/3(k_f/k_s)\}) \quad (5.11)$$

$$h_{r,s} = 0.227\{e/(1-e)\}(T_s/100)^3 \quad (5.12)$$

$$h_{r,v} = [0.227/\{1+\varepsilon/2/(1-\varepsilon)\} \times (1-e)/e] \times (T_s/100)^3 \quad (5.13)$$

$$\phi = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2)\{(e-0.260)/0.2161\} \quad (5.14)$$

$h_{r,s}$ 、 $h_{r,v}$ は放射伝熱係数[W/m².K]、 ϕ_i は総括放射吸収率[-]、 T_s は粒子表面温度をしめす。 ϕ_i は線図より得た⁶⁷⁾

k_e は以下の相関式より得た。

$$k_e/k_f = k_e^\circ/k_f + \alpha (C_o \mu / k_f) (d_o G / \mu) \quad (5.15)$$

混合拡散パラメータ α は線図より得た⁶⁷⁾。

(c)混合拡散係数 D_o [m²/s]

D_o はPeclet数 Pe よりえられる。本計算では既往の研究^{68,69)}より $Pe=10$ として D_o を計算した。

(d)熱出力 W [W]

熱出力は反応が定常であることから、計算管断面と次の管断面間の反応ガスのエンタルピー変化とした。反応管の外表面積基準の単位面積当りの熱量をその区間での熱出力 dW [W/m²]とした。ある区間までのエンタルピー変化に全反応管の数をかけた値を積算熱出力 W [W]とした。

5. 3 計算結果と考察

流量と出力との関係を求めるため混合比 θ (=水素[mol]/アセトン[mol])を一定にして、反応管1本あたりのモル流量 F [mol/s.tube]

を変化させて計算を行った。Figure 5-3にその結果を示す、横軸に反応器入口からの距離 z [m]をとり触媒層（固定層）内の温度分布を示す。図中axis、mean、wallはそれぞれ層中心軸、管断面平均、壁近傍の温度分布を示す。流量として単位断面積あたりの質量流量 G [kg/m².s]をあわせてしめした。

Fig. 5-3(a)では入口付近にホットスポットが生じ管中心軸より管壁に向かって約10Kの温度勾配が生じているが軸方向に進むにつれその温度勾配は急激に小さくなっている。これは入口付近で反応が急速に進み、後半部では反応があまり進んでいないことを示している。このためこの条件では、反応器全体の触媒が十分に生かされていないといえる。

流量が増すに連れてホットスポットは小さくなっている。これは流速の増大により有効熱伝導度、壁境膜伝熱係数が大きくなり管外への熱移動量が促進されるためである。また反応物の供給量がふえるため反応物質が出口付近まで均等に分布するためである。その結果温度分布は均一になり触媒層に均一に負荷がかかっている。

Figure 5-4に管断面区間の熱出力 dW を反応管外表面積基準の単位伝熱面積当りで示した。流量が増すにつれて管全体で出力が向上していることがわかる。

Figure 5-5にそれぞれの触媒層入口から管断面までの積算熱出力を示した。流量の向上とともに熱出力は増加している。

反応器出口の反応転化率は $F=0.005, 0.015, 0.050, 0.10$ でそれぞれ $0.353, 0.238, 0.140, 0.098$ であった。流量が増すと転化率は下がっている。転化率が低いと反応器を出た後のアセトン、水素と2-プロパノールの分離過程に負担が掛かりケミカルヒートポンプとして都合が悪い。したがって、この場合に出力を向上するには反応器をより長くするか、流出ガスの一部を還流する必要がある。また圧力損失は流量とともに増大し $F=0.10$ で約16kPaであった。流量の増大は反応ガスを流すブロワーの動力を大きくしシステム全体の効率を下げるため限界がある。

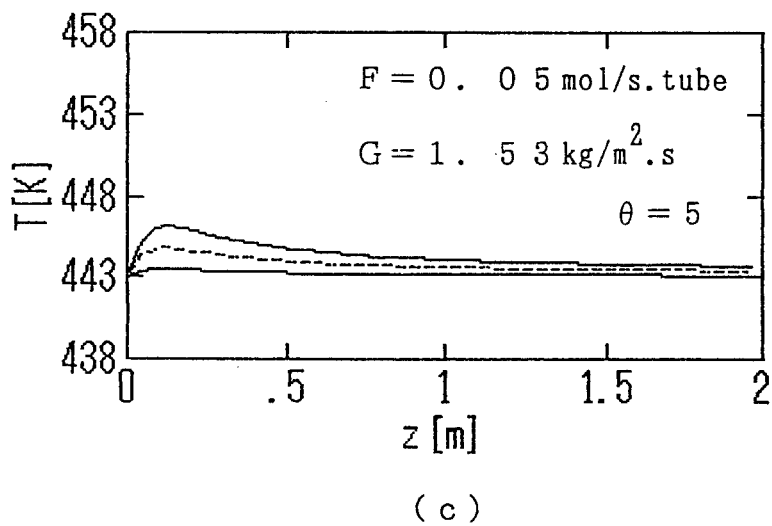
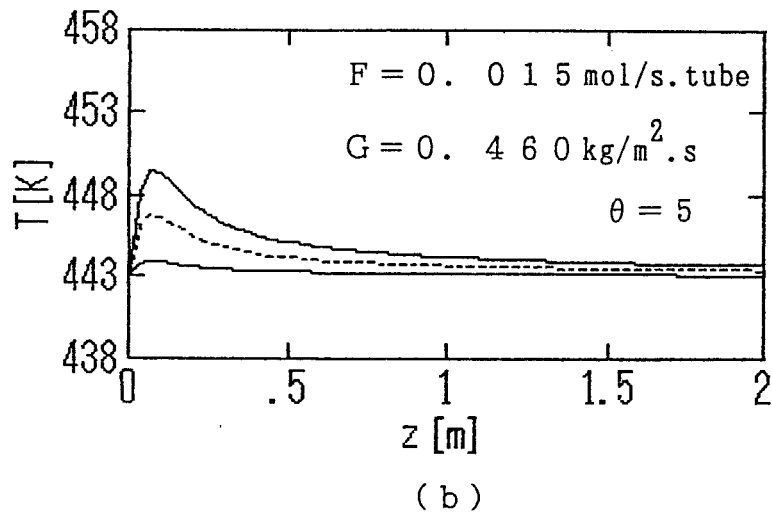
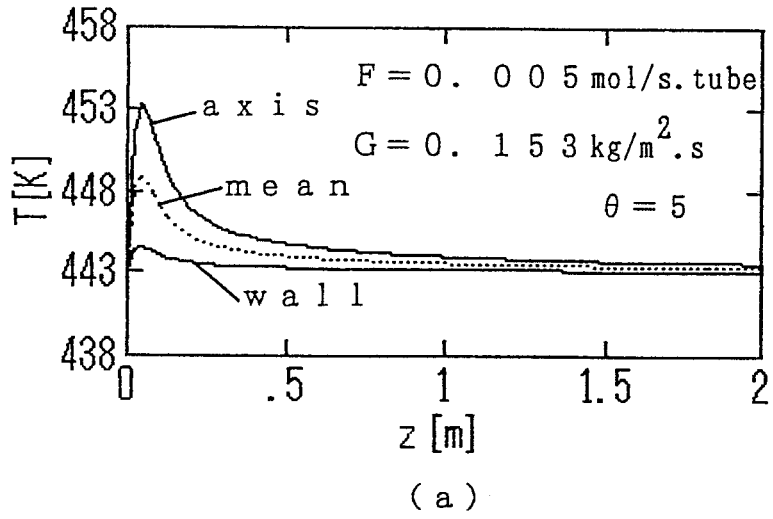


Figure 5-3 Relationship between reactor depth and reactor inside temperature at $\theta = 5$

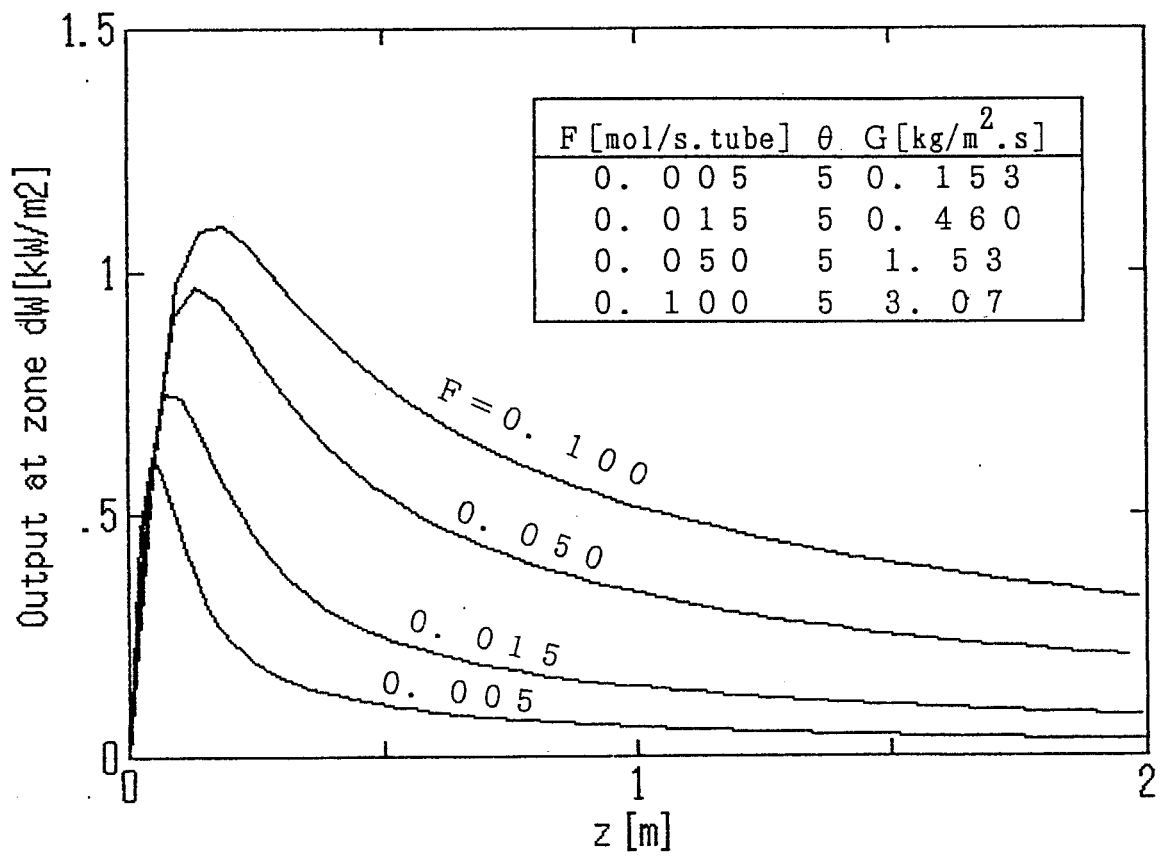


Figure 5-4 Relationship between reactor depth and output at $\theta = 5$

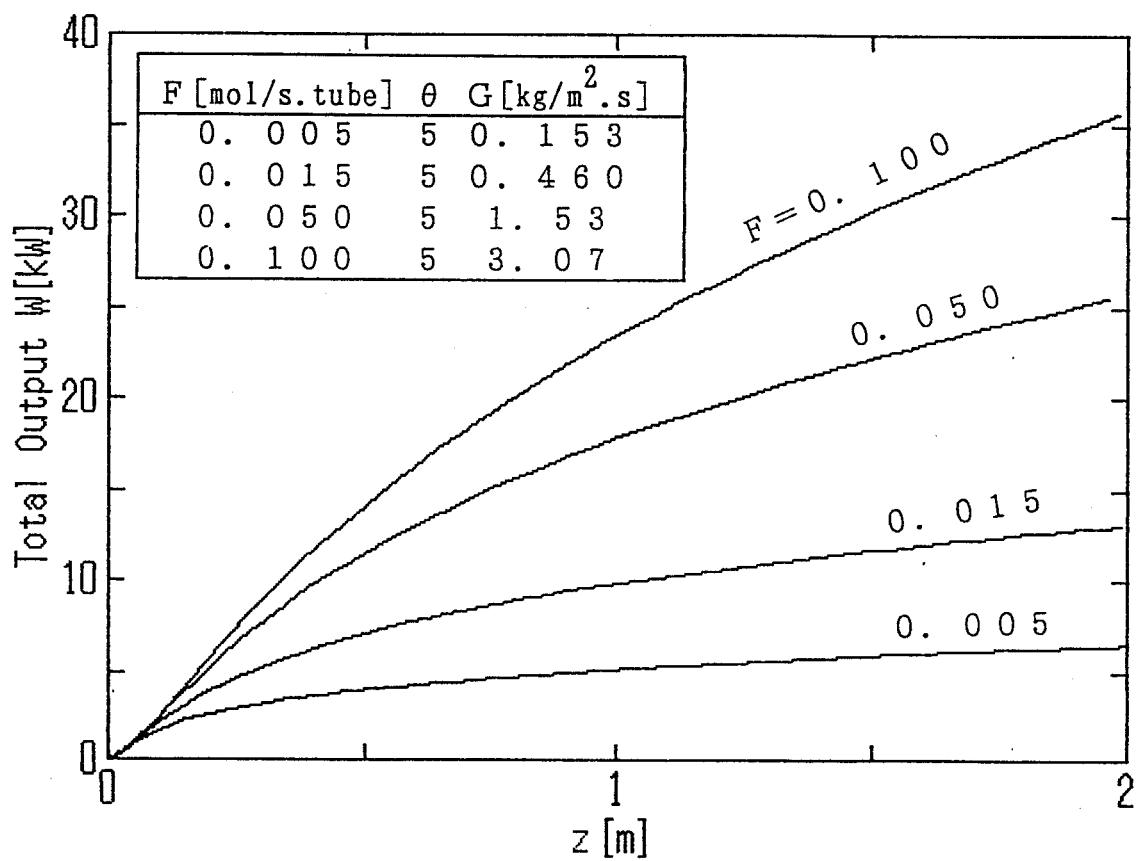


Figure 5-5 Relationship between reactor depth and total output at $\theta = 5$

混合比と出力の関係を知るためにモル流量 F を一定にし反応ガスの混合比 θ (水素[mol]/アセトン[mol]) を変化させ計算をおこなった。Figure 5-6に計算結果を示す。混合比が増大するにつれ入口付近にホットスポットがあらわれている。これは水素量が大きいため反応組成が反応平衡からよりはなれているために反応がよく起きていることをあらわしている。Figure 5-7に同条件での熱出力の計算結果を示した。混合比が大きいと初期の出力は大きい但し出口付近では熱出力は順次下がっている。これは混合比が大きほど供給アセトン量は速く減るため入口で反応が進んだのちは反応は余り進まないためである。また混合比が小さくなると反応層全体で均一に熱が発生している。これは供給アセトン量が多くその濃度が軸方向であまり変わらないためである。Fig. 5-8に同条件の積算出力をしめした。混合比が小さいほど出力が大きくなっていることがわかる。出口での反応転化率は混合比 2、5、10でそれぞれ0.142, 0.278, 0.425であった。混合比を上げると反応転化率は向上するためヒートポンプとしては都合がよい。しかし熱出力が下がりまた反応ガスを供給する蒸留塔にも負担がかかる。以上から混合比には上下ともに限度があるといえる。

計算結果より本反応器の単位伝熱面積あたりの平均熱出力はおよそ $0.1 \sim 0.5 \text{ kW/m}^2$ であった。通常の気・液系多管式熱交換器の総括伝熱係数 U は $30 \sim 300 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ である $\Delta t = 3 \text{ K}$ の時 $Q/A = 0.09 \sim 0.90 \text{ kW/m}^2$ である。このことから本反応器の熱出力は通常の熱交換器とほぼ等しく、反応速度は実用可能な速さといえる。より出力を向上するには流量を上げると効果がある。しかし同時に反応転化率が下がり、また圧力損失が大きくなるためブロワーによる反応ガスの供給仕事が大きくなるため、出力の向上には限度がある。転化率の向上には混合比を上げることが有効であったが、出力が下がりまた反応ガス発生源の蒸留塔に負担がかかるため、やはり限度がある。

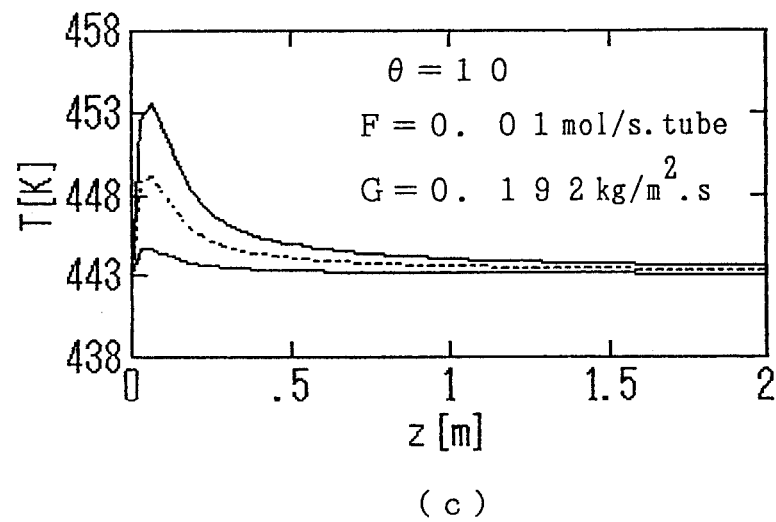
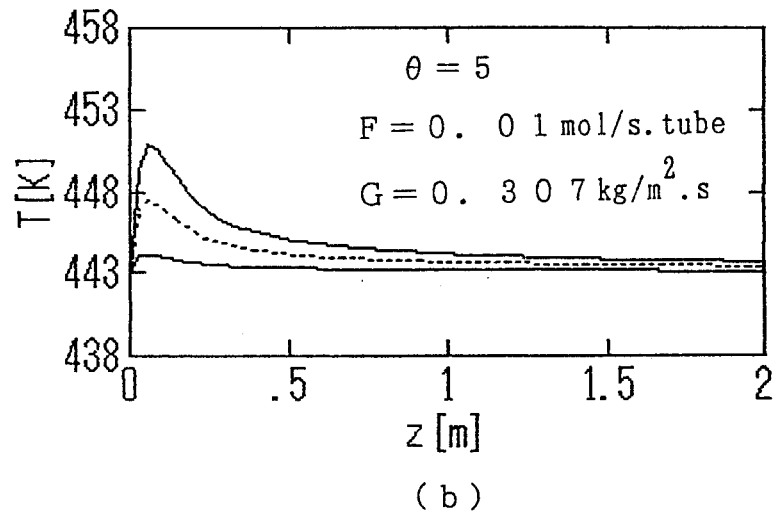
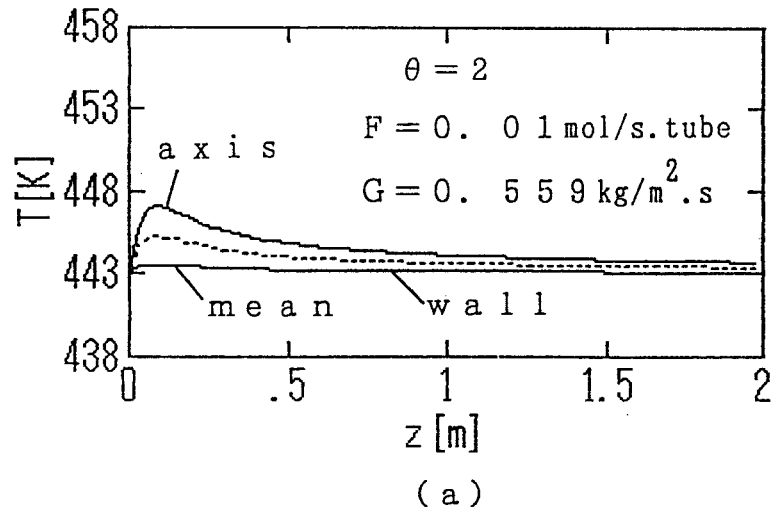


Figure 5-6 Relationship between reactor depth and reactor inside temperature at $F=0.01 \text{ mol/s.tube}$

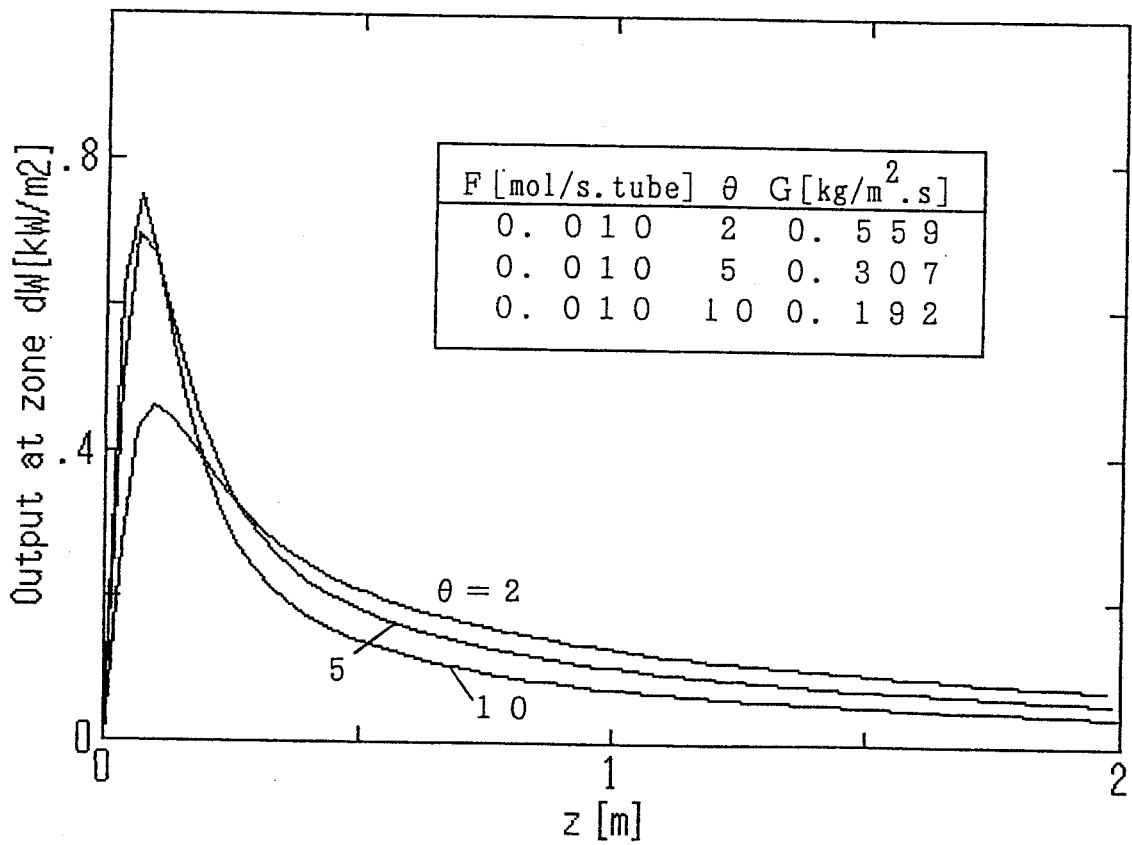


Figure 5-7 Relationship between reactor depth and output at F=0.01 mol/s.tube

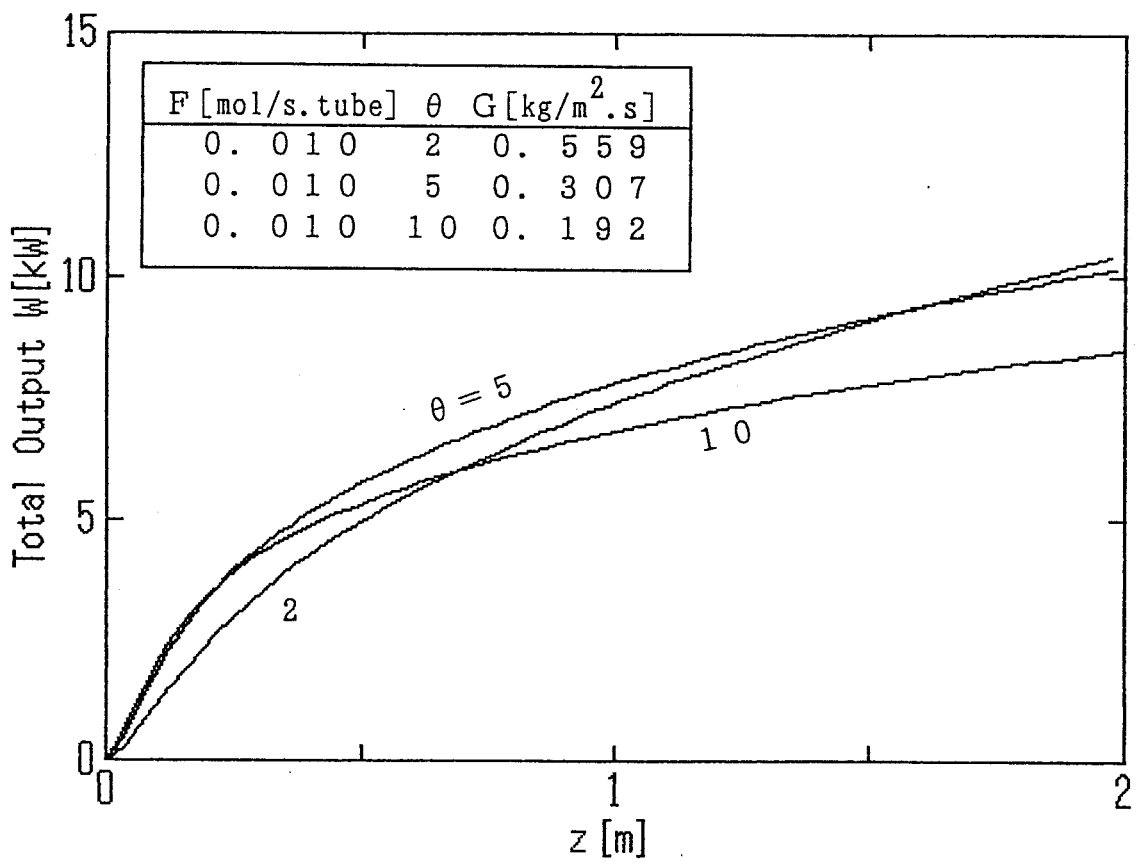


Figure 5-8 Relationship between reactor depth and total output at $F=0.01\text{mol/s.tube}$

よって反応器の性能を向上するには反応速度をより速くする必要がある。このためにはより高活性の触媒を開発する必要がある。またこれに応じた触媒担体が必要となろう。現触媒の担体は粒形の活性炭である。この担体形状は圧力損失が大きく、また高出力時の熱交換に適していない。また担体中で反応に関与しているのは、ニッケル超微粒子の存在する表面近傍であり、粒子内部は触媒担体として有効に用いられていない。よってより圧力損失が少なく、より伝熱性が高く、また反応に有効な表面積を多く持つ触媒担体を開発する必要がある。一例としてアルミナ等を用いた多孔質、平板型の担体が有効であろう。

5. 4 要約

AHP系ケミカルヒートポンプの発熱反応器について速度論的検討を行った。1パス多管円筒型熱交換器を反応器とし器内の円筒管を固定層触媒反応器とし管外部に熱を取り出すモデルについて管内を2次元的に数値解析した。熱出力はおよそ $0.1\sim 0.5\text{kW/m}^2$ であり同条件の通常の熱交換器と同じ程度の出力が得られることがわかった。したがって反応速度は実用可能な速さを持っていることがわかった。より高出力にするにはより活性の高い触媒とこれに応じた触媒担体が必要であることがわかった。

第2部 イソブチレン/水/第三ブチルアルコール系

-BWB系-

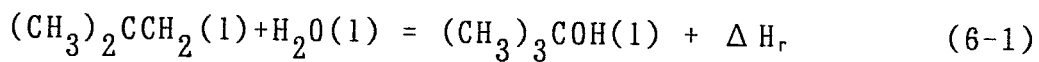
この部ではイソブチレン/水/第三ブチルアルコール系を反応系に用いたケミカルヒートポンプを提案し、その平衡論的検討と発熱吸熱両反応速度を測定する。さらに得られた反応速度式をもとに本ヒートポンプの速度論的検討を行う。

第6章 BWB系ケミカルヒートポンプの原理

この章ではイソブチレン／水／第三ブチルアルコール反応系について述べる。つづいてこの系を用いたケミカルヒートポンプの構成と作動原理について述べる。

6. 1 反応系

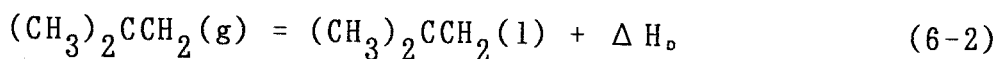
用いたイソブチレン／水／第三ブチルアルコール反応系を示す。



$$\Delta H_r = -38.0 \text{ kJ/mol}^{92)}$$

IUPAC名ではそれぞれ2-methylpropene、H₂O、2-methyl-2-propanolである。反応式の右方向すなわちイソブチレン水和反応が発熱反応であり、左方向の第三ブチルアルコール脱水反応が吸熱反応である。各成分の物性をTable 6-1に示す。

また、イソブチレンの相変化熱は



$$\Delta H_0 = -18.6 \text{ kJ/mol}^{92)}$$

第三ブチルアルコール水溶液は沸点 353～373Kの共沸混合物であり常温では液体であるため、通常は液相で正、逆両反応ともに可逆的に酸触媒によっておこる。イソブチレン水和反応は気相イソブチレンが水に溶解し常温でおこる⁷⁰⁻⁹²⁾。また第三ブチルアルコール脱水反応⁹³⁻⁹⁷⁾はおよそ323K以上でよくおこり生成したイソブチレンが泡となって気相にでてゆくのが観察できるほどである。

Table 6-1 Thermodynamic data of elements

property	Isobutene(g)	Water(l)	tert-Butanol(l)
Molecular formula	C ₄ H ₈	H ₂ O	C ₄ H ₁₀ O
Molecular weight	56.1	18	74.1
Density[kg/m ³]	650	1000	780
Melting point[K]	133	273	298.6
Boiling point[K]	266.1	373	355.5
Enthalpy[kJ/mol]	-16.90	241.8	-359.2
Gibbs energy[kJ/mol]	58.07	228.6	-184.7
Entropy[J/mol.K]	293.6	188.7	192.9
Heat capacity[J/mol.K]	89.12	75.31	220.1

酸触媒としては硫酸、塩酸、リン酸等⁷²⁻⁷⁶⁾が以前には用いられていたが酸ゆえに腐食性が高いため現在では陽イオン交換樹脂^{71, 78, 79)}がこれに代わって用いられている。陽イオン交換樹脂はその樹脂上に硫酸基等の酸点を持ち触媒としての活性をもつ。この酸は固定されているために遊離して反応容器を腐食させることがほとんどないため取扱が簡易である。

既往の研究では副反応は認められず主反応の選択性はほぼ100%である。これは成分の立体特異性のためと考えられる。

イソブチレンは液化ガスであり爆発性がある。また催眠性を有しているため換気が必須である。また分子中に二重結合を有しているためきわめて化合性が高く、ほとんどの有機物質材料を侵す。フッ素化合樹脂（テフロン）、カルレッツ等はイソブチレンに耐性を持っているため容器、配管、パッキング、バルブの摺合わせ部等に適用している。ただしあまり摺動がおこらないパッキング等にはバイトン等は有効である。金属に対する腐食性はない。危険性はあるので換気をよくおこない火気をさけた環境で取り扱う必要がある。

第三ブチルアルコールは融点が300Kのため通常は固体であり、実験時に加温し液体にもどして用いる。有機物に対しあまり腐食性がなく、ポリエチレン瓶で保存できる。

イソブチレンガスは石油のスペントガスから精製される⁹¹⁾、また第三ブチルアルコールは合成が容易であるため双方とも価格は安く小売でも1kg数千円である。

6. 2 システムの構成と作動原理

ある反応系をヒートポンプに利用するためには、低温吸熱、高温発熱反応を起こす必要がある。そのためには反応平衡を移動させる必要がある。本反応系では気相圧力の減圧と昇圧によって液相中のイソブチレン濃度を変化させ反応平衡を動かすことで目的の反応が可能になる。基本システムをFigure 6-1に示す。ここでは排熱等の低質の熱源（温度 T_L ）を利用して高温熱 T_H を発生する仕組みを示

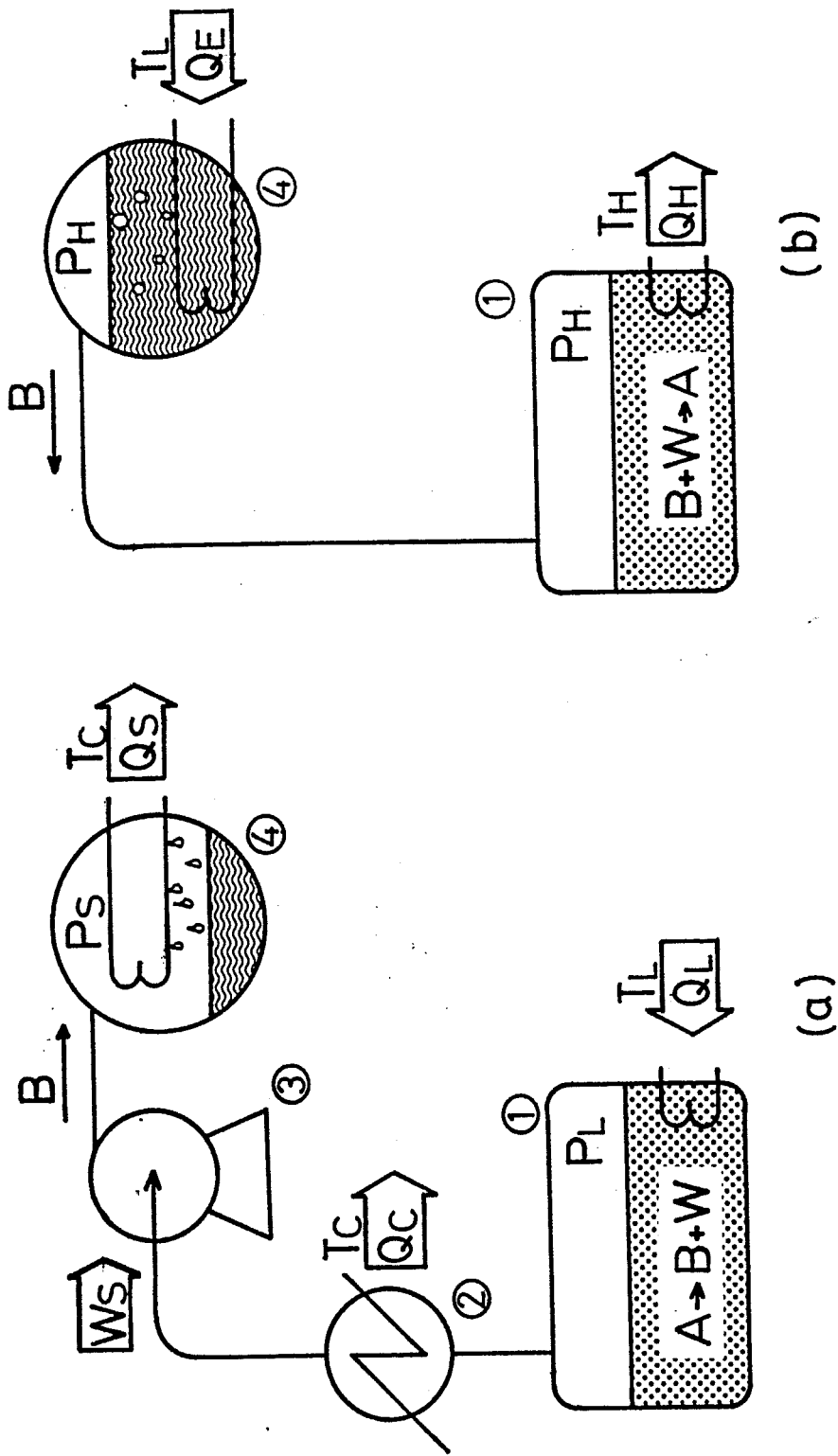


Figure 6-1 Schematic diagram of mechanism of the heat pump.

(a) Endothermic operation, (b) Exothermic operation,
 1=reactor, 2=condenser, 3=compressor, 4=liquefied
 isobutene storage vessel, A=tert-butanol,
 B=isobutene, W=water

している、この際温度 $T_c (< T_L)$ の冷却が必要である。図中A、B、Wはそれぞれ第三ブチルアルコール、イソブチレン、水を示す。Fig. 6-1(a)は吸熱反応操作を示し、Fig. 6-1(b)は発熱反応操作を示す。装置は大きく反応器(1)、凝縮器(2)、圧縮器(3)および液化イソブチレン貯蔵・蒸発併用容器(4)の四つからなる。

(a)吸熱反応操作

反応器に高濃度第三ブチルアルコール水溶液と触媒を仕込み熱交換器により利用する低温熱源の温度 T_L に保つ。反応器を圧縮器の吸引側で適当な圧力 P_L まで減圧すると、温度 T_L で吸熱反応が起こり低沸点のイソブチレン（沸点266K）を多く含んだ蒸気が発生する。冷却温度 $T_c (< T_L)$ の凝縮器により発生した蒸気中の高沸点成分の水、第三ブチルアルコールは凝縮分離され吸熱反応器へ還流され、蒸発器の上部（出口）より高濃度のイソブチレン蒸気が流出する。次に圧縮器でこの高濃度イソブチレンガスを後の液化に必要な圧力まで加圧を行う。加圧する際に液化した成分も還流すると気相はより高濃度のイソブチレンガス（97%以上）になる。この加圧ガスを貯蔵容器で T_c に冷却し液化ガスとして貯蔵する。イソブチレンは液化ガスのため容易に液化する（293Kの蒸気圧が260kPa）ためその貯蔵がコンパクトにできる。反応により反応器内の溶液の第三ブチルアルコール濃度は下がる。溶液組成が T_L 、 P_L の反応平衡に至ったところで操作は終了する。

(b)発熱反応操作

液化イソブチレン貯蔵容器を T_L に昇温すると容器内のイソブチレンは気化し高圧 P_H の蒸気になる。この高圧イソブチレン蒸気を反応器に送るとイソブチレンの溶解度が増し平衡が第三ブチルアルコール側に移動する。そのためイソブチレン水和反応がおき T_L より高い温度 T_H で発熱反応が起こる。高温 T_H が発生するのは凝縮器による分離仕事、圧縮器の圧縮仕事がシステムになされているためである。反応により器内の第三ブチルアルコール濃度は上昇し溶液組成が T_H 、 P_H の反応平衡に至ったところで操作は終了する。

(c)連続回分操作

発熱反応操作を終えた容器を T_L に冷却すると圧力が P_L のとき溶液組成は再び吸熱反応操作の初期濃度に戻る。したがって両反応操作とこの操作で連続的な回分運転が可能である。

第7章 BWB系ケミカルヒートポンプの平衡論的検討

この章では反応平衡組成より本ヒートポンプの平衡論的検討を行った。反応条件が広域にわたるため反応平衡組成は推算した。反応平衡組成の推算に必要な活量はUNIFAC法を用いた。この推算法の妥当性を検討するために溶解度の測定をおこなった。

7. 1 反応平衡組成

このケミカルヒートポンプの能力を評価するために平衡論的検討を行う。そのためには種々の温度、圧力ごとの反応平衡組成を最初に知る必要がある。そこで、反応平衡組成の検討を行なった。反応はイソブチレンがアルコール水溶液に溶解し液相で行なわれることから平衡定数 K は温度、圧力一定のもとで以下に定義される。

$$K = \frac{x_A \gamma_A}{x_B \gamma_B \cdot x_W \gamma_W} \quad (7-1)$$

x_i は i 成分の液相 mol 濃度、 γ_i は i 成分の活量係数を示し、液相の各フガシチーは圧力によらず一定と仮定している。また、熱力学的に K は

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (7-2)$$

である。 ΔG は標準ギブス自由エネルギー変化を示し各液相成分の値から求められる⁹²⁾。

この系の自由度 F は相 π が 2、反応成分 N が 3、反応 r が 1 であるから、

$$F=2-\pi+N-r$$

(7-3)

より $F=2$ である。したがって温度、圧力を定めると気液平衡組成は決まる。平衡組成 x_i を知るためには Eq. 7-1 を用いる。式中 K は Eq. 7-2 より得られるので活量係数を求める必要がある。この三成分系の活量係数は、既往の研究^{92, 98, 97)} では限られた条件でのみ行なわれ、本ヒートポンプに必要な広い条件での報告がない。活量係数は温度、圧力、組成の関数である。したがって本来ならば各反応条件毎に活量を測定する必要がある。しかし条件範囲が広いため各条件毎の活量を得るには多大な労力を要する。本研究の目的はケミカルヒートポンプの有効性の検討であるため、活量の測定に多大な時間を費やすことは得策でない。そこで活量はグループ寄与法の一つである UNIFAC 法を用いて推算することにした。UNIFAC 法 (UNIQUE Functional-group Activity Coefficients) は UNQUAC 法 (UNIVERSAL QUASI-Chemical) を改良したものである。目的成分を官能基グループの集合体と考えて各官能基グループについての統計パラメータより目的成分の活量を推算する方法である。このため実測データがない場合でも活量を求めることが可能である。UNIFAC 法の詳細は既往の研究¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾ を参照されたい。UNIFAC 法により温度 T 、各液相組成 x_i から各成分の活量係数 γ_i が得られる。

この推算法が B W B 系に適用できるかを確認する必要がある。そこで第三ブチルアルコール水溶液へのイソブチレンガスの溶解度を実測し、UNIFAC 法で求めた推算溶解度との比較を行うことにする。

気相全圧を P とすると、

$$P = \sum x_i \gamma_i P_{i, sat}$$

(7-4)

より T 、 P を定めると一連の x_i の解が得られる、この組成が溶解度組成になる。活量係数は上述のように UNIFAC 法で推算できるのでこの関係式より溶解度の推算が可能となる。

7. 2 溶解度測定

UNIFAC法のBWB系への適用の妥当性を検討するため第三ブチルアルコール水溶液へのイソブチレン溶解度を測定した。

7. 2. 1 測定装置

装置図をFigure 7-1に示した。反応器(7) (パイレックス製, 50ml, ただし、ここでは触媒がないため反応は起こらず、溶解のみがおこる) を恒温にするため熱電対(10)を用いて恒温槽(8)を温度調節した。液化ガス採取管(4) (100ml) にあらかじめ液化イソブチレンをポンペ(1)から採取した。そして、恒温槽(5)の温度調節により採取管内のイソブチレン蒸気圧を調節した。反応器はスターラー(11)によって攪拌した。ヒーター(12)で装置系を保温し、圧力計(3)で各器内圧力を計測した。液組成の分析にガスクロマトグラフ(島津製作所GC-8AIT、熱伝導度検出型)を用いた。ステンレスカラム3mにPorapak-Nを充填し水、イソブチレンを120°Cで分析し、そののち180°Cに昇温し第三ブチルアルコールを分析した。

7. 2. 2 測定方法

反応器に既知濃度のアルコール水溶液を仕込み、温度一定のもとでバルブ(2)、(6)を介してイソブチレンガスを反応器に送る。反応管内を掃気したのち、ガス吸収を行い、反応器内を所定の圧力まで昇圧する。温度、圧力を一定にして、イソブチレンの吸収を終えたのち30分以上においてイソブチレンの吸収が観察されなければ溶解度平衡に達したと考えた。この液組成を採取口(9)よりマイクロシリンジで0.003mlをとりだし、ガスクロマトグラフィーで分析した。これより各温度、圧力における液相の溶解度平衡組成を得た。測定範囲は温度313~363K、圧力101~810kPa、アルコール水溶液の初期アルコール濃度は10mol%以上であった。気相のサンプルは凝縮し採取が困難だったため、三成分以外のガスが混在しないことを確認す

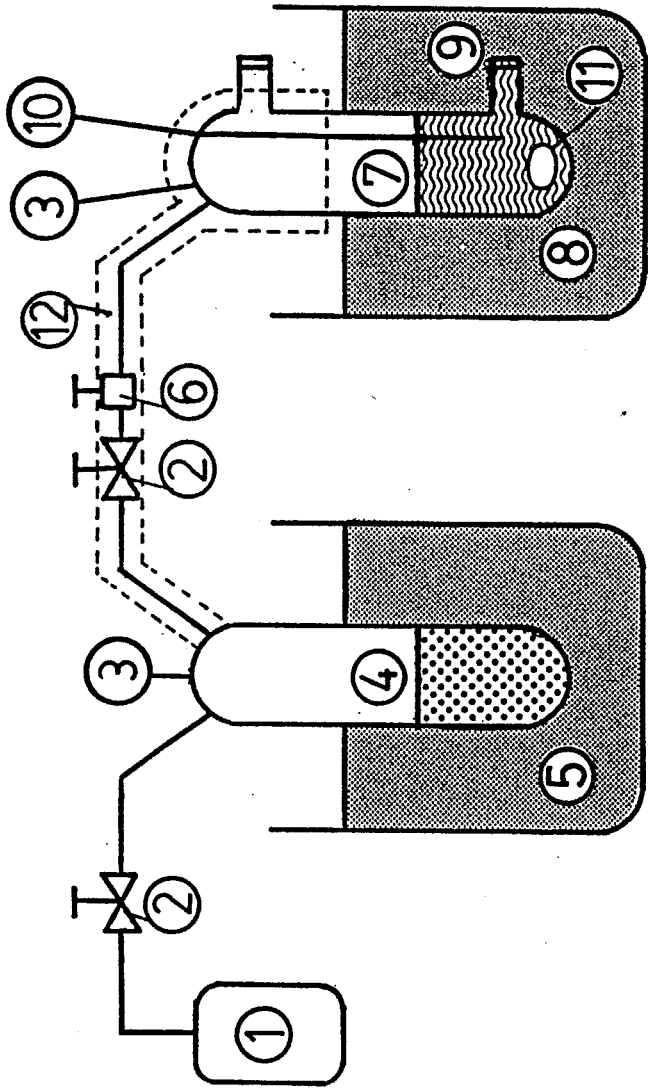


Figure 7-1 Solubility measurement apparatus. (1) isobutene bomb, (2) pressure valve, (3) pressure gage, (4) liquid isobutene storage tube, (5) thermostat, (6) flow control valve, (7) absorption tube, (8) thermostat, (9) sampling port, (10) thermocouple, (11) magnetic stirrer, (12) heater

るための分析にとどめた。

7. 2. 3 測定結果

101kPaにおける溶解度測定の結果をFigure 7-2に示す。三角図は各成分の液相 mol濃度を示している。点が測定値、実線がUNIFAC法で Eq. 7-4式をもとに推算した結果である。イソブチレンは水に難溶、第三ブチルアルコールに易溶である。そのため溶解度曲線は第三ブチルアルコール濃度が増えるほど、右斜辺から離れる曲線になる。低温になるほど溶解度が増すため、溶解度曲線は右斜辺から離れた曲線になる。測定値と推算値はほぼ一致している。

高圧での測定結果を各温度ごとにFigure 7-3に三角図で示した。図中、各種の点は測定値を示し、線は対応する測定値の圧力で推算した溶解度曲線である。高圧になるほど溶解度が増すため曲線は右斜辺から離れている。温度に関わらず、水の濃度が低くなるほど測定値と推算値が離れている。なお、この測定範囲では液相は均一であり、二液相は形成しなかった。

後の考察に用いる反応条件はおおむね、333K以下では、101kPa以下、333Kより上では101~700kPa、また水の濃度 x_w は20mol%以上の範囲である。この範囲でUNIFAC法を用いることは適当であると考えられる。そこで種々の温度、圧力での活量係数の計算をUNIFAC法で行なった。

7. 3 平衡論的検討

7. 3. 1 反応平衡組成線図

7.1節で述べたように、温度、圧力を決めるとEqs. 7-1, 2, 4及び $\sum x_i=1$ の関係から反応平衡組成が得られる。計算した結果をFigure 7-4に示す。各曲線は各反応温度毎に反応圧力を低圧から高圧へと変化させて計算した結果である。計算の際、活量係数はUNIFAC法より求めた。

この図によって、種々の温度、圧力での反応平衡組成を知ること

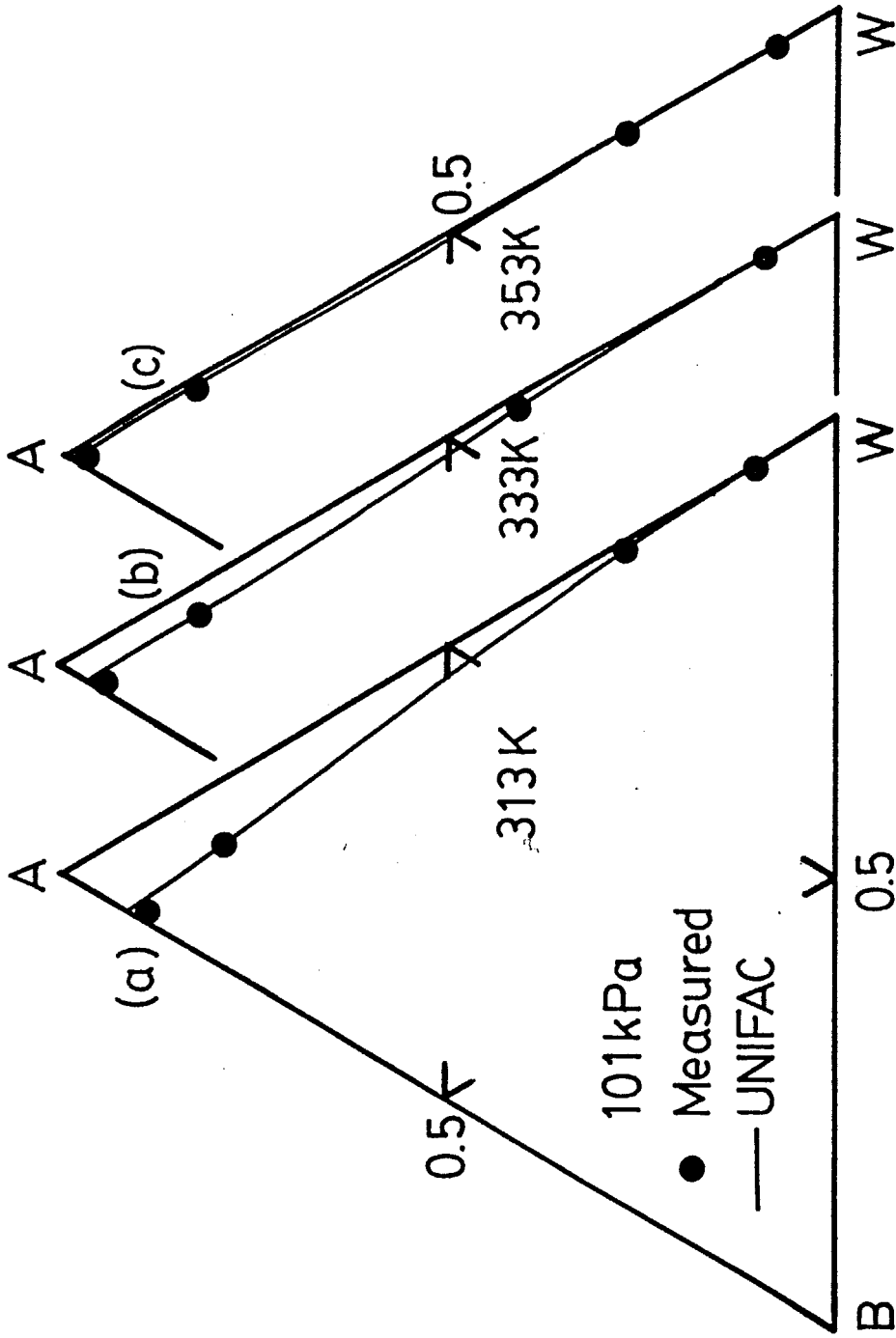


Figure 7-2 Diagram of measured and predicted solubility at 101kPa.

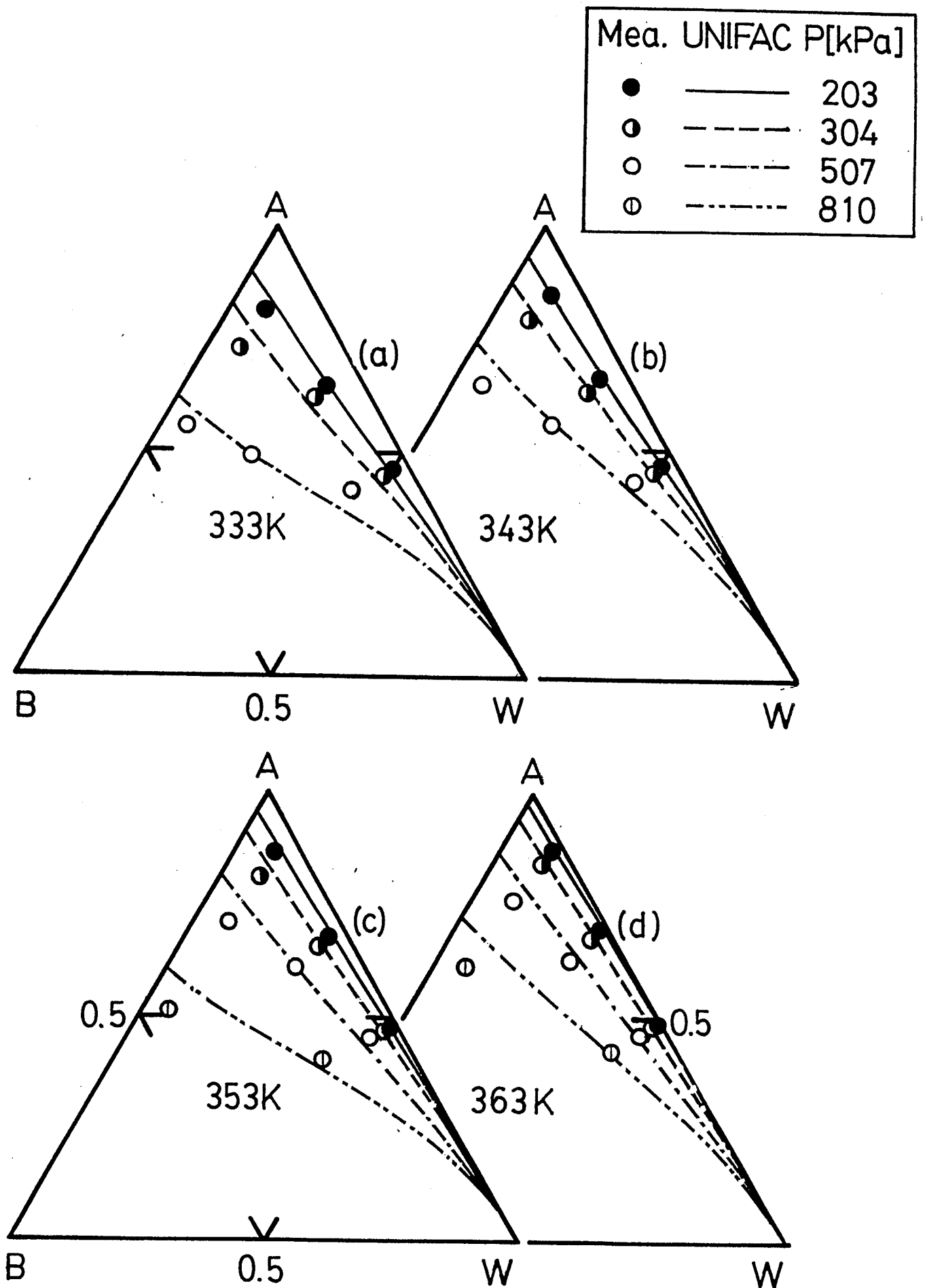


Figure 7-3 Diagrams of measured and predicted solubility at high pressures.

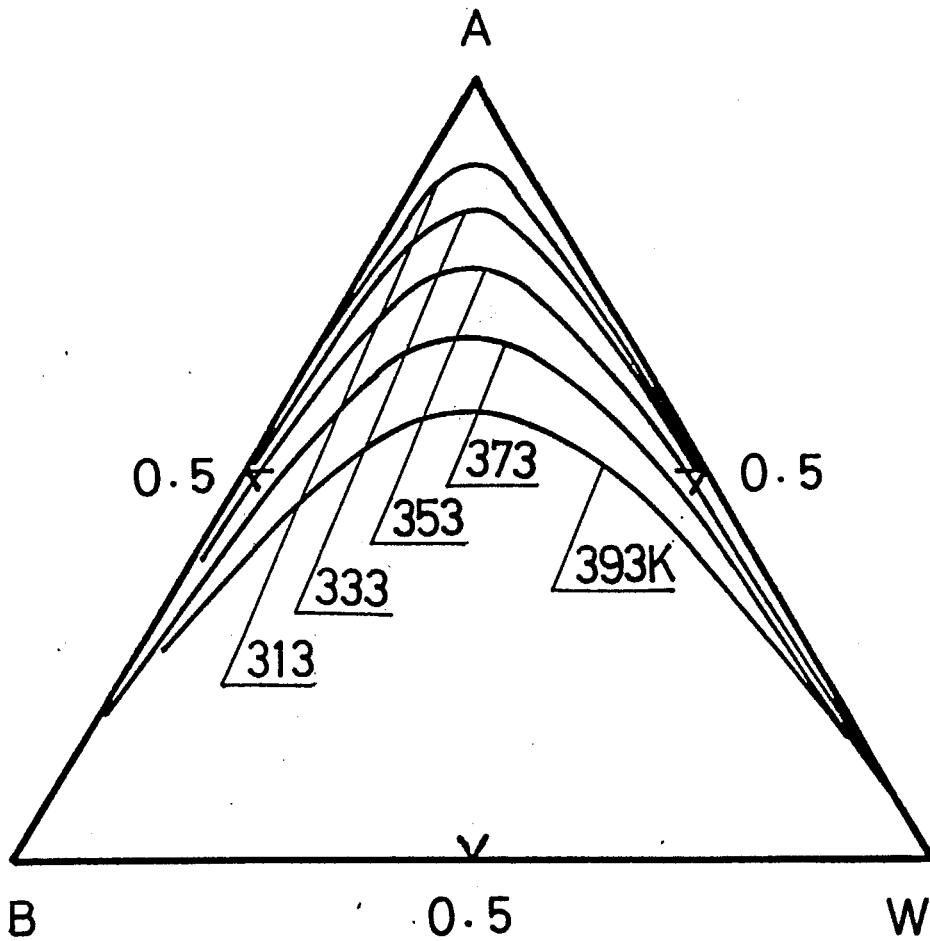


Figure 7-4 Diagram of predicted reaction equilibrium curves.

ができる。ヒートポンプサイクルを組むにあたって、この線図を利用した。

7. 3. 2 ヒートポンプサイクルの構成

本ヒートポンプにより利用排熱温度 T_1 から T_2 に昇温を行なう時のサイクル図をFigure 7-5に示す。図中の曲線は T_1 、 T_2 における反応平衡組成線である。

温度 T_1 での圧力を P_1 とすると反応平衡組成は L になる。同様に温度 T_2 で圧力を P_2 とすると反応平衡組成は M になる。線分 LM は概念的な反応サイクル経路であり、 $L \rightarrow M \rightarrow L$ が1サイクルである。

(a)発熱反応操作

Fig. 6-1(b)の操作に対応する。組成 L の溶液を反応器に仕込む、組成が M になる分の一定量のイソブチレンを供給し P_1 から P_2 に昇圧すると M に向かって組成が変化する、図のようにアルコールが増える方向に組成が変化すれば発熱反応となり、器内温度は上昇する。適当な熱交換により器内を T_2 に維持すると組成は M にいたる。この間温度 T_2 の反応熱がとりだせる。

(b)吸熱反応操作

Fig. 6-1(a)に対応する。組成 M になった反応器を P_2 から P_1 に減圧しイソブチレンを系外に除くと、組成は L に向かって変化し吸熱反応が起こる。利用熱源による熱交換によって反応器内を T_1 に保つと、組成は L にいたる。

この2つの操作の繰り返しによって反応サイクルが形成できる。

7. 3. 3 成績係数の計算

(a)成績係数

平衡論的検討として本ヒートポンプの可能性を成績係数によって評価した。

成績係数を得られる高温熱とそのために加えた機械的仕事量の比として定義すると、成績係数 ε は以下になる。

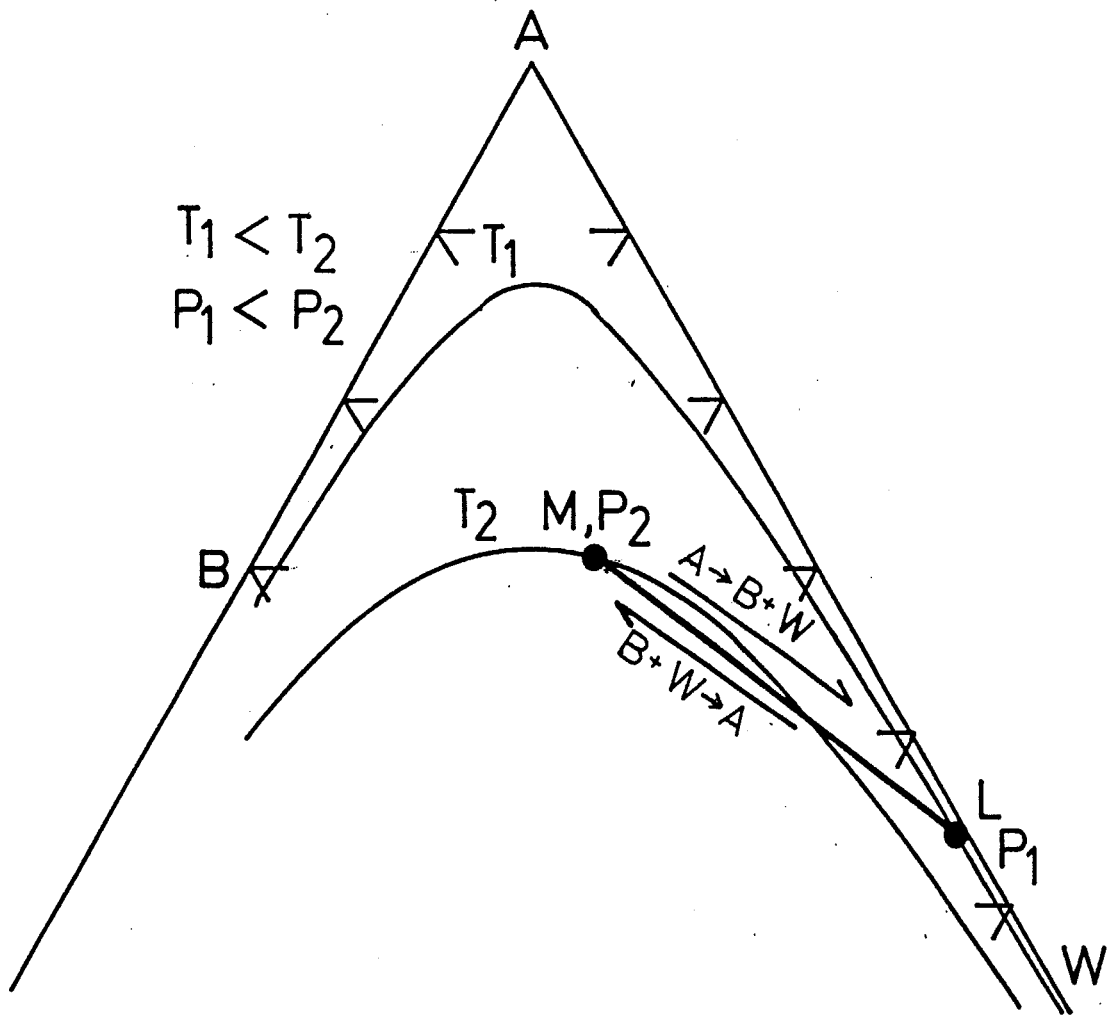


Figure 7-5 Schematic diagram of chemical heat pump cycle.

$$\varepsilon = \frac{Q_H}{W_s} \quad (7-5)$$

W_s はイソブチレンを供給するための圧縮機の仕事量、 Q_H は発熱反応器での発熱量である。本系に必要な圧縮比が10以上のため圧縮機は二段圧縮器とした。そこで、 P_1 から P_2 へ圧縮を行うときの W_s は以下の式から求めた。

$$W_s = W_s^{\circ} / (\eta_i \eta_m) \quad (7-6)$$

$$W_s^{\circ} = - \frac{2mnRT_i}{n-1} \left\{ \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(n-1)/2n} - 1 \right\} \quad (7-7)$$

ここで、 W_s° は理論軸仕事、 η_i 、 η_m は圧縮効率と機械効率（両効率とも圧縮比に応じた値を用いた）、 m は供給ガス量、 n はポリトロープ数、 R は気体定数、 T_i は流入温度である。また1段目の吐き出し圧力 P_i は

$$P_i^2 = P_1 P_2 \quad (7-8)$$

とした。

(b) 計算方法

反応が平衡まで進むとして吸熱、発熱条件を設定しサイクルを組む。Fig. 7-4よりそれらの温度、圧力に応じて反応組成を得る。反応前後の物質収支より、このサイクルの組成変化に必要なイソブチレン供給量 m を計算し反応転化率を得た。

圧縮器には吸熱反応器、コンデンサーを経た蒸気が流入する。また二段圧縮する際の液化分は吸熱反応器に戻すとしたので圧縮器の供給ガス量にはこれらを考慮した。計算より圧縮器出口のイソブチレン濃度は97%以上であった。そこで貯蔵容器中の液化イソブチレン濃度は近似的に100%とし、発熱反応器には純イソブチレンガスが

供給されるとした。発熱量 Q は発熱反応器でのイソブチレンのアルコール水溶液への吸収熱と反応熱の和から供給ガスの顕熱を引いたものである。吸収熱はイソブチレン供給量より、反応熱は反応転化率よりそれぞれ求めた。その他の設定条件に関しては Table 7-1 に示した。

7. 3. 4 計算結果と考察

Figure 7-6 に利用排熱温度 $T_L=323\text{K}$ 、吸熱反応圧力 $P_L=50\text{kPa}$ 、冷却温度 $T_c=293\text{K}$ として発熱温度 T_H をパラメータにして、発熱反応圧力 P_H に対する成績係数 ε を示した。各条件とも ε は最大値を持っている。各 T_H とも昇圧するにつれて、反応転化率が大きくなり ε は上がる。しかし、さらに加圧すると、反応転化率の増大は鈍化しイソブチレンの溶解のみがより進み、圧縮機の仕事量が大きくなるため、 Q_H が増える以上に W_s が増大し ε は下がる。このために最大値をもつ。

260kPa 以上の範囲で ε の下がりが鈍くなっている。これはイソブチレンを液化して貯蔵した後は圧縮機の仕事が必要としないためである。冷却温度 $T_c=293\text{K}$ の蒸気圧は 260kPa であり、それ以上の加圧はイソブチレン蒸発器を T_L へ昇温することで行える。図中の破線は T_L でのイソブチレンの蒸気圧を示し、 T_L での発熱反応器に供給するイソブチレンガスの加圧の限界を示している。したがって、このシステムでは 373K への昇温には圧力が足りないためにできないことがわかる。

Figure 7-7 は昇温幅 $\Delta T(=T_H-T_L)$ に対して Fig. 7-6 における最大値の ε すなわち ε_{max} を示したものである。パラメータは P_L である。363K まで昇温する時 ($\Delta T=40\text{K}$)、 $P_L=40\text{kPa}$ では $\varepsilon=7.8$ である。この値は、従来の圧縮式ヒートポンプの値 ($\varepsilon=3\sim 4$) より大きく、本ヒートポンプの可能性が高いことを示している。

Figure 7-8 に昇温幅を 40K ととり、 P_L に対する ε_{max} の関係を T_L をパラメータにして示した。各曲線の右端はこれ以上の P_L ではこの昇温ができないことを示している。しかし、 P_L を選ぶことで 313~3

Table 7-1 Design specification for calculation of
coefficient of performance

endothermic temperature	T_L [K]	313-333
exothermic temperature	T_H [K]	323-393
temperature rise	ΔT [K]	10-60
condenser temperature	T_c [K]	293
pressure of endothermic reaction	P_L [kPa]	30-101
pressure of exothermic reaction	P_H [kPa]	101-1013
polytropic index	n [-]	1.10
compressor efficiency	$\eta ; \eta_m$ [-]	0.75-0.80

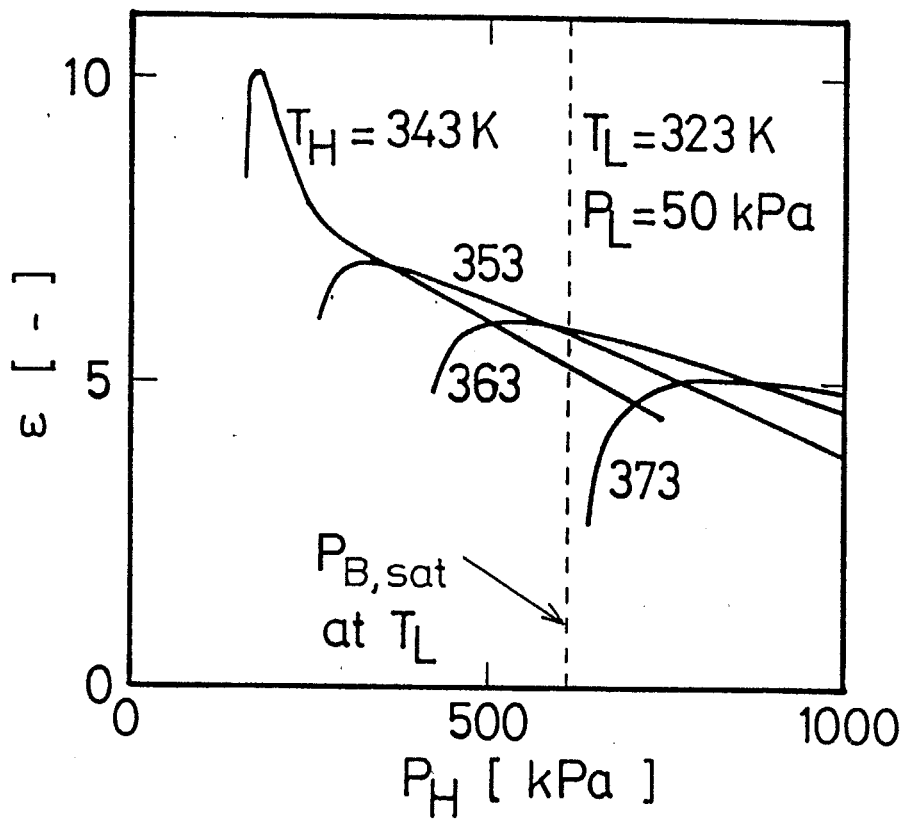


Figure 7-6 Relationship between coefficient of performance and pressure of exothermic reaction

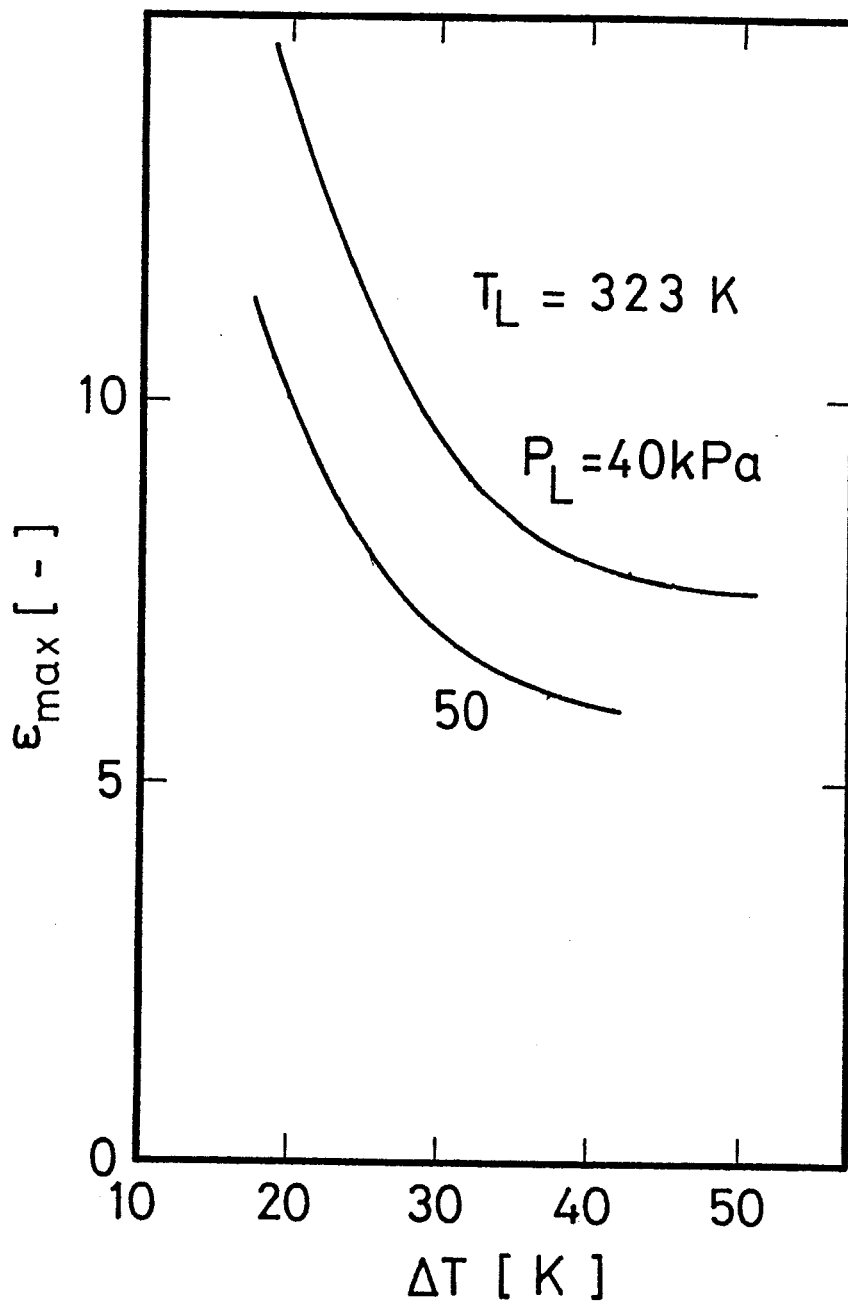


Figure 7-7 Relationship between the maximum coefficient of performance and temperature rise.

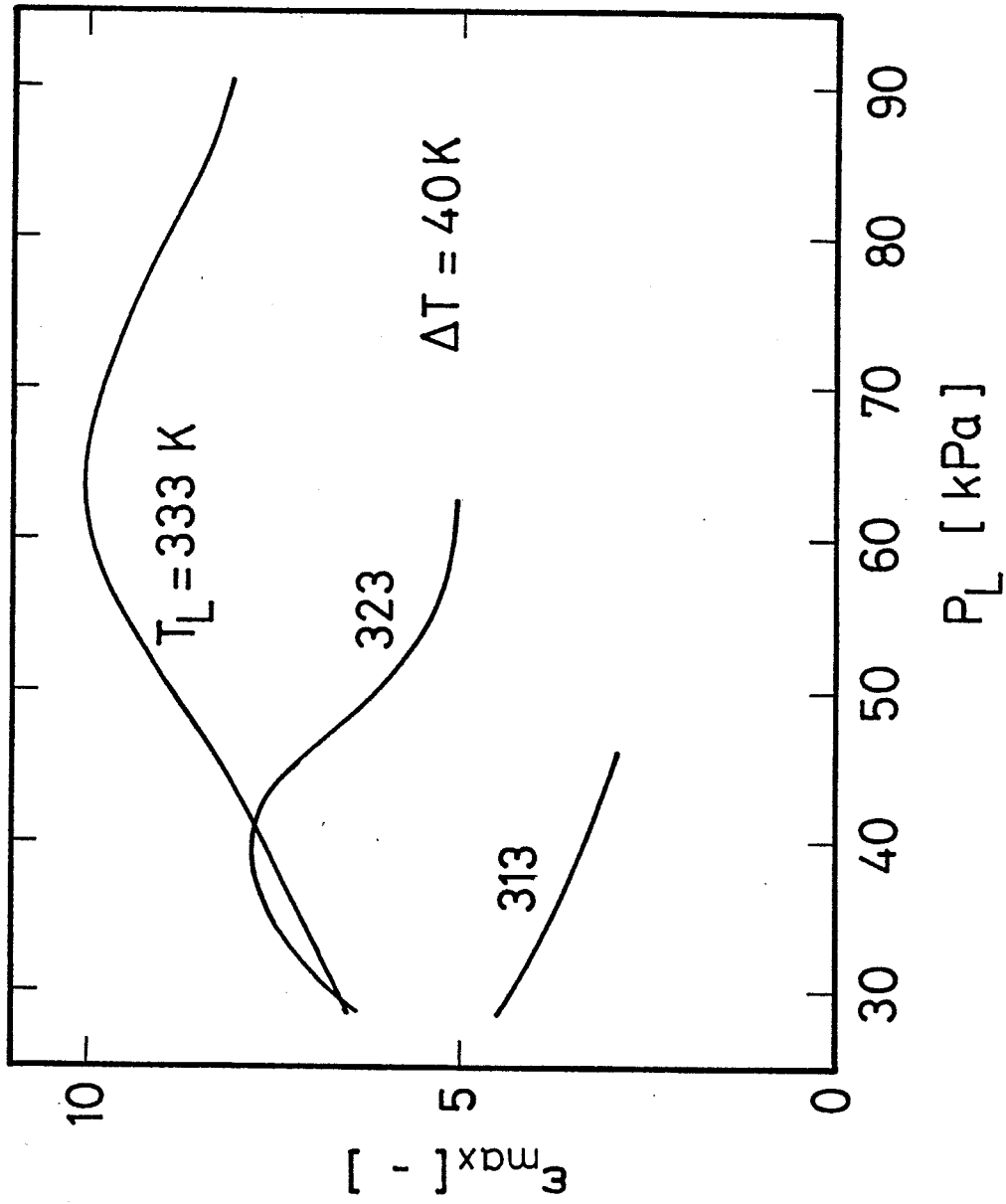


Figure 7-8 Relationship between the maximum coefficient of performance and pressure of endothermic reaction.

33Kの熱を40K昇温できることがわかる。また、各温度域に対して最適な P_L がそれぞれあることを示している。よって、利用する温度域に対して最適な操作圧力条件が各々あることがわかる。なお、ここでは実用的な P_L の領域を30kPa以上とした。この領域では T_L が313K未満では40Kの昇温はできなかつた。また333K以上では昇温が可能であり ε_{max} も大きい、より低い排熱の利用が目的なので省略をした。

Figure 7-9に $P_L=50\text{kPa}$ で T_L をパラメータに ΔT と ε_{max} の関係を示した。各曲線の右端は昇温の限度を示している。各 T_L とも ε_{max} をあまり下げることなく、昇温幅を広げられることがわかる。下がり方が緩やかなのは、液化イソブチレンの蒸気圧を利用した熱駆動のためである。また、 T_L が高くなるほど昇温幅を広く取れることがわかる。333Kでは383Kまで昇温が可能であり、この時 $\varepsilon_{max}=8.3$ 。323Kでは363Kまで昇温が可能であり $\varepsilon_{max}=6.0$ であった。この温度域は既往のケミカルヒートポンプが対応できなかった低温域である。またこの温度域で用いられている吸収式ヒートポンプと比べて、本ヒートポンプは吸収式にない蓄熱能力、熱輸送性、昇温幅をもっていることから、新しい可能性を持っているといえる。

7. 4 要約

想定したシステムについて、反応平衡組成をもとに平衡論的にヒートポンプサイクルを仮定し、このサイクルで運転した時の成績係数 ε を計算した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 本ヒートポンプは313~333Kの排熱が利用でき、40K以上の昇温が可能であることがわかった。よって、既往のケミカルヒートポンプでは困難であった低温域の昇温が可能であることがわかった。
- 2) 成績係数 ε は従来の圧縮式ヒートポンプより高いことが明らかになった。利用排熱温度333Kから383Kに昇温が可能でこの時 $\varepsilon=8.3$ 、同様に323Kから363Kの昇温で $\varepsilon=7.8$ であった。
- 3) この温度域で用いられる吸収式ヒートポンプに比べ、本ヒート

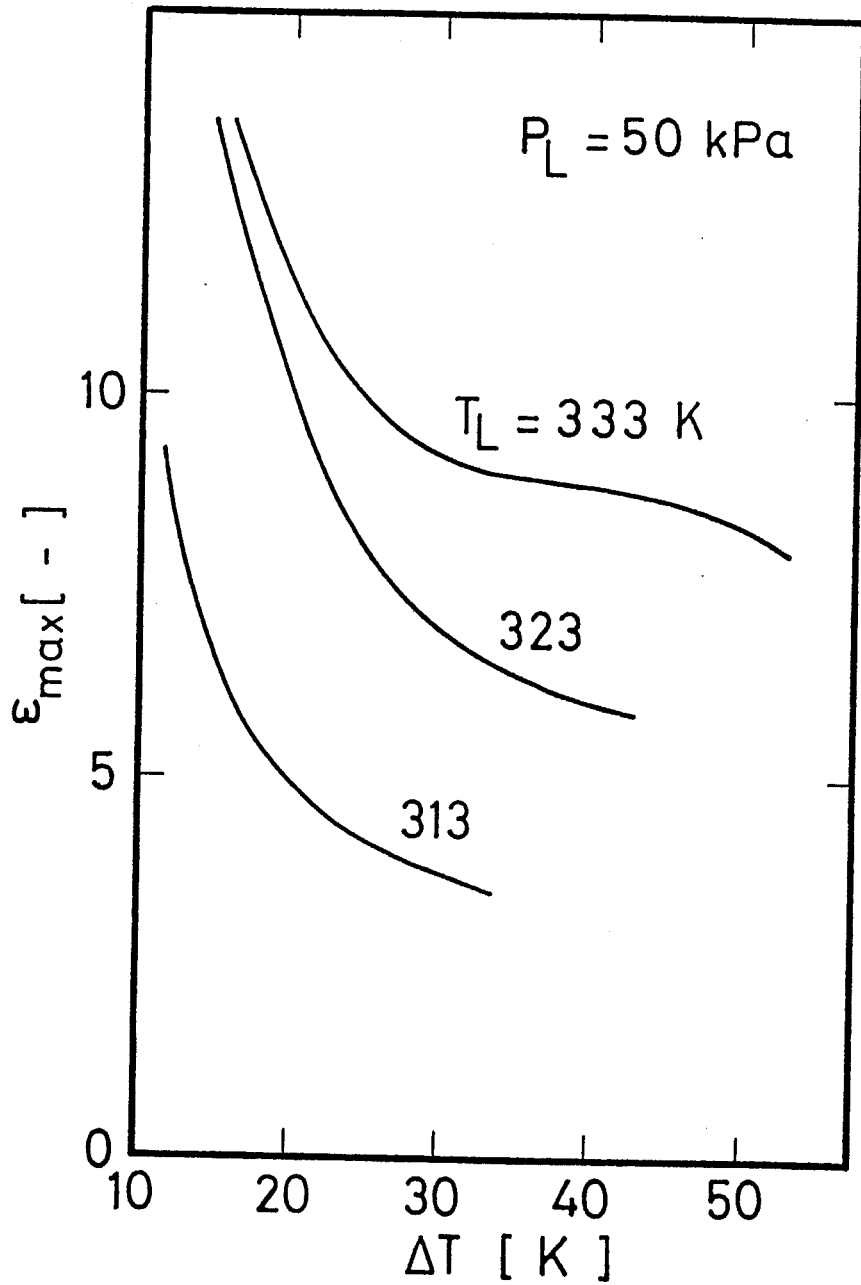


Figure 7-9 Relationship between the maximum coefficient of performance and temperature rise.

ポンプは蓄熱能力、熱輸送性等の吸収式にない特質を持っていることから、新しい可能性をもっている。

第8章 イソブチレン水和発熱反応速度の測定

BWB系ケミカルヒートポンプの速度論的検討を行うためには正、逆両反応の速度が最も重要な因子になる。そこで、この章ではBWB系ケミカルヒートポンプに必要な反応条件においてイソブチレン水和反応速度を測定し、測定結果をもとに反応速度式を検討した。

8. 1 既往の研究

イソブチレン水和反応によって生成する第三ブチルアルコールはガソリンに含まれている有害な鉛添加剤に代わる重要なオクタン化向上剤である。そのためこの水和反応について研究が進められている。イソブチレンガスは石油スベントガスに含まれている。そのためこのスベントガスからいかに高効率に高純度イソブチレンを取り出し反応を行うかに重点がおかれている^{71, 85)}。イソブチレンは水に対して溶解度がきわめて低くそれゆえに反応収率を向上させることが難しい。このために商業プロセスの例は少ない。それゆえイソブチレンの水への溶解度をいかに高め、反応収率を上げるかが大きな課題になっている。既往の研究では反応に不活性でかつイソブチレン溶解度が高い有機溶媒または第三ブチルアルコールを水と混合し、水溶液中のイソブチレン溶解度を高め反応速度を高めている⁹²⁾。溶媒を加えると収率は向上するが、反応終了後の溶媒と生成物の分離が必要になる。また生成物の第三ブチルアルコールを加えた場合は平衡的に不利になることから検討の余地はまだある。この他に最近ではトリクルベッド反応器のような三相接触触媒反応器を用いて気相接触面積を大きくし収率を上げている例⁸⁰⁻⁸²⁾がある。触媒としては、酸触媒が用いられ、無機系では硫酸⁷²⁻⁷⁶⁾やヘテロポリ酸^{104, 105)}について研究が行われている。しかし一般的には硫酸基陽イオン交換樹脂^{71, 78, 79, 85)}が良く用いられている。その理由

として高活性、高選択性、高耐久性がありながら、酸が樹脂上に固定されているため酸による反応器の腐食の問題がなく、また固体触媒であるために反応後の溶液との分離が可能であることがあげられる。イオン交換樹脂触媒の研究では反応速度および触媒内の細孔内の物質移動についての研究が行われている^{78,94)}。

本系をヒートポンプに用いるための反応条件は、平衡論的検討より反応温度333~393K、反応圧力100~700kPa、水濃度1~15kg/m³である。また反応は液固2相反応で反応成分以外の溶媒を含まない。既往の研究ではこの様な反応平衡に近い条件では測定が十分に行われていない。そこでイオン交換樹脂触媒を用いて微分反応器によって上記反応条件でイソブチレン水和反応実験を行なった。

8. 2 実験装置と実験方法

実験装置は溶解度測定と同じ装置Fig. 7-2を用いた。耐圧ガラス製反応管(7)に既知濃度のアルコール水溶液20.0mlとイオン交換樹脂触媒0.400~2.00gを仕込み目的温度まで昇温する。また、イソブチレン貯蔵容器(4)を加熱し目的の蒸気圧を発生させる。恒温になったのちバルブ(2)、(6)を開き貯蔵容器よりイソブチレン蒸気を反応器に導く。器内をゲージ圧1kg/cm²まで昇圧したのち大気解放しイソブチレンとともに残留空気を掃気する。これを3回繰り返す。次に器内を再び昇圧し目的の温度、圧力下で水和反応を行う。イソブチレンは反応平衡に至るまで絶えず反応で消費されるため、常に貯蔵容器より供給を行う必要がある。その供給量は流量バルブ(6)で反応圧を保ちながら調節を行った。発熱反応のため反応器内を恒温に保つため恒温層は目的の温度より2~3K低い温度に調節された。反応器は熱電対(10)(白金熱電対、PT-100)によって±0.2Kで温度調節された。圧力は圧力ゲージ(3)により±0.05kg/cm²で調節した。

圧力、温度が安定した後、約30分ごとに液体サンプルを採取口(9)より0.003ml採取しガスクロマトグラフで分析した。連続した2回の分析から組成変化を測定し、これと液体の量からイソブチレンの

供給量と反応量を求めサンプル間の時間差より反応速度を求めた。

イソブチレンの溶解速度は反応速度より充分速いため組成変化は反応律速とした。攪拌は反応律速になる充分な速さで行なった。また、実験は全て単一液相で行なわれ、副反応物は検出されなかった。微分反応器にするために転化率が5%以下になるように触媒量を調節した。反応温度は343-363K、反応圧力は304-807kPaであった。

触媒 触媒は硫酸基陽イオン交換樹脂Amberlyst-15（オルガノ社製）を用いた。Amberlyst-15は強酸性の陽イオン交換樹脂で化学的、物理的安定性がきわめて大きい¹⁰⁶⁾。実験で使ったものは有効径0.4-0.5mmの球形、総交換容量は4.4[mg当量/g乾燥触媒]である。従来のイオン交換樹脂がゲル状なのに対し、この樹脂はシリカゲルや活性アルミナと似た多孔質の構造を持っている。40~50m²/gの比表面積を有し、細孔の平均孔径は20~60nmである。そのため反応初期から細孔内部の硫酸基まですみやかに反応物が移動し反応を起こすため従来のイオン交換樹脂より反応活性は数倍高い。樹脂本体はスチロールを付加重合しこの鎖の間をジビニルベンゾールで架橋したものである。このベンゾール核にスルホン基を置換している。

8. 3 実験結果

Figure 8-1に反応温度343Kについて水濃度と反応速度の関係を圧力をパラメータにして示す。それぞれ最高値をもった曲線になっている。最高値の右側では水濃度が低くなると平衡的には不利になるが速度は上がっている。これはイソブチレンが水に溶けにくく、第三ブチルアルコールに溶けやすいためである。即ち、水濃度が下がるにつれて、第三ブチルアルコール濃度は高くなり、イソブチレンの溶解度が増大し反応がより進む、自己触媒作用のためである。最高値より左では水濃度が下がるにつれ反応平衡組成に近づくために反応速度は下がる。

圧力が高まるにつれて速度は全体的に高くなっている。これは昇圧によってイソブチレン溶解度が高まるためである。304kPaの曲線

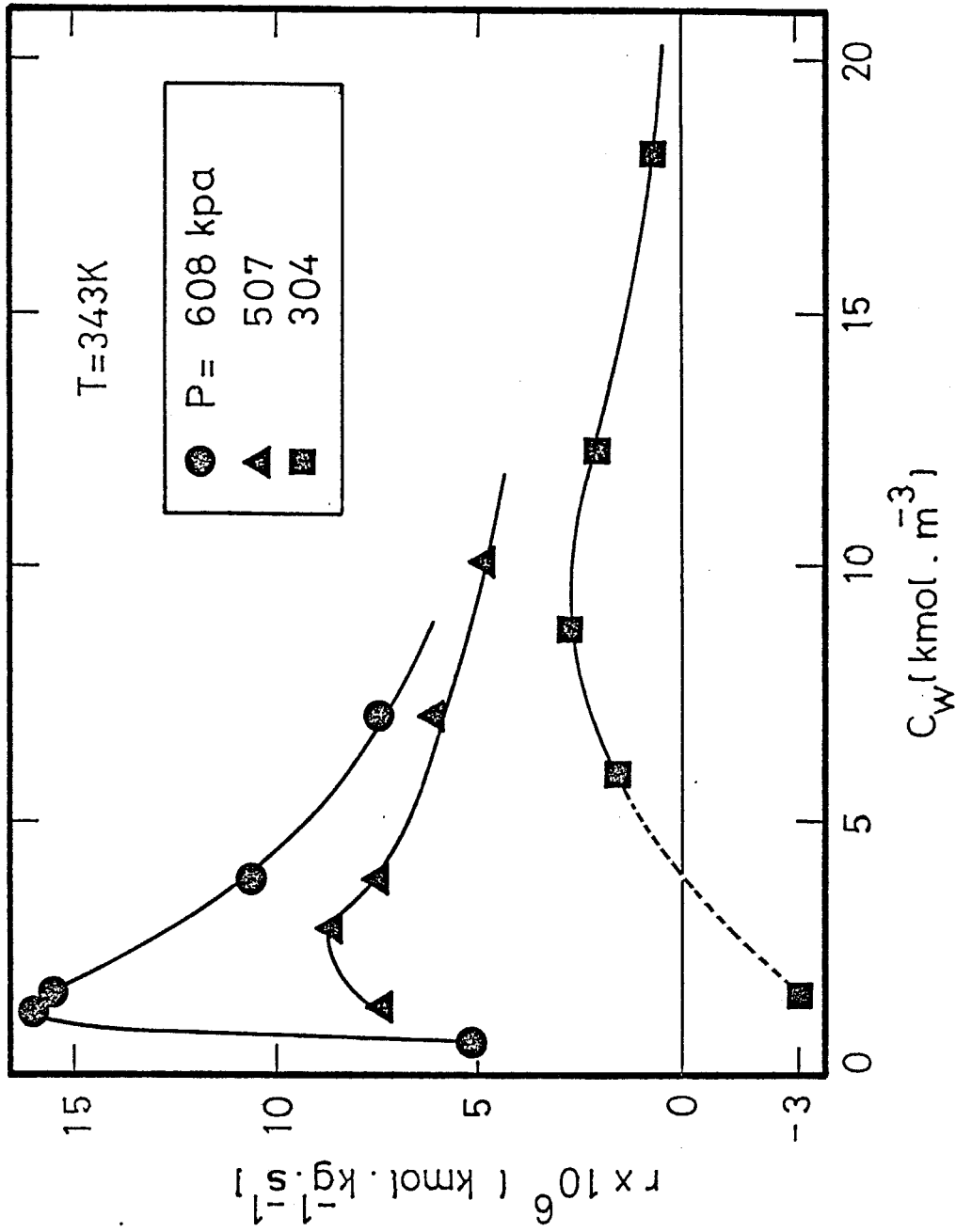


Figure 8-1 Relationship between reaction rate and water concentration at 343K.

の左端は逆反応を示している。これは参考値であり少なくともここでは水和反応は起きていないことを示している。Figure 8-2に圧力を一定にし反応温度を変えたときの結果を示す。Fig. 8-1と同じ理由で最大値を持った曲線になっている。温度が高くなるにつれて反応速度は下がっている。これは温度が上昇するにつれてイソブチレンの溶解度が下がりまた発熱反応のため平衡的に不利になるためである。343Kと353Kのデータが重なっている。これは水以外のイソブチレン、第三ブチルアルコール濃度が違うためこれらの成分による反応速度阻害の影響がちがうためである。

8. 4 反応速度式

(a)速度式の導出

実験結果をもとにイソブチレン水和反応速度式を検討した。その結果、反応速度式 Eq. 8-1によって実験結果を説明することができた。

$$r = \frac{k_1 C_B C_W}{(1 + K_B C_B + K_W C_W)^2} \quad (8-1)$$

k_1 は見かけの反応速度定数であり、真の正の反応速度 k_f とは以下の関係がある。

$$k_1 = k_f K_B K_W \quad (8-2)$$

Eq. 8-1は Langmuir-Hinshelwood機構にもとずいた不可逆反応、表面反応律速および水とイソブチレンの活性点への競争吸着を仮定したものである。

式の導出の過程を以下にしめす。全活性点に対する3成分が吸着している活性点の割合をそれぞれ θ_B 、 θ_W 、 θ_A とする。3成分が吸着している全ての点の割合を θ とすると、

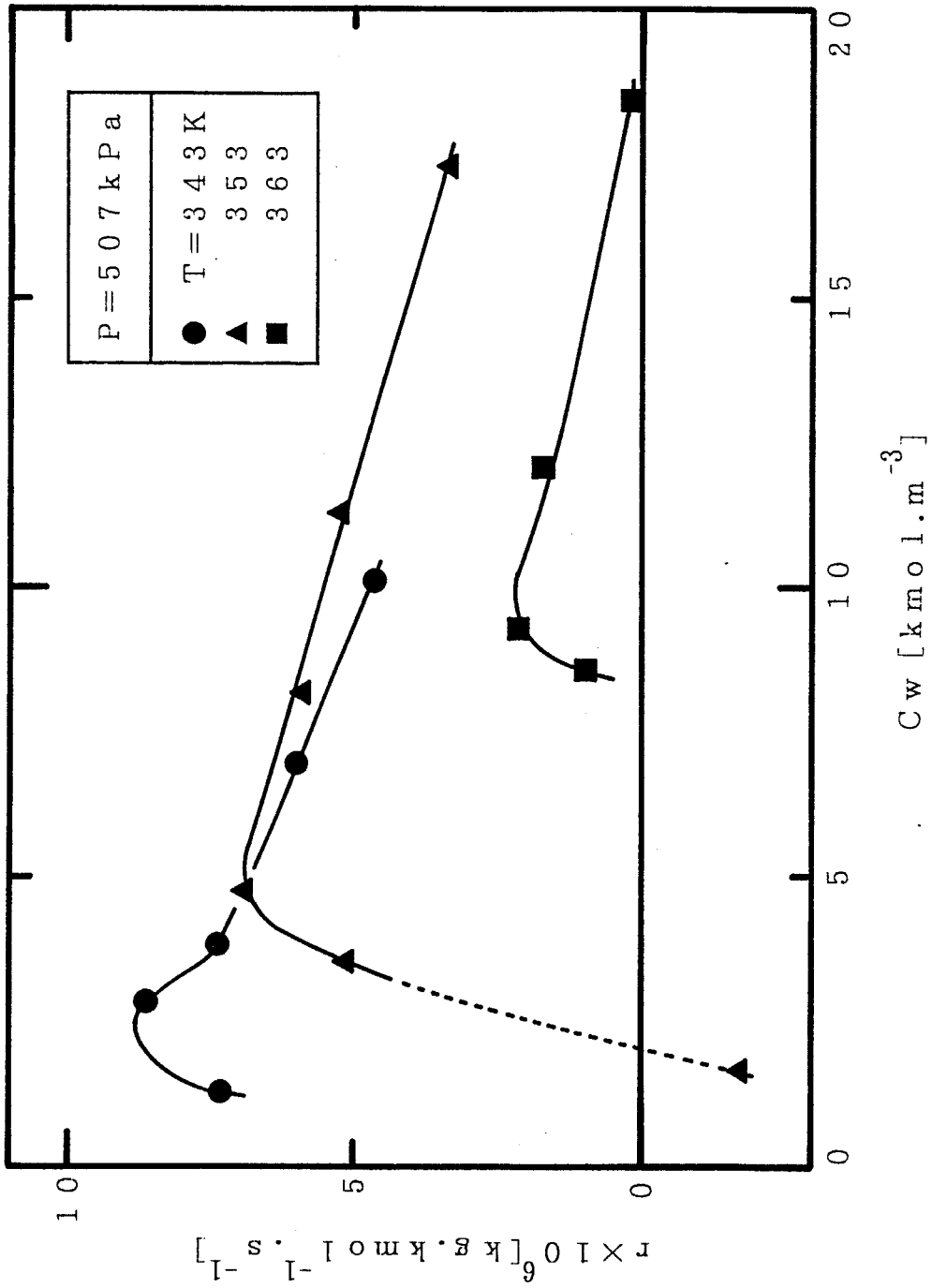


Figure 8-2 Relationship between reaction rate and water concentration at 507kPa.

$$\theta = \theta_B + \theta_W + \theta_A \quad (8-3)$$

表面反応律速を仮定するとイソブチレン、水の吸着、表面反応、第三ブチルアルコールの脱離のそれぞれの素反応は

$$\theta_B = K_B C_B (1 - \theta) \quad (8-4)$$

$$\theta_W = K_W C_W (1 - \theta) \quad (8-5)$$

$$r_s = k_f \theta_B \theta_W - k_b \theta_A (1 - \theta) \quad (8-6)$$

$$\theta_A = K_A C_A (1 - \theta) \quad (8-7)$$

となる表面反応速度 r_s が全反応速度 r になるので Eq. 8-6式に Eqs. 8-4, 5, 7を代入すると

$$r = k_f K_B K_W C_B C_W (1 - \theta)^2 - k_b K_A C_A (1 - \theta)^2 \quad (8-8)$$

$$r = (k_f K_B K_W C_B C_W - k_b K_A C_A) (1 - \theta)^2 \quad (8-9)$$

Eq. 8-3に Eqs. 8-4, 5, 7を代入し $1 - \theta$ で整理すると

$$\theta = (K_B C_B + K_W C_W + K_A C_A) (1 - \theta) \quad (8-10)$$

$$1 - \theta = 1 / (1 + K_B C_B + K_W C_W + K_A C_A) \quad (8-11)$$

Eq. 8-11を Eq. 8-9に代入すると以下の基本速度式を得る。

$$r = \frac{k_f K_B K_W C_B C_W - k_b K_A C_A}{(1 + K_B C_B + K_W C_W + K_A C_A)^2} \quad (8-12)$$

この基本速度式に前述の仮定を与えると Eq. 8-1をえる。

(b)速度式の定数の決定

まず速度式の妥当性を検討する。Eq. 8-1を線形化すると Eq. 8-13になる。

$$\left(\frac{C_B C_W}{r}\right)^{1/2} = \frac{1}{k_1^{1/2}} + \frac{K_B C_B}{k_1^{1/2}} + \frac{K_W C_W}{k_1^{1/2}} \quad (8-13)$$

左辺の変数は右辺の C_B 、 C_W の2元1次関数である、この関係式の妥当性を検討するため回帰分析を行う。回帰式は以下になる。

$$Y = \alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \quad (8-14)$$

$$Y = (C_B C_W / r)^{1/2} \quad (8-15)$$

$$X_1 = C_B \quad (8-16)$$

$$X_2 = C_W \quad (8-17)$$

$$\alpha = 1/k_1^{1/2} \quad (8-19)$$

$$\beta_1 = K_B/k_1^{1/2} \quad (8-20)$$

$$\beta_2 = K_W/k_1^{1/2} \quad (8-21)$$

各温度毎に目的変数 Y 、説明変数 X_1 、 X_2 にデータを代入し、最小2乗法を用いて回帰計算を行い、パラメータ α 、 β_1 、 β_2 を求めた。得られたパラメータから各温度毎の k_1 、 K_B 、 K_W をもとめた。そしてこの速度式の定数を用いて反応速度式で各濃度より反応速度を推算した。その結果が Figure 8-3 である横軸が実測速度、縦軸が推算速度である。また図中の斜線は実測、推算両速度の等しいところである。各点はほぼこの斜線上に分布しており実測値を速度式が推算できている。高温になるにつれ分散が大きくなるのは速度の絶対値がそれ以下の温度の速度より小さく誤差が大きくなるためと考えられる。速度式の仮定は妥当であると考え、各定数の定数項を計算した。各温度毎に得た速度式の定数を Arrhenius プロットした結果が Figure 8-4 である。ほぼ直線で近似できている。各近似直線の傾きと

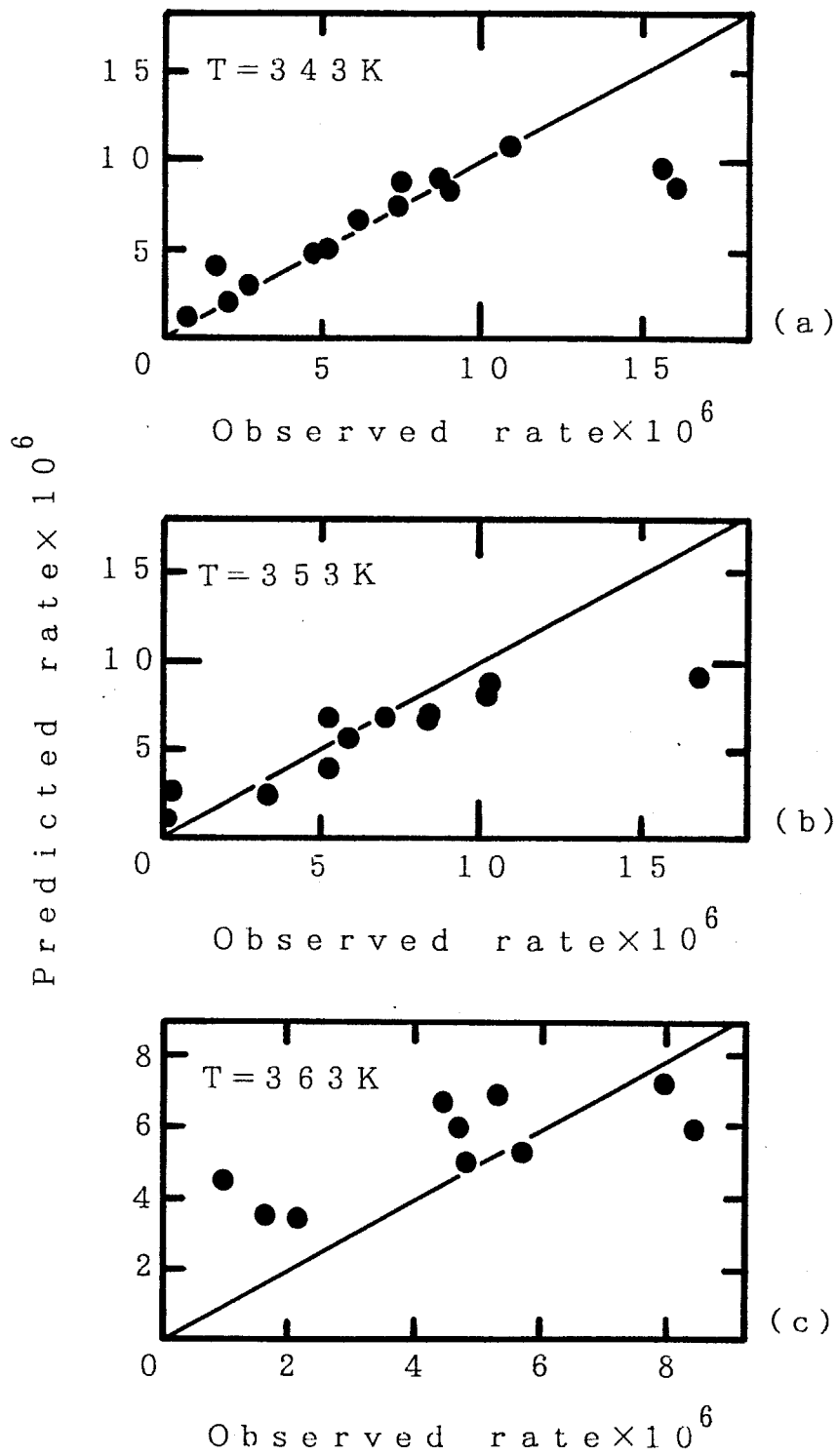


Figure 8-3 Relationship between observed reaction rate and predicted rate.

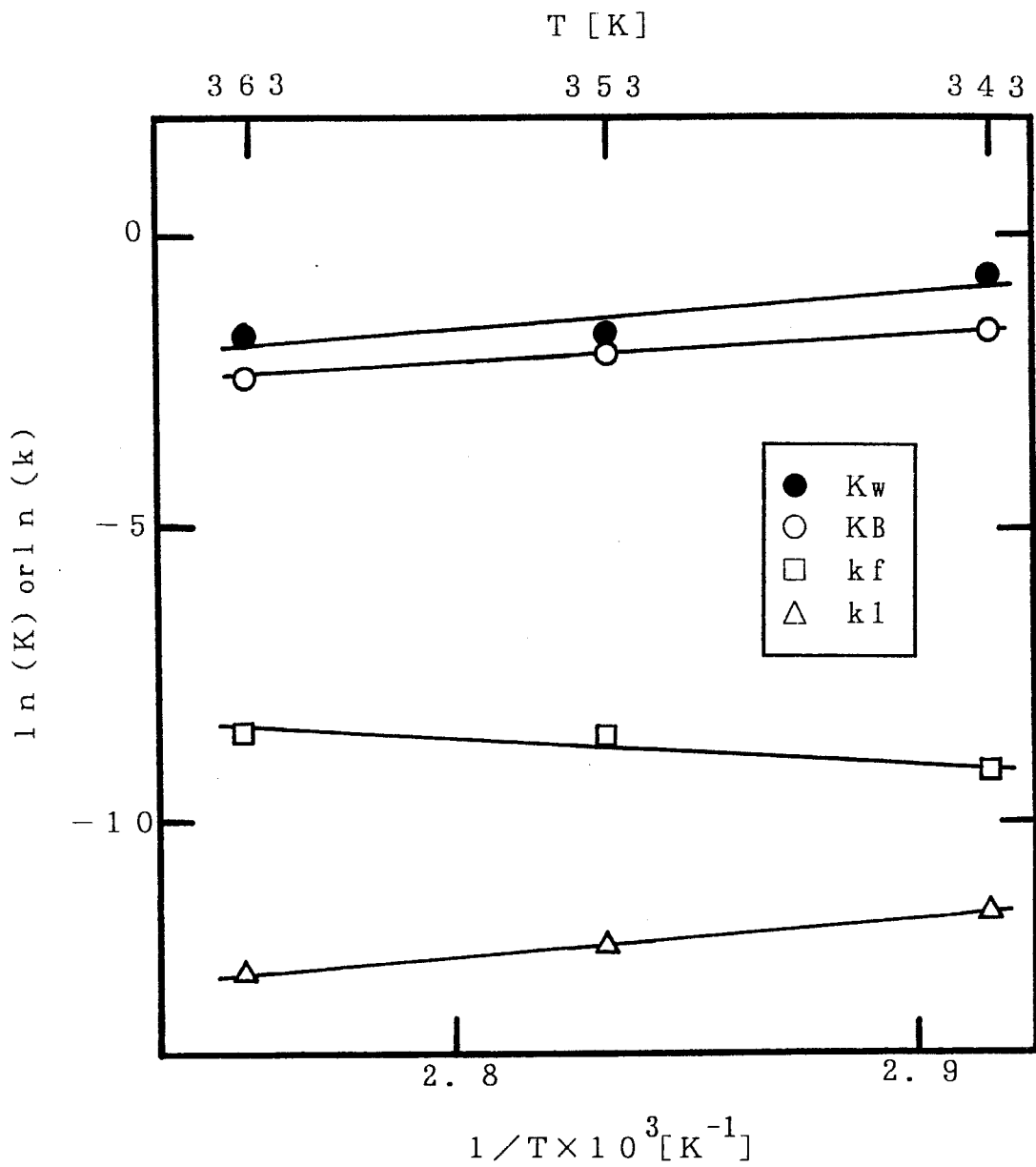


Figure 8-4 Arrhenius plot of constants of reaction rate equation.

切片を求め各定数の頻度因子、活性化エネルギーを求めた。

$$k_f = 41.10 \exp(-36.54 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (8-22)$$

$$K_B = 8.254 \times 10^{-8} \exp(41.93 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (8-23)$$

$$K_w = 1.128 \times 10^{-8} \exp(49.72 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1} / RT) \quad (8-24)$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol.K} \quad (8-25)$$

この速度式をもとに B W B 系ケミカルヒートポンプの速度論的検討を行った。

8. 5 要約

B W B 系ケミカルヒートポンプの速度論的検討を行うために、B W B 系ケミカルヒートポンプに必要な条件範囲でイソブチレン水和反応速度式を求めた。その結果 Langmuir-Hinshelwood 型の反応機構を仮定した反応速度式で実測値が整理できた。

第9章 第三ブチルアルコール脱水吸熱反応速度の測定

BWB系ケミカルヒートポンプの速度論的解析を行うために、本系の吸熱反応である第三ブチルアルコール脱水反応の反応速度を測定した。

ケミカルヒートポンプでは、発熱反応の温度より低温において吸熱反応を起こす必要がある。反応速度は温度が下がると対数的に減少するためこの吸熱反応速度はかなり遅くなる。このため、ケミカルヒートポンプの開発には吸熱反応速度の改善が重要な課題になる。

平衡論的検討より、本ヒートポンプでの吸熱反応条件はおよそ343K以下で減圧下である。既往の研究ではこの条件で第三ブチルアルコール反応の速度測定は行われていないため実測が必要であった。

9. 1 既往の研究

既往の第三ブチルアルコール脱水反応の研究では触媒として陽イオン交換樹脂が用いられ、323~353K、常圧で測定が行われている⁹³⁻⁹⁷⁾。陽イオン交換樹脂としてゲル状の樹脂と今回用いたイオン交換樹脂Amberlyst-15の活性比較がおこなわれ、後者の方が多孔質であり前者に比べ内部物質移動抵抗が小さいため活性が高い触媒であると報告されてる⁹⁵⁾。Amberlyst-15に関してではおもに樹脂中の反応メカニズムが研究されている。種々の速度測定より、触媒活性点では第三ブチルアルコールのアルコール基の水素が樹脂上の硫酸基の酸素基と水素結合する、次に電子雲の変化によってアルコール内のO-C間の結合が弱まる。さらにC-C間に二重結合が発生しイソブチレンが生成すると報告されている⁹⁴⁾。反応速度式としてはLangmuir-Hinshelwood型等が提出されている^{96,97)}。しかし温度、濃度範囲等が限定されているため汎用性が少ない。

9. 2 実験装置と実験方法

第7章の平衡論的検討から第三ブチルアルコール脱水反応温度はおよそ323K以上、反応圧力は減圧下で成績係数が高いことがわかった。そこでこれらの反応条件で反応速度を測定した。

反応速度測定に用いた実験装置をFigure 9-1に示す。反応器(4)(ハ°イルックス製、500ml)に反応溶液200ml(TBA高濃度溶液)を仕込み、攪拌子(2)にて一定速度で攪拌した。熱電対(3)(Pt-100)の指示をもとに恒温層(5)を温度調節し反応溶液を制御精度 ± 0.2 Kで目標温度一定に保った。また、あらかじめコンデンサー(7)に冷却水(275K)を通し溶液の蒸散を防いだ。触媒として第8章のイソブチレン水和反応と同じ陽イオン交換樹脂Amberlyst-15を用いた。溶液にイソブチレンガスを飽和溶解させた後に、触媒2~6g(反応量に応じて調節)を恒温となった反応器にフラスコの枝管よりロートにて加える。溶液中で吸熱反応がおこり、イソブチレンの豊富な蒸気が発生する。この蒸気中の第三ブチルアルコール、水はコンデンサーによって凝縮分離され、コンデンサーの上部下流側ではガスは純度98mol%以上のイソブチレンガスになる。この発生したイソブチレンガス流量をセッケン膜流量計(12)(フルスケール10または50ml)で測定した。この流量をイソブチレンの反応生成量とし、触媒重量当りの反応速度をもとめた。同時に流量測定時の溶液組成をガスクロマトグラフ(GC-8AIT)で分析した、このために0.008mlの溶液をマイクロシリンジで採取口(6)より採取した。反応条件は温度323~343K、圧力101~50kPaであった。種々の濃度で実験を行い各々で溶液組成とそのときの反応速度を求めた。

減圧時の実験は真空ポンプ(11)で反応器を減圧しニードルバルブ(10)で圧力を調節しマノメータ(8)で反応圧力を読んだ。イソブチレンで飽和させ、反応温度、反応圧力一定になった後に、常圧時と同様に流量計より反応速度をもとめ、ガスクロマトグラフよりその時の溶液組成を分析した。イソブチレンの発生量は時間をおって変化するので常にニードルバルブで調節する必要があった。

イソブチレンで予め溶液を飽和させておくことで、反応で生成し

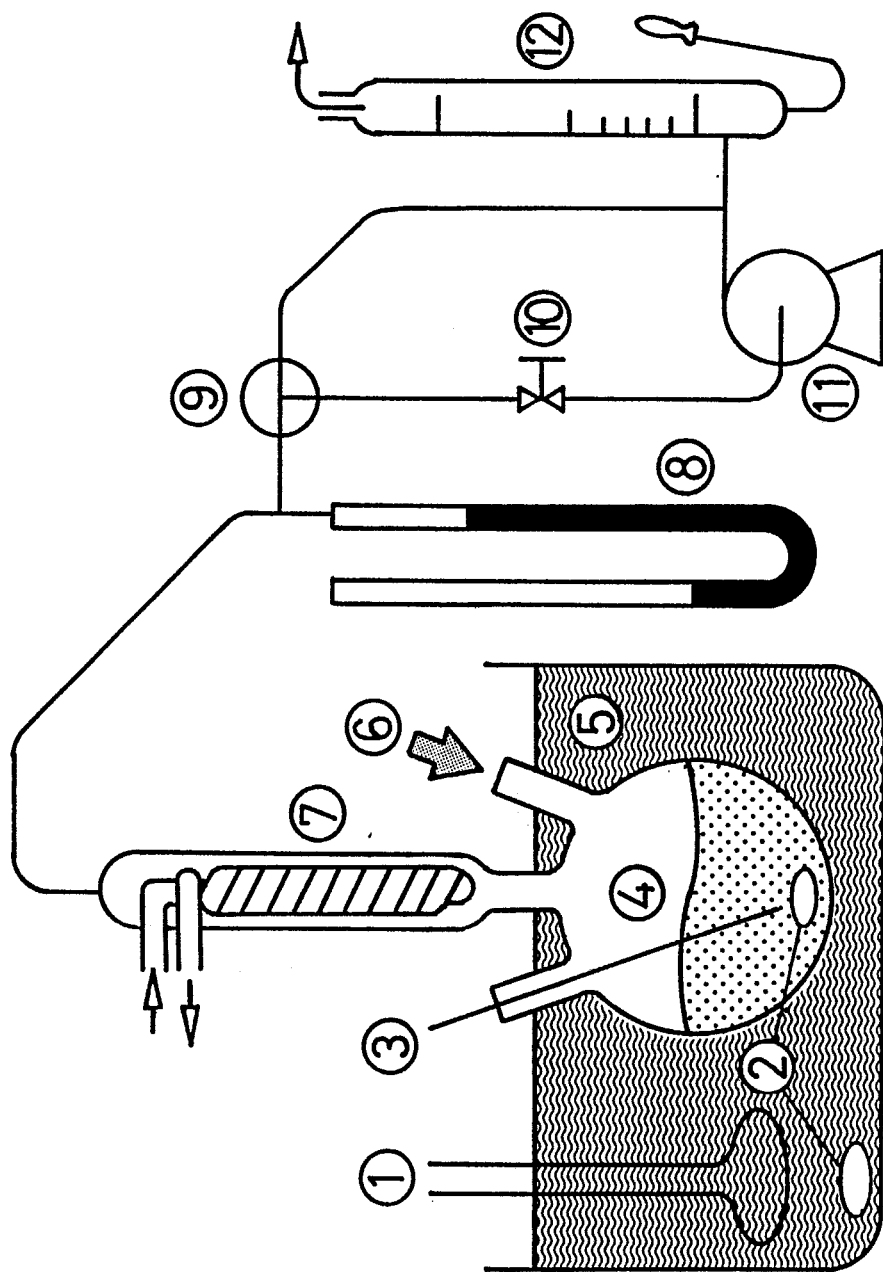


Figure 9-1 Experimental apparatus. 1=heater, 2=stirrer, 3=thermocouple, 4=reactor, 5=thermostat bath, 6=sample port, 7=condenser, 8=manometer, 9=three-way tap, 10=needle valve, 11=vacuum pump, 12=soap film meter

たイソブチレンは溶液中に留まることなく、気相に蒸発する。したがって、イソブチレン生成量は反応生成量になる。また、吸熱反応のため反応器内を一定にするため恒温層は1~6K高く設定した。

予備実験として触媒を含む初期仕込溶液の全重量に対する触媒重量の割合 $w_{c.at}$ を3.4~23.3wt%に変えてそれぞれの反応速度を測定した。その結果をFigure 9-2に示す。反応速度は $w_{c.at}$ によらず、一定であることがわかった。また反応速度は攪拌速度にも依存せず一定であった。既往の研究でも同様の報告がされている⁹⁵⁾。以下の反応速度測定での $w_{c.at}$ は4wt%以下であり反応速度は $w_{c.at}$ に依存しない範囲である。よって以下に測定した反応速度は微分反応速度とした。

9. 3 実験結果

9. 3. 1 副反応

仕込み触媒重量割合 $w_{c.at}$ が20wt%以上の範囲で副反応生成物が検出された。副反応生成物は $w_{c.at}=23.3wt%$ の時、最大量であり、ガスクロマトグラフ分析での面積値は第三ブチルアルコールの値の1/100以下であった。保持時間は第三ブチルアルコールより長く、分子量は第三ブチルアルコールより大きいと考えられる。この生成物の同定はできなかったが、第三ブチルアルコールの二量体と考えられる。副反応によって溶液は薄茶色に変化した。副反応が検出された実験では触媒投入後すぐに溶液の変化が認められたことから。反応初期に副反応が起きていると思われる。このことから投入される触媒の初期活性が高いゆえに副反応が起きていると考えられる。以下の反応速度測定の範囲では副反応生成物は測定されなかった。これは実験では $w_{c.at}$ が4wt%以下と小さく、副反応生成物量が検出限界未満であったためと考えられる。そこで以下の反応速度の検討では主反応の選択率が100%とし、副反応は考慮しなかった。

9. 3. 2 測定結果

Figure 9-3に反応温度333Kでの水濃度 C_w [kmol/m³] と反応速度 r [

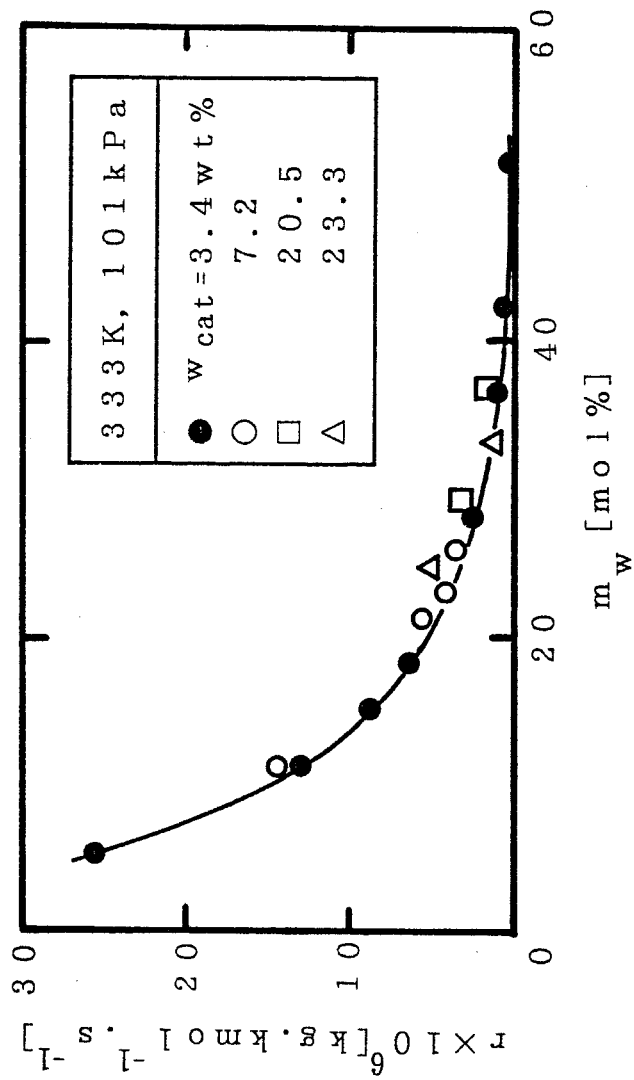


Figure 9-2 Relationship between weight ratio of catalyst and reaction rate.

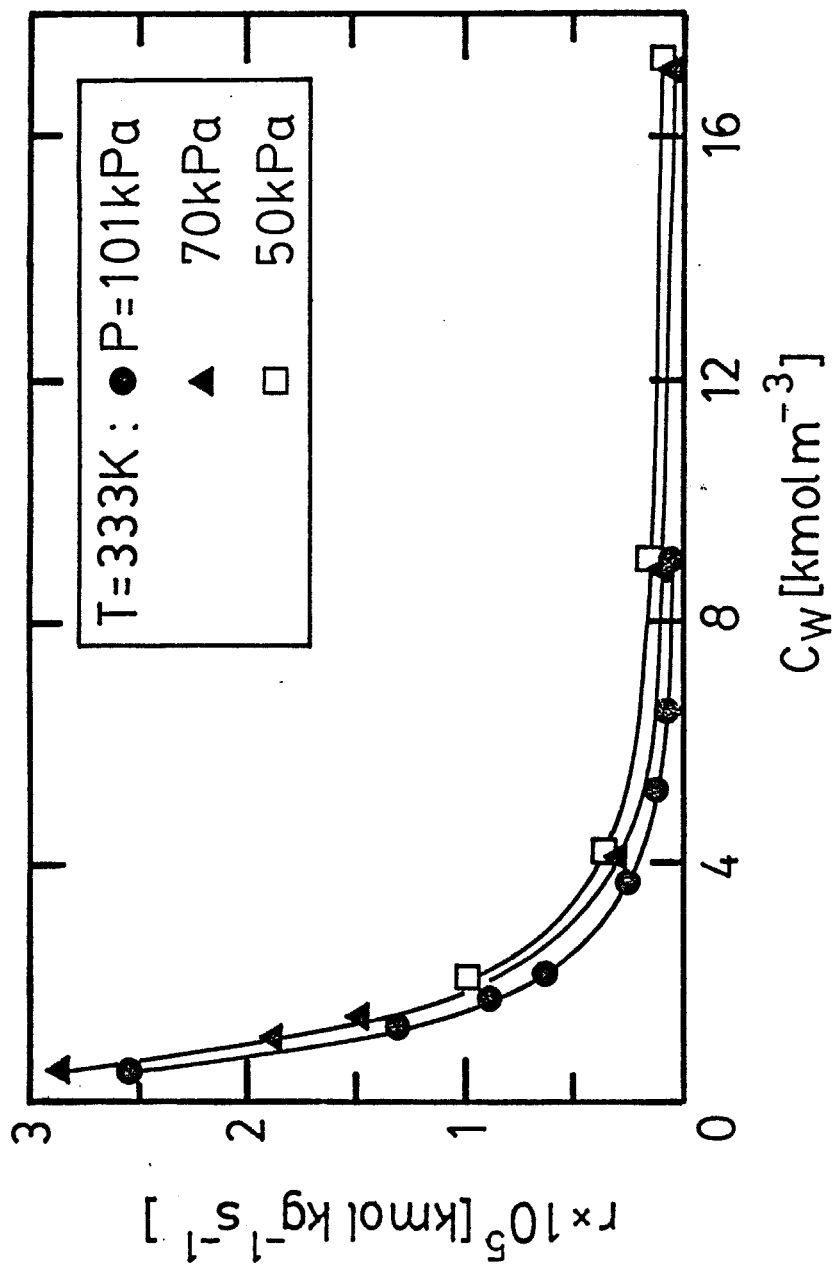


Figure 9-3 Dependence of reaction rate on water concentration and reaction pressure at 333K.

kmol/kg.s]の関係を反応圧力P[kPa]をパラメータにして示した。水濃度が約4kmol/m³までは水濃度が増えるに連れ反応速度は急速に下がっている、それ以上では速度は漸減している。反応圧力は水濃度の全域で反応速度にあまり影響を与えていない。反応は液相中で行われ、反応（気相）圧力は主に液相中のイソブチレン濃度に影響を与える。イソブチレン濃度はこの圧力範囲では大きく変化せず、このため反応液組成も大きく変わらないので、圧力は速度に余り影響を与えないと考えられる。

Figure 9-4に反応温度と反応速度の関係を示した。温度が上昇するとともに、反応速度は上昇している。また水濃度の増加に対する速度変化の傾向は各々似ており、水濃度が低い範囲で速度は水に大きく影響を受けている。

9. 4 反応速度式

実験結果を反応速度式にまとめるために、いくつかの反応機構を仮定した。導出される各々の速度式について検討したところ、次式が実験結果をよく示していた。

$$r = \frac{k_2 C_A}{(1 + K_B C_B + K_W C_W)^2} \quad (9-1)$$

$$k_2 = k_b K_A \quad (9-2)$$

この式はLangmuir-Hinshelwood機構にもとづく不可逆表面反応律速を仮定し、水、イソブチレンの吸着阻害を考慮した式である。この式はEq. 8-12の基本速度式から、第三ブチルアルコールの吸着阻害項を除いた速度式の逆反応項である。他方イソブチレン水和反応速度式Eq. 8-1は同様の正反応項である。Eq. 8-1と9-1は同じ反応の正の面と逆の面を示している。したがって吸着平衡定数 K_B 、 K_W は共通として扱える。

この速度式の妥当性を検討するために式の線形化を行う。

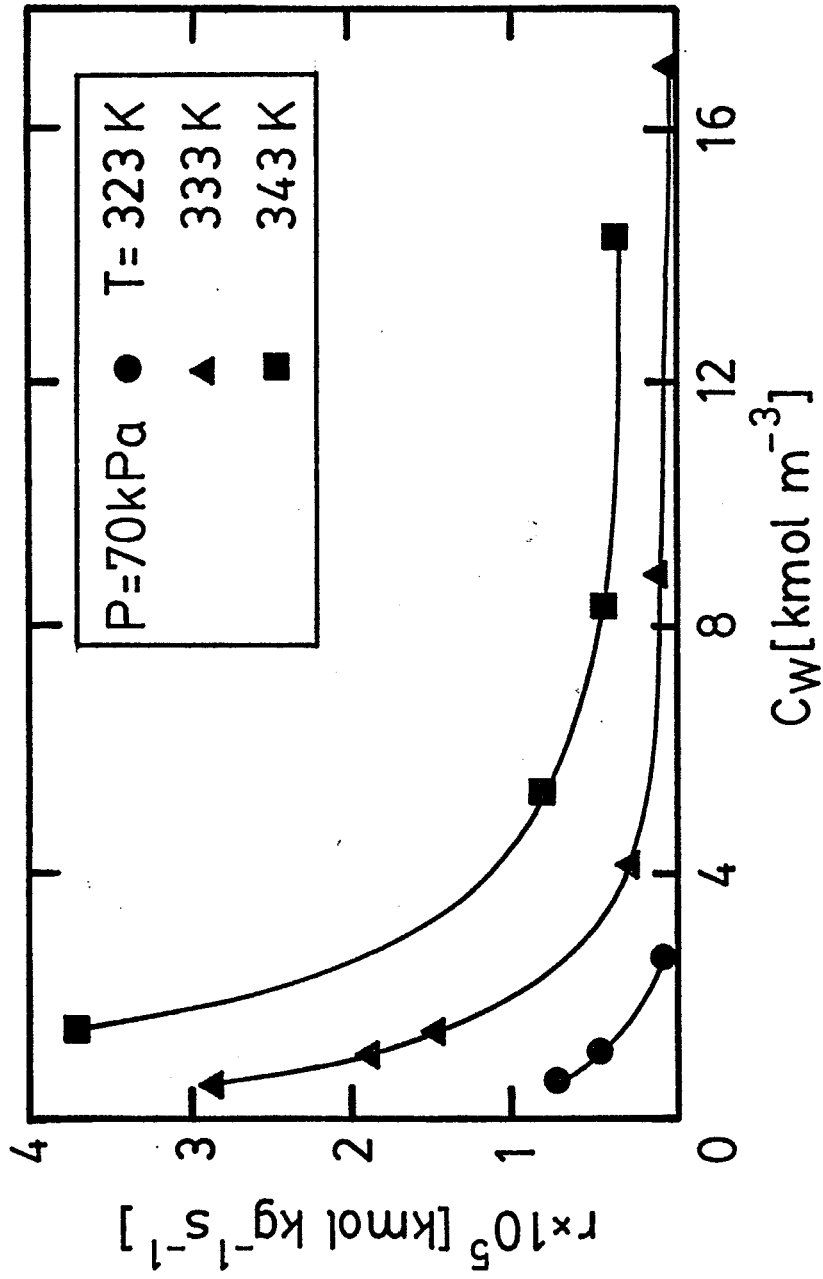


Figure 9-4 Dependence of reaction rate on temperature at 70kPa.

$$(C_A/r)^{1/2} = 1/k_2^{1/2} + K_B C_B/k_2^{1/2} + K_W C_W/k_2^{1/2} \quad (9-3)$$

K_B 、 K_W は算出できるので定数と扱える従って以下に整理できる。

$$Y = \alpha X_1 \quad (9-4)$$

$$Y = (C_A/r)^{1/2}, \quad (9-5)$$

$$X_1 = 1 + K_B C_B + K_W C_W, \quad (9-6)$$

$$\alpha = 1/k_2^{1/2} \quad (9-7)$$

さらに

$$\alpha = Y/X_1 = F(r) \quad (9-8)$$

したがって α は定数であり同時に r の関数 $F(r)$ になる。各温度毎の変数 $F(r)$ と r の関係をFigure 9-5に示す。全体的には水平線で近似できている。 $F(r)$ すなわち α は一定値であるといえる。低反応速度の部分ではばらつきが見られる。これは $F(r)$ が r を逆数に持つため、 r が小さいほどその誤差が $F(r)$ に与える影響が大きくなるためである。温度毎に得られた各 α より定数 k_2 を求めた。 k_2 のArrheniusプロットの結果をFigure 9-6に示す。ほぼ直線で近似できている。傾き、切片より活性化エネルギーおよび頻度因子を求めた。

$$k_2 = k_b K_A = 4390 \exp(-56.63 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \quad (9-11)$$

$$K_B = 8.254 \times 10^{-8} \exp(41.93 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \quad (9-12)$$

$$K_W = 1.128 \times 10^{-8} \exp(49.72 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \quad (9-13)$$

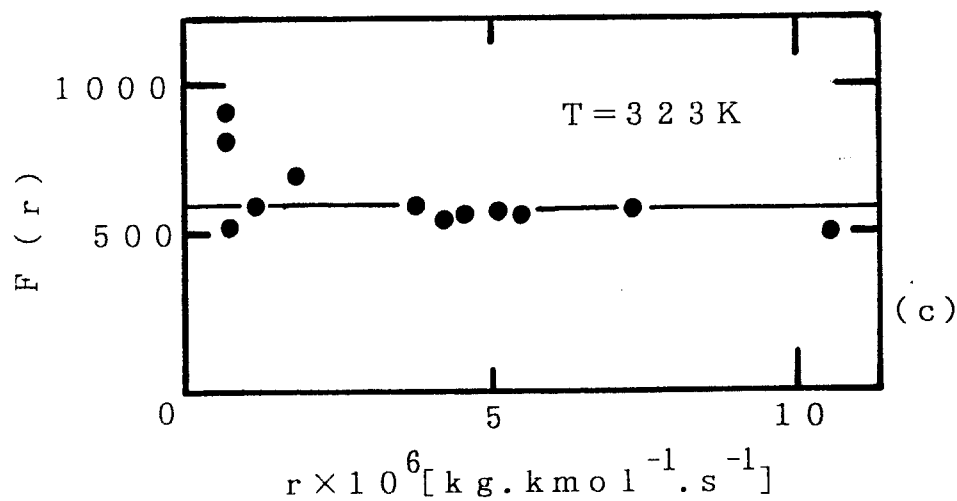
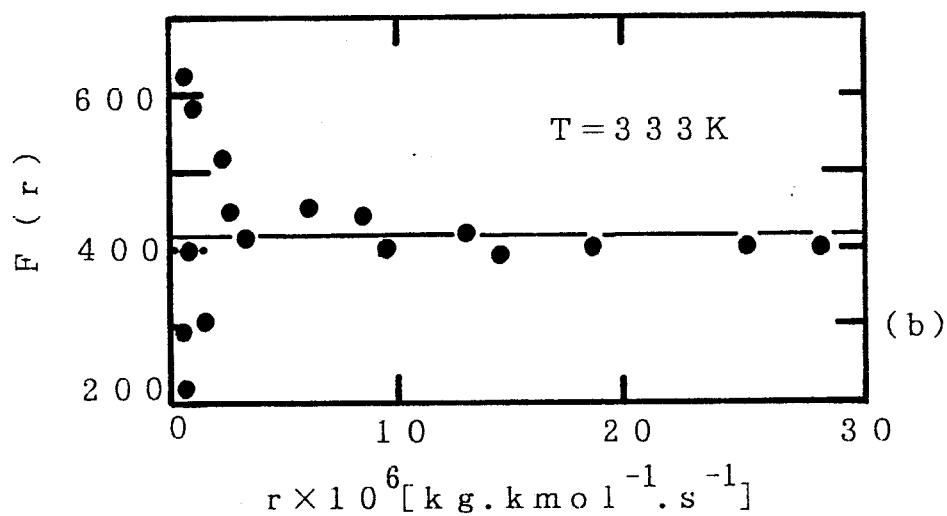
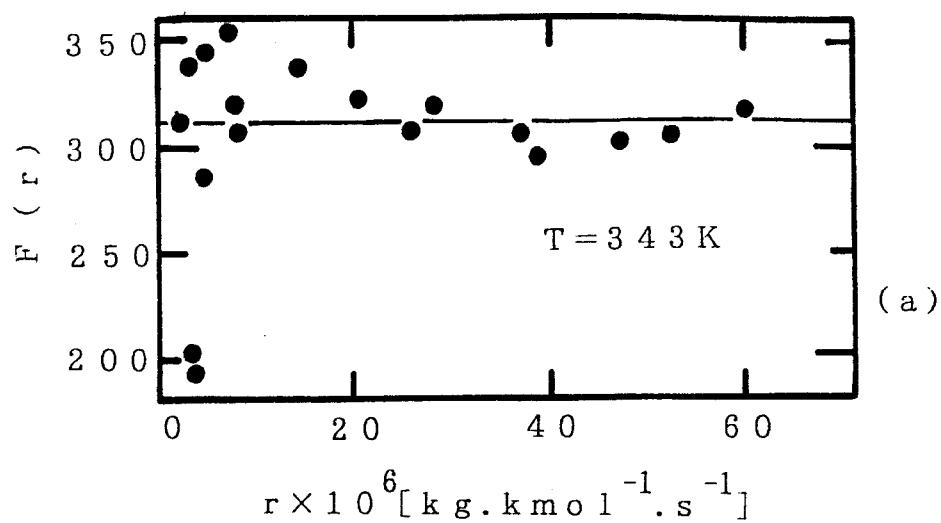


Figure 9-5 Relationship between reaction rate and function of rate.

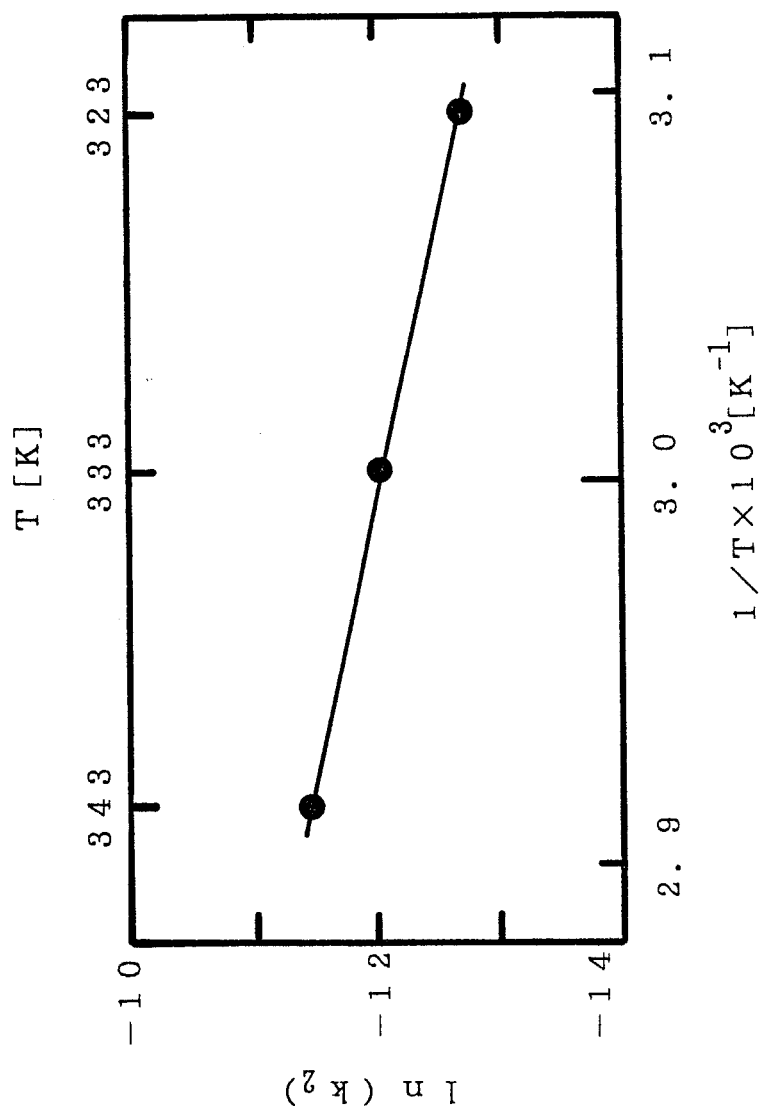


Figure 9-6 Arrhenius plot of constant k_2 of reaction rate equation.

$$R=8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$$

ここで速度定数 K_B 、 K_w はイソブチレン水和反応の同じ値である。

9. 5 要約

第三ブチルアルコール脱水反応速度をBWB系ケミカルヒートポンプに必要な反応条件で測定した。反応温度は323~343K、反応圧力は50~101kPaであった。触媒に陽イオン交換樹脂を用いた。結果をLangmuir-Hinshelwood機構にもとづく表面反応律速を仮定した速度式で整理できた。その際、逆反応であるイソブチレン水和反応と共通の反応機構を用いることができたので共通項の水、イソブチレン吸着平衡定数は水和反応と同じ値を用いた。

第10章 B W B系ケミカルヒートポンプの速度論的検討

第8、9章で得たイソブチレン水和反応速度式、第三ブチルアルコール脱水反応速度式をもとに、B W B系ケミカルヒートポンプの速度論的検討を行う。このためにバッチ式運転の場合を想定し、サイクル1回当たりの熱出力量、熱出力速度、発熱吸熱両反応の所要時間をもとめる。

10. 1 運転モデルと反応モデル

B W B系ケミカルヒートポンプの速度論的検討を行うために、本ヒートポンプシステムのモデルと運転条件を考える。

運転モデルはFigure 6-1に示したバッチ式モデルを想定する。図中の吸熱反応操作(a)、発熱反応操作(b)1廻りを1サイクルとする。

この章では速度論的検討としてケミカルヒートポンプの基本的な指標となる1サイクル当たりの熱出力、運転所要時間に注目した。これらの性能は反応器内での正、逆両反応速度に大きく依存する。そこで、この両反応速度に注目し計算をおこなう。実際には運転所要時間はコンデンサー、コンプレッサー能力、液化イソブチレン貯蔵容器内の凝縮、蒸発速度等に依存するが、この章ではこれらの速度は反応速度より充分速いと考え、その所要時間を考慮せず、反応器内の反応のみで運転所要時間が決まるとした。

イソブチレン水和反応速度、第三ブチルアルコール脱水反応速度は第8、9章でえた各々の速度式を用いる。両反応速度はその反応溶液濃度、温度、気相圧力に依存するので速度論的検討をするには運転による溶液濃度変化を知る必要がある。そのため運転モデルを具体化した液相での反応モデルが必要となる。

10. 1. 1 基本反応モデル

いま、Fig. 6-1のシステムのバッチ運転により低温熱（温度 T_L ）

を高温熱（温度 T_H ）に昇温する場合（吸熱反応圧力 P_L 、発熱反応圧力 P_H ）を考える。Figure 10-1はこの運転による、反応器中の反応溶液の組成変化を示した反応サイクルの概念図である。三角図は液相のモル濃度を示す。曲線SC-1、SC-2は T_L 、 P_L と T_H 、 P_H での溶解度曲線をそれぞれ示している。この反応系は自由度が2なので反応温度、圧力を定めると反応平衡組成はきまる。点L、Hは T_L 、 P_L と T_H 、 P_H それぞれでの反応平衡組成を示す。

運転操作と組成変化について発熱反応、吸熱反応の順番に説明する。ただし初期状態では反応容器に組成Lの溶液と触媒が温度 T_L 、圧力 P_L の状態で作込まれているとする。

(i) 発熱反応操作 システムはFig. 6-1(b)に相当し反応経路は $L \rightarrow H$ に相当する。反応器を高圧イソブチレンガスによって圧力 P_H に加圧すると気相イソブチレンが液相に溶解し、液相で発熱反応が起き、第三ブチルアルコール濃度が高くなると、同時に溶液温度は上昇する。適当な熱交換器を用いて溶液温度を T_H 一定にすると、溶液組成は T_H 、 P_H の反応平衡組成Hに至る。

(ii) 吸熱反応操作 システムはFig. 6-1(a)に相当し反応経路は $H \rightarrow L$ に相当する。組成Hの溶液をコンプレッサーの牽引側で圧力 P_L に減圧すると、吸熱反応が起こり、第三ブチルアルコール濃度が減少し、同時に溶液温度が下がる。熱交換器によって溶液を T_L 一定に保つと溶液組成は T_L 、 P_L の反応平衡組成Lに戻る。これによって1サイクルが完成する。

10. 1. 2 基本計算モデル

Figure 10-1の反応経路 $L \rightarrow H \rightarrow L$ は理想化されたもので、実際の反応経路はヒステリシスを持った経路になる。そこで現実的な反応モデルを想定しその反応経路に沿って計算を行うことにした。Figure 10-2に計算に用いた反応モデルの液相成分の濃度変化（反応経路）を示す。

システムは基本モデルと同じくFig. 6-1であり、バッチ式で運転

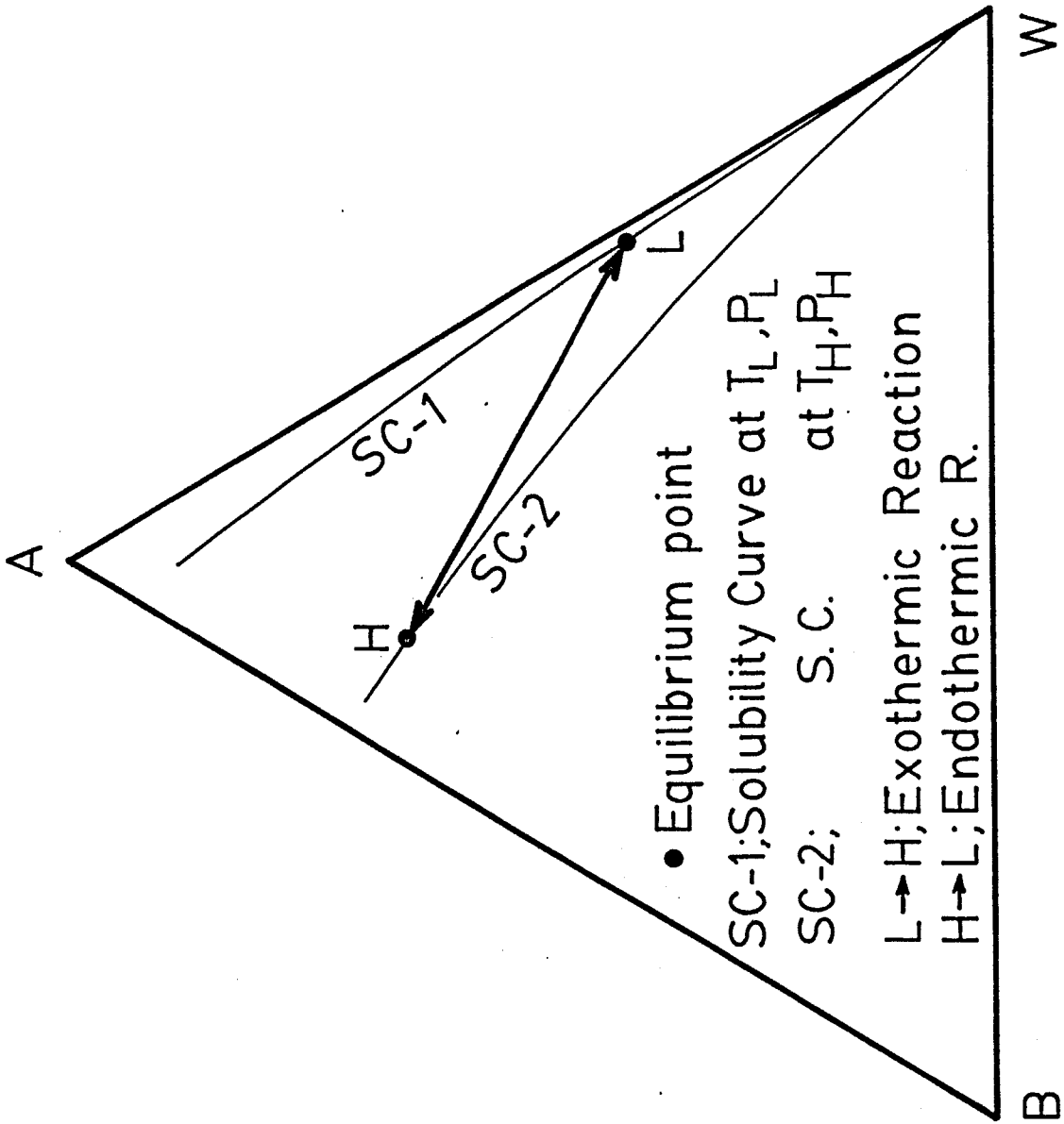


Figure 10-1 Schematic diagram of elementary structure of the heat pump cycle.

を行うとする。反応平衡まで反応を行った場合（全反応モード）の反応経路をFigure 10-2(a)に示す。図中の太い実線が反応経路を示す。運転操作と反応経路の関係を以下に示す。ただし初期状態では反応器に T_L 、 P_L の状態組成 L の反応溶液と触媒がしこまれているとする。また、いくつかの仮定をここでしている、これについては以下の文中に示してある。

(i) 発熱反応操作

- (a) 飽和溶解過程1 反応経路 $L \rightarrow H_0$ がこの過程に対応する。反応器を高圧イソブチレンガスにて P_H に加圧する、同時に適当なヒーターにて溶液温度を T_H に素早く昇温する(仮定1)。ここで反応を無視する(仮定2)と、溶液にイソブチレンガスが溶解し、溶液は T_H 、 P_H の飽和溶解平衡組成 H_0 に至る。この際、溶解熱が発生する。
- (b) 発熱反応過程 反応経路 $H_0 \rightarrow H$ に対応する。発熱反応が気相のイソブチレンを消費しつつ進む。熱交換器によって温度を T_H 一定に保つと、溶液は T_H 、 P_H の飽和溶解度平衡を保ちながら反応平衡組成 H に至る。この時イソブチレンの溶解熱と反応熱が発生し高温熱出力として取り出せる。

(ii) 吸熱反応操作

- (c) 飽和溶解過程2 反応経路 $H \rightarrow L_0$ がこの過程に対応する。反応器をコンプレッサーにて P_L に減圧する、同時に熱交換器にて溶液温度を T_L に素早く冷却する。ここで反応を無視する(仮定3)と、溶液からイソブチレンガスが蒸発し、溶液は T_L 、 P_L の飽和溶解平衡組成 L_0 に至る。
- (b) 吸熱反応過程 反応経路 $L_0 \rightarrow L$ に対応する。吸熱反応が気相にイソブチレンを蒸発させつつ進む。利用低熱源を熱交換器に通して温度を T_L 一定に保つと、溶液は T_L 、 P_L の飽和溶解度平衡を保ちながら反応平衡組成 L に至る。

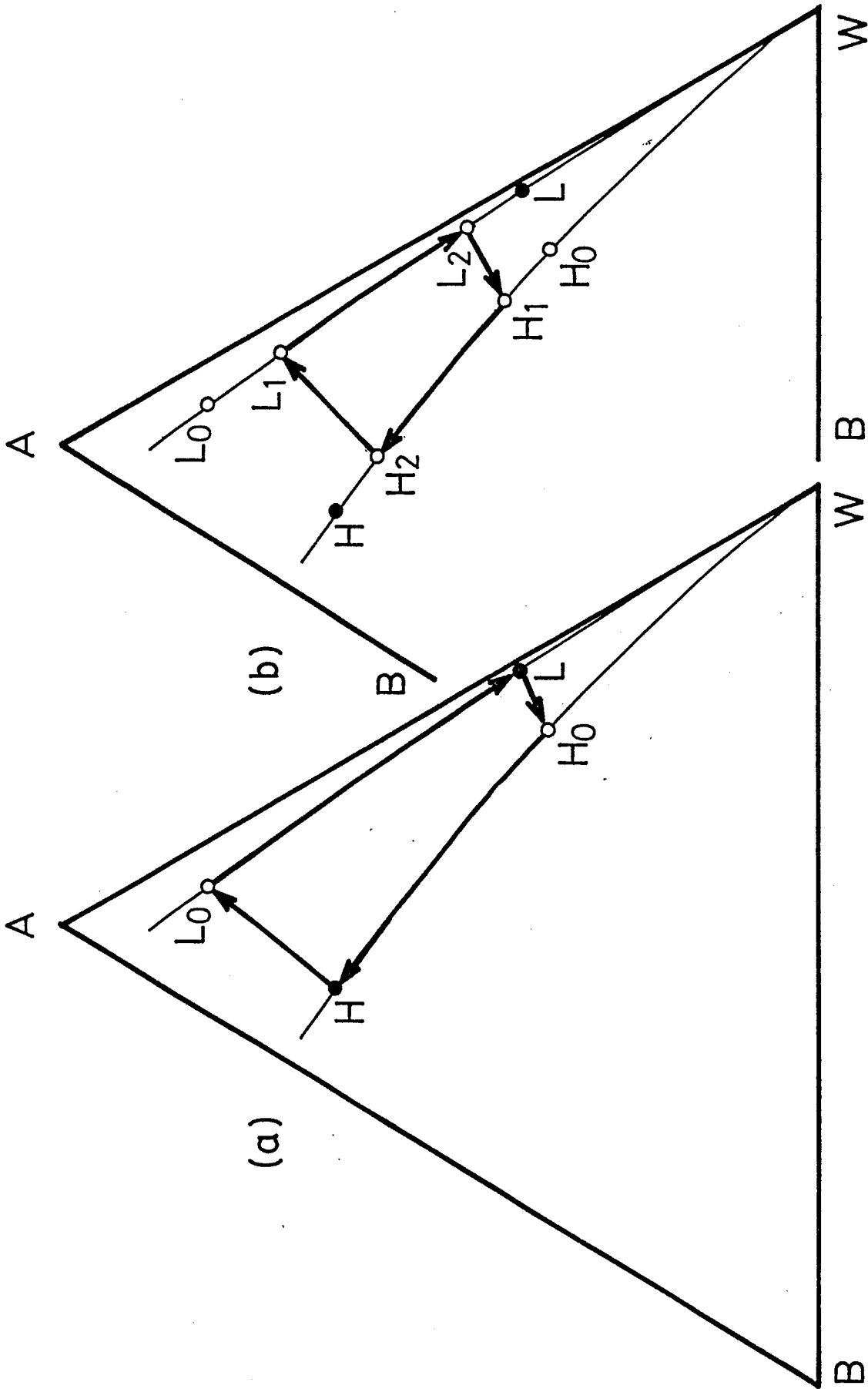


Figure 10-2 Reaction path for the kinetic study corresponding to Fig. 10-1. (a) Full reaction cycle, (b) Partial reaction cycle.

1 サイクルは運転操作(a)→(b)→(c)→(d)、反応経路L→H₀→H→L₀→Lにて構成される。

本計算でT_Hの状態、反応熱およびイソブチレンの吸収熱の全てが反応器より得られる熱と仮定し、これを熱出力とした。そこで操作(a)では仮定1によってあらかじめ反応温度をT_Hとすることにした。実際には溶液、反応器の顕熱等の熱損失を考慮する必要がある、しかしこれらの熱損失は例えばシステムを連続型にし発熱、吸熱両反応溶液を熱交換する(10.3.4節で述べる)等で改善されうる。よって熱出力をT_Hの熱として回収しえる最大量と考え、また現象を簡略化するために上記の仮定を行った。

溶解平衡に達する時間は反応速度より十分速いと考えるのは実験より妥当であった。そこで仮定2,3を立てた。

10. 1. 3 計算実行モデル

実際にシステムを運転する場合、反応溶液が反応平衡に至るまでは非常に時間を要するので、反応が平衡に至る前に、途中でその反応を止め、逆反応をおこしサイクルを組む必要がある。

反応の進行度を示す指標として反応度ξ[%]を定義する。

$$\xi = (n_t - n_L) / (n_H - n_L) \quad (10-1)$$

ここでn_L、n_Hは反応平衡組成L、Hにおける第三ブチルアルコール量[mol]を示し、n_tは反応時間tにおけるアルコール量を示している。

Figure 10-2(b)に適当な1組みの反応度を選びその反応度の間で反応操作を行った場合(部分反応モード)の反応経路を示した。反応は経路L₂→H₁→H₂→L₁→L₂にそって進み1サイクルを形成する。この部分反応モードについて以下で計算を行った。

10. 1. 4 計算条件

吸熱、発熱両反応のそれぞれの温度、圧力は7章で検討した成績係数の高い値を示した組合せのものを選んだ。発熱反応は圧力が高いほど反応速度が速くなる (Fig. 8-1参照) ので運転には高圧が有利である。他方、発熱反応圧力の上限は吸熱反応温度 (利用熱源温度) のときのイソブチレンの蒸気圧である。したがって発熱反応圧力は吸熱反応温度で決定される。そこで計算では吸熱反応条件をベースにし発熱反応条件をパラメータにした。

初期状態を吸熱反応平衡組成 (Figure 10-2(b)中の点Lに相当) とし初期溶液量、触媒量を一定とし発熱反応条件を変えて計算した。

触媒重量は初期溶液重量の1/4 (20wt%) とした。触媒仕込量で単位時間当りの反応量は変わる、ここでは9.1.1節の触媒仕込量と反応速度の関係 (Fig. 9-2参照) で測定した最大触媒仕込量より小さくした。

飽和溶解度曲線および反応平衡組成は推算した。推算するにあたって必要な活量係数はUNIFAC推算法によって求めた。反応度は20-80%を選んだ、すなわち全反応量の60%を反応させた場合を考えた。

熱出力性能を知るために熱出力量と熱出力速度を定義した。熱出力[J/kg]は初期条件での触媒を含む仕込溶液全重量 1kgあたりの、1回の発熱反応操作で発生する反応熱と、イソブチレン吸収熱の和とした。反応開始時からある時間までの合計熱出力を積算熱出力とした。熱出力速度[W/kg]は熱出力を発熱反応所要時間で割った値とした。1サイクルあたりの吸熱反応所要時間と発熱反応所要時間の比を反応所要時間比 τ とした。

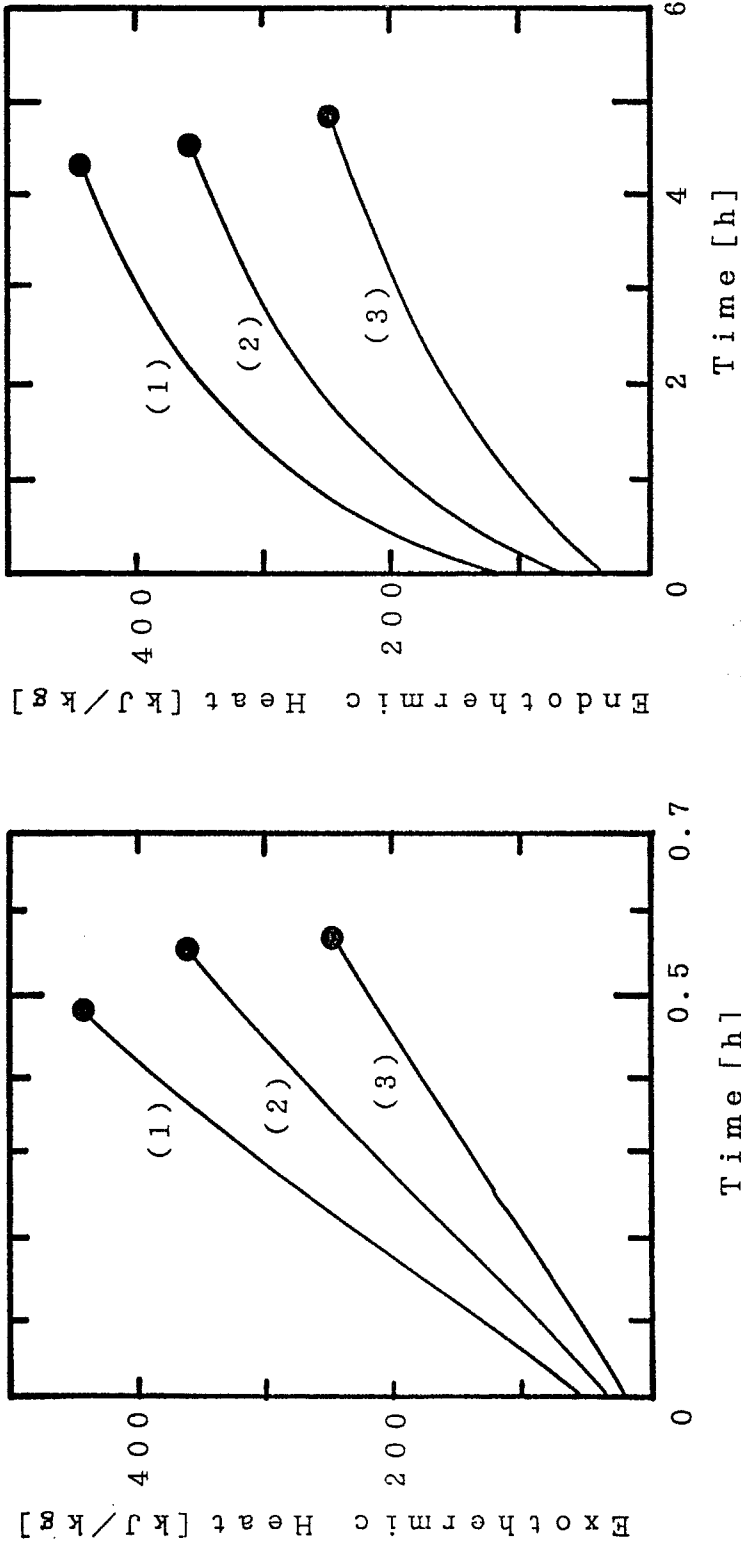
10. 2 計算結果

Figure 10-3に計算結果を示す。計算では吸熱反応温度333K、同圧力70kPaを初期条件とし、発熱圧力709kPa一定で発熱温度を353-373Kに変え、反応度20~80%でサイクルを構成した。

Figure 10-3(a)は発熱反応操作の結果である。横軸に反応時間、縦軸に積算熱出力を示す。この操作は反応経路 $L_2 \rightarrow H_1 \rightarrow H_2$ に対応す

L ← → H

(1) 333K, 70kPa-353K, 709kPa
 (2) 333K, 70kPa-363K, 709kPa
 (3) 333K, 70kPa-373K, 709kPa
 Reaction degree 20 ↔ 80%



(a) (b)

Figure 10-3 Relationship between reaction time and reaction heat amount at $T_1=333K$. (a) Exothermic operation. (b) Endothermic operation.

る。番号(1、2、3)は反応条件に各々対応する。

各曲線の始点は原点でなく正の値である。原点よりこの始点までは経路 $L_2 \rightarrow H_1$ (飽和溶解過程1)に対応し始点の値はイソブチレンの初期飽和溶解熱を示している。10.1.2節の仮定1により飽和溶解時間を無視したため垂直に立ち上がっている。

Figure 10-3(b)は吸熱反応操作の結果である。縦軸は積算吸熱量すなわち負の積算熱出力を示している。この操作は反応経路 $H_2 \rightarrow L_1 \rightarrow L_2$ に対応する。曲線の始点は正の値をもっている。これは発熱反応操作と同様の理由で経路 $H_2 \rightarrow L_1$ (飽和溶解過程2)に対応し正の値はイソブチレン蒸発熱である。

反応条件(2)は333Kから363Kに昇温した時の1サイクルについての結果である。発熱反応操作の所要時間は0.558h (h=時間)、吸熱反応操作所要時間は4.56hである。1サイクル全所要時間は5.11hである。反応所要時間比 τ は8.17であった。

総熱出力は361kJ/kg、平均熱出力速度は180W/kgであった。また333Kから363Kに溶液を昇温するに必要な顕熱分を差し引いた場合、熱出力量は202kJ/kgであった。

Figure 10-4は吸熱反応条件323K、51kPa一定、初期条件は323K、51kPaの反応平衡組成とし、初期仕込量一定で、発熱反応温度を343Kから363Kに変えた時の結果である。反応条件(5)は323Kから353Kに昇温した時のものである。このとき、熱出力は130kJ/kg、熱出力速度は183W/kgであった。

10.3 考察

10.3.1 反応所要時間

各反応条件での計算結果をTable 10-1に示した。発熱、吸熱両反応時間とも昇温に対して単調に変化していない。これは各反応条件とも反応経路が違い反応速度もそれぞれ違うため反応時間の大小は直接比較できないためである。条件(4)~(6)の反応時間が(1)~(3)にくらべて両反応とも短いのは反応経路が短いためである。

L ← → H

(4) 323K, 50kPa-343K, 509kPa
 (5) 323K, 50kPa-353K, 509kPa
 (6) 323K, 50kPa-363K, 509kPa
 Reaction degree 20 ↔ 80%

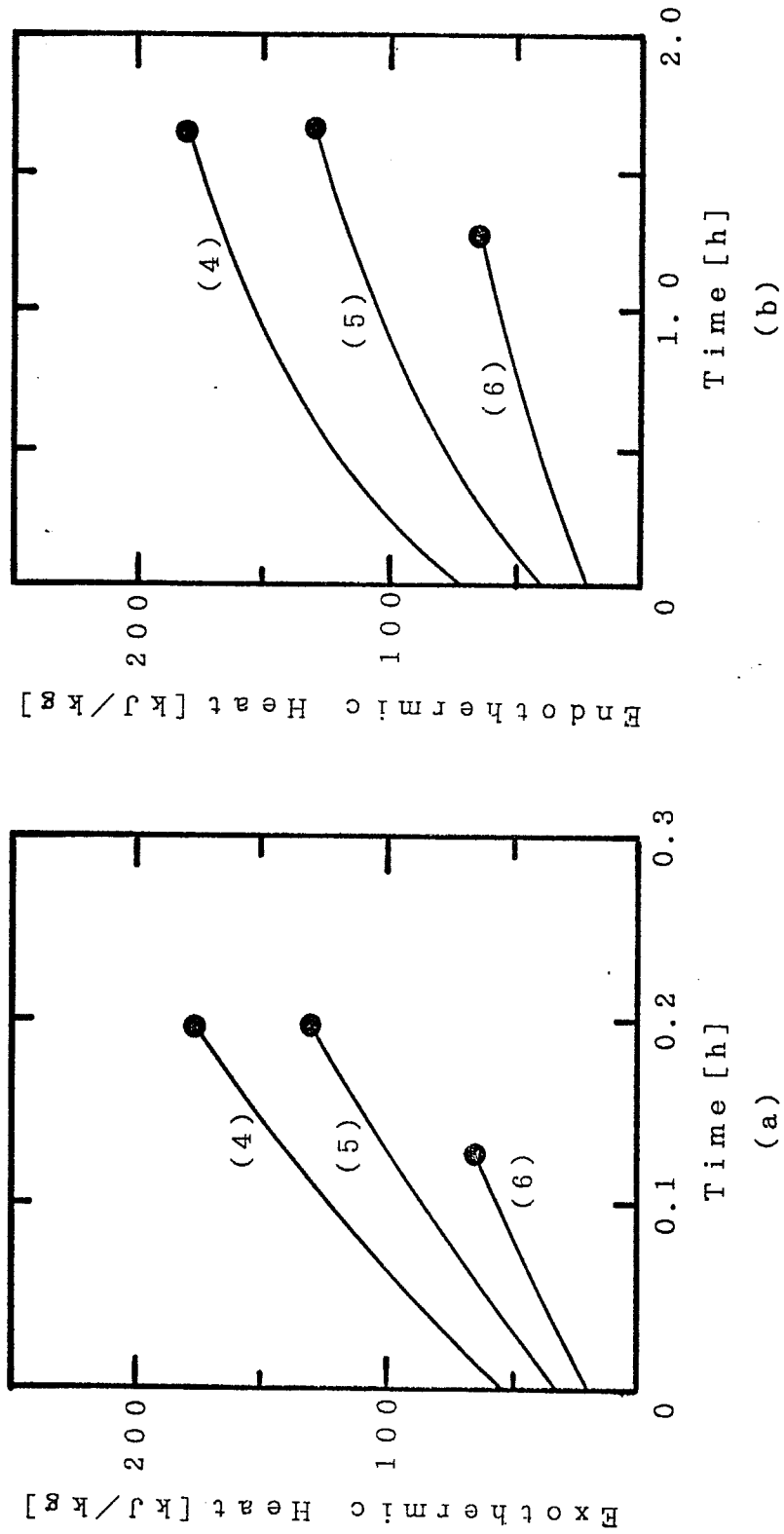


Figure 10-4 Relationship between reaction time and reaction heat amount at $T_1 = 323\text{K}$. (a) Exothermic operation. (b) Endothermic operation.

Table 10-1 Calculation result

Case	Exothermic Reaction		Endothermic Reaction		Time Ratio τ	Output Q[kJ/kg]	Output Rate W[W/kg]		
	T[K]	P[kPa]	t[h]	T[K]				P[kPa]	t[h]
(1)	353	709	0.482	333	71	4.31	8.94	443.3	255.5
(2)	363	709	0.558	333	71	4.56	8.17	360.6	179.5
(3)	373	709	0.572	333	71	4.85	8.48	246.0	119.5
(4)	343	507	0.197	323	51	1.66	8.43	176.7	249.2
(5)	353	507	0.198	323	51	1.67	8.43	130.1	182.5
(6)	363	507	0.128	323	51	1.27	9.92	65.0	141.0

10. 3. 2 反応所要時間比

反応所要時間比 τ は全て8~10であった。継続的な熱需要に応じるには、バッチ式運転を繰り返し行う必要がある。現状では吸熱操作が発熱操作の8~10倍とかなり長くなるため、発熱操作による熱出力の間隔が長くなる。 τ が小さくなれば熱出力間隔がせばまり熱需要に柔軟に対応ができる。もし本ヒートポンプシステムを2台用意し交互に発熱、吸熱操作を行えば連続出力を行うことができる。このためには $\tau=1$ である必要がある。 $\tau>1$ であるならばシステムを増やすか発熱反応を抑制する必要がある、後者の場合は熱出力は下がる。仮に $\tau<2$ を目標にするならば、吸熱反応速度を現状の4~5倍に向上させる必要がある。

しかしながら、1サイクルの全運転所要時間は反応条件(1)~(3)で5-6h、(4)~(6)で約2h以内であることから、現状でも現実的な反応速度を有しているといえる。

10. 3. 3 熱出力

各反応条件とも昇温幅が大きくなると熱出力、出力速度とも下がっている。熱出力が下がるのは昇温とともに反応経路が短くなり反応量が減るためである。熱出力速度の減少は高温になるにつれて発熱反応速度が下がるためである。

昇温幅が同じ場合を比べる。(2)と(5)、(3)と(6)では低温発熱の(5)、(6)の方が熱出力速度が大きい。これは発熱反応速度が反応温度が低いために速いからである。しかし(1)と(4)では高温発熱の(1)の方が熱出力速度が大きい。これは反応圧力が高いとイソブチレンがより溶解し反応速度が増大し、温度による速度減少よりこの効果が大きくなるためである。ここで反応圧力が高いのは吸熱反応温度が高いためである。

蓄熱やヒートポンプによく用いられる相変化蓄熱材(主にパラフィン)、水素吸蔵合金の熱吸収量(本ヒートポンプの熱出力量に対

応)は各々おおむね 200、700kJ/kgである、また熱出力速度は水素吸蔵合金ヒートポンプで約75W/kgである。本ヒートポンプとこれらのヒートポンプ、蓄熱材との性能の比較は各々システムが違うため正確な比較は困難である。しかし、単純に比較を行うと蓄熱量、熱出力量に限っては、ともに既往のシステムと同等の値であり、本システムは現実的な可能性を有しているといえる。

10. 3. 4 新しい提案

(a)連続式システムの提案

以上の考察よりバッチ式では所要運転時間比が大きいため、出力性能を活かした連続運転が難しいことがわかった。そこで連続運転に対応した連続式システムを提案する。Figure 10-5にその概念図を示す。これはバッチ式システムFig. 6-1の(a)、(b)を結合したものである。ただし吸熱、発熱反応器(1)、(7)は潜り堰を用いた固定層で、反応溶液は押し出し流れにするとする。

反応溶液は各反応器間を液送ポンプ(9)により循環される。一方の反応器で反応を終えた溶液は途中熱交換器(8)で熱交換され予熱、予冷され他方の反応器に送られる。

イソブチレンガスは温度 T_L の吸熱反応器で発生、気化し凝縮器(2)、圧縮器(3)を経て温度 $T_c (< T_L)$ で液化イソブチレン貯蔵容器に保存される。この液化イソブチレンは必要時に蒸発器(6)に移され T_L に昇温され、高圧蒸気となって発熱反応器に送られる。

イソブチレンの供給量と反応溶液の循環量を適合させると発熱反応器出口付近では連続的に高温熱 T_H をとりだすことが可能となる。

(b)均一触媒の利用

酸触媒としてヘテロポリ酸がある。これは塩であり水に溶解すると極めて強い酸性を持つ均一触媒になる。立体分子構造の内部に酸を固定して持つため、強酸でありながら容器を侵すことはなく、強酸ゆえに高活性をもっている、また蒸発はほとんどしない。均一であるため反応物の生成が目標であるならば反応後に触媒と反応物を

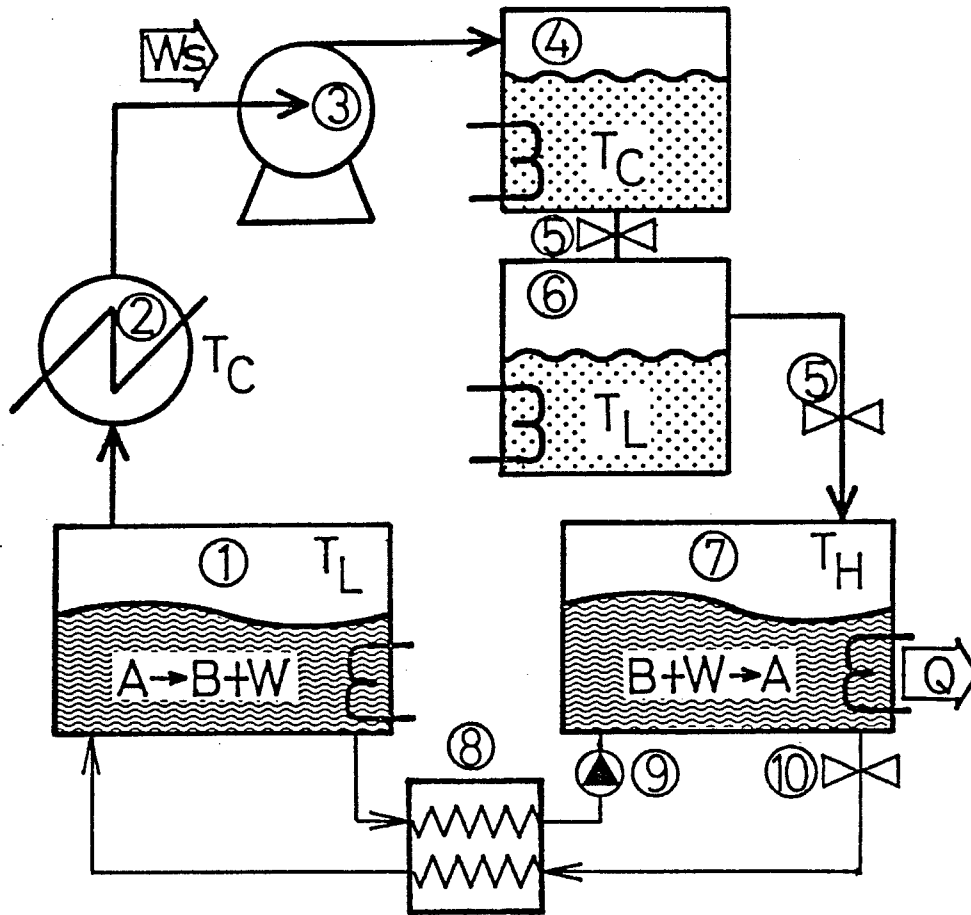


Figure 10-5 Schematic diagram of continuous system,
 (1) endothermic reactor, (2) condenser,
 (3) compressor, (4) storage vessel, (5) pressure
 valve, (6) evaporator, (7) exothermic reactor,
 (8) heat exchanger, (9) pump, (10) pressure valve

分離する必要がある。しかし本ヒートポンプでは反応熱が目標であるためこの分離の必要がないため、上述したバッチ式やまた連続式システムで循環して用いることができる。均一触媒であれば溶液の輸送が簡単になり、また溶液と外部の熱交換が容易になる。またヘテロポリ酸はイオン交換樹脂にくらべて熱に強く、また単位重量、体積あたりの活性が高いことから反応層を小さくすることも可能になろう。よって、ヘテロポリ酸等の均一触媒の使用は本ヒートポンプに有効であろう。

10. 4 要約

第8、9章で得たイソブチレン水和反応速度式、第三ブチルアルコール脱水反応速度式をもとに、BWB系ケミカルヒートポンプの速度論的検討を行った。バッチ式の反応モデルを定義しこのモデルにそって反応所要時間および熱出力を計算した。その結果吸熱・発熱反応所要時間の比は8~10と吸熱反応の方が長かった。このため本ヒートポンプを2台程度組合せてバッチ式で連続的に運転を行う場合には、吸熱反応速度を現状の4~10倍大きくする必要があることがわかった。しかしながら、1回のサイクルは数時間で行えるため、現状でも現実的な反応速度を有していることが分かった。また熱出力速度、蓄熱量はともに既往のヒートポンプ、蓄熱材と同程度の性能を有していた。最後にこの反応系をより有効にヒートポンプに適用するために新しい提案を行った。

第11章 結言

本研究では、これまで開発の余地進んでいない373K以下の低温・低質熱の有効利用を目的とした、昇温型ケミカルヒートポンプについて検討を行った。この目的に適した反応系を平衡論的に検索したところ、アルコール分解反応系のアセトン／水素／2-プロパノール系とイソブチレン／水／第三ブチルアルコール系が最も有望であることがわかった。そこで、この2つの反応系を適用したケミカルヒートポンプについてその有効性を検討した。ケミカルヒートポンプを実用化するには用いる反応の速度が重要である。そこで各反応速度を測定し、反応速度論的な観点からも検討を行った。

第1章では省エネルギー技術としてのヒートポンプの既往の研究を概観し、今後のヒートポンプの望まれる姿を示した。そして本研究の目的を明らかにした。第2章では373K以下の低温熱を利用できるケミカルヒートポンプのための、反応系を探索した。反応条件を吟味したところアルコール分解反応系が有望であった。この反応系群について熱力学データをもとに検討したところ上述の2つの反応系が最も有望であった。各々の反応系について第1、第2部でその有効性を検討した。

第1部ではアセトン／水素／2-プロパノール系について、これをケミカルヒートポンプに適用した場合の有効性を検討した。第3章ではこのケミカルヒートポンプの原理とすでに行われている平衡論的検討について述べた。本反応系はアセトン水素化発熱反応および2-プロパノール脱水素吸熱反応よりなる。脱水素反応は他ですすでに行われているため、本研究では発熱側について検討をした。すなわち第4章ではアセトン水素化反応を活性炭担持ニッケル超微粒子触媒を用いて行い、反応速度を測定した。反応はLangmuir-Hinshelwood機構にもとづく表面反応律速、アセトン、水素、2-プロパノールの触媒表面競争吸着で説明できた。測定結果をもとに反応速度式

を提出した。

第5章では、得られたアセトン水素化反応速度式をもとに発熱反応器の検討を行った。多管円筒型熱交換式反応器を想定し計算を行った。反応器からの熱出力は同式の熱交換器と同じ程度であり、現触媒は実用可能な速度を有していた。より高出力にするには、より高活性の触媒とそれに応じた触媒担体が必要であった。

第2部ではイソブチレン／水／第三ブチルアルコール系について、これをケミカルヒートポンプに適用した場合の有効性を検討した。第6章ではこの系を用いたケミカルヒートポンプの原理を明らかにした。この系はいままで検討が行われておらず、ここで新たに提出したものである。そこで第7章では平衡論的な検討を行った。反応が平衡まで進むとして、成績係数によってその性能を評価した。その結果、本ヒートポンプで今までのケミカルヒートポンプが対応できなかった約313K以上の低温熱が利用でき、40K以上の昇温が可能であると分かった。例えば利用低熱源温度333Kからは383Kに昇温が可能で、この場合、成績係数は約8であった。単純な比較をした場合、この値は既往のヒートポンプの値に比して大きかった。次に速度論的検討を行った。本系はイソブチレン水和発熱反応と第三ブチルアルコール脱水反応よりなる。第8章ではイソブチレン水和反応を陽イオン交換樹脂触媒を用いて本ヒートポンプに必要な反応条件で速度を測定した。反応はLangmuir-Hinshelwood機構にもとづく表面反応律速とイソブチレン、水の競争吸着で説明できた。測定結果をもとに反応速度式を提出した。第9章では第三ブチルアルコール脱水反応を陽イオン交換樹脂触媒で行い反応速度を測定した。反応はイソブチレン水素化反応の逆反応としてLangmuir-Hinshelwood機構で説明できた。測定結果をもとに反応速度式を提出した。

第10章では得られた両反応速度式をもとに速度論的検討を行った。バッチ式運転の場合、吸熱・発熱反応所要時間の比は8~10と吸熱反応が時間がかかる。このためバッチ式で連続運転を行うためには、吸熱反応は現行の約4~10倍が望ましいことが分かった。発

熱反応器からの熱出力速度、および蓄熱量は既往のヒートポンプ、蓄熱材と同程度であった。また、この反応系をより有効にヒートポンプに用いるための新しい提案を行った。

Nomenclature

A	=area	[m ²]
C _i	=concentration	[kg/m ³]
C _D	=molar heat capacity	[J/kg.K]
D _e	=combined bulk diffusivity	[m ² /s]
D _r	=reactor outside diameter	[m]
d _D	=particle diameter	[m]
dW	=output per area	[W/m ²]
e	=emissivity	[-]
F	=flow rate	[mol/s.tube]
F	=degree of freedom	[-]
F(r)	=function of reaction rate	[SI]
G	=mass velocity	[kg/m ² .s]
ΔG	=Gibbs free energy change of reaction	[J/mol]
ΔH	=enthalpy	[J/mol]
h _w	=heat transfer coefficient at wall film	[W/m ² .K]
K	=equilibrium constant	[-]
K _c	=equilibrium constant based on liquid phase	[m ³ /kmol]
K _n	=inhibition constant for component n	[m ³ /kmol] or [1/Pa]
K _D	=equilibrium constant based on gas phase	[1/Pa]
k ₁	=apparent forward reaction rate constant	[m ⁶ /kg.kmol.s] or [mol/kg.Pa ² .s]
k ₂	=apparent backward reaction rate constant	[m ³ /kg.s] or [mol/kg.Pa.s]
k _b	=backward reaction rate constant	[kmol/kg.s] or [mol/g.h]
k _e	=effective thermal conductivity	[W/m.K]
k _f	=forward reaction rate constant	[kmol/kg.s] or [mol/g.h]
L	=bed depth	[m]
M _{av}	=average molecular weight	[kg/mol]
m	=amount of influent gas of the compressor	[mol]
N	=chemical species	[-]
N _t	=tube number	[unit]
n	=polytropic index	[-]
n _i	=moles of component i	[mol]
P	=pressure	[Pa]
P°	=total pressure	[kPa]
Pe	=Peclet number	[-]
P _{i.sat}	=saturated vapor pressure of component i	[kPa]

Pr	=Prandtl number	[-]
p_i	=pressure of intermediate	[Pa]
Q	=discharged heat	[J]
R	=gas constant	[J/mol.K]
R	=radial length	[m]
Re	=Reynolds number	[-]
r	=reaction rate	[kmol/kg.s] or [mol/g.s]
r	=independent chemical reactions	[-]
ΔS	=entropy	[J/mol.K]
T	=temperature	[K]
t	=reaction time	[h]
T_i	=influent gas temperature of the compressor	[K]
T_t	=turning temperature	[K]
ΔT	=temperature rise	[K]
U	=Overall heat transfer coefficient	[W/m ² .K]
u	=superficial velocity	[m/s]
W	=output capacity	[W/kg]
W_s	=work of compressor	[J]
W_s°	=theoretical shaft work of compressor	[J]
w_{cat}	=initial weight ratio of catalyst	[wt%]
X_i	=explanatory variables	[SI]
x_i	=equilibrium molar fraction of component i in liquid phase	[-]
Y	=objective variable	[SI]
y_0	=initial molar fraction of acetone	[-]
z	=axial length	[m]

<Greek>

α	=parameter of combined bulk diffusivity	[-]
α	=error for regression analysis	[-]
β	=vector for regression analysis	[-]
γ_i	=coefficient of activity of component i	[-]
ϵ	=coefficient of performance or void of bed	[-]
η_H	=enthalpy efficiency	[-]
η_i	=isentropic efficiency	[-]
η_m	=mechanical efficiency	[-]
$\eta_i \eta_m$	=compressor efficiency	[-]
$\eta \epsilon$	=exergy efficiency	[-]
θ	=mixing ratio	[-]

θ_i	=concentration of component i adsorbed on a catalyst surface	[mol/g-cat]
μ	=viscosity	[kg/m.s]
ξ	=reaction degree	[-]
π	=phases	[-]
ρ	=density	[kg/m ³]
τ	=reaction time ratio	[time/time]
ϕ	=adsorptivity	[-]
χ_D	=acetone molar fraction	[-]

<Subscripts>

0	=environment
1	=forward
2	=backward
A	=2-methyl-2-propanol
a	=acetone
B	=2-methylpropene
b	=catalyst or bed
C	=condenser
eq.	=equilibrium
H	=high or exothermic reaction
h	=hydrogen
i	=2-propanol
in	=inlet
L	=low or endothermic reaction
max	=maximum
p	=phase change
r	=reaction
rs	=radiant heat transfer of surface
rv	=radiant heat transfer of volume
s	=solid
W	=water
w	=wall

Literature Cited

- (1)横山:Energy Conservation, 42(4), 34(1990)
- (2)柏木:ibid., 40(10), 2, (1988)
- (3)亀山:Energy and Resource, 10(6), 486(1989)
- (4)化学工学協会編:”最近の化学工学35:熱エネルギー利用の新しい展開”, 化学工学協会(1983)
- (5)ヒートポンプ技術開発センター:”日本のヒートポンプ第2版”(1988)
- (6)中原:Ohm, 75(6), 43(1988)
- (7)亀山:Energy and Resources, 5(6), 551, (1984)
- (8)亀山:Energy conservation, 39(4), 2(1987)
- (9)太田, 赤木:Refregeration, 62, 63(1987)
- (10)円谷:ibid., 62, 93(1987)
- (11)柏木:ibid., 62, 3(1987)
- (12)真下:Proceeding of the 1987 IEA heat pump conference
- (13)大塚, 大山:”空調用ヒートポンプ”, 日刊工業新聞社, (1987)
- (14)省エネルギーセンター:”ヒートポンプシステム-IEA技術評価報告”, (1981)
- (15)井波ら:日本機械学会誌, 88, 476(1985)
- (16)一色:”86'新テクノロジーシンポジウムPart 3”, 日本能率協会, 1(1981)
- (17)柏木ら:日本冷凍協会論文集, 1(1), 89(1984)
- (18)柏木ら:Refrigeration, 62(1), 3(1987)
- (19)真下, 田中:Energy Conservation, 46(9), 27(1988)
- (20)藤田:日本冷凍協会論文集, 5(1), 15(1988)
- (21)水素吸蔵合金利用開発委員会編:”水素吸蔵合金利用開発委員会調査報告書”, 大阪化学技術センター, (1985)
- (22)岩崎ら:ケミカルエンジニアリング, 31(11), 73(1986)
- (23)Ron, M.:J. Less-common Metal, 74, 445(1980)
- (24)Toepler, J., et al.:ibid., 74, 385(1980)
- (25)Suda, S., et al.:ibid., 74, 127(1980)
- (26)Suda, S., et al.:ibid., 89, 317(1983)
- (27)Suda, S.:ibid., 104, 211(1984)
- (28)伊藤ら,:石油学会誌, 28(4), 323(1985)
- (29)Cacriola, G. ,G. Restuccia, V. Recupero, et al.: Int. J. Energy Research, 11, 519(1987)
- (30)Kameyama, et al:World Congress III of Chem. Eng., 6d-107(1986)
- (31)Itoh, N., Y. Shimada, et al.:J. Chem. Eng. Japan, 21(4),

- 399(1988)
- (32) Kikuchi, E, et al.: Chem. Lett., 1687(1988)
- (33) 若尾, 小笠原: 冷凍, 60, 55(1985)
- (34) Tanisho, S., et al.: Energy Research, 9, 449(1986)
- (35) 松田ら: 化学工学論文集, 14(6), 769(1988)
- (36) E. C. Clark: "DOE Rep. CONF-810672", 55(1982)
- (37) 日本化学会編: "化学便覧第3版-基礎編2", 丸善(1984)
- (38) Stull, D. R., E. F. Westrum Jr. and G. C. Sinke: "The Chemical thermodynamics of organic compounds", John Wiley and Sons, New York, 649(1969)
- (39) 久保, 長倉ら: "理化学辞典第4版", 岩波書店(1987)
- (40) Hatchi, L. F. and S. Matarl: "最新石油化学-現状と将来-", 講談社サイエンティフィック, 127(1982)
- (41) Prevost, M. and R. Bugarel: Proc. 2nd World Congr. Chem. Eng. vol. 2, 585(1981)
- (42) Saito, Y., H. Kameyama and K. Yoshida: Int. J. Energy Research, 11, 549(1987)
- (43) Freshwater, D. C. and K. A. Pike: J. Chem. Eng. Data, 12, 179(1967)
- (44) Reid, R. C., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood: "The properties of gas and liquid", McGraw-Hill, New York, 343(1977)
- (45) 野田, 篠田, 斉藤: 日本化学会誌, 1017(1984)
- (46) Kemball, C. and C. T. H. Stoddart: J. Coll. Sci., 11, 532(1956)
- (47) Pavlenko, N. V., G. I. Goldets, et al.: Kinet Katal, 26(1), 115, (1985)
- (48) 吉田, 斉藤, 亀山, 佐藤: "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)
- (49) Noda, M., S. Shinoda and Y. Saito: Intern. Chem. Congr. Pacific Basin Societies, Honolulu(1984)
- (50) Mears, D. E. and M. Boudart: AIChE J., 12, 312(1966)
- (51) Claes, F. and J. C. Jungers: Bull. Soc. Chim. France, Ser. 5, 25, 1167(1963)
- (52) Shinoda, S., T. Kojima and Y. Saito: J. Molec. Catal., 18, 99(1983)
- (53) Dobson, A. and S. D. Robinson: Inorg. Chem., 16, 137(1977)
- (54) Shinoda, S., et al.: J. Molec. Catal., 17, 81(1982)
- (55) Charman, H. B.: J. Chem. Soc., B, 1970, 584
- (56) Ryback, W. K. and J. Ziolkowski: J. Molec. Catal, 11, 365(1981)

- (57) 賀集:化学工学, 46, 530(1982)
- (58) 日本化学会編:”超微粒子-化学総説No.48”, 学会出版センター(1985)
- (59) 上田、市川:”超微粒子-固体物理”, アグネ技術センター(1984)
- (60) 慶伊:触媒化学, 東京化学同人, (1983)
- (61) 橋本:反応工学, 培風館(1979)
- (62) Beek, J.:Adv. Chem. Eng., 3, 303(1962)
- (63) Hanratty, T. J.:Chem. Eng. Sci., 3, 209(1954)
- (64) Thoenes, Jr. and D., H. Kramers:Chem. Eng. Sci., 8, 271(1958)
- (65) Kunii, D. and J. M. Smith:AIChE J., 6, 97(1960)
- (66) Yagi, S. and D. Kunii:AIChE J., 3, 373(1957)
- (67) 化学工学便覧-改訂5版, 354(1988)
- (68) Fahier, R. W. and J. M. Smith:AIChE J., 1, 28(1955)
- (69) de Ligny, C. L.:Chem. Eng. Sci., 25, 1175(1970)
- (70) Heath, H. W., Jr., and B. C. Gates:AIChE J., 18, 321(1972)
- (71) Odioso, R. C., A. M. Henke, et al.:Ind. Eng. Chem., 53, 209(1961)
- (72) Obratsov, P. A.:Kinet. Katal., 25(5), 1135(1984)
- (73) Ciapetta, F. G. and M. Kilpatrick:J. Am. Chem. Soc., 70, 639(1948)
- (74) Popovic, M. and W. D. Deckwer:Chem. Eng. Sci., 30, 913(1975)
- (75) Deckwer, W. D., U. Allenbach and H. Bretschneider:ibid., 32, 43(1977)
- (76) Deckwer, W. D.:ibid., 32, 51(1977)
- (77) Vinnik, M. I., P. A. Obratsov, et al.:Kinet. Katal., 24(4), 1002(1983)
- (78) Gupta, U. P. and W. J. M. Douglas:AIChE J., 13(5), 883(1967)
- (79) Ihm, Son-Kin, Chung Moo-Jo and Park Kim You:Ind. Eng. Chem. Res., 27(1), 41(1988)
- (80) Caceres, E., L. Pujgjaner and F. Recasens:Chem. Eng. J., 37, 43(1988)
- (81) Leung, P., C. Zorrila, et al.:AIChE J., 32(11), 1839(1986)
- (82) Leung, P., F. Recasens and J. M. Smith:ibid., 33(6), 996(1987)
- (83) Petrus, L., R. W. De-Roo, et al.:Chem. Eng. Sci., 39(3), 433(1984)
- (84) Petrus, L., et al.:ibid., 41(2), 217(1986)

- (85) Velo, E., L. Puigjnaner and F. Recasens: Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2224(1988)
- (86) Henke, A. M., et al.: British Patent, 973832(1962)
- (87) 荻野: 石油学会誌, 5, 487(1962)
- (88) 荻野: ibid., 17, 166(1974)
- (89) 荻野: ibid., 17, 59(1974)
- (90) 荻野: ibid., 16, 1053(1973)
- (91) Brooks, B. T.: Ind. Eng. Chem., 27(3), 278(1935)
- (92) Delion A., B. Torck and M. Hellin: Ind. Chem. Eng. Process. Des. Dev., 25, 889(1986)
- (93) Frillette, V. J., E. B. Mower and M. K. Rubin: J. Catal., 3, 25(1964)
- (94) Gates, B. C., et al.: ibid., 24, 320(1972)
- (95) Heath, Jr., H. W. and B. C. gates: AIChE J., 18(2), 321(1972)
- (96) Grisbach, H. and J. B. Moffat: J. Catal., 80, 350(1983)
- (97) Gates, B. C. and W. Rodriguez: ibid., 31, 27(1973)
- (98) Leung, P. C., et al.: J. Chem. Eng. Data, 32, 169(1987)
- (99) Purlee, E. L., et al.: J. Am. Chem. Soc., 77, 837(1955)
- (100) Fredenslund, Aa, et al.: AIChE J., 21(6), 1086(1975)
- (101) Jorgensen, S. S., B. Kolbe, et al.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18(4), 714(1979)
- (102) Gmehling, J., P. Rasmussen and Aa Fredenslund: ibid., 21(1), 118(1982)
- (103) Macedo, E. A.: ibid., 22(4), 676(1983)
- (104) 青島, 山口: 日本化学会誌, 514(1986)
- (105) 青島, 山松, 山口: ibid., 1763(1987)
- (106) オルガノ: "イオン交換樹脂の試験方法"(1986)
- (107) 加藤, 中川, 亀山: 化学工学論文集, 13(5), 714(1987)
- (108) Kato, Y., H. Kameyama, Y. Saito: Proceeding of World Congress III of Chem. Eng., 6d-256, (1986)
- (109) 加藤, 本多, 神沢: 化学工学論文集, 17(1), 135(1991)

謝辞

多くの方々に支えられ、この研究を進めることができました。ご支援頂きました皆様に深く感謝を致します。

研究を進めるに当たり、不肖な私を終始大きな心でご指導、ご鞭撻頂きました神沢淳先生に感謝を致します。いつも暖かく快くご指導下さいました、本多卓也先生に感謝を致します。

情熱的なご指導でこの道に私を送りだして下さい、陰ながらいつも励まし応援して下さいました亀山秀雄先生に感謝を致します。厳しい中にも細かな心配りでご指導下さった吉田邦夫先生に感謝を致します。

私を本学に暖かく迎えて下さり、心からのご指導、励ましを頂きました本化学工学科の先生方に感謝を致します。

学部・修士時代にお世話になりました、東京農工大学工学部化学工学科の先生方に感謝を致します。触媒の研究でお世話になりました斉藤泰和先生に感謝を致します。

公私にわたり楽しく、厳しく励まして下さった、本化学工学科の助手の皆様ありがとうございました。研究、論文作製を進めるに当たりお手伝い頂き、また幸せな研究室生活をともに送らせて頂いた神沢・本多研究室の渡辺、関口両氏はじめ先輩・後輩の皆様感謝を致します。陰ながら応援下さりました東京農工大学亀山研究室の山本様、中川様はじめ先輩・後輩の皆様、東京大学吉田研究室の堤様、北原様はじめ先輩・後輩の皆様ありがとうございました。

直接研究とは関わりはなくても、いつも暖かく理解と応援を下さった人生の先輩、友人達と愛する可愛い恋人に感謝致します。

良き理解者であり、陰ながら支えてくれた心優しい弟に感謝致します。そして、私を育てて頂き、またこのような人に恵まれ、研究環境に恵まれた場で学ぶことを、快く許して頂いた父母に感謝を致します。

皆様ありがとうございました。

イソブチレン／水／第三ブチルアルコール系ケミカルヒートポンプの研究に關しましては、文部省より重点領域研究”エネルギー変換と高効率利用：C04-02”として、またダイキン工業株式会社ならびに財団法人理工学振興会よりそれぞれ研究補助金を受けました。ここに深く感謝を致します。