

2-プロパノール／アセトン／水素系化学反応を利用した
低品位熱の電気への変換

安 藤 祐 司

論文題目 2-プロパノール／アセトン／水素系化学反応を利用した低品位熱の電気への変換
氏名 安藤祐司

1. 序論

環境・エネルギー問題の観点から、低品位熱の有効な利用方法が求められている。2-プロパノール吸熱脱水素反応は適当な触媒さえあれば沸騰還流条件下(82.4℃)で進行するので、100℃程度の熱を化学エネルギーに変換することができる。本研究では2-プロパノール／アセトン／水素系化学反応を利用して、低品位熱を、化学エネルギーを介して電気エネルギーに変換する熱再生型電池を提案し、各要素技術(2-プロパノール脱水素反応、水素／アセトン系電池、2-プロパノール／アセトン系電池)について検討するとともに、低品位熱利用システムとしての有効性について評価した。

2. 2-プロパノールからの水素生成

2-プロパノール脱水素反応に高活性な炭素担持Ru-Pt触媒の反応機構について検討した。触媒前駆体(RuCl₃, K₂PtCl₄)を様々な割合で含有する金属塩化物水溶液に高表面積活性炭(関西熱化学, B. E. T. 比表面積: 3100m²/g)を加え、水素化ホウ素ナトリウム水溶液で金属種を還元して活性炭担持複合金属触媒を調製した。これらを用い、2-プロパノール沸騰還流条件下で脱水素反応を試み、気相および液相成分をガスクロマト

グラフ、質量分析計および重水素NMRを用いて分析した。重水素置換2-プロパノールを用いた場合の反応速度定数は気相生成水素のH/D比が変化しても一定であり、触媒表面からの水素分子の脱離が律速と考えられているRuとは対照的だった(Fig. 1-1, 1-2)。Ru-Pt触媒は、RuとPtの長所を上手く受け継ぎ、メチン基水素開裂や触媒表面からの水素生成脱離が比較的容易に進行するため、優れた複合効果を示すと考えられる(Fig. 2)。液相懸濁式反応では触媒表面において吸着水素種が吸着アセトンと反応してイソプロポキシドや2-プロパノールを再生するため、反応速度が低下するが、過熱液膜式反応では、脱水素反応の阻害となる触媒上への生成アセトンの再吸着が液相懸濁式反応よりも大幅に抑制できる

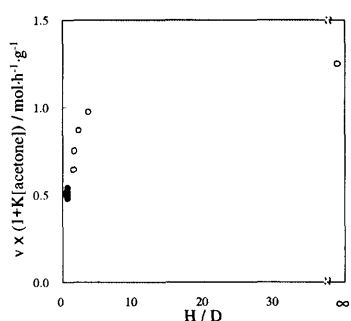


Fig. 1-1 Rate constant of 2-propanol dehydrogenation with Ru/carbon catalyst as a function of H/D ratio in molecular hydrogen

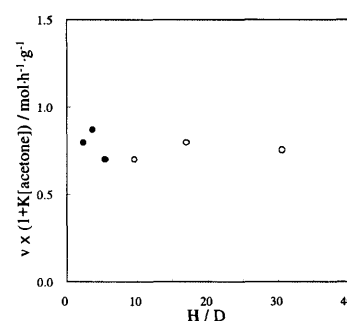


Fig. 1-2 Rate constant of 2-propanol dehydrogenation with Ru-Pt/carbon catalyst as a function of H/D ratio in molecular hydrogen

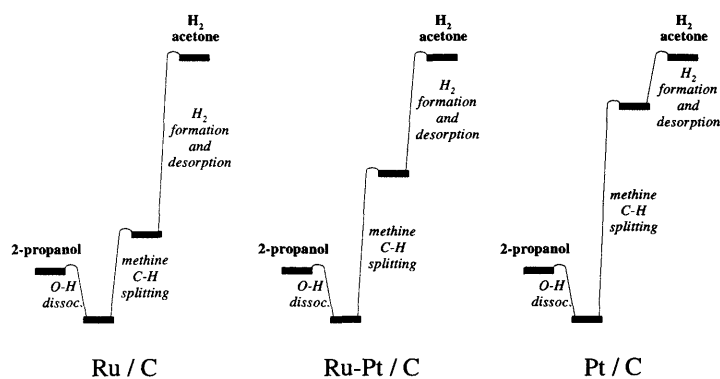


Fig. 2 Enthalpy profile of catalytic 2-propanol dehydrogenation

ため、高アセトン濃度域においても高い触媒活性を維持できることを明らかにした。

また、触媒前駆体 (RuCl_3 , K_2PtCl_4 , RhCl_3 , PdCl_2) の2-プロパノール溶液に TiO_2 粉末 (石原産業, アナターゼ型) を加え、光還元法により TiO_2 担持貴金属触媒を調製し、紫外光照射下における2-プロパノール光脱水素反応について検討した結果、光脱水素反応では触媒表面からの吸着水素種や吸着アセトンの脱離が非常に速やかに進行し、更に反応生成物の吸着阻害は熱的な反応のそれよりも非常に小さいことを明らかにした。

高アセトン濃度域においても高い2-プロパノール脱水素反応速度を維持するには、触媒自体の活性向上だけでなく、生成物が速やかに触媒上から脱離し、触媒への再吸着が抑制されるような反応条件を設定することが重要になる。このような観点から液膜式反応や光触媒反応についてさらに検討を重ねる必要があると考えられる。

3. 水素/アセトン系電池

水素/アセトン系電池の特徴を明らかにするために、炭素担持貴金属触媒によるアセトン水素化反応、反应用セルの内部構成と出力特性の関係、正極におけるアセトン水素化反応速度を向上させる要因等について検討した。ポーラスカーボンプレート (昭和電工)、カーボンフェルトおよびカーボンクロス (クラレ化学, B. E. T. 比表面積: $1500\text{m}^2/\text{g}$) に触媒前駆体 (RuCl_3 , K_2PtCl_4) 水溶液を含浸させ、水素還元を行うことにより、炭素担持貴金属触媒を調製し、アセトン水素化活性を測定するとともに、電極触媒として用いた場合の電池出力特性を測定した。

RuやPtだけを炭素に担持した触媒よりも、両者を複合担持した方が高いアセトン水素化活性を示した (Fig. 3-1, 3-2)。2-プロパノール脱水素反応と同様に、金属の複合化によって困難な反応素過程がなくなったためと考えられる。また、ポーラスカーボンよりも比表面積の大きいカーボンクロスやカーボンフェルトに担持した方が高活性だった。金属が高分散担持されたためと考えられる。

カーボンクロスおよびカーボンフェルトにRuとPtを複合担持した電極触媒を用いて水素/アセトン系電池を構成した。電池の起電力およびその温度依存性はアセトン水素化反応のギブスエネルギー変化から算出される値とほぼ等しかった。さらに反応物質が電解質膜-電極界面に速やかに到達するような内部構成をとり、電解質膜と電極の接触状態を良好に保つことにより電池出力が大きく改善され、最大で電極面積 4cm^2 あたり 120 mA の短絡電流値が得られた。

正極、負極の触媒量を変えて出力特性を検討した結果、電池特性の向上には正極のアセトン水素化反応速度を高めることが重要であることが明らかとなった。正極

液に希硫酸を加えプロトン濃度依存性について検討した結果、開放起電力はプロトン濃度に依存しないが、短絡電流値はプロトン濃度が高いほど大きくなった。プロトン濃度が上昇することにより正極のアセトン水素化反応が促進されたため、と考えられる (Fig. 4-1, 4-2)。

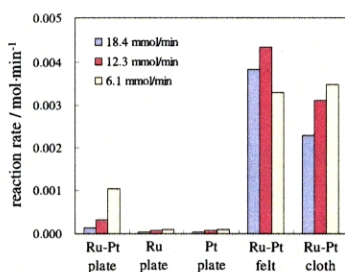


Fig. 3-1 Effect of catalyst metals, support materials, and acetone flow rate on reaction rate of acetone hydrogenation

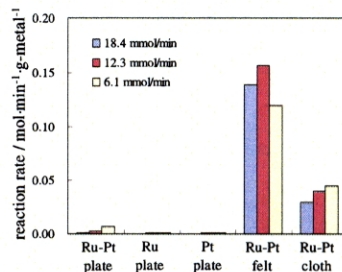


Fig. 3-2 Effect of catalyst metals, support materials, and acetone flow rate on reaction rate of acetone hydrogenation per unit catalyst weight

4. 2-プロパノール／アセトン系電池

水素の代わりに2-プロパノールを液相のまま負極に供給し、負極上で脱水素反応を進行させることができれば、2-プロパノール脱水素反応器が不要な2-プロパノール／アセトン系熱再生型電池を構成できる。水素／アセトン系電池で良好な活性を示したRu-Pt複合触媒を使用し、2-プロパノール／アセトン系電池の基礎特性を検討した。その結果、2-プロパノール／アセトン系の開放起電力は水素／アセトン系よりも著しく小さく、その理由は負極における見かけ水素圧が極めて小さいため、と結論された。

見かけ水素圧を高めることを目的として、スピルオーバー現象に着目し、高い水素スピルオーバー能を持つPdにメチン基水素開裂能を有するRuやFeを複合させた触媒を調製し、2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバー能について検討した。さらにこれらの触媒を負極に用いた時の電流電圧特性を測定し、水素スピルオーバー能や触媒活性が、開放起電力や短絡電流値に及ぼす影響について考察した。

触媒前駆体 (RuCl_3 , K_2PtCl_4 , FeCl_2 , Na_2PdCl_4) を様々な割合で含有する水溶液に高表面積活性炭 (関西熱化学, B. E. T. 比表面積: $3100\text{m}^2/\text{g}$) を加え、水素化ホウ素ナトリウム水溶液で金属種を還元して活性炭担持金属触媒を調製し、沸騰還流もしくは過熱液膜条件における2-プロパノール脱水素反応を行った。気相水素生成量、液相中のアセトン転化率および触媒金属量から触媒のスピルオーバー能を算出した。

Pd-Fe, Pd-Ru, Pd-Ru-Fe, Pt-Ru, Pt-Fe触媒による液膜式2-プロパノール脱水素反応では、いずれも高いアセトン転化率を示した。Pd系触媒は高い水素スピルオーバー能を有し、特にPd-Fe (Pd/Fe=14) とPd-Ru (Pd/Ru=10) が高い水素スピルオーバー能 (各々46.3, 55.5) を示した (Fig. 5)。

これらの触媒を負極に用いて2-プロパノール／アセトン系電池を構成した。高い水素スピルオーバー能を示すPd系触媒はPt系触媒に比べ大きな起電力を与えた (Fig. 6)。スピルオーバーにより負極の水素圧が定常的に高められたためと考えられる。短絡電流値については液膜式2-プロパノール脱水素反応におけるアセトン転化率が高い触媒ほど大きな値を与えた (Pd-Ru>Pd-Ru-Fe>Pt-Ru>Pd-Fe)。短絡電流値の大きさは負極の水素供給速度すなわち脱水素反応速度に強く依存するためと考えられる。

これら触媒を負極に用いて2-プロパノール／アセトン系電池を構成した。高い水素スピルオーバー能を示すPd系触媒はPt系触媒に比べ大きな起電力を与えた (Fig. 6)。スピルオーバーにより負極の水素圧が定常的に高められたためと考えられる。短絡電流値については液膜式2-プロパノール脱水素反応におけるアセトン転化率が高い触媒ほど大きな値を与えた (Pd-Ru>Pd-Ru-Fe>Pt-Ru>Pd-Fe)。短絡電流値の大きさは負極の水素供給速度すなわち脱水素反応速度に強く依存するためと考えられる。

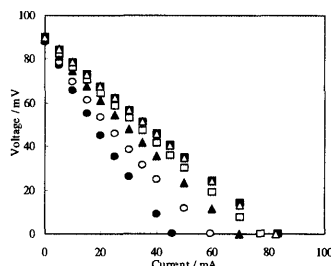


Fig. 4-1 Effect of sulfuric acid concentration at the cathode on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell. Sulfuric acid concentration of 50.0 mmol/L (Δ), 25.0 (\blacksquare), 12.5 (\square), 5.0 (\blacktriangle), 0.625 (\circ), and 0.0 (\bullet). 2-Propanol:acetone:water=10:10:80 (vol%).

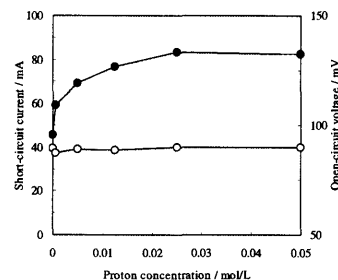
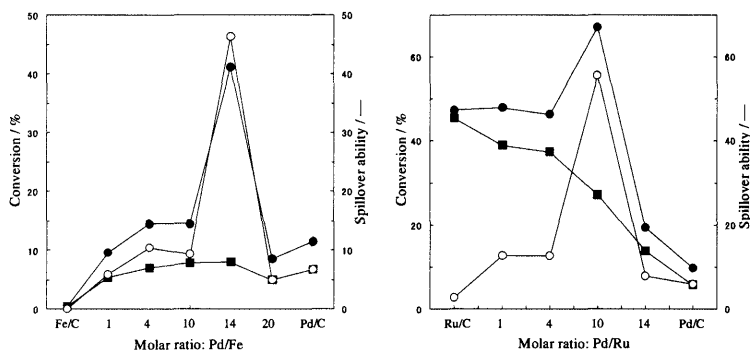


Fig. 4-2 Effect of sulfuric acid concentration at the cathode on short-circuit current and open-circuit voltage of hydrogen / acetone cell (data taken from Fig. 4-1).



Conversion: \bullet Acetone (2 h) / %, \blacksquare Gaseous hydrogen (2 h) / %, \circ Spillover ability / —
Catalysts: 5 wt% Pd-Fe/C
Reaction conditions: Liquid-film state (500 mg catalyst / 1.25 ml 2-propanol) under boiling and refluxing (90 °C heating and 5 °C cooling)

Fig. 5 Dehydrogenation and hydrogen spillover from 2-propanol with Co-impregnated Bimetallic catalyst

本電池の出力特性を改善するには、高い水素スピルオーバー能と大きな2-プロパノール脱水素反応速度を有する触媒が必要であると結論された。

5. 熱再生型電池システム構築への展望

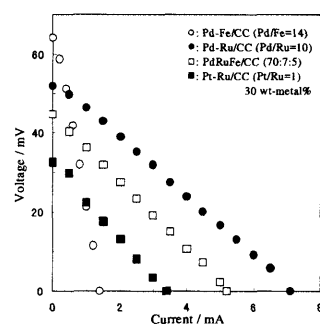
2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池のエネルギー変換システムとしての可能性について検討した。水素/アセトン系電池の出力密度及び2-プロパノール/アセトン系電池に液膜式脱水素反応を適用した場合の出力密度を試算し、他の低品位熱エネルギー変換システムと比較した。

水素/アセトン系電池の内部抵抗が水素/酸素系燃料電池並み(500 mA/cm²で100 mVの電圧低下)になると仮定すると、50 mV, 250 mA/cm²程度(12.5 mW/cm²)の出力が得られると考えられる。一方2-プロパノール/アセトン系の起電力は負極の水素活動度に依存する。負極において液膜式2-プロパノール脱水素反応を効率良く進行させることができ、且つ電池内部抵抗が水素/酸素系燃料電池並みに低減されれば40.0 mW/cm²程度の出力を得ると試算された。この出力密度は太陽電池や熱電変換素子を用いた発電方式に比べ相対的に高い値であり、低品位熱利用システムとして有効であることが明らかとなった。

6. 結論

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池の各要素技術について検討を行った結果、低品位熱の有効利用方法として有望な技術であることが示された。本電池は、外部からの燃料供給を必要とせず、低品位の熱エネルギーさえあれば発電を行うことが可能である。さらに、2-プロパノール/アセトン系電池では、負極における液膜式脱水素反応と水素スピルオーバー現象を利用することにより、起電力を一層高める可能性が示された。

今後は、各要素技術について更に検討を進めるとともに、システム側からの検討を進めることが重要になると考えられる。



Cathode: Pt-Ru/CC (30wt-metal%, Pt/Ru=1)
Substrate flow rate: 0.8 ml/min as aqueous solutions
(2-Propanol (50 vol%) for anode and acetone (10 vol%) for cathode)
Electrolyte: Nafion®117 (thickness 0.183 mm) 2 x 2 cm²
Cell temp.: 60 °C

Fig. 6 Current-voltage characteristics of 2-propanol / acetone cell

目次

	頁
1章：序論	1
1.1. <緒言>	2
1.2. <引用文献>	6
2章：2-プロパノールからの水素生成	18
2.1. <緒言>	19
2.2. <2-プロパノール脱水素反応機構解析>	19
2.3. <液相懸濁式反応と液膜式反応との比較・検討>	25
2.4. <光触媒を用いた2-プロパノール脱水素反応>	28
2.5. <2-プロパノール脱水素反応を効率的に進行させる条件>	32
2.6. <引用文献>	33
3章：水素／アセトン系電池	58
3.1. <緒言>	59
3.2. <水素／アセトン系電池の基礎特性の検討>	60
3.3. <反应用セルの内部構成と電池出力の関係>	64
3.4. <固体高分子電解質膜の膜厚と電池出力の関係>	68
3.5. <正極におけるアセトン水素化反応の検討>	69
3.6. <電極上でのアセトン水素化反応機構と電池出力向上の条件>	73
3.7. <引用文献>	75
4章：2-プロパノール／アセトン系電池	100
4.1. <緒言>	101
4.2. <2-プロパノール／アセトン系電池の基礎特性の検討>	102
4.3. <負極触媒のスピルオーバー能と電流電圧特性の関係>	104
4.4. <2-プロパノール／アセトン系電池の特徴>	109
4.5. <引用文献>	109
5章：熱再生型電池システム構築への展望	131
5.1. <緒言>	132
5.2. <熱再生循環システムとカスケーディングシステム>	132
5.3. <水素／アセトン系電池の出力密度>	137
5.4. <2-プロパノール／アセトン系電池の出力密度>	137
5.5. <熱再生型電池システムの優位性>	138
5.6. <本システムの適用イメージと可能性>	139
5.7. <引用文献>	139

6章：結論	149
6.1. <本研究で得られた知見>	150
6.2. <今後の課題>	152

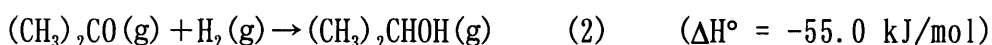
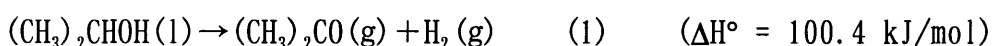
第 1 章 序論

1.1. <緒言>

1.1.1. 化学反応を利用した熱エネルギーの変換

地球温暖化や酸性雨などに代表される環境問題が深刻化している。IPCC（気候変動に関する政府間パネル）の第三次報告書（2001年4月）は、全球平均気温は1861年以降 $0.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 上昇しているとの観測結果を明らかにし、その大部分が人間活動に起因しているとしている。このような背景から、エネルギーを効率的に利用するための技術開発が重要な課題となっている。しかしながら工場などから出される排熱の多くはFig. 1-1に示すように $150\text{--}200^\circ\text{C}$ 以下であり[1, 2]、ほとんどが大気中に放出されている。利用価値の低いこれらの排熱を回収し有効利用することは、省資源、省エネルギーに寄与するだけでなく地球温暖化を防止するうえでも重要である。利用価値の低いこれらの排熱についても、 200°C 以上まで昇温したり電気エネルギーに変換できれば利用範囲が拡大し、より有効に利用することが可能になる。特に 100°C 以下の排熱については、その量が膨大であるため、有効利用のための技術開発は社会的意義が非常に大きいと考えられる。

100°C 程度の低品位熱を 200°C 程度まで昇温することを目的とした2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプが提案されている(Fig. 1-2)。本ケミカルヒートポンプでは、 90°C 程度の外部加熱により2-プロパノール液相脱水素反応(Eq. (1))が吸熱反応器内で進行する。蒸留塔・凝縮器により濃縮されたアセトンと水素は熱交換器において予熱された後、発熱反応器に送られアセトン水素化反応(Eq. (2))が進行する。アセトン水素化反応のギブス自由エネルギー変化が0になる温度(転換温度)は 202°C であるので、 200°C 程度の温度域でアセトンを水素化すれば、反応熱を回収することにより 90°C 程度の熱から 200°C 程度の熱を得ることができる。アセトン水素化反応によって生成した2-プロパノールは熱交換器で冷やされた後、蒸留塔に送られ1サイクルとなる。



2-プロパノール/アセトン/水素系の化学反応は、米国のオークリッジ国立研究所がエネルギー省の委託で選定した反応熱を利用するケミカルヒートポンプのための候補化学反応21種の一つに選ばれている(Table 1-1)[3]。ギブス自由エネルギーと温度との関係に示されるように、2-プロパノールをはじめとするアルコールやアルカンの脱水素反応は一般に吸熱的であり、熱力学的に低温は不利である(Fig. 1-3)。2-プロパノールにおいても 202°C 以下ではアセトン水素化反応の方が有利である。しかしながら、適当な触媒があれば沸騰還流条件(82.4°C)下で水素を不可逆的に反応系外へ排出することにより2-プロパノール脱水素反応は進行する[4]。したがって、この熱力学的制約を回避しつつ、穏和な加熱条件で2-プロパノールから効率よく水素生成を行うためには、高活性触媒の調製と使い方が鍵

を握る。このような背景もあり、2-プロパノール脱水素反応用触媒については多くの理論的・実験的検討がなされている[4-11]。

このケミカルヒートポンプではアセトン水素化反応のエンタルピー変化を熱として回収しているが、この反応を電気化学的に進行させて、反応のギブスエネルギー変化を電気として回収できれば、90℃程度の熱を電気に変換する2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池を構成することができる。ケミカルヒートポンプと熱再生型電池の違いをFig.1-4に示した。

1.1.2. 2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池

燃料電池は化学反応における自由エネルギー変化を電気エネルギーとして取り出すものである。その中でも、官民の研究開発体制により目覚ましい進歩を遂げている固体高分子型燃料電池は自動車や家庭用コージェネレーションとして大きな注目を集めている。2002年度末には、日本において、官公庁向けの燃料電池自動車の世界で初めて販売開始された。

現在、開発が進められているこれらの水素/酸素系燃料電池においては、水素は電気を発生するための燃料であるので、反応に伴って消費されるものである。したがって、発電するためには何らかの方式により水素を外部から供給し続ける必要がある(Fig.1-5)。燃料電池反応の生成物から反応物を熱的に再生することができれば、熱エネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギー変換装置(熱再生型電池)を構成することが可能になる(Fig.1-6)。熱再生型電池においては、反応物質は熱エネルギーを電気に変換するための媒体に過ぎず、反応にともなって消費されるものではないので、もはや燃料ではない。熱再生型電池におけるエネルギー源は「熱エネルギー」である。反応物の再生を90℃程度の加熱で進行させることができれば、90℃の低品位熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱再生型電池を構成できる。水素/酸素系燃料電池においても、熱化学反応により水から水素と酸素を製造すれば熱再生型電池を構成できる。Morehouseは水素/酸素系燃料電池と水分解プロセスを組み合わせたシステムについて検討を行っている[12]。しかしながら、水素/酸素系燃料電池においては、その生成物である水を直接加熱により水素と酸素に戻すためには2000℃程度の高温が必要となる。また、UT-3[13]やISプロセス[14]などの熱化学分解法を用いても水の分解には750℃以上の熱が必要である。したがって、水素/酸素系の燃料電池は90℃程度の低品位熱エネルギーを有効利用する熱再生型電池といった観点からは不適である。

一方、水素/酸素系に限らず、様々な化学反応を利用して燃料電池を構成することが、原理的には可能である。2-プロパノール液相脱水素反応は、適当な触媒さえあれば沸騰還流条件(82.4℃)下で進行するので、アセトン水素化反応を電気化学的に進行させることにより、90℃程度の熱を電気に変換する熱再生型電池を構成できる。Fig.1-7に2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池の概念図を示した。この熱再生型電池は、アセトン水素化反応により発電する水素/アセトン系電池と2-プロパノールを熱的にアセトンと水素に再生する2-プロパノール脱水素反応器から構成されている。

ここで、熱再生型電池を構成するための主な技術的条件としては、

(1) 電気化学反応や反応物を再生する反応に用いるための適当な触媒が存在すること

- (2) イオンが移動できる適当な電解質が存在すること
- (3) 反応物および生成物が比較的安定であること
- (4) 反応物が安価であって、且つ大量供給が可能であること
- (5) 熱エネルギーによって再生された反応物が容易に分離でき、電池の正極・負極に供給できること
- (6) 活性化過電圧の小さい、高活性電極触媒が存在すること

といった特性を備えていることが望ましい。2-プロパノール脱水素反応を利用した2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池はこれらの技術的条件のいくつかを既に満足しており、有望なシステムであると考えられる。

Table 1-2 にアルコールやアルカンの脱水素反応および逆反応（水素化）を利用した熱再生型電池の特性値をまとめた。開放起電力/V は 25℃において水素化を行った時のギブス自由エネルギーから求めた値である。再生器反応温度はアルコールやアルカンの沸点である。優れた触媒さえあれば、この温度で脱水素反応が進行する。Table 1-2 から明らかのように開放起電力は反応系による差は小さい。メタノール／ホルムアルデヒド系やエタノール／アセトアルデヒド系では、アルコールの沸点が低いので再生器反応温度を低くでき、より低品位な熱を利用することが可能と考えられるが、脱水素反応生成物であるホルムアルデヒドやアセトアルデヒドはアセトンなどに比べて安定性が低く毒性も高いため、これらの反応系は実用に適さないと考えられる。シクロヘキサン／ベンゼン系では、シクロヘキサンの沸点が2-プロパノールのそれと同程度であるため 100℃以下の低品位熱を利用できると考えられるが、現状では、シクロヘキサンの液相脱水素芳香族化の反応速度は2-プロパノール脱水素反応速度よりも小さいため、出力密度の観点から2-プロパノール／アセトン系の方が優れていると考えられる。

また、水素／アセトン系電池は 100℃以下で発電が可能のため、水素／酸素系固体高分子型燃料電池に用いられるような高いプロトン導電性を有するフッ素系高分子電解質膜を適用することが可能と考えられる。反応媒体となるアセトンや2-プロパノールは比較的安定なケトン、アルコールであって、いずれも大量供給が可能な化合物である。Fig. 1-7 の再生反応器において2-プロパノールから生成した水素はアセトンや2-プロパノールと容易に分離できる。また、再生反応器に供給された2-プロパノールの一部は未反応のままアセトンと完全混合すると考えられるが、両者は沸点差が大きいため容易に蒸留分離できる。アセトン水素化反応のギブス自由エネルギー変化は標準状態で 25.04 kJ/mol なので、開放起電力は 130 mV となる。開放起電力が小さいという欠点を克服するためには、活性化過電圧が小さな高活性電極触媒の調製が鍵となる。

また、2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池は、熱エネルギーを安定な化学物質（アセトンと水素）に変換しているため、エネルギーの貯蔵性、輸送性に優れるという長所がある。したがって、低品位熱の供給地と電気エネルギーの需要地が離れていても効率良く熱エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能である。本電池の特性は以下のようにまとめられる。

<長所>

- ・ 90℃程度の低品位熱を電気に変換する
- ・ 比較的安定な化学物質を使用しているため、熱エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵、輸送することが容易

<短所および課題>

- ・ 開放起電力が小さいため、出力密度を増すには活性化過電圧が小さな高活性電極触媒の開発が不可欠
- ・ 熱力学的に不利な温度域において2-プロパノール脱水素反応を行うため、高活性脱水素触媒の調製と効果的な使い方が必要

水素-酸素系燃料電池は水素や酸素が有する高い化学エネルギーを電気に変換するものであるのに対し、2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池は未利用のまま放出されている低品位排熱のエクセルギー分を電気化学反応により電気として抽出するものである。エネルギー変換技術として考えると、両者のコンセプトは全く異なる。化学反応などを用いて熱を電気に変換する方法としては AMTEC（アルカリ金属熱電変換）や熱電子発電などがあるが、未利用のまま排出されている 100℃程度の熱を電気に変換するのは、本電池と一部の熱電発電半導体を除いて他にない。また、本電池は、熱電発電半導体と異なりエネルギーを化学物質として容易に貯蔵することができる。したがって、本電池は低品位排熱の有効利用、すなわち、二酸化炭素排出削減やヒートアイランドの解消という観点で有望な技術と考えられる。

出力密度については、水素-酸素系燃料電池では燃料である水素の供給量を増やせば発電量を増大させることができるが、本電池の発電量の上限は伝熱量から得られるエクセルギーに依存する。伝熱係数×温度差で決まる伝熱量は水素の持つ化学エネルギーに比べて小さく、さらに 90℃程度の熱の持つエクセルギー率は 10%以下なので電気として取り出すことができるエネルギー量は更に小さくなる（※）。電池に供給されるエネルギーの量及び質が全く異なるので、水素-酸素系燃料電池と熱再生型電池を出力密度の観点から比較するのは適切でない。

※加熱温度 80 ℃、環境温度 20 ℃、伝熱係数 1000 W/m²/K とすると、伝熱量 6 W/cm²、エクセルギーは 300 mW/cm² 程度である。

また、低品位排熱の利用方法として、何が何でも電気に変換するという考えは適切ではない。排熱源の温度、熱量、ニーズ等によっては、先に示したケミカルヒートポンプ等の技術を利用して低品位排熱を熱として昇温利用の方が有効な場合もあると考えられる。本論文で取り扱う熱再生型電池は低品位熱有効利用技術のオプションの一つとして位置付けられる。

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムと本論文の各章の位置付けを Fig. 1-8 に示した。2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムは、アセトン水素化反応により発電する発電部と水素化反応により生成した 2-プロパノールを熱的に

アセトンと水素に再生する再生部から構成される。本論文の第2章では、2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池システムの再生部、すなわち2-プロパノールからの水素生成について検討した。炭素担持貴金属触媒による2-プロパノール脱水素反応の機構解析、反応方式と脱水素反応速度の関係、本反応への光触媒適用の可能性について述べている[15-17]。第3章では、本システムのもう一つの要素技術である、発電部、すなわち水素／アセトン系電池についてまとめている。本電気化学反応に用いる電極触媒の調製法、キャラクターゼーション、電流電圧特性、電池の内部構成が出力特性に及ぼす影響等について述べている[18-22]。第4章では、再生部と発電部を一つのユニットに組み込んだ2-プロパノール／アセトン系電池についてまとめている。これは、電池の負極に水素の代わりに2-プロパノールを供給して脱水素反応を行い、負極上で生成した水素により電気化学反応を行うものである。この熱再生型電池の熱力学的特性について水素／アセトン系電池と比較するとともに、電気化学的特性について検討した結果について述べる[20-24]。第5章では、これらの熱再生型電池の低品位熱利用水素エネルギーシステムとしての可能性について検討した結果についてまとめている[1]。以上の検討結果から、低品位熱の有効利用法としての「2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池」の可能性と今後の課題について第6章で述べる。

1.2. <引用文献>

[1] 安藤祐司, 田中忠良, 土井卓也, 高島工, “排熱を有効利用する熱再生循環システム”, 電気学会論文誌B, 118-B (5), 599-604 (1998).

[2] 三浦, 第12回工業技術院つくば総合シンポジウム, 143 (1993).

[3] S. I. Kaplan, U.S. DOE, NO. DE-AC05-8402R21400

[4] F. Clase and J. C. Jungers, “La cinétique quantitative en catalyse hétérogène. La déshydrogénation des alcools secondaires sur le nickel”, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Ser. 5, 25, 1167 (1958).

[5] F. Velasco, “Deux années d'expérience dans la fabrication industrielle des cétones par déshydrogénation, en phase liquide, des alcools secondaires”, *Chim. Ind.*, 81, 521 (1959).

[6] D. E. Mears and M. Boudart, “The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction”, *AIChE J.*, 12, 313 (1966).

[7] M. Noda, S. Shinoda, and Y. Saito, “Catalytic activity of Nickel fine powder for liquid-phase dehydrogenation of secondary alcohols”, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1017-1021 (1984); “Liquid-phase dehydrogenation of 2-propanol by suspended Nickel fine-particle catalyst”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,

- 61, 961-965 (1988), "Structure images of a Nickel fine-particle catalyst and analysis of a Moiré pattern", 3421-3423 (1988).
- [8] M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki and Y. Saito, "Characteristics of suspended Ru/carbon catalyst for 2-propanol dehydrogenation applicable to chemical heat pump", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1), 272-278 (1991).
- [9] M. Yamashita, E. Ito and Y. Saito, *Hydrogen Energy Progress IX* (Ed., T. N. Veriroglu, C. Derive and J. Potlier), vol. 1, Manif. Commun. Intern., Paris (1992), pp. 197-205.
- [10] M. Yamashita, F. Dai, M. Suzuki and Y. Saito, "Mechanism of 2-propanol dehydrogenation with suspended Ni fine-particle catalyst", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (2), 628-634 (1991).
- [11] E. Ito, M. Yamashita, S. Hagiwara and Y. Saito, "A composite Ru-Pt catalyst for 2-propanol dehydrogenation adoptable to the chemical heat pump system", *Chem. Lett.*, 351-354 (1991).
- [12] J. H. Morehouse, "Thermally regenerative hydrogen/oxygen fuel cell power cycles", *Journal of Solar Energy Engineering*, **110** (2), 107-112 (1988).
- [13] K. Yoshida, H. Kameyama, T. Aochi, M. Nobue, M. Aihara, R. Amir, H. Kondo, T. Sato, Y. Tadokoro, T. Yamaguchi and N. Sakai, "A simulation study of the UT-3 thermochemical hydrogen production process", *Int. J. Hydrogen Energy*, **15** (3), 171-178 (1990).
- [14] G. E. Besenbruch, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, Prepr. 271 48 (1982)
- [15] 安藤祐司, 孟寧, 田中忠良, "太陽熱を利用する熱再生型燃料電池の 2-プロパノール脱水素過程への光触媒の適用", *日化*, 2001 (8), 457-462 (2001).
- [16] Y. Ando, M. Yamashita and Y. Saito, "Reaction mechanism of 2-propanol dehydrogenation with a carbon-supported Ru-Pt composite catalyst in the liquid phase", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76** (10), 2045-2049 (2003).
- [17] N. Meng, Y. Ando, S. Shinoda and Y. Saito, "A deuterium-labeling study on the dehydrogenation of 2-propanol with Ru-Pt/carbon catalyst in the liquid-film state effective for the 2-propanol/acetone/hydrogen chemical heat-pump system", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (4), 669-672 (1999).
- [18] Y. Ando, T. Tanaka and M. Amano, "Influence of the internal structure and temperature in the reaction layer on the electric output in a solar thermal cell", *Energy Conversion and Management*,

44 (17), 2811-2819 (2003).

[19] Y. Ando, Y. Aoyama, T. Sasaki, Y. Saito, H. Hatori and T. Tanaka, "Effect of catalytic and electrochemical acetone hydrogenation on the I-V characteristics of an acetone/hydrogen-based thermally regenerative fuel cell", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77** (10), 1855-1859 (2004).

[20] Y. Ando, T. Tanaka T. Doi and T. Takashima, "A study on a thermally regenerative fuel cell utilizing low-temperature thermal energy", *Energy Conversion and Management*, **42**, 1807-1816 (2001).

[21] 安藤祐司, 田中忠良, 土井卓也, "太陽熱を利用する熱再生型燃料電池の予備実験", *太陽エネルギー*, **25** (6), 42-48 (1999).

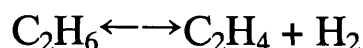
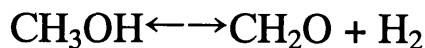
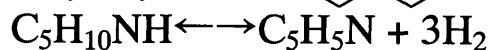
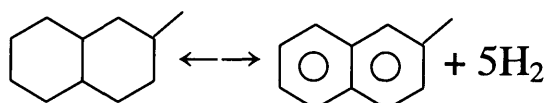
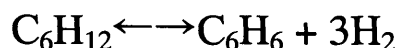
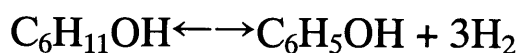
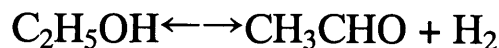
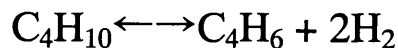
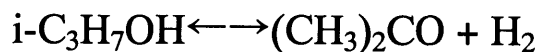
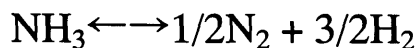
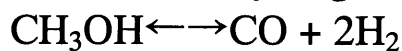
[22] 通沢竜一, 木村純弘, 齋藤泰和, 安藤祐司, 田中忠良, "熱再生型燃料電池のためのアセトン水素化/2-プロパノール脱水素触媒の開発", *水素エネルギーシステム*, **24** (1), 31-36 (1999).

[23] 安藤祐司, 田中忠良, 齋藤泰和, "2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型燃料電池出力に及ぼす負極水素圧の影響", *水素エネルギーシステム*, **28** (1), 67-72 (2003).

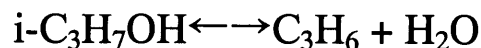
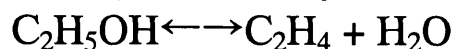
[24] Y. Ando, T. Sasaki, Y. Saito, and T. Tanaka, "Characteristics of Hydrogen Concentration Cell by Redox Pair of 2-Propanol Dehydrogenation and Acetone Hydrogenation", *submitted to Bulletin of the Chemical Society of Japan*.

Table 1-1 ケミカルヒートポンプ用の候補触媒反応

1. Dissociation / Hydrogenation



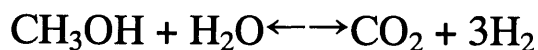
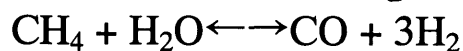
2. Dehydration / Hydration



3. Dissociation / Oxidation



4. Steam Reforming



5. Other

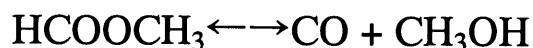
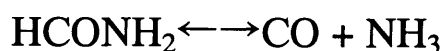
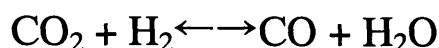
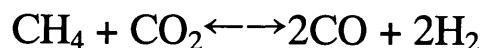


Table 1-2 アルコールやアルカンの脱水素反応を利用した
熱再生型電池の特性

反応系	開放起電力 /V (25°C)	再生器反応温度 /°C
メタノール/ホルムアルデヒド	0.29	64.5
エタノール/アセトアルデヒド	0.21	78.3
2-プロパノール/アセトン	0.14	82.4
シクロヘキサン/ベンゼン	0.17	81.0
メチルシクロヘキサン/トルエン	0.16	100.0
エチルシクロヘキサン/エチルベンゼン	0.17	131.8
シクロヘキサノール/シクロヘキサノン	0.14	161.5

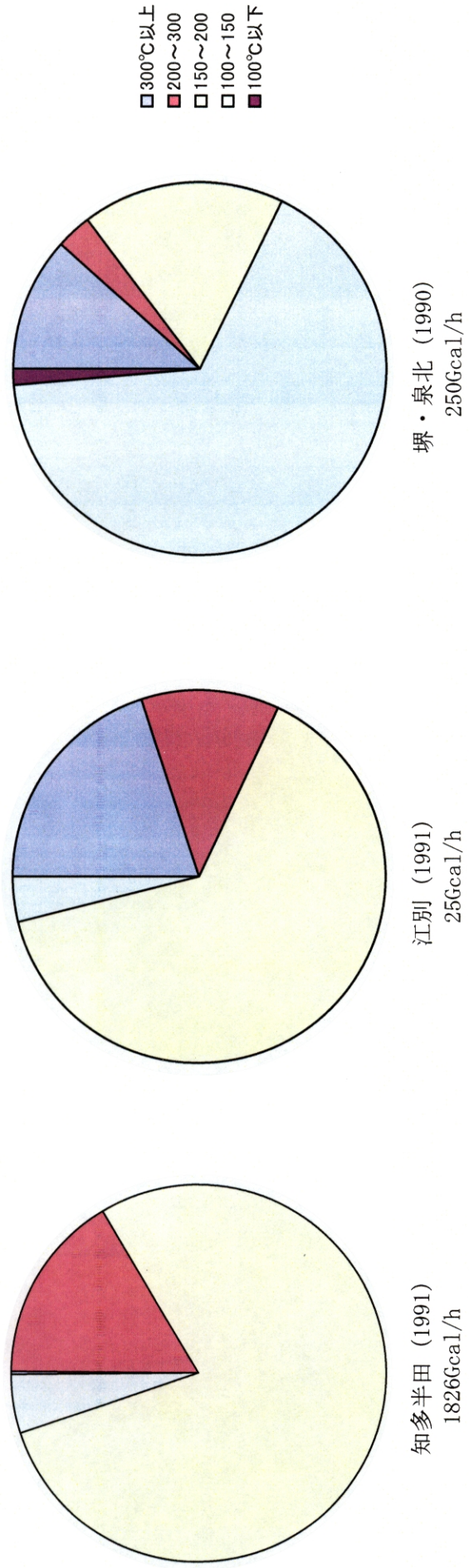


Fig.1-1 Quantity of waste heat from principal industrial areas

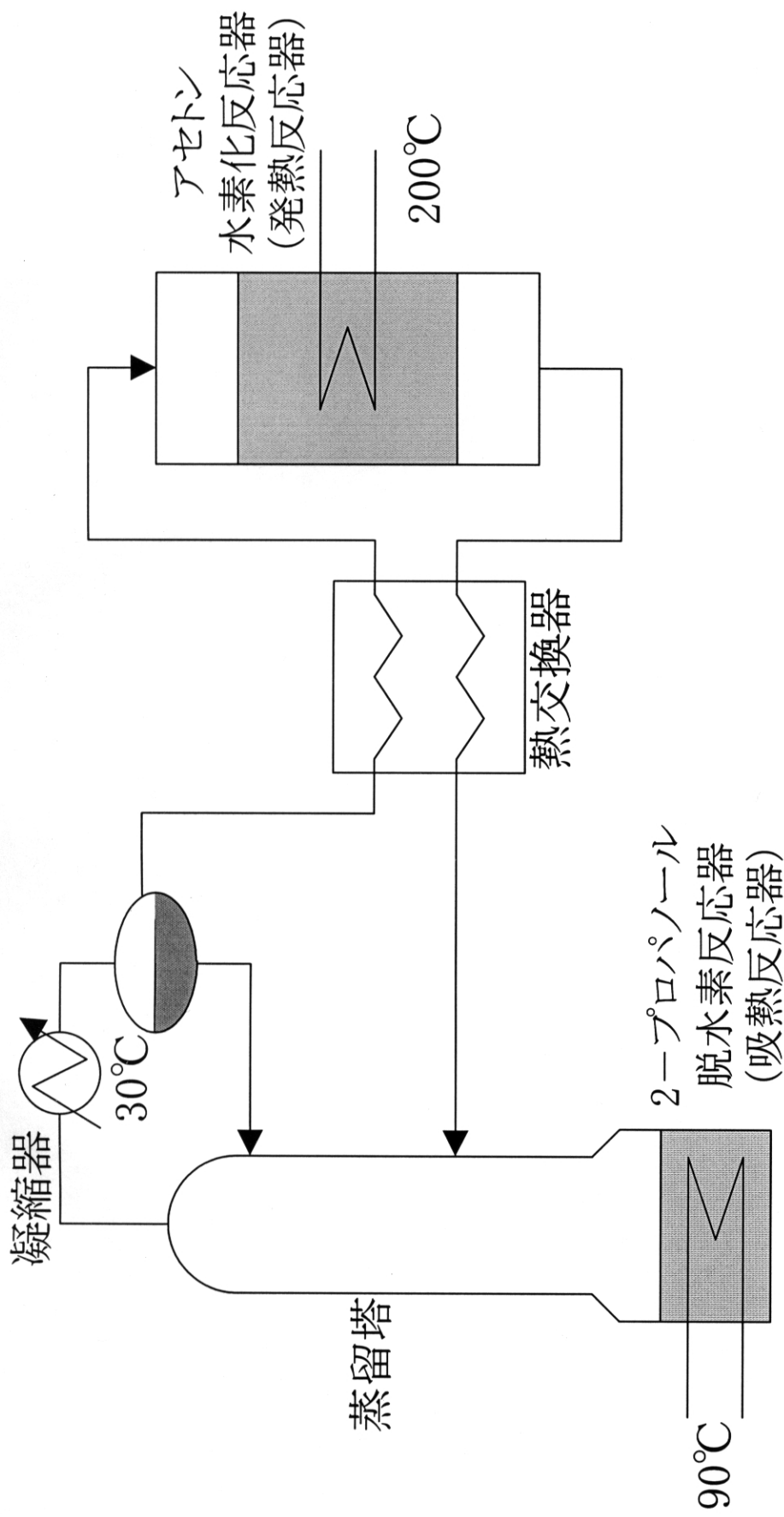


Fig. 1-2 2-プロパノール／アセトン／水素系
ケミカルヒートポンプ概念図

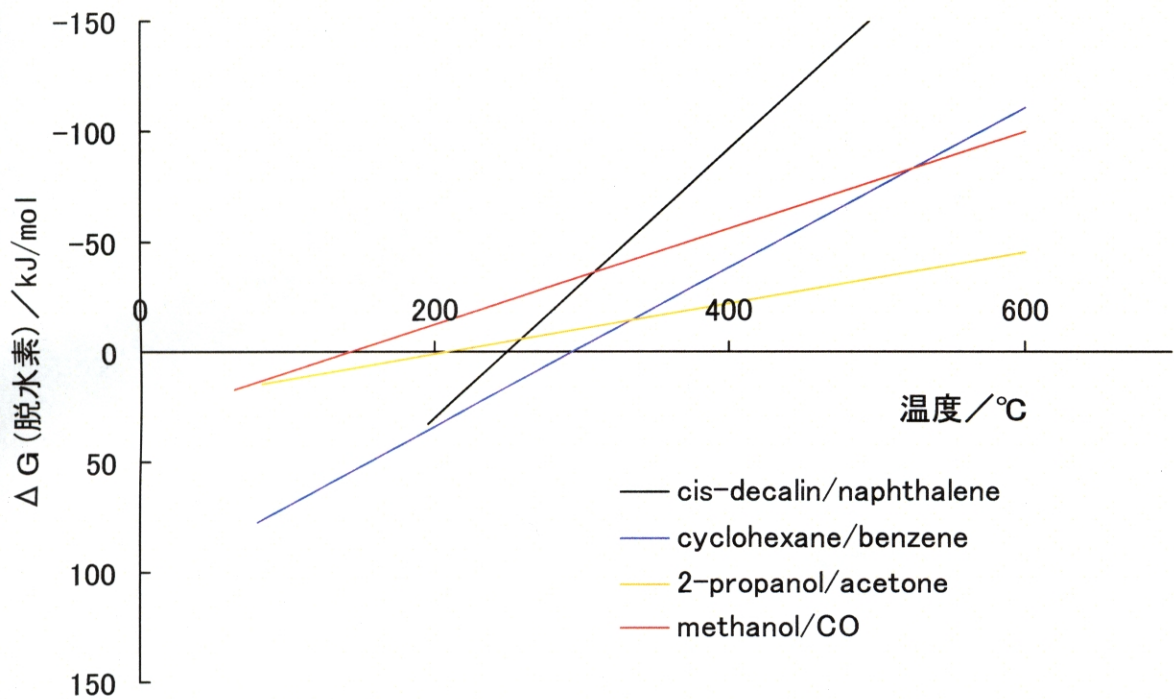


Fig. 1-3 Standard gibbs energy change of hydrogenation / dehydrogenation couple as a function of temperature

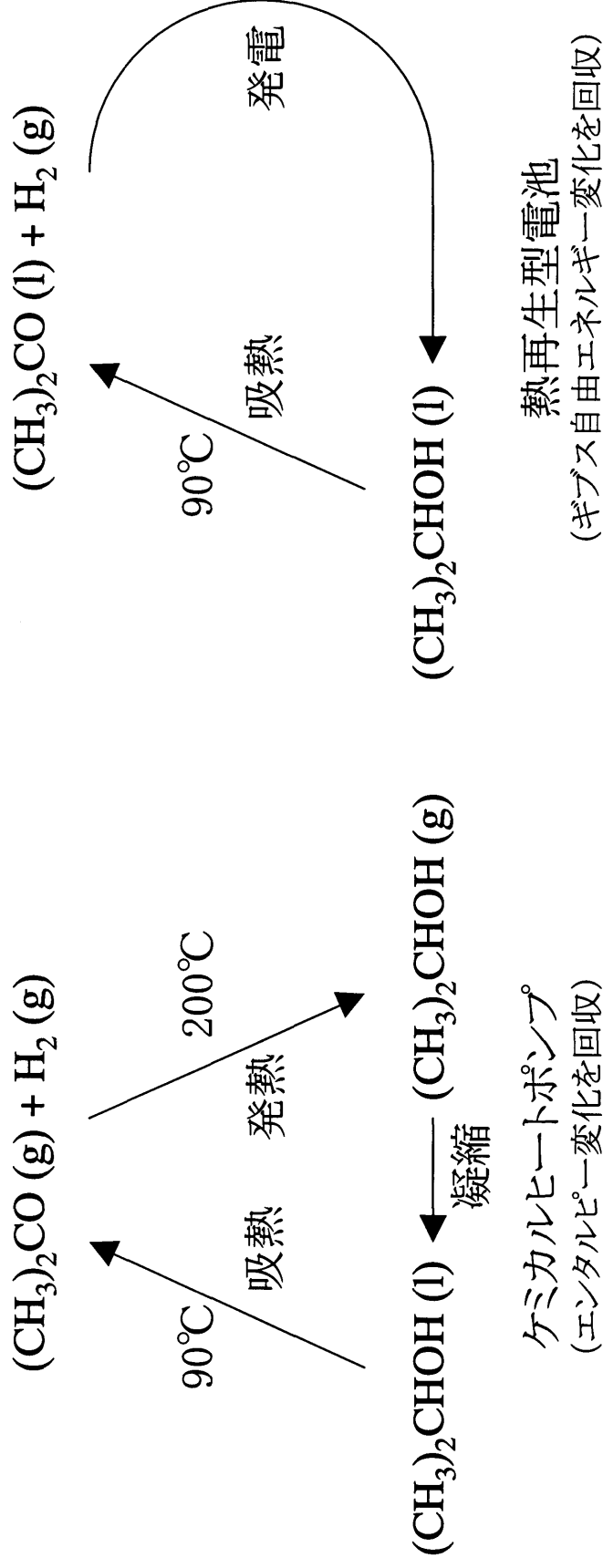
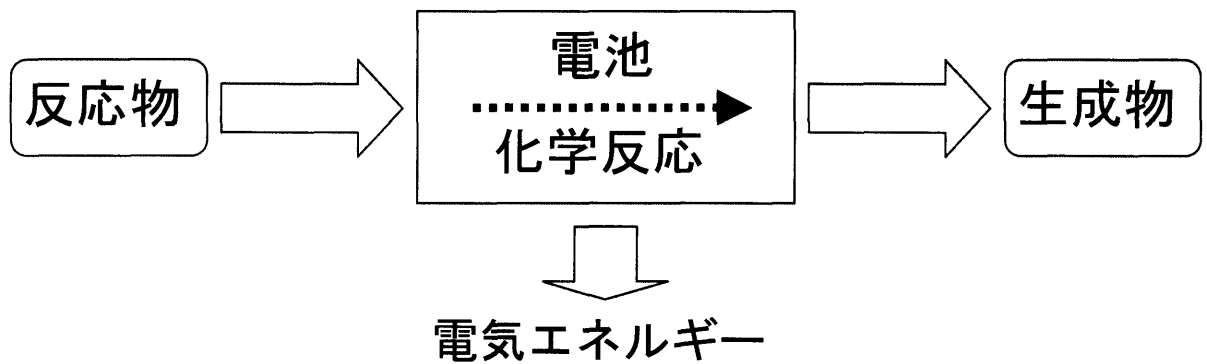
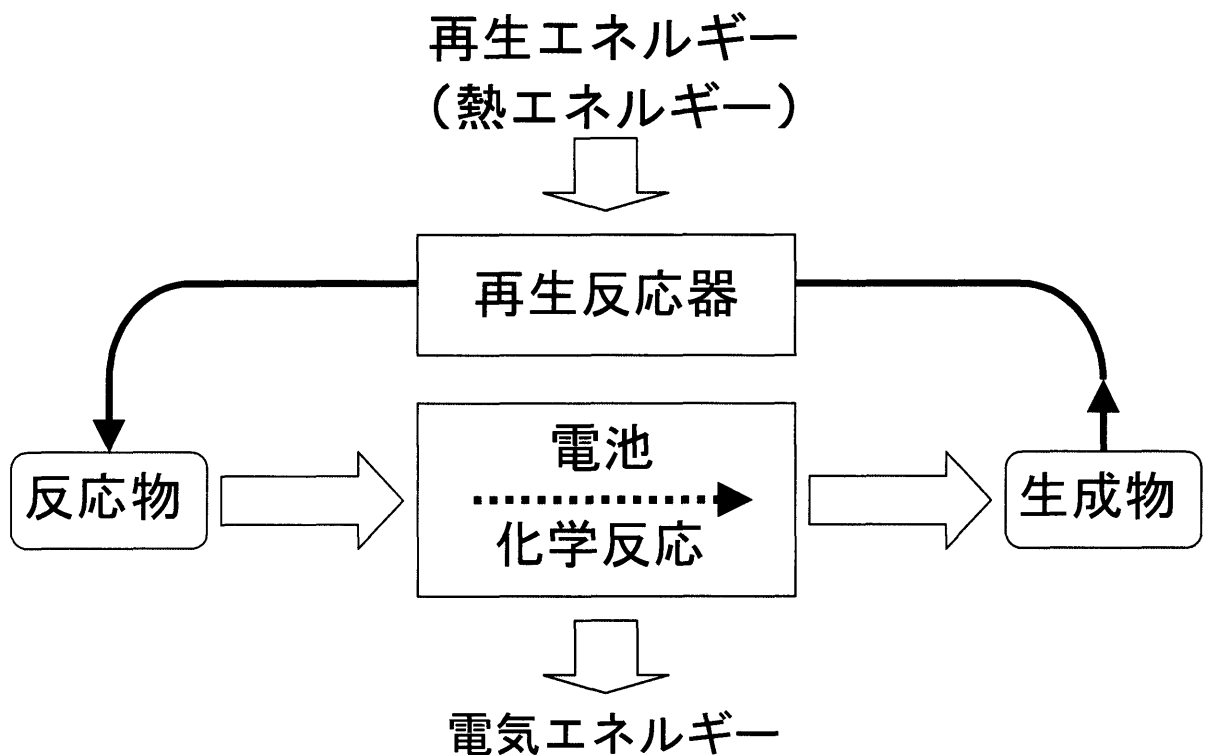


Fig. 1-4 2-プロパノール／アセトン／水素系
 化学反応による低品位熱の昇温と電気エネルギーへの変換



入力：反応物（燃料）／出力：電気エネルギー
電力を得るために燃料を供給し続ける必要がある

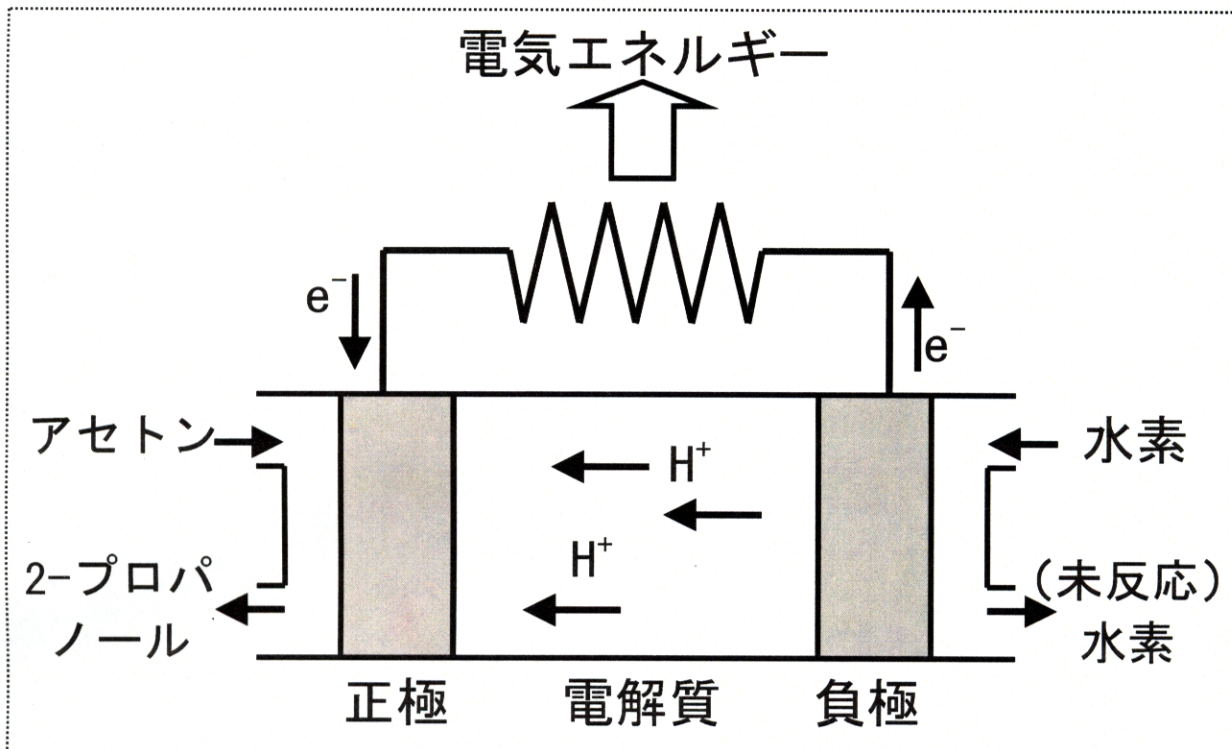
Fig. 1-5 Principle of Fuel Cell



入力：熱エネルギー／出力：電気エネルギー
電力を得るために必要なのは熱エネルギーである
反応物や生成物は媒体に過ぎず、燃料ではない

Fig. 1-6 Principle of Thermally Regenerative Cell

水素／アセトン系電池



2-プロパノール脱水素反応器

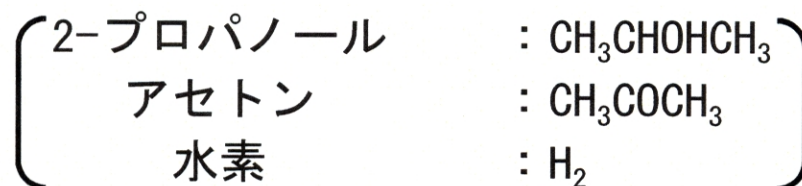
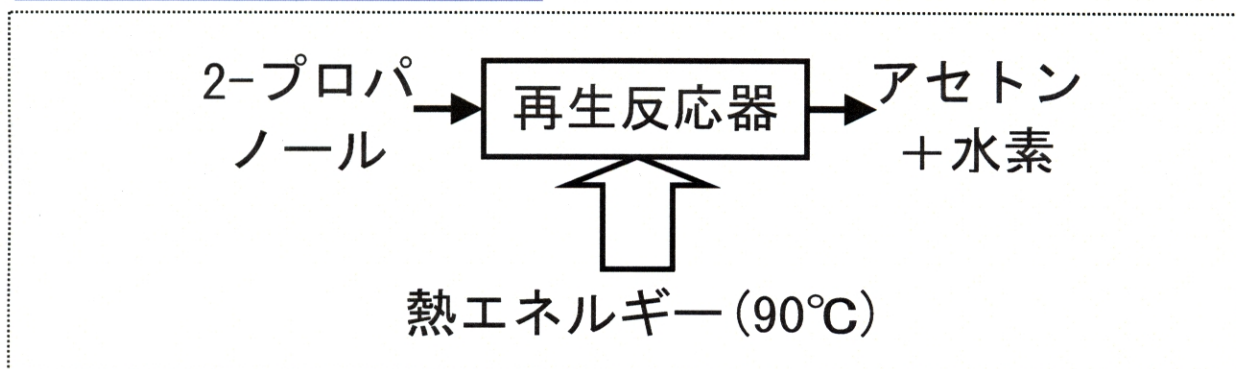
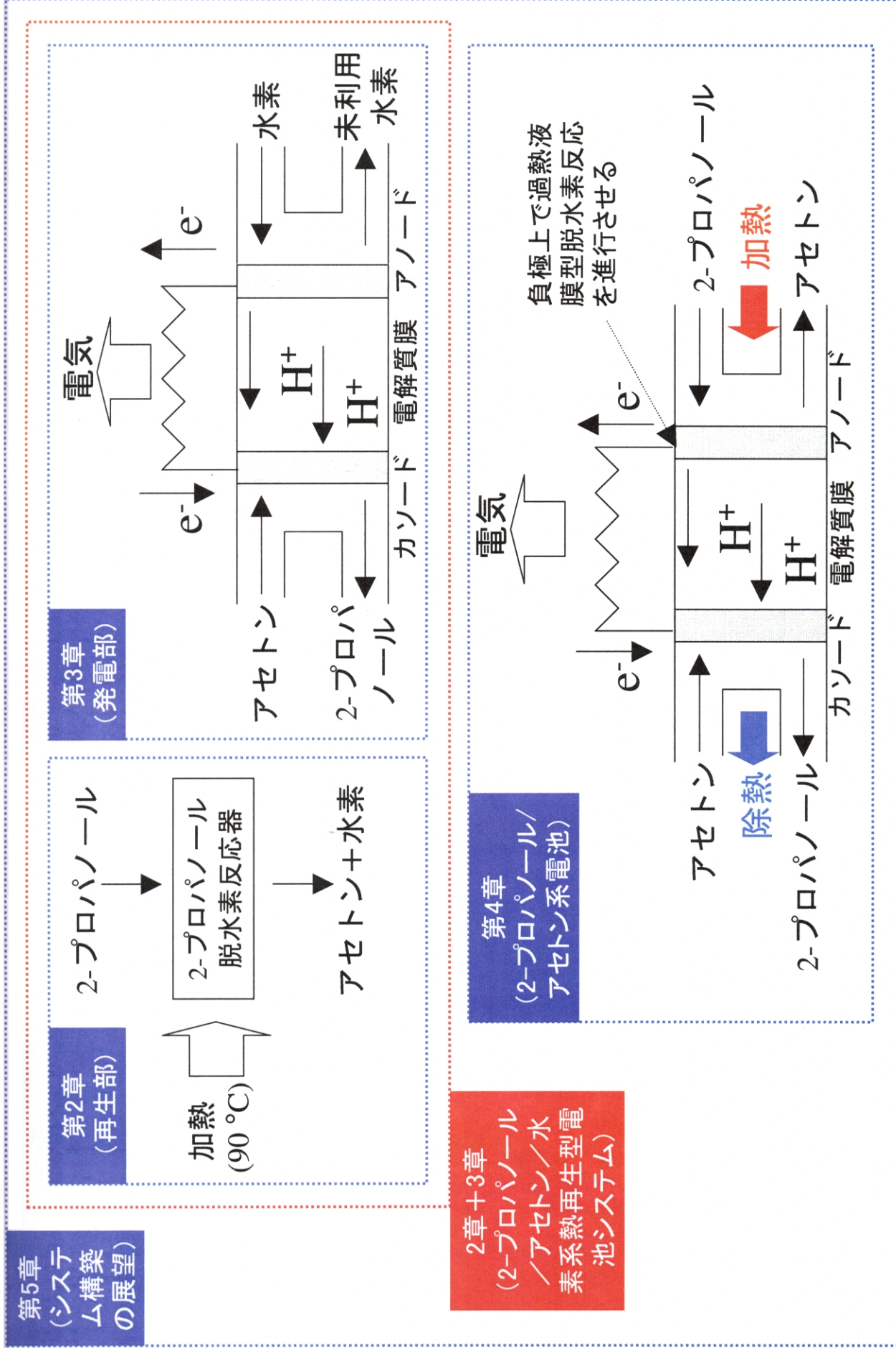


Fig. 1-7 Principle of 2-propanol/Aceton/Hydrogen Thermally Regenerative Cell



2章+3章
(2-プロパノール
/アセトン/水
素系熱再生型電
池システム)

Fig. 1-8 2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムと各章の位置付け

第2章 2-プロパノールからの水素生成

2.1. <緒言>

一般に、アルコールの脱水素反応は吸熱的で、熱力学的に低温は不利である。2-プロパノール脱水素反応において反応に伴うギブス自由エネルギー変化が0になるのは475K(202℃)であり、90℃程度の温度域ではむしろアセトン水素化反応の方が有利である(Fig.1-3)。しかしながら、2-プロパノールの沸騰還流条件下(82.4℃)で液相脱水素反応を進行させると話は変わってくる。2-プロパノールの沸点においては気相における2-プロパノールの蒸気分圧が全圧に等しいため、水素分圧が見かけ上ゼロとなり、気液平衡で決まる液相水素の活動度もゼロとなるためである。すなわち、反応生成物である水素は一旦気相に出れば、液相に戻ることなく連続的に反応系外に排出される(Fig.2-1)。したがって、活性の高い触媒さえあれば、速度論的に反応が進行する。外部加熱90℃程度の温度域において2-プロパノール脱水素反応を効率良く進行させるには「高活性触媒の調製」と「使い方」すなわち効果的な反応条件の設定、が鍵を握る。

第2章では、2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システム(Fig.1-7)の重要な要素技術の一つである2-プロパノールからの水素生成について述べる。2-プロパノール脱水素反応の機構解析、液膜式反応、光触媒反応について検討したが、各々の内容が独立しているため別々に考察を行っている。2.2.では本システムに不可欠な高活性触媒の調製指針を得ることを目的として、2-プロパノール脱水素反応に高い活性を有する炭素担持ルテニウム-白金複合触媒を調製し反応機構、特に律速段階について検討した結果について述べる。2.3.では脱水素反応を効率的に進行させる反応条件を明らかにするために、触媒に対する反応基質量が極端に少ない液膜式反応について液相懸濁式反応と比較しつつ検討した結果について述べる。2.4.では熱エネルギーだけでなく光エネルギーの有効利用を目的として、光触媒を用いた2-プロパノール脱水素反応について検討し、熱的な2-プロパノール脱水素反応と比較した結果について述べる。2.5.では、これらの知見をもとに効果的な2-プロパノール脱水素反応条件の設定、についてまとめている。

2.2. <2-プロパノール脱水素反応機構解析>

沸騰還流条件における2-プロパノール脱水素反応(Eq.(1))については、銅クロム鉄鈷[1]、ラネーニッケル[2]、ホウ化ニッケル[3]、ガス中蒸発法調製微粒金属ニッケル[4]、活性炭担持ルテニウム[5]、活性炭担持白金[6]、活性炭担持ルテニウム-白金[7]等の触媒を用いた検討がなされている。中でも、活性炭担持ルテニウム-白金触媒は、ルテニウムや白金のみを担持した触媒を上回る高い活性を示し、ルテニウムと白金のモル混合比が1:1の時に最も高い活性と選択性を示すことが明らかとなっている。



そこで、2-プロパノール脱水素反応に高活性な触媒の調製指針を得るために、最も高い活性を示す活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒の反応機構、特に律速段階について、活

性炭担持ルテニウムや活性炭担持白金触媒と比較しつつ検討を行い、金属複合効果が発現する理由について考察を行った。

固体触媒の律速段階を検討する方法にはトレーサー法、化学量数決定法等が知られているが、水素が関与する反応に有効な方法として速度論的同位体効果の応用がある。この手法は、反応分子中の適当な位置にある軽水素(H)を重水素(D, T)で置き換え、反応速度における同位体効果を調べることによって律速段階や遷移状態に関する知見を得るものである。幸いにも、2-プロパノールについては、その軽水素の一部または全部を重水素で置換したものが数種類市販されている。ここでは、その中の $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ 、 $(\text{CD}_3)_2\text{CDOD}$ を用いて実験を行った。

2.2.1. 実験方法

2.2.1.1. 触媒調製

本研究に用いた活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒は次の方法で調製した。まず、水酸化カリウムで賦活したB.E.T.比表面積 $3100\text{ m}^2/\text{g}$ の高表面積活性炭(関西熱化学(株)製:商品名 マックスソープ)所定量(1.9 g)を300 mlのナスフラスコに量り取り、触媒調製前駆体すなわち塩化ルテニウム三水和物(エヌ・イー ケムキャット(株))と塩化白金酸(II)カリウム(小島化学薬品(株):特級)の水溶液100 mlを加えた。前駆体量は、担持金属量が合計で100 mg(5 wt%)かつ両金属のモル比が1:1になるようにした。これをスターラーで攪拌しつつ室温で一晩吸着させた後、水素化ホウ素ナトリウム水溶液を攪拌条件下、空气中、室温にて10分間かけて滴下することにより金属種を還元した。水素化ホウ素ナトリウム水溶液は水素化ホウ素ナトリウム(キシダ化学(株):1級)900 mgに純水を加え20 mlとしたものを用いた。滴下後、15分間攪拌し熟成させた後にこれを濾過(SB-60:KIRIYAMA ROTO)し、次いで純水1000 mlで洗浄後、フィルターごと50℃で一晩真空脱気して調製した。触媒調製のスキームをFig.2-2に示す。

調製した触媒は窒素下で保存した。

2.2.1.2. 2-プロパノール液相脱水素反応

2-プロパノール液相脱水素反応は以下の手順で行った。まず反応容器(20 ml シュレンク管)に調製した活性炭担持ルテニウム-白金触媒を200 mg量りとり窒素流通させながら、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (和光純薬工業(株):特級)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ 、 $(\text{CD}_3)_2\text{CDOD}$ (第一化学薬品(株))のいずれかを5 mlを加え、超音波分散器を用いて10分間よく分散させ懸濁状態にした。反応系内を窒素置換した後に、反応容器をマグネチックスターラーで攪拌(500 rpm)しながら油浴温度100℃(沸点82.4℃)で還流加熱した。

還流冷却器を通じて出てくる気体を250 ml ガスピュレットで容量追跡するとともに、気相および液相組成をガスクロマトグラフ(気相:active carbon, 液相:PEG 20M カラム)で分析した。反応装置図をFig.2-3に示す。

2.2.1.3. 気相および液相中の重水素分布

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ もしくは $(\text{CD}_3)_2\text{CDOD}$ を用いて脱水素反応を行った時は、気相およ

び液相生成物の重水素分布を分析した。気相生成水素の重水素分布は四重極質量分析計(日電アネルバ社製: AQA360)で15分毎に分析した。H₂, HD, D₂の割合は質量分析計のピーク面積比から算出した。ただしピーク面積と物質量の関係はH₂, HD, D₂で異なっているの以下の手順にしたがって補正を行った。

[補正手順]

質量分析計のH₂, HD, D₂に対する感度の比を予め実験的に求めた。その結果、感度の比は、H₂ : HD : D₂ = 1 : 0.87 : 0.701 と求められた。

したがって、H₂, HD, D₂の面積比が1 : 1 : 1の場合、物質量比は

$$H_2 : HD : D_2 = 1 / 1 : 1 / 0.87 : 1 / 0.701 = 1 : 1.15 : 1.43$$

となる。

液相成分の重水素分布は²H-NMR (JNM GX-400)を用いて反応終了後に行なった。ピーク面積比は重水素原子比を表すと仮定して、重水素分布を算出した。

2.2.2. 結果と考察

2.2.2.1. 重水素置換 2-プロパノールを用いた脱水素反応

沸騰還流条件下、活性炭担持ルテニウム-白金触媒を用いて(CH₃)₂CHOH, (CH₃)₂CHOD, (CH₃)₂CDOH, (CD₃)₂CDODの脱水素反応を行った時の水素生成量経時変化をFig. 2-4に示す。反応基質中に重水素を含まない(CH₃)₂CHOHの水素生成速度が最も大きく、水酸基の水素のみを置換した(CH₃)₂CHOD、メチン基水素のみを置換した(CH₃)₂CDOHの順に水素生成速度は小さくなった。全ての水素をD体で置換した(CD₃)₂CDODはさらに水素生成速度が小さくなった。

沸騰還流条件下において、活性炭担持ルテニウム触媒、白金触媒、ルテニウム-白金複合触媒(100 mg)を用いた2-プロパノール(100 ml)液相脱水素反応は各々Eq. (2)で示されるラングミュア型反応速度式でよく整理されることがわかっている[7]。

$$v = k / (1 + K [\text{acetone}]) \quad (2)$$

ここで、v: 反応速度、k: 反応速度定数、K: 生成物阻害定数(アセトンの吸着平衡定数)である。

活性炭担持ルテニウム-白金触媒量 200 mg、反応基質 2-プロパノール量 5 ml という今回の2-プロパノール脱水素反応条件下においても、反応初期、すなわちアセトン濃度が低い領域においては Eq. (2)で良く整理された(Fig. 2-5)。反応速度定数と生成物阻害定数及び反応同位体効果については 2.2.2.4. で考察する(速度定数と生成物阻害定数については既往のデータも含めて Table 2-2, 2-3 に示した)。

また、Fig. 2-5 に示されるようにアセトン濃度が高くなるにつれてラングミュア型速度式から外れてくる。この傾向は反応基質にかかわらず見出された。また、どの反応基質においてもアセトン濃度 0.6 mol/l を境にして傾斜が異なっているの、重水素原子による影響ではなく、アセトン濃度の影響によると考えられる。反応基質量 100 ml において、一

つのラングミュア型速度式で整理できた理由は、高活性な活性炭担持ルテニウム-白金触媒を用いても反応開始 2 時間後におけるアセトン濃度は 0.3 mol/l 程度にしか達しないため、と考えられる。

2.2.2.2. 気相生成水素中の重水素分布

(CH₃)₂CHOD, (CH₃)₂CDOH および (CD₃)₂CDOD を反応基質に用いた場合の、生成水素の重水素分布経時変化を Fig. 2-6, Fig. 2-7 および Fig. 2-8 に示す。横軸に反応時間、縦軸に H₂, HD, D₂ の割合をそれぞれ示している。(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH とでは反応初期において対照的な重水素分布を示した。(CH₃)₂CHOD では HD と D₂ の割合が各々 40%、10% 程度であり、比較的多くの重水素原子が気相生成水素に含まれていた。一方、(CH₃)₂CDOH では生成水素のほとんどが H₂ であり、HD は 5%、D₂ は 1% 以下しか含まれていなかった。

(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH のいずれの場合においても、反応時間の経過にともない気相生成水素中の H₂, HD, D₂ の割合は変化した。(CH₃)₂CHOD では徐々に H₂ の割合が増大し、HD, D₂ の割合はともに減少した。反応開始 2 時間以後は、気相生成水素中の H₂, HD, D₂ の割合はあまり変化しなかった。(CH₃)₂CDOH では反応の経過にともない H₂ の割合は減少し、HD, D₂ の割合が増加した。(CH₃)₂CHOD の時と同様に、反応開始 2 時間以後は、H₂, HD, D₂ の割合はあまり変化しなかった。また、(CD₃)₂CDOD では気相生成水素のおよそ 90% が D₂ であり、H₂, HD, D₂ の割合は、反応時間が経過してもほとんど変わらなかった。

気相生成水素中の H / D 比は Eq. (3) によって求められる。

$$H / D = (2 \times [H_2] + [HD]) / (2 \times [D_2] + [HD]) \quad (3)$$

(CH₃)₂CHOD, (CH₃)₂CDOH および (CD₃)₂CDOD を用いた場合における H / D 比の経時変化を Fig. 2-9 に示す。(CH₃)₂CHOD では、反応開始直後の H / D 比は 2.4 だったが、反応時間の経過とともに増大し、1.5 時間後では 6.6 に達した。その後も H / D 比はゆっくりと増大し、5 時間後では 9.6 に達した。(CH₃)₂CDOH では反応開始直後の H / D 比は 30 を越えていたが、反応時間の経過とともに急激に減少し、1.5 時間後の H / D 比は 7.5 と求められた。反応開始 3 時間後には H / D 比は 6.9 まで減少したが、その後はゆっくりと増大し 5 時間後には 7.5 に達した。(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH のどちらを用いた場合でも、反応開始 2 時間以後の気相生成水素の割合と H / D 比がほぼ一致したことは興味深い。

気相生成水素の重水素分布は触媒表面上における解離吸着水素種の重水素分布を反映していると考えられる。触媒表面において 2-プロパノールが解離吸着し、まず吸着水素種とイソプロポキシド種を生成する (Eq. (4))。この過程は容易に進行すると考えられる。(CH₃)₂CHOD の場合、このようにして生成した解離吸着水素種には多くの重水素種が含まれる。(CH₃)₂CDOH においても同様に解離吸着するが、吸着水素種中の重水素種の割合は (CH₃)₂CHOD よりも小さい。このようにして生成したイソプロポキシド種のメチン基の C-H 結合が開裂して、吸着水素種と吸着アセトン生成する (Eq. (5))。さらに吸着水素種が結合して水素分子として脱離する (Eq. (6))。吸着アセトンも触媒表面から脱離して脱水素反応が完了する (Eq. (7)) したがって、水素分子が生成するためには吸着イソプロポキシド種

のメチン水素解離が必要である。(CH₃)₂CHOD において、反応初期における気相生成水素中の重水素の割合が比較的高いのは、水酸基の解離が容易で、多数の重水素種が表面に存在するためと考えられる。(CH₃)₂CDOH では、反応初期においては、水酸基解離が容易なため表面水素種はまず H 種が優勢となるので H₂ の割合が非常に高くなると考えられる。



反応によって生成する水素分子は 2-プロパノール水酸基の水素とメチン基の水素から形成されると仮定すると、H / D 比は 1 に近い値をとるはずである。しかし実際は生成水素の H / D 比は (CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH でともに 1 を大きく越えている。このことは、水酸基やメチン基以外から H 種が供給されていることを強く示唆している。

2.2.2.3. 液相中の重水素分布

反応後の液相における重水素分布は ¹H-NMR から求めた。その結果を Table 2-1 に示す。(CH₃)₂CHOD については、反応開始 5 時間後だけでなく 30 分後と 1 時間 30 分後の重水素分布も分析した。(CH₃)₂CHOD では、反応開始後わずか 30 分で、水酸基にあった重水素の約 8 割が 2-プロパノールのメチル基やメチン基へ移行していた。重水素原子の移行量は反応時間の経過にともない増大した。(CH₃)₂CDOH の場合は、もともとメチン基にあった重水素の 6 割が反応開始後 5 時間で他の官能基へ移行していた。

(CH₃)₂CHOD や (CH₃)₂CDOH における重水素移行は以下のように進行していると考えられる。まず、脱水素反応によって生成したアセトンが触媒上に再吸着して吸着アセトンが生成する (Eq. (8))。もしくは Eq. (5) で示される反応によって触媒上に吸着アセトンが生成する。これらの吸着アセトンが吸着水素種と反応してイソプロポキシドや 2-プロパノールを再生する過程で、重水素が 2-プロパノールのメチン基 (Eq. (9), (10)) や水酸基 (Eq. (11), (12)) に取り込まれる。このようにして、多くの重水素原子がメチン基や水酸基に移行すると考えられる。



さらに、触媒上において吸着アセトン種のケト・エノール異性化は速やかに進行し、平衡に達している [8]。このケト・エノール異性化を通して、表面重水素種はメチル基に取り込まれる (Eq. (13))。



(CH_3)₂CHOD や (CH_3)₂CDOH を反応基質に用いた場合、このようなケト・エノール異性化に伴う重水素移行と吸着アセトン種の水素化により、2-プロパノールのメチル基に重水素が取り込まれていくと考えられる。気相生成水素の重水素分布は触媒表面上における解離吸着水素種の重水素分布を反映していると考えられる。(CH₃)₂CHOD では、触媒上での H-D 交換により反応時間の経過にともない徐々に解離吸着水素種の H / D 比が増大するため、気相生成水素の H / D 比もまた増大する、と結論できる。(CH₃)₂CDOH では、反応初期における表面水素種はまず H 種が優勢となるので H₂ の割合が非常に高くなるが、反応時間が経過するにしたがってイソプロポキシド種のメチン水素解離によって重水素が触媒上に供給される。このため、徐々に触媒上の H / D 比が減少し気相生成水素の H / D 比もまた減少する、と結論できる。

もともと反応基質に分布していた重水素は、ケト・エノール異性化に伴う重水素移行や吸着アセトン種の水素化によってアセトンや 2-プロパノールのメチル基、メチン基、水酸基へ移行するとともに、同時に気相生成水素として排出される。それゆえ、(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH のどちらを用いても気相生成水素中の H / D 比が 1 より大きな値となり、両者の H / D 比は反応時間が経過して反応物質中の重水素分布が定常状態に近づくにつれて、徐々に一致していくと考えられる。

2.2.2.4. 活性炭担持ルテニウム-白金触媒上での 2-プロパノール脱水素反応機構

(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH を用いた実験結果より、活性炭担持ルテニウム-白金触媒における 2-プロパノール脱水素反応機構について、活性炭担持ルテニウム触媒や活性炭担持白金触媒と対比しつつ考察した。

活性炭担持ルテニウム触媒による 2-プロパノール脱水素反応の同位体効果は、反応初速度の値から、(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH について 1.69 および 1.57 と求められている [5]。山下らは活性炭担持白金触媒による 2-プロパノール脱水素反応の律速段階について検討し、(CH₃)₂CDOH の反応同位体効果 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) は (CH₃)₂CHOD のそれよりもはるかに大きく、また、(CH₃)₂CDOH を基質に用いた時の脱水素反応生成物は殆どが H₂ であることから、律速段階はメチン水素の開裂と結論している [6]。これらの反応同位体効果を Table 2-2 にまとめた。

活性炭担持ルテニウム触媒およびルテニウム-白金触媒について、(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH を反応基質に用いた場合における 2-プロパノール脱水素反応の反応速度定数 (k) を、測定された水素生成速度 (v)、アセトン濃度、生成物阻害定数 (K) から算出し、気相生成水素の H / D 比に対してプロットした (Fig. 2-10, 2-11)。生成物阻害定数については (CH₃)₂CHOH で求められた値を用いた。

ルテニウム触媒では、(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH から求められた反応速度定数は一定ではなかった。H / D 比が大きい程反応速度定数が増大し、(CH₃)₂CHOH から求められた値 (Fig. 2-10 における H / D 比が ∞ の点) に近づくことがわかる。脱水素反応速度定数の H / D 比依存性が大きいことと、(CH₃)₂CHOD と (CH₃)₂CDOH から算出された反応同位体効果が小さかったこと

から、活性炭担持ルテニウム触媒の律速段階は触媒表面からの水素生成脱離過程と結論できる。それに対して、ルテニウム-白金触媒においては、反応速度定数は反応基質や気相生成水素の H / D 比に依らず一定だった。したがって、ルテニウム-白金触媒の律速段階は水素生成脱離過程ではない、と言える。

活性炭担持白金による重水素置換 2-プロパノール脱水素反応[6]では $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ を基質に用いた時の脱水素反応生成物は殆どが H_2 であり、H / D 比は極めて大きい。したがって、活性炭担持白金については、上記の手法を用いて H / D 比と脱水素反応速度定数の関係を明らかにすることは困難なため図を載せていない。

ルテニウム-白金触媒を用いて 2-プロパノール脱水素反応を行った時の反応同位体効果を各種反応パラメータとともに Table 2-3 にまとめた。 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ を反応基質に用いた時の反応同位体効果は $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ のそれよりも比較的小さいので、ルテニウム-白金触媒の律速段階はメチン水素の開裂過程だと考えられる。ルテニウム触媒に白金を複合することにより律速段階が水素脱離過程からメチン水素開裂過程にシフトしたと考えられる。

活性炭担持貴金属触媒（ルテニウム、白金、ルテニウム-白金）による 2-プロパノール液相脱水素反応の自由エネルギープロファイルを Fig. 2-12 に示す。メチン水素開裂過程が容易なルテニウムでは水素分子形成脱離過程の活性化エネルギーが大きくなる。逆に水素分子形成脱離過程が容易な白金ではメチン水素開裂過程が困難になる。それに対してルテニウム-白金複合触媒は、水素を脱離しやすいという白金触媒の特性とメチン水素開裂が容易なルテニウムの特性をともに引き継いでおり、極端に大きな活性化エネルギーが必要とされる素過程がないと思われる。ルテニウム-白金触媒のこれらの特徴が、2-プロパノール脱水素反応においてルテニウムと白金が優れた複合効果を示した理由と考えられる。

したがって、2-プロパノール脱水素反応に高活性な触媒を調製するには、各々の触媒が有する長所を上手く受け継ぎつつ複合化を行い、結果として極端に大きな活性化エネルギーを要する素過程をなくすこと、が鍵となる。

2.3. <液相懸濁式反応と液膜式反応との比較・検討>

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムにおける 2-プロパノール液相脱水素反応に用いる触媒の有力な候補として活性炭担持ルテニウムやルテニウム-白金触媒が挙げられる。特に、ルテニウム-白金触媒は各々の金属触媒の長所を受け継ぎ、極端に大きな活性化エネルギーが必要とされる素過程がないため優れた複合効果を示すことを明らかにした。しかし、2-プロパノール中に触媒を懸濁させる方式では生成アセトンによる脱水素反応の阻害が重大な問題となる。2-プロパノール脱水素反応に高い活性と選択性を示す活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒においても、反応基質中のアセトン濃度が 40% を超えると脱水素反応はほとんど進行しない[9]。一方、水素/アセトン系電池の起電力は供給する化学物質の濃度に依存する。電池の正極にアセトンと 2-プロパノールの混合溶液を供給すると、アセトンだけを供給した時よりも起電力は低下し、2-プロパノール濃度が高いほど起電力は小さくなる。アセトンと 2-プロパノールを蒸留分離して供給すれば電池の起電力を高くできるが、その分だけシステムが複雑になり効率が低下する。したがって、2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムを効率良く稼働させるに

は、高アセトン濃度域においても高い2-プロパノール脱水素活性を有する触媒の調製と脱水素反応を効率的に進行させる反応条件の確立が不可欠である。近年、2-プロパノール脱水素反応を液膜反応状態で行うことにより、アセトン濃度が高くてもこれまでと同じ外部加熱温度(100 °C)で脱水素反応が進行することが見出された[10]。

そこで、活性炭担持ルテニウム-白金触媒による液膜式2-プロパノール脱水素反応の特性を明らかにするために、重水素置換2-プロパノールを反応基質に用いて検討し、液相懸濁式との比較を行った。

2.3.1. 実験方法

2.3.1.1. 触媒調製

本研究に用いた活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒は2.2.1.1.と同じ手順で調製した。担持率は5 wt%、両金属のモル比は1:1である。活性炭担持ルテニウム触媒(担持率5 wt%)は市販品(N.E. Chemcat Co.)を用いた。

2.3.1.2. 2-プロパノール脱水素反応

液膜式2-プロパノール脱水素反応は、反応基質量5 ml、触媒量1.0 gで行い、懸濁式反応(反応基質量5 ml、触媒量200 mg)と比較した。それ以外の手順は2.2.1.2と同じである。気相および液相組成をガスクロマトグラフ(気相:MS-5AもしくはPorapak Q, 液相:PEG 20M カラム)で分析した。懸濁状態、液膜状態および固気相接触状態の違いをFig. 2-13に示した。

所定量(1.0 g)の炭素担持貴金属触媒に加える反応基質2-プロパノール量を0 mlから10 mlまで変化させたところ、ちょうど触媒が湿潤する状態(2-プロパノール量4 ml)において、 $T_{cat} > T_{liq}$ となること、さらに、その反応条件(液膜状態)では懸濁状態(2-プロパノール量10 ml)よりも2-プロパノール脱水素活性が高くなることが斉藤らにより実験的に確かめられている[11]。

2.3.1.3. 気相および液相中の重水素分布

気相および液相生成物の重水素分布は2.2.1.3.と同じ装置を用いて分析した。

2.3.2. 結果と考察

2.3.2.1. 液膜状態における $(CD_3)_2CDOD$ 脱水素反応の同位体効果

$(CD_3)_2CDOD$ および $(CH_3)_2CHOH$ を反応基質に用いて、活性炭担持ルテニウム-白金触媒の存在下、液膜状態で脱水素反応を行った時の気相生成水素の経時変化をFig. 2-14に示した。反応初速度より同位体効果は14.6と求められた。この同位体効果は、その大きさから二次同位体効果に起因するとは考えにくく重水素を含む結合の開裂に起因する一次同位体効果を反映していると思われる。2-プロパノールの脱水素には吸着イソプロポキシド種のメチン水素開裂が不可欠である。したがって、液相懸濁反応と同様にメチン水素開裂過程が律速段階である、と考えられる。

2.3.2.2. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ 脱水素反応における気相中の重水素分布

ルテニウム-白金触媒を用いて、液膜状態で $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ 脱水素反応を行った時の気相生成水素中の重水素分布を Fig. 2-15 に示した。気相成分のほとんどが H_2 であり、 H_2 , HD , D_2 の割合は反応時間にかかわらず一定だった。気相生成水素の H / D 比は 23.5 と求められ、水素分子が 2-プロパノール水酸基の水素とメチン基の水素から形成されると仮定した時の H / D 比 (1) よりも極めて大きかった。この結果は、液相懸濁反応と同様に重水素がアセトンや 2-プロパノールのメチル基およびメチン基に移行していることを示唆している。気相成分のほとんどが反応開始直後から H_2 だったことから、液膜状態では、他の官能基への重水素原子の移行が速やかに進行し、反応を開始してすぐに定常状態に達していると考えられる。しかしながら、この H / D 比 (23.5) は 2-プロパノールの各官能基に重水素原子が均一に分配されたと仮定した時の値 ($\text{H} / \text{D} = 7$) よりも遥かに大きい。この理由は以下のように考えられる。2-プロパノールのメチン水素開裂過程の同位体効果が大きい (14.6) ことからわかるように、重水素原子の移行が定常状態に達した触媒表面においては、メチン基やメチル基における C-H 結合の開裂は同じ官能基における C-D 結合の開裂よりも頻繁に起こる。したがって触媒表面上の吸着水素種の多くが軽水素種となり、気相生成水素のほとんどが H_2 で占められると考えられる。

液相懸濁反応では、Fig. 2-6 に示したように、気相生成水素中の重水素分布は時間とともに変化し、 H / D 比は徐々に増加する。すなわち、懸濁状態における重水素種の移行速度は液膜状態のそれよりも小さく、反応開始後 5 時間でも定常状態に達していないと考えられる。

2.3.2.3. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ 脱水素反応における液相成分の重水素分布

懸濁および液膜状態における $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ 脱水素反応の液相成分重水素分布を Table 2-4 に示す。液相成分の重水素分布はこれまでの議論と良く一致する。重水素移行が速やかに進行する液膜反応においては、メチン基における C-H 開裂よりも同じ官能基における C-D 開裂の方が相対的に困難なため、重水素原子は生成アセトンのメチル基と同様に 2-プロパノールのメチン基に濃縮していることがわかる。懸濁反応においては、水酸基よりもメチン基に重水素が多く分布しているものの、依然として 20% 程の重水素が水酸基に存在している。懸濁反応における重水素移行速度は液膜反応のそれよりも小さいことが液相分析からも明らかである。

2.3.2.4. $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 存在下における 2-プロパノール脱水素反応

2-プロパノールからアセトンへの水素移行量を評価するために、2-プロパノールに予め $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ を添加して脱水素反応を行い懸濁状態における水素移行量と比較した (アセトンへの水素移行が進行すれば $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$ が生成する)。反応後の液相中の重水素分布を Table 2-5 に示す。反応条件にかかわらず 90% 以上の重水素がアセトンもしくは 2-プロパノールのメチル基に分布していた。活性炭担持ルテニウム触媒を用いて懸濁状態で反応を行うと水素移行が速やかに進行する [5]。同じ触媒を用いて液膜状態で反応を行うとアセトンへの水素移行は減少した。活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒を用いて液膜状態で反応を行うと、

さらに水素移行は抑制され、添加した $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ の多くが元の状態のまま存在することが明らかとなった。

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ を予め添加して脱水素反応を行った時の気相生成水素量と $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ へ移行した水素量を Table 2-6 にまとめた。活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒を用いた液膜反応では、活性炭担持ルテニウム触媒による懸濁反応に比べて、水素移行が相対的に抑制されていることが明らかである。

2.3.2.5. 液膜状態における反応機構

活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒を用いた液膜反応では水素移行反応が抑制されていたことから、触媒表面上へのアセトン吸着が減少していると考えられる。一方、アセトン吸着は 2-プロパノール脱水素反応を阻害する。液膜式反応において高アセトン濃度域においても高い触媒活性を維持できるのは、このためと考えられる。

活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒を用いた液膜式 2-プロパノール脱水素反応の特徴は以下のようにまとめることができる。

- (1) 懸濁式反応と同様に、液膜式反応においてもメチン水素開裂過程が律速段階である。
- (2) 液膜式反応では、懸濁式反応に比べて触媒表面上への生成アセトンの吸着が減少した。その結果、高アセトン濃度域においても高い触媒活性を維持することができる。

このように、液膜式反応では高アセトン濃度域においても 2-プロパノール脱水素反応が効率的に進行する。したがって、液膜反応を適用することにより 2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムの効率を高めることが可能になると考えられる。

2.4. <光触媒を用いた 2-プロパノール脱水素反応>

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムの鍵を握る 2-プロパノールからの水素生成は、沸騰還流条件で適当な触媒さえあれば 100 °C 程度の外部加熱で進行する。100 °C 程度の熱源として工業地帯からの排熱が主に考えられているが、本システムにおいては、熱源の種類は問題にならないので工場排熱以外の熱エネルギーの利用も可能である。自然エネルギーの一つである太陽エネルギー(太陽熱)を熱源として利用することは地球環境問題の観点からも望ましいと考えられる。

日本において 300 °C 以上の高温太陽熱を利用して発電を行う太陽熱発電技術の研究・開発が本格的に始まったのは、第一次オイルショック以降である。サンシャイン計画のもとでタワー式および分散式太陽熱発電システムの研究・開発がスタートし 1981 年には香川県仁尾町にパイロットプラントが建設された。その後のデータ解析の結果、日射条件や経済性の観点から日本では適さないと最終判断され 1986 年に開発を終了した。しかし、日射条件に恵まれない日本においても平板型集熱器を用いれば、100 °C 程度の太陽熱なら比較的容易に得ることができる。したがって、100 °C 程度の太陽熱を利用して 2-プロパノール脱水素反応を行えば太陽エネルギーを電気に変換することが可能になる。

太陽エネルギーは熱エネルギーだけでなく、光エネルギーでも利用することができる。光触媒を導入して 2-プロパノール脱水素反応を促進させることができれば、エネルギーの利用効率を向上させることが可能になる。熱だけでなく光も供給できる太陽エネルギーな

らそれが可能である。

そこで、酸化チタン光触媒を用いて 2-プロパノール脱水素反応を行い、2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池に光触媒を適用する可能性について検討を行った。2-プロパノール脱水素反応のギブス自由エネルギー変化は標準状態で 25.04 kJ/mol なので可視光により光化学的に脱水素反応は進行し得る。しかし、現時点では可視光域で安定かつ高活性を示す触媒がないため、酸化チタン触媒に貴金属を担持して紫外光照射下での脱水素特性について検討し、従来方式である活性炭担持貴金属触媒との比較を試みた。

2.4.1. 実験方法

2.4.1.1. 2-プロパノール光脱水素反応

実験装置図を Fig. 2-16 に示す。所定量の触媒 (1000 mg) と 2-プロパノール (300 ml, 和光純薬工業(株)：特級) を反応容器に入れた後、反応系内を窒素置換し、400 W 高圧水銀灯を用いて光照射を行った。反応容器の加熱には油浴を用い、還流冷却器 (20 °C) を経て生成する水素をガスビュレットで 1 時間ごとに 20 時間容量追跡した。反応容器内の温度は温度計により測定した。気相および液相中の組成はガスクロマトグラフ (島津 GC-8AIF、PEG1000) を用いて分析した。

2.4.1.2. 触媒調製

触媒にはアナターゼ型の酸化チタン (石原産業 ST-01、ST-21、ST-31) にルテニウム、白金、ロジウム、パラジウムを担持したものを使用した。これらの貴金属は熱的に触媒として作用するものであり、従来活性炭に担持し、2-プロパノール脱水素反応に使用していたが、光作用を検討するために酸化チタンに担持して使用した。これらの金属は光析出法により酸化チタン表面に担持した。まず、2-プロパノールに金属前駆体 (塩化物) を溶解させた後、所定量の酸化チタンを加えた。この懸濁液に紫外光照射を行って触媒金属を還元し酸化チタン上に担持した。その後、濾過、洗浄を行って酸化チタン担持貴金属触媒を得た。手順を Fig. 2-17 に示した。金属担持率は 5 wt% とした。実験に使用した酸化チタンの粒径、比表面積を Table 2-7 に示す。

2.4.2. 結果と考察

2.4.2.1. 酸化チタン担持ルテニウムおよび白金による 2-プロパノール光脱水素反応

沸騰還流条件における、活性炭担持貴金属触媒を用いた 2-プロパノール脱水素反応については多くの検討がなされ、ルテニウムないし白金が高い活性を有することが明らかになっている [5, 6, 7]。これらの貴金属を表面積の異なる種々の酸化チタンに担持し、沸騰還流条件における水素生成速度を求め比較した。反応時間と生成水素量の関係を Fig. 2-18, Fig. 2-19 に示す。酸化チタンだけでは触媒活性を示さないが、ルテニウムや白金を担持すると脱水素反応が進行した。ルテニウムの場合は、反応開始 20 時間の時点において酸化チタン ST-21 を担体に用いたときに生成水素量が最も大きくなった (Fig. 2-18)。一方、白金を担持した場合に生成水素量が最も大きくなったのは、表面積の最も大きい ST-01 担体の時である (Fig. 2-19)。また、いずれの金属においても ST-31 の活性は最も小さくなった。

ST-01 と 21 の挙動がルテニウムと白金で異なっているが、ST-01 を用いた白金触媒の方が ST-21 を用いたルテニウム触媒より水素発生量は大きいことがわかる。

2.4.2.2. 各種貴金属触媒による 2-プロパノール光脱水素反応

酸化チタン ST-01 にロジウムやパラジウムを担持した触媒を用いて 2-プロパノール脱水素反応を行い、白金やルテニウムの場合と比較した。その結果を Fig. 2-20 に示す。ロジウムやパラジウムを担持した場合でも脱水素反応は進行したが、白金やルテニウムに比べ活性は小さいことがわかる。なお、活性炭担持パラジウム触媒を用いて熱的に 2-プロパノール脱水素反応を行った場合、液相中にアセトンが生成するものの水素は気相中にほとんど検出されず、炭素担体への水素のスピルオーバーが示唆されている [12]。しかし、酸化チタンを用いた光脱水素反応では気相中に水素が生成し、炭素担体の場合とは挙動が異なることが明らかになった。

2.4.2.3. 2-プロパノール光脱水素反応におよぼす沸騰現象の影響

既に Fig. 2-1 に示したように、2-プロパノール沸騰還流条件下では、2-プロパノールの分圧が 1 となるので、生成した水素ガスがいったん気相中に出れば液相に戻ることはなく速度論的に反応は進行する。しかし、非沸騰条件下では気相中の水素分圧が許容されるため、液相水素の活動度はゼロにならない。したがって、この条件下では気相生成水素の一部が液相に溶解し 2-プロパノールを再生するので、沸騰条件下よりも脱水素反応速度が低下する。しかし、光触媒反応においては反応に必要なエネルギーさえ得られれば、熱力学的な制約を超えて反応が進行し得る。そこで、沸騰還流条件が 2-プロパノール光脱水素反応速度に及ぼす影響について検討するために、種々の酸化チタンに白金を担持し、沸騰条件ないし非沸騰条件における水素生成速度を求め比較した。結果を Fig. 2-21 に示す。実験開始後 20 時間の時点において水素生成量は、非沸騰条件においても沸騰還流条件とほぼ同等であることが明らかになった。

この結果は、沸騰還流条件でないと逆反応（アセトン水素化反応）のために脱水素反応速度が大きく低下してしまう活性炭担持貴金属触媒を用いた場合とは対照的であり、光触媒による 2-プロパノール脱水素反応においては、沸騰条件は必要ではないと示唆された。パラジウム触媒の結果と合わせて考えると、光触媒を用いた 2-プロパノール脱水素反応においては、触媒表面に生成した吸着水素種が水素ガスとなって脱離する過程は、沸騰の有無にかかわらず非常に速やかに進行し、生成した水素ガスの触媒表面への再吸着もあまり起こっていないと考えられる。

2.4.2.4. 2-プロパノール光脱水素反応における生成物阻害

活性炭担持貴金属触媒による 2-プロパノール脱水素反応においては、反応に伴う 2-プロパノール濃度変化が小さい場合、反応速度は Eq. (2) で示されるラングミュア型反応速度式でよく整理されることがわかっている。この式から明らかのように、液相中のアセトン濃度が大きくなるにつれて反応速度は低下する。今回行った酸化チタン光触媒を用いた 2-プロパノール光脱水素反応においても、活性炭担持貴金属触媒と同様に Eq. (2) で示されるラ

ングミュア型反応速度式でよく整理された。ST-01 にルテニウム、白金、ロジウム、パラジウムを担持した場合のラングミュアプロットを Fig. 2-22 に示す。このプロットから求められた反応速度定数: k とアセトン阻害定数: K を Table 2-8 にまとめた。比較のため、活性炭担持貴金属触媒を用いた場合の k , K を Table 2-9 に記載した [6, 12, 13]。これらの結果から、活性炭担持貴金属触媒に比べ酸化チタン担持貴金属触媒による光反応の方が、反応生成物であるアセトンによる阻害定数: K は一けた以上小さいことが明らかとなった。したがって、光触媒では、活性炭担持貴金属触媒を用いた場合に比べ、生成物であるアセトンによる反応阻害は非常に小さい、と結論できる。

また、反応速度定数: k は活性炭担持触媒の方が光触媒に比べ大きくなっているが、反応基質量や触媒量などの実験条件が両者では大きく異なっている。反応速度について論じるには反応基質や触媒量を揃えて検討することが必要と考えられるため、この結果から反応速度定数について論じることは適切でないと思われる。

非沸騰条件下における 2-プロパノール脱水素反応もまたラングミュア型反応速度式でよく整理された。沸騰ないし非沸騰条件において種々の酸化チタンに白金を担持し光脱水素反応を行った時 (Fig. 2-21) のラングミュアプロットを Fig. 2-23 に示す。このプロットから求められた反応速度定数: k とアセトン阻害定数: K を Table 2-10 にまとめた。光反応におけるアセトン阻害定数の大きさは沸騰の有無による違いが小さく、活性炭担持貴金属触媒よりも小さいことがわかる。なお、非沸騰条件下で ST-31 を用いた時は脱水素反応速度が小さく、誤差が大きくなるため、これらの定数を求めることができなかった。

2.4.2.5. 2-プロパノール濃度と脱水素反応速度の関係

液相における 2-プロパノール濃度が脱水素反応速度に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 2-22 に示す。反応生成物であるアセトンを 50 % 含有する反応基質を用いても 20 時間で 50 mmol 以上の水素を生成した。この結果は、アセトン濃度 10 % 以上では反応速度がほとんど 0 になった活性炭担持貴金属触媒の場合とは対照的である [9]。また、活性炭担持触媒に比べ酸化チタン担持貴金属触媒の方が、反応生成物であるアセトンによる阻害定数 K は小さいという結果ともよく調和する。水素/アセトン系電池の起電力は、正極に供給する溶液のアセトン濃度が高いほど大きくなる。したがって、高アセトン濃度においても 2-プロパノール脱水素活性を有する光触媒は、2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムの 2-プロパノール脱水素反応に用いる触媒として有望であると思われる。

2.4.2.6. 光触媒による脱水素反応の特徴

以上の結果から、光触媒表面における脱水素反応は活性炭担持貴金属触媒の時と同じように、Eq. (4), (5), (6), (7) で示される反応式にしたがって進行していると考えられる。2-プロパノールは光触媒表面上でイソプロポキシド種と吸着水素種として解離吸着し (Eq. (4))、さらに吸着アセトンと吸着水素に分かれる (Eq. (5))。生成したアセトンは触媒表面から脱離する (Eq. (7))。このようにして生成したアセトンは液相中から触媒表面へ最吸着する (Eq. (8)) が、アセトン阻害定数が小さいことから、光脱水素反応における吸着平

衡は液相懸濁反応に比べれば液相側に偏っていると考えられる (Table 2-9)。また、沸騰、非沸騰条件にかかわらず水素生成量がほぼ等しいことから、Eq. (6)は非常に速やかに進行すると考えられる (Fig. 2-21)。Eq. (6), (7)で示される反応により生成した空サイトには主に 2-プロパノールが吸着し、反応が進行する。

したがって、反応が進行し 2-プロパノールから吸着水素種や吸着アセトンが生成すれば、それらが吸着種として触媒表面にとどまることはほとんどなく、速やかに触媒表面から脱離する。そしていったん脱離した化学種が触媒表面に再吸着し、脱水素反応を阻害するという反応経路は起きてはいるものの、活性炭担持触媒を用いた反応に比べれば、その阻害の程度は非常に小さい、と特徴づけることができる。

このように、光触媒を用いた 2-プロパノール脱水素反応は、反応生成物による阻害が小さい特長を有することが明らかとなった。可視光域で高い活性を示す触媒を開発できれば、熱エネルギーと光エネルギーを複合的に利用して 2-プロパノール脱水素反応を進行させることが可能になり、2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムの高効率化に大きく寄与すると思われる。

2.5. <2-プロパノール脱水素反応を効率的に進行させる条件>

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型電池システムの重要な要素技術の一つである 2-プロパノールからの水素生成について、その特徴を明らかにするために、炭素担持貴金属触媒を用いた液相懸濁式反応、過熱液膜式反応、光触媒を用いた脱水素反応について検討した。その結果、炭素担持ルテニウム-白金複合触媒は、各々の触媒金属が有する長所を上手く受け継ぎ、メチン基水素開裂や触媒表面からの水素生成脱離が比較的容易に進行するため、2-プロパノール脱水素反応において優れた複合効果を示すことを明らかにした。しかしながら、液相懸濁式反応においては触媒表面において吸着水素種が吸着アセトンと反応してイソプロポキシドや 2-プロパノールを再生するため、反応速度が低下してしまうことも明らかになった。

過熱液膜式反応では、2-プロパノール脱水素反応の阻害要因となる触媒上への生成アセトンの再吸着が液相懸濁式反応よりも大幅に抑制できるため、高アセトン濃度域においても高い触媒活性を維持できることを明らかにした。

さらに、酸化チタンを用いた光脱水素反応においては触媒表面からの吸着水素種や吸着アセトンの脱離が非常に速やかに進行し、更に反応生成物の吸着阻害の程度は活性炭担持触媒のそれよりも非常に小さいため、熱的な反応に比べて高い触媒活性を有することを明らかにした。また、光脱水素反応においては 2-プロパノールの沸騰が必須でないことも明らかとなった。

高アセトン濃度域においても高い 2-プロパノール脱水素反応速度を維持するには、触媒そのものの活性向上だけでなく、反応生成物が速やかに触媒上から脱離し、触媒上への再吸着が抑制されるような適切な反応条件を設定することが重要になる。このような観点から液膜式反応や光触媒反応についてさらに検討を重ね、これらの反応方式が有する長所を最大限に引き出す反応条件を明らかにすることが必要である。

2.6. <引用文献>

- [1] F. Velasco, “Deux années d'expérience dans la fabrication industrielle des cétones par déshydrogénation, en phase liquide, des alcools secondaires”, *Chim. Ind.*, **81**, 521 (1959).
- [2] F. Clase and J. C. Jungers, “La cinétique quantitative en catalyse hétérogène. La déshydrogénation des alcools secondaires sur le nickel”, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Ser. 5, **25**, 1167 (1958).
- [3] D. E. Mears and M. Boudart, “The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction”, *AIChE J.*, **12**, 313 (1966).
- [4] M. Noda, S. Shinoda, and Y. Saito, “Catalytic activity of Nickel fine powder for liquid-phase dehydrogenation of secondary alcohols”, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1017-1021 (1984); “Liquid-phase dehydrogenation of 2-propanol by suspended Nickel fine-particle catalyst”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 961-965 (1988); “Structure images of a Nickel fine-particle catalyst and analysis of a Moiré pattern”, 3421-3423 (1988); M. Yamashita, F. Dai, M. Suzuki and Y. Saito, “Mechanism of 2-propanol dehydrogenation with suspended Ni fine-particle catalyst”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (2), 628-634 (1991).
- [5] M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki and Y. Saito, “Characteristics of suspended Ru/carbon catalyst for 2-propanol dehydrogenation applicable to chemical heat pump”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1), 272-278 (1991).
- [6] M. Yamashita, E. Ito and Y. Saito, *Hydrogen Energy Progress IX* (Ed., T. N. Veriroglu, C. Derive and J. Potlier), vol. 1, Manif. Commun. Intern., Paris, 197 (1992); M. Yamashita, E. Ito, Y. Ichinohe, Y. Saito, *Proceedings of the Korea-Japan Joint Symposium '91 on Hydrogen Energy*, Seoul, Korea, 61 (1991).
- [7] E. Ito, M. Yamashita, S. Hagiwara and Y. Saito, “A composite Ru-Pt catalyst for 2-propanol dehydrogenation adoptable to the chemical heat pump system”, *Chem. Lett.*, 351-354 (1991).
- [8] K. Nagai, K. Tanaka, and K. Miyahara, “Hydrogen redistribution of acetone on ZnO catalysts”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2847-2850 (1974).
- [9] 孟 寧、安藤祐司、山下勝、斉藤泰和、水素エネルギーシステム, **18**, 36 (1993).
- [10] N. Meng, S. Shinoda and Y. Saito, “Improvements on thermal efficiency of chemical heat pump involving the reaction couple of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation”, *Int.*

J. Hydrogen Energy, **22**, 361-367 (1997).

[11] 齊藤、森、谷田部、永井、田中, *触媒*, **41** (2), 158 (1999).

[12] 化学工学会編, “最近の化学工学 42 「21 世紀を目指した触媒開発と化学工学」”, 化学工業社 (1990), pp. 105 – 121.

[13] Y. Saito, M. Yamashita, and E. Ito, *Hydrogen Energy Progress VIII* (Ed., T. N. Veriroglu and P. K. Takahashi), vol. 1, Pergamon, New York (1990), pp. 339.

Table 2-1 Deuterium redistribution during dehydrogenation of $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$

Reactant	Reaction time / h	Deuterium distribution / mmol					
		hydroxyl	2-propanol methine	methyl	acetone methyl	water hydroxyl	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$	0	62.2	0.2	0.8	0.0	1.1	
	0.5	13.8	20.0	28.3	—*	1.0	
	1.5	12.0	18.1	30.8	1.1	0.4	
	5.0	9.7	14.9	34.2	2.4	0.7	
$(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	0	0.0	65.0	0.0	0.0	0.0	
	5.0	15.3	25.8	21.2	1.3	0.4	

Carbon-supported Ru-Pt (1:1, 5 wt%) 200 mg / 5 ml 2-propanol under boiling and refluxing conditions (82.4 °C)

*Below the identification limit of ^2H NMR

Table 2-2 Isotope effects for catalytic 2-propanol dehydrogenation

Metal Catalyst	k_H / k_D		Ref.
	O-d	2-d	
Ru	1.69	1.57	5
Pt	1.13	1.81	6

Carbon-supported Metal(5 wt%) 200 mg / 5 ml 2-propanol under boiling and refluxing conditions (82.4 °C)

Table 2-3 Reaction parameters for catalytic 2-propanol dehydrogenation

2-propanol	$k / \text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	k_H / k_D	$K / \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
d_0	0.927	—	1.05
2-d	0.474	1.96	1.18
O-d	0.602	1.54	1.87

Carbon-supported Ru-Pt (1 : 1, 5 wt%) 200 mg / 5 ml 2-propanol under boiling and refluxing conditions (82.4 °C)

Rate equation: $v = k / (1 + K[\text{acetone}])$

k: rate constant, K: retardation constant

Table 2-4 Deuterium Distribution among the Liquid-phase Components
for the Dehydrogenation of 2-Propanol-O-d₁ a)

State of reaction	Deuterium distribution / %			
	2-Propanol			
	Hydroxyl	Methine	Methyl	
	Acetone			
Liquid film	4.4 (7.7)	15.1 (7.7)	28.0 (46.5)	52.5 (38.1)
Suspension	19.4 (11.8)	29.2 (11.8)	49.7 (70.7)	1.7 (5.8)

a) After the reaction of 2h with Ru-Pt/carbon catalyst. Values in parentheses are calculated on the basis of statistical distribution.

Table 2-5 Deuterium Distribution among the Liquid-phase Components for the Dehydrogenation of 2-Propanol in the presence of Acetone-d₆

Catalyst	State of reaction	Deuterium distribution / %			
		Acetone	Hydroxyl	2-Propanol Methine	Methyl
Ru/carbon	Suspension ^{a)}	23.5	0.78	0.49	75.2
	Liquid film ^{b)}	39.7	4.1	5.3	50.9
Ru-Pt/carbon	Liquid film ^{b)}	63.3	2.8	3.5	30.4

a) From Ref. 5. Reaction time 1h. Acetone-d₆ 10vol%.

b) Reaction time 2h. Acetone-d₆ 40vol%.

Table 2-6 Amounts of Hydrogen Evolved and Transferred for the Dehydrogenation of 2-Propanol in the presence of Acetone-d₆

Catalyst	State of reaction	Dehydrogen evolved mmol	Dehydrogen transferred mmol
Ru/carbon	Suspension ^{a)}	0.65	4.65
	Liquid film ^{b)}	9.0	15.6
Ru-Pt/carbon	Liquid film ^{b)}	12.7	9.47

a) From Ref. 5. Reaction time 1h. Acetone-d₆ 10vol%.

b) Reaction time 2h. Acetone-d₆ 40vol%.

Table 2-7 Characteristics of TiO₂

	Particle diameter / μm	Specific surface area / m^2g^{-1}
ST-01	7	321
ST-21	20	60.9
ST-31	7	275

Table 2-8 Characteristics of Metal/ST-01 for photocatalytic 2-propanol dehydrogenation under boiling condition^{a)}

Catalyst	Rate constant / $\text{mmol h}^{-1}\text{catalyst-g}^{-1}$	Retardation constant / $\text{dm}^3\text{mmol}^{-1}$
Pt/ST-01	2.7×10	9.5×10^{-4}
Ru/ST-01	1.1×10	1.6×10^{-4}
Pd/ST-01	1.0×10	3.5×10^{-3}
Rh/ST-01	7.6	3.3×10^{-3}

a) 2-Propanol:300 mL, catalyst:1000 mg(5 wt%).

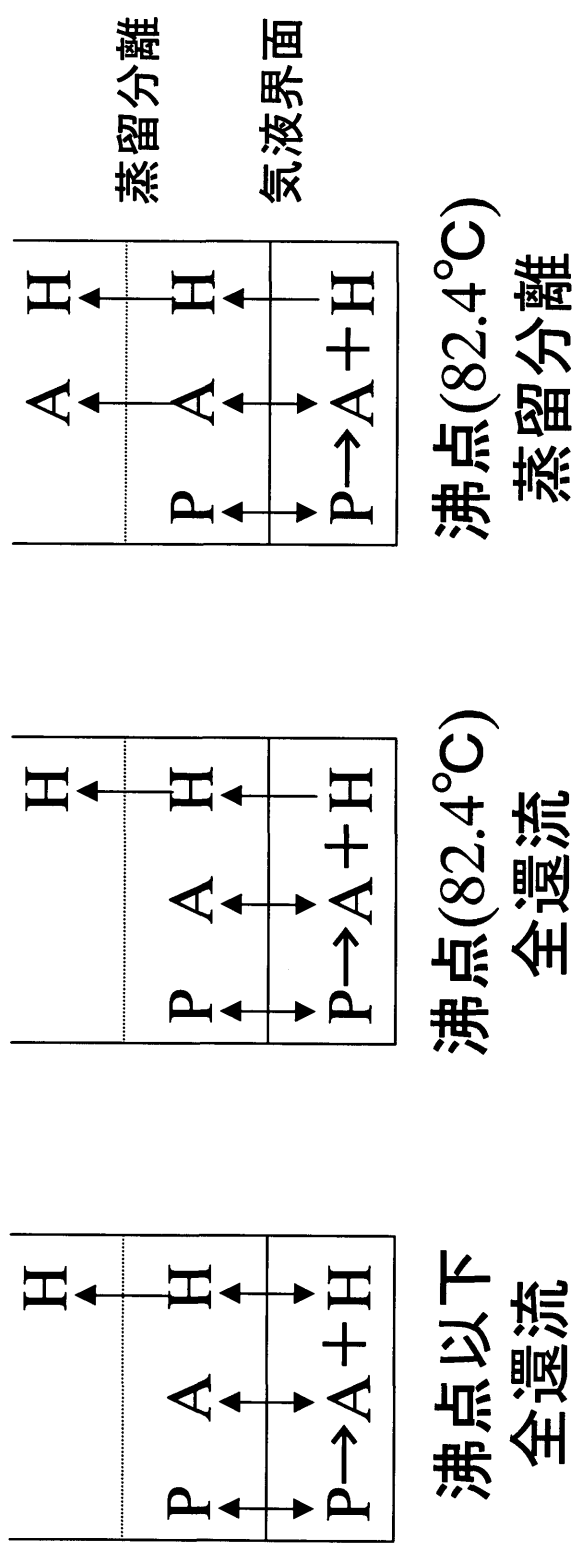
Table 2-9 Characteristics of suspended carbon catalysts for 2-propanol dehydrogenation under boiling condition^{a)}

Catalyst	Rate constant /mmol h ⁻¹ metal-g ⁻¹	Retardation constant /dm ³ mmol ⁻¹	Ref.
Ru-Pt/C	5.87x10 ³	1.4x10 ⁻²	6
Ru/C	4.63x10 ³	1.7x10 ⁻²	12
Pt/C	3.9x10 ²	4.0x10 ⁻³	12
Pd/C	small	—	11

a) 2-Propanol:100 mL, catalyst:100 mg(5 wt%).

Table 2-10 Effect of boiling condition for characteristics of Pt/TiO₂ for photocatalytic 2-propanol dehydrogenation

Catalyst	Condition	Rate constant mmol•h ⁻¹ •metal-g ⁻¹	Retardation constant dm ³ •mmol ⁻¹
Pt/ST-01	Boiling	5.5x10 ²	9.5x10 ⁻⁴
Pt/ST-01	Non-boiling	4.9x10 ²	1.1x10 ⁻³
Pt/ST-21	Boiling	4.4x10 ²	2.2x10 ⁻³
Pt/ST-21	Non-boiling	2.8x10 ²	1.1x10 ⁻³
Pt/ST-31	Boiling	1.0x10 ²	6.0x10 ⁻⁴
Pt/ST-31	Non-boiling	Uncalculable	Uncalculable



100°C程度の加熱で2-プロパノール吸熱脱水素反応が進行

Fig. 2-1 液相中の2-プロパノール脱水素反応

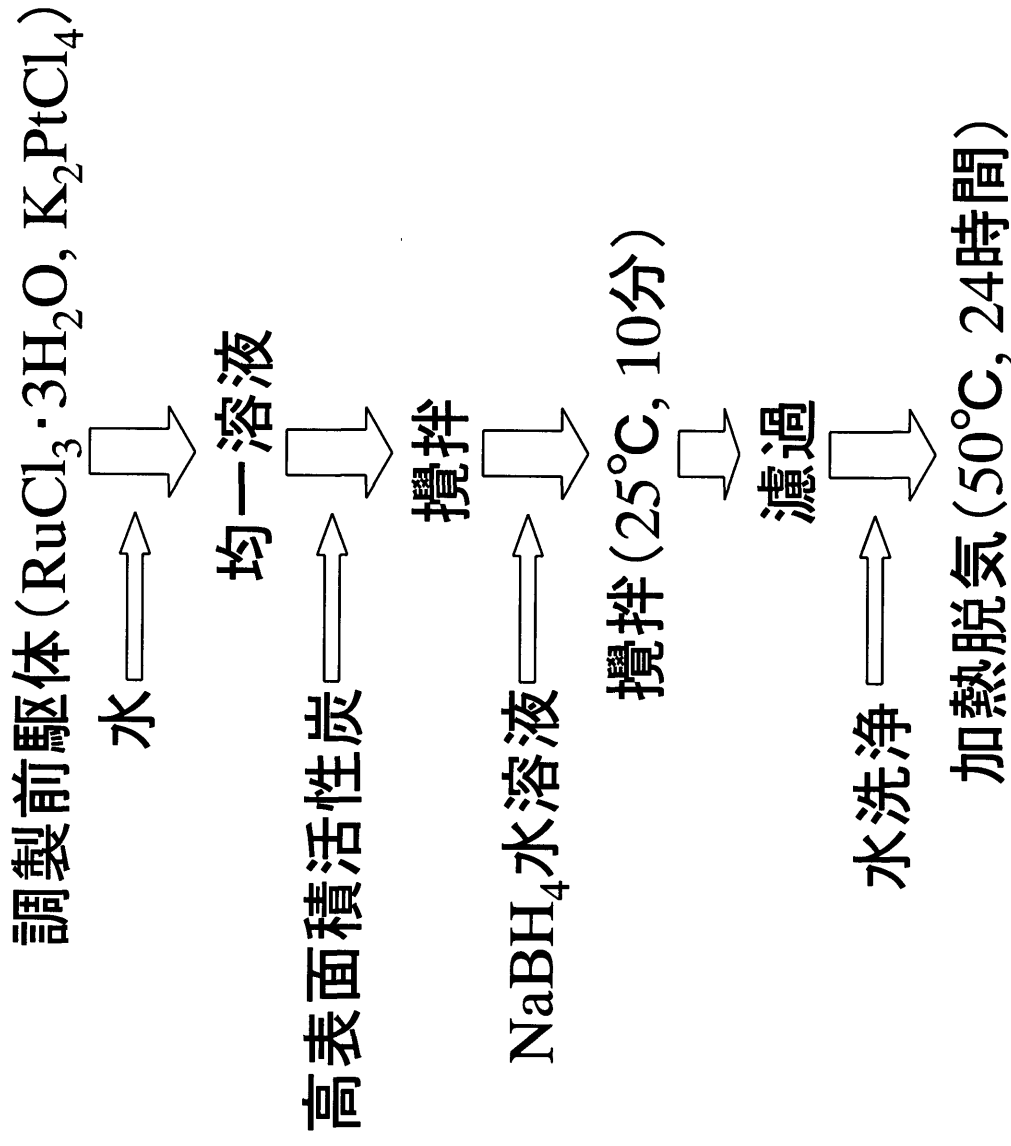


Fig. 2-2 活性炭担持ルテニウム-白金複合触媒の調製法

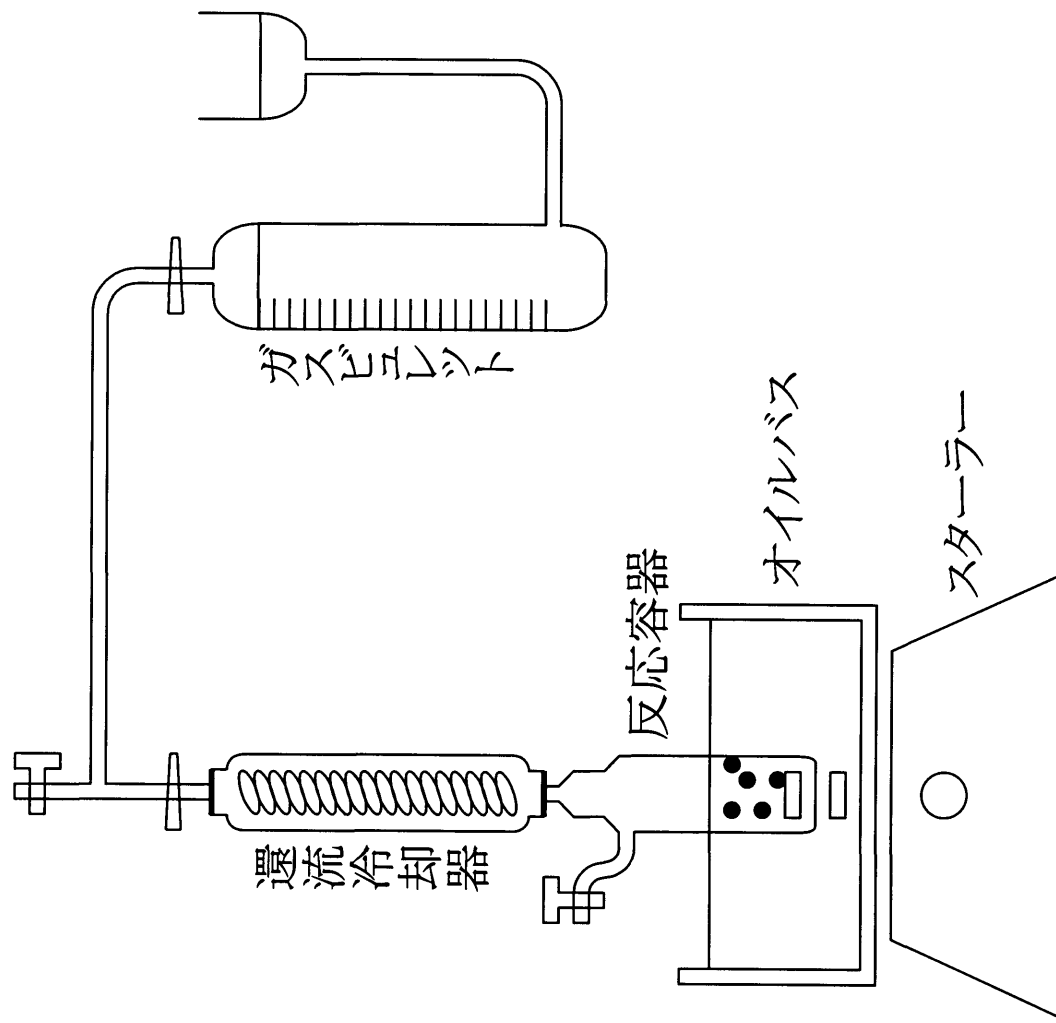
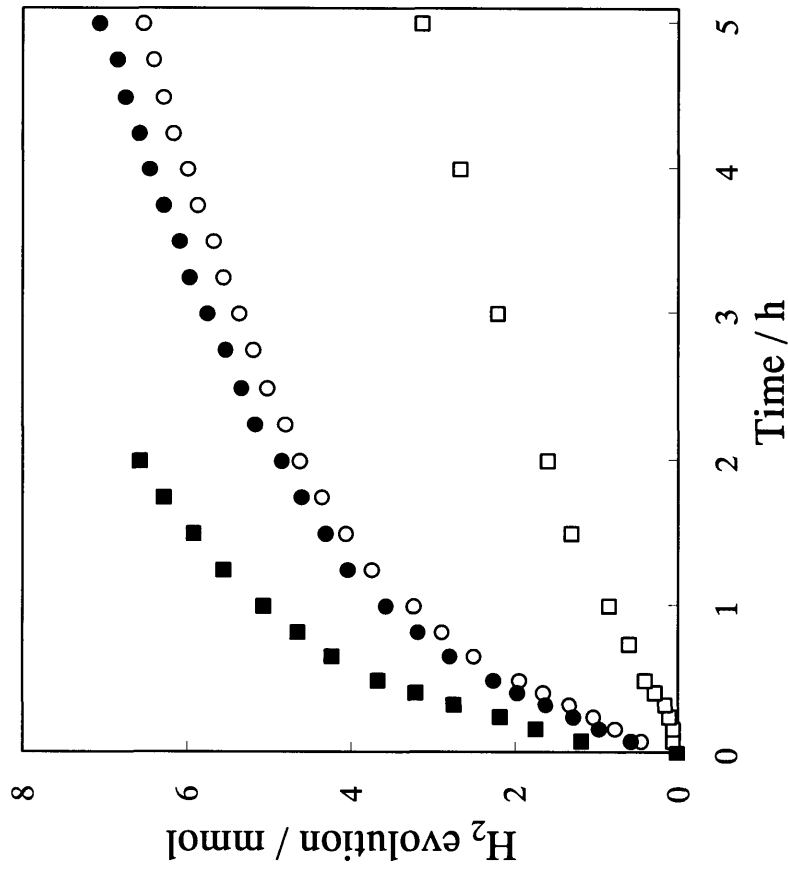
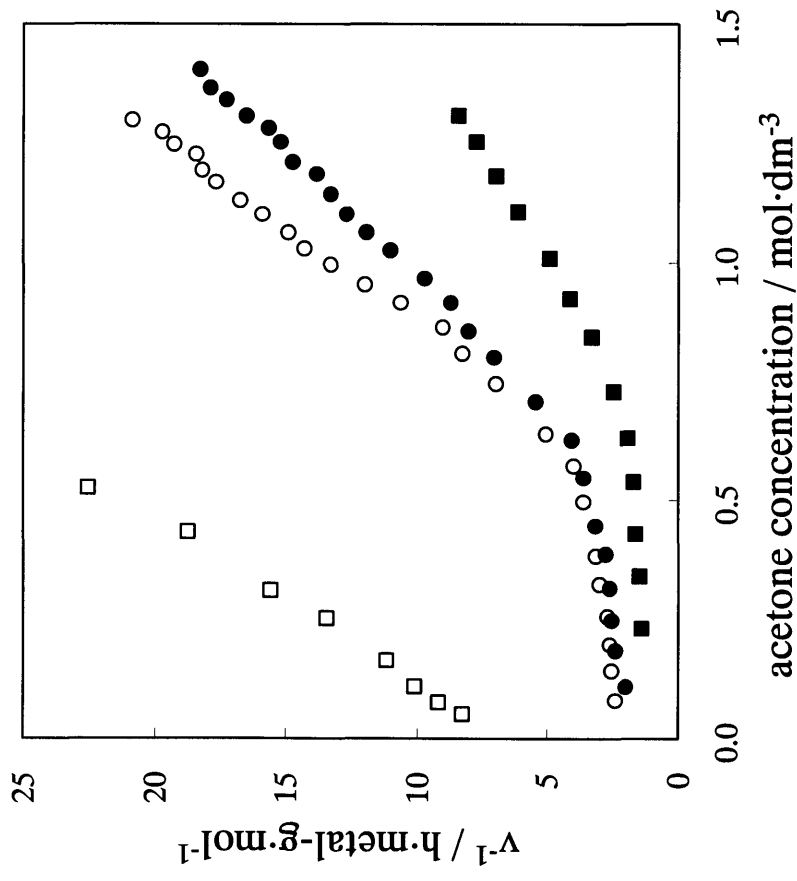


Fig. 2-3 2-プロパノール液相脱水素反応装置



Catalyst: 5 wt%-Ru-Pt / carbon, 200 mg
 Reactant: 5 mL of 2-propanol
 Boiling (82.4 °C) and refluxing condition

Fig. 2-4 Time course plots for the dehydrogenation of 2-propanol-d₀ (■), 2-propanol-O-d (●), 2-propanol-2-d (○) and 2-propanol-d₈ (□) with Ru-Pt / carbon catalyst



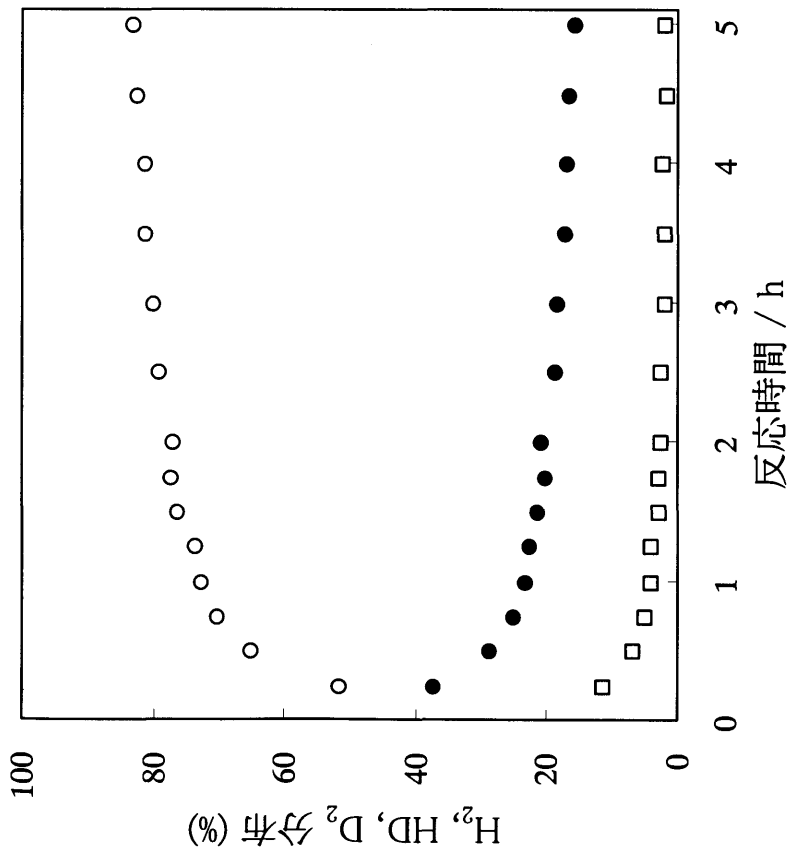
$$v = \frac{k}{1 + K [\text{acetone}]}$$

v: Reaction rate

k: Rate constant

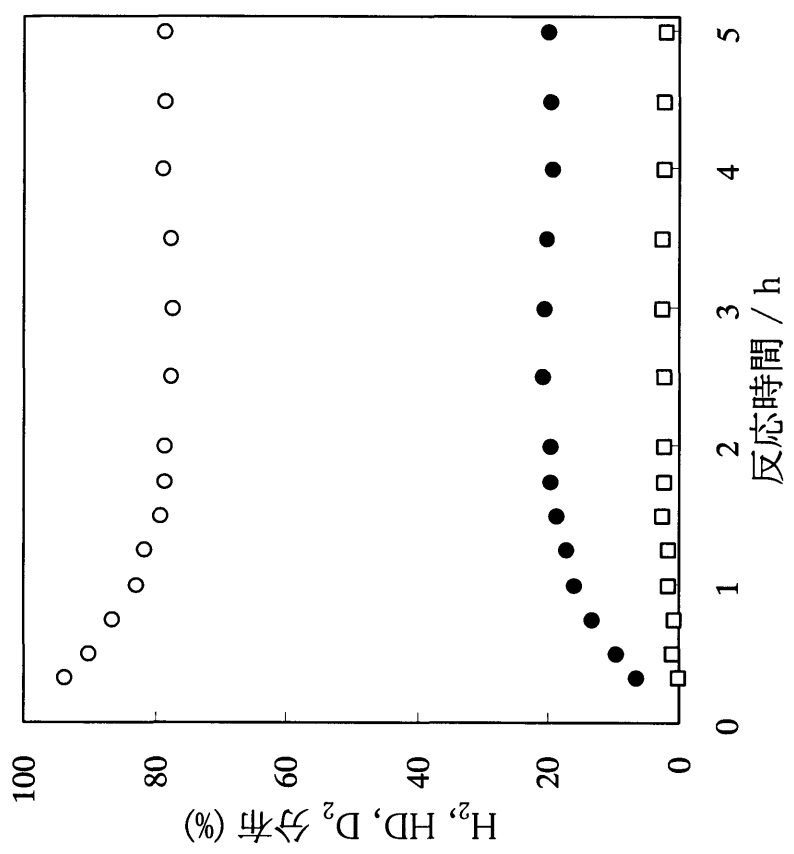
K: Equilibrium constant
of acetone adsorption

Fig. 2-5 Langmuir-type analysis for the dehydrogenation of 2-propanol-d₀ (■), 2-propanol-O-d (●), 2-propanol-2-d (○) and 2-propanol-d₈ (□) with Ru-Pt / carbon catalyst



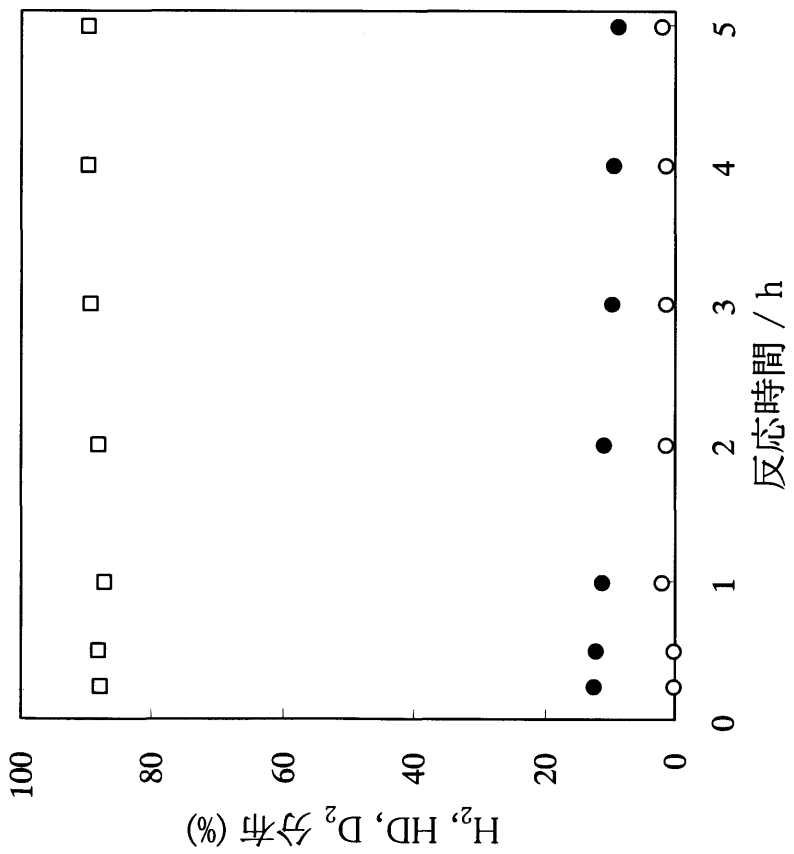
H₂ (○), HD (●), D₂ (□)
 炭素担持Ru-Pt (5 wt%) 200 mg / 5 mL (CH₃)₂CHOD
 沸騰 (82.4 °C) 還流条件

Fig. 2-6 (CH₃)₂CHODより生成する
 水素の重水素分布経時変化



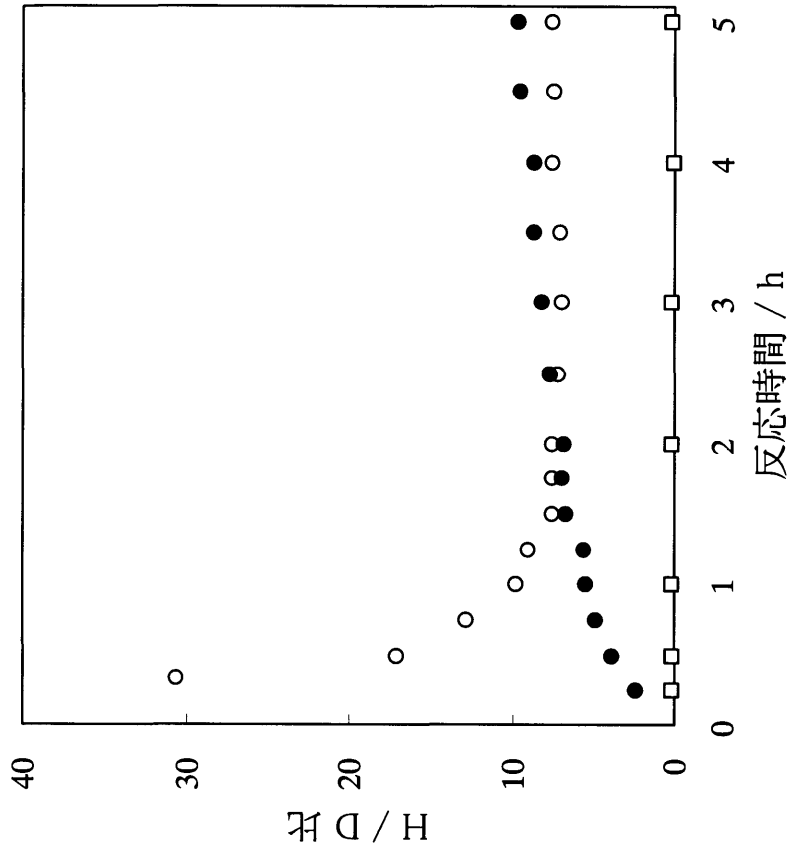
H₂ (○), HD (●), D₂ (□)
 炭素担持Ru-Pt (5 wt%) 200 mg / 5 mL (CH₃)₂CDOH
 沸騰 (82.4 °C) 還流条件

Fig. 2-7 (CH₃)₂CDOHより生成する
 水素の重水素分布経時変化



H₂ (○), HD (●), D₂ (□)
 炭素担持Ru-Pt (5 wt%) 200 mg / 5 mL (CD₃)₂CDOD
 沸騰 (82.4 °C) 還流条件

Fig. 2-8 (CD₃)₂CDODより生成する
 水素の重水素分布経時変化



○: (CH₃)₂CDOH
 ●: (CH₃)₂CHOD
 □: (CD₃)₂CDOD
 炭素担持Ru-Pt (5 wt%) 200 mg / 5 mL 2-プロパノール
 沸騰 (82.4 °C) 還流条件

$$H/D = \frac{2x [H_2] + [HD]}{2x [D_2] + [HD]}$$

Fig. 2-9 2-プロパノール重水素置換体
 より生成する水素のH / D 比経時変化

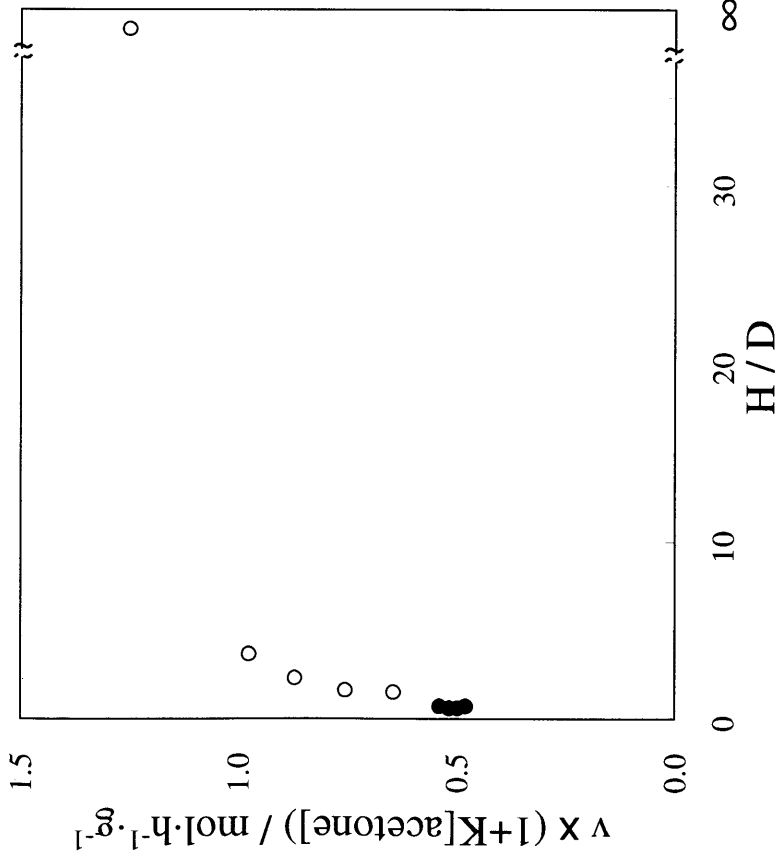


Fig. 2-10 Rate constant of 2-propanol dehydrogenation with Ru/carbon catalyst as a function of H/D ratio in molecular hydrogen

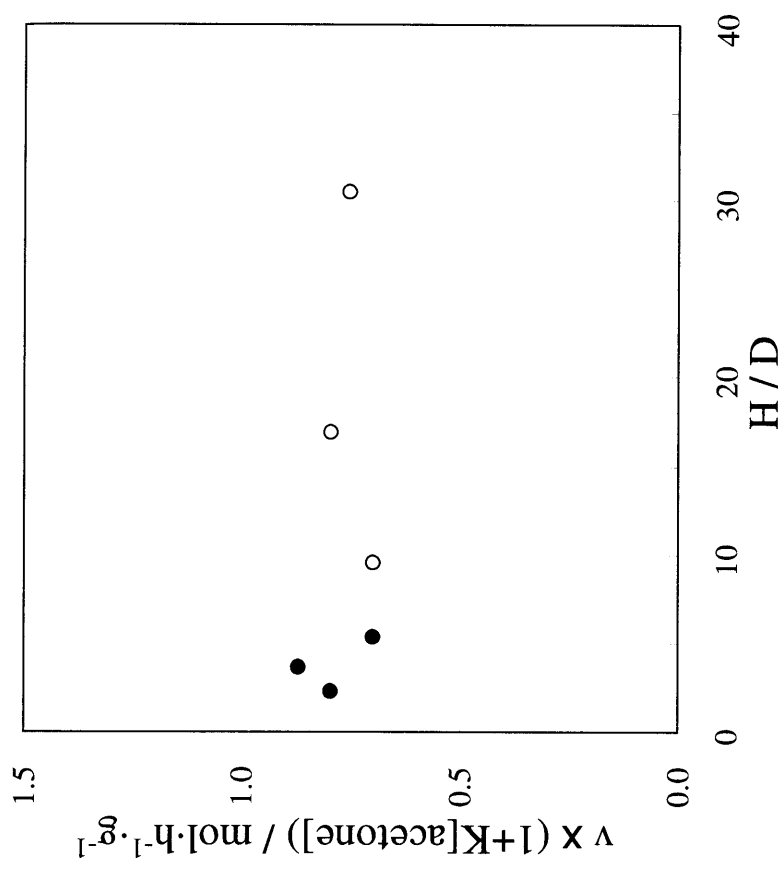


Fig. 2-11 Rate constant of 2-propanol dehydrogenation with Ru-Pt/carbon catalyst as a function of H/D ratio in molecular hydrogen

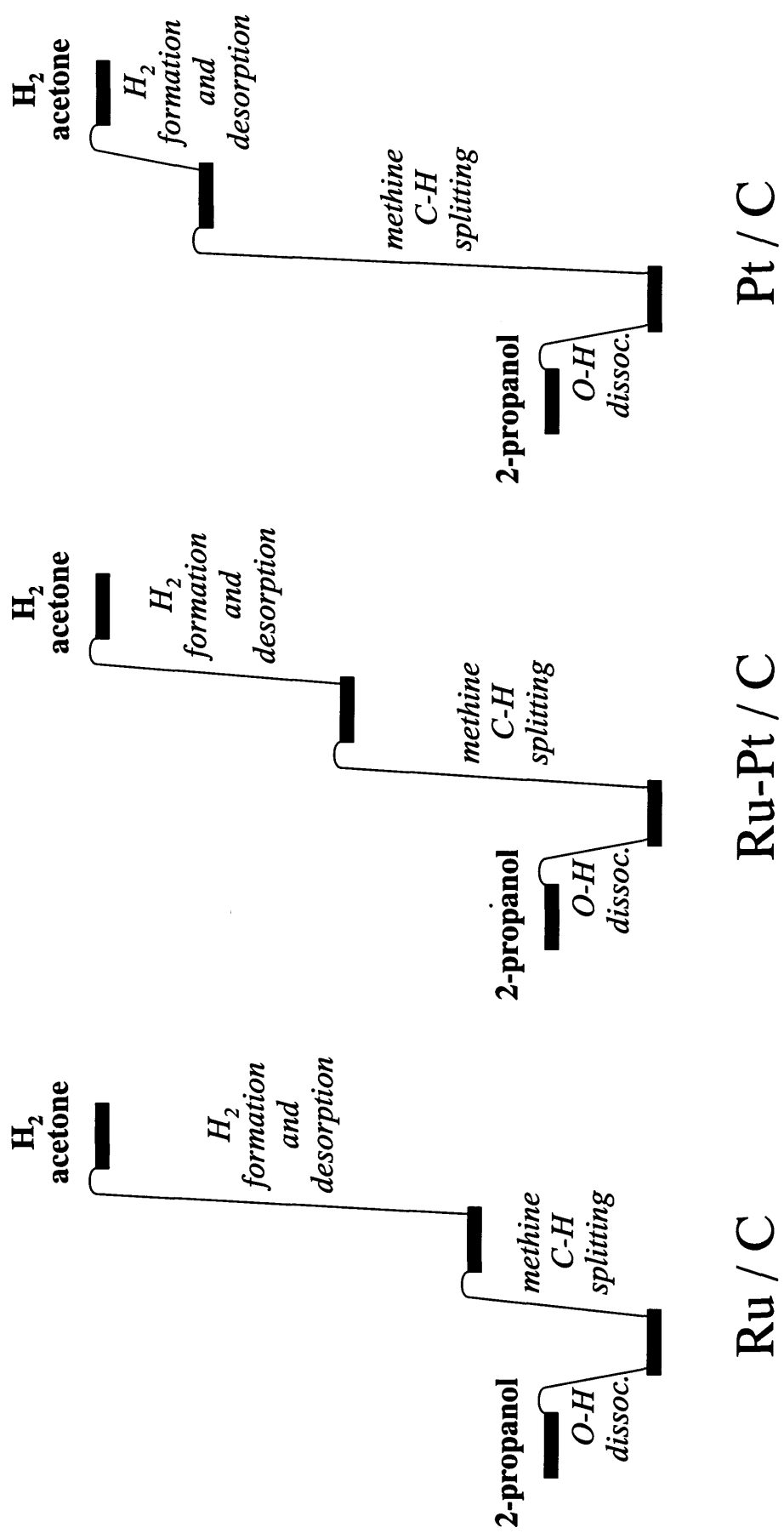


Fig. 2-12 Enthalpy profile of catalytic 2-propanol dehydrogenation

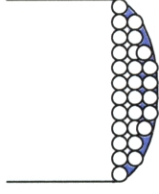
浸漬状態



懸濁状態



液膜状態



固気相接触状態

触媒量／反応液量

小

中

大

触媒層温度 (T_{cat})

$$T_{ext} > T_{cat} = T_{liq}$$

$$T_{ext} > T_{cat} > T_{liq}$$

$$T_{ext} > T_{cat} > T_{liq}$$

転化率

小

大

小

水素生成速度

小

大

小

熱効率

中

大

小

T_{ext} : 外部加熱温度, T_{liq} : 溶液の沸点

Fig. 2-13 沸騰条件における液相脱水素触媒の特性

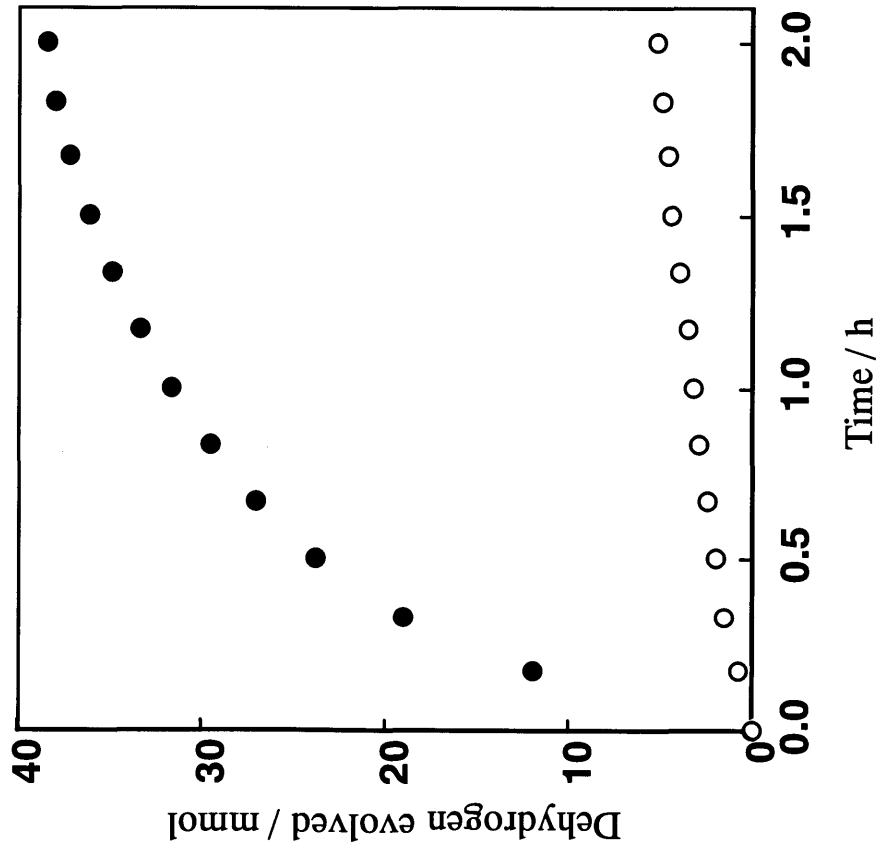


Fig. 2-14 Time course for the dehydrogenation of (CH₃)₂CHOH (●) and (CD₃)₂CDOD (○) with Ru-Pt/carbon catalyst in the liquid-film state

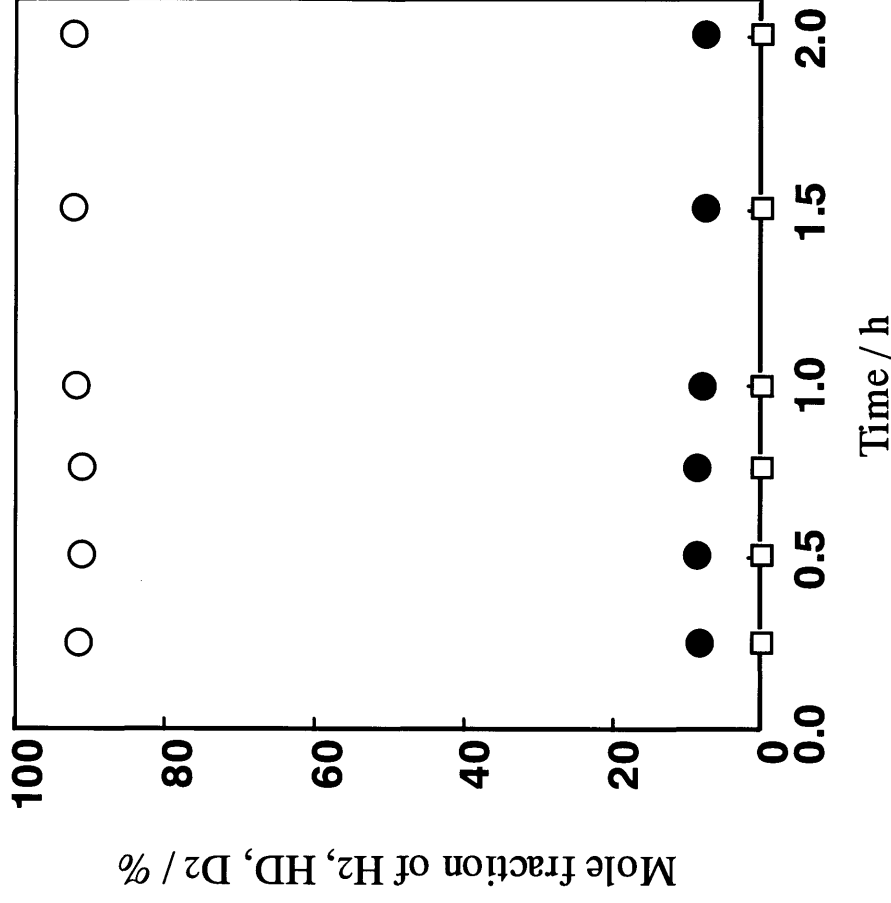


Fig. 2-15 Time course for the deuterium distribution in dihydrogen evolved by the dehydrogenation of (CH₃)₂CHOD with Ru-Pt/carbon catalyst in the liquid-film state. ○: H₂, ●: HD, □: D₂.

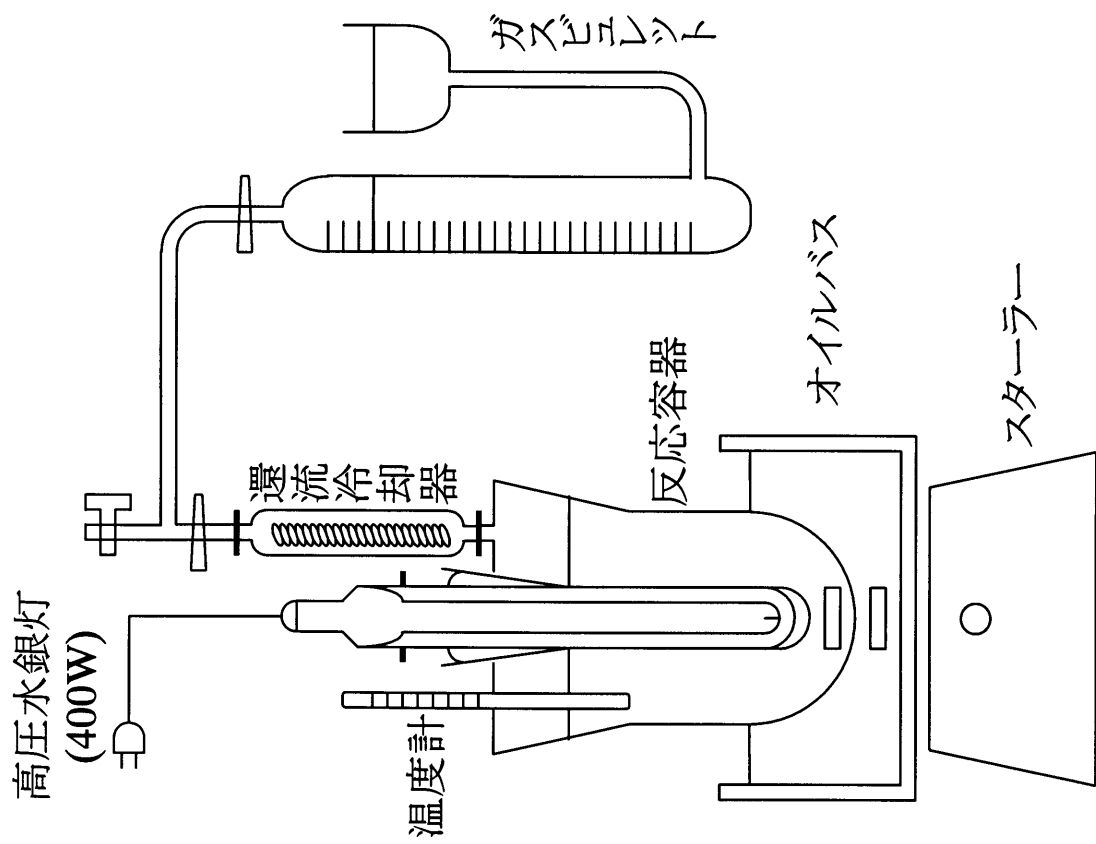


Fig. 2-16 光脱水素反応装置図

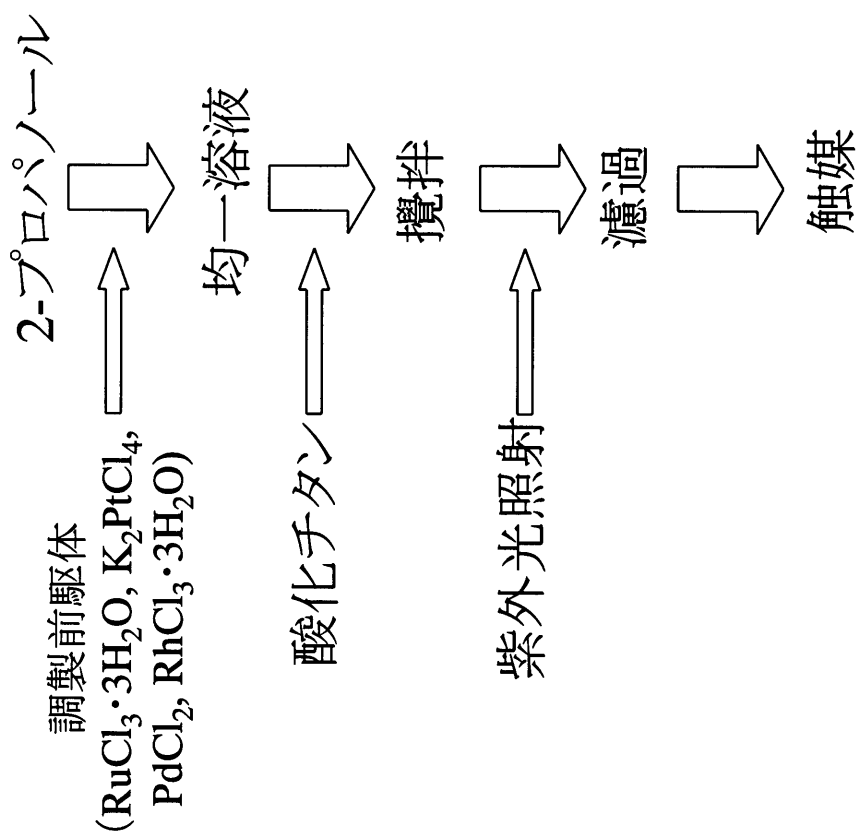
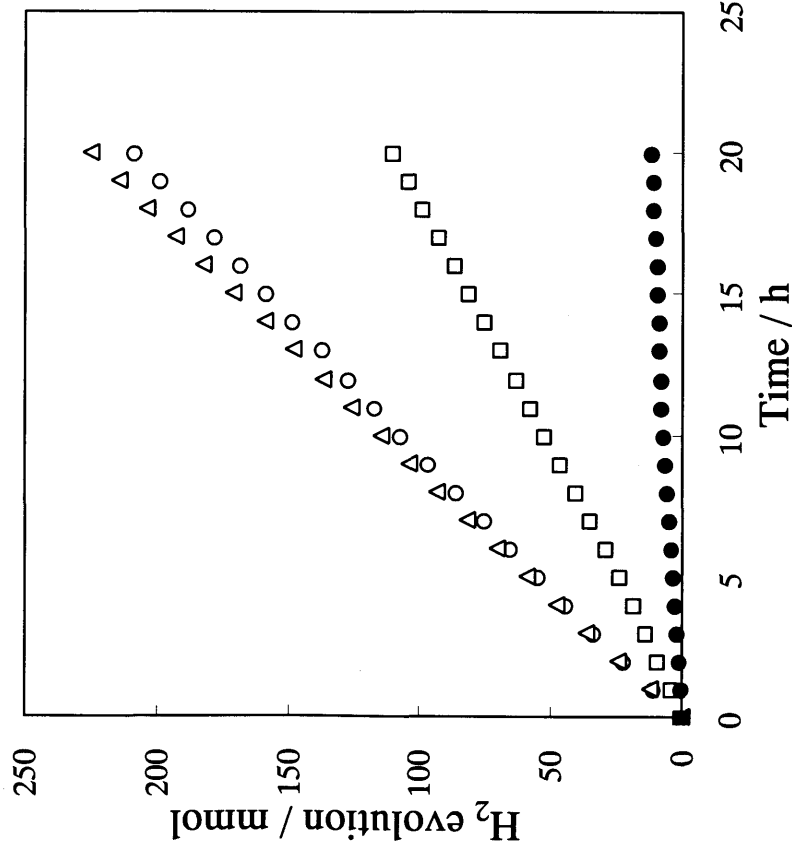
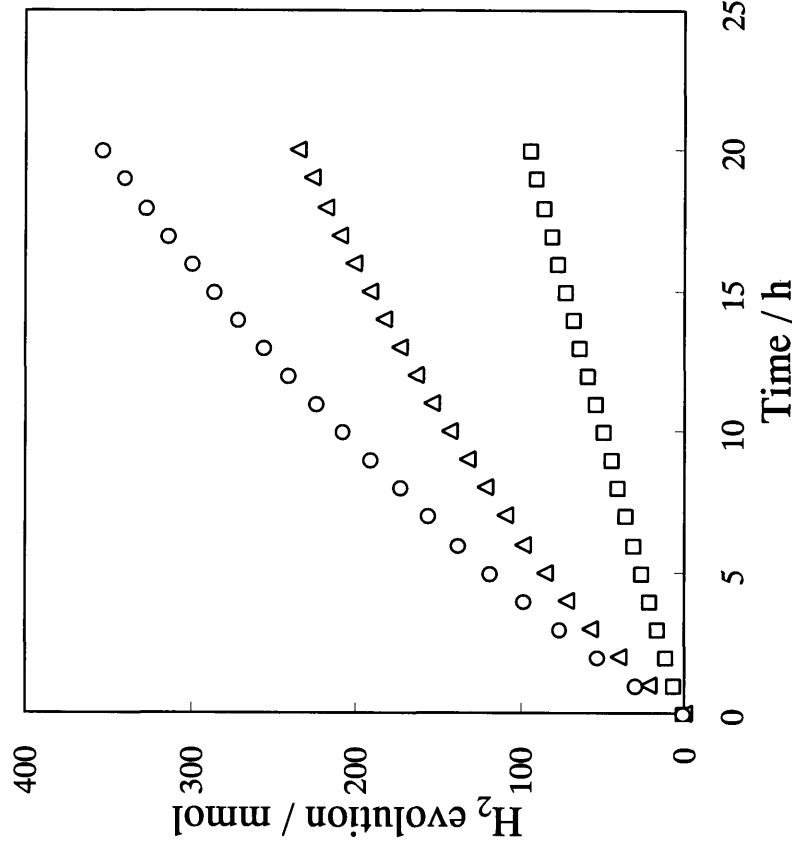


Fig. 2-17 酸化チタン担持
貴金属触媒の調製法



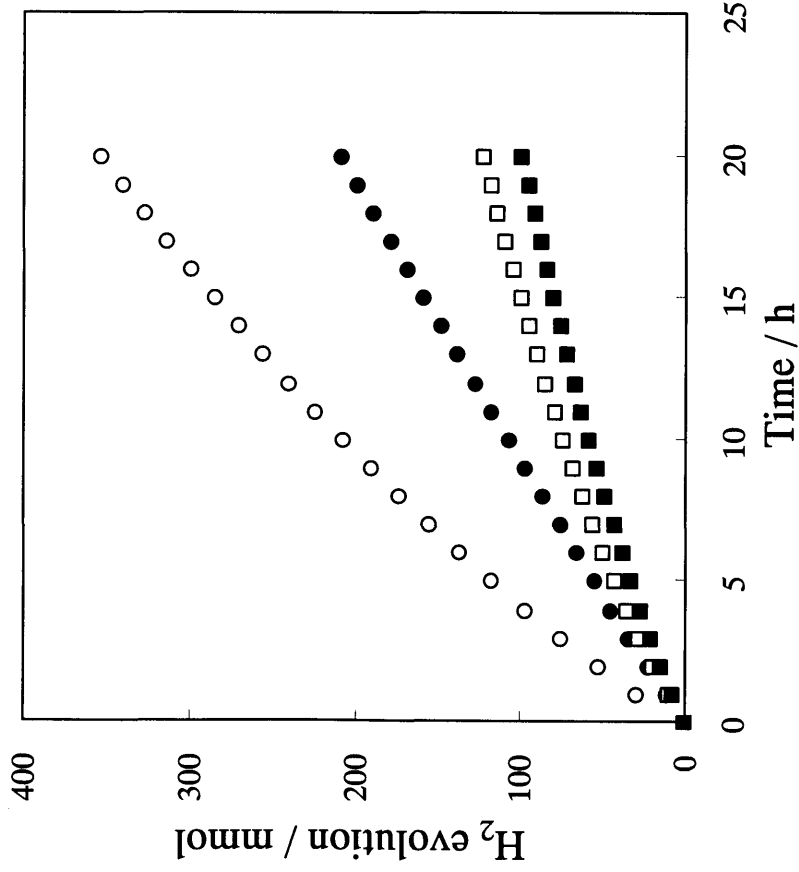
○: ST-01, △: ST-21, □: ST-31
 Catalyst: 5 wt%-Ru / TiO₂, 1.0 g
 ●: ST-01 (without Ru metal)
 Reactant: 300 mL of 2-propanol
 Heating temperature: 200 °C
 Boiling and refluxing condition, non-stirring

Fig. 2-18 Time course plots of photocatalytic 2-propanol dehydrogenation with Ru / TiO₂



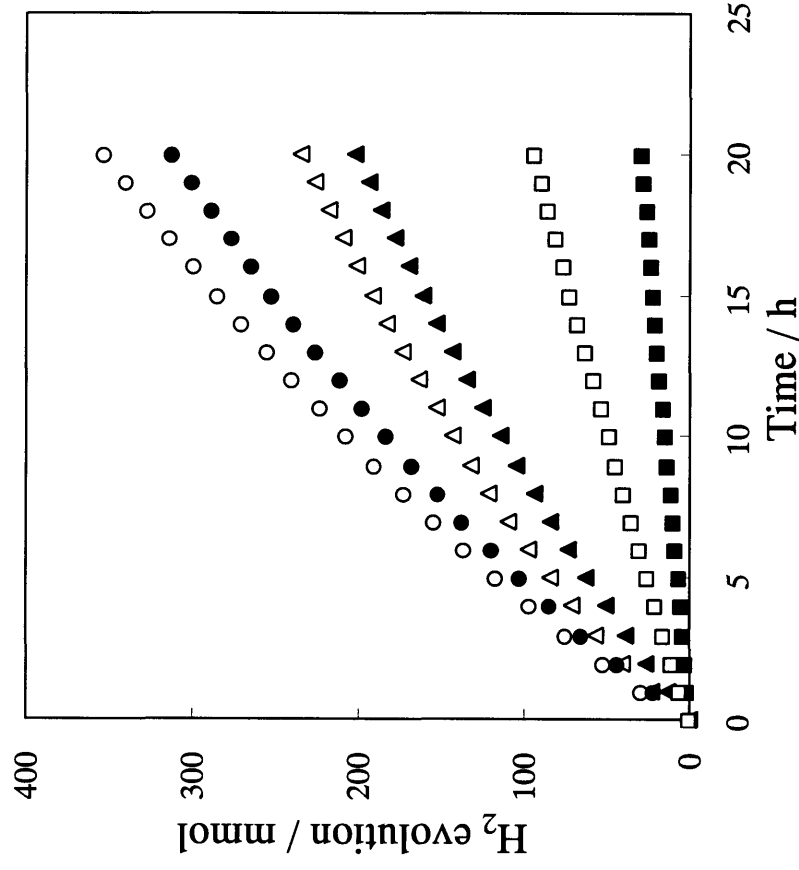
○: ST-01, △: ST-21, □: ST-31
 Catalyst: 5 wt%-Pt / TiO₂, 1.0 g
 Reactant: 300 mL of 2-propanol
 Heating temperature: 200 °C
 Boiling and refluxing condition, non-stirring

Fig. 2-19 Time course plots of photocatalytic 2-propanol dehydrogenation with Pt / TiO₂



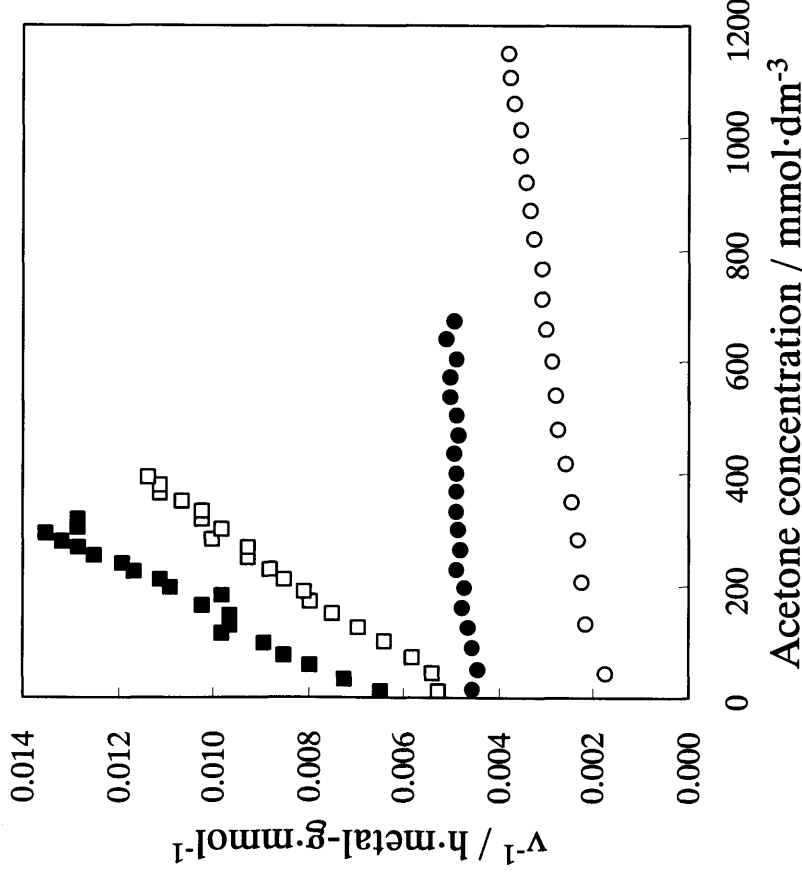
Catalyst: 5 wt%-Metal / TiO₂ (ST-01), 1.0 g
 ○ : Pt, ● : Ru, □ : Pd, ■ : Rh
 Reactant: 300 mL of 2-propanol
 Heating temperature: 200 °C
 Boiling and refluxing condition, non-stirring

Fig. 2-20 Time course plots of photocatalytic 2-propanol dehydrogenation with Metal / ST-01



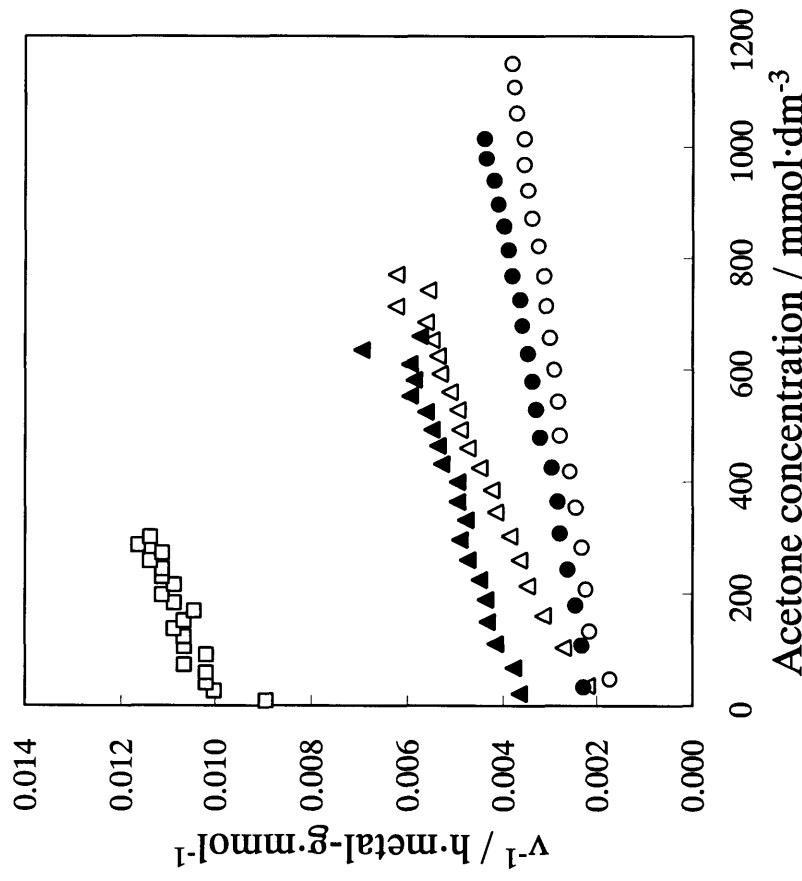
○, ● : ST-01, △, ▲ : ST-21, □, ■ : ST-31
 Catalyst: 5 wt%-Pt / TiO₂, 1.0 g
 Reactant: 300 mL of 2-propanol
 ○, △, □ : Heating at 200 °C
 Boiling and refluxing condition
 Non-stirring
 ●, ▲, ■ : Non-boiling and refluxing condition
 Stirring

Fig. 2-21 Effect of boiling and refluxing condition on photocatalytic 2-propanol dehydrogenation with Pt / TiO₂



○ : Pt, ● : Ru, □ : Pd, ■ : Rh

Fig. 2-22 Langmuir-type analysis for the photocatalytic 2-propanol dehydrogenation with Metal / ST-01



○, ● : ST-01, △, ▲ : ST-21, □, ■ : ST-31

○, △, □ : Heating at 200 °C

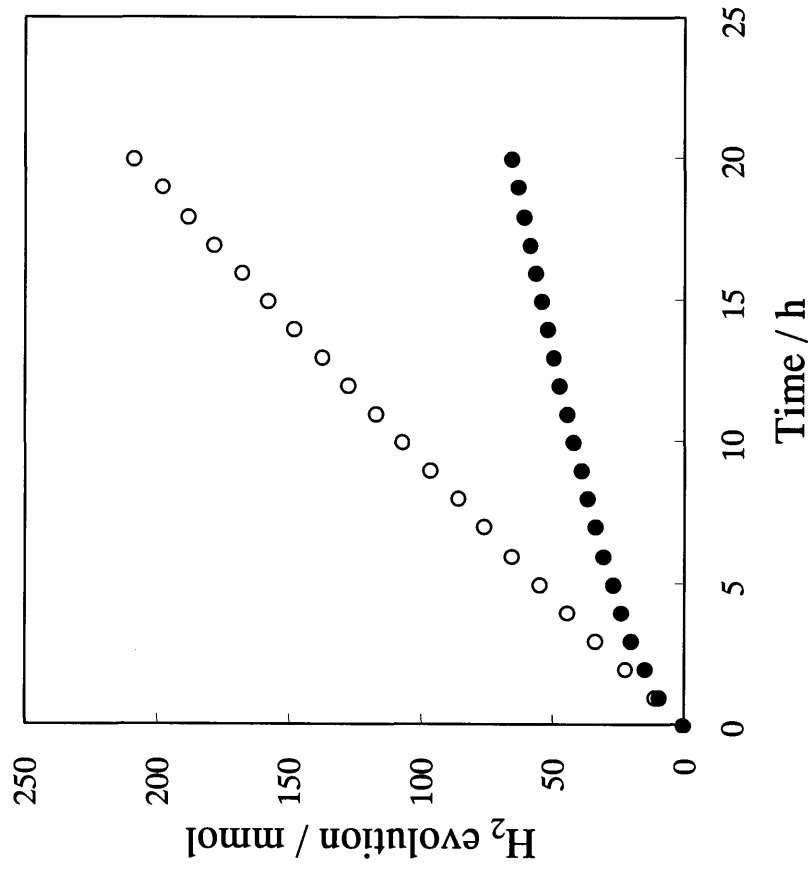
Boiling and refluxing condition

Non-stirring

●, ▲, ■ : Non-boiling and refluxing condition

Stirring

Fig. 2-23 Langmuir-type analysis for the photocatalytic 2-propanol dehydrogenation with Pt / TiO₂



Catalyst: 5 wt%-Ru/TiO₂ (ST-01), 1 g

Reactant: ○ : 300 mL of 2-propanol

● : 150 mL of 2-propanol + 150 mL of acetone

Heating temperature: 200 °C

Boiling and refluxing condition, non-stirring

Fig. 2-24 Effect of 2-propanol concentration on photocatalytic 2-propanol dehydrogenation with Ru / ST-01