

低レベル熱源からの化学的冷熱生成 に関する基礎研究

(研究課題番号 08458123)

平成8年度～平成9年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 松田仁樹
(名古屋大学難処理人工物研究センター教授)

はしがき

最近、省エネルギー、エネルギーの高効率有効利用のみならず、環境問題との関連からも熱エネルギー変換・輸送技術の確立が強く望まれている。この観点から、本来熱駆動型であるケミカルヒートポンプが着目されその積極的な開発研究が行われている。もう一つの熱輸送に関しては顕熱輸送、潜熱輸送を中心とする研究が主流であり、この輸送技術では熱損失の大きさから長距離輸送を困難にしている。

著者らが提案するケミカルヒートパイプシステムはヒートポンプ機能と熱輸送機能を併せ持ち、かつ熱を化学物質の形態で運ぶことが可能であるため、熱損失が極めて小さく長距離輸送を容易にする。本研究では熱エネルギー変換に2化学物質の混合を利用し、これによって冷熱を発生させ、これを輸送する技術を確立することを目的として、その中心課題となる1) 2化学物質の組み合わせ、2) 混合による冷熱発生とその後の3) 混合物質の分離・再生および4) 1) から3) の結果に基づくシステムの稼働性の検討を行ったものであり、本研究の結果がケミカルヒートパイプの実用化へ向けての一步になり得れば幸いである。

名古屋大学図書	
和B	91329

研究組織

研究代表者：松田仁樹（名古屋大学難処理人工物研究センター教授）

研究代表者：板谷義紀（名古屋大学工学研究科助教授）

研究代表者：渡辺藤雄（名古屋大学工学研究科助手）

研究経費

平成8年度 5,300千円

平成9年度 3,200千円

計 8,500千円

研究発表

(1) 学会誌発表

1) 発表者：藤沢 亮、渡辺 藤雄、松田 仁樹、架谷 昌信

テーマ名：混合を利用する冷熱発生型ケミカルヒートパイプの検討

学会誌名、巻号、年月日：化学工学論文集【発表予定】

(2) 口頭発表

1) 発表者：藤沢 亮、渡辺 藤雄、松田 仁樹、架谷 昌信

テーマ名：固・液混合による冷熱発生に関する基礎研究

学会名、年月日：化学工学第27回秋季大会、1995年9月27日

2) 発表者：藤沢 亮、渡辺 藤雄、松田 仁樹、架谷 昌信

テーマ名：液・液混合を利用した冷熱発生型ケミカルヒートパイプ
に関する基礎研究

学会名、年月日：化学工学第28回秋季大会、1996年9月18日

3) 発表者：Ryo FUJISAWA, Fujio WATANABE,

Hitoki MATSUDA, Masanobu HASATANI

テーマ名：Application of Heat of Mixing for Cold Heat
Energy Storage and Transportation

学会名、年月日：7th International Conference on Thermal Energy
Storage

1997年6月19日

(3) 出版物

1) 著者名：化学工学会編

書名：化学工学の進歩 3 1 「環境工学」

出版社名：槇書店

年月日：1997年 10月 10日

緒言

熱エネルギー有効利用の推進がエネルギー資源および地球規模の環境問題の解決に欠かせない。この観点から、産業界を中心として熱エネルギーのカスケード利用技術が首尾よく確立されてきたが、現在なお民生分も含めて温度 373K 程度以下の排熱が未利用のまま大量に環境に廃棄されており、このことがエネルギー利用効率を大きく低下させている。この低温熱エネルギー回収を可能とする各種の熱駆動型ケミカルヒートポンプ技術の開発研究が積極的に行われている。しかし一部の形式を除いて実用化に至っていない。その最大の理由は熱の供給端と需用端との間の距離的ミスマッチの存在にある。蓄熱・ヒートポンプ機能を有するケミカルヒートパイプは熱輸送に関して、熱エネルギーを一旦化学物質エネルギーに変換させた後、物質輸送の形で輸送を行わせる技術であり、輸送経路からの熱損失がなく、長距離輸送が可能となる点で、最も有利な熱機器のひとつとして機能するとされ、高温域を中心とする EVA-ADAM システム (Fedders, H. and B. Hohlein, 1932) やエタノール合成・メタノール分解システム (Pengle, H. W. Jr. and H. P. Sun, 1982)、 $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$ システム (DeMaria, G et al, 1985; Zeng Wei-Ping *et al*, 1991; Zeng Wei-Ping *et al*, 1994) などが検討されている。しかし、上記温度域の低温域を対象とする研究はアセタール加水分解反応システム (Watanabe *et al*, 1996) を例とする研究のほかはあまり見当たらない。一方、冷熱需要に着目すると環境温度以下の冷熱エネルギーは空気調和をはじめ近年、食品の製造・貯蔵、発酵・醸造及び製氷産業など各方面で増

大の一途にある。先進国の中でも特に我が国での冷熱需要は大きく、この点からも冷熱生成・輸送技術の確立が強く望まれている。

本研究では、新たに 373K 程度以下の熱エネルギーを高度利用し、これから 278K 以下の冷熱の発生・輸送を可能にする冷熱発生型ケミカルヒートパイプを提案する。提案のヒートパイプは混合による冷熱発生とその輸送が組み合わされた新技術であり、本論文ではそのシステム概念及びシステムの中心的要素技術となる冷熱発生の実験的検討に基づく稼動可能性の評価を行った。

提案システムの概念

提案のケミカルヒートパイプは 2 種類の化学物質を混合する際の冷熱発生を利用するものであり、その作動原理を以下に説明する。Fig.1 は本システムの概念図であり、出熱部、蓄熱部とそれらをつなぐパイプとで構成され、以下に説明する 3 プロセスで作動する。1) 固体と液体または 2 種類の液体の混合を行い、混合に伴う吸熱を利用して冷熱を発生させる。2) 混合溶液を排熱など低レベル熱源を利用する蒸発、乾燥、晶析もしくは蒸留操作によって初期の 2 物質に分離し、蓄熱を行う。3) 分離した 2 物質の輸送によって冷熱輸送を行う。

試料

混合による冷熱発生型ヒートパイプを対象として検討した固・液、液・液混合系の例を Table1 に示す。固・液系については、一定量の溶媒 (100g) に対する発生冷熱量を文献値より計算し、そ

のエンタルピーを示す。計算値は 273K における飽和溶解度より溶解量を求め、その値に標準溶解エンタルピーを乗じて求めた。

液・液系については 298K における混合エンタルピーを示す。

固・液系のエンタルピーは硝酸アンモニウム／水系が最大である。尿素／水系は硝酸アンモニウム／水系に比べ 70% 程度、他は 40% 以下である。尿素／水系は水溶液は中性で装置の腐食性の問題が回避されること、常温常圧では固体として安定して存在できることのため蓄熱物質として優れている。また尿素、硝酸アンモニウムともに比較的安価に入手できることなどを考慮して本件究では固・液系では尿素／水系、硝酸アンモニウム／水系の 2 系を選定した。

液・液系の中ではイソブタノール／アセトニトリル系が最大であり、他はその 80 から 58% の値を示す。本研究では混合エンタルピー値の大きいイソブタノール／アセトニトリル系、1ブタノール／アセトニトリル系の 2 系を採用した。

実験装置および方法

冷熱発生実験

Fig.2 に実験装置図を示す。装置は石英ガラス製で、上部には水溜め、下部に内径 70mm、深さ 150mm の混合容器がバルブを介して接続されている。混合容器はデュワー瓶（内容積 577cm³）型となっており真空断熱がなされ、容器内はスターラーにより攪拌できる構造になっている。混合容器内の温度は、①底面より 1cm 上方の壁面近傍、②同じく底面より 1cm 上方の中心付近、③さらにそれより 1.5cm 上方の 3 点に挿入した K 熱電対により測定でき

る。実験は、2物質を水溜め、混合容器にそれぞれ封入し、バルブ操作によって溶質と溶媒の混合を開始させ、混合に伴う溶液温度の経時変化の測定を行った。なお、固・液系の実験では固体物質を混合容器内に装填し、溶媒（200g）を速やか（約 $50\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ）に流下させた。またこの場合固体装填量によって固体モル分率 X_A を変化させた。

再生実験

尿素／水系の蒸発再生を例とする実験を行った。その実験装置の概略図を Fig.3 に示す。蒸発部には真空理工社製のイメージ炉を使用した。炉は石英ガラス製の内管の外側からニクロム線により管中心部が輻射加熱される。内管の内側に石英ガラス製の試料台があり、管内部は雰囲気ガス、圧力がコントロールできる。実験は所定量の試料を試料容器に入れ、試料台上に置き、窒素雰囲気の常圧もしくは減圧（ $760\times 10^2\text{Pa}$ ）下、一定時間加熱した後の試料の重量変化を測定した。試料には 273K での飽和濃度である 40wt% の尿素水溶液を使用した。蒸発温度は排熱を想定し 353,363K で行った。

実験結果および考察

冷熱出熱過程

固・液混合系

各固・液系について後述の溶解に伴う温度降下幅（ ΔT ）の実測値とその溶液の比熱より次式から算出される溶解熱量（ Q_L ）を X_A との関係で Fig.4 に示す。

$$Q_{L.exp} = C_P \cdot M \cdot \Delta T \quad (1)$$

図中の実線は固体が完全に溶解した場合に発生する冷熱量であり、次式の標準溶解エンタルピーならびに希釈エンタルピーより求められる理論値である。

$$Q_{L,theo} = (\Delta_{sol}H - \Delta_{dil}H^{(m \rightarrow 0)}) \cdot \frac{n_A}{M} \quad (2)$$

Q_L は固体モル分率の増加、すなわち溶解量の増大に伴って大きくなり、実測値と理論値は誤差 5% 以内で一致している。従って使用した実験装置によって得られた結果に基づいて出熱特性を評価してもよいことが分かる。

Fig.5 に尿素／水系について尿素、水重量をそれぞれ 70g および 200g ($X_A = 9.50 \times 10^{-2}$) とした場合を例とする混合開始後の容器内温度測定位置ごとの温度経時変化を示す。図中の 1,2,3 は装置図の熱電対位置と対応している。温度経時変化は測定位置によって異なるが、実験開始後 40s 以降にはいずれも同一の温度に漸近すること、およびこの漸近温度は本系の混合容器を断熱系と仮定した場合の断熱到達最低温度と 5% 以内で一致している、およびこの傾向は X_A 値に関わらずほぼ同一であること、が確認される。従って以下では測定点 2 を混合容器内の溶液の代表温度変化として検討を行う。

Figs.6,7 に尿素／水系および硝酸アンモニウム／水系について固体混合比を変化させた場合の温度経時変化を示す。いずれも混合開始後に急速な温度降下を示す。尿素／水系では実験開始後約 10 から 15 s 後に、硝酸アンモニウム／水系では約 10 s 後に最低温度に達している。この温度降下幅は、 X_A 値の増加に伴って増大する傾向にあり、尿素、硝酸アンモニウムの各系においてそれぞれ $X_A = 1.07 \times 10^{-1}$ および 1.19×10^{-1} の時に最大温度降下幅を示し、最低温度 274.7 および 272.7K に達することが確認される。

液・液混合系

Fig.8 に液・液系での成分 A のモル分率 X_A と混合エンタルピーの関係を示す。これより採用した 2 系はともに $X_A=0.4$ 付近に最大出熱値が存在する。

Fig.9 にイソブタノール／アセトニトリル系について $X_A=0.5$ を例とする溶液温度の経時変化を初期温度をパラメータとして示す。初期温度にかかわらず混合開始後急速な温度降下を示し、およそ 30 s 程度で最低温度に到達する。また、その温度降下幅 (ΔT) も、ほぼ同一値を示す。なお、この傾向は 1 ブタノール／アセトニトリル系についても同様に観察され、 ΔT 値もほぼ同じ値を得た。

再生過程

固・液混合系

Fig.10 に尿素／水系の蒸発再生実験による溶液重量変化の結果を示す。重量は、温度、圧力によらず実験開始初期では直線的に減少し、その後緩やかに尿素 40wt% 相当重量に近づく。またその速度は温度の上昇、圧力の低下に伴い促進され、常圧、353K および減圧、363K 条件下においてそれぞれ 180min、100min 程度で 90% 以上の再生が可能であることが確認される。水分の残余は本ヒートパイプのサイクル運転の効率低下につながると考えられ、他の再生法を含めた検討の必要性が指摘される。

液・液混合系

混合溶液の一般的な蒸留塔による分離を想定した再生法の評価を行った。その結果を Table2 に示す。蒸留塔の計算には CHEMCAD II を用いた。計算の条件は、蒸留塔の段数；20、蒸留塔入り口の溶液モル比、温度；0.5 および 303K、コンデンサー温度；303K（夏期外気温度を想定）、リボイラーの温度は蓄熱に

用いる排熱の温度（343K、353K）とした。計算結果より常圧では蓄熱に378Kの熱が必要となることが分かった。さらにフラッシュ蒸留を行うことにより、343~353Kの低レベルの熱源の使用が可能となるが、再生に必要な熱量は操作条件にかかわらず同程度となることが明らかとなった。

冷熱出力

Figs.6~9の結果を用いて次式より出力（W）を計算し、その結果をTable3に示す。ここで θ_m は実測の漸近温度の95%到達時間とした。

$$W = C_p \cdot M \cdot \Delta T / \theta_m \quad (3)$$

得られた値は、冷熱発生型として検討されているシリカゲル／水系（Ito *et al*, 1996）吸着ヒートポンプの値の、固液系で830%および1360%、液・液系で140%および120%、スーパー活性炭／アルコール系（Kanamori *et al*, 1997）吸着ヒートポンプの値の固液系で553%および907%、液・液系で93.4%および80.6%となり、本系が高出力型冷熱発生機器として機能することが分かる。さらに液・液系は実験開始温度を変化させても温度降下幅は変わらないため、より低温度域での操作が可能なケミカルヒートパイプシステムとなりうると考えられる。

結言

混合による冷熱発生を利用したケミカルヒートパイプを提案し、固・液、液・液系における冷熱出熱を中心とする実験的検討を行った結果以下の結論を得た。

- 1) 固・液、液・液混合の際の吸熱により十分な冷熱発生を認めた。

- 2) 固・液系の尿素／水、硝酸アンモニウム／水系はいずれも大きな熱出力がある。また、液・液系は、初期温度にかかわらず温度降下幅は変わらないことを認め、低温度域での操作が可能である。
- 3) 固・液系、液・液系とも 353K 以下の熱源の利用によって蓄熱が可能となる。

以上より本システムが低温排熱利用型の冷熱蓄熱・輸送技術として機能することが示唆された。

Nomenclature

C_P	= heat capacity	[kJ • kg ⁻¹]
$\Delta_{sol}H$	= enthalpy of solution	[kJ • mol ⁻¹]
$\Delta_{dil}H$	= enthalpy of dilution	[kJ • mol ⁻¹]
M	= weight of solution	[kg]
n	= mole	[mol]
Q_L	= cold heat	[kJ • kg ⁻¹]
T	= temperature	[K]
W	= cold heat output	[kW • kg ⁻¹]
X	= molar fraction	[-]
θ	= time	[s, min]
θ_m	= time of 95% reached saturation time	[s]
<subscript>		
A	= component A	
B	= component B	
$m \rightarrow 0$	= infinite dilution	

Literature Cited

- Fedders, H., and B. Hohlein : "Operating a Pilot Plant Circuit for Energy Transport with Hydrogen-Rich Gas" *Int.J. Hydrogen Energy*, **7**, 793-800 (1982)
- Pengle, H. W. Jr., and H. P. Sun : "Operational Chemical Storage Cycles of Solar Energy to Produce Heat or Electric Power" *Solar Energy*, **18**, 561-567 (1976)
- De Maria, G., L. D'Alessio, E. Coffari, M. Paolucci and C. A. Tiberio : "Thermochemical Storage of Solar Energy with High-Temperature Chemical Reactions" *Solar Energy*, **35**, 409-416 (1985)
- Zeng Wei-Peng, H. Matsuda and M. Hasatani : "Heat Transportation Characteristics of High-Temperature and Closed-System Chemical Heat Pipe Which Uses SO₂/SO₃ Reversible Thermochemical Reaction" *Kgaku Kougaku Ronbunshu*, **17**, 441-444 (1991)
- Zeng Wei-Peng, H. Matsuda and M. Hasatani : "Heat Exchange Characteristics of Tube-Wall Reactor at Exothermic End for High-Temperature Chemical Heat Pipe" *Kgaku Kougaku Ronbunshu*, **20**, 504-512 (1994)
- Watanabe, T., N. Akiyama and A. Kanzawa : "Proposal of Chemical Heat Pump with Hydrolysis of Acetal for Cold Heat Thermal Energy Generation" *Kgaku Kougaku Ronbunshu*, **22**, 1415 (1996)
- Ito, M., F. Watanabe, and M. Hasatani : "Cold Energy Generation Characteristics of Adsorption Heat Pump Using Direct Heat

Exchanger Module" *Kgaku Kougaku Ronbunshu*, **22**, 926-929
(1996)

Kanamori, M., M.Hiramatu, K.Katsurayama, F.Watanabe, H.Matsuda,
M.Hasatani : "Production of Cold Heat Energy by Alcohol /
Activated Carbon Adsorption Heat Pump with a Disk-
Module-Type Adsorber" *Journal of Chemical Engineering of
Japan*, **30**, 434-439 (1997)

Table 1a Heat of solution for cold heat energy generation
solid/liquid system

component A(solute)	component B(solvent)	enthalpy [kJ/kg]
ammonium nitrate	water	38.0
urea	water	27.8
ammonium hydrogenfluoride	water	14.3
sodium acetate anhydrous	water	12.6
acetamide	ethanol	5.38

Table 1b Heat of solution for cold heat energy generation

liquid/liquid system

component A	component B	molar fraction X_A [-]	enthalpy [kJ/kg]
iso-butyl alcohol	acetonitrile	0.5	38.7
1-butanol	acetonitril	0.5	30.9
ethanol	cyclohexane	0.5	25.7
ethanal	hexane	0.5	25.6
dimethyl carbonate	cyclohexane	0.5	22.3
methyl athetate	heptane	0.5	22.2

Table 2 Result of distillation

Temperature at reboiler [K]	Pressure at feed [kPa]	The quantity of heat required for distillation [kJ · kg ⁻¹]
378	103	190.5
353	38	183.9
343	24	188.3

Table 3 Cold heat output

	X_A [-]	θ_m [s]	ΔT [K]	W [kW · kg ⁻¹]
urea/water	1.07×10^{-1}	5.6	17.6	5.0
ammonium nitrate/water	1.19×10^{-1}	5.8	25.8	8.2
iso-butanol/acetonitril	0.5	31	12.5	0.84
1-butanol/acetonitril	0.5	32	13.3	0.73

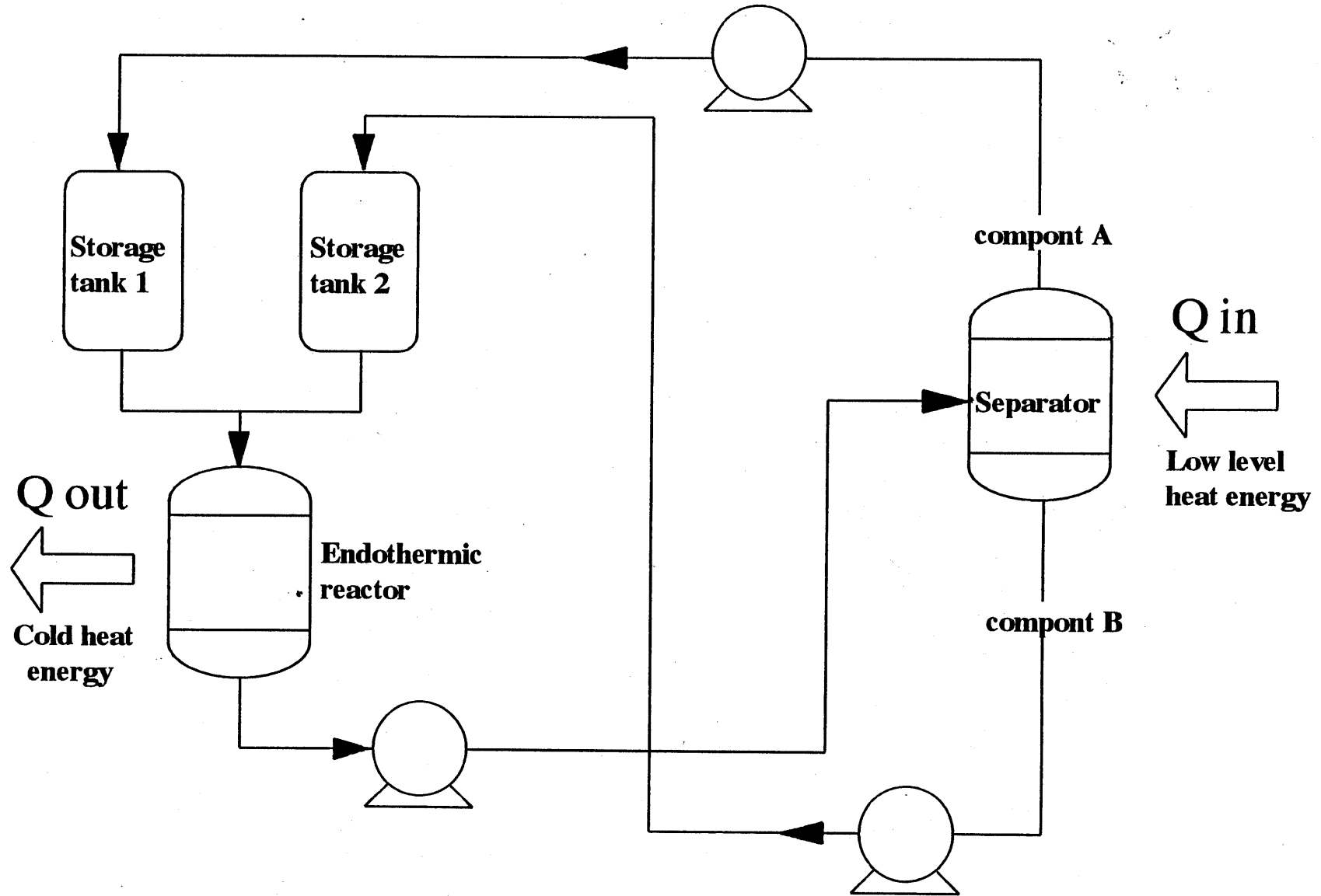


Fig.1 Conceptual flow diagram

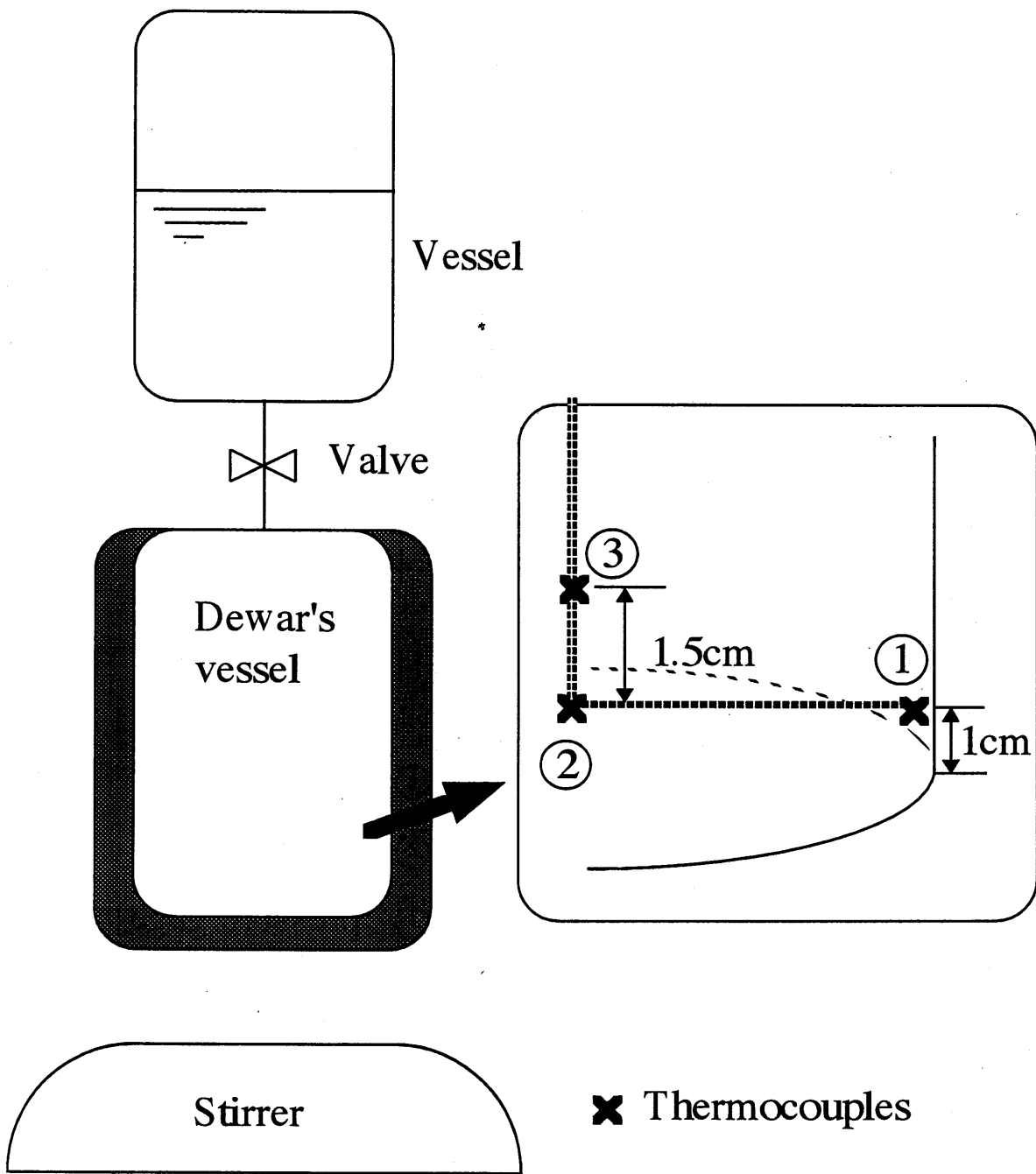


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus for generating heat of mixing

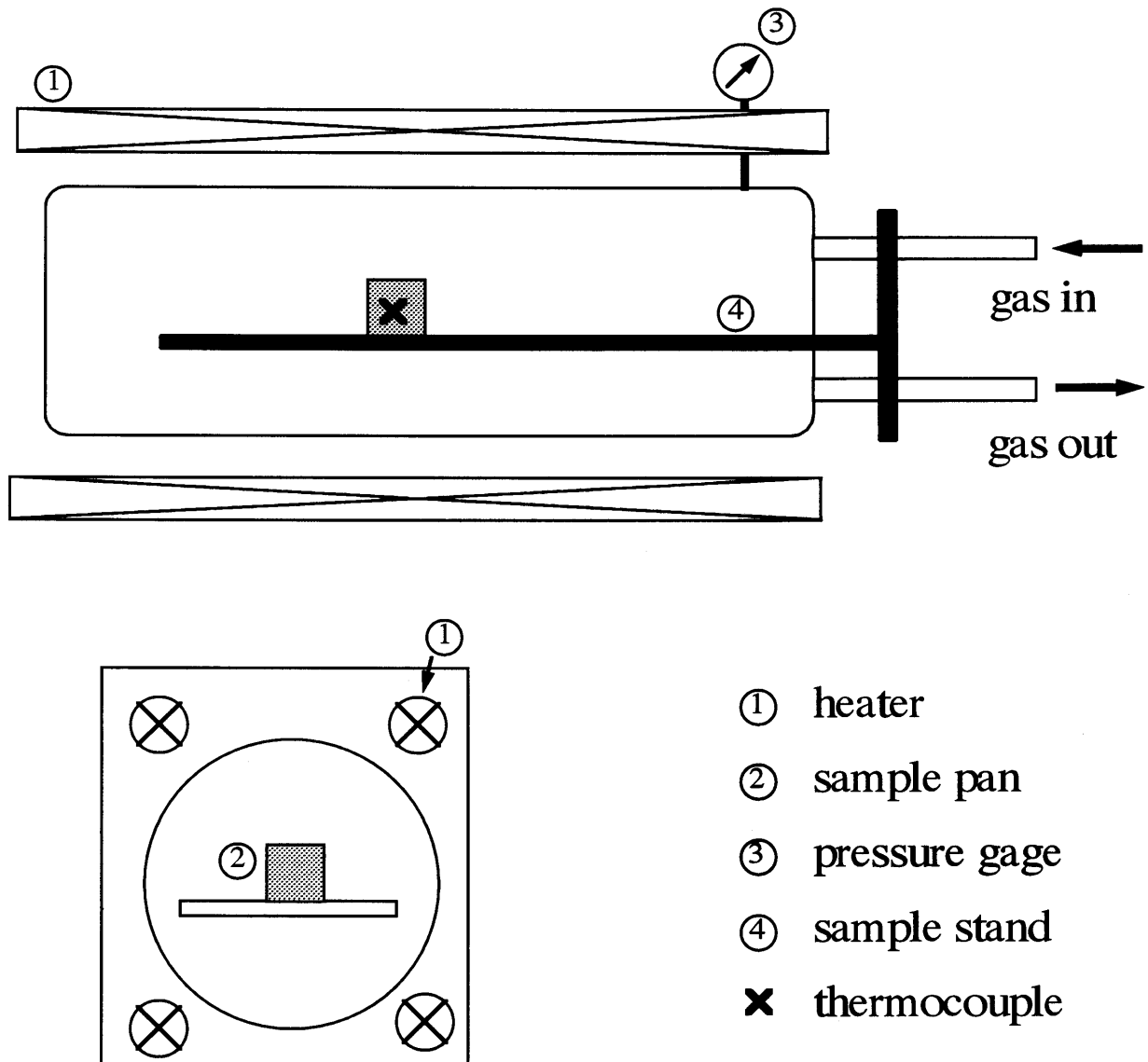


Fig.3 Schematic diagram of apparatus for regenerating experiment

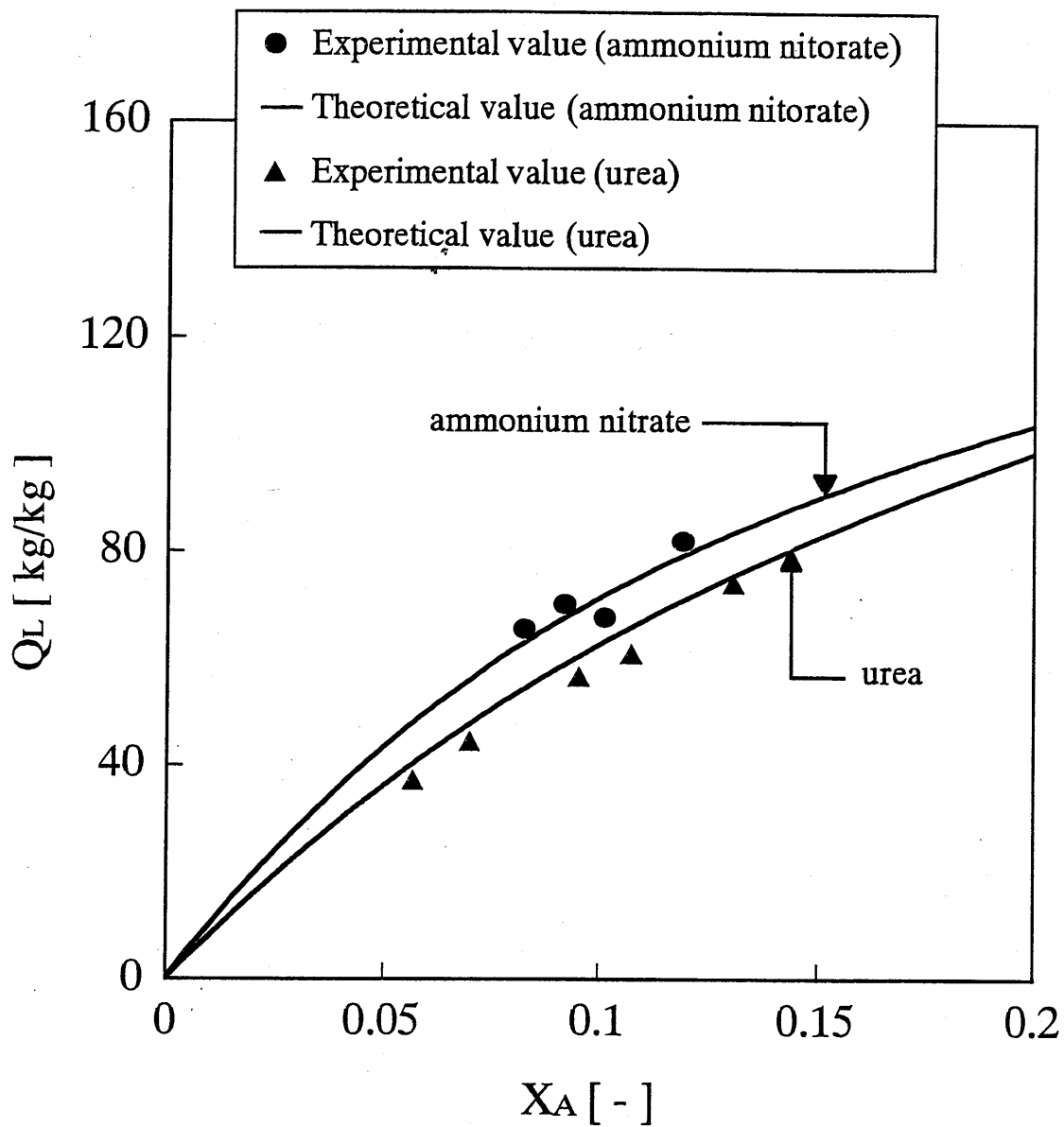


Fig.4 The quantity of heat of mixing with change in molar fraction

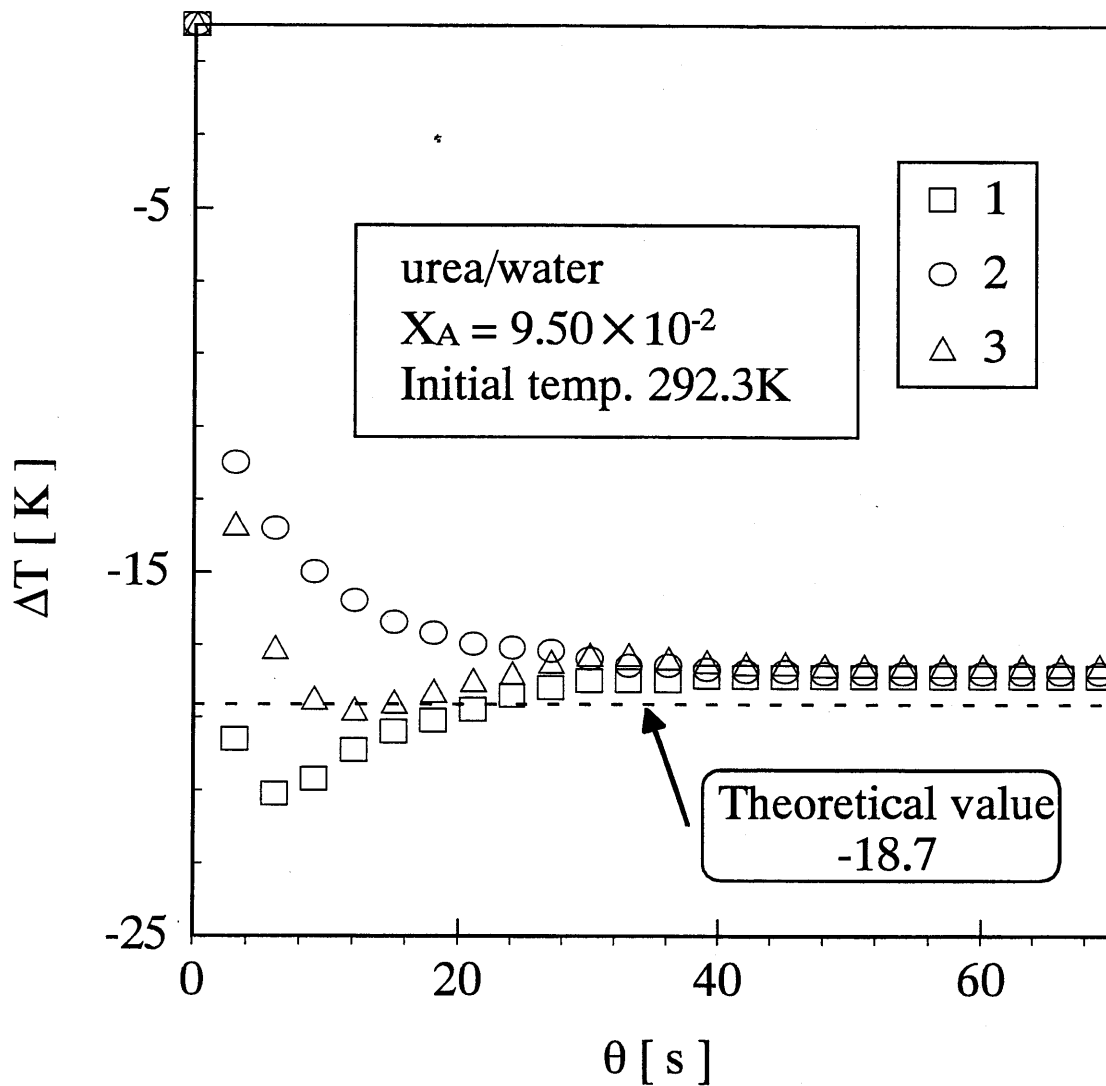


Fig. 5 Temperature change of solution
 in the mixing vessel

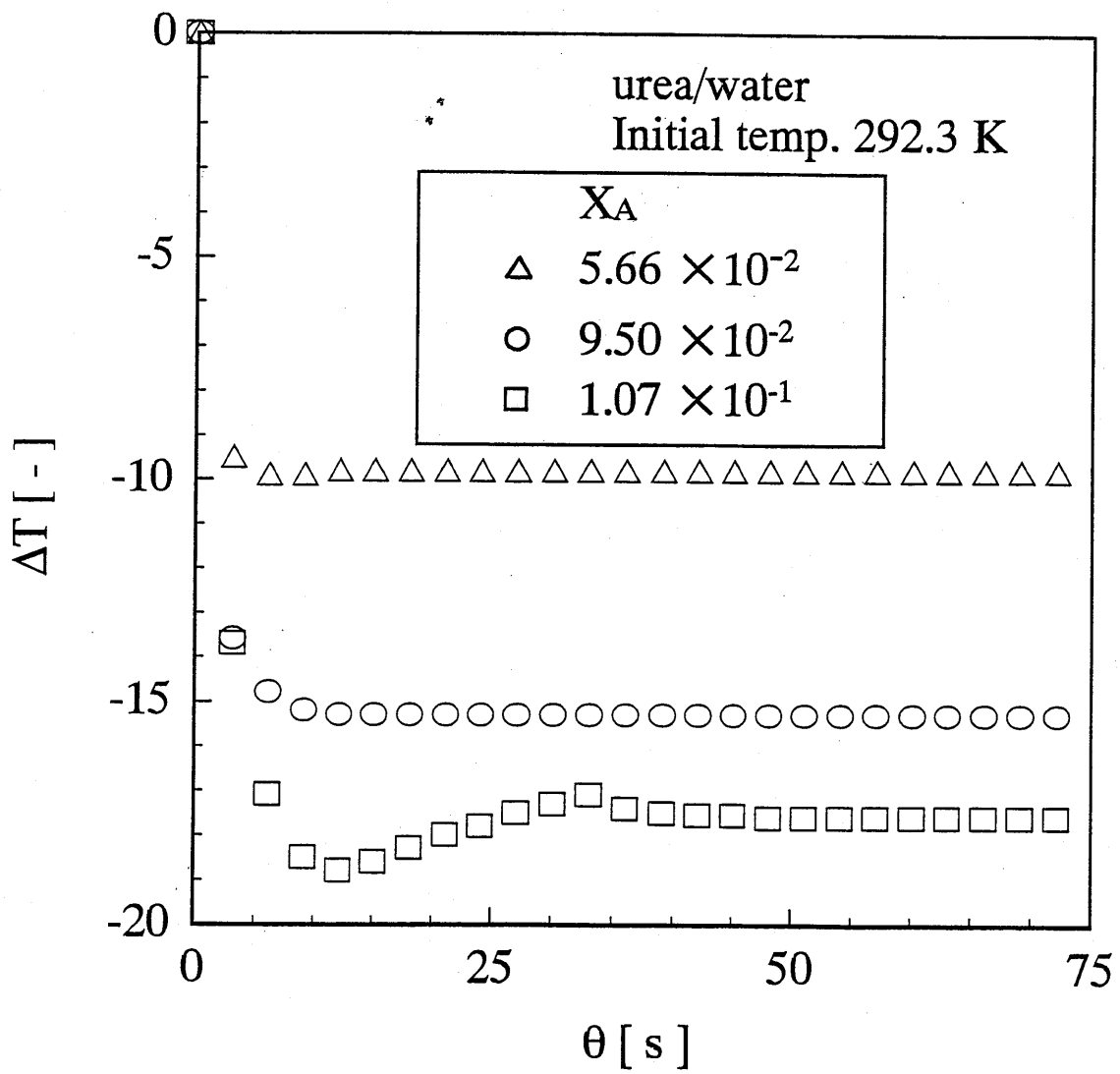


Fig.6 Effect of molar fraction on temperature change with the passage of time

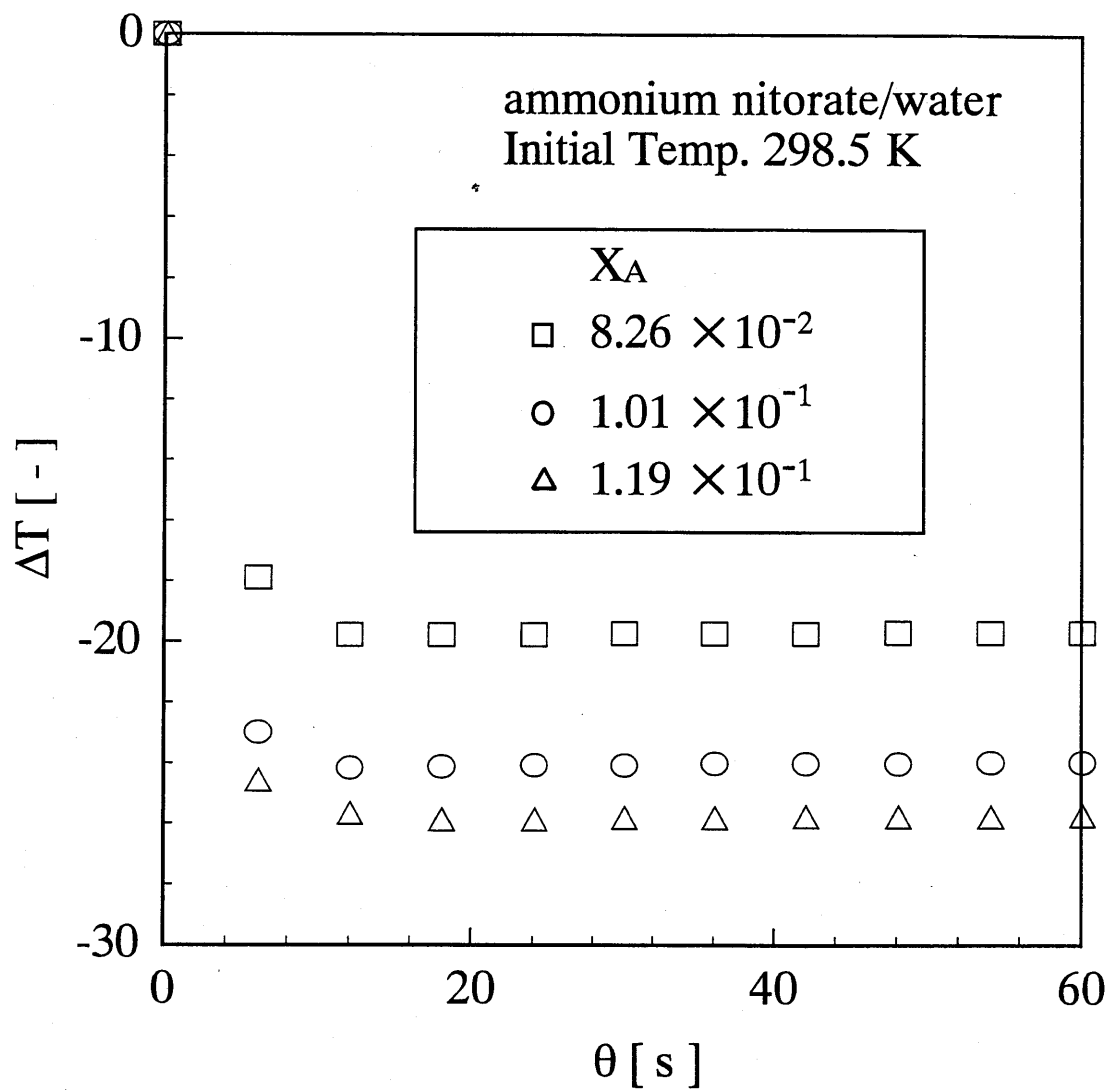


Fig.7 Effect of molar fraction on temperature change

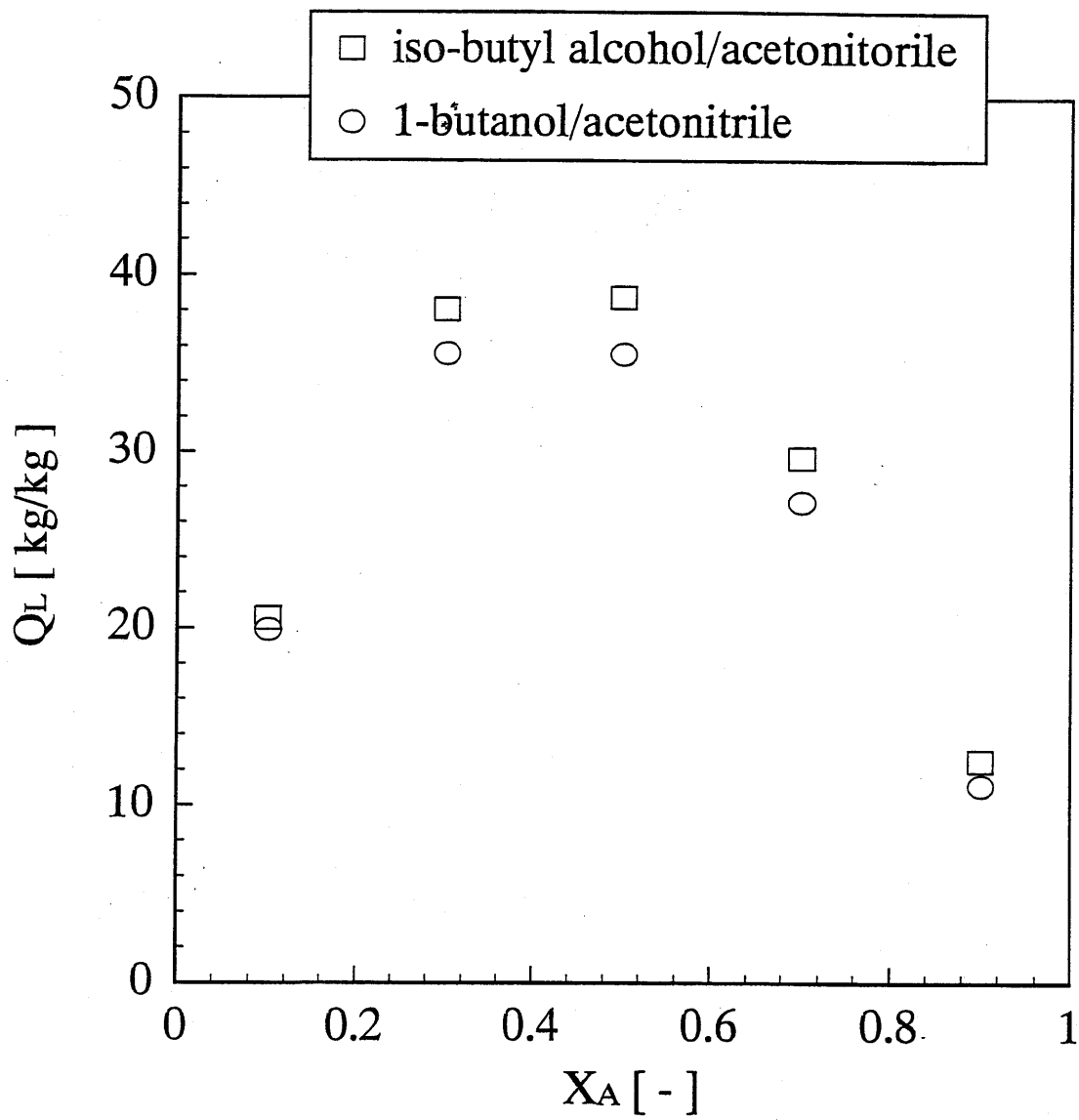


Fig.8 The quantity of heat of mixing

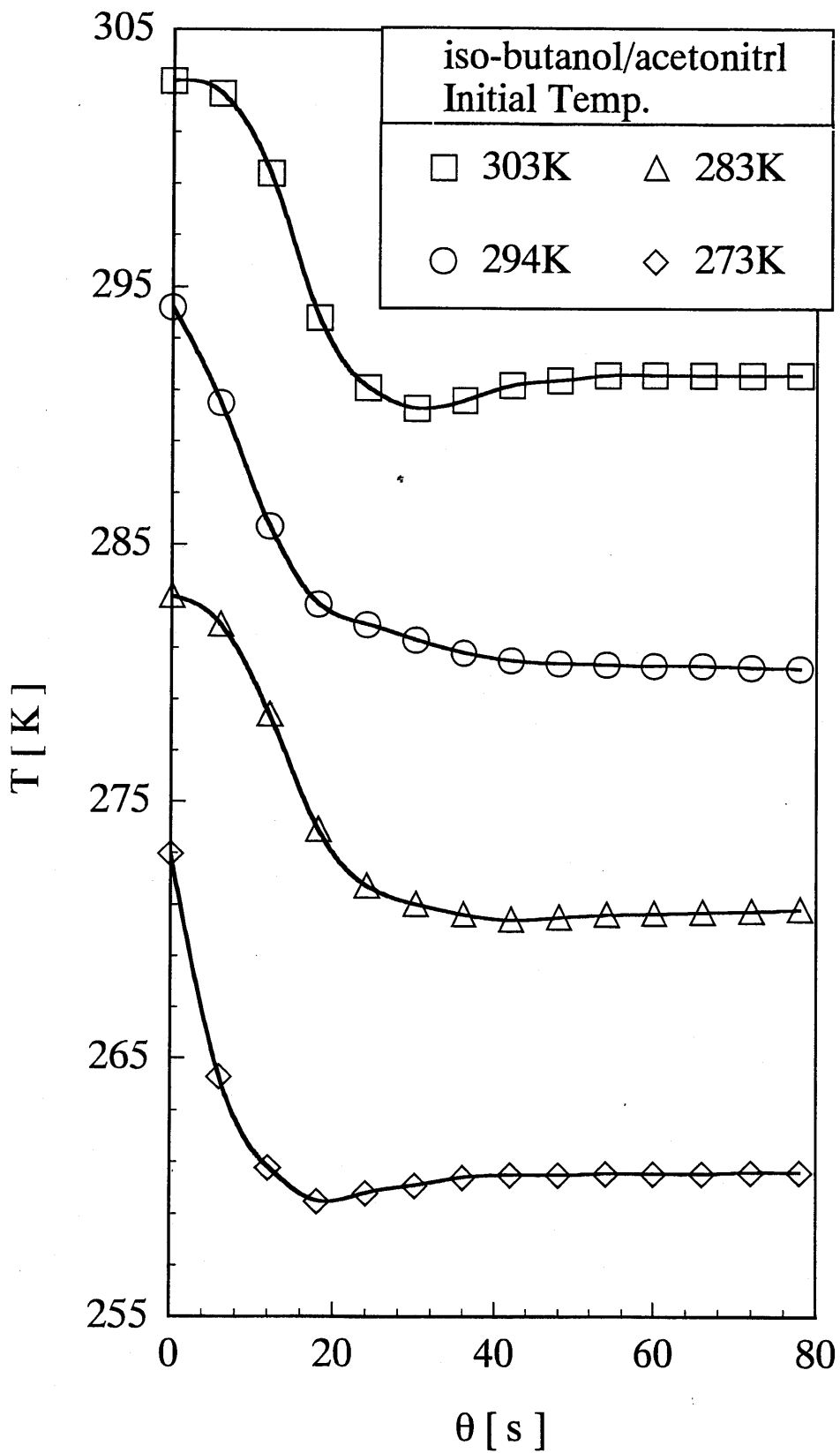


Fig.9 Effect of initial temperature on temperature change

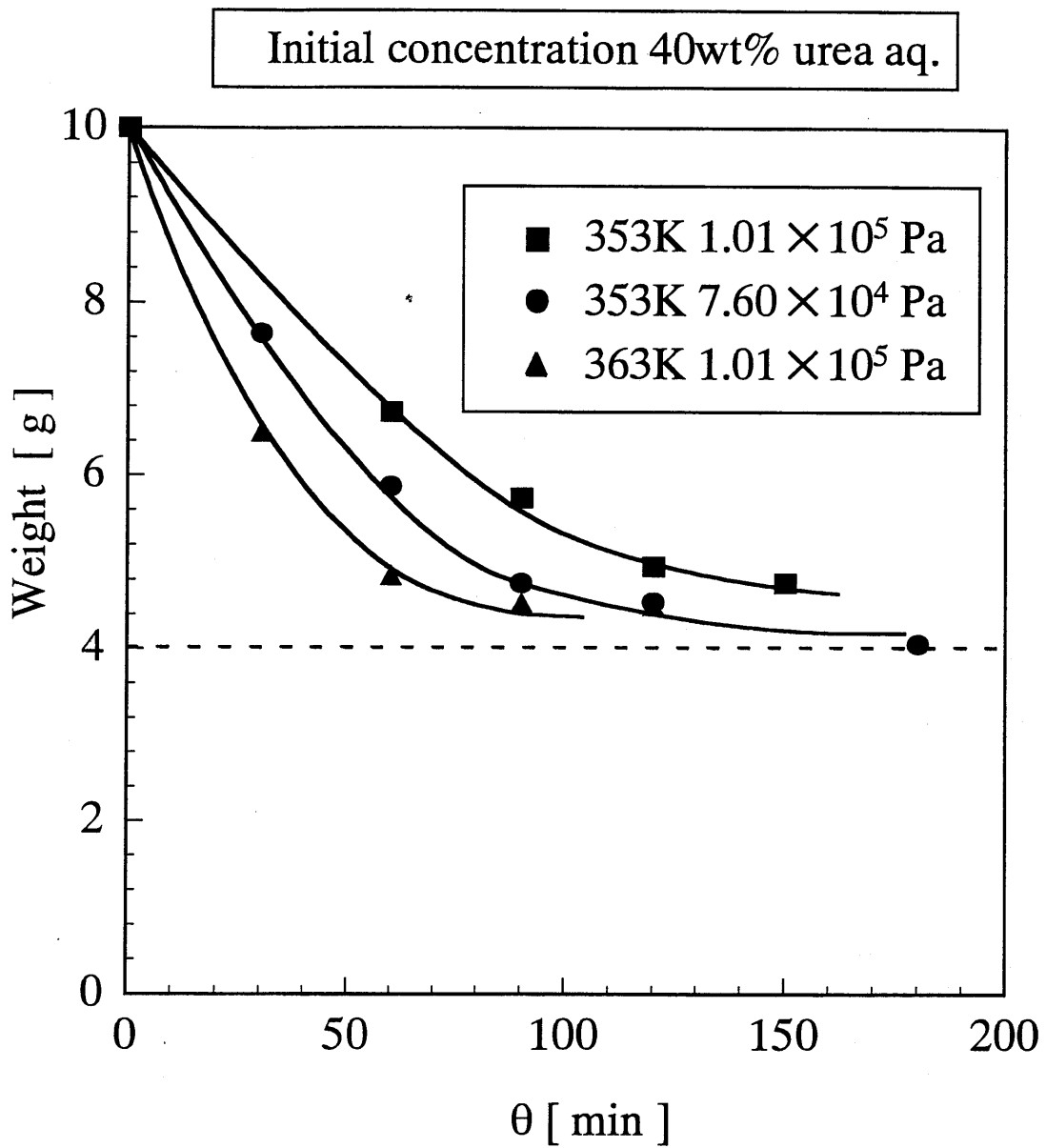


Fig.10 Weight vs Time plot