

気固反応を用いる

熱・物質移動操作とその応用に関する研究

鬼頭 毅

目次

序章

1	本研究の背景-----	1
1-1	エネルギー情勢と地球温暖化-----	2
1-2	国内のエネルギー需要と供給状況-----	5
1-3	環境保全の重要性と都市環境-----	7
1-4	気固反応を用いる熱・物質移動操作とその応用-----	10
2	気固反応を用いた熱・物質移動操作のエネルギー変換への応用-----	12
2-1	エネルギー変換と熱利用時の排熱発生-----	12
2-2	排熱の有効利用を目的とした熱エネルギー変換システム-----	13
2-3	気固反応を用いたケミカルヒートポンプによる熱エネルギーの質的変換-----	15
2-3-1	ケミカルヒートポンプの昇温モードによるエクセルギー再生-----	15
2-3-2	ケミカルヒートポンプの種類と作動温度-----	19
2-3-3	ケミカルヒートポンプの実用化に向けた課題と現状-----	19
2-4	気固体触媒反応を用いた熱エネルギーの燃料エネルギーへの変換-----	21
2-4-1	燃料化回生システムによるエクセルギー再生-----	21
2-4-2	DME 水蒸気改質による燃料化回生システム-----	23
2-5	気固反応を用いた化学圧縮技術による熱エネルギーの圧縮エネルギーへの変換--	26
2-5-1	水素インフラの構築-----	26
2-5-2	酸化鉄の酸化還元反応を用いた水素の化学圧縮技術-----	25
3	気固反応を用いた物質移動操作の排ガス浄化技術への応用-----	29
3-1	移動体排ガス浄化の必要性-----	29
3-2	NO _x 触媒の硫黄被毒による性能低下と脱硫フィルターによる SO _x の除去-----	31
4	本研究の目的および概要-----	33
	参考文献-----	35

第1章 気固反応を用いた CaO/H₂O ケミカルヒートポンプにおける蓄熱温度の低温度化に関する検討

1	緒言-----	40
2	複合反応材料の開発-----	42
2-1	実験装置ならびに実験方法-----	42
2-2	添加材料の選定-----	44
3	実証実験装置を用いた出力特性の評価試験-----	48
3-1	実験装置ならびに実験方法-----	48

3-2	出力密度と反応材料利用率の算出方法	51
3-3	蓄熱条件と出力特性	52
3-4	連続サイクル実験	54
4	結言	57
	記号・単位	58
	参考文献	59

第2章 気固反応を用いた $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプにおける昇温モードの入出力特性評価

1	緒言	61
2	実証試験器における評価実験	64
2-1	実験装置ならびに実験方法	64
2-2	入出力密度と反応材料利用率の算出方法	65
3	CaBr_2 単体を用いたモジュール入出力特性の評価	68
3-1	入出力特性評価	68
3-2	連続サイクル実験	72
4	活性炭担持吸収材を用いたモジュールによる連続サイクル実験	77
5	結言	80
	記号・単位	81
	参考文献	82

第3章 気固反応を用いた水素の化学圧縮技術における酸化鉄の還元反応の速度評価

1	緒言	84
2	実験装置ならびに実験方法	88
3	熱重量天秤による酸化鉄の水素還元過程の特製評価	91
3-1	酸化鉄の還元反応速度への反応温度の影響	91
3-2	酸化鉄の還元反応速度への粒子径の影響	94
3-3	酸化鉄の水素還元反応速度の定式化	96
3-4	酸化鉄の水素還元反応速度への水蒸気の影響	99
3-5	水蒸気吸収材の混合による生成水蒸気の除去の効果	101
4	結言	103
	記号・単位	104
	参考文献	105

第4章 気固触媒反応を用いた燃料化回生システムにおけるDME水蒸気改質の反応速度評価

1 緒言	107
2 実験装置ならびに実験方法	111
3 触媒充填層による反応速度評価	114
3-1 触媒性能実験	114
3-2 DME水蒸気改質における反応速度測定実験	117
4 反応速度式の導出	120
5 必要触媒量の推算	123
6 結言	125
記号・単位	126
参考文献	127

第5章 気固反応を用いた脱硫フィルターにおける燃焼ガス中SO₂の除去特性

1 緒言	129
2 脱硫材の反応性能評価による材料選定	132
2-1 実験装置ならびに実験方法	132
2-2 脱硫材の選定結果	135
3 高空間速度条件下での充填層型脱硫フィルターの脱硫特性	137
3-1 実験装置概略ならびに実験方法	137
3-2 充填層型脱硫フィルターの脱硫実験	139
3-3 充填層型脱硫フィルターの体格試算	142
4 圧力損失を考慮したモノリス担持型脱硫フィルターにおける性能評価	143
4-1 実験装置ならびに実験方法	143
4-2 モノリス担持型フィルターの脱硫実験	145
4-3 モノリス担持型フィルターの膜厚と温度特性	147
4-4 モノリス担持型フィルターの体格試算	149
5 結言	150
参考文献	151

終章

1 本研究で得られた成果	153
2 今後の展望	155
謝辞	156
論文目録	157

序章

1 本研究の背景

1-1 エネルギー情勢と地球温暖化

近年、これまでの化石資源の枯渇というエネルギー問題に加えて、化石資源の使用時に発生する CO₂ に起因する地球温暖化の問題が指摘されており、その対応が世界規模で求められている。図 1 に世界の 1 次エネルギー消費量の変化を示す[1]。全世界の 1 次エネルギーの消費量は、重油換算にして約 113 億 t-oil/year であり、この 5 年間で約 11%もの増加が見られる。特に、中国、インド等のアジア諸国の急速な経済成長、人口増加等の要因により顕著な増加がもたらされている。図 2 に世界のエネルギー消費構造を示す[1]。世界の 1 次エネルギー消費構成の内訳(2010 年)を見ると、石炭 30 %、石油 34 %、天然ガス 24 %と約 88 %が化石燃料によって賄われている。残りの 12 %が CO₂ の排出を伴わない原子力や水力、また風力や太陽光などの再生可能エネルギーが占めている。また、アジア、アフリカの発展途上国を多く含む地域においては CO₂ 排出量の多い石炭の消費が大きいことがわかる。天然ガスを用いた発電システムは発電量当たりの CO₂ 排出量が低く発電効率も高いことから全世界で利用されており、今後も更なる需要が見込まれている。また、原子力発電や再生可能エネルギーはその使用量が増加してきてはいるものの、割合としては未だ少なく有限の化石資源からの脱却には長い時間が必要であり、エネルギー問題と地球温暖化問題の継続的な対応が求められる。

CO₂ の年間排出量は全世界で 350 億 t を超える勢いで増加しており、IPCC の予測では今後とも増加傾向であることが示されている[2]。この傾向を受けて、1997 年に京都で開催された気候変動枠組み条約第 3 回締約国会議（COP3）にて地球温暖化ガスの排出量の各国目標値が設定されており[3-4]、世界規模で地球温暖化の抑制への動きが始まっている。この枠組みでは、本国は 2008 年から 2012 年までの温暖化ガス排出量を 1990 年比で -6 %までに抑える必要があり、2009 年 9 月の政権交代により民主党代表である鳩山総理が 2020 年までに 1990 年比で温暖化ガスを 25 %削減するという中期目標を国連総会演説において発表した[5]。

これらのエネルギー資源の有限性と地球温暖化の観点から化石燃料の消費文明から低炭素文明への早期移行が世界的な規模において実行される必要があり、それらを支えるエネルギー高効率利用システムおよび再生可能エネルギーの開発と普及が、今後一層必要となる。

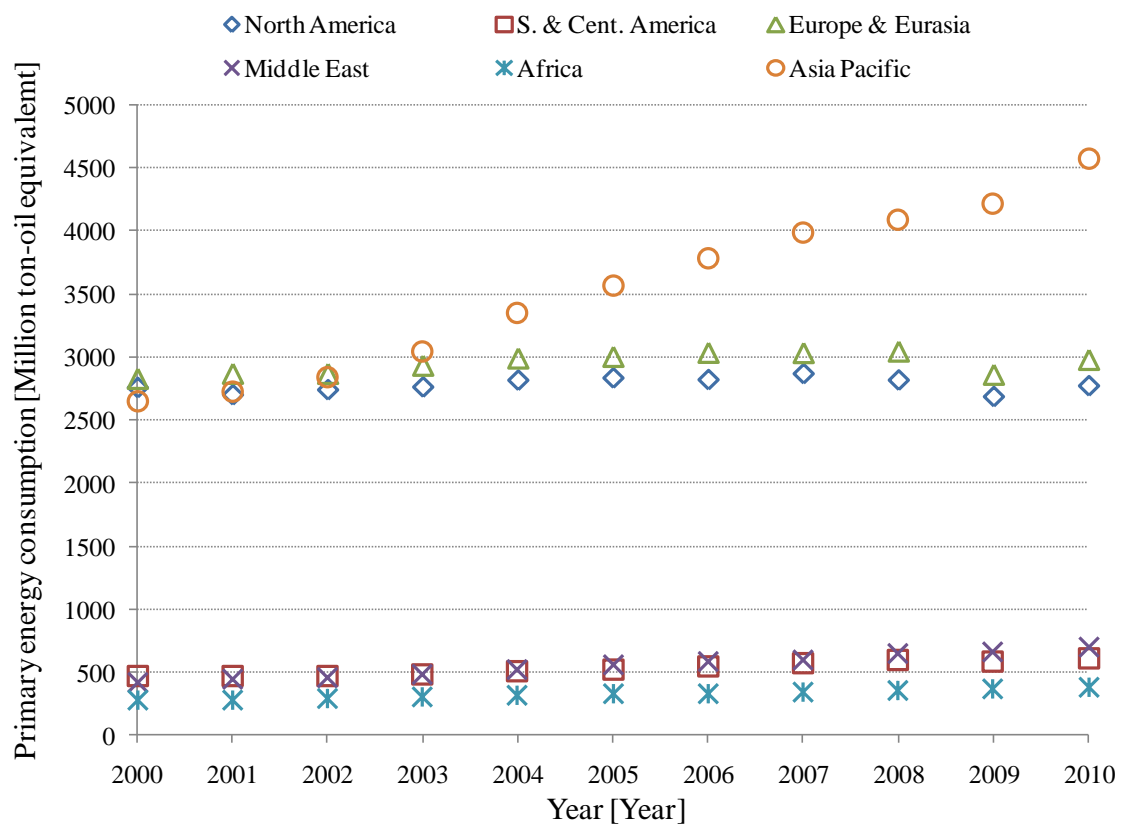


図1 世界の一次エネルギー消費量の変化

参照文献: BP Statistical Review of World Energy June 2011[1]

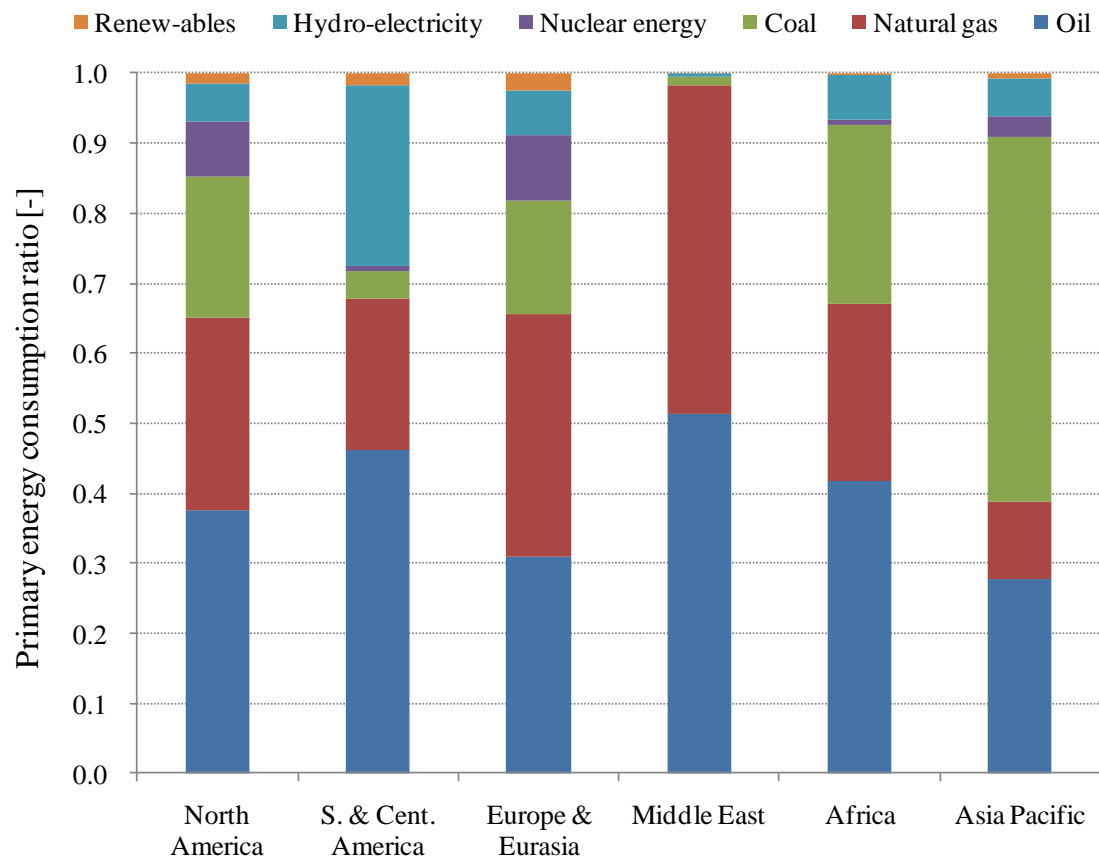


図2 世界の各一次エネルギーの消費量比

参照文献: BP Statistical Review of World Energy June 2011[1]

1-2 国内のエネルギー需要と供給状況

日本国内の各エネルギー源の供給割合は、81.8%が化石エネルギーであり、残りの 18.2%が非化石エネルギーである。化石エネルギーでは、石油が 40.1%、石炭が 22.6%、天然ガスが 19.1%を占めている。また、非化石エネルギーでは原子力が 11.3%、水力が 3.2%を占め、残りは水力を除く自然エネルギー(太陽光発電、太陽熱利用、バイオマス利用、風力発電、地熱発電等)と未活用エネルギー(廃棄物発電等)を合わせて 1 次エネルギー総供給比 3.7%を占めている[6]。このように現在のエネルギー供給システムは化石エネルギーへの依存過多であることから、エネルギー資源の枯渇と環境問題の対策として、自然エネルギーを利用した風力発電や太陽光発電、廃棄物発電などの新エネルギーの開発と普及が積極的に促進されている。また、原子力の事故以来、非化石エネルギーにおいても自然エネルギーに特に注目が集まっている。しかし、多くの自然エネルギーはエネルギー密度が小さく、現段階では既存のエネルギーに比べてコストが割高となるため、今後普及拡大を目指すためには経済性の改善が必要不可欠である。また、自然エネルギーから得られる電力は出力の安定性や予測の困難さを伴う質の低い電力であるため、従来の大規模グリッドにいかに関与するかが課題であり検討がなされている[7]。このような状況では、急激なエネルギーへの転換は難しく各プロセスの省エネルギー化を行いながら、自然エネルギーの利用割合を増やす方向性が現実的であるといえる。

図 3 に日本のエネルギーの供給フローを示す[8]。一次エネルギーから用途に合わせてエネルギー転換を行う際に全体で 31.1%の転換損失が発生している。特に、電気エネルギーへの転換時に一次エネルギーの 63.5%ものエネルギーが排熱として大気に排出されており、多くの一次エネルギーが有効利用されていない。部門別のエネルギー消費の割合を見ると、2010 年度において運輸部門は 22.9 %、民生部門は 33.2%、産業部門は 43.9%のエネルギーを消費している。これら各部門の消費過程でも、多くのエネルギーが有効に使われず、エネルギーが排熱として大気に排出されている。これらの排熱が十分に利用されないことにより、最終的に消費される一次エネルギー量が増加し、過剰に一次エネルギーを消費している。これらのエネルギー転換、消費時に発生する未利用排熱を有効利用することにより一次エネルギーの消費の抑制が可能であると考えられる。未利用排熱の有効利用時の課題は発生側と需要側とのエネルギー形態・時間・地理の不整合である[9]。これらの不整合を解決し得る有効な熱エネルギーの貯蔵技術、変換技術、輸送技術の開発が達成できれば、エネルギー利用効率が向上し、一次エネルギーの消費量の削減が大いに期待できる。

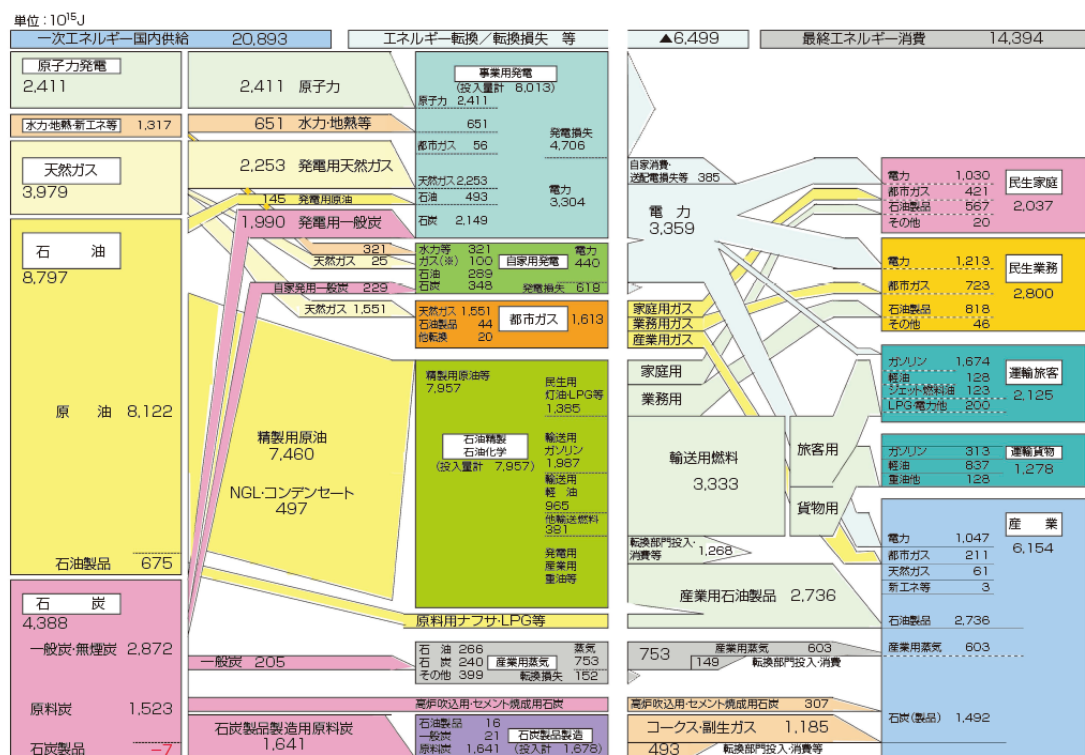


図3 日本のエネルギーの供給フロー (2009年度) [8]

参照文献: 平成22年度エネルギーに関する年次報告 第2部エネルギー動向①

1-3 環境保全の重要性と都市環境

冒頭に述べたように、化石燃料の大量消費がもたらす地球温暖化も含めた地球環境問題は看過できない重要な問題である。2010年に名古屋で開催された生物多様性条約第10回締約国会議（COP10）にて取り上げられた生物多様性、水圏での水質劣化や水資源の局在化、地圏での貴金属の過剰採掘による地下資源の枯渇、それに伴う地殻変動などが環境汚染の例として挙げられる[10-13]。その中でも現在、人口が密集している都市部では人類の利便性のために環境汚染が進んでおり、都市部の大気圏の環境問題が顕在化している。

化石燃料の燃焼に伴って発生する亜硫酸ガス、窒素酸化物、亜酸化窒素、二酸化炭素などが大気圏の環境に大きく影響を及ぼすことは既に広く知られている。亜硫酸ガス、窒素酸化物、亜酸化窒素は酸性雨の発生、亜酸化窒素、二酸化炭素は地球温暖化の主要因であり、半世紀以上続いた大量エネルギー消費文明がもたらした環境汚染物質による環境破壊の影響が深刻化している。図4および図5に世界の SO_x および NO_x の排出量の分布を示す。中国全土、アメリカ五大湖周辺などの石炭火力発電に起因する排出物ならびに、ライン河を通過する内航船などの移動体に起因する排出物が問題となっており、 NO_x や SO_x の排出に起因した酸性雨の問題などは世界的な大気環境の問題として顕在化している。また、日本ではヒートアイランドによる都市部の気温上昇、光化学スモッグや酸性雨などが問題として挙げられる。その原因は燃焼ガスなどから排出される窒素酸化物や粒子状物質である。都市部では移動体（トラック、乗用車等）などの燃焼ガスを排出する機器が分散しているのが現状である。移動体に例をとると、燃焼ガスの規制は年々厳しく制限されてきているが[14]、都市部の環境が改善されないのが規制を厳しくしている要因ではないかと筆者は考える。国立環境研究所が調査している各都道府県市町村の大気環境計測データを参考にとすると、 NO_x 排出量の年平均は、都心の商業地で0.034ppm、幹線道路脇で0.072 ppmであるのに対し、地方都市の商業地では0.013ppm、幹線道路脇で0.034ppmと都心部と地方都市では倍近い差がある[15]。図6に、注意報レベル（0.12ppm）以上の濃度が発生した日数の全国分布を示す[16]。これらの結果を踏まえると、大気環境は人口が密集している都心部で顕在化していることが明らかである。以上から、都心の人口密集地での大気環境の改善が急務であることが理解できる。また、都心においても幹線道路と商業地で倍近い差があることから燃焼ガスに起因する大気汚染が顕在化していることが理解できる。

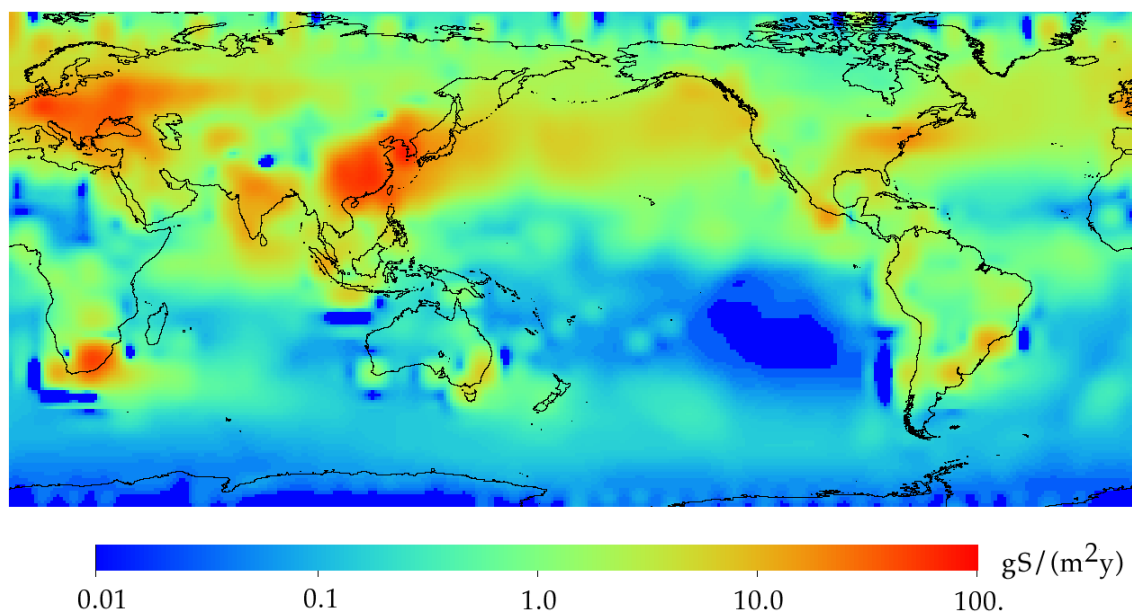


図4 世界のSO_xの排出量分布

参照文献: ICS review of world distribution of sulfur oxide deposition 2008

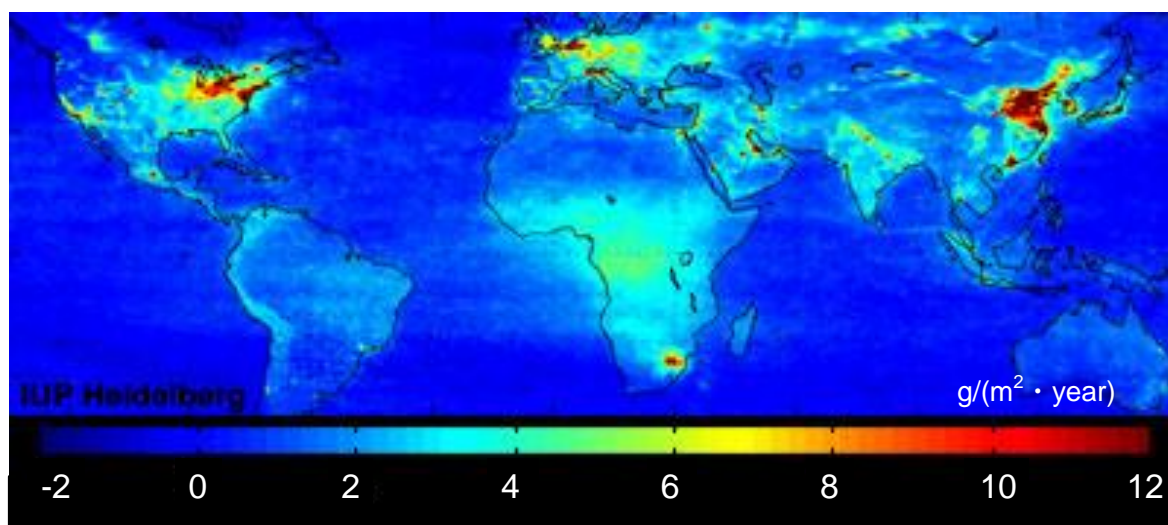


図5 世界のNO_xの排出量分布

参照文献: ICS review of world distribution of nitrogen oxide deposition 2008

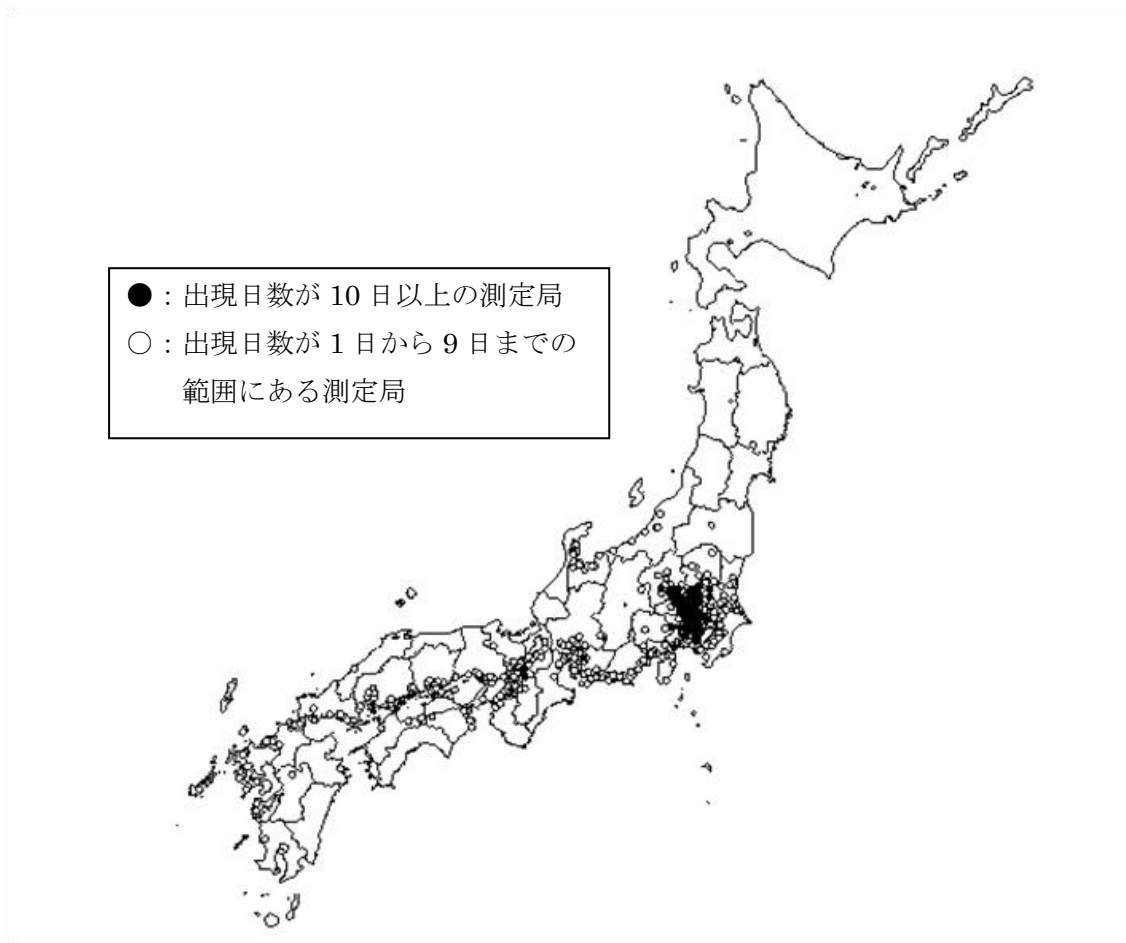


図 6 注意報レベル（0.12ppm）以上の NO_x 濃度が発生した日数の全国分布

参照文献: 環境省 HP 「平成 19 年度大気汚染状況について」

1-4 気固反応を用いる熱・物質移動操作とその応用

従来、気固反応は非常に多くの工業的に重要なプロセスに用いられており、例として石灰石の焼成による生石灰の製造、活性炭の製造等を目的とした気固反応プロセスやメタンからの水素の製造や窒素と水素によるアンモニアの製造等の気固体触媒反応プロセスが挙げられる。これらは、反応後の固体または気体を製品として生産することを目的としており、製品コストと生産量からそのプロセスの設計が行われている。これら気固反応は不均一反応であり、反応速度だけではなく熱および物質移動速度を考慮した総括反応速度により設計がなされる。

炭酸カルシウムの脱炭酸反応を例として、気固反応の反応速度が熱・物質移動速度に対して界面反応が十分に速い条件における反応条件を図 7 に示す。また、その場合に固体内に生じる温度、圧力差の概念図を図 8 に示す。本反応は、吸熱反応であるため、反応界面において気固反応が進行することにより、固体内部の温度が低下し、反応界面は平衡温度(T_e)まで低下する。その結果、操作点である気相温度と固相の間には温度差が生じ、気相と固相の間には生じた温度差を推進力として熱移動が起こる。また、反応が進行することにより、固相内部の二酸化炭素分圧が低下し、反応界面は平衡圧力($P_{CO_2,e}$)まで低下する。固体内部と気相の二酸化炭素分圧の間に圧力差が生じ、その圧力差を推進力として物質移動が起こる。このように、固体内の反応界面の温度と圧力が反応平衡線上まで変化している場合、反応平衡の点から総括反応速度に対して反応速度が与える影響は小さく、総括反応速度は生じた温度と圧力差による熱または物質移動速度により決定されることとなる。そのため、気固反応により製品を生産するプロセスでは、反応速度だけではなく熱および物質移動速度を考慮した総括反応速度にて設計を行う必要がある[17]。

気固反応を用いたプロセスには、上述した製品の生産を目的としたもの以外に、気固反応により生じる温度と圧力差による熱・物質移動自身を利用したプロセスが提案されている。気固反応は、気相中の物質を選択的に吸収することが可能である反応系が存在しており、気固反応により生じる圧力差を利用することで、気相中の成分の選択分離の技術に応用することができる[18-19]。また、気固反応により生じる温度差により反応熱を加熱対象物に供給することが可能であり、また周囲の熱を反応熱として受け取ることも可能である。そのため、気固反応は熱の入出力機器への応用を期待できる[20]。

本研究では、これら気固反応による熱・物質移動操作の熱エネルギー変換技術、排ガス浄化技術への応用に着目し、その技術の高度化を図り、その結果により将来的な省エネルギーかつ環境親和性の高い社会の構築に資する。

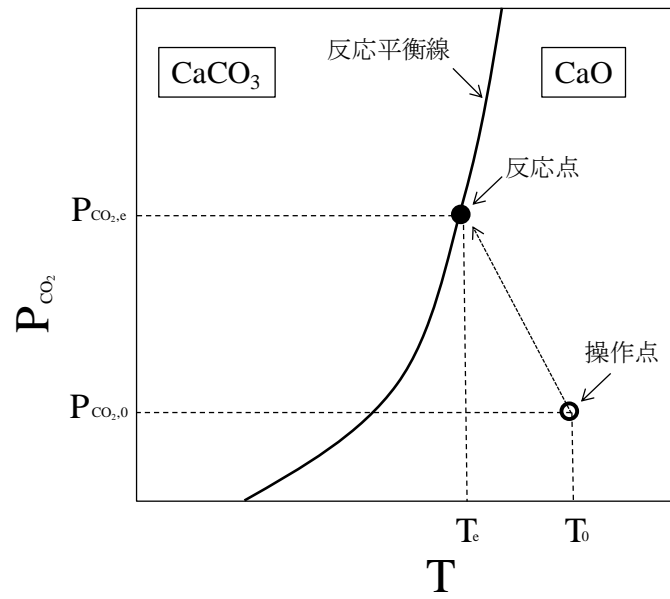


図 7 反応界面における反応条件

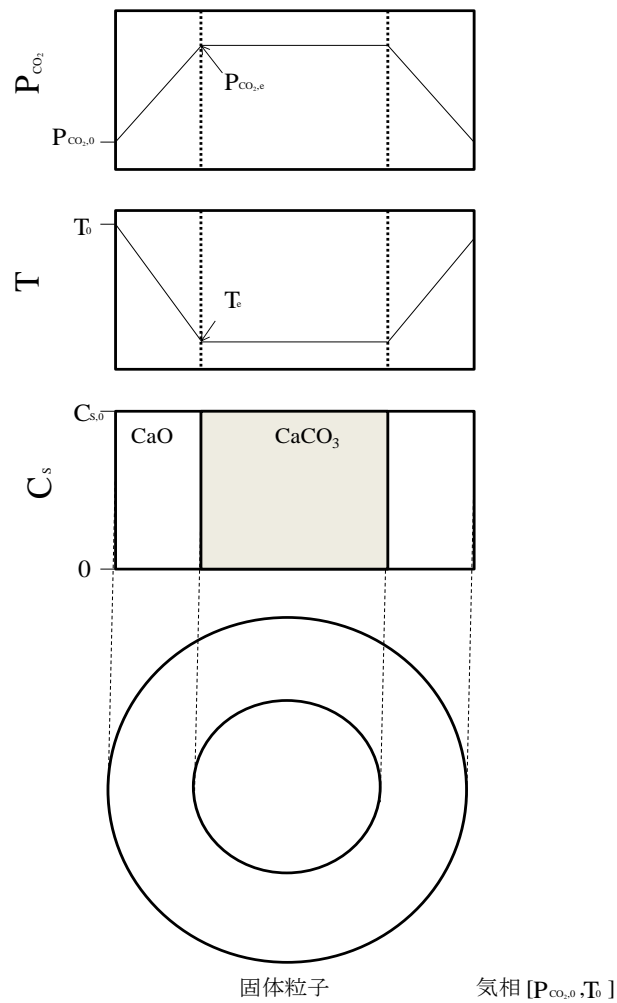


図 8 気固反応により生じる温度、圧力差(界面反応速度が十分に速い)

2 気固反応を用いた熱・物質移動操作のエネルギー変換技術への応用

2-1 エネルギー変換と熱利用時の排熱発生

図 3 に示した国内のエネルギー需供状況から、現在のエネルギー供給では各部門の電気需要や熱需要に対して多くの場合で個別に供給がされている。各部門でのエネルギー需要の約 22.8%が電気需要であり、大部分が火力・原子力の集中発電により供給がされている。これら火力・原子力の発電方式では、燃料の化学エネルギーが電気エネルギーと熱エネルギーに変換されるが、発電方式から熱エネルギーは大気温度レベルまで大幅なエクセルギー率の低下を伴う。また、多くの集中発電所はその発電原理から臨海部に建設されており、熱の需要地と離れている[21]。これらの熱の質と地理的な要因から発電時に発生する多くの熱エネルギーは現在利用されていない。以上の背景から、現在発電時に発生する熱エネルギーの有効利用を前提として、ガスエンジン、燃料電池等の分散電源におけるコージェネレーションシステムが提案されており、普及が図られている。特に、燃料電池は近年大幅な技術革新が行われ、300kW クラスの MCFC の中規模分散電源[22]やより小規模の 2kW 以下の家庭用燃料電池(PEFC,SOFC)[23-24]は実用レベルに達しており普及が図られている。多くの分散電源は集中発電に比べて発電効率が低いのが現状であるが、燃料電池は発電過程で熱エネルギーへの変換を経由しないため、今後集中発電以上の高い発電効率に達すると期待される[25]。これらの分散電源によるコージェネレーションシステムの普及により、発電と同時に発生する熱エネルギーの高効率利用は重要な課題である。また、運輸部門での移動体も一種のコージェネレーションシステムであり動力と熱エネルギーを同時に得ている。しかし、エンジンから排出される熱は 300℃以上の高い温度レベルであるのに対して、現在利用されているものは始動初期の各機器の予熱や冬季の空調程度であり、その温度レベルと熱量は有効に利用されずに大気に排出されている[26]。運輸部門を除く各部門での熱需要へのエネルギー供給には石油製品や燃料ガスにより供給されており、これらの燃料の燃焼により熱需要に対して熱エネルギーを供給している。各熱需要では、加熱対象により必要となる温度や加熱方法が異なり、それらの用途に合わせて熱の形態を変換して供給される。熱需要に供給された熱は温度レベルの低下を伴うため、再度同じ熱需要に供給することが非常に難しい。そのため、より低い熱需要に供給することにより熱の利用率を高めるカスケード利用がされている。しかし、カスケード利用ではプロセス内に熱需要が段階的に存在することが必要であり、熱需要が無く熱エネルギーが大気に熱量を持ったまま排出される場合も少なくない。以上のようなエネルギー変換及び利用過程での排熱の発生を図 7 に示す。

2-2 排熱の有効利用を目的とした熱エネルギー変換システム

前節にて述べたが、各部門で排出される熱エネルギーは、発生側と需要側とのエネルギー形態・時間・地理・温度レベルの不整合により利用されていない場合が多く存在する。

これらの不整合を解決しうる方法として、熱エネルギーの変換技術が提案されている。

図 8 に熱エネルギーの変換システムの概念図を示す。エネルギー変換は以下の 2 つに大別することができる。

1. 熱エネルギーの温度レベルの変換

熱エネルギーの温度レベルの変換技術は、電力を駆動動力とした機械圧縮式ヒートポンプ[27]や熱のみで駆動するケミカルヒートポンプ[28]に分けられる。熱需要に供給されて温度レベルが低下した熱エネルギーは、ヒートポンプの昇温モードにより温度レベルが上げられ、有効な熱エネルギーとして再度熱需要へ供給することが可能となる。特に、後者のケミカルヒートポンプは、基本的にエクセルギー率の低い熱エネルギーのみで駆動することが可能であり、エクセルギー再生を行うことが可能である。本研究では、気固反応を用いたケミカルヒートポンプの昇温モードに着目し、その検討を進める。

2. 熱エネルギーの他のエネルギー形態への変換

利用先のない熱を異なるエネルギー形態（化学、圧力または電気エネルギー）に変換し、有用なエネルギー形態へ変換することにより、熱エネルギーの有効利用を図る。電気エネルギーへの変換では、熱エネルギーがエクセルギー率の最も高い電気エネルギーへ変換されるため、エクセルギー再生の観点から非常に有効な手法といえる。現在、熱エネルギーから電気エネルギーへの変換には、熱電素子を用いた直接的な発電システムとスチームを用いた小型圧縮機による間接的なシステムが提案されている。前者のシステムでは高効率変換が可能な信頼性の高い熱電発電素子の開発やモジュール化、システムの構築に関して研究が進められており、高性能化が進められている[29,30]。また、後者のシステムでは熱エネルギーによりスチームを生成し、圧縮機にて機械的なエネルギーに変換し、発電機にて電気エネルギーへ変換する。このように多くの変換過程を経由することから損失が発生するが、近年大幅に損失を低減した機器の開発が進められた[31]。電気エネルギーへの変換以外にも、化学エネルギー、圧力エネルギーへの変換があり、エネルギー形態の需要に合わせて選択される。本研究では、気固触媒反応を用いて熱エネルギーを化学エネルギーへ変換する燃料化回生システムと酸化還元反応により熱エネルギーを圧縮エネルギーへ変換する化学圧縮技術に着目し、検討を進める。

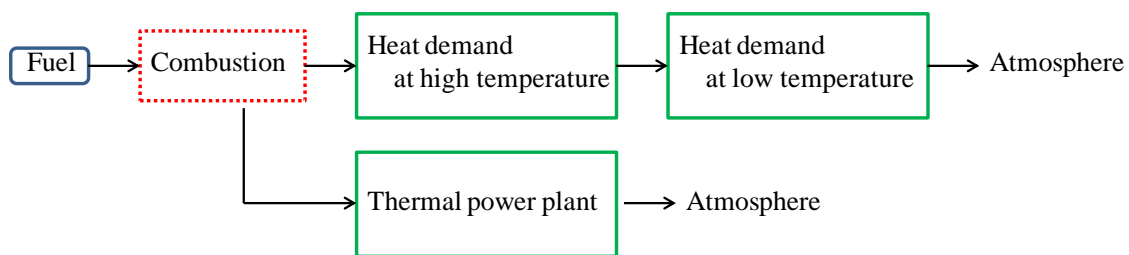


図 7 エネルギー変換・利用時の排熱の発生

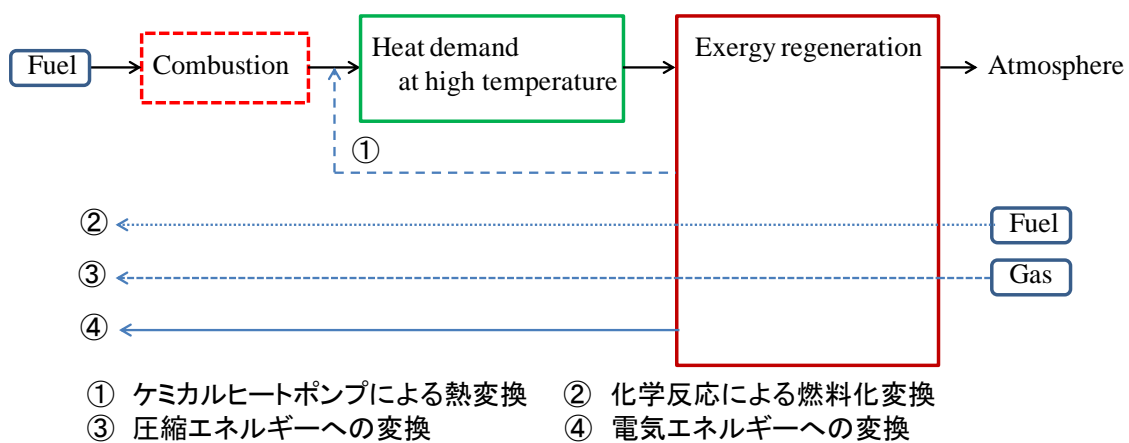


図 8 熱エネルギー変換システム

2-3 気固反応を用いたケミカルヒートポンプによる熱エネルギーの質的変換

2-3-1 ケミカルヒートポンプの昇温モードによるエクセルギー再生

ケミカルヒートポンプ(CHP)では、可逆反応の吸・発熱現象に加えて反応平衡温度-圧力間の依存関係を利用することにより、任意の温度レベルでの蓄・放熱を可能とする。ここで式(1)の気固の可逆反応を考えた場合、反応平衡温度と圧力との関係は式(2)で表され、平衡圧力 P の対数と平衡温度 T の逆数との間には直線関係が成立する[32]。本式から、可逆反応を用いることにより、反応媒体の圧力を任意に調整することで取り出す温度レベルの制御が可能となる。



$$\ln P = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2)$$

標準エンタルピー: ΔH^0

標準エントロピー: ΔS^0

ケミカルヒートポンプの昇温モードについて、 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 系を例にとり説明する。図 9 に基本的なケミカルヒートポンプ装置の概要を示す。このシステムは反応材料 CaO が充填された反応器が 2 器と作動媒体の蒸発器、凝縮器がそれぞれ 1 器ずつで構成される。各器間を作動媒体である H_2O の圧力差により移動し、反応、相変化に伴う吸熱、放熱を熱交換媒体と行う構造である。本反応系の操作線図を図 10 に示す。昇温モードでは、中低温の両熱源を利用して高温熱を得る。以下の放熱と蓄熱過程が連続的にサイクルされることにより、中低温排熱により高温熱が連続的に生成される。

- 蓄熱過程 反応器 1 に T_{M1} の熱源を加えることにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ が熱分解し、 $\text{H}_2\text{O}(g)$ が発生する(①)。その $\text{H}_2\text{O}(g)$ は凝縮器で T_L の凝縮熱を放出して液化する(②)。
- 放熱過程 蒸発器に T_{M2} の熱源の投入により $\text{H}_2\text{O}(l)$ が気化し(③)、反応器 2 で $\text{CaO}(s)$ との水和反応が行われ、 T_H の反応熱が発生する(④)。

本例では、環境温度に相当する T_L を 20°C と想定した場合、 368°C にて蓄熱される。また、容器内圧を大気圧以下の条件を想定した場合、1 気圧の H_2O 圧力下の水和反応により 525°C の反応熱が出熱され $157^\circ\text{C}(=T_H - T_{M1})$ の昇温がなされる。また、5 気圧程度の H_2O 圧力下での水和反応により 600°C の反応熱が出熱し、 $232^\circ\text{C}(=T_H - T_{M1})$ の昇温がされ、 T_{M2} を上げるこ

とにより T_H を高めることが可能である。次に、本例でのエクセルギーとエンタルピーの変化を示すダイアグラムを図 11、12 に示す。放熱過程の H_2O 圧力が 1 気圧の場合では、エクセルギー率が 0.11 と 0.33 の中低温熱が 0.41 の高温熱へエクセルギー再生されることがわかる。また、蒸発器と凝縮器でのエクセルギーの損失は 4.5kJ/mol であり、反応器でのエクセルギーの増加は 7.0kJ/mol である。その結果、エクセルギーは 1.56 倍に増やすことが可能である。一方で、凝縮熱が大気へ放出されてしまうため、エンタルピー変換率である COP(Coefficient Of Performance)は 0.70 である。また、放熱過程の H_2O 圧力が 5 気圧の条件では、エクセルギー率が 0.17 と 0.33 の中低温熱が 0.44 の高温熱へエクセルギー再生されることがわかる。蒸発器と凝縮器でのエクセルギーの損失は 6.4kJ/mol であり、反応器でのエクセルギーの増加は 9.1kJ/mol である。その結果、1.42 倍のエクセルギー再生を行うことが可能である。一方で、凝縮熱が大気へ放出されてしまうため、COP は 0.70 と 1 気圧の条件と同等となる。

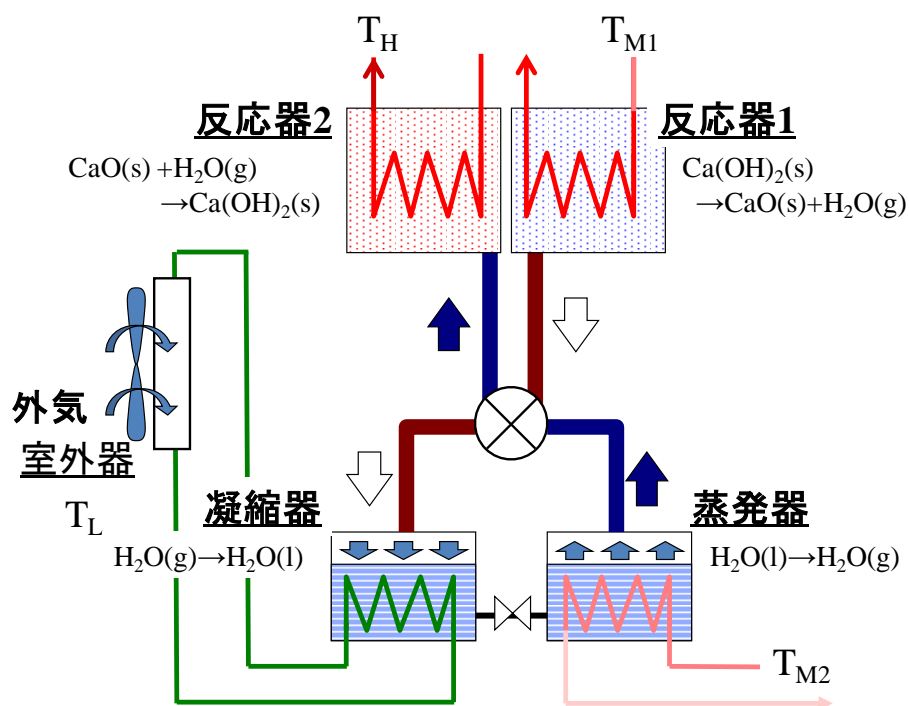


図 9 ケミカルヒートポンプの装置の概略図

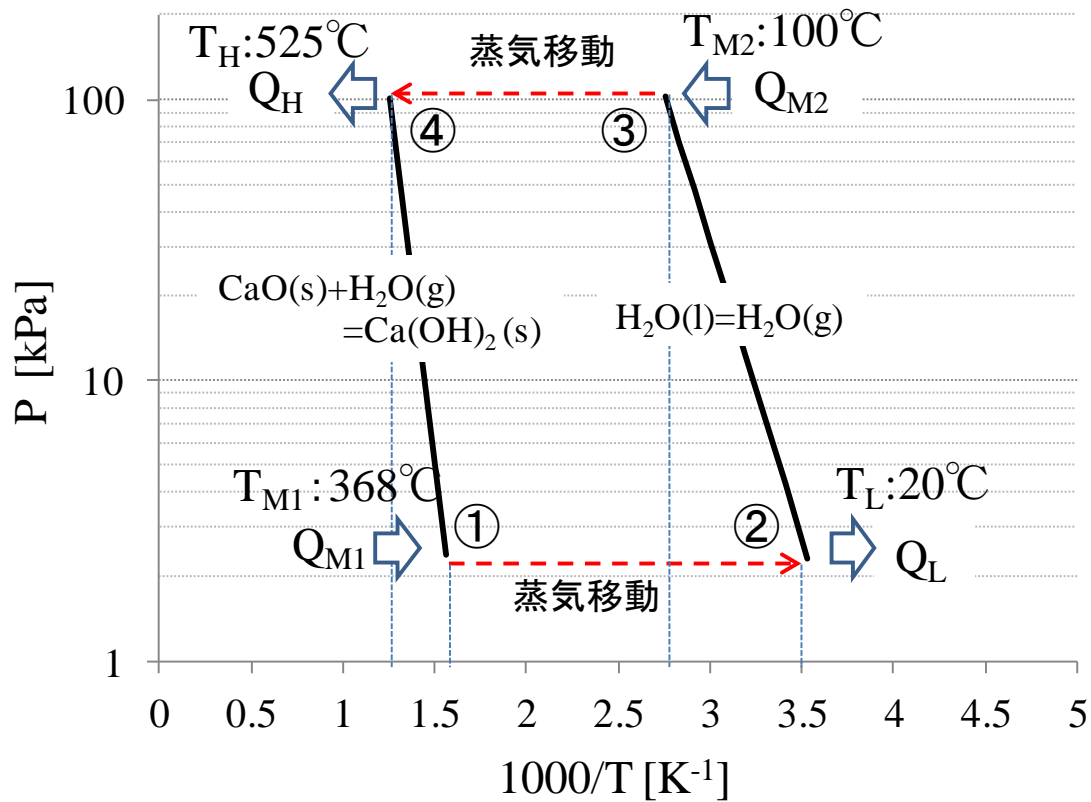


図 10 CaO/H₂O 系 CHP の操作線

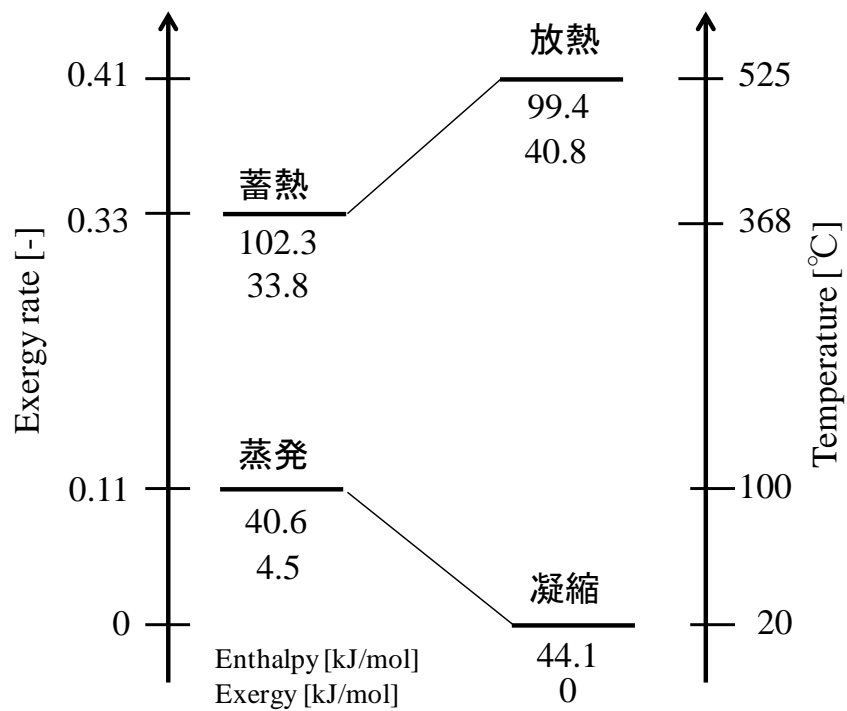


図 11 エンタルピーとエクセルギー解析ダイアグラム(1 気圧)

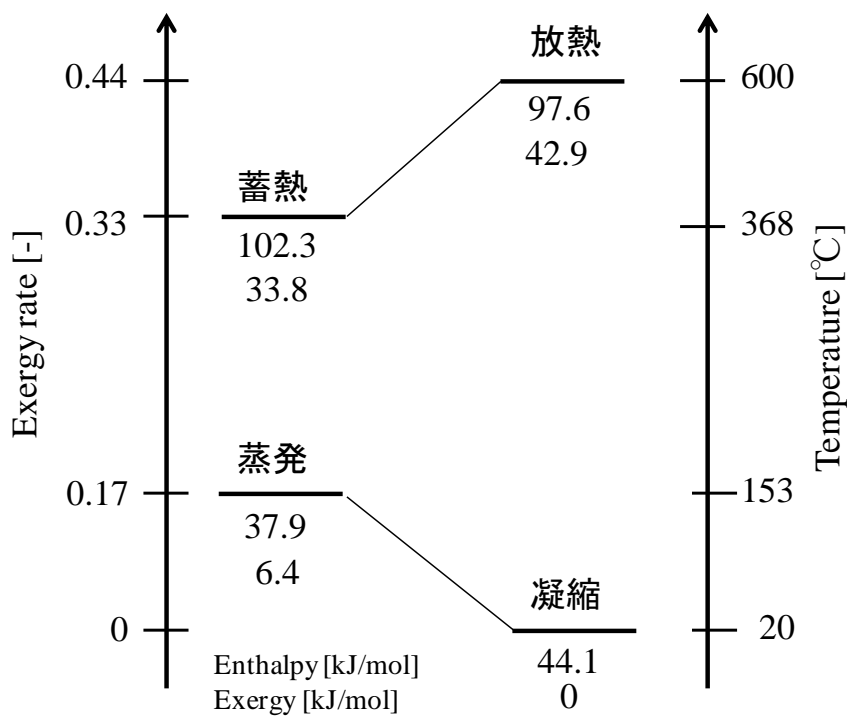


図 12 エンタルピーとエクセルギー解析ダイアグラム(5 気圧)

2-3-2 ケミカルヒートポンプの種類と作動温度

CHP は可逆熱化学反応であれば、基本的にどのような反応系でも構成が可能であるため、これまでに多くの候補反応が提案されている。CHP は作動原理から吸収系、吸着系、有機化学反応系、無機化学反応系に大別される。また、各系はその作動原理から熱源温度と出熱温度の範囲が限定されるため、導入先の熱源と需要の温度条件によりどの系を選択すべきかが制限される。吸着系は、吸着現象を利用しているため、60℃程度の熱源に対して 100℃程度までの出熱を得ることが可能である[33]。吸収式ヒートポンプは、LiBr-H₂O 吸収液において 100℃程度の熱源から 160℃程度までの出熱温度を得ることが可能であり、昇温型ヒートポンプとして実用化がなされている[34]。また、有機反応系ではアセトン/水素/2-プロパノール系[35]により 200℃までの出熱温度を得ることを目的とした反応系が提案されているが、副反応の制御の複雑さと触媒設計の課題から実用化に至っていない。無機化学反応系は、気固反応を利用した反応系であり、CaCl₂・H₂O のような吸湿性を有する反応材料が作動媒体を固相に近い形で取り込む反応系（本研究では気固吸収式とする）と CaO のような酸化物が反応により作動媒体をイオン結晶として取り込む反応系に分けられる。前者は、100～200℃程度の熱源に対して 200～300℃の出熱が可能であり、これまでに、Na₂SO₄/H₂O[36]、MgCl₂/H₂O[37]、NiCl₂/NH₃[38]等が提案されている。また、後者は、300℃以上の高い熱源に対してより高い出熱温度を得ることが可能であり、これまでにケミカルヒートポンプとして MgO/H₂O[39]、CaO/H₂O、CaO/CO₂[40]、BaO/CO₂[41]が提案されており、最大 1000℃までの出熱温度に対応している。

2-3-3 気固反応を用いたケミカルヒートポンプの実用化に向けた課題と現状

現在までに、吸着系、吸収系 CHP における昇温モードが実用化されているが、160℃以上の熱源において作動が可能である無機化学反応系 CHP による昇温モードは、実用化に至っていない。実用化の検討課題としては、1)作動熱源と出熱温度(作動温度域)、2)熱の入出力密度、3)出力の安定性(耐久性)が挙げられる。

1) 化学熱力学平衡論から算出される反応温度-圧力の平衡関係により知見を得ることが可能であり、反応系の選択に用いられる。化学反応速度は一般的に反応系に固有のものであり、統一的な取り扱いが困難であるため、実験的検討により実測している[42-44]。これまでの反応速度評価では、理論平衡温度から得られる反応が進行する温度領域においても、化学反応速度が極端に小さく実質的な反応温度が高くなる場合も少なくない[45-46]。

2) CHP の出力は気固反応の反応速度に加え、熱・物質移動により決定される。反応速度は反応材料と作動媒体の組み合わせにより決定されるが、熱・物質移動は熱交換器を含めた反応器の設計により決まる。試作器を用いた既往の検討では、実際の出力は充填層内の熱・物質移動抵抗により決定しており、化学反応速度から予測される出力に対して遠く及ばない[47]。特に、伝熱抵抗が出力に与える影響は大きく、充填層に銅フィンを挿入することにより出力向上を図っている[48]。

3) 気固反応を用いる多くの場合は、サイクル運転での反応の繰り返しによる反応活性の低下および反応物の焼結、粉化等の物理変化が起こることが知られている。これらは結果的に入出力の低下を引き起こすため、抑制技術の開発が重要となる。この点に関する検討は加藤らによる $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ について検討が見られる程度である[49]。

本研究では、実用化に至っていない 160°C 以上の熱源を対象とした無機反応系 CHP の昇温モードの実用化を図ることを目的として、 370°C 程度の熱源を 525°C 以上の出熱温度へ変換することが可能である $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 系に着目し、上記の課題を解決することにより実用化の検討を行った。(第 1 章) また、 160°C 程度の熱を 240°C 以上の出熱温度へ変換が可能である新たな反応系として $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系に着目し、その実用化を検討した。(第 2 章)

2-4 気固触媒反応を用いた熱エネルギーの燃料エネルギーへの変換

2-4-1 燃料化回生システムによるエクセルギー再生

式(3)で示される炭化水素の水蒸気改質反応は吸熱反応であり、水素への転換反応である。本反応は活性化エネルギーが高いことから固体触媒により、反応速度を高めるのが一般的であり、気固触媒反応により反応が進行する。本反応は吸熱反応であるため、固体触媒表面において反応が進行することにより、反応熱固体触媒と改質ガスの温度が低下する。この温度低下を防ぐように、外部から熱供給を行って反応を継続的に進行させる。供給された熱エネルギーは、水素の発熱量として燃料エネルギーに変換されるため、この熱源にプロセスの余剰な熱を用いることにより、燃料エネルギーとして熱エネルギーを回収することが可能となる。また、生成ガスは CO_2 、 H_2 及び CO を含む混合気体であるため燃焼、燃料電池用燃料として容易に使用することができる。

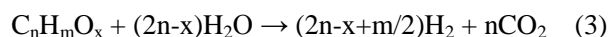


図 13 にメタンの水蒸気改質のエンタルピーとエクセルギーの解析ダイアグラムを示す。縦軸のエクセルギー率[-]は、エクセルギーをエンタルピーで除した値となる。本解析では、排熱のエクセルギーを等価的に改質反応の反応熱に供給できる理想的な条件、すなわち理想的な向流熱交換を想定する。メタン、水素のエクセルギー率は 0.92、0.83 であり、標準状態を環境基準として燃焼熱量から算出した[50-51]。エンタルピー量が 890kJ、エクセルギー量が 818kJ であるメタン 1mol から水素 4mol(エンタルピー量 1143kJ、エクセルギー量 949kJ)を製造するには、エンタルピー量 253kJ、エクセルギー量 131kJ の熱エネルギーを供給すればよいことがわかる。これはエクセルギー率が 0.52 であり 836℃相当の熱である[52]。よって、低いエクセルギー率の熱エネルギーが高いエクセルギー率の化学エネルギーを用いてエクセルギー率 0.83 の水素エネルギーまで引き上げるプロセスとして理解される。製造した水素を 2000℃で燃焼させれば、836℃から 2000℃の熱エネルギーに変換されるため、一種のヒートポンプであり、エクセルギー再生をしているといえる。本研究では、より低温度熱源において燃料回生が可能であるジメチルエーテル(以下 DME)に着目して検討を進めた。

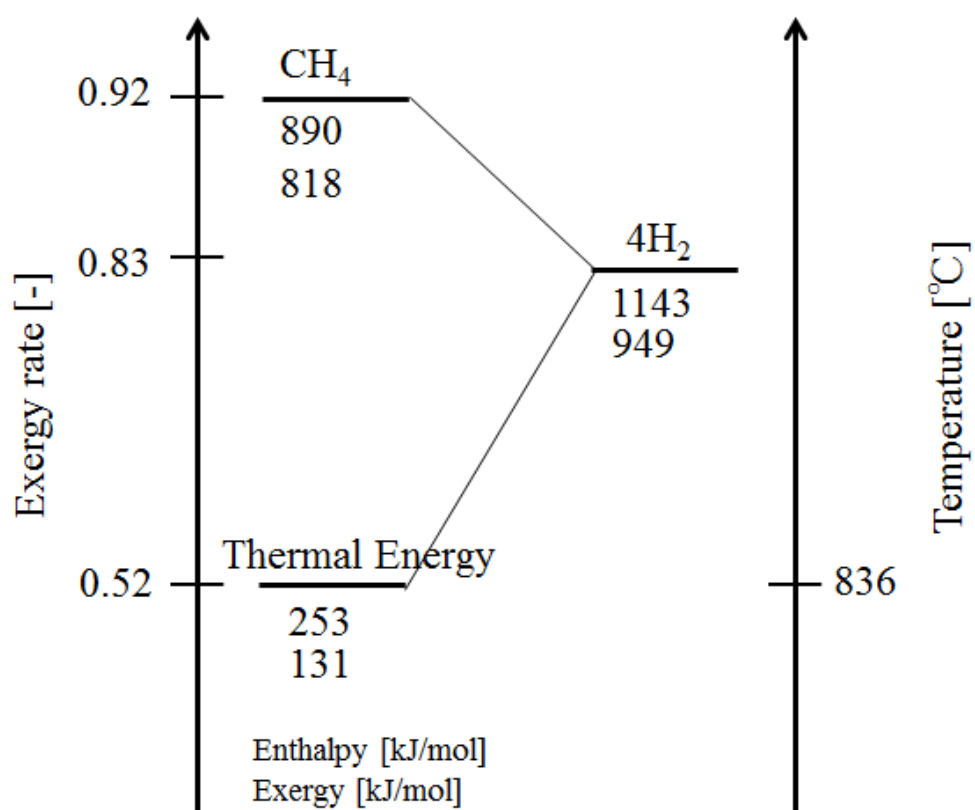


図 13 メタンの水蒸気改質のエンタルピーとエクセルギーの解析ダイアグラム

2-4-2 DME 水蒸気改質による燃料化回生システム

本システムの利用方法では、閉じたシステムである化学再生ガスタービン[53-55]や燃料電池システム[56-57]が提案されており、発電後の高温排熱を燃料エネルギーに転換することによりシステムの発電効率の向上を図っている。一方、ボイラーや化学プラント等の未利用排熱を別体の発電システムの燃料として変換するシステムや高温熱需要に対する燃焼燃料として取り込む等の開いたシステムとしての利用も期待される[58]。後者の利用では、排熱の貯蔵・輸送が容易な燃料として回収することが可能であり、エネルギーの供給と需要の地理・時間の不整合を解決するための一つの手段として期待することができる。主な炭化水素燃料の水素への転換反応の平衡反応率を図 14 に示す[59]。メタノールは最も低い温度で改質反応が進行するため温度の低下した熱エネルギーの受け皿として良く適している。しかし、メタノールはそれ自体が毒性を持ち、燃焼時にも毒性のホルムアルデヒドを発生させる可能性があるため燃料としての幅広い普及には適さないという問題がある[60]。一方、DME の水蒸気改質反応は 300℃程度の温度で完全に反応が進行し、燃料として経済性、環境性に優れることから本システムに適していると考えられる。その他に、DME が本システムに適するのは次の特性があるからである。DME は H_2 、 CO からの混合ガスから合成され、天然ガスや石炭ガスから製造されるが、低密度のガス田でも経済性が成り立ちやすく、またディーゼル燃料として使用した場合にも PM 、 SO_x 、 NO_x の排出量が小さく、貯蔵に関して現在使用されている LPG インフラの流用が可能であることなどの点である。さらに廃棄物などのバイオマスからも合成される再生可能エネルギーであり、現在もスプレー噴射剤として年間 15 万 t 程度消費されており、人体への毒性・発がん性等もない。このように DME は使用に関して様々な有用性を兼ね備えた燃料であり、将来的にその用途が拡大していくと考えられ、提案するシステムは様々な場所で使用することが可能な、汎用性の高いシステムになり得る。

図 15 に DME の水蒸気改質のエンタルピーとエクセルギーの解析ダイアグラムを示す。DME、水素のエクセルギー率は 0.95、0.83 であり、標準状態を環境基準として燃焼熱量から算出した[50-51]。エンタルピー量が 1457kJ、エクセルギー量が 1384kJ である DME 1mol から水素 6mol(エンタルピー量 1704kJ、エクセルギー量 1414kJ)を製造するには、エンタルピー量 247kJ、エクセルギー量 30kJ の熱エネルギーを供給すればよいことがわかる。これはエクセルギー率が 0.12 であり、110℃相当の熱である[61]。よって、これは低いエクセルギー率の熱エネルギーが高いエクセルギー率の化学エネルギーを用いてエクセルギー率 0.83 の水素エネルギーまで引き上げるプロセスとして理解される。製造した水素を 2000℃

で燃焼させれば、110℃から 2000℃の熱エネルギーに変換されるため、一種のヒートポンプであり、エクセルギー再生をしているといえる。これらの理由から、本研究では DME の水蒸気改質によるエクセルギー再生に着目し、システム反応器の設計を目的とした実験的検討を行った。(第 4 章)

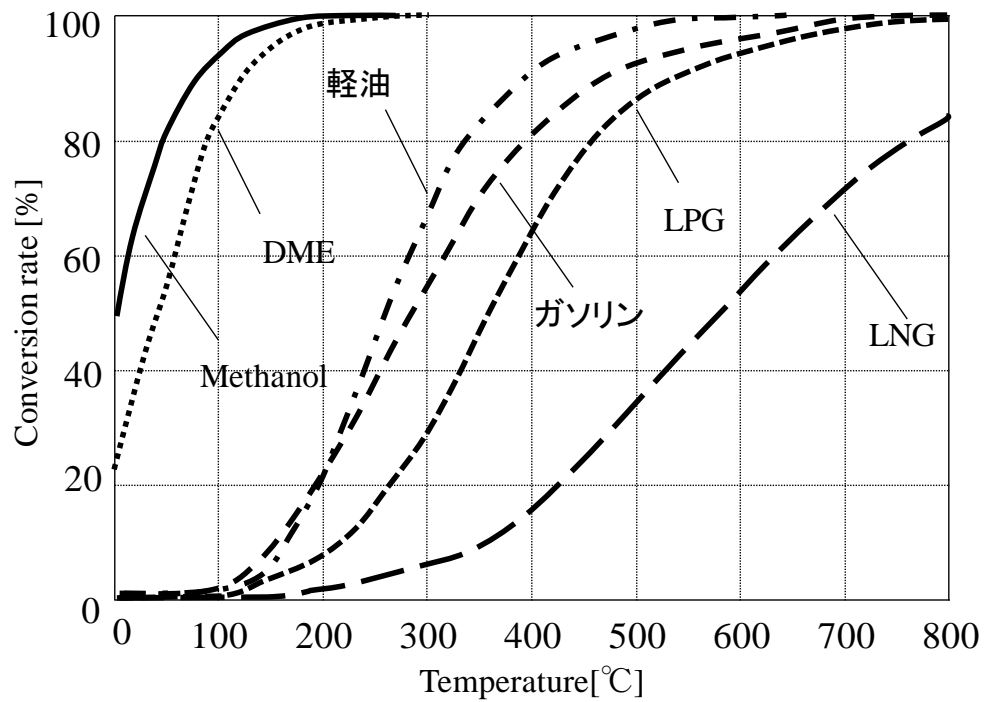


図 14 各燃料成分の改質反応における平衡反応率

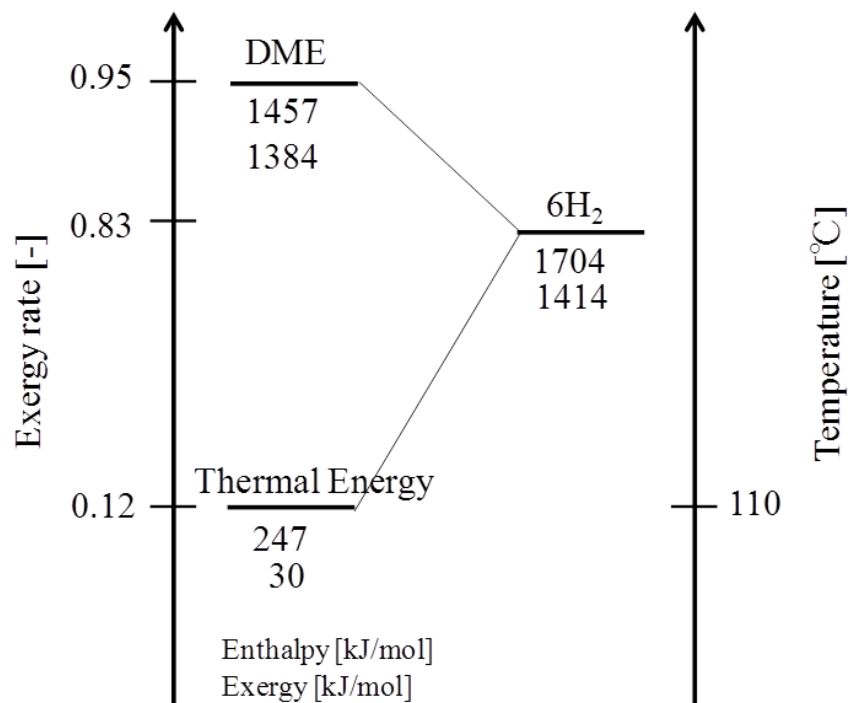


図 15 DME の水蒸気改質のエンタルピーとエクセルギーの解析ダイアグラム

2-5 気固反応を用いた化学圧縮技術による熱エネルギーの圧縮エネルギーへの変換

2-5-1 水素インフラの構築

近年、化石資源の枯渇や炭酸ガスの排出による環境への影響から水素を燃料としたエネルギー供給への期待が高まっている。水素は化石燃料(石油、天然ガス、石炭)からの製造に加えてバイオマスからの製造が可能であり、その反応活性の高さから燃料電池を駆動することが可能となることから、再生可能エネルギーの利用と化石燃料の高効率利用の点で注目されている[62]。また、燃料電池は燃焼現象を経由しないことから発生するのは水のみであり、利用時に有害な排ガスが生成しない特徴も有する。従来のエンジンにより駆動している自動車等の移動体はエンジンスケールが小さいため、熱変換効率は0.15~0.3程度でありエンジン効率が低い。そして、燃焼過程で発生する排気ガスによる環境汚染が深刻化している[63]。これらの背景から、高い熱変換効率が期待される燃料電池自動車の実用化と市場導入には大きな期待が寄せられており、燃料電池自体の開発に加えて、水素の製造、圧縮、貯蔵等のインフラの構築が必要となっている。これらインフラの各領域での技術開発とフィージビリティスタディが積極的に行われている[64-67]。

燃料電池自動車では車載容積の関係上、航続距離の観点から水素の高密度保持が必要である。そのため、水素を圧縮する必要があり現在では35MPaから70MPaの高圧条件が適用されている。機械式圧縮機を用いた場合、35MPaまでの昇圧・充填効率が92%、70MPaまでの効率は85%以下である。その他の水素高密度保持法として、20Kの極低温での液化保存、水素貯蔵合金などによる水素高密度保持法の研究開発がさかんに行われているが、極低温状態の維持や、水素貯蔵合金そのものの重量や水素貯蔵量の低さなどの課題が挙げられており、実用化には至っていない[68-69]。ガスの機械式圧縮機はいくつかの種類があるが、主にガスに過剰な運動エネルギーを与えて圧力に変換するターボ型と、圧縮室の容積変化で直接ガスを圧縮する容積型に大別される。その中で、ターボ型は水素のような軽いガスの高圧化には不向きであり、容積型の往復動式が水素の高圧化には適している。いずれの圧縮機でも電力を用いて断熱圧縮と冷却を多段で繰り返すことで高圧条件を生成している。この圧縮過程では、冷却時に熱交換器を用いて放出される熱量は非常に大きく、投入電気エネルギーの大部分が損失してしまうため効率低下を招いている。また、電気エネルギーから圧力エネルギーへの変換を行うため、非常に大きなエクセルギー損失を伴うプロセスである。これらの背景から、エクセルギー率の低い熱エネルギーから水素の圧縮エネルギーへの直接的な変換を高効率で行うことにより水素利活用社会の構築が加速されると期待できる。

2-5-2 酸化鉄の酸化還元反応を用いた水素の化学圧縮技術

本研究では、熱エネルギーの圧縮エネルギーへの変換技術として気固反応を用いた水素の化学圧縮技術に着目した。本プロセスの概念図を図 16 に示す。本プロセスは、水素圧縮過程で式(4)の鉄の水蒸気酸化反応を、酸化鉄の再生過程で式(5)の鉄の水素還元反応を用いる。



酸化過程では、天然ガス（主成分：メタン）の水蒸気改質等で生成された常圧のガスを PSA で分留・精製した後に得られる純水素を用いて、酸化鉄を還元させる。次に、還元鉄と高圧にした水蒸気を同一容器内に封入する。容器内で還元鉄と水蒸気が反応することで、鉄が酸化され水素が生成する。本反応では、3mol の水蒸気が 3mol の水素に転換される反応であるため、反応容器内に導入された水を加熱することで得られる高圧の水蒸気との反応により、高圧の水素が得られる。これが常圧水素から高圧水素を生成するプロセスの概要である。なお、酸化鉄の還元は吸熱反応であるため反応進行には外部からの熱供給が必要となる。これらの熱はボイラー熱や改質器等からの排熱を想定している。また、酸化過程でも高圧の水蒸気を得るために蒸発潜熱の供給が必要となるが、酸化時の熱供給は還元側に比べて温度レベルが低いため、還元側の排熱をカスケード利用することで酸化側での別途熱供給は実質的に必要ない。このように気固反応を通して熱エネルギーが水素の圧縮エネルギーへ変換される。本プロセスは、酸化還元反応を 300℃の条件で操作すると仮定した時、水素を 80 MPa に昇圧するエネルギーと、水を約 300℃の水蒸気に加熱するエネルギーが必要である。水素を 1 Nm³ の生成に必要な水を 80 MPa まで昇圧するエネルギーは約 85 kJ であり、水を水蒸気に加熱するエネルギーは、80 MPa の条件では、水の臨界圧(22.064 MPa)を超えており、蒸発潜熱を必要としないことに起因して 0.96 MJ と消費エネルギーを抑えることが可能である。これらを合わせると、本プロセスを利用した圧縮水素生成には、1.05 MJ/Nm³_{H₂} のエネルギーが理論上必要となる。既往技術である圧縮機での水素圧縮では、80 MPa までの昇圧に 1.35 MJ/Nm³_{H₂} 必要との推算もされており、理論的にも従来の圧縮動力より省エネルギーな技術であり、エクセルギーの高い電気エネルギーの消費を抑え、比較的低温な熱エネルギーを利用可能であることなど、本プロセスは非常に有望な水素圧縮技術として位置づけられる。これらの理由から、本研究では水素の化学圧縮技術に着目し、速度論的検討を実験的に行った。(第 3 章)

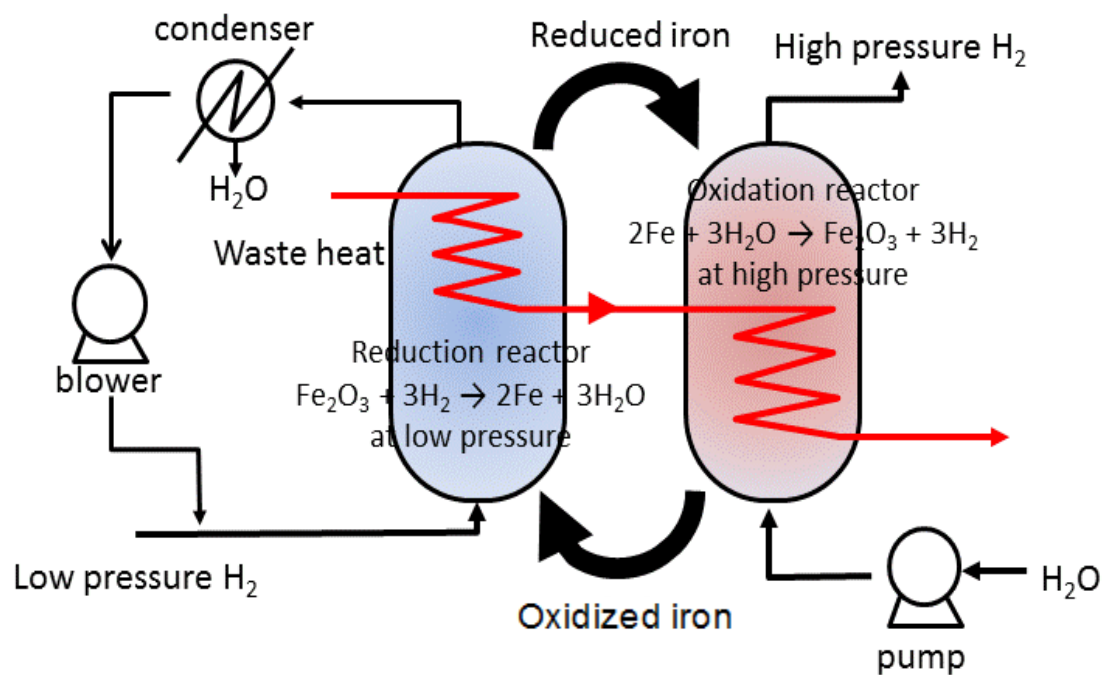


図 16 酸化還元反応を用いた水素の化学的圧縮法の概念図

3 気固反応を用いた物質移動操作の排ガス浄化技術への応用

3-1 移動体排ガス浄化の必要性

家庭用ならびに発電用熱源、工業用熱源、移動体の動力源などとして燃料を燃焼させて得られる熱エネルギーは、多種多様に利用されている。この熱エネルギーを利用する際、電気加熱などを用いない限り、必ず燃焼現象を伴い、それに応じて燃焼ガスが発生する。この燃焼ガス成分中には、粒子状物質（PM）、窒素酸化物 NO_x 、硫黄酸化物 SO_x 、化学オキシダントなど大気環境を悪化させる要因となる成分が含まれる（近年では燃焼反応の最終生成物である二酸化炭素も問題化されているのは周知の事実である）。光化学オキシダントは、窒素酸化物や炭化水素が太陽光中の紫外線により反応し生成するオゾンのことであり、強力な酸化作用を持ち気管支炎などの健康被害を起こす物質である。この燃焼ガスの大気放出量を抑制するためには、高い熱エネルギー変換効率を有するデバイスへの転換と排出される燃焼ガスを系外へ放出させる前に浄化させる装置の開発が必要である。

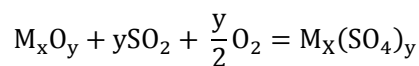
従来、乗用移動体の動力源にはディーゼルエンジンやガソリンエンジンの石油製品の燃焼により動力を取り出すシステムが使用されてきた。近年、バッテリーの蓄電性能や出力密度の向上により、電気自動車の普及段階に移行している。電気自動車は走行時に燃焼ガスを排出しないことから、環境親和性が高い技術として位置づけられる。しかし、バッテリーの性能から航続距離が制限され、長距離移動を想定した乗用車や中型以上の乗用車、船舶、重機には現時点での展開が難しく、今後も従来のエンジンシステムによる動力源に頼る必要がある。特に、ディーゼルエンジンは圧縮自着火による点火方式を採用しておりサイクル的には複合サイクルで記述され、高い圧縮比、希薄燃焼が可能であることから低回転速度、高負荷領域から高い熱効率を達成可能である[70]。ガソリンエンジンの火花点火サイクルと比較してもディーゼルエンジンには優位性があり、欧州各国ではディーゼル乗用車がシェアの約半分を占めている[71]。一方で、国内ではハイブリッドなどの高効率なガソリンエンジン車が出現する以前からほぼ 95 %に近い割合でガソリンエンジン車がシェアを占めている[72]。

国内におけるディーゼルエンジンのシェアの減少の最も大きな要因は、PM による大気環境の悪化が指摘されている。東京都の石原都知事が宣言したように、平成 15 年 10 月から関東首都圏にてディーゼル車に対して PM 規制が強化され、規制未達成車は規定の地域で走行できなくなるまで問題は深刻化している[73]。それまでに、PM の排出量を減らせなかったのは、現在の主な PM 除去法である DPF の開発が遅れたことも原因の一つではあるが、PM の発生量が減少する完全燃焼を行っていないことにある（現状 $\text{PM}_{2.5}$ という微粒子と

して排出されるという問題は生じるが)。燃料の完全燃焼を行うと筒内の燃焼温度は高温化し、 NO_x が大量に発生する。不完全燃焼状態で生成する PM の発生量と完全燃焼状態で発生する NO_x の発生量はトレードオフの関係にあり、両方を燃焼状態で削減するのは非常に複雑な制御が必要となり使用領域も限定される。ガソリンを燃料とした火花点火サイクルでは、ストイキ状態で燃焼することから、自動車三元触媒によって NO_x は N_2 に還元され比較的容易に除去される。しかし、ディーゼルエンジンでは希薄燃焼であるため自動車三元触媒は使用領域から逸脱し使用することができない。そのため、現状では NO_x は希薄燃焼時に NO_x 貯蔵触媒で貯蔵され、燃料をスパイク的に噴射することで過濃雰囲気を生成させ N_2 に還元させることで、 NO_x の排出量を制御している。この NO_x 貯蔵還元触媒は貴金属（白金、ロジウム）を大量に使用しているため非常に高価な自動車部品であり、資源の枯渇の観点からも削減が求められる[74]。そのため、触媒の負荷を下げるため、現状の移動体のディーゼルエンジンはやや PM が生成する領域にエンジン筒内の燃焼状態を制御し、 NO_x の発生量を減らして PM を DPF で捕集する制御法である。このように現状ではエンジン内の燃焼状態を抑制しているため、ディーゼルエンジンが持つポテンシャルを十分に活かし切れていない。その他の NO_x 浄化技術には、定置用ディーゼルエンジンを対象としており、貯蔵したアンモニアを用いた還元法が主であり、定置用では実用の課題は小さい。しかし、移動体ではアンモニアの搭載の点で問題があり、現状では尿素水をアンモニア貯蔵体として搭載した大型車が実用化されており、メルセデスベンツ社が乗用車への展開を始めた段階である[75-76]。また、固体還元材などを応用することにより、さらなる小型化に向けた今後の研究開発が期待されている [77-79]。しかし、これらのアンモニア還元法は定期的なアンモニアの補充・貯蔵が必要であり、また装置体積及び重量の観点から NO_x 貯蔵還元触媒による NO_x 浄化法が広く用いられている。

3-2 NO_x触媒の硫黄被毒による性能低下と脱硫フィルターによる SO_xの除去

NO_x触媒による NO_x処理と SO_x被毒の過程を図 17 に示す。ディーゼルエンジンは通常燃焼時、希薄域で燃焼が行われる。そのため、希薄域では、NO_xを BaO 等により硝酸塩の形で貯蔵させる。間欠的に燃料を噴射させることにより燃焼ガスを還元雰囲気にし、NO_xを N₂に還元させ浄化する方式が NO_x浄化原理である。BaO に NO_xを硝酸塩として貯蔵する際、燃焼ガス中により酸性度の強い SO_xが存在すると硝酸塩化より選択的に硫酸塩化反応が進行し、NO_x触媒の NO_x貯蔵量を著しく低下させてしまう[80]。SO_xの発生量は燃焼状態に関わらず燃料中の S 分の量により決まるため、発生量を抑制することは困難である。そのため、現状ではこの解決策として、SO_xの発生起源となる燃料中の S 分を水素化脱硫技術[81]やオゾンなどを用いた技術[82]を利用して 10ppmw 程度に抑えたサルファーフリー燃料が導入されている。これらの成果により、燃焼ガスの低 SO_x化（燃焼ガス中の SO₂濃度は約 0.2ppmv）は進んでいるが、それでもなお NO_x触媒の被毒劣化が存在しているとの報告がある[83]。現状では、燃焼ガスの排出規制をクリアするために SO_x被毒を考慮して過剰な NO_x触媒が搭載されており、NO_x触媒として貴金属が大量に使用されている。また、SO_x被毒から NO_x触媒を回復させるために余分な燃料が使用されている。NO_x触媒の SO_x被毒を防ぐことが可能となれば、貴金属の使用量の低減と燃料の消費量の低減を同時に行えることから、環境保全ならびに資源消費量の節約を達成しつつ、高効率な動力源であるディーゼルエンジンは普及していくと考えられる。このことから、本研究では環境改善ならびに資源投入量の削減の観点から、NO_x触媒前段に SO₂を完全に捕集する脱硫フィルターを配置する排ガス浄化方法の提案とその脱硫フィルターの開発を行った。(第 5 章)本研究の脱硫フィルターは、以下の式で示される金属化合物の気固反応とその気固反応による物質移動操作を応用し、排ガス中の SO_xの除去を行う。(第 5 章)



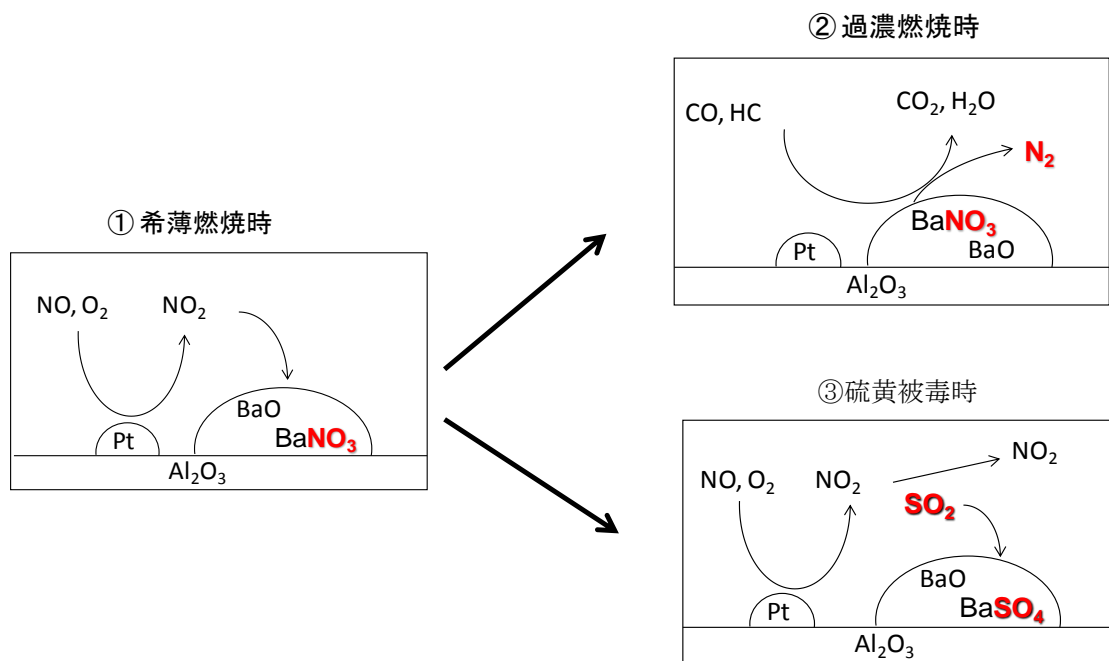


図 17 NO_x 触媒の S 被毒の概念図

4 本研究の目的および概要

本研究は、気固反応を用いた熱・移動操作を熱エネルギー変換技術と排ガス浄化技術へ応用することにより、現在我々が直面している地球環境問題およびエネルギー問題の解決を目指す。熱エネルギー変換技術では、CHP による昇温モード、燃料化回生システム、化学圧縮技術の確立を目的とした検討を行った。また、排ガス浄化技術では、都市環境の改善技術として、分散して排出される燃焼ガスの浄化技術に着目し、貴金属の消費量削減ならびに環境保全の観点から燃焼排ガスからの脱硫技術の構築を目的とした検討を行った。

以下に各章の目的と概要について述べる。

第1章では、エクセルギー再生が可能である $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプの昇温モードの課題である蓄熱温度の低下を目的として、添加材による複合反応材料の開発と評価を行った。添加材の選定には、吸湿特性を有するハロゲン塩、水酸化物から最も効果の高い添加材を選定した。また、選定した添加材により複合反応材料と実機相当の試験装置を用いて、作動熱源温度での入出力特性を実験的に評価した。また、連続的に蓄熱・放熱過程を繰り返す連続サイクル試験により、その出力の安定性及び耐久性を評価した。

第2章では、 160°C 程度の熱源により駆動することが可能となるケミカルヒートポンプの昇温モードの開発を目的として、作動媒体と吸収材の組み合わせを選定し、 $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプに着目した。本反応系における入出力に関する平衡論的な検討とモジュールによる入出力特性の実験的な検討を行った。また、実機相当の実験装置にて作動熱源温度での入出力特性と連続的に蓄熱・放熱過程を繰り返す連続サイクル試験により出力の安定性及び耐久性を評価した。また、出力の安定性を高めることを目的として開発した活性炭添着型吸収材料の連続サイクル試験を行い、出力の安定性を評価した。

第3章では、水素利活用社会構築を加速させるため、水素圧縮プロセスの高効率化を目指して既存の機械圧縮ではなく、気固反応である酸化鉄の酸化・還元反応を利用した水素の化学的圧縮プロセスに着目した。水素の化学圧縮プロセスで律速過程となる酸化鉄の水素還元反応過程にて、粒子径や反応温度などのパラメータが、還元反応速度に及ぼす影響を熱重量天秤にて実験的に評価した。その結果を踏まえてグレインモデルを用いて還元反応速度の定式化を行った。また、さらなる還元反応速度の向上を目指して、還元反応の阻

害因子である粒子反応面近傍に存在する水蒸気の影響を評価し、酸化カルシウムを水蒸気吸収材として混合させ還元反応速度の向上を実験的に検討した。

第 4 章では、熱エネルギーによる燃料エネルギーへのエクセルギー再生を行うことが可能である気固触媒反応を用いた燃料化回生システムに着目した。実プロセスで使用する改質反応器として充填層型を想定し、実プロセスの運転に近い条件で DME 水蒸気改質反応を行った。実験条件は触媒重量と流量の比(W/F)、反応温度、DME 分圧、水蒸気分圧をパラメータとして、各反応率を測定することにより、充填層型反応器の設計に必要な改質反応速度式の算出を行った。さらに求めた反応速度式より反応装置の必要触媒量の推算を行い、スケールの観点から実現可能性を検討した。

第 5 章では、移動体のディーゼルエンジンから排出される SO_x の浄化装置の開発を目的とし、気固反応を利用した脱硫フィルターの開発に着目した。単体を中心に脱硫材のスクリーニングを行い、炭酸カルシウムを脱硫材として選定した。ディーゼル燃焼ガス条件下での脱硫フィルターの設計特性として、高空間速度条件下で SO_x の完全捕集の可能性を充填層反応器にて評価し、本研究で提案した脱硫フィルターの有効性と基礎特性を検討した。また、充填層では高い充填率と引き換えに高い圧力損失も生じてしまう。そのため、本研究では、車載を想定しているためモノリス構造体に炭酸カルシウムを担持して圧力損失を軽減した脱硫フィルターを作成し脱硫フィルターの特性としてモノリス構造体での完全捕集の可能性の検討、担持膜厚の影響ならびに温度特性の評価を行った。

終章では、本研究で得られた成果をまとめると共に今後の課題について述べた。

参考文献

- [1]BP Statistical Review of World Energy June 2011
- [2]斎藤一ら, 日本エネルギー学会誌, Vol.77, No.7, pp.531-753 (1998)
- [3]日本科学者会議公害環境問題研究委員会編, 地球温暖化防止とエネルギー課題, 水曜社, (1997)
- [4]第 64 回国連総会における鳩山総理大臣一般討論演説, 首相官邸 HP
(http://www.kantei.go.jp/jp/hatoyama/statement/200909/ehat_0924c.html)
- [5]EDMC/エネルギー経済統計要覧 2008 年度版
- [6]平資源エネルギー庁, 成 22 年度(2010 年度)エネルギー需給実績
- [7]加藤丈佳ら, 電気学会論文誌 B, Vol.130, NO.3, pp.305-312 (2010)
- [8]資源エネルギー庁, 平成 22 年度エネルギーに関する年次報告 第 2 部エネルギー動向①
- [9]化学工学会エネルギー部会編, 骨太のエネルギーロードマップ
- [10]環境省, 生物多様性センター自然環境調査報告書
- [11]IPCC レポート Climate Change 2007 Synthesis Report
(http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_synthesis_report.htm)
- [12]原田幸明ら, 自動車技術, Vol.63, No.11, pp.4-13 (2009)
- [13]国土交通省国土地理院, 地殻変動情報 (<http://www.gsi.go.jp/CRUST-index.html>)
- [14]環境省, ディーゼル自動車・ガソリン自動車 09 年規制値 (上限値)
(http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=10652&hou_id=9156)
- [15]独立行政法人国立環境研究所, 大気環境月間値・年間値データの閲覧
(http://www.nies.go.jp/igreen/td_disp.html)
- [16]環境省, 環境省 HP 平成 19 年度大気汚染状況について
(http://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h19/index.html)
- [17]化学工学会編, 化学工学の進歩シリーズ 13 固体反応プロセス工学, 槇書店
- [18]化学工学会編, 化学工学の進歩シリーズ 40 進化する反応工学, 槇書店
- [19]白井裕三ら, 化学工学論文集, Vol.27, No.1, pp.85-92,(2001)
- [20]柏木孝夫ら編集, 高性能ケミカルヒートポンプ応用事例集,サイエンスフォーラム (1991)
- [21]国内 10 電力会社 HP, 例 中部電力 (<http://www.chuden.co.jp/>)
- [22]JETRO, 日本の燃料電池産業動向 Industrial report, (2006)

- [23]ENEOS, PEFC 型家庭用燃料電池エネファーム仕様書
(<http://www.noe.jx-group.co.jp/lande/product/fuelcell/spec.html>)
- [24]ENEOS, SOFC 型家庭用燃料電池エネファーム仕様書
(<http://www.noe.jx-group.co.jp/lande/product/fuelcell/spec.html>)
- [25]水素・燃料電池ハンドブック編集委員会編, 水素・燃料電池ハンドブック, オーム社
- [26]自動車技術会, 自動車技術, Vol.65, pp.102-110 (2011-09)
- [27]電力中央研究所, 研究報告 Q(090019), pp.1-12 (2010-05)
- [28]技術情報会, ケミカルヒートポンプの原理・構成 低温廃熱回収技術と自動車への応用
- [29]リアライズ理工センター, 熱電変換システム技術総覧, サイペック
- [30]技術情報化協会, 熱電変換システムの高効率化・高信頼性化技術
- [31]KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, Vol. 59, No. 2, pp.210-216 (2009)
- [32]蓄熱・増熱技術編集委員会編, 蓄熱・増熱技術, IPC (1985)
- [33]垣内正志ら, 化学工学論文集, Vol.31, No.5, pp.361-364 (2005)
- [34]日立アプライアンス, 熱利用システムカタログズ (2010)
- [35]Yasuyuki Saito et al, International J.Energy, Vol.11, pp.549-552 (1987)
- [36]Bakken.K et al, Int.Cof.on Energy Storage Brighton U.K., pp.23 (1981)
- [37]Offenhartz et al, Int.Solar Energy Soc.Congr.Sun 1, pp.488-490 (1978)
- [38]米田正ら, 太陽エネルギー, Vol.5, No.4, pp.132-136 (1979)
- [39]加藤之貴ら, 化学工学論文集, Vol.19, No.6, pp.1213-1216 (1993)
- [40]窪田光宏ら, Journal of chemical Engineering of Japan, Vol.33, NO.5, pp.797-800 (2000)
- [41]窪田光宏ら, Journal of chemical Engineering of Japan, Vol.34, NO.3, pp.632-635 (2001)
- [42]KyawKyaw et al, Journal of chemical Engineering of Japan, Vol.29, No.1, pp.112-118 (1996)
- [43]Hironao Ogura et al, Journal of chemical Engineering of Japan, Vol.40, NO.13, pp.1252-1256 (2000)
- [44]KyawKyaw et al, Journal of chemical Engineering of Japan, Vol.31, No.2, pp.281-284 (1998)
- [45]シャクライティ アブリズら, 化学工学論文集, Vol.31, No.4, pp.253-258 (2005)
- [46]松田仁樹ら, 化学工学論文集, Vol.11, No.5, pp.542-548 (1985)

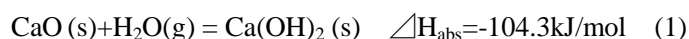
- [47]小倉裕直ら, 化学工学論文集, Vol.17, No.5, pp.916-923 (1993)
- [48]小倉裕直ら, 化学工学論文集, Vol.18, No.5, pp.669-676 (1993)
- [49]Yukitaka Kato et al, Applied Thermal Engineering, Vol.18, No.3-4, pp.85-92 (1998)
- [50]吉田邦夫編, エクセルギー工学・理論と実際, 共立出版(1999)
- [51]唐木田健一, エクセルギーの基礎, オーム社 (2005)
- [52]信沢寅男, エネルギー工学のためのエクセルギー入門 (1980)
- [53]中垣隆雄ら, Journal of chemical Engineering of Japan, Vol.73, NO.9, pp.435-437 (2009)
- [54]Kesser et al, J. Eng. for Gas Turbines and Power, Vol.116, pp.277-284 (1994)
- [55]朴海洋ら, 機械論文集 B, Vol.73, pp.1331-1136(2007)
- [56]岡田達典ら, 機械論文集 B, Vol.58, pp.3189-3194 (1992)
- [57]Kuchonthara et al, Journal of chemical Engineering of Japan, Vol.39, pp.545-552 (2006)
- [58]中川二彦ら, エネルギー・資源, Vol.28, No.1, pp.120-126(2007)
- [59]水素・燃料電池ハンドブック編集委員会, 水素・燃料電池ハンドブック, オーム社 (2006)
- [60]国際化学物質安全カード, メタノール ICSC 番号 0057
- [61]日本 DME フォーラム編, DME ハンドブック, オーム社 (2006)
- [62]エネルギー・資源学会, 水素エネルギー社会, 省エネルギーセンター (2008)
- [63]自動車技術会, 自動車技術ハンドブック 1 基礎・理論編 (2008)
- [64]R.M. Moore et al, Journal of Power Sources, Vol.141, Issue 2, pp. 272-285 (2005)
- [65]W.G. Colella et al, Journal of Power Sources, Vol.150, pp.150-181, (2005)
- [66]朴海洋ら, 都市計画論文集, Vol.40, pp.31-36, (2005)
- [67]朴海洋ら, エネルギー資源学会研究発表会講演論文集 Vol.24, pp.57-60 (2005)
- [68]Billur sakintuna et al, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.32, No.1121 – 1140 (2007)
- [69]S. Nathira et al, Journal of Alloys and Compounds, Vol.467, Issues 1-2, pp.124-129 (2009)
- [70]田坂英紀著, 坂田勝編, 内燃機関(第 2 版), 森北出版株式会社 (2005)
- [71]国土交通省, 自動車保有車両数(平成 19 年 7 月)
- (http://www.mlit.go.jp/toukeijouhou/toukei07/sokuhou/car_possession/car_possession07_07_.html)
- [72]クリーンディーゼル普及推進方策 (クリーンディーゼル普及推進戦略 詳細版)

- (<http://www.meti.go.jp/press/20080731004/20080721004-3.pdf> pp.5, pp. 25-26)
- [73]羽田政明ら, 自動車技術, Vol.63, No. 11, pp. 42-47, (2009)
- [74]東京都環境部 HP(http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/jidousya/diesel/circum_5.htm)
- [75]James Sullivan et al, Applied Catalysis B, Environmental 70 pp. 205-214 (2007)
- [76]Hristain Enderle et al, SAE paper 2008-02-1182 (2008)
- [77]Tue Johannessen et al, SAE paper 2008-01-1027 (2008)
- [78]Gary Fulks et al, SAE paper, 2009-01-0907 (2009)
- [79]Wemer Muller et al, Solid-Urea-SCR-an alternative 1st International CTI Forum
SCR-System (2007)
- [80]Rolf Brück et al, SAE paper, 2009-01-0904 (2009)
- [81]Toshiaki Hisamitsu, 石油学会誌, Vol.40, No.1, pp.11-22 (1997)
- [82]大槻周次郎ら, 石油学会誌, Vol.42, No.3, pp.315-320, (1999)
- [83]Jae-Soon Choi, Catalysis Today, Vol.136, pp.173-182 (2008)

第1章 気固反応を用いた $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプにおける
蓄熱温度の低温度化に関する検討

1 緒言

CaO/H₂O ケミカルヒートポンプは、反応材料と作動媒体を CaO と H₂O とした気固反応を利用したケミカルヒートポンプ(ChP)であり、式(1)に示す水和反応とその逆反応である脱水反応を繰り返すことにより駆動する。序章においても述べたが、理論反応平衡に合わせて駆動することにより、環境温度に相当する T_{Low} を 20℃と想定した場合、368℃にて蓄熱される。また、容器内圧を大気圧以下の条件で想定した場合、1 気圧の H₂O 圧力下の水和反応により 525℃の反応熱が出熱され 157℃(=T_H-T_M)の昇温がなされる。エクセルギー率 0.11 と 0.33 の中温熱が 0.41 の高温熱へエクセルギー再生されていることがわかる。また、蒸発器と凝縮器におけるエクセルギーの損失は 4.5kJ/mol であり、反応器におけるエクセルギーの増加は 7.0kJ/mol となる。その結果、エクセルギーを 1.56 倍の量に増やすことが可能である。



これまでに本ケミカルヒートポンプの実用化を目的として、水和・脱水反応における反応速度解析[1]、試作ケミカルヒートポンプ装置による動作試験が行われている[2-3]。その結果、本反応系における水和反応は 0.1 気圧以上の水蒸気圧雰囲気において高い反応速度を有しており、平衡反応温度近傍においても高い出力が可能であることが明らかとなっている。一方で、脱水反応における反応速度は遅く、特に平衡温度近傍において反応速度が極端に低下することが報告されている[4]。そのため、実機では脱水反応を進行させるために平衡反応温度に対してより高い蓄熱温度にて脱水反応を進行させる必要がある[5]。蓄熱温度の上昇はエクセルギー再生の効果が低下することや、排熱回収率の低下を招くことから解決すべき問題と位置づけられる。これまでに、本反応系と同様な Mg(OH)₂ の脱水反応において、反応速度を高めるために、MgO とハロゲン塩による複合反応材料が提案されており、その効果の評価がなされている[6-7]。また、ケミカルヒートポンプは、蓄熱と放熱過程のサイクルに合わせて反応材料の水和と脱水反応を行い体積変化が繰り返し生じる。そのため、焼結等の物理的な変化が引き起こされ[8]、反応材料の反応性の低下や伝熱面からの剥離等による出力の低下が想定される。これらの変化は反応材料と作動媒体の組み合わせに大きく依存するため、各組み合わせにおいて出力の安定性の評価が必要となる。既往研究においては、本反応系では数回程度のサイクル試験により反応材料の安定性が評価されているが[2]、機器出力として安定性を評価した例は報告されていない。

これらの背景から、本研究ではエクセルギー再生が可能である $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプにおける脱水反応温度の低下を目的として、添加材付加による複合反応材料の開発と評価を行った。添加材には脱水反応における活性化エネルギーの低下を目的に、吸湿性を有するハロゲン塩、水酸化物から実験的に選定した。また、実機相当の実験装置を用いて、選定した添加材による複合反応材料の水和と脱水反応のサイクル実験を行い、脱水反応温度の低温度化の効果を示した。また連続的にサイクルを行い、その出力特性の変化から出力の安定性を示した。

2 複合反応材料の開発

2-1 実験装置ならびに実験条件

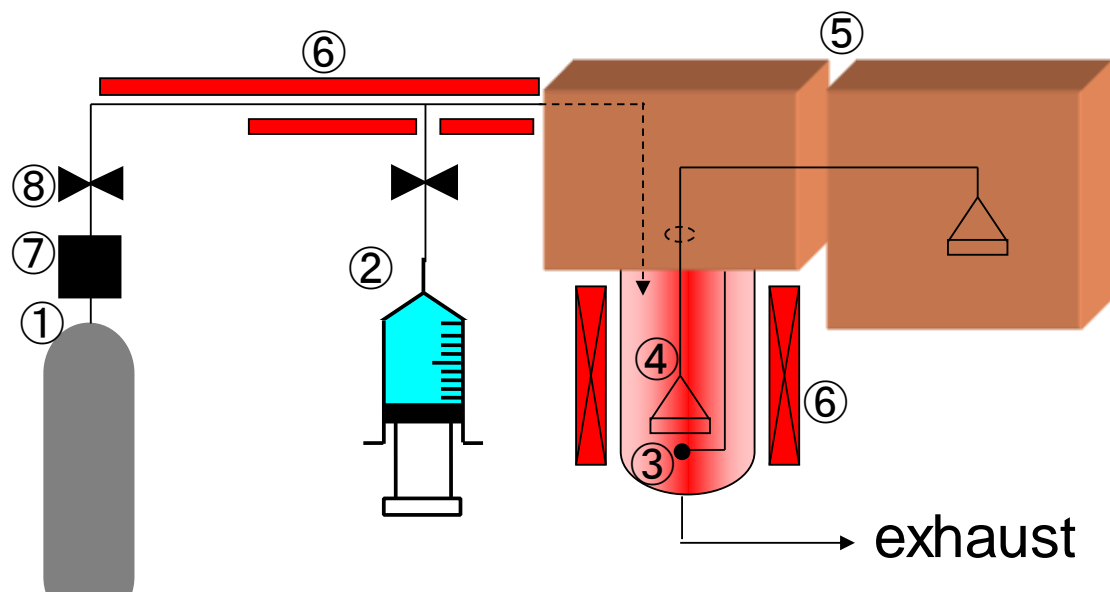
本節では、CaO/H₂O ケミカルヒートポンプにおける Ca(OH)₂ の脱水温度の低下を目的として、CaO に添加材を加えた複合反応材料の開発と評価を行った。本実験では、添加材の候補材料として吸湿性を有するハロゲン塩 (LiCl, LiBr, CaCl₂, NaCl, KCl)、水酸化物 (LiOH, KOH, NaOH) を挙げた。各添加材を CaO に加えた各複合反応材料と CaO 単体の脱水開始温度を比較することにより、脱水反応温度の低温度化の効果を示すとともに、有効な添加材の選定を行った。

図 1-1 に本実験で使用した熱重量測定装置の概略図を示す。試料をアルミナセル(直径 6.0mm, 深さ 2.5mm)に載せ熱重量天秤装置(島津製作所製 TGA-50)にて温度と試料重量の経時変化を測定する。使用ガスの窒素はマスフローコントローラーにより、流量を制御して供給した。また、水蒸気はマイクロシリンジポンプ(KD Scientific 社製 KDS100)により、130℃まで加熱された蒸発部に供給され窒素と混合した。脱水反応特性の評価実験では、窒素流通下において 5℃/min の昇温速度で昇温させて試料の重量変化を測定した。また、水和反応特性の評価実験では、窒素流通下かつ温度 350℃一定に保持した状態から窒素に水蒸気を同伴させ、水蒸気分圧を上げて試料の重量変化を測定した。実験試料である CaO 単体には粒子径 50-100μm の Ca(OH)₂ を用いた。複合反応材料は同 Ca(OH)₂ 粒子を各添加材の水溶液と混合した後 250℃まで加熱して水分を除去して作製した。作製過程ならびに CHP の運転時において、ハロゲン塩と Ca(OH)₂ と陰イオンの置換反応が起こり、CaCl₂ ならびに CaBr₂ 変化することが想定されるが、平衡計算(平衡計算ソフト Factsage 6.2)により Ca(OH)₂ と LiCl は置換反応が起こらないことが明らかとなっている。これは、Ca(OH)₂ が置換反応により生成される LiOH よりも塩基性が強いためである。今回、その他の添加剤においても同様である。

各添加材は本実験の温度条件では吸湿性が無く、試料重量変化は CaO の水和・脱水量に相当する。本実験では、水和・脱水反応の進行度を評価する指標として、測定した重量変化から式(1)を用いて算出される水和率を用いた。

CaO 水和率 [-]

$$\eta = \frac{\Delta W_{\text{exp}}}{\Delta W_{\text{theo}}} = \frac{\Delta W_{\text{exp}}}{W_0 \cdot \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2} - M_{\text{CaO}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}}} \quad (1)$$



- ① N₂ tank ② Micro Syringe Pump ③ Thermocouple
 ④ Sampling Stage ⑤ Thermogravimetry
 ⑥ Heater ⑦ Mass Flow Controller ⑧ Valve

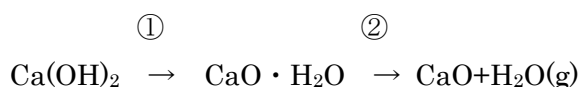
図 1-1 熱重量測定装置の概念図

2-2 添加材料の選定

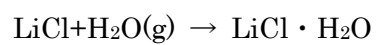
本節では、前節に示した各添加材による複合反応材料と CaO 単体に対して熱重量天秤により脱水・水和反応速度の評価を行った。実験結果の代表例として、塩化リチウムを添加材とした CaO-LiCl 複合反応材料と CaO 単体における脱水反応の水和率の変化を図 1-2 に示す。CaO 単体では脱水反応は 407℃で開始しており、CaO-LiCl 複合反応材料 (LiCl:30mol/%)では、346℃で脱水反応が開始しており約 60℃の脱水温度の低下が確認された。脱水開始温度は水和率が 99%に達した時点の温度とした。これらの結果から CaO を複合反応材料とすることにより、脱水反応温度の低温度化が図れることが示された。また、LiCl の添加割合が 10mol%以上では低温度化の効果が鈍化しており、CaO の充填効率の低下と LiCl の添加割合で最適化が行われると想定される。図 1-3 に水和反応の水和率の変化を示す。CaO 単体と CaO-LiCl 複合反応材料では、水和反応特性に大きな差は確認されず、その水和反応特性を維持している。

各添加材における複合反応材料の脱水開始温度と CaO 単体の脱水温度から低下した温度差を表 1-1 に示す。ハロゲン塩、水酸化物の多くは CaO 単体に対して脱水温度の低温度化が確認され、LiCl が最も低温度化の効果を示した。Ca(OH)₂ の脱水過程は以下の過程により進行することが知られており、Ca(OH)₂ の結晶構造から錯体として水分子を水和した CaO・H₂O へ変化する過程①とその水和した過程②に分けられる。反応温度 400℃以上においては過程②の反応速度は十分に速く、全体の反応は①に律速されることがこれまでに示されている。しかし、400℃以下の反応平衡に近い領域では、全体の反応速度が極端に低くなることから、②の反応速度が全体反応速度を律するようになっていると想定される。本研究では、吸湿特性の有する材料を CaO に添加することにより、②の反応における活性化エネルギーが低下したことにより全体の反応速度が向上したと推測される。Ca(OH)₂ の脱水反応温度に対して、吸湿材料の吸湿反応温度は十分が高いため、吸湿反応が進行することはない。しかし、CaO・H₂O と吸湿材料が共存することにより、中間体が生成して活性化エネルギーの低い反応経路が形成されて、活性化エネルギーが低下した可能性がある。今後、各反応過程において Ca(OH)₂ と吸収材料がどのような形で存在しているのか、また、それらが反応速度に与える影響を詳細に検討する必要がある。

Ca(OH)₂ の脱水過程



LiCl の吸湿反応



Ca(OH)₂ の脱水過程(吸湿材の共存下)



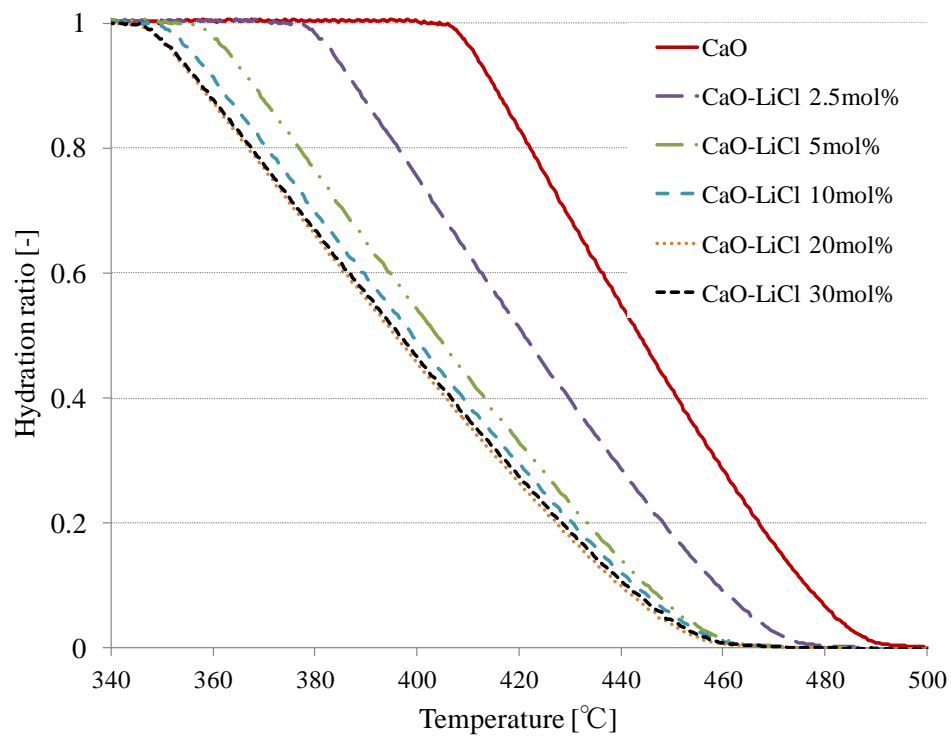


図 1-2 CaO-LiCl 複合反応材料における脱水特性

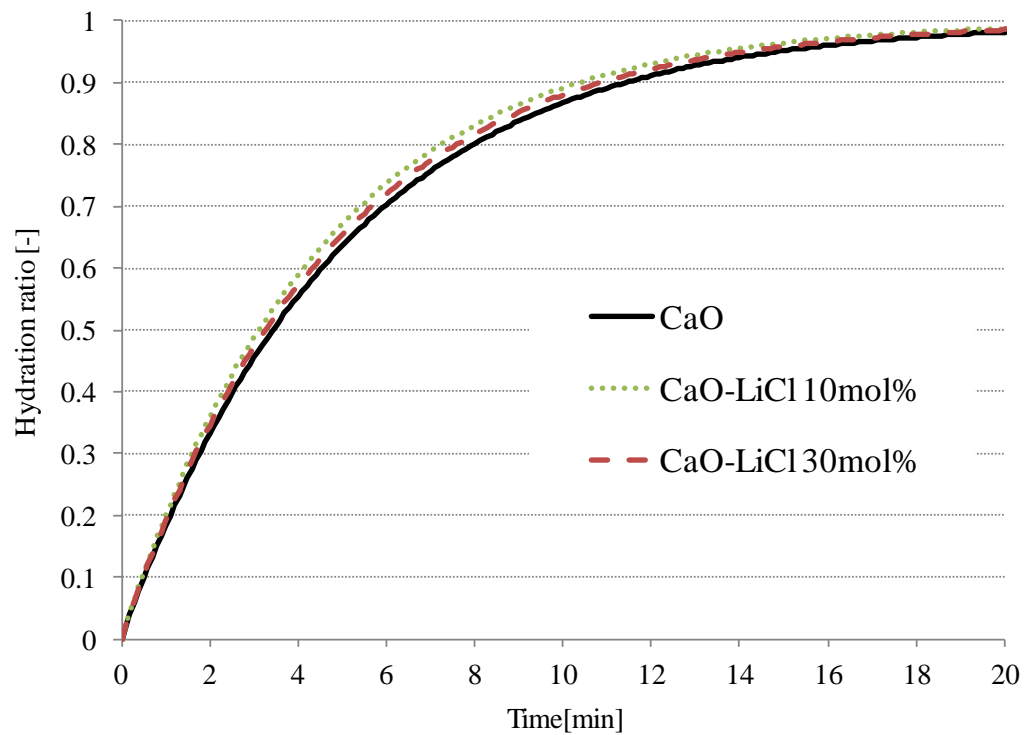


図 1-3 CaO-LiCl 複合反応材料における水和反応特性

表 1-1 各複合反応材料における脱水開始温度

	脱水開始温度[°C]	ΔT
CaO	407	-
CaO-LiCl (LiCl:30mol%)	346	61
CaO-LiCl (LiCl:20mol%)	346	61
CaO-LiCl (LiCl:10mol%)	349	58
CaO-LiCl (LiCl:5mol%)	356	51
CaO-LiCl (LiCl:2.5mol%)	378	29
CaO-NaCl (NaCl:10mol%)	398	9
CaO-KCl (KCl:10mol%)	395	12
CaO-LiBr (LiBr:10mol%)	372	35
CaO-CaCl ₂ (CaCl ₂ :10mol%)	382	25
CaO-KOH (KOH:10mol%)	381	26
CaO-NaOH (NaOH:10mol%)	374	33
CaO-LiOH (LiOH:10mol%)	371	36

3 実証実験装置を用いた出力特性の評価試験

3-1 実験装置ならびに実験方法

本節では、前節で低温度化の効果が最も高かった CaO-LiCl 複合反応材料と CaO 単体を用いて、実証実験装置にて出力特性を評価した。図 1-4 に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。装置は実機と同様に、反応器、蒸発器と凝縮器により構成した。それぞれの熱源を想定した恒温槽を設置しており、温度制御した熱交換流体を各器へ供給した。熱交換流体は、反応器に対しては高温用熱媒体油、蒸発器と凝縮器には水を用いた。温度測定用の白金測温抵抗体は、各器の熱交換流体の入口と出口に、流量測定用の流量計は出口に設置した。反応器と各器の間には弁を設置しており、任意のタイミングで反応器との接続を行うことが可能となっている。反応器には熱交換器と反応材料により構成されるモジュールが収納されており、熱交換流体と反応材料が反応熱を熱交換できる構造となっている。本実験にて用いたモジュール(充填前後)を図 1-5 に示す。熱交換器の材質はステンレスであり、重量は 250g、寸法は横 120mm×縦 135mm×高さ 10mm、体積は 0.16L、伝熱面積は 0.13m² となっている。反応材料には CaO 単体と CaO-LiCl 複合反応材料(LiCl:30mol%)の 2 種類を用いており、それぞれ 30g をモジュールに充填した。CaO 単体には粒子径 50-100μm の Ca(OH)₂ を用いた。また、複合反応材料は同 Ca(OH)₂ 粒子を LiCl 水溶液と混合した後 250℃まで加熱して水分を除去して作製した。

本実験における熱源条件を表 1-2 に示す。本実験では、より正確な出力を測定するために放熱と蓄熱過程における反応器温度を一定とした。Test1 では各蓄熱条件にて凝縮器と反応器間のバルブを開いて蓄熱した後、蒸発器と反応器間のバルブを開き放熱過程へ切り替えてサイクルを行った。また、Test2 では蓄熱時間を 2h、放熱時間を 300s として、連続的に 100 回のサイクルを行った。

表 1-2 実証実験における条件

	Test1	Test2
T _{rea} [°C]	360,370,380,390	380
F _{rea} [L/min]	1.5	1.5
T _{con} [°C]	20	20
F _{con} [L/min]	6.0	6.0
T _{eva} [°C]	70	70
F _{eva} [L/min]	3.0	3.0

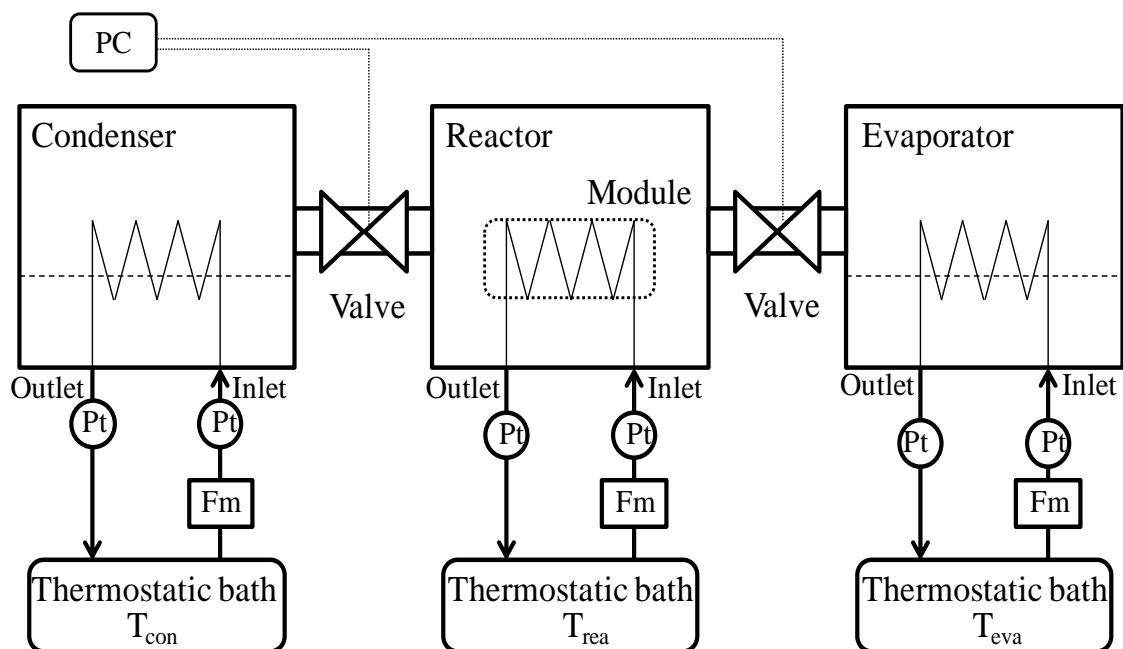


図 1-4 実証実験装置の概要図

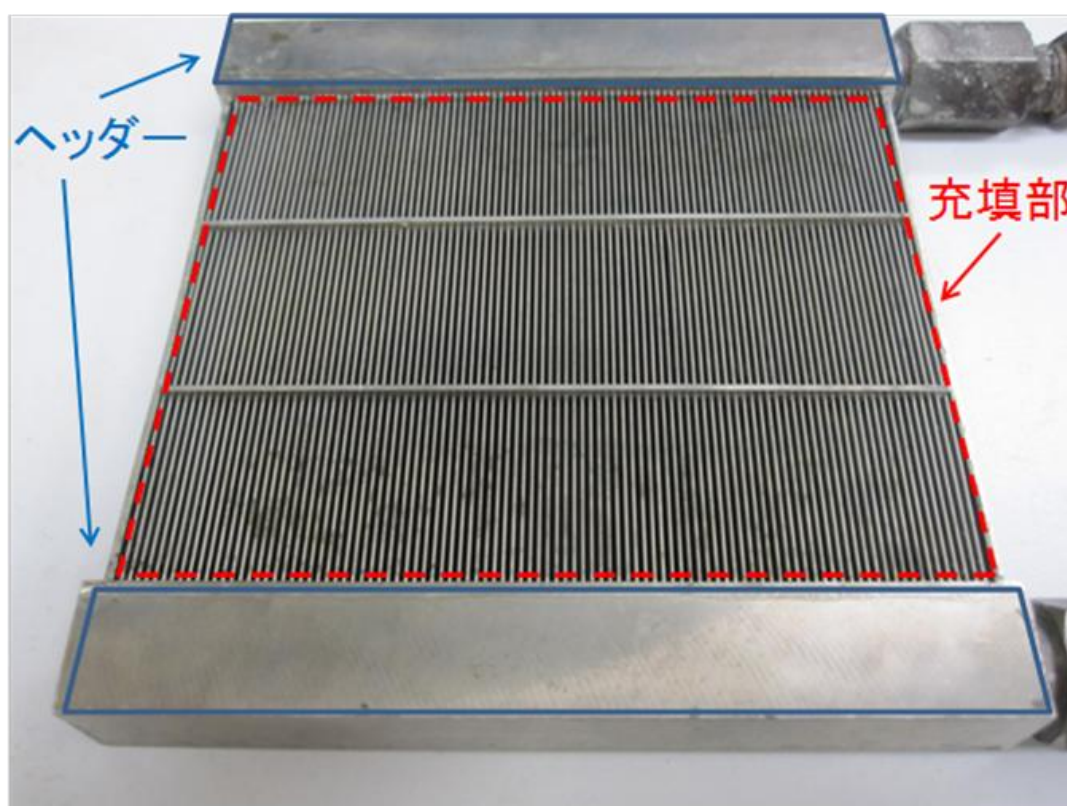


図 1-5 モジュール外観(充填前)



図 1-5 熱交換器外觀（充填後）

3-2 出力密度と反応材料利用率の算出方法

本実験では出力特性の評価に出力密度と反応材料利用率の二つの指標を用いた。出力密度は実験により得られた反応器における熱交換流体の入口と出口の温度差と流量から式(2)を用いて算出した。出力密度は実測された出力をモジュール体積で除すことにより規格化した指標となっている。また、反応材料利用率は式(4)を用いて、式(3)により得られた交換熱量の積算値を反応材料中 CaO の充填量から得られる理論発熱量で除して算出した。複合反応材料中の塩化リチウムは、本実験条件の温度では平衡論的に水吸収性がないことを、予備実験において確認している。

出力密度 $P_{\text{rea}}[\text{W/L}]$

$$P_{\text{abs}} = \frac{C_{\text{fluid}} \cdot \rho_{\text{fluid}} \cdot F_{\text{rea}} (T_{\text{rea,out}} - T_{\text{rea,in}})}{60 \cdot V_{\text{mod}}} \quad (2)$$

積算交換熱量 $Q_{\text{hex}}[\text{J}]$

$$Q_{\text{hex}} = \int_0^t P_{\text{rea}} \cdot V_{\text{mod}} dt \quad (3)$$

反応材料利用率[-]

$$\eta = \frac{Q_{\text{hex}} \cdot M_w}{\Delta H_{\text{rea}} \cdot w} \quad (4)$$

3-3 蓄熱条件と出力特性

図 1-6 に蓄熱時間 1h における各蓄熱温度に対する放熱出力密度と反応材料利用率の時間履歴を示す。蓄熱過程から放熱過程に切り替えるタイミングを経過時間の 0s とした。蓄熱温度 390℃における放熱過程の出力密度の履歴では、9.5s 付近で 1500mW/cm^3 のピークに達しており、熱回収完了までには約 260s の時間経過を要した。また、蓄熱温度の上昇とともに、出力密度は増加する傾向があり、熱回収にかかる時間も長くなる傾向がある。その結果、熱回収完了時の反応材料利用率が増加しており、脱水反応により蓄熱した反応材料の割合が蓄熱温度の上昇により高くなっていることが確認できる。図 1-7 に各反応材料における蓄熱温度と時間に対する熱回収完了時の反応材料利用率を示す。複合反応材料では、蓄熱時間の増加と温度の上昇に伴い反応材料利用率が増加しており、蓄熱温度 390℃では 2h かけることで 0.65 の反応材料利用率を得られた。本実験条件における理論反応平衡温度 368℃に対して、370℃においても出力が確認され、反応平衡近傍においても脱水反応が進行したことがわかる。一方、CaO 単体では蓄熱温度 390℃以下では出力は確認されず、蓄熱過程における脱水反応が進行していないことがわかる。これらの結果から、CaO 単体では駆動することができない蓄熱温度範囲(370-390℃)においても、CaO-LiCl 複合反応材料は出力が可能であり、CaO に LiCl を添加することにより、蓄熱温度の低下が可能であることが示された。

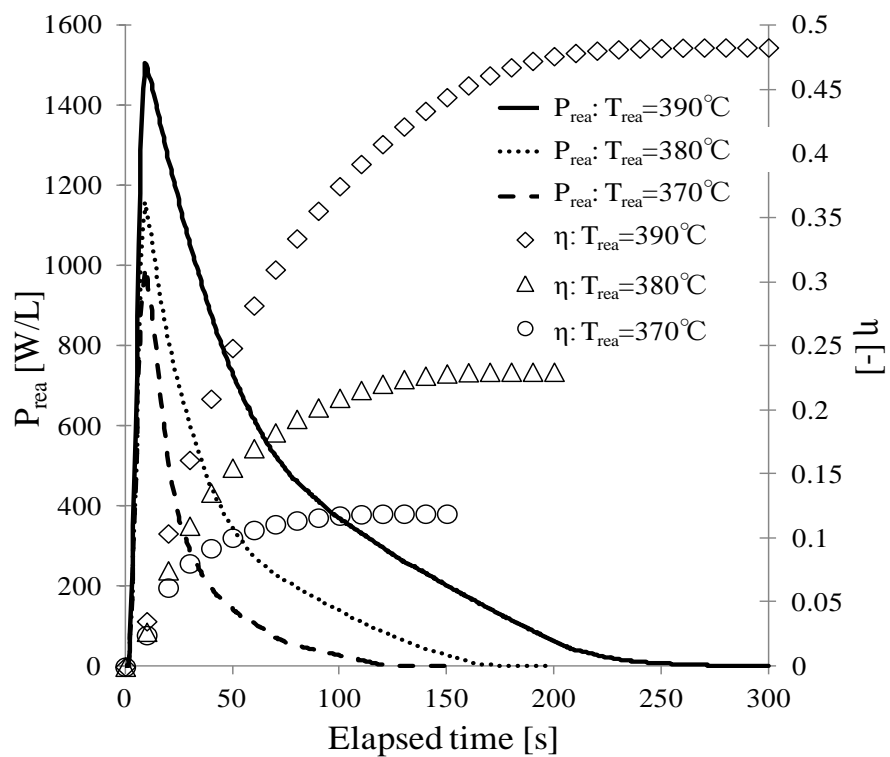


図 1-6 Time-history of power density in heat release step (Absorbent:CaO-LiCl)

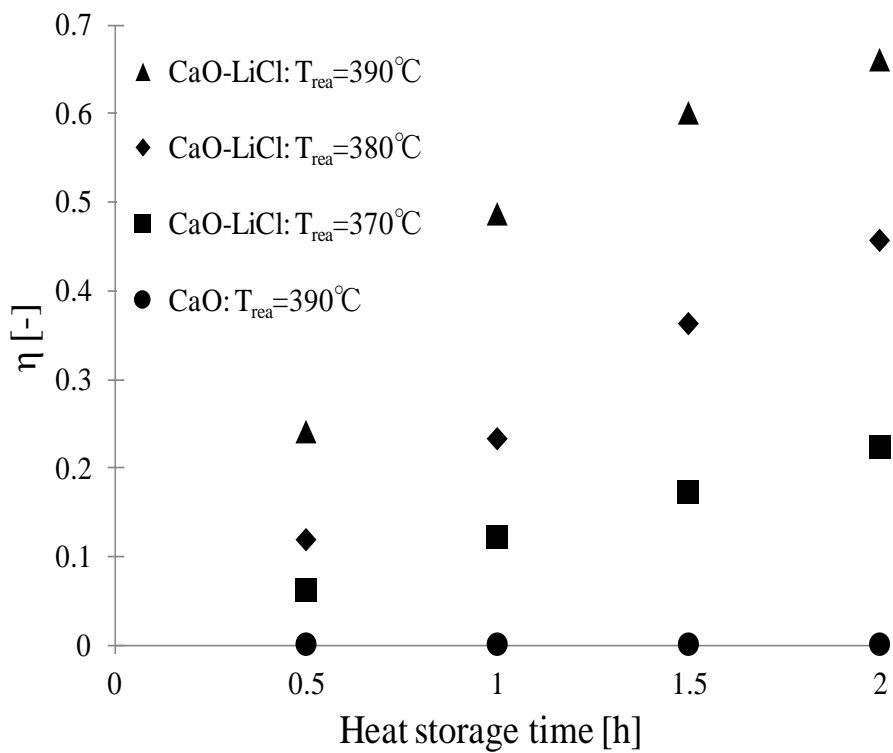


図 1-7 蓄熱条件と反応材料利用率

3-4 連続サイクル実験

図 1-8 に蓄熱と放熱過程の連続サイクルにおける放熱過程の出力密度の時間履歴を示す。出力密度の時間履歴から、100 回のサイクルの繰り返しにおいても、ピークの位置や熱回収の完了時間は大きな変化は見られなかった。また、出力密度のピーク値の変動は $70\text{mW}/\text{cm}^3$ 以内に収まっており、熱回収完了までの平均では 4% 以内に収まった。図 1-9 に連続サイクルにおける熱回収完了時の吸収材利用率を示す。反応材料利用率の平均値に対して、繰り返しによる変動は 0.01 の範囲に収まった。これらの結果から出力密度の時間履歴と反応材料利用率において一定の再現性が確認され、CaO-LiCl 複合反応材料において連続的に安定な出力が可能であることが示された。図 1-10 に連続サイクル後のモジュールの画像を示す。サイクルにおける水和・脱水反応の繰り返しにより焼結が進行し粒子群が形成されていることがわかる。これら物理的な変化がより長期的なサイクルにおいて、どの程度影響があるかは今後検討する必要がある。また、実機において蓄熱と放熱過程の反応器温度に大きな差がある状態で運転することが想定されるため、その温度スイングを想定した実験により、評価することが今後必要である。

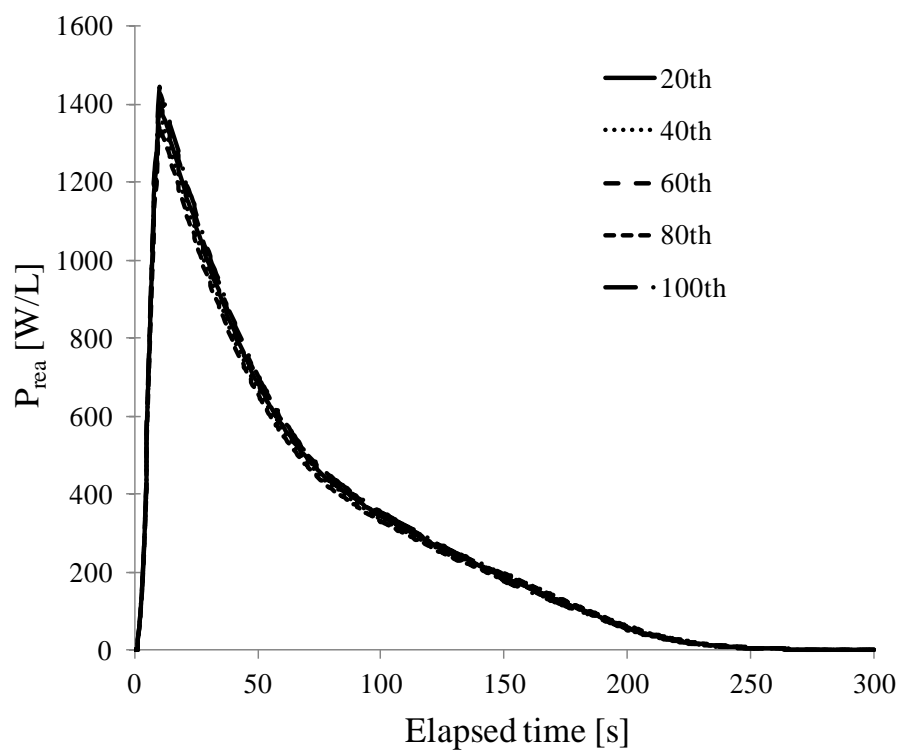


図 1-8 連続サイクルにおける出力履歴の変化

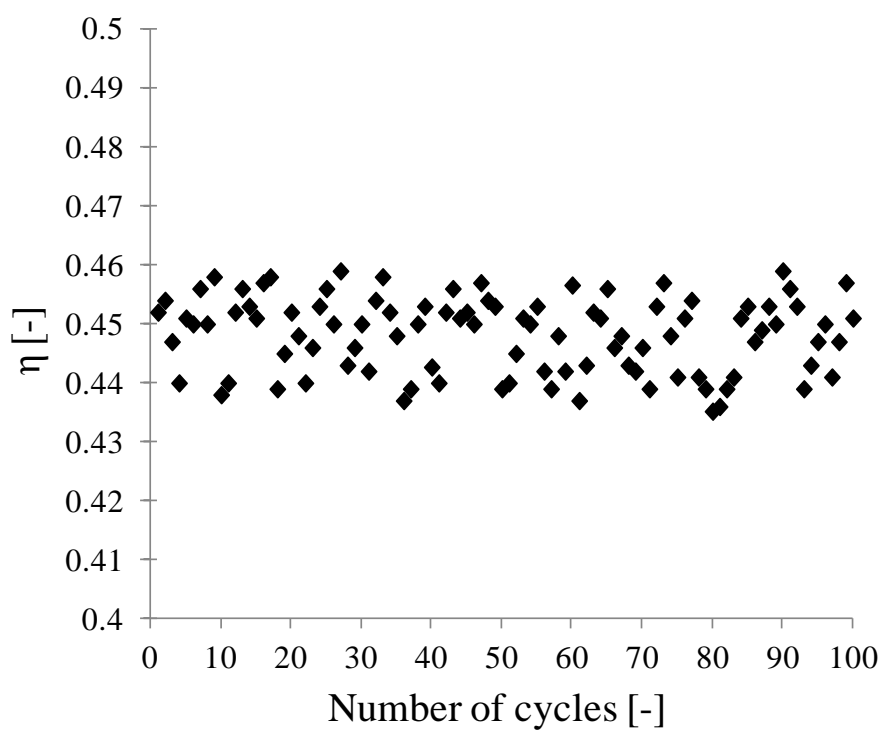


図 1-9 連続サイクルにおける反応材料利用率の変化



図1-10 連続サイクル実験後におけるモジュール外観

4 結言

本研究ではエクセルギー再生が可能である $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプにおける脱水反応温度の低下を目的として、添加材付加による複合反応材料の開発と評価を行った。また、実機相当の実験装置を用いて、選定した添加材による複合反応材料の水和と脱水反応のサイクル実験を行い出力特性の評価を行った。その結果、以下の知見を得た。

1. 吸湿性を持つハロゲン塩、水酸化物の多くは CaO 単体に対する脱水反応温度の低温度化が確認され、 LiCl が最も高い効果を示した。また、 LiCl の添加割合が 10mol% 以上では低温度化の効果が鈍化しており、 CaO の充填効率の低下と LiCl の添加割合で最適化が行われる。
2. 実機相当の実験装置において、 CaO 単体では駆動することができない蓄熱温度範囲 (370-390℃)においても CaO-LiCl 複合反応材料は出力可能であり、 LiCl による CaO の複合化が蓄熱温度の低下に効果的であることが示された。
3. 連続サイクル実験により、100 回程度の繰り返しにおいて出力履歴及び反応材料利用率には大きな変化は確認されず、 CaO-LiCl 複合反応材料における出力の安定性が示された。

記号・単位

m	=molar
ΔH	=reaction heat [kJ/mol]
P_{rea}	=power density of module[W/L]
C_{fluid}	=heat capacity of fluid[J/(g · °C)]
ρ_{fluid}	=density of fluid[g/L]
F_{rea}	=flow rate of reactor[L/min]
F_{con}	=flow rate of condenser[L/min]
F_{eva}	=flow rate of evaporator[L/min]
V_{mod}	=volume of module[L]
Q_{hex}	=total heat of heat exchange[J]
η	=effective utilization of absorbent[-]
T_{rea}	=temperature of thermostatic bath for reactor [°C]
$T_{\text{rea,in}}$	=temperature of fluid at inlet of reactor [°C]
$T_{\text{rea,out}}$	=temperature of fluid at outlet of reactor [°C]
T_{con}	=temperature of condenser [°C]
T_{eva}	=temperature of evaporator [°C]
w	=weight of absorbent filled [g]
M_{CaO}	=molar weight of CaO [g/mol]
$M_{\text{Ca(OH)}_2}$	=molar weight of Ca(OH) ₂ [g/mol]
t	=elapsed time [s]
ΔW_{exp}	= experimental value of weight change [g]
ΔW_{theo}	= theoretical value of weight change [g]
ΔW_0	=initial value of weight [g]

参考文献

- [1]松田仁樹ら, 化学工学論文集, Vol.11, No.5, pp.542-547 (1985)
- [2]松田仁樹ら, 化学工学論文集, Vol.13, No.1, pp.22-26 (1987)
- [3]松田仁樹ら, 化学工学論文集, Vol.14, No7, pp,769-773 (1988)
- [4]Soo Kag Lee et al, 化学工学論文集, Vol.12, No.1, pp.165-171 (1986)
- [5]小倉裕直ら, 化学工学論文集, Vol. 19, No.5 pp.553-557 (1993)
- [6]HiroKazu Ishitobi et al, Applied Thermal Engineering, Vol.31, No.1-2, pp.1-6 (2011)
- [7]Junichi Ryu et al, Chemistry Letters, Vol.37, NO.11, pp.1140-1141 (2008)
- [8]セッコウ・石灰ハンドブック, オーム社 (1995)

第2章 気固反応を用いた $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプにおける昇温モードの入出力特性の評価

1 緒言

無機化学反応系 CHP は吸着式や吸収式に比べて、より高温領域への昇温操作が可能であるため、その実用化が期待されている[1]。無機化学反応系は気固反応を利用した反応系であり、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のような吸湿性を有する反応材料が作動媒体を固相に近い形で取り込む反応系と CaO のような酸化物が反応により作動媒体をイオン結晶として取り込む反応系に分けられる。前者の気固吸収式 CHP は、後者とは異なり $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の熱源により昇温モードが可能であるため、これまでに理論 COP が高いアンモニアを作動媒体とした研究が中心に進められている[2-4]。しかし、アンモニアは腐食性、有毒性を考慮した装置設計が必要であり、補機を含めた装置の大型化を招くことが想定される。本研究では、これらの背景から比較的容易に扱うことが可能である水を作動媒体として、 160°C 程度の熱源温度を 240°C 以上の出熱温度へ変換が可能である気固吸収式 CHP の開発を研究目的とした。この温度領域に出熱が可能な気固吸収式 CHP(作動媒体:水)はこれまでに提案がなされていないことから、本研究では吸収材と作動媒体の組み合わせとして CaBr_2 と水の組み合わせを選択した。この組み合わせは作動媒体を水とした場合において、他の組み合わせに対してより高い温度においても吸湿特性を有しており、式(1)の反応は本研究において目標とする温度領域においても吸湿が可能である。また、 CaBr_2 は化学安定性に優れ、反応の繰り返しにおける化学的性質の変化が少ない特徴を有する。

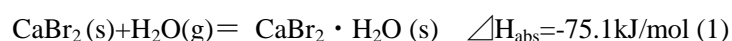


図 2-1 に本反応系における操作線を示す。環境温度に相当する T_{Low} を 20°C と想定した場合、 155°C にて脱水反応が進行することにより蓄熱される。また、容器内圧を大気圧以下の条件を想定した場合、1 気圧の H_2O 圧力下の水和反応により 245°C の反応熱が出熱され 90°C ($=T_{\text{H}} - T_{\text{Mi}}$) の昇温がなされる。これらの放熱と蓄熱過程が連続的にサイクルされることにより、中低温排熱が高温熱へ変換されプロセスへ供給される。

本反応系におけるエクセルギーとエンタルピーの変化を示すダイアグラムを図 2-2 に示す。放熱過程におけるエクセルギー率 0.11 と 0.17 の中温熱が 0.25 の高温熱へエクセルギー再生されていることがわかる。また、蒸発器と凝縮器におけるエクセルギーの損失は

4.5kJ/mol であり、反応器におけるエクセルギーの増加は 5.5kJ/mol となる。その結果、エクセルギーは 1.22 倍の量に増やすことが可能である。一方で、凝縮熱が大気へ放出されてしまうため、エンタルピー変換率である COP は 0.65 となる。

これまでに気固吸収式 CHP の実用化への課題としていくつかの点が指摘されている。まず、蓄熱と放熱過程における熱回収時間が長く、入出力密度が低いことによる装置の大型化が挙げられる[5-6]。この課題に対して吸収材充填層における伝熱性能の向上を目的として、吸収材と炭素ファイバーの混合材料の開発や吸収材の圧縮ブロック化等の手法が検討されている[7-8]。上記の課題に加えて、長期に亘る連続サイクル運転における安定的な出力が課題として指摘されているが、連続的に入出力特性を評価した報告は見当たらない。また、CaO/H₂O ケミカルヒートポンプの様に反応平衡近傍において極端に反応速度が低下することが想定され、操作線からは入出力特性を把握することは非常に困難である。

本研究では、吸収材と作動媒体の組み合わせとして CaBr₂ と水を選択し、伝熱距離が 1mm 以下のマイクロプレート熱交換器と吸収材により構成されるモジュールを作製し、評価装置にて入出力特性を評価した。その結果により、操作線近傍においても入出力が可能であることを示す。また、1000 回の連続的なサイクルにおけるモジュールの入出力特性の変化を評価することにより、本反応系における入出力の安定性の検討を行った。その結果、吸収材の水和と脱水反応のサイクルにより物理的な変化により入出力の低下が確認されたため、その対応として細孔内で反応を行う活性炭担持型吸収材の開発とサイクル特性の評価を行った。

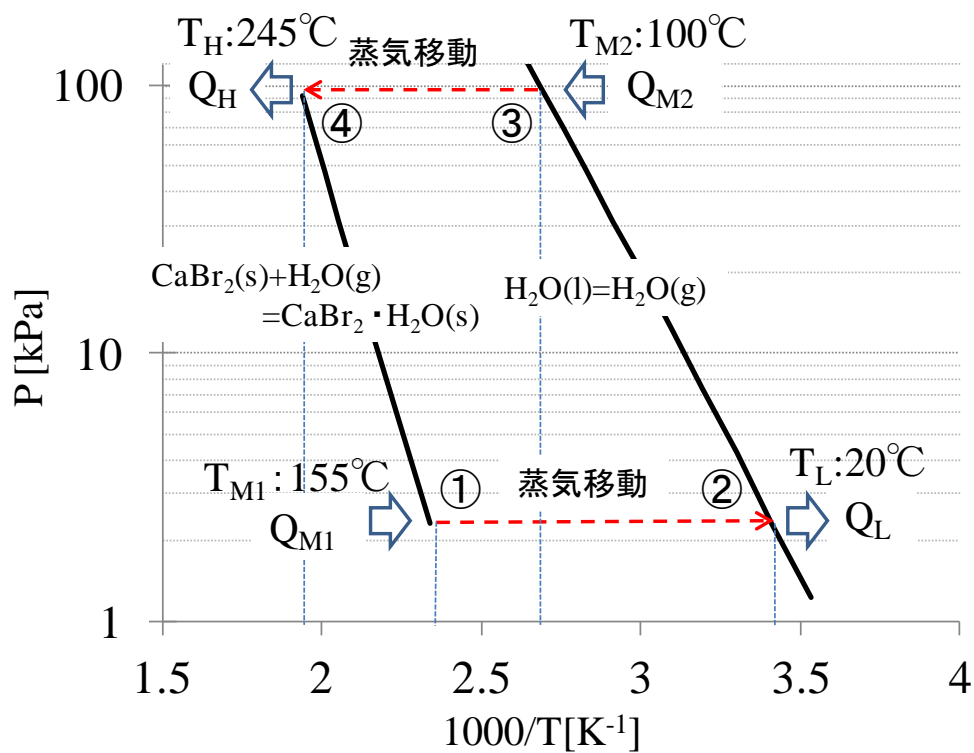


図 2-1 本反応系における操作線図

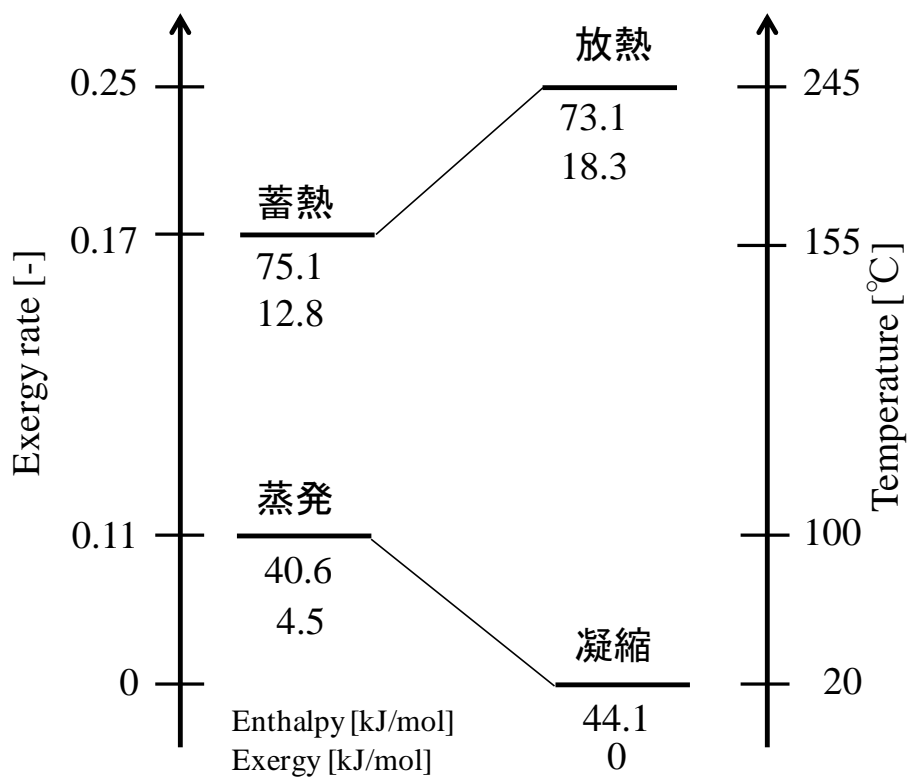


図 2-2 エンタルピーとエクセルギー解析ダイアグラム

2 実証試験器における評価実験

2-1 実験装置ならびに実験方法

本研究で用いた実験装置を図 2-3 に示す。実験装置は実機における吸収器の運転と合わせるため、吸収器、蒸発器と凝縮器を各一器により構成した。実験装置にはそれぞれの熱源を想定した恒温槽が配置しており、温度制御した熱交換流体を各器へ供給した。各熱交換流体には、吸収器には熱媒体油、蒸発器と凝縮器には水を用いた。吸収器にはプレート熱交換器と吸収材により構成されるモジュールを収納した。熱交換器は第 1 章の実験にて用いたものと同様である。モジュールの熱交換器部を図 2-4 に吸収材の充填部を図 2-5 に示す。熱交換器の材質は SUS316L であり、重量は 250g、寸法は横 120mm×縦 135mm×高さ 10mm、体積は 0.16L となっている。また、熱交換流体が通る流路は幅 0.3mm、厚み 0.1mm であり、流路間隔は 1mm となっている。吸収材 CaBr_2 は 250℃以上に加熱した状態にて 24 時間放置した後、100～200 μm のふるいにて分級し熱交換器の流路間に高さ 2mm で 20g 充填した。伝熱面と吸収材層の中央までの距離は伝熱抵抗を考慮して 0.5mm とした。また、充填部の上部には吸収材粒子の飛散を防ぐため、上部にはステンレスメッシュ(目開き 88 μm)を取り付けた。活性炭担持型吸収材は以下の方法にて製造した。100～200 μm の活性炭(BAC)を 150℃に加熱し、吸着物質を十分に脱着させた後 CaBr_2 水溶液を加える。水溶液は毛管現象により細孔内に吸われ保持される。その後、250℃に加熱することにより、細孔内の水分のみ細孔外へ移動し、 CaBr_2 が細孔内で析出する。この様に作製した活性炭担持型吸収材の外観を図 2-6 に示す。また、充填方法は吸収材 CaBr_2 単体と同様であり、充填量は CaBr_2 20g、活性炭 20 g である。蒸発器と凝縮器には熱交換器が収納されており、内部の水蒸気圧は熱交換流体の温度により決定される。吸収器と蒸発器、凝縮器の間には接続弁が取り付けられてあり、弁の開閉は任意のタイミングで行うことが可能である。各弁の開閉により吸収器が蒸発器、凝縮器に接続されるタイミングが制御され、サイクルの切り替えのタイミングとなる。各器には圧力センサー(G)を装着しており圧力の測定が可能であり、各器の熱交換器の入口と出口には白金測温抵抗体(PT)と流量計(FM)を取り付けてあり熱交換流体の温度と流量の連続測定が可能となっている。

2-2 入出力密度と反応材料利用率の算出方法

本実験では、入出力特性の評価に入出力密度の時間履歴と吸収材利用率の二つの指標を用いた。入出力密度は実験により得られた吸収器における熱交換流体の入口と出口の温度差と流量から式(2)を用いて算出した。入出力密度は入出力をモジュール全体の体積で除すことにより規格化した指標となっている。また、吸収材利用率は式(4)を用いて、式(3)により算出される交換熱量の積算値を充填した吸収材から得られる理論反応熱量で除して算出した。吸収材利用率は充填した吸収材のうち熱交換流体への入出力に寄与した割合を示す。

入出力密度 P_{abs} [W/L]

$$P_{abs} = \frac{C_{fluid} \cdot \rho_{fluid} \cdot F_{abs} (T_{abs,out} - T_{abs,in})}{60 \cdot V_{mod}} \quad (2)$$

積算熱交換量 Q_{hex} [kJ]

$$Q_{hex} = \int_0^t \{P_{abs} \cdot V_{mod}\} dt \quad (3)$$

吸収材利用率 η [-]

$$\eta = \frac{Q_{hex} \cdot m}{\Delta H_{abs} \cdot w} \quad (4)$$

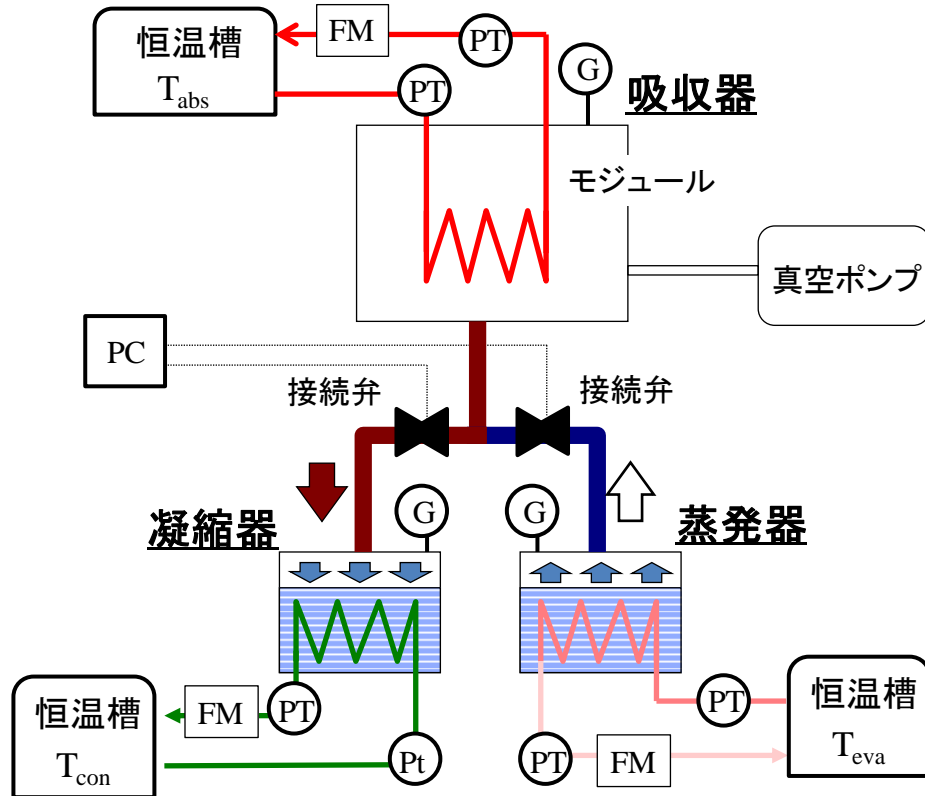


図 2-3 実験装置の概略図

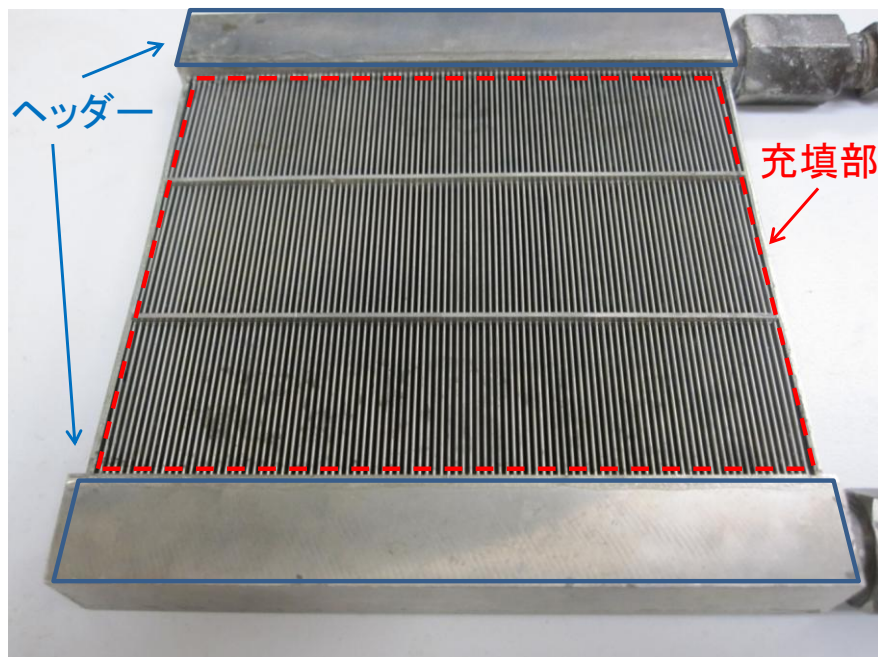


図 2-4 マイクロプレート熱交換器

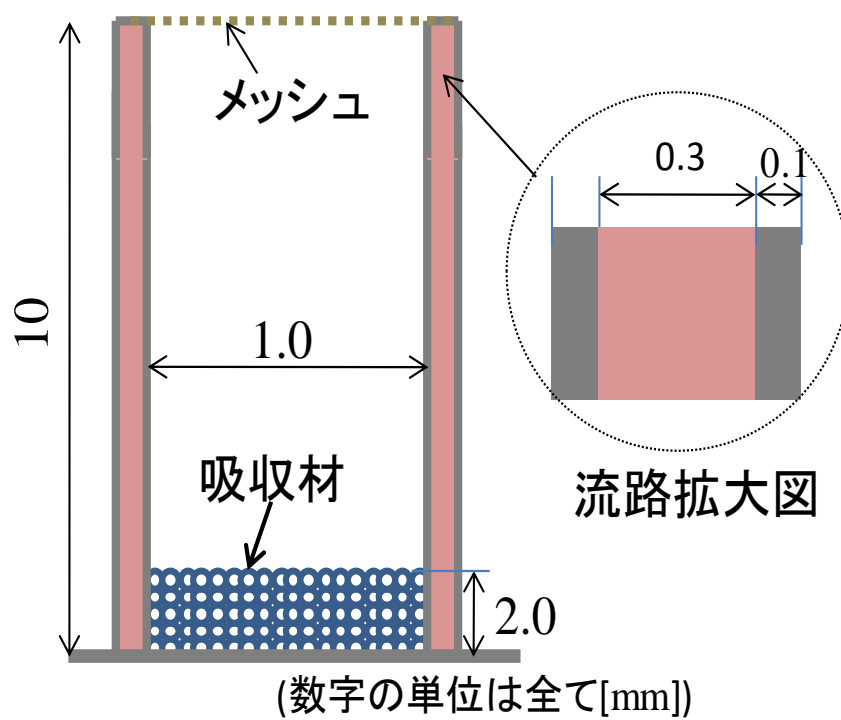


図 2-5 充填部概要図



図 2-6 活性炭細孔担持型吸収材

3 CaBr₂ 単体によるモジュール入出力特性の評価

3-1 入出力特性評価

本研究では、各熱源条件(流量、温度)を変数として、モジュールの入出力特性を実験的に検討した。放熱過程における出力特性の評価実験の実験条件を表 2-1 に示す。放熱過程の出力特性評価では、蒸気圧線から十分に脱水が可能な凝縮器の温度に設定し、吸収器に接続して完全に吸収材を CaBr₂ にした後、出力特性を評価した。蓄熱過程における入力特性の評価実験の実験条件を表 2-2 に示す。蓄熱過程の入力特性評価では、同様に完全に CaBr₂・H₂O に変化させた後、入力特性を評価した。また、後述するが出力はサイクルを繰り返すことにより低下することが確認されたため、出力低下が鈍化した 200 回目以降である 500 回目において Test1 から 3 の各条件を順番に繰り返し平均化した。

表 2-1 熱源条件：放熱過程

	Test1	Test2
T _{abs} [°C]	200,210,220	200
F _{abs} [L/min]	2.0	0.5,1.0,2.0
T _{eva} [°C]	80	80
F _{eva} [L/min]	4.0	4.0

表 2-2 熱源条件：蓄熱過程

	Test3
T _{abs} [°C]	150,160,170
F _{abs} [L/min]	2.0
T _{con} [°C]	20,30
F _{con} [L/min]	4.0

吸収器温度を変数とした Test1 の放熱過程における出力の時間履歴を図 2-6 に示す。放熱過程における 0s は蒸発器への接続のため接続弁が開いたタイミングとなる。放熱過程では、接続弁が開くと同時に蒸発器から吸収器へ水蒸気が移動することにより吸収器の圧力は平

衡水蒸気圧まで急激に上昇する。吸収器内圧が平衡圧以上まで上昇することにより、水蒸気の吸収反応が行われ、その反応熱が熱交換流体に出力されている。また、吸収器温度の低下に合わせて出力が増加しており、熱回収に必要となる時間も短くなっている。これは吸収器温度が低下することにより、出力の推進力となる平衡温度差及び圧力差が高まったためと考えられる。吸収器温度 200℃では最大 1650W/L の高い出力密度が得られ、100s の非常に短い時間で熱回収が完了している。また、吸収器温度 230℃では平衡圧力以上となり出力は確認されず、本実験では 220℃が出力を確認できる上限となった。本実験条件では、操作線から得られる出熱温度の上限が 225℃であることから、操作線から得られる出熱温度と実験により得られた出熱温度はほぼ一致していることが明らかとなった。

吸収器における熱交換流体の流量を変化させた Test2 の流体入口と出口の温度差の時間履歴を図 2-7 に示す。流量の減少により温度上昇幅は大きくなり、0.5L/min においては最大 13.6℃の上昇幅が得られた。しかし、流量の減少割合に比べ温度差の増加割合は低く、流量の減少により出力の最大値が低下する傾向が確認された。また、流量の減少により熱回収までに必要となる時間が増加している傾向が確認できる。これらは流量の減少により流体が出口に向かい温度が高くなり、出力の推進力となる温度差が出口に向かい低下していくことに起因すると考えられる。

Test3 の蓄熱過程における入力時間の履歴を図 2-8 に示す。蓄熱過程における 150s は凝縮器への接続のタイミングとなる。蓄熱過程では、接続弁が開くと同時に凝縮器へ水蒸気が移動することにより吸収器の圧力は急激に低下する。吸収器内圧が平衡圧以下まで低下することにより、脱水反応が行われ、その反応熱が熱交換流体から入力されている。そして、吸収器温度の低下に合わせて入力が低下しており、熱供給に必要となる時間も長くなっている。また、凝縮器温度の上昇によっても入力が低下しており、熱回収に必要となる時間も長くなっている。これらは凝縮器の水蒸気圧と吸収材の蒸気圧の差が縮まることにより、入力の推進力となる平衡温度差及び圧力差が低下したためと考えられる。本実験では、環境温度 20℃の条件において吸収器温度 150℃では平衡圧力以下となり入力は確認されず、160℃が入力を確認できる下限となった。この条件では、操作線から得られる蓄熱温度の下限が 155℃であることから、操作線から得られる蓄熱温度と実験により得られた蓄熱温度はほぼ一致していることが明らかとなった。

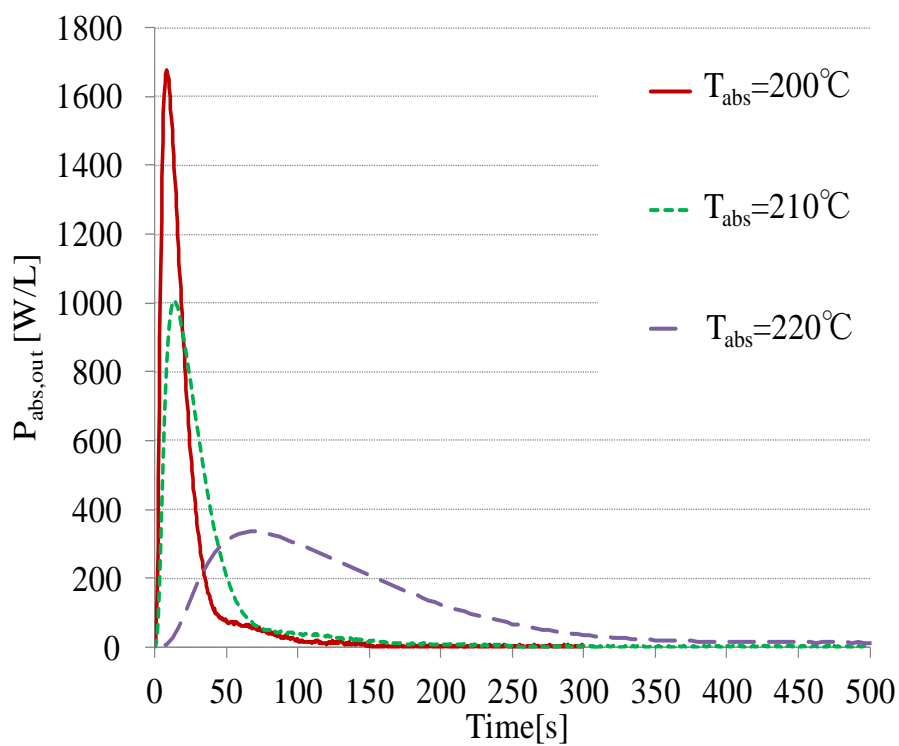


图 2-6 出力履歴(放熱過程) Test1

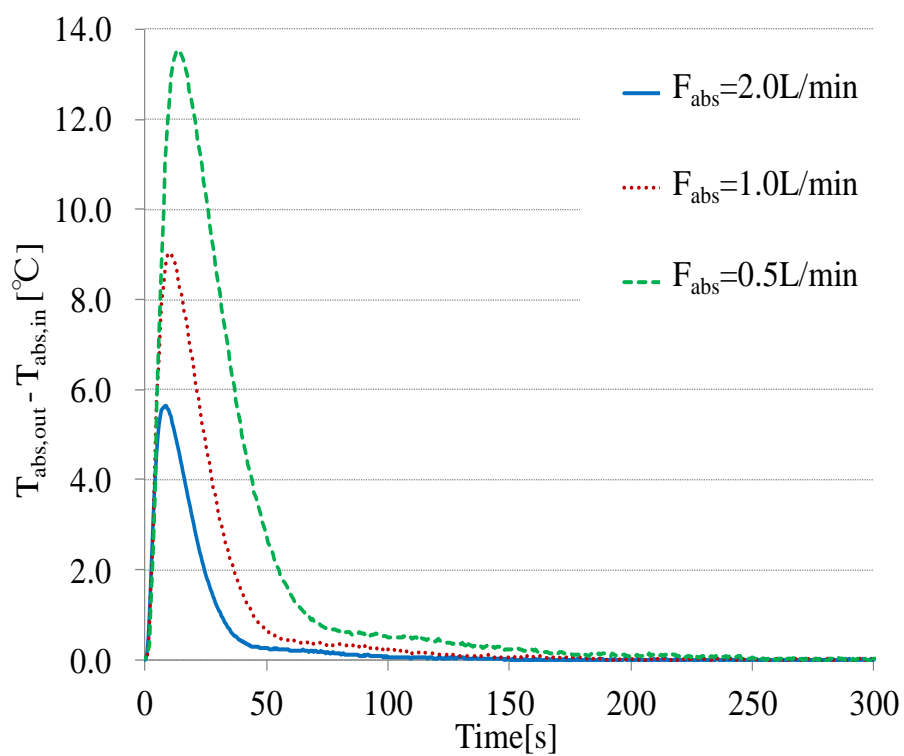


图 2-7 温度上昇幅履歴(放熱過程) Test2

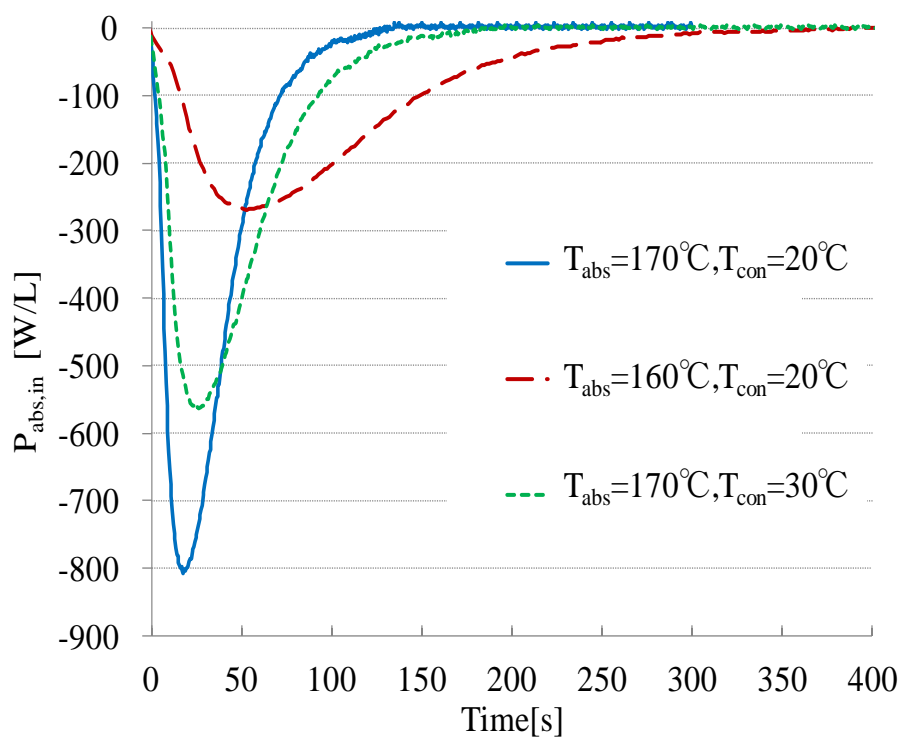


图 2-8 入力履歴(蓄熱過程) Test3

3-2 連続サイクル試験

モジュールにおける出力の安定性と耐久性を評価するため 1000 回の連続サイクルにおける入出力特性の変化を評価した。連続サイクル実験では、蓄熱と放熱過程における運転時間を 150s とし連続的に 1000 回切り替えることにより行った。両過程における運転時間は熱交換流体の入口出口の温度差の変化がなくなるのに十分な時間として決定した。蓄熱過程への切り替えは、吸収器と凝縮器の接続弁を開き吸収器と蒸発器の接続弁を閉じて行った。また、放熱過程への切り替えは、吸収器と蒸発器の接続弁を開き吸収器と凝縮器の接続弁を閉じるにより行った。各熱源条件を表 2-3 に示す。本実験では、モジュールの顕熱による入出力評価への影響を少なくするため、両過程において吸収器に流す流体温度を一定とした。

表 2-3 評価条件

$T_{\text{abs,in}}$ F_{abs}	170°C 2.0L/min
$T_{\text{eva,in}}$ F_{eva}	60°C 4.0L/min
$T_{\text{con,in}}$ F_{con}	20°C 4.0L/min

501～510 回目の計 10 回の蓄熱と放熱過程における入出力密度の時間履歴を図 2-11,2-12 に示す。両過程において、入出力密度の履歴は平均 3%以内範囲で再現性が得られた。この結果、本モジュールは短期間の連続サイクルにおいて高い入出力の安定性を有することが示された。次に、1000 回までの連続サイクル運転における蓄熱と放熱過程の出力の時間履歴を図 2-13,2-14 に示す。1000 回の連続サイクルにおいても、両過程で継続的な入出力が確認された。しかし、両過程において出力のピークがサイクルの繰り返し回数を重ねる毎に低下しており、1000 回目の放熱過程の出力の最大値では 10 回目に対して 32.1%の低下が確認された。特に初期(～200 回)に急激な入出力密度の低下の傾向があり、200 回目以降も低下の傾向は鈍化しているものの継続的な低下が確認された。図 2-15 に連続サイクルにおける吸収材利用率の変化を示す。吸収材利用率は 1000 回目においても 0.74[-]の高い値を維持していることがわかる。しかし、サイクルの繰り返しの合わせて低下していることが確認

でき、10 回目に対して 9.2%の低下が確認された。連続サイクル運転後のモジュールの画像を図 2-16 に示す。熱交換器底部に積層されていた吸収材層の見かけ密度が低下し、上部から吸収材が溢れていることが確認できる。また、吸収材粒子がサイクルにおける体積変化により微粒子化が進行し、粒子径がメッシュ以下となりモジュール外へ飛散していることが確認された。熱交換器伝熱面から離れた吸収材を再度充填することにより、出力が同様となったことから、これらの物理的な変化により、モジュールの伝熱面から吸収材粒子が離れ、出力及び吸収材利用率の低下を引き起こしたものと推測される。

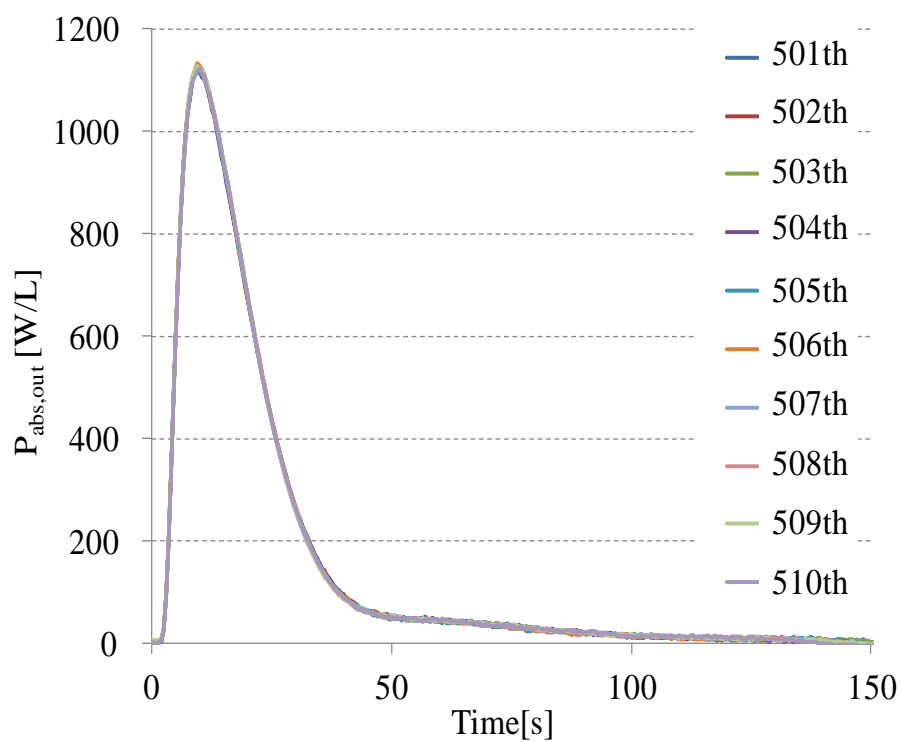


图 2-11 出力密度履歴[501～510 回目] (放熱過程)

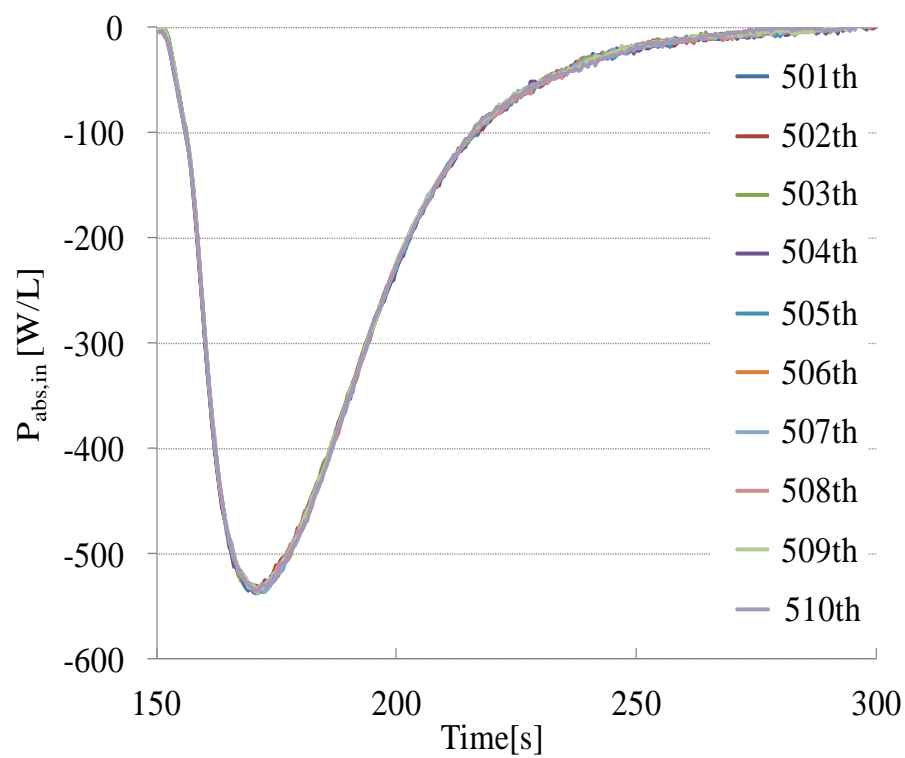


图 2-12 入力密度履歴[501～510 回目] (蓄熱過程)

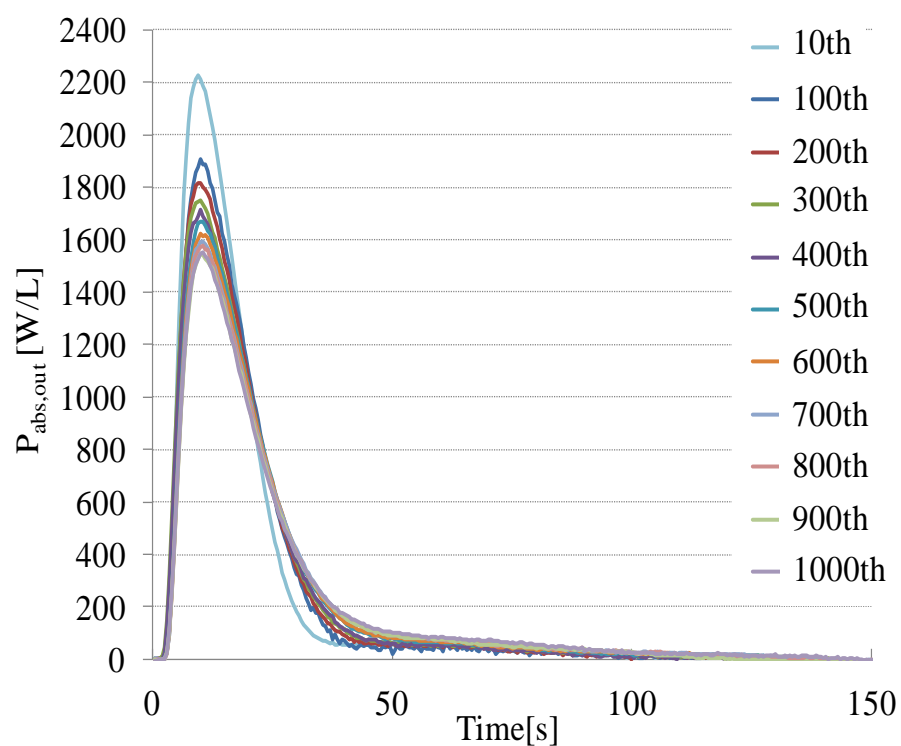


图 2-13 出力密度履歴[~1000 回目] (放熱過程)

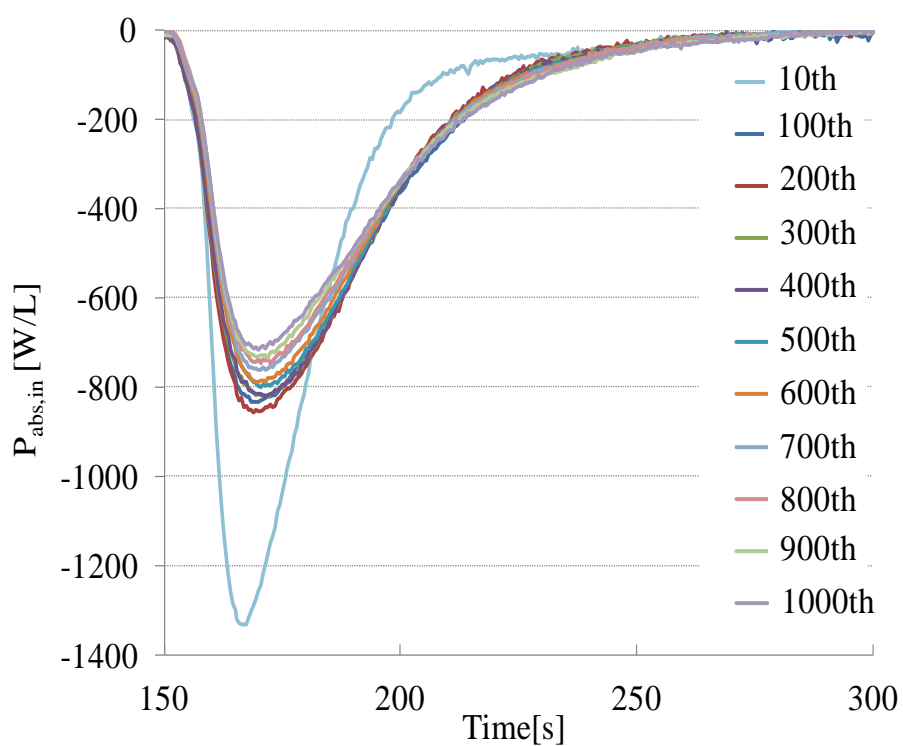


图 2-14 入力密度履歴[~1000 回目] (蓄熱過程)

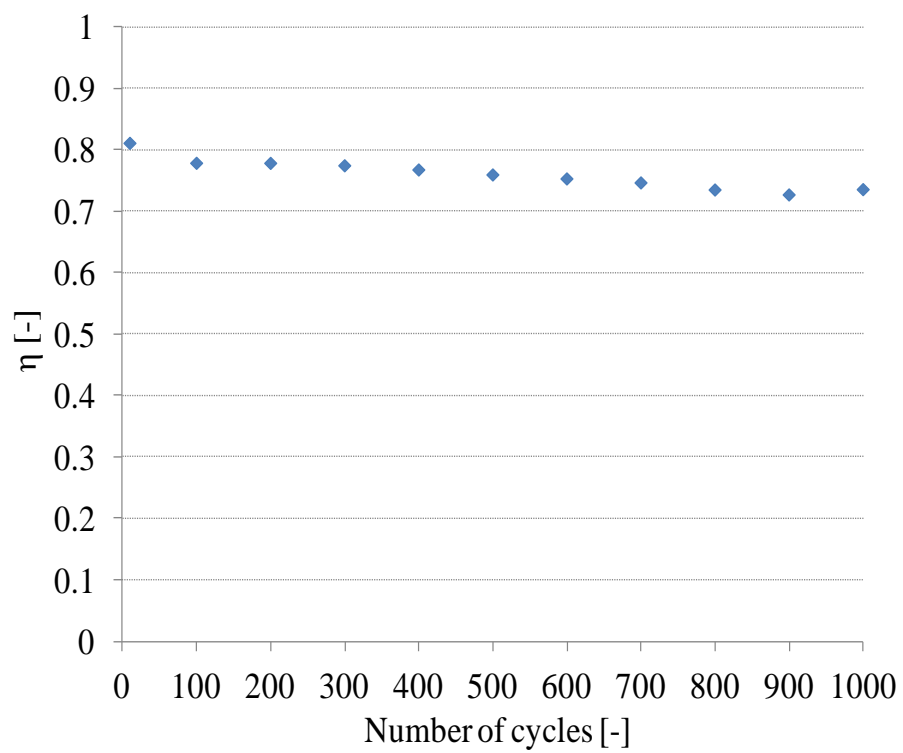


図 2-15 繰り返し回数に対する吸収材利用率

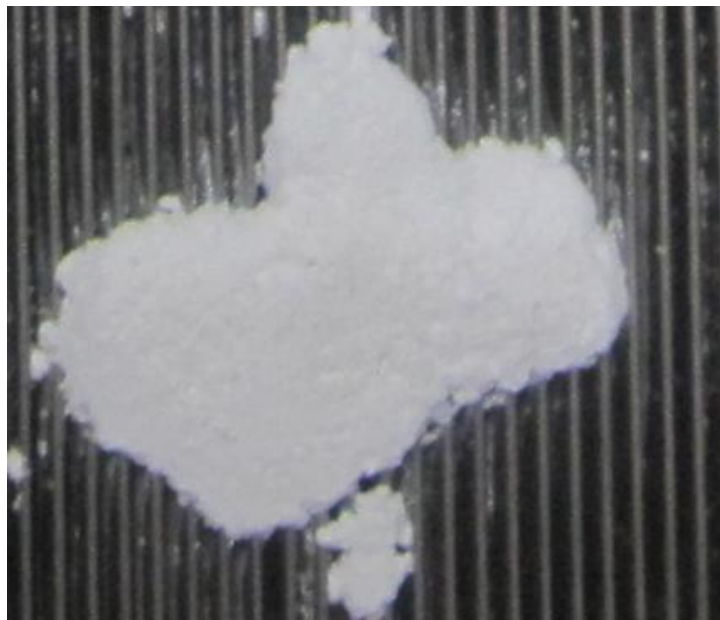


図 2-16 連続サイクル運転後におけるモジュール

4 活性炭担持型吸収材を用いた連続サイクル試験

作製した活性炭担持型吸収材を充填したモジュールにおける入出力の安定性と耐久性を評価するため 2000 回の連続サイクルにおける入出力特性の変化を評価した。連続サイクル実験では、蓄熱と放熱過程における運転時間を 150s とし連続的に 2000 回切り替えることにより行った。各過程における運転時間は両過程において熱交換流体の入口出口の温度差の変化がなくなるのに十分な時間として決定した。蓄熱過程への切り替えは、吸収器と凝縮器の接続弁を開き吸収器と蒸発器の接続弁を閉じて行った。また、放熱過程への切り替えは、吸収器と蒸発器の接続弁を開き吸収器と凝縮器の接続弁を閉じるにより行った。各熱源条件は単体における評価と同様に表 2-3 に示す条件とした。本実験では、モジュールの顕熱による入出力評価への影響を少なくするため、両過程において吸収器に流す流体温度を一定とした。

1000 回までの連続サイクル運転における放熱過程の出力の時間履歴を図 2-17 に、蓄熱過程の入力の時間履歴を図 2-18 に示す。2000 回の連続サイクルにおいても、両過程で継続的な入出力が確認された。また、出力密度のピーク値の変動は 20W/L 以内に収まっており、熱回収完了までの平均では 5%以内に収まった。図 2-19 に連続サイクルにおける熱回収完了時の吸収材利用率を示す。吸収材料利用率の平均値 0.64 に対して、繰り返しによる変動は 0.01 の範囲に収まった。これらの結果から出力密度の時間履歴と反応材料利用率において一定の再現性が確認され、活性炭担持型吸収材を用いたモジュールにおいて、連続的に安定な入出力が可能であることが示された。図 2-20 に連続サイクル後のモジュールの画像を示す。サイクルにおける水和・脱水反応の繰り返しにおいても、充填状態に大きな変化は確認されなかった。これらのことから、吸収材を活性炭に担持することにより、水和・脱水が活性炭細孔内で行われ、充填状態が維持され入出力の変動を抑制したと考えられる。

実機においてはより長期的なサイクルが想定されるため、今後より長期的なサイクルにおいて評価することが必要である。また、実機では蓄熱と放熱過程の反応器温度に大きな差がある状態で運転することが想定されるため、その温度スイングを想定した実験により、評価することが今後必要である。

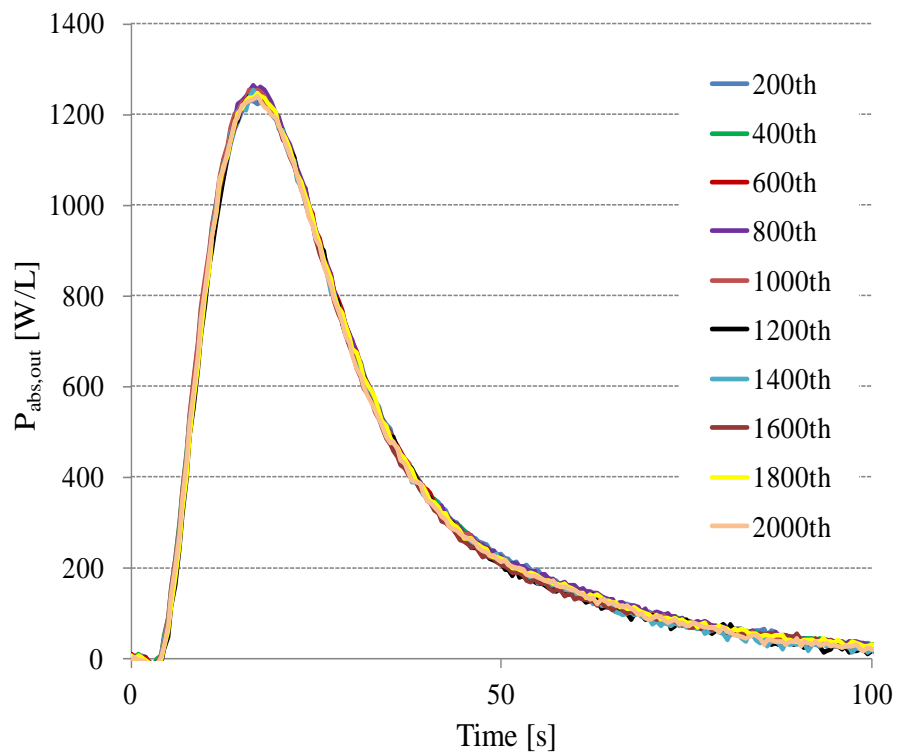


图 2-17 出力密度履歴[~1000 回目] (放熱過程)

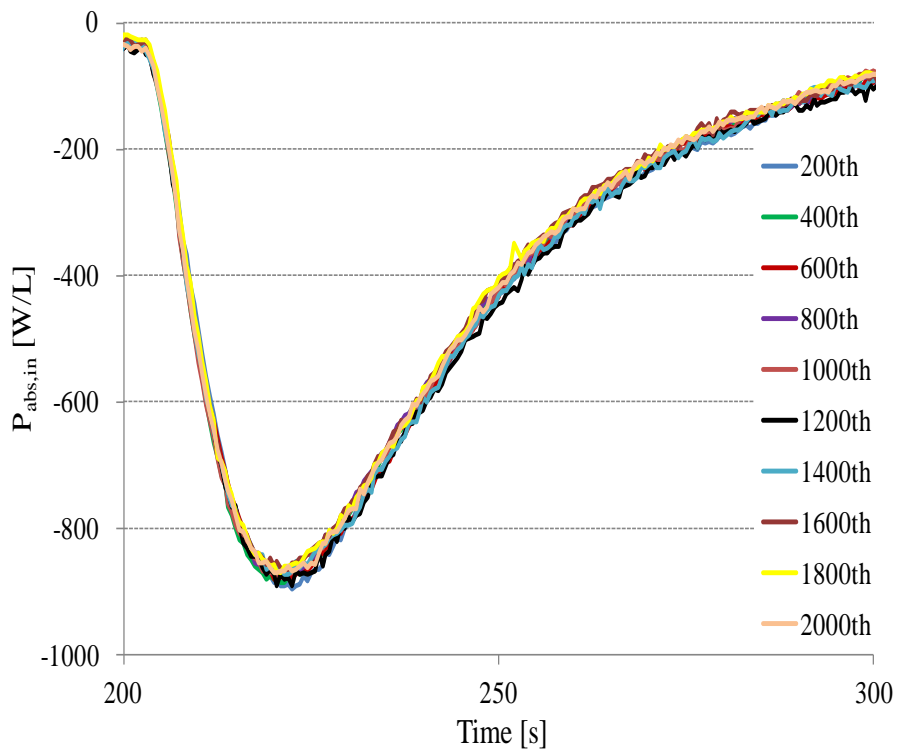


图 2-18 出力密度履歴[~1000 回目] (放熱過程)

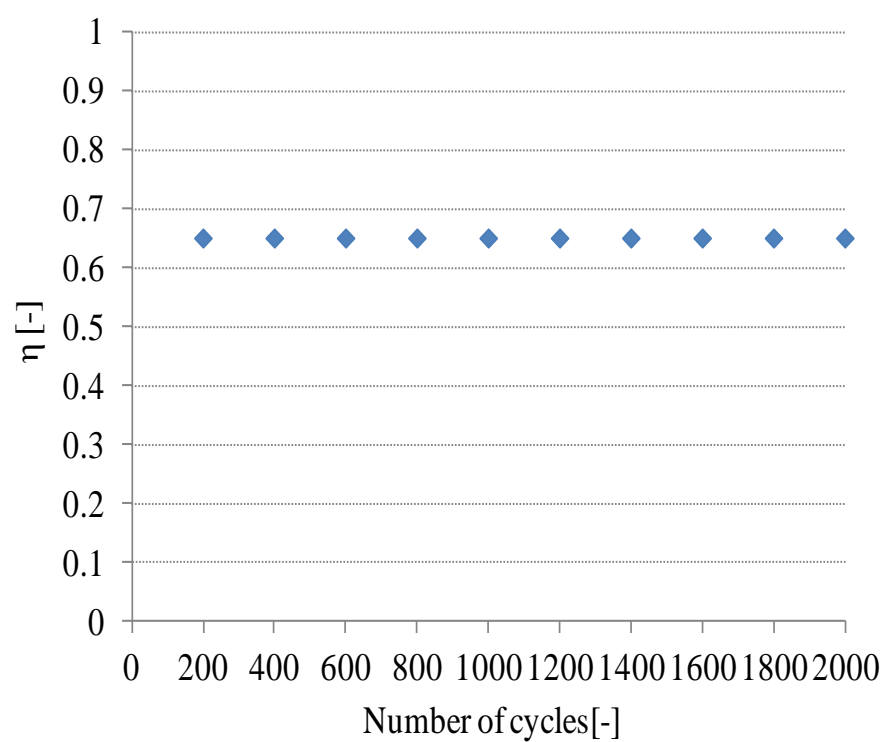


図 2-19 繰り返し回数に対する吸収材利用率

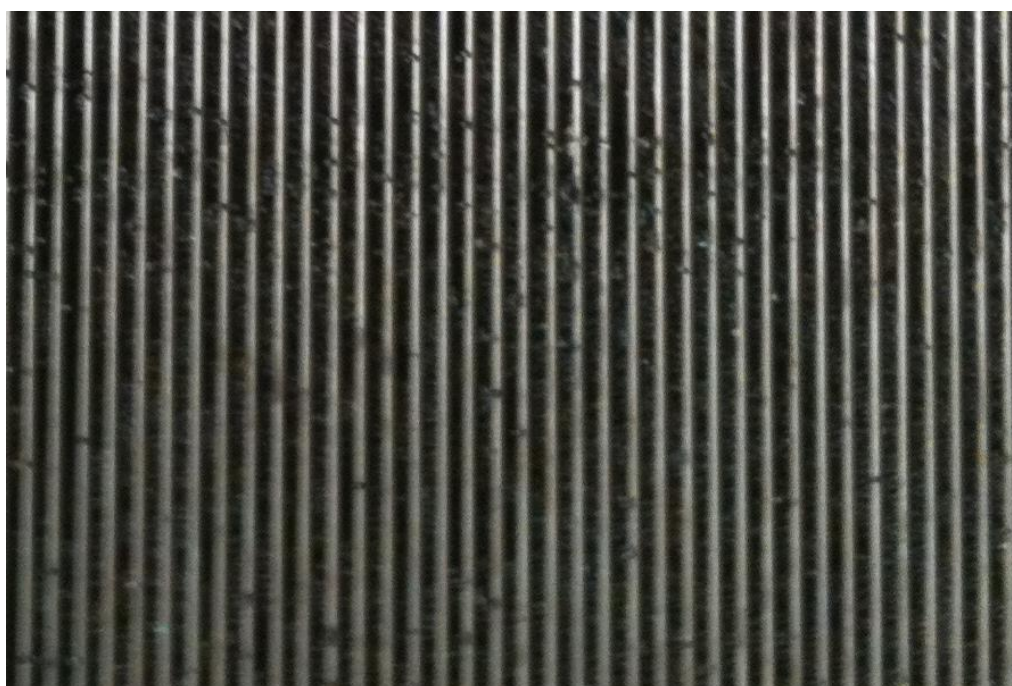


図 2-20 連続サイクル運転後におけるモジュール

5 結言

本章では、160℃程度の熱源により駆動することが可能となるケミカルヒートポンプの昇温モードの開発を目的として、作動媒体と吸収材の組み合わせとして水と CaBr_2 を選定し、本反応系における入出力に関する平衡論的な検討とモジュールによる入出力特性の検討を行った。さらにサイクルにおける入出力の低下を抑制する方法として活性炭担持型吸収材を提案し、その入出力特性の安定性を評価した。これらの検討から以下の知見を得た。

1. 実験的に得られた操作線から環境温度 20℃において 155℃以上の蓄熱温度で入力することにより蓄熱が可能である。また、蒸発器を 1 気圧とした場合、理論的に 245℃においても放熱が可能であり、出力が可能である。
2. モジュールによる入出力特性の評価実験の結果から、蓄熱と放熱過程の入出力は平衡温度差及び圧力差に大きく依存していることが示された。また、操作線から得られる出熱温度の上限、蓄熱温度の下限は実験的に得られた結果とほぼ一致することが明らかとなった。
3. 吸収材単体によるモジュールにおける連続サイクル運転の結果より、1000 回の継続的な入出力が確認され、1000 回目においても 0.74[-]の高い吸収材利用率が得られた。一方で、出力及び吸収材利用率は繰り返し回数に合わせて低下し、10 回目に対して 1000 回目の出力ピークと利用率は 32.1%と 9.2%の低下が確認された。
4. 吸収材を活性炭に担持させることにより、連続サイクル運転における吸収、脱水の繰り返しにおいても充填状態は維持され、2000 回の継続的な入出力が維持された。また、出力密度のピーク値の変動は 20W/L 以内に収まっており、熱回収完了までの平均では 5%以内に収まった。また、吸収材料利用率は平均値 0.64 に対して、繰り返しによる変動は 0.01 の範囲に収まったことから、連続的に安定な入出力が可能であることが示された。

記号・単位

T	=temperature[°C]
t	=time[s]
T_{high}	=temperature of high-temperature exhaust heat[°C]
T_{mid}	=temperature of mid-temperature exhaust heat[°C]
T_{low}	=temperature of low-temperature exhaust heat [°C]
T_{env}	=environmental temperature[°C]
ΔH_{abs}	=absorption heat [kJ/mol]
P_{abs}	=power density of module[W/L]
$P_{\text{abs,out}}$	=output power density of module[W/L]
$P_{\text{abs,in}}$	=input power density of module[W/L]
C_{fluid}	=heat capacity of fluid[kJ/(kg · °C)]
ρ_{fluid}	=density of fluid[kg/L]
F_{abs}	= flow rate of heat exchange liquid of absorber[L/min]
F_{con}	=flow rate of heat exchange liquid of condenser[L/min]
F_{eva}	=flow rate of heat exchange liquid of evaporator[L/min]
V_{mod}	=volume of module[L]
Q_{hex}	=total heat of heat exchange[kJ]
η	=effective utilization of absorbent[-]
w	= weight of absorbent filled [g]
m	=molar weight of absorbent [g/mol]
P_{abs}	=pressure of absorber[kPa]
P_{vapor}	=vapor pressure[kPa]
$T_{\text{abs,in}}$	=temperature of fluid at inlet of absorber [°C]
$T_{\text{abs,out}}$	=temperature of fluid at outlet of absorber [°C]
T_{con}	=temperature of fluid of condenser [°C]
T_{eva}	=temperature of fluid of evaporator [°C]

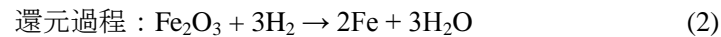
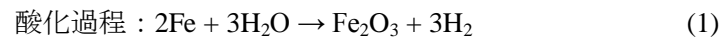
参考文献

- [1] S. Spoelsta et al, Applied Thermal Engineering, Vol.22, No.10, pp.1619–1630 (2002)
- [2] Fatma Karaca et al, Applied Thermal Engineering, Vol.22, No.10, pp.1789–1799 (2002)
- [3] W. Wongsuwan et al, Applied Thermal Engineering, Vol.21, No.9, pp.1489–1519 (2001)
- [4] 柏木ら, 高性能ケミカルヒートポンプ応用事例集, pp.194–201 (1991)
- [5] Hua-jiang Huang et al, Separation and Purification Technology, Vol.34, pp.191–200 (2004)
- [6] Bartosz Zajackowski et al, Applied Thermal Engineering, Vol.30, No.9, pp.1455–1460 (2010)
- [7] Chan Ho Lee et al, Chemical engineering Science, Vol.60, pp.1401–1409 (2005)
- [8] T.Dellero et al, Applied Thermal Engineering, Vol.19, No.7, pp.1001–1011 (1999)
- [9] Zine Aidoun et al, Applied Thermal Engineering, Vol.22, No.11, pp.1943–1954 (2002)
- [10] Zine Aidoun et al, Applied Thermal Engineering, Vol.24, No.15 pp.4023–4031, (2004)

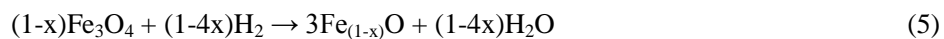
第 3 章 気固反応を用いた水素の化学圧縮技術における酸化鉄の 還元反応の速度評価

1 緒言

本研究では熱エネルギーを圧縮エネルギーへ変換する技術として、水素の化学圧縮プロセスに着目した。本プロセスは、気固反応である式(1),(2)の鉄の酸化・還元反応[1-3]を用いることで、水素の圧縮を行う。



本プロセスは、2塔の反応器を用いて、酸化・還元反応を交互に繰り返すプロセスであるため、サイクル時間を決定する両反応の反応速度がシステムの最適化において重要な設計因子となる。酸化過程は、還元された鉄 Fe 固体粒子と水蒸気が高圧力で反応することにより、酸化鉄が酸化されて水素を生成する。水熱条件下の酸化過程の水素生成量を図 3-1 に示す。高圧で行われる酸化過程の反応速度は比較的速く[4]、ラボスケールにおける水素の圧縮実験において、目的圧力まで速やかな水素の圧縮が確認されている[5]。酸化鉄の還元反応における反応速度の検討は、これまでに製鉄分野における鉄鉱石の還元プロセスの高度化を目的として行われている。これらの成果から、酸化鉄 Fe_2O_3 の還元反応は酸化数の関係から以下の中間反応を経由して鉄 Fe にまで還元される[6-8]ことが報告されており、 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ もしくは Fe_3O_4 の中間生成物で反応が停止してしまうことがある。



これらの検討は、鉄鉱石の還元による鉄の製造を目的としたものであり、本プロセスの様に酸化・還元反応を繰り返すプロセスとは異なり、還元速度の向上を前提とした報告はされていない。また、酸化鉄の水素還元反応では、反応に合わせて水蒸気が生成されることからその水蒸気の濃度が局所的に高まることにより、反応の進行の阻害因子となると考えられる。図 3-2 に酸化鉄 Fe_2O_3 の水素還元雰囲気における平衡計算の結果を示す。平衡計算の結果より、反応平衡上では水蒸気の影響により、酸化鉄 Fe_2O_3 の水素還元反応は、 Fe_3O_4 で停止してしまい、鉄 Fe まで還元されないことがわかる。また、生成した水蒸気の吸収材

として CaO を Fe_2O_3 に混合した場合における平衡計算の結果を図 3-3 に示す。還元反応により生成した水蒸気が CaO に吸収されることにより還元反応が Fe まで進行する。

本研究では、水素の化学圧縮プロセスにおける酸化鉄の水素還元反応過程に着目し、還元反応速度を高めた Ni 触媒を添加した微細酸化鉄を用いて、粒子径や反応温度などの諸変数が還元反応速度に及ぼす影響を熱重量天秤にて実験的に評価した。さらに、その結果を踏まえて、グレインモデルを用いて還元反応速度の定式化を行った。また、さらなる還元反応速度の向上を目指して還元反応の阻害因子である粒子反応面近傍に存在する水蒸気の影響を評価し、酸化カルシウムを水蒸気吸収材として混合し、還元反応速度の向上を実験的に検討した。

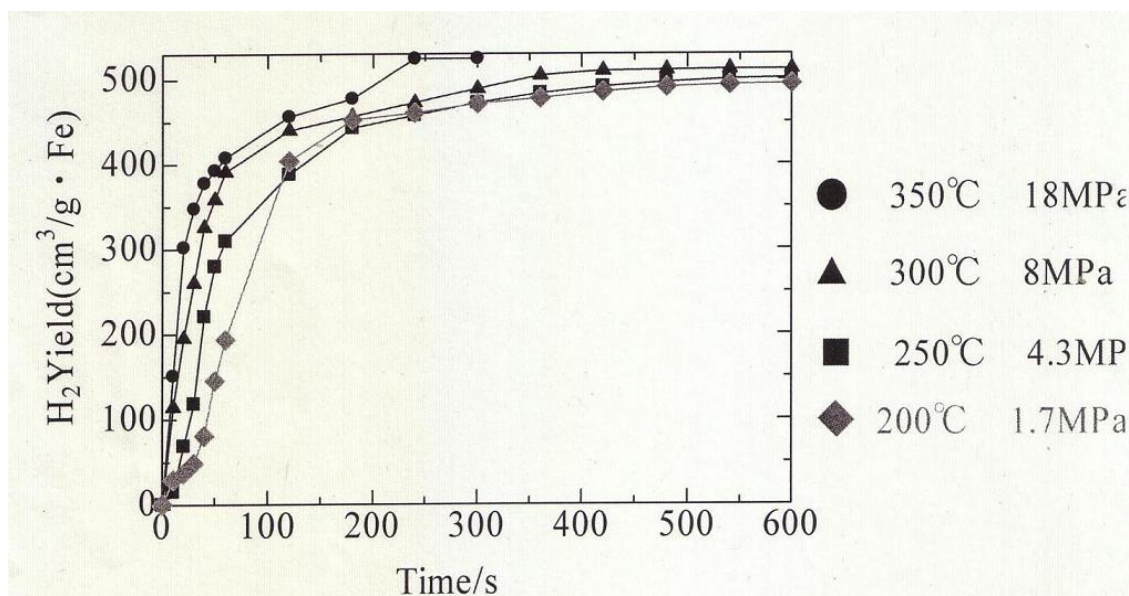


図 3-1 水熱条件下における水素生成量 [4]

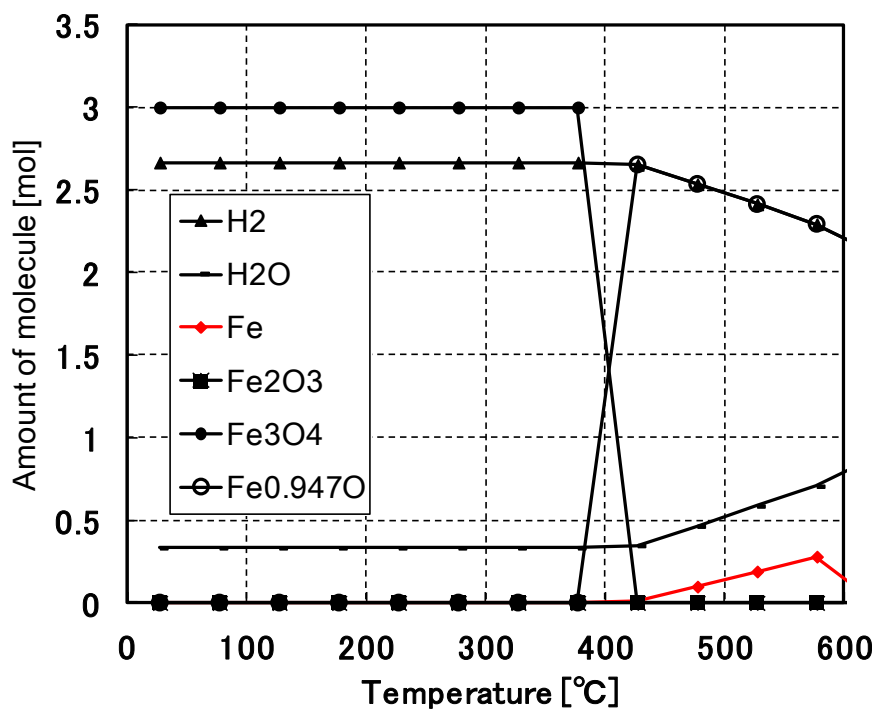


図 3-2 酸化鉄の水素還元反応における平衡線図 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2 = 1:3$)

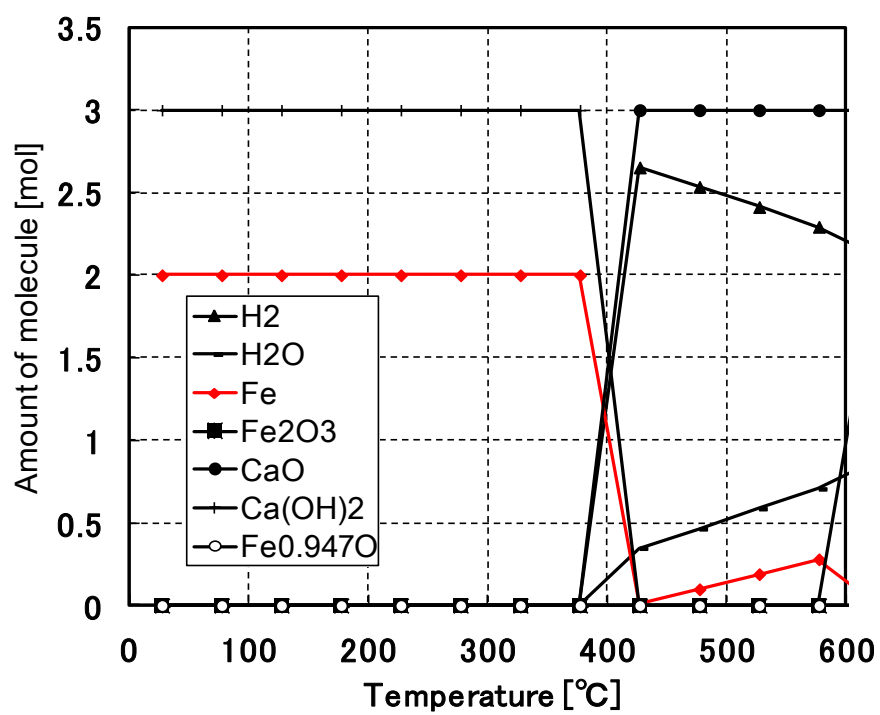


図 3-3 酸化鉄の水素還元反応における平衡線図 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2:\text{CaO}=1:3:3$)

2 実験装置ならびに実験方法

酸化鉄の水素還元過程における還元特性として、粒子径、反応温度の影響を熱重量天秤により評価し、未反応核モデルを用いた反応速度式の定式化を行った。図 3-4 に本実験で使用する熱重量測定装置の概略図を示す。本実験において、使用した酸化鉄の SEM 画像を図 3-5 に示す。使用した酸化鉄 (Fe_2O_3 : 東邦ガス㈱提供) が、微細な 1 次粒子の集合体となっていることがわかる。また、本酸化鉄は、触媒として Ni が添加されており、均等に分散している。アルミナセル (ϕ :6.0mm, L:2.5mm) に、ふるいを用いて所定の粒子径に揃えた材料を入れ、熱重量天秤装置にて温度を制御し重量を計測する。表 3-1 に実験条件を示す。使用するガスはマスフローコントローラーにより、水蒸気はマイクロシリンジポンプにより調整し、装置内に流通させた。水蒸気添加時にはガス配管内を 120°C に加熱することで、配管内での水蒸気の凝縮を防いだ。不活性ガス (窒素) 雰囲気下で、所定の反応温度まで昇温し、その後、ガスを水素と切り替え酸化鉄の還元反応挙動を重量変化で評価した。なお、反応部内へ流す水素の流量を予め予備計測し、水素の添加量が還元反応速度に影響を与えない条件で計測を行った。本検討では、未使用の材料を用いて評価したため、材料の繰り返し特性 (構造の変化) などに関しては取り上げない。

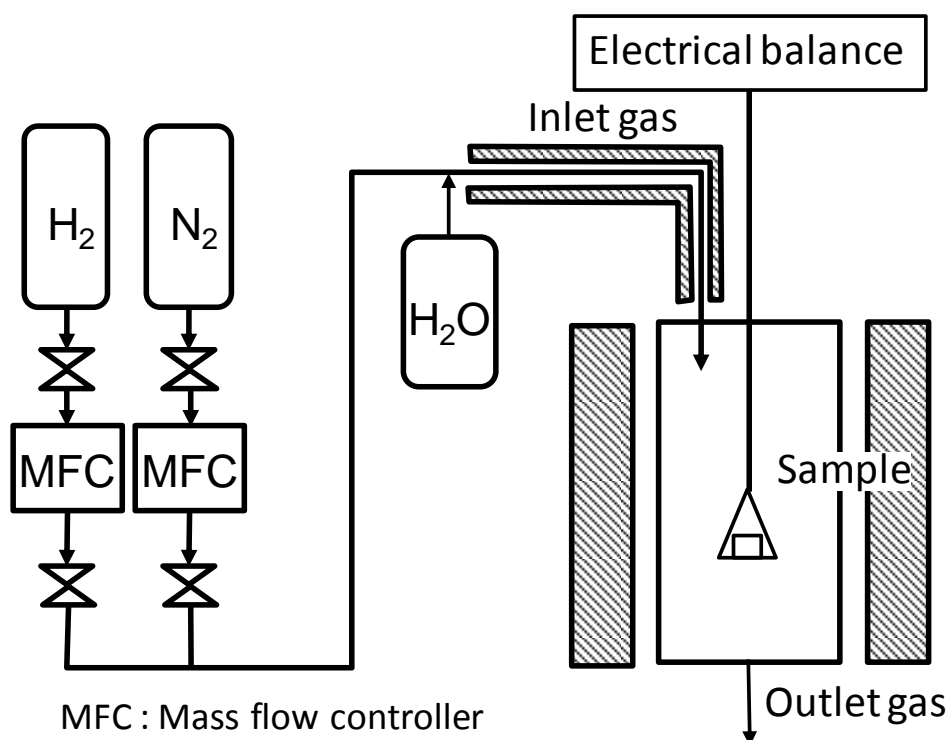


図 3-4 還元反応速度計測のための熱重量天秤装置

表 3-1 実験条件

Temperature of reactor [°C]	200,250,300,350,400,500,600,700
Flow rate of N_2 [ml/min]	100
Flow rate of H_2 [ml/min]	200
Temperature of pipe before reactor [°C]	120
Flow rate of H_2O gas [ml/min]	20
Flow rate of H_2O liquid [g/h]	0.96
Added CaO for H_2O [mol/mol- Fe_2O_3]	0.5,1,2,3

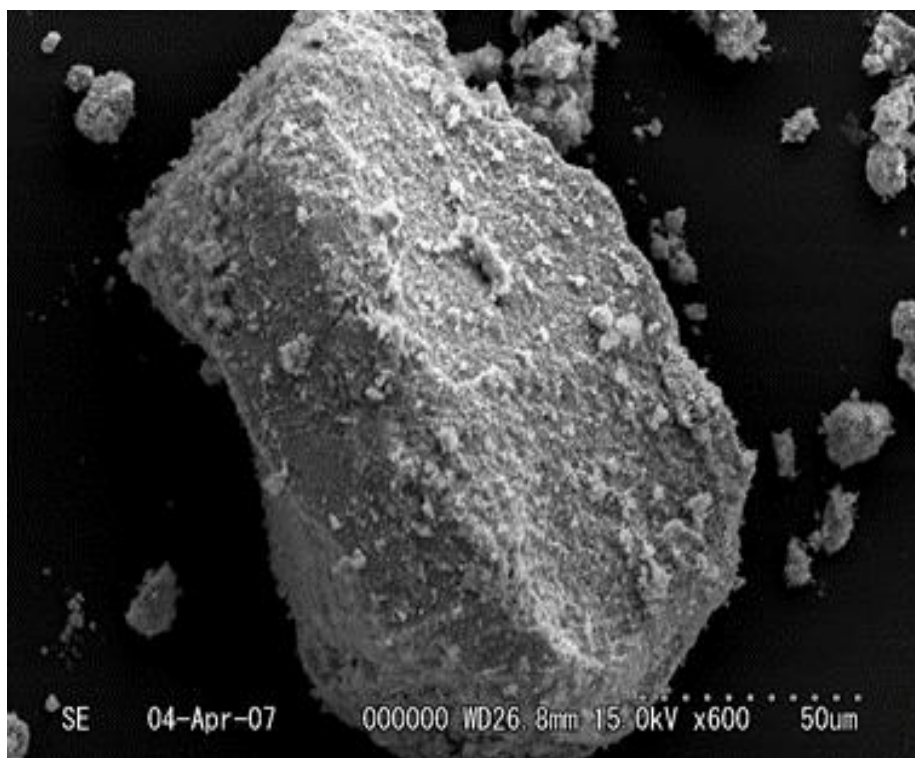


図 3-5 酸化鉄 Fe_2O_3 の SEM 画像

3 熱重量天秤による酸化鉄の水素還元過程の特性評価

3-1 酸化鉄の還元反応速度への反応温度の影響

本研究で使用した酸化鉄の水素還元反応に及ぼす反応温度の影響を評価した結果（高温領域、中温域および低温領域）を図 3-6,3-7,3-8 に示す。酸化鉄はペレット状のもの（D:5mm, L:10mm）を使用した。反応温度は 200～700℃まで 50℃間隔で計測した。横軸の時間は、不活性雰囲気下で所定の温度まで昇温して、その後水素を投入した時刻を初期時間とした。また、縦軸は、各反応温度において重量変化がなくなった点を反応率 1.0 として規格化した。

本実験結果より、400℃以上では速やかに酸化鉄の還元反応が進行しており、圧力損失やハンドリング性を考慮した実プロセスでも適応可能なペレット状の酸化鉄においても、十分な反応速度が得られている。しかし、低温域になるに従い反応速度は小さくなり、300℃では極端に反応速度が低下するものの Fe まで還元している。しかし、250℃以下の反応温度になると、 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ もしくは Fe_3O_4 で反応が停止してしまい、目的生成物である鉄 Fe まで還元されない。そのため、今回使用した酸化鉄では、目的生成物である Fe にまで還元可能な 300℃以上で還元反応を行う必要があり、酸化反応（水素圧縮）過程との兼ね合いになるが、現状では 400℃程度が還元反応過程として有効な反応温度となることが推測される。

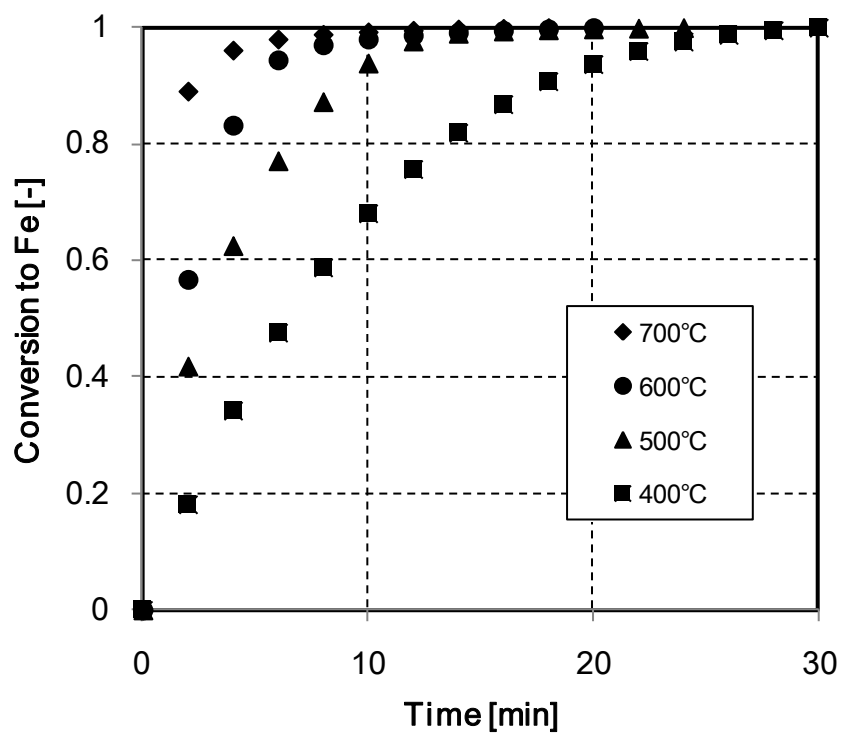


図 3-6 酸化鉄の還元速度に及ぼす反応温度の影響（高温域）

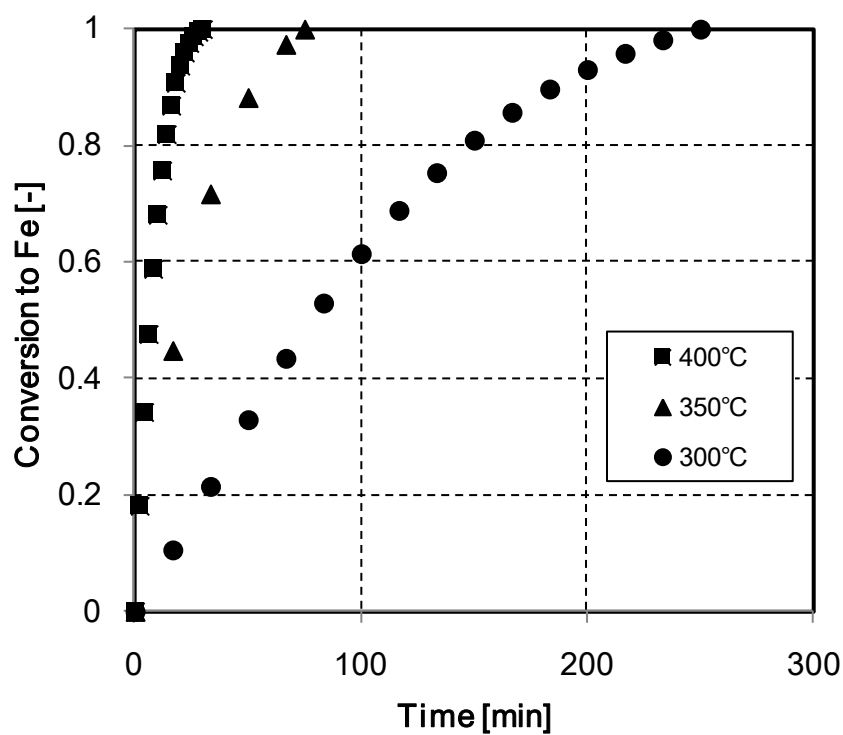


図 3-7 酸化鉄の還元速度に及ぼす反応温度の影響（中温域）

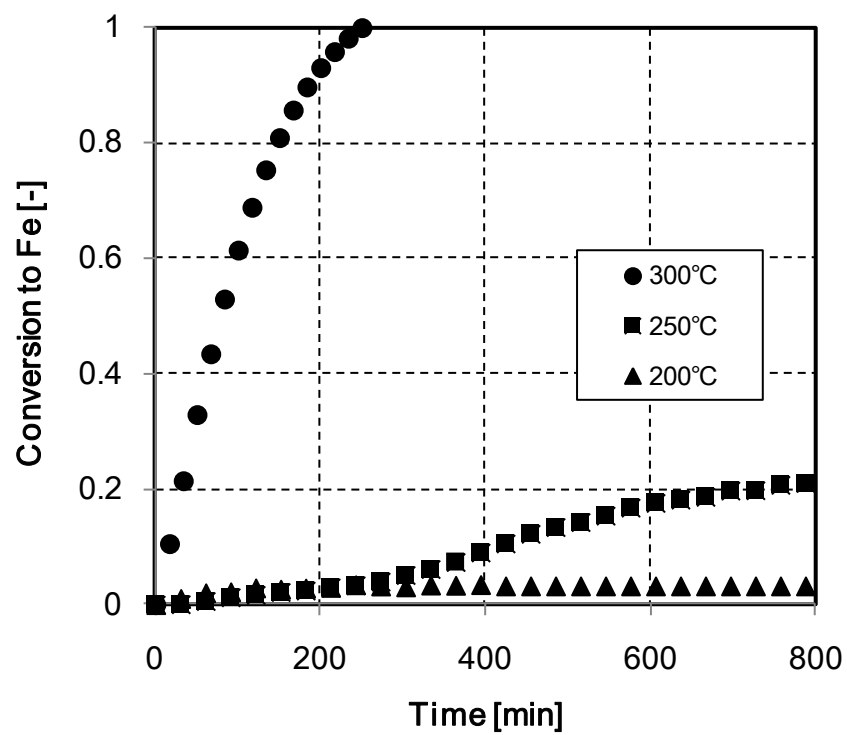


図 3-8 酸化鉄の還元速度に及ぼす反応温度の影響（低温域）

3-2 酸化鉄の還元反応速度への粒子径の影響

前節の実験結果より、反応速度の観点から反応温度が 400℃以下では還元反応を行うのは困難であるが、排熱の利用の観点から考察するとより低温での還元反応が望まれる。しかし、ペレット状での反応速度は非常に小さいことも前節の結果より明らかとなっている。そこで、本節では粒子径（比表面積）をパラメーターとして、粒子径が酸化鉄の還元反応速度に及ぼす影響を評価した。使用した酸化鉄の粒径は、ペレット状（φ:5mm,L:10mm 比表面積 20.7 m²/g）、粒径 φ:3mm（比表面積 20.1 m²/g）、250～500μm（比表面積 28.2 m²/g）、～250μm（比表面積 29.0 m²/g）の 4 種類を評価した。反応温度は 400℃で行った。実験結果を図 3-9 に示す。本実験結果より、粒子径の小径化に伴い、還元反応速度が増加していることが明らかとなった。比表面積の比較的近いペレットと φ3mm を比較すると、粒径が小さくなることにより、大きく反応速度が増加している。また、250～500μm から 250μm 以下に小径化させても反応速度に大きな変化がみられない。このことから、小径化による反応速度の上昇は 500μm 程度まで効果的であることが明らかとなった。また、これらの結果から、粒径の大きな粒子では、内部の水素と生成した水蒸気の拡散が反応速度に影響していることがわかる。

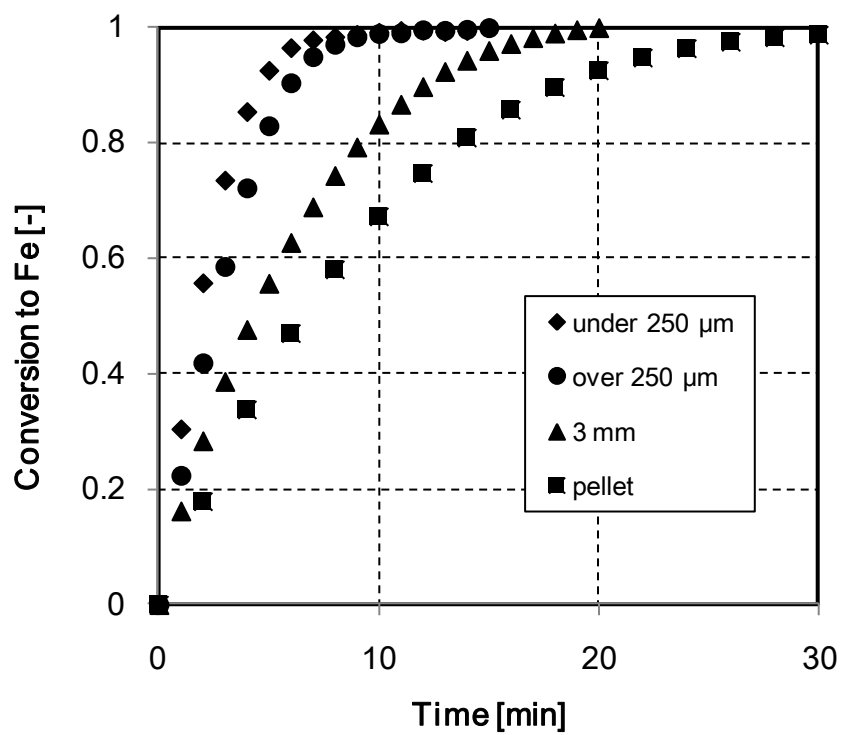


図 3-9 酸化鉄の還元速度に及ぼす粒子径の影響（反応温度 400°C）

3-3 酸化鉄の水素還元反応速度の定式化

本研究で用いた酸化鉄の酸化還元反応速度の定式化を試みた。本研究で使用した酸化鉄は、微細な 1 次粒子が凝集して数百 μm の粒子を形成しているため、非多孔性の粒（グレイン）の集合体であり、反応速度モデルは各グレインの未反応核モデルで表現されとしたグレインモデルを採用した。グレインモデルにおいて、総括反応速度式は、境膜拡散抵抗、生成固体層拡散抵抗、ならびに界面化学反応抵抗の和として導ける。本研究では、界面化学反応抵抗が総括反応速度を律すると仮定し、反応速度式を以下の式より算出した。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3bk_s(1-\varepsilon)C_{H_2}}{C_s R_0} (1-X)^{2/3}$$

ただし、固体単位表面積あたりの水素成分の生成速度が以下の式で表されると仮定した。

$$-r_s = k_s C_{H_2}$$

ここで、反応速度定数 k_s に関しては、以下に示す、アレーニウス式を用いて実験結果から算出する。

$$k_s = k_\infty \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right)$$

なお、グレインの重なり、粒子内の温度分布は本検討では考慮しない。本実験は粒径 250～500 μm の酸化鉄（平均 300 μm ）を使用して行った。アレーニウスプロット結果を図 3-10 に示す。結果より、本研究で使用した酸化鉄の表面反応活性化エネルギーは、62.2 kJ/mol であった。

このことを踏まえて、実験結果と解析結果をフィッティングさせた結果を図 3-11 に示す。温度範囲は 350～500℃の範囲でフィッティングさせた。本結果より、実験値と解析結果が良好に一致していることが読み取れる。これは、本実験条件では、酸化鉄の水素還元反応は、灰層拡散抵抗ではなく、表面化学反応抵抗が反応速度を律していることを意味する。

そのため、さらなる反応速度の向上には、今回採用した Ni 触媒とは異なる新規触媒の開発が必要となる。本研究では、比較的粒子径が小さく、薄層での検討であったため界面反応速度抵抗が総括反応速度を律していたが、これまでの結果を踏まえると、実プロセスでは、さらなる低反応温度、大粒径化による酸化鉄の水素還元反応の総括反応速度式の定式化が必要となる。今後は生成固体層拡散抵抗を考慮したモデルの構築により、総括反応速度を評価していく必要がある。

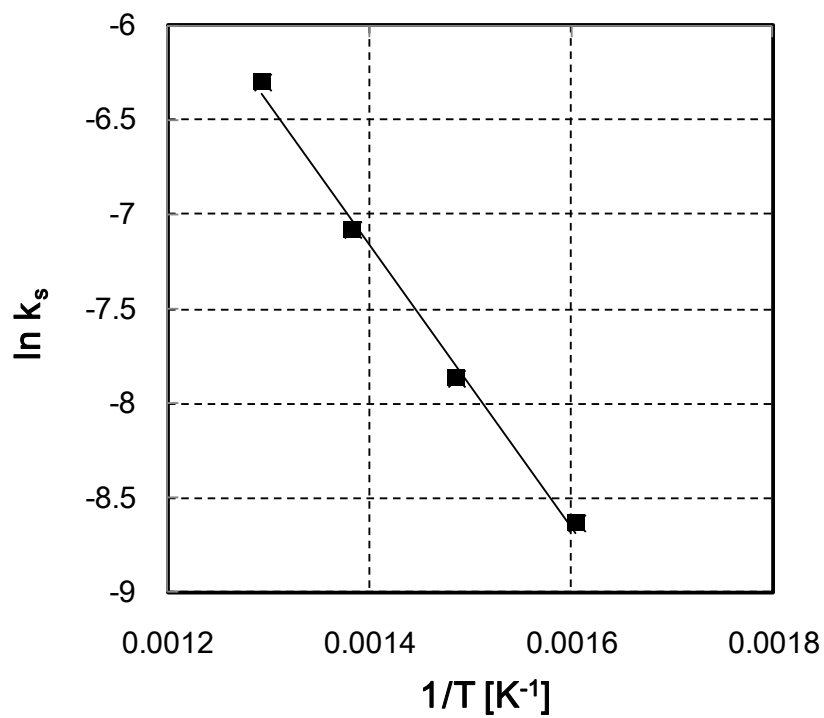


図 3-10 還元反応におけるアレニウスプロット

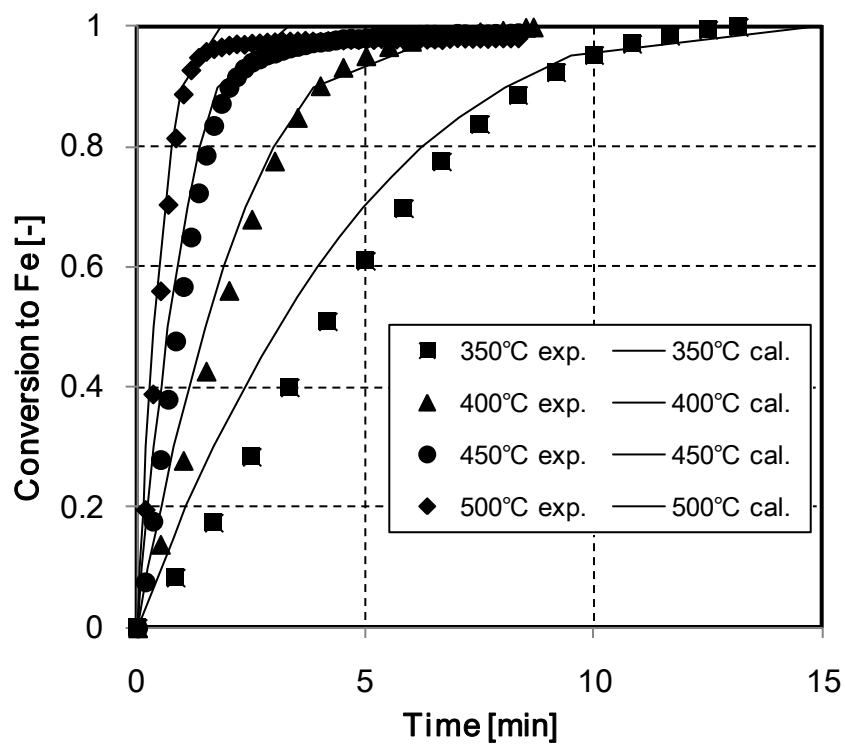


図 3-11 グ레인モデルによる酸化鉄還元反応速度解析

3-4 酸化鉄の水素還元反応速度への水蒸気の影響

これまでの検討は、雰囲気ガスとして水素のみを使用していた。しかし、実プロセスでは、酸化鉄の還元により水蒸気が発生する。図 3-2 の平衡計算の結果より、酸化鉄 Fe_2O_3 の還元反応において中間生成物である Fe_3O_4 の安定性は水蒸気存在により高くなり、還元反応速度低下の一因であると推測される。本節では、雰囲気ガスに水蒸気を添加して、水蒸気存在が、酸化鉄の還元反応に及ぼす影響を評価した。実験結果を図 3-12 に示す。粒径 $250\sim 500\mu\text{m}$ の酸化鉄を使用して、反応温度 400°C の条件下で行った。水蒸気の添加量は体積割合で 10%とした。酸化鉄の水素還元反応速度は水蒸気の添加により著しく減少することが明らかとなった。これは図 3-2 で示した平衡計算結果から、反応中間生成物である Fe_3O_4 が水蒸気雰囲気下において、安定性が高いため反応を阻害していることが推測される。

本実験では、熱重量天秤装置が流通式であるため、生成した水蒸気が速やかに系外に放出されることなど、実際の反応系よりも水蒸気の影響は低減する系で検討が行われている。しかし、実際のプロセスでは、酸化鉄 Fe_2O_3 、1 mol の水素還元により 3 mol の水蒸気が生成する。そのため、実プロセスを想定した際、さらなる水蒸気阻害が懸念される。このことより、水素還元により生成した水蒸気を、反応塔内で速やかに除去することが本プロセスの還元反応速度を向上させるために重要であることが明らかとなった。実プロセスにおいては、水素を循環させ定期的に発生した水蒸気を除去することで還元反応速度の向上は達成されることが考えられる。

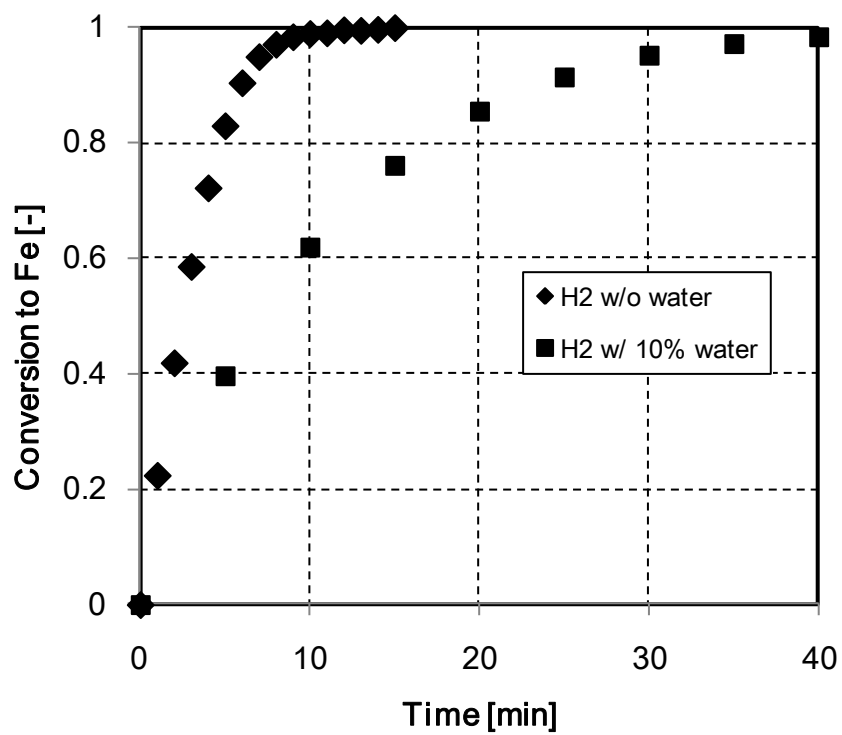


図 3-12 酸化鉄の還元速度に及ぼす水蒸気の影響（反応温度 400℃）

3-5 水蒸気吸収材の混合による生成水蒸気の除去の効果

本項では、水蒸気吸収材を酸化鉄に物理混合することで発生した水蒸気の影響を排除可能か検討した。水蒸気吸収材として反応温度が還元反応温度付近である酸化カルシウムを選択した。酸化鉄と酸化カルシウムを所定の割合で物理混合して、その混合割合をパラメーターとして反応温度 400℃、10wt%の水蒸気と水素雰囲気下において水素還元反応の速度評価を行った。1 mol の酸化鉄の水素還元により生成する水蒸気を酸化カルシウムが全量吸収するためには、量論的には 3 mol の酸化カルシウムが必要である。実験結果を図 3-13 に示す。本実験結果より、0～3mol の酸化カルシウムの混合では、酸化鉄のみと比較して酸化カルシウムを物理混合した割合に合わせて、酸化鉄の水素還元反応速度が増加している。これは、酸化鉄が水素還元される際に、放出する水蒸気を速やかに酸化カルシウムが吸収することで、系内の水蒸気分圧が低下し Fe への還元が促進されたと考えられる。しかし、酸化鉄に対する酸化カルシウムの混合割合が量論を超える過剰混合は、逆にカルシウム層内の拡散抵抗を増加させてしまい、反応速度低下につながることも明らかとなった。これらの結果から、最適な混合比率が存在すると考えられるが、酸化鉄の還元に伴い発生する水蒸気を吸収材により速やかに除去することは、還元反応速度の向上に有効であることが明らかとなった。実プロセスにおいては、一度水蒸気を吸収して生成した水酸化カルシウムを脱水反応により、酸化カルシウムに再生する脱水工程を還元過程の直前に行う必要がある。この脱水工程は、基本的には装置規模の大型化や生産能力の低下を招くと想定されるが、単純充填層等の酸化鉄充填部の厚みが大きいような装置設計ではむしろ小型化を図ることが可能である。

今後、実プロセスを想定した充填層反応器による酸化鉄の水素還元反応を解析し、低温領域における反応速度式の算出や、水蒸気の速やかな除去方法を確認することで、水素の化学圧縮プロセスの構築が可能となる。

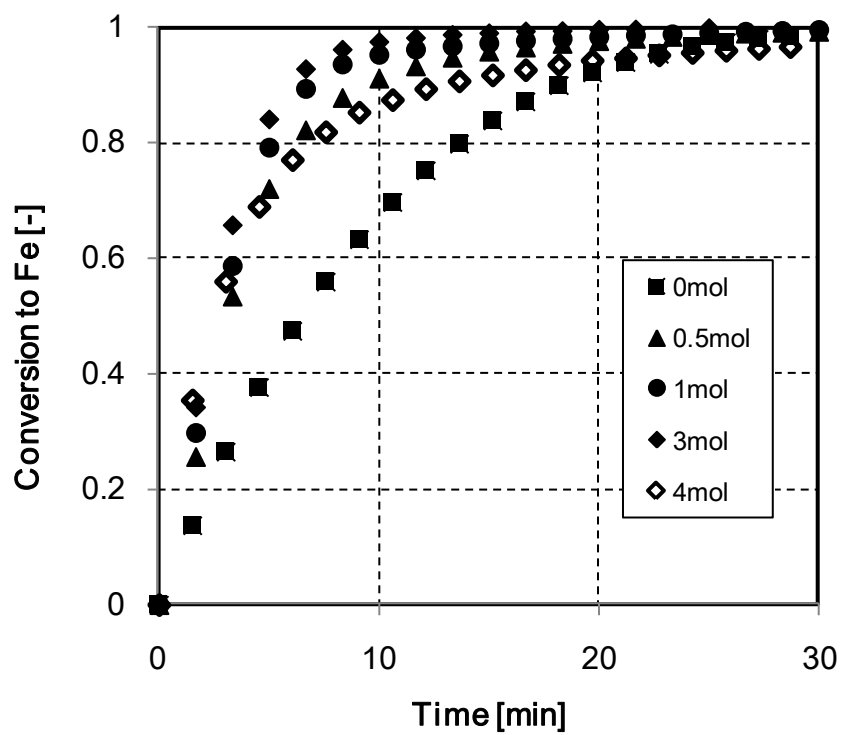


図 3-13 還元反応速度に及ぼす水蒸気吸収材の影響

4 結言

水素利活用社会構築を加速させるため、水素圧縮プロセスの高効率化を目指して既存の機械圧縮ではなく、気固反応である酸化鉄の酸化・還元反応を利用した化学圧縮技術に着目した。本プロセスの水素圧縮速度を律している酸化鉄の水素還元反応過程の反応速度を評価ならびに、グレインモデルにより定式化を行った。また、水蒸気吸収材を物理混合させることにより、還元反応で生成される水蒸気による反応阻害の影響を評価した結果以下の知見を得た。

1. 酸化鉄の水素還元反応は、反応温度の増加に伴い、反応速度を大きく、増加させる。
300℃以上の反応温度域では、鉄 Fe にまで還元が可能であるが、250℃以下の反応温度域では、大幅に反応速度が低下し、200℃以下では Fe_3O_4 で反応が停止することが明らかとなった。
2. 酸化鉄の粒子径の小径化とともに、反応速度は増加していく。400℃以上、250 μm ～500 μm の粒子径の条件において、グレインモデルで界面化学反応律速の仮定のもとで、実験結果と解析結果が良好に一致した。しかし、反応後期（高反応率領域）において実験値と解析値が乖離していくことから、高い反応率領域を表現するためには、拡散の影響を考慮しなければならないことが明らかとなった。
3. 水蒸気を雰囲気ガスに添加することで、反応速度が大きく低下する。水蒸気の阻害は非常に強く、平衡計算の結果を踏まえて、水蒸気の除去が本プロセス確立のために必要である。
4. 酸化鉄と酸化カルシウムを物理混合した材料による、水素還元反応速度の評価を実験的に行った。結果、酸化カルシウムの混合により、還元反応で生成した水蒸気が速やかに除去され、還元反応速度が増加した。このことより、水蒸気阻害の影響は大きいですが、反応器内もしくは、水素ガスをサイクルさせ生成した水蒸気を除外することで、還元反応速度の向上が可能であることが明らかとなった。

記号・単位

b	=stoichiometric constant [-]
C_{H_2}	=hydrogen concentration [mol/m ³]
C_s	=solid concentration [mol/m ³]
E	=activation energy [kJ/mol]
k_s	=surface reaction kinetic constant [m/sec]
k_∞	=frequency factor [m/sec]
r_s	=reaction rate [mol/m ² sec]
R_0	=solid radius [m]
R_g	=gas constant [kJ/(mol · °C)]
t	=reaction time [min]
T	=temperature [°C]
X	=reaction ratio [-]
ε	=porosity [-]

参考文献

- [1]大塚潔ら, 第 92 回触媒討論会 A 予稿集
- [2] K.Otsuka et al, Chemical Letters, Vol.32, pp.1022-1023 (2003)
- [3] K.Otsuka et al, J. Power Sources, Vol.122, pp.111-121 (2003)
- [4] A. Pineau et al, Thermochemica Acta, Vol.447, pp.89-100 (2006)
- [5]中村仁ら, 燃料電池, Vol.5, No.1, pp.123-127 (2005)
- [6] A. Pineau et al, Thermochemica Acta, Vol.456, pp.75-88 (2007)
- [7] Chunzhong Li et al, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, Vol.134, 248D252 (1997)
- [8] Sakae Takenaka et al, Applied Catalysis A, General 282, pp.333-341 (2005)

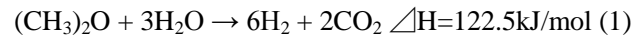
第 4 章 気固触媒反応を用いた燃料化回生システムにおける DME

水蒸気改質の反応速度評価

1 緒言

本研究では、熱エネルギーからの燃料エネルギーへのエクセルギー再生を目的として、ジメチルエーテル(DME)の水蒸気改質による燃料化回生システムに着目した。ジメチルエーテル(DME)の水蒸気改質の総括反応は式(1)により表され、式(2)の DME 加水分解反応、式(3)メタノール水蒸気改質反応の逐次反応となる。また、副反応としては式(4)のシフト反応、式(5)メタネーション反応が想定される。以上の反応は水素を主成分とする燃料ガスへ転換する吸熱反応である。工場等から大気中に放出されている排熱をこの反応熱の熱源に用いることにより、排熱の熱エネルギーはエクセルギー率の高い燃料のエネルギーに転換されるためエクセルギーの再生が可能である[1]。

DME 水蒸気改質反応(総括反応)



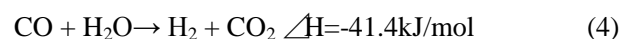
DME 加水分解反応(メタノール生成反応)



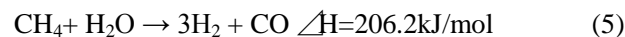
メタノール水蒸気改質反応式



シフト反応



メタネーション反応



式(2)の DME 加水分解反応における DME 転換率の平衡計算結果を図 4-1 に示す。熱力学的な制約を受け、反応率は反応温度 300℃、スチームカーボン比(以下 S/C)=1.5 程度において約 20%であることが明らかとなっている[2]。式(1)の DME 水蒸気改質反応の DME 転換率の平衡計算結果を図 4-2 に示す。総括反応では、式(3)のメタノール水蒸気改質反応が同時に進行するため、DME 加水分解反応の平衡がシフトし、より低温度において DME 加水分解反応が進行する。表 4-1 に DME 水蒸気改質反応の平衡組成を示す。

表 4-1 DME 水蒸気改質の平衡組成 (S/C=1.5)

温度[℃]	DME 転化率[%]	DME	H ₂	CO	CO ₂
100	0.82	0.03	0.73	0.00	0.24
200	0.99	0.00	0.74	0.03	0.23
300	1	0.00	0.73	0.06	0.21
400	1	0.00	0.72	0.10	0.17

DME の加水分解反応は常温から部分的に進行し、約 200℃においてほぼ全ての DME が反応する。また、メタノール水蒸気反応はより低温度で進行するため、メタノールは平衡計算上では発生しない。そのため、本システムでは適切な反応器、熱交換器を設計することにより、200℃以上の熱エネルギーを対象とした水素エネルギーへの変換が可能であり、エクセルギー再生が可能となる。

本システムでは、より低温度の熱エネルギーを対象とすることにより、より広く普及すると考えられる。そのため装置の設計・開発には、以下の 2 点の課題が挙げられる。

- ①回収する排熱のエネルギーで改質が可能な触媒の開発
- ②熱交換器を含めた改質反応器の最適設計

①の課題に関して、より低温度排熱を利用するため、低温度においても反応活性の高い触媒が必要となる。排熱回生を行うにあたり、低温でも改質反応が起きれば回収できる排熱量が多くなり、さらに反応速度が大きい触媒を用いればコンパクトな装置を設計できることになる。低温度における高反応活性を目的とした触媒設計及び開発は盛んに行われている。触媒の開発では、用いる金属種、担体、調製法などが検討されている。既存の研究例として、金属種については、Cu、Pt など、担体については Al₂O₃、CeO₂、ゼオライトなどがあげられ、その混合触媒の効果についても研究が行われている[3-7]。

②の課題に関して、中低温排熱エネルギーの燃料化回収プロセスで求められる改質反応器の特徴は、メンテナンスが容易であること、イニシャルコストが安価で、経済的に成り立つような簡便な構造であることである。これは中低温排熱エネルギーの質が低く、熱の取り回しが困難であるため、排熱の排出量が少ない場所においても設置しやすく、回収できる排熱量を増大するためである。そのため、実機での使用を考慮する場合、単純な装置

構造を持ち、メンテナンスが容易である充填層型の改質反応器は大きな利点を有すると考えられ、充填層型反応器の設計が必要となる。しかし、改質反応器は、燃料電池に水素を供給するための改質器や、化学再生発電に適用する改質器の検討がなされている[8-11]が、改質反応の反応速度式や排熱のエクセルギー再生を目的とした充填層型の改質反応器の設計は行われていない。

本研究では、実プロセスで使用する改質反応器として充填層型を想定し、実プロセスの運転に近い条件で DME 水蒸気改質反応の実験を行った。本実験ではガス流量に対する触媒重量の比(以下 W/F)、反応温度、DME 分圧、水蒸気分圧をパラメータとして、各反応率を測定することで、充填層型反応器の設計に必要な改質反応速度式の算出を行った。さらに求めた反応速度式より反応装置の必要触媒量の推算をし、スケールの観点から実現可能性を検討した。

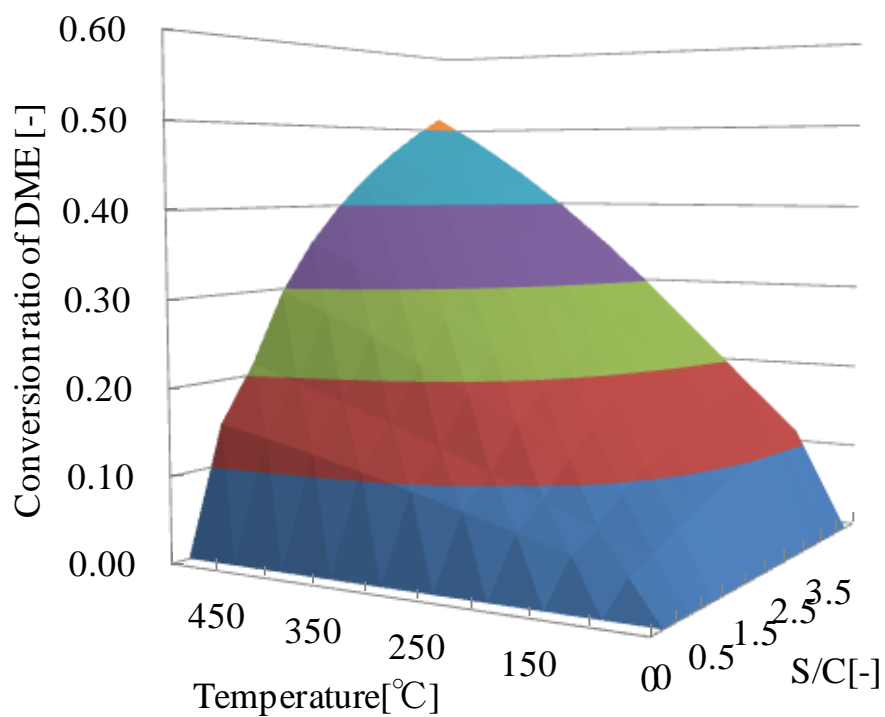


図 4-1 DME 加水分解反応における DME 転換率の平衡計算結果

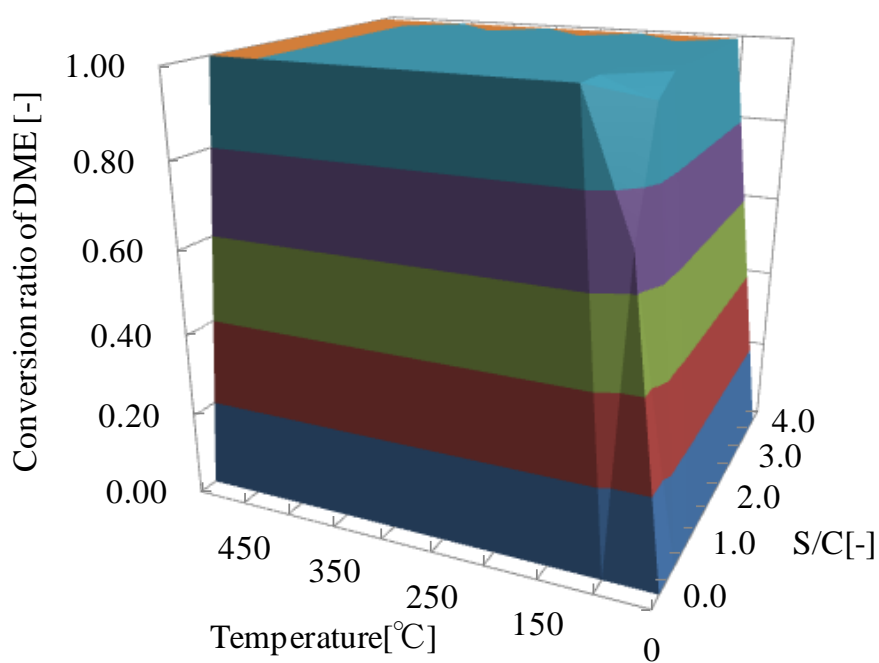


図 4-2 DME 水蒸気改質反応における DME 転換率の平衡計算結果

2 実験装置と方法

DME 水蒸気改質実験に用いた装置の概略図を図 4-3 に示す。DME 水蒸気改質反応は充填層型反応器を用いて行った。触媒充填部を図 4-4 に示す。触媒については粒径 30-50 μm 程度の Cu/Zn/Al₂O₃ 系触媒を選択した。反応器は内径 10mm のパイレックス管により作製し、触媒充填量は 1.0~4.0g とした。反応器の加熱にはチューブ炉を用い、K 型熱電対で触媒充填層中心にて反応温度の測定を行った。なお、反応器出口は大気に開放されており、反応圧力は大気圧である。また、触媒による流路の閉塞を防ぐため、触媒層にガラスビーズを混入した。触媒とガラスビーズの重量比は 10 であり、混入後の触媒層体積は 15cm³ 程度である。触媒の前処理としてマスフローコントローラーを用いて水素を 0°C, 1atm の標準状態で 20ml/min の流速に調整し、300°C に設定した反応器に 2 時間流通させ、触媒の還元操作を行った。その後、DME 流量をマスフローコントローラー、水流量をマイクロシリンジポンプで調整し、160°C に設定した蒸発器に流通させた後、反応器に流通させた。反応器の出口は、氷水で 0°C に冷却し、メタノールや水等の凝縮成分を捕捉した。その後、ドライベースでの出口流速を多段式石鹼膜流量計にて計測し、TCD ガスクロマトグラフィーを用いて H₂, N₂, CH₄, CO, DME, CO₂ の成分分析を行った。得られた各成分比率から、DME 転換率は式(6)、水素選択率は式(7)により算出した。出口でのメタノールの割合は、転換した DME のうち、水素へ変化しないものがメタノールであると仮定し、水素選択率を用いて算出した。

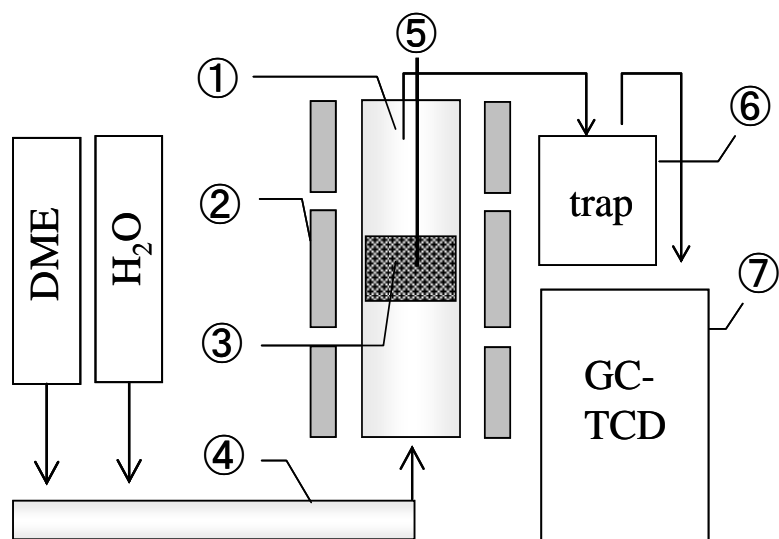
$$\text{DME 転化率} = \frac{F_{\text{DMEin}} - F_{\text{DMEout}}}{F_{\text{DMEin}}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{H}_2 \text{ 選択率} = \frac{F_{\text{H}_2\text{out}}}{6 \times (F_{\text{DMEin}} - F_{\text{DMEout}})} \times 100 \quad (7)$$

コールドトラップでトラップされた液体の成分をガスクロマトグラフによって分析した結果、メタノール、水以外の成分は検出されなかった。既存の研究によれば、反応により、ギ酸などが生成されることが報告されているが、今回の実験では、それらの成分はガスクロマトグラフの測定限界以下の濃度であった。また、式(1)の DME 水蒸気改質反応に加えて、以下の式(4),(5)の逆反応が同時に進行することが考えられるが、CO, CH₄ 成分についてもガスクロマトグラフの測定限界以下であったため、本実験では式(4),(5)の反応は進行していないと考えられる。

予備実験として触媒の耐久試験を行った。予備実験条件は、前処理後の反応温度が 300℃、DME 流量が 20.0ml/min、S/C=1.55 であり、3 時間ごとに 12 時間の生成物流量、組成比を測定した。±3%程度の誤差はあるものの、生成物流量、組成比とも同じ値を示し耐久性があることを確認した。触媒は、12 時間分析を行った後、再度充填して実験した。また、反応前後におけるカーボンバランスの変化は、±2%以内であることを確認した。さらに実験装置の精度を確認する目的で N₂を反応ガスに混入して、反応器の入り口と出口の N₂ 流量測定誤差について確認したところ、±3%程度の誤差が確認された。

次に、反応速度を決定する定数を充填層反応器の反応率から求めるため、W/F、反応温度、DME 分圧、水蒸気分圧をパラメータとして DME 水蒸気改質を行い、生成ガス中の各成分比を測定し DME 転換率、水素選択率を算出した。各実験において反応器出口は大気に開放し、反応器の全圧は大気圧である。DME、水蒸気の反応器入り口分圧の調整には反応に不活性な窒素を用い、ガス流量によって調整した。



-
- | | |
|----------------------------|------------------------------------|
| ① fixed bed reactor(pyrex) | ⑤ thermo couple |
| ② furnace | ⑥ cold trap(ice water) |
| ③ catalysts bed | ⑦ gas chromatograph (TCD-detector) |
| ④ evaporator | |
-

図 4-3 実験装置概略図

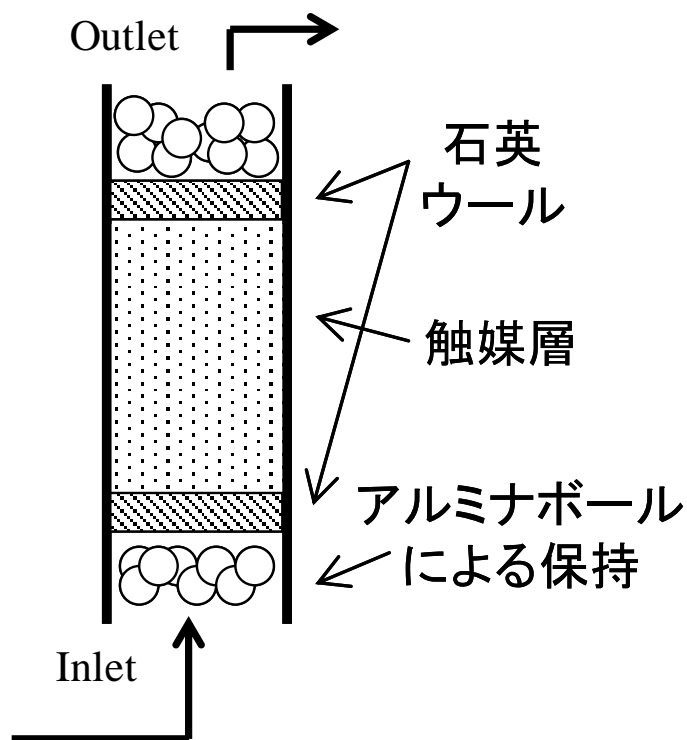


図 4-4 触媒充填部

3 触媒充填層による反応速度評価

3-1 触媒性能評価実験

DME の水蒸気改質反応に関して今回実験に用いた触媒の性能を評価した。熱のエネルギー変換を行うためには、目的の温度において十分に DME が水素に転換する必要がある。本実験では、本システムの実現性を示すことを目的とし、DME の水蒸気改質反応が進行する条件を評価するため、反応速度の因子となる触媒量(W/F)と反応温度を変数として改質反応実験を行った。実験条件を表 4-2 に示す。

表 4-2 触媒性能試験実験条件

反応温度 [°C]	250～325
反応圧力 [kPa]	101.3(大気圧)
S/C [-]	1.55
W/F [g-cat・h/mol-reactants]	9.1, 12.1, 18.2, 43.2

反応温度 325°Cにおける反応後の出口ガス組成を図 4-4 に示す。各成分が平衡組成に近い値を示しており、水蒸気改質の過程で生成するメタノールもほぼ完全に水素へ転換できていることがわかる。図 4-5 に DME 転換率と H₂ 選択率の結果を示す。W/F が 12.1 では、DME 転換率は 1.0 に近い値となり、同時に水素選択率も 1.0 に近い値となる。これらの結果より、触媒充填量を増すことで、十分に反応が進行し、熱エネルギーの回収・変換が可能であることが示された。W/F=43.2における DME 転換率と H₂ 選択率を図 4-6 に示す。反応温度 250°Cにおいても DME の水蒸気改質反応は部分的に進行しており、反応物に対する触媒量を増やすことにより、本システムが 250°C程度の熱でもエネルギー回収が可能である。しかし、水素選択率が低いことからメタノールが多く存在しており、より多くの触媒量が必要となる。

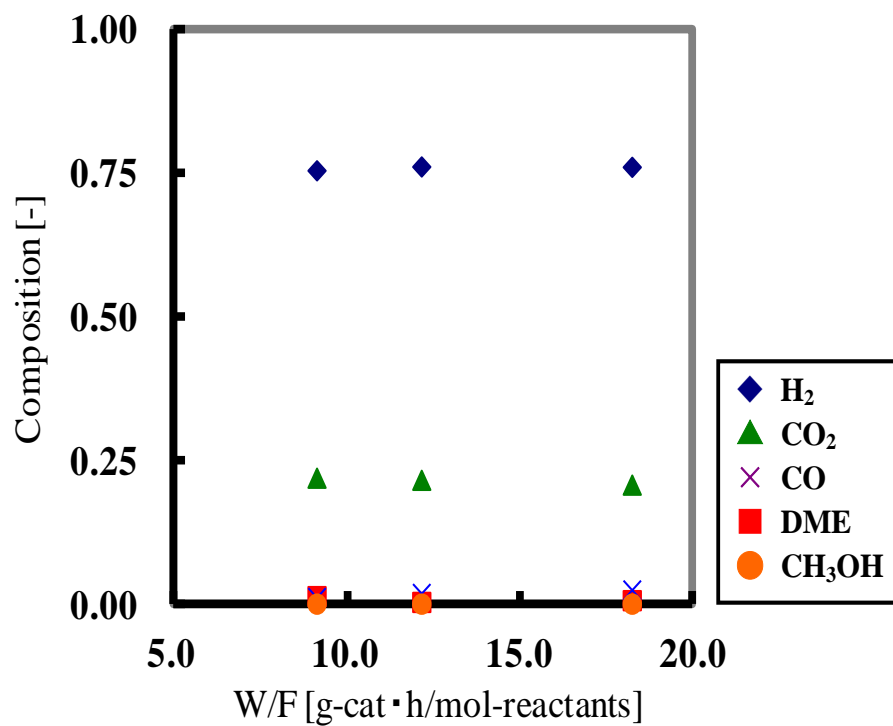


図 4-4 改質反応器の出口ガス成分（反応温度 325℃）

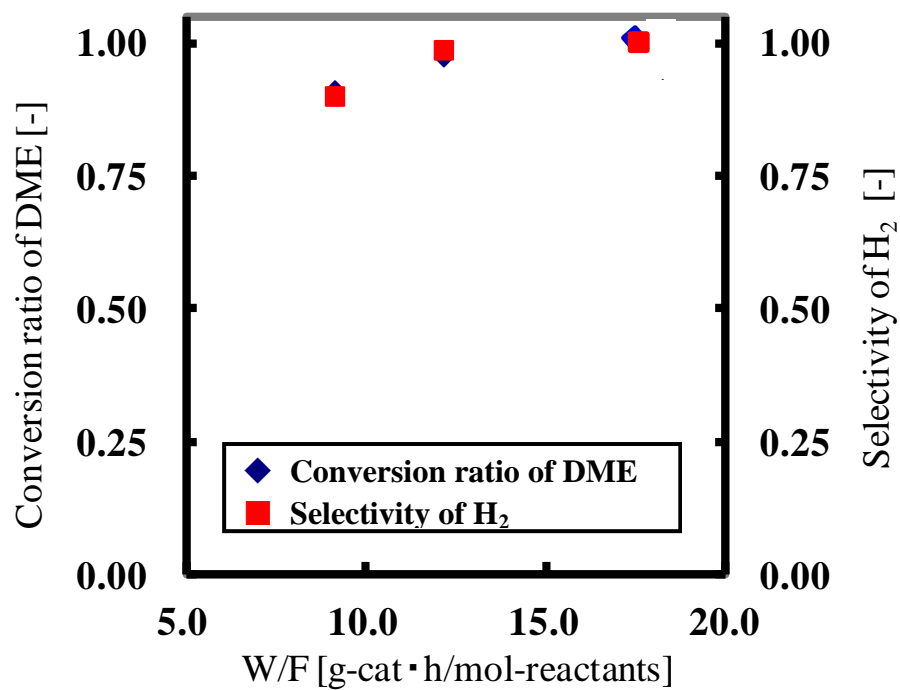


図 4-5 DME 転換率と水素選択率（反応温度 325℃）

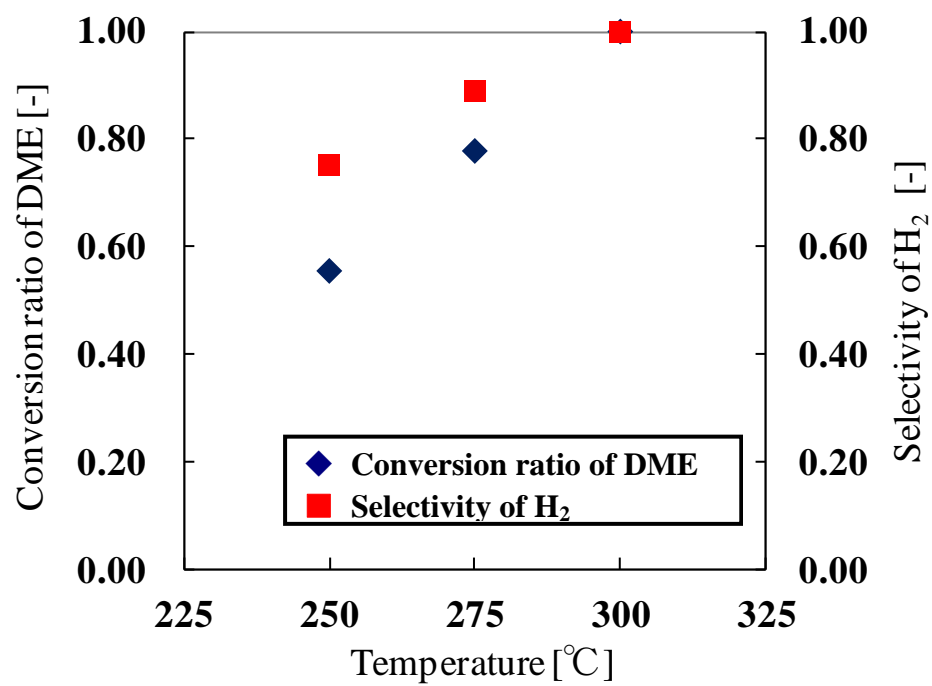


図 4-6 DME 転換率と水素選択率 (W/F=43.2)

3-2 DME 水蒸気改質反応速度測定実験

DME 水蒸気改質反応において、DME 加水分解反応速度式は反応温度、DME 分圧、水蒸気分圧に依存するため、反応速度式は以下になると仮定した。

DME 加水分解反応速度式

$$(-r_{DME}) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{DME}^{\alpha} p_{H_2O}^{\beta}$$

本実験では、上記の速度式の定数を求めるために、平衡に到達しない W/F の条件下で、反応温度、DME 分圧、水蒸気分圧をパラメータとして DME 転換率と水素選択率を測定した。表 4-3 に実験条件を示す。各実験において反応器出口は大気へ開放し、反応器の全圧は大気圧である。DME、水蒸気の入口分圧は、反応に不活性である窒素を用いて、ガス流量によって調整した。W/F は入口ガスの総量を基準とした。

表 4-3 反応速度測定実験条件

反応温度 [°C]	275,300,325
DME 分圧 [kPa]	10～20 [kPa]
水蒸気分圧 [kPa]	40～70 [kPa]
S/C [mol/mol]	0.98～1.72
W/F [g-cat・h/mol-Inlet gas]	0.1～10

実験結果の代表例として図 4-7,4-8,4-9 に、DME 入口分圧が 20kPa 一定下において水蒸気入口分圧、W/F を変化させた場合の DME 転化率、水素選択率を示す。どの条件においても W/F が増加と、DME 転換率と水素選択率は上昇する傾向が確認できる。また、DME 転化率が 0.2 程度となる W/F の条件でも、水素選択率は 0.8 程度であることから、DME の加水分解反応が DME から水素への総括反応の速度を決定する律速段階となると考えることができる。この傾向はどの DME 入口分圧においても確認された。次に、温度と W/F を変化させた場合の DME 転換率を図 4-10 に示す。同程度の W/F においても改質温度の増加により大幅に DME 転換率が向上していることから、温度の上昇が式(2)の DME 加水分解反応の速度を大幅に向上させたと考えられる。このことから律速段階となる DME の加水分解反応は改質温度に大きく依存することがわかる。

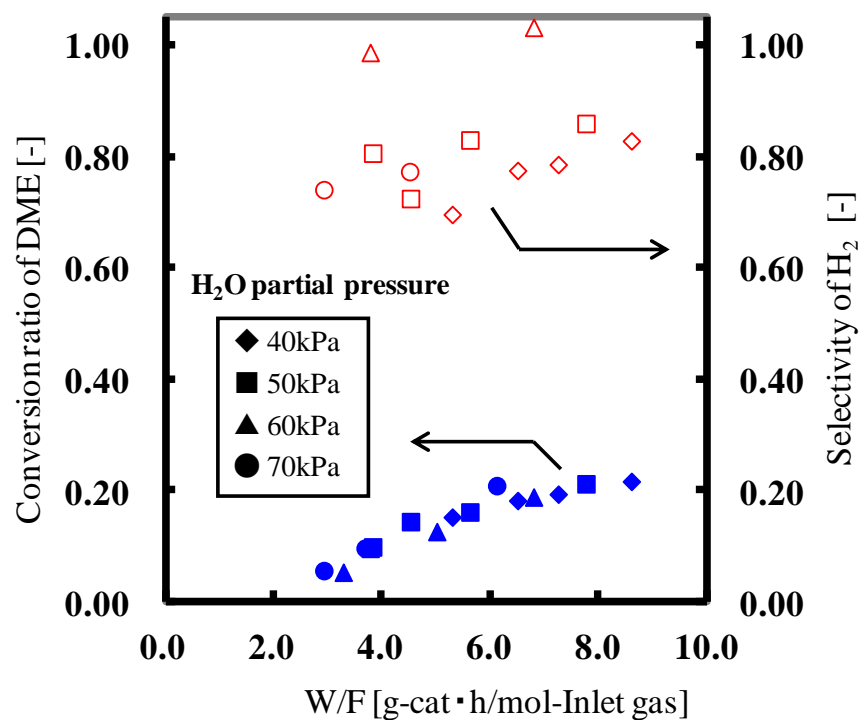


図 4-7 DME 水蒸気改質の結果 (反応温度:275℃ DME 入口分圧:20kPa)

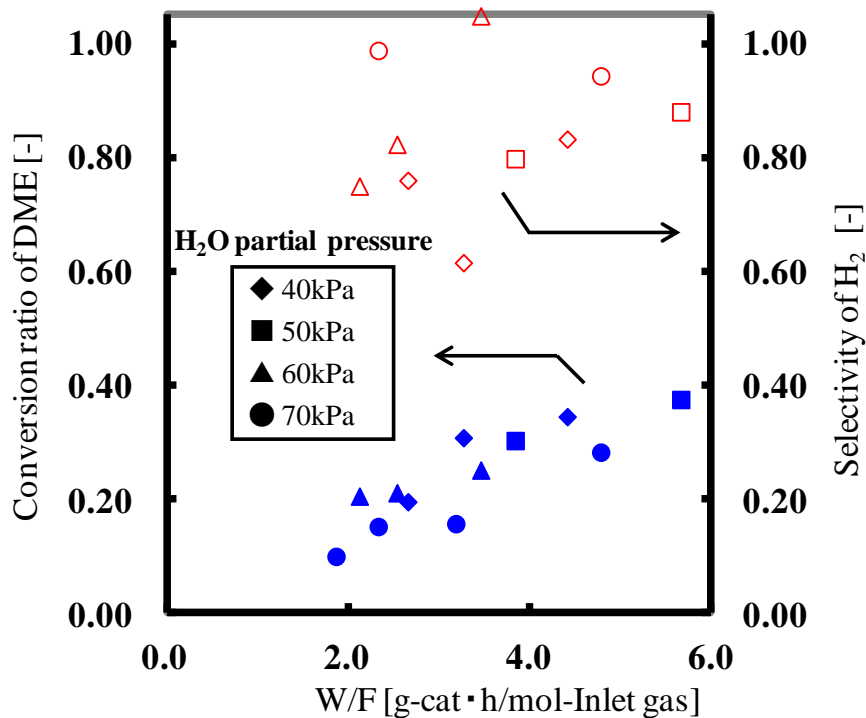


図 4-8 DME 水蒸気改質の結果(反応温度:300℃ DME 入口分圧:20kPa)

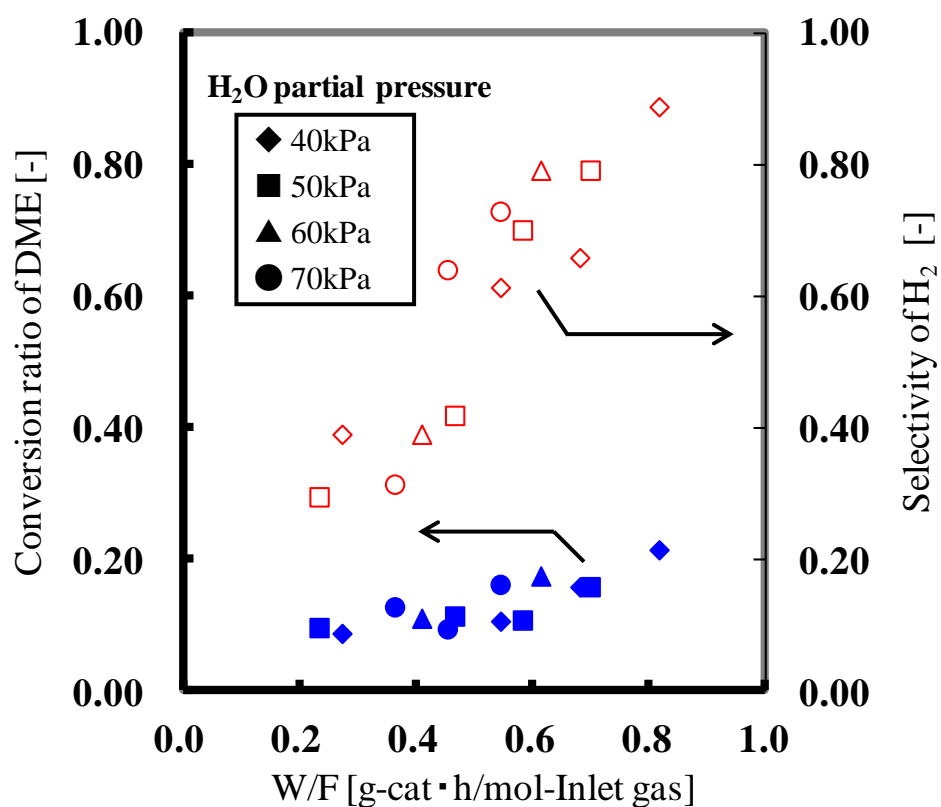


図 4-9 DME 水蒸気改質の結果 (反応温度:325℃ DME 入口分圧:20kPa)

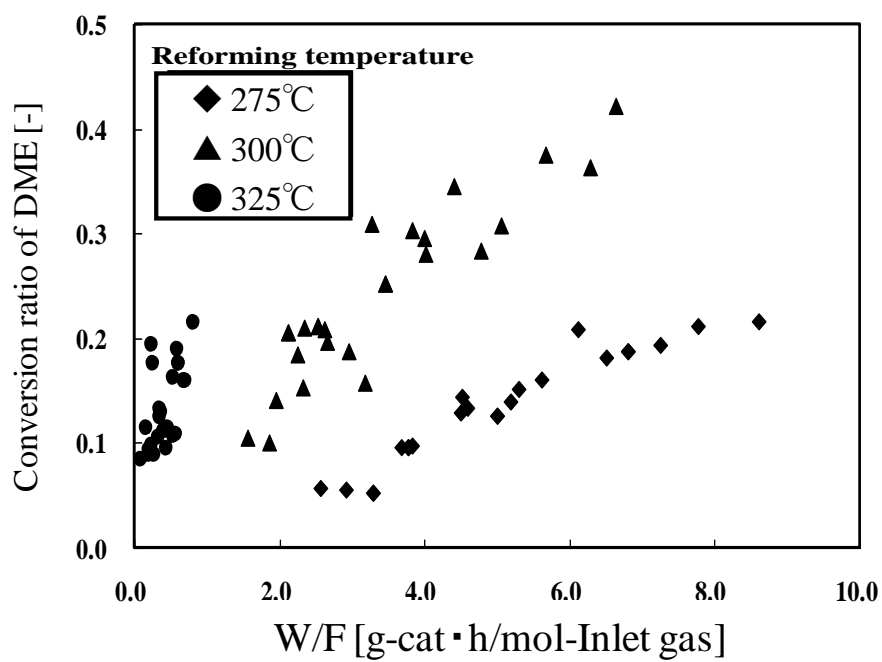
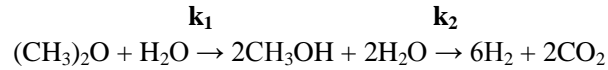


図 4-10 各温度における DME 転換率

4 DME 水蒸気改質反応速度式の導出

式(1)で示した DME 水蒸気改質反応は以下の式(2),(3)の逐次反応で示され、各反応速度は以下のように表される。



k_1 :DME 加水分解反応の反応速度定数

k_2 :メタノール水蒸気改質反応の反応速度定数

$-r_{DME}$:DME 加水分解反応速度[mol/(g-cat · s)]

r_{CH_3OH} :メタノール生成速度[mol/(g-cat · s)]

r_{H_2} :水素生成速度[mol/(g-cat · s)]

DME 加水分解反応の反応速度

$$(-r_{DME}) = k_1 p_{DME}^{\alpha} p_{H_2O}^{\beta}$$

メタノール生成速度

$$r_{CH_3OH} = k_1 p_{DME}^{\alpha} p_{H_2O}^{\beta} - k_2 p_{CH_3OH}^{\alpha 1} p_{H_2O}^{\beta 1}$$

水素生成速度

$$r_{H_2} = k_2 p_{CH_3OH}^{\alpha 1} p_{H_2O}^{\beta 1}$$

上記で示したように、DME 水蒸気改質反応に対して、メタノールの水蒸気改質反応速度が非常に速いと考えられるので、メタノール生成速度は 0 に近似することができ、以下の式の仮定が成り立つ。これより DME 水蒸気改質反応の総括反応速度は、DME 加水分解反応速度で近似可能であると考えられる。

$$k_1 p_{DME}^{\alpha} p_{H_2O}^{\beta} = k_2 p_{CH_3OH}^{\alpha 1} p_{H_2O}^{\beta 1}$$

$$r_{H_2} = k_1 p_{DME}^{\alpha} p_{H_2O}^{\beta} = (-r_{DME})$$

気相反応は体積変化を伴い、分圧は反応率に伴って変化する。体積変化を考慮した場合の DME 水蒸気改質反応速度式は以下の式となる。

$$\begin{aligned}
 (-r_{DME}) &= A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{DME}^a p_{H_2O}^b \\
 &= A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[p_{DME,0}^a \left\{ \frac{(1 - X_{DME})}{(1 + 4 \cdot y_{DME,0} \cdot X_{DME})} \right\}^a \right] \times \\
 &\quad \left[p_{H_2O,0}^b \left\{ \frac{(2 \cdot S/C - 3X_{DME})}{(2 \cdot S/C + 4/3 \cdot 2 \cdot S/C \cdot y_{DME,0} \cdot X_{DME})} \right\}^b \right]
 \end{aligned}$$

ここで S/C は水蒸気に対する炭素の割合、 $y_{DME,0}$ は DME の初期濃度である。
上式を充填層の設計式にあてはめると以下の式となる。

$$W/F_{DME,0} = \int_0^{X_{DME}} \left[\frac{A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[p_{DME,0}^a \left\{ \frac{(1 - X_{DME})}{(1 + 4 \cdot y_{DME,0} \cdot X_{DME})} \right\}^a \right] \times \left[p_{H_2O,0}^b \left\{ \frac{(2 \cdot S/C - 3X_{DME})}{(2 \cdot S/C + 4/3 \cdot 2 \cdot S/C \cdot y_{DME,0} \cdot X_{DME})} \right\}^b \right]}{1} \right] dX_{DME}$$

上式より、DME、水蒸気の初期圧力 $p_{DME,0}$ 、 $p_{H_2O,0}$ 、DME 初期濃度 $y_{DME,0}$ 、S/C(水蒸気炭素比)の各条件を用いて積分することにより、目的とする反応率 X を達成するための $W/F_{DME,0}$ が求められる。A、E、a、b をパラメータとし、実験によって得られた W/F と計算によって得られる W/F の誤差が最小になるパラメータの組み合わせを求めた。求めた誤差が最小となる A、E、a、b の値を表 4-4 に示す。得られた反応速度式の整合性を確認するために、充填層型触媒反応器の設計式を用いて DME 水蒸気改質反応の反応率を計算し、反応速度式の検証を行った。実験によって得られた DME 転換率を横軸にとり、反応速度式から計算される同条件における DME 転換率を縦軸にとったグラフを図 4-11 に示す。実験値と推算値の誤差の平均は 0.04 であり、最大で 0.17 の誤差であった。誤差要因は実験における触媒充填層の充填具合の不均一性等によるものと考えられる。

表 4-4 反応速度式中定数の定量結果

A	1.95×10^9
E	128.2 kJ/mol
a	0.5
b	0.1

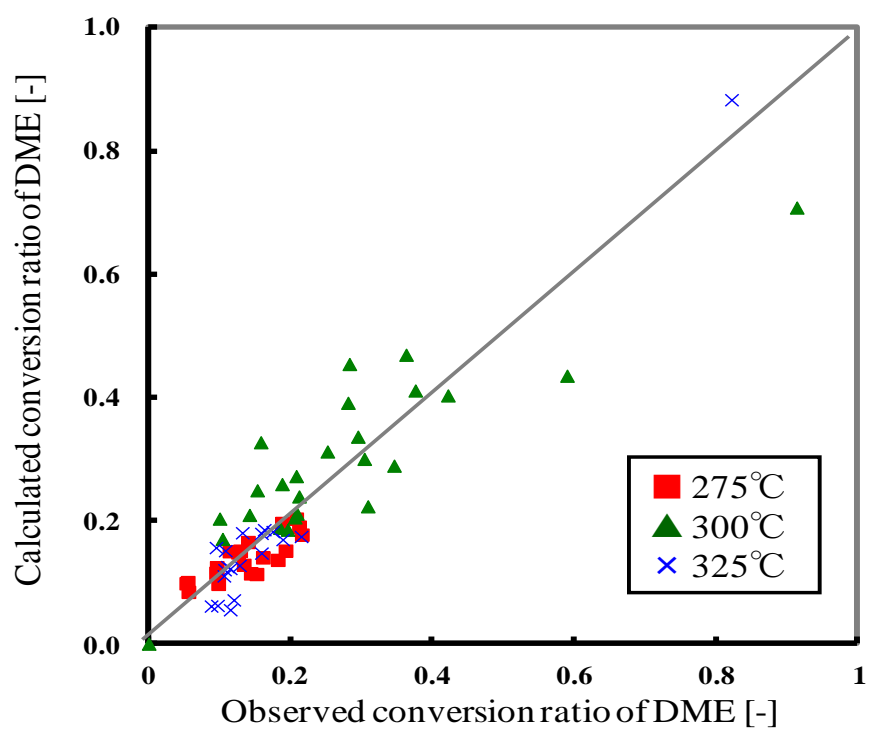


図 4-11 DME 転換率 実験値、計算値

5 必要触媒量の推算

上記で求めた DME 水蒸気改質反応速度式を用いて、必要となる触媒量を試算し、実機化の可能性について検討した。図 4-12 に算出した反応速度式から得られる W/F と DME 転換率のグラフを示す。DME 転換率 0.95 を得るには $W/F=17.3\text{g-cat} \cdot \text{h/mol-reactants}$ が必要となる。また、表 4-5 に排熱回収時の操作条件を示す。排熱回収規模を 10MW とした。排熱源をガスエンジンとし、その仕様を表 4-6 に示す。500℃ベースの排熱量は 2.68MW となり、約 5 台分の排熱となる。一方、10MW の排熱を回収するのに必要な触媒量は 36.7m^3 となり、排熱発生源であるガスエンジンの装置体積に比べて大幅に小さいことがわかる。今後、回生装置のより詳細な設計には反応速度だけではなく、触媒への伝熱等も考慮した設計が必要である。

表 4-5 推算条件

回収排熱量 [MW]	10
反応温度 [℃]	300
反応圧力 [kPa]	101.3
DME 転換率	0.95
S/C	1.5
安全係数	1.2

表 4-6 熱源(ガスエンジン)

発電出力 [MW]	5.5
発電効率[%]	45.0
排熱出力[MW] (500℃)	6.7
寸法(全長/全幅/全高)[m]	(11.4/3.2/5.0)
全体積[m ³]	182

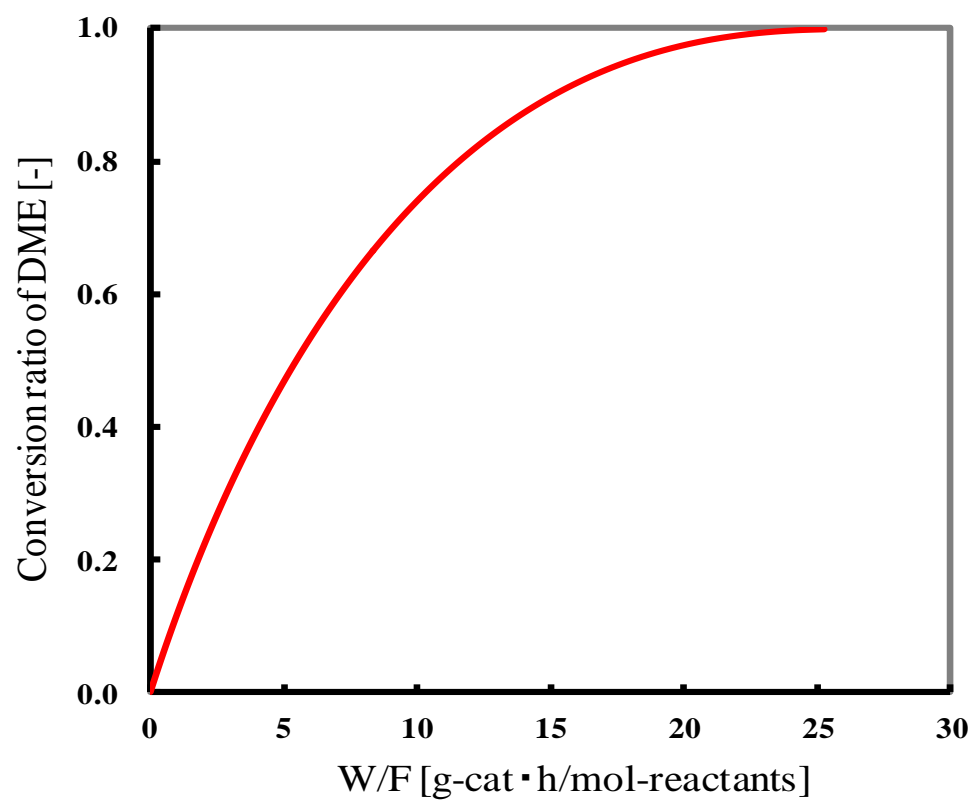


図 4-12 DME 変換率と W/F

6 結言

本章では、熱エネルギーの燃料エネルギーへのエクセルギー再生技術として、DME 水蒸気改質による燃料化回生システムに着目した。排出熱源に対する装置の設計を行うため、必要となる反応速度の定式化を行った結果以下の知見を得た。

1. 本実験にて使用した触媒では、反応温度 325℃において $W/F[\text{g-cat} \cdot \text{h/mol-reactants}]$ が 12 以上の条件で DME 転換率がほぼ 100% となり、同時に水素選択率も 100% になるため、触媒充填量を増やすことにより理論通り熱エネルギーの回収・変換が可能であることが示された。
2. ジメチルエーテル(DME)の水蒸気改質反応は、DME 加水分解反応、メタノール水蒸気改質反応の逐次反応であり、DME の加水分解反応が全体の反応における律速段階となる。
3. 排熱源をガスエンジンとし、得られた反応速度式を用いて必要となる触媒量を試算した。その結果、触媒量体積は排熱発生源に比べて大幅に小さく、十分に燃料化回生装置が設計できることが示された。

記号・単位

F_m	=flow rate [ml/min]
C_m	=consentration[mol/m ³]
X_m	=conversion ratio[-]
r_m	=reaction rate[mol/m ³ /s]
$(r_m)_w$	=reaction rate (catalysts weight base)[mol/kg-cat/s]
p_m	=pressure[kPa]
V	=volume[m ³]
E	=activated energy[J/mol]
R	=gas constant[J/mol/K]
T	=temperature[°C]

参考文献

- [1]中川二彦ら, エネルギー・資源, Vol.28, No.1, pp120-126 (2007)
- [2]V.V. Galvita et al, Applied Catalysis A, General 216, pp. 85–90 (2001)
- [3]Kaoru Takeishi et al, Applied Catalysis A, General 260, pp. 111–117 (2004)
- [4]Yohei Tanaka et al, Applied Catalysis B, General 301, pp. 145–149 (2004)
- [5]Masatoshi Suzuki et al, Applied Catalysis B, Environmental 57, pp. 211–222 (2005)
- [6]Thomas Mathew et al, Applied Catalysis A, General 286, pp.11–22 (2005)
- [7]Yusuke Yamada et al, Applied Surface Science, Vol.252, pp. 2593–2597 (2006)
- [8]Toshiya Nishiguchi et al, Applied Catalysis A: General 301, pp. 66–74 (2006)
- [9]Shinichi Suzuki et al, 2005 Fuel Cell Seminar, (2005)
- [10]田中高穂, R&D News Kansai, Vol.417, pp.16-17 (2003),
- [11]中垣隆雄, 東芝レビュー, Vol.59, pp.62-63 (2004),

第 5 章 気固反応を用いた脱硫フィルターの燃焼ガス中 SO_2 の 除去特性

1 緒言

第1章においても述べたが、自動車・船舶・発電機などで使用されているディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンと比較して熱効率に優れている一方、 NO_x の排出が問題視されている。ディーゼルエンジンでは、燃焼方式が希薄燃焼となるため三元触媒が使用できず、 NO_x と HC、CO との酸化還元反応を行う NO_x 吸蔵還元触媒(以下 NO_x 触媒)を用いて燃焼ガス中の NO_x を浄化している[1]。 NO_x 触媒は硫黄により被毒され、性能を大きく低下させてしまう。燃焼ガス中で硫黄は SO_x に酸化されているため硫黄被毒と SO_x 被毒を本論文では同義として扱う。この NO_x 触媒の被毒は、燃料を 10 ppmw まで低硫黄化したサルファーフリー燃料の投入や硫黄被毒が少ない触媒の開発など触媒の観点からの改善も試みられているが[2,3]、本研究では NO_x 触媒の前段に燃焼ガス中の SO_x を全量捕集する脱硫フィルターを設けることにより、 NO_x 触媒の性能維持を目指す。

脱硫方式には、脱硫材を水に溶解させスラリーとして燃焼ガス中の SO_x と反応させる湿式法と、気固反応を利用した乾式法に分類される。湿式法は、脱硫効率が水分濃度の増加にともない大きく向上すること、火力発電所などの大型施設において大量の SO_x を処理するのに適していることから主に採用されており、乾式法は全体の 3 %程度にすぎない[4]。しかし、湿式法は水処理に大規模な設備が必要であり、装置自体の大型化が避けられない。本研究では、脱硫フィルターをディーゼルエンジンの燃焼ガスへ適用することを想定し、乾式法に着目した。特に、より小型化の要請が厳しい移動体のディーゼルエンジンの燃焼ガスへの適用を想定した。

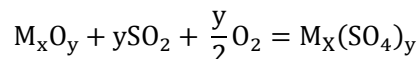
ディーゼルエンジンの燃焼ガス中の SO_x を除去する際、大型施設での湿式法と比較していくつかの大きな制約条件が存在する。表 5-1 に火力発電所における排煙脱硫装置とディーゼル燃焼ガス中の SO_x を除去する脱硫フィルターの制約条件を比較した表を示す[5]。この表より、ディーゼルエンジンの燃焼ガス中の脱硫を目的とした場合に、脱硫フィルターの開発指針として、以下の 5 項目が挙げられる。

- ①乾式の脱硫法である。
- ②ディーゼルエンジンの燃焼ガスの温度領域 ($200^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$)にて完全捕集が可能である。
- ③高い空間速度にて、完全捕集が可能である。(約 $10^4 \text{ h}^{-1} \sim 10^5 \text{ h}^{-1}$)
- ④低濃度 SO_x からの除去が可能である。(約 0.2ppmv)
- ⑤完全捕集のため空気中の SO_x 濃度(約 5 ppbv)より低濃度においても脱硫が可能である。

表 5-1 ディーゼルエンジンと火力発電所における脱硫条件の主な違い

	For diesel engine	For power plant
Target SO ₂ capture ratio	99.4 %	70 ~ 80 %
Temperature	200 ~ 650 °C	800 ~ 1000 °C
Space velocity	10 ⁴ ~ 10 ⁵ h ⁻¹	10 ³ h ⁻¹
SO ₂ concentration before DeSO _x filter	0.2 ~ 0.8 ppm	1000 ppm
SO ₂ concentration after DeSO _x filter	1.0 ~ 4.0 ppb (In air 5 ppb)	200~300 ppm

本研究では、このような条件においても適用が可能となる脱硫フィルターを開発するため、以下の式で示される金属化合物の気固反応を利用した乾式脱硫法を採用した。



ディーゼルエンジンの燃焼ガス中の SO_x の除去を行う反応温度域は 200 °C~650 °C であり、一方、既存の化学吸収法による SO_x 除去装置では低温であり、広範囲な温度域での脱硫反応を行わなければならない。また、高空間速度下において低濃度 SO_x の完全捕集を目指すことから、優れた反応性能を有する脱硫材の選定が必要である。本研究では、脱硫材の反応性能の評価によりスクリーニングを行った。脱硫材としては活性炭を添加して低温活性を高めた材料や[6-9]、脱硫材に酸化触媒を担持して低温活性を高めた材料[10、11]などの研究が進められているが、温度領域や容量の不足からまだまだ開発段階である。本研究では、単体を中心に脱硫材のスクリーニングを行った結果、炭酸カルシウムが安価で高い脱硫性能を有したため、本研究では炭酸カルシウムを脱硫材として選定した。

次に、炭酸カルシウムの充填層型脱硫フィルターを用いて、ディーゼルエンジンの燃焼ガスの条件下で脱硫実験を行い、SO_x の完全捕集の可能性を評価した。その結果より、脱硫特性を把握するため、空間速度に対する炭酸カルシウムの反応速度と粒子内における濃度拡散による SO₂ の物質移動速度の相対的な比較を行った。また、充填層では高い充填率

と引き換えに高い圧力損失も生じてしまう。本研究では、車載を想定しているため、モノリス構造体に炭酸カルシウムを担持して、圧力損失を軽減したモノリス担持型脱硫フィルターを作製し、担持膜厚と反応温度をパラメータとし、脱硫実験により SO_2 の完全捕集の可能性の検討を行った。その結果から、脱硫特性を把握するため、空間速度に対する炭酸カルシウムの反応速度、粒子内における SO_2 の濃度拡散と担持されている炭酸カルシウム層内の SO_2 の濃度拡散による物質移動速度の相対的な比較を行った。また、ディーゼル自動車に脱硫フィルターを搭載すると想定した時の両脱硫フィルターの必要な炭酸カルシウムの総量と体格の試算を行った。

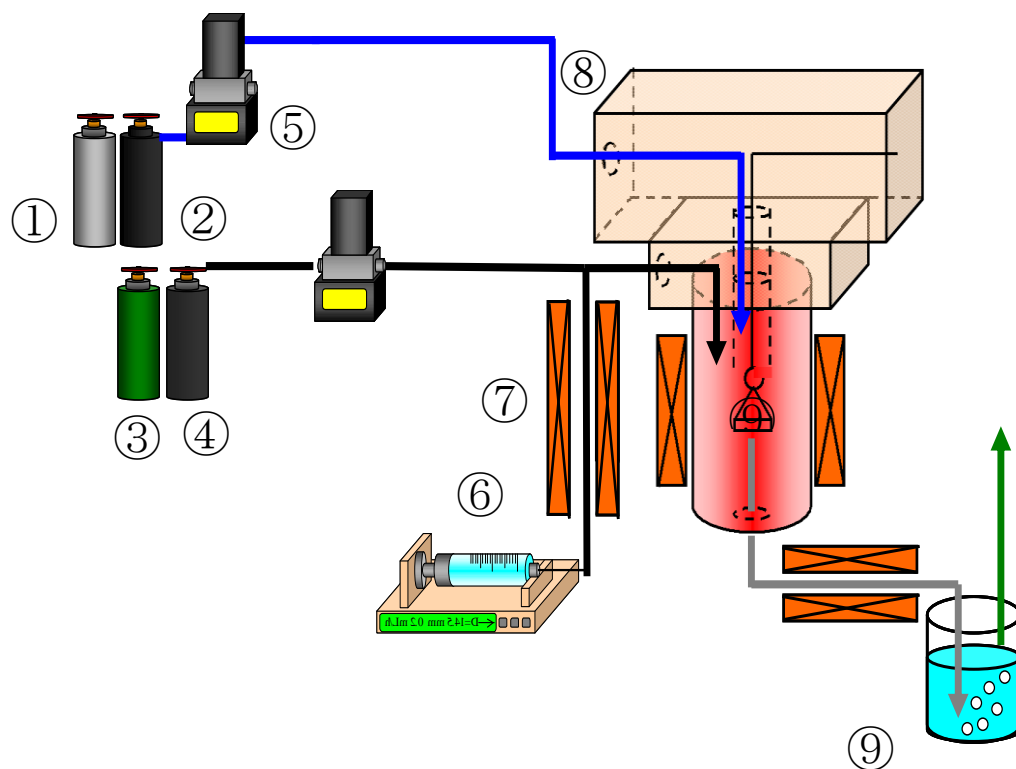
2 脱硫材の反応性能評価による材料選定

2-1 実験装置ならびに実験条件

本研究では、ディーゼルエンジン燃焼ガスを想定しているため、200℃～650℃の反応領域で高い反応率を有する脱硫材が必要となる。また、安価であり耐熱環境性も高い材料の選定が必要となってくる。本節では、熱重量天秤を用いて脱硫材として可能性のある金属化合物をスクリーニングにより調査し、最適な脱硫材の選定を行った。図 5-2 に本実験で使用した熱重量測定装置の概略図を示す。試料をアルミナセル(直径 6.0mm、深さ 2.5mm)に載せ熱重量天秤装置(島津製作所製 TGA-50)にて温度と試料重量の経時変化を測定する。使用ガスはマスフローコントローラーにより、水蒸気はマイクロシリンジポンプ(KD Scientific 社製 KDS100)により表 5-2 に示す模擬ディーゼル燃焼ガス組成に調整し投入した。また、水蒸気は添加時に蒸発器により 130℃まで加熱し投入した。さらに蒸発器以降をヒーターで 130℃に加熱することで水蒸気の凝縮を防いだ。また、装置全体をドラフトで覆い、排ガスは水酸化ナトリウムにより中和させることでSO₂ガスの漏出を防ぐようにした。本実験では、SO₂ との反応挙動を明らかにするために SO₂ 濃度のみ自動車排ガスでの濃度より高い 1000ppmv とし、総ガス流量は 100mL/min に設定した。本研究でスクリーニングした材料は表 5-3 に示す。

表 5-2 熱重量実験における排ガス条件

SO ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂	N ₂	TOTAL
1000ppmv	10ppmw	6.0ppmw	6.0ppmw	base	100mL/min



- ①Oxygen ②Nitrogen ③SO₂ (3000 ppm :N₂ base)
 ④Carbon dioxide ⑤Mass flow controller
 ⑥Micro syringe pump ⑦Evaporator
 ⑧Thermal gravimetry ⑨Capture bin

図 5-1 熱重量天秤を用いた実験装置の概要図

表 5-3 候補脱硫材料

吸収剤	硫酸塩	熱分解温度	吸収剤	硫酸塩	熱分解温度
FeO	FeSO ₄	強熱で分解	Nd ₂ O ₃	Nd ₂ (SO ₄) ₃	—
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	480℃	Cs ₂ O	Cs ₂ SO ₄	—
Fe ₃ O ₄	Fe ₃ (SO ₄) ₄	—	Cs ₂ CO ₃		
MgO	MgSO ₄	1124℃	In ₂ O ₃	In ₂ (SO ₄) ₃	—
Mg(NO ₃) ₂			In(NO ₃) ₃	In(SO ₄) ₃	
MgCO ₃			Y ₂ O ₃	Y ₂ (SO ₄) ₃	650℃
CaO	CaSO ₄	1000℃以上			
Ca(OH) ₂			Rd ₂ CO ₃	Rd ₂ SO ₄	—
CaCO			CeO ₂	Ce(SO ₄) ₂	150～300℃
TiO ₂	Ti(SO ₄) ₂	—	Ce ₂ (NO ₃) ₃	Ce ₂ (SO ₄) ₃	900℃
Ti ₂ O ₃	Ti ₂ (SO ₄) ₃	150℃	Ce ₂ (CO ₃) ₃		
Al ₂ O ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	770℃	SnO	SnSO ₄	360℃
Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄	温度により 結晶構造に変化	SnO ₂	Sn(SO ₄) ₂	—
ZrO ₂	Zr(SO ₄) ₂	380℃以上	K ₂ CO ₃	K ₂ SO ₄	
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ (SO ₄) ₃	400℃以上	Ti系複合塩	—	—

2-2 脱硫材の選定結果

本研究では、表 5-3 に示した様々な脱硫材として候補に挙げた材料を熱重量天秤により評価を行った。評価指標として、今回はディーゼルエンジン燃焼ガスでも比較的高温域である 450 °C、550 °C、650 °Cにおける一定温度で 2 時間後の脱硫塩反応率で評価した。ディーゼルエンジン燃焼ガスの温度は、エキゾーストマニホールド後で 200 °C～650 °C の範囲であるが、現状では 450 °C 以上の比較的高い温度域で検討を行う。候補として挙げた脱硫材のうち、より高い反応率を示したアルカリ金属系炭酸塩ならびにアルカリ土類系炭酸塩の 2 時間後の硫酸塩反応率を評価した結果を図 5-2 に示す。この結果から、高い反応率を示したのは炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムである。しかし、炭酸リチウム、炭酸カリウムは 550 °C の高温域以上では溶融したことから、長期に渡る使用を想定した場合に形状安定性に問題があると判断した。また炭酸カルシウムと炭酸ストロンチウムでは反応率はほぼ同程度であるが、単位質量あたりに換算すると炭酸カルシウムに優位性があり、また価格、埋蔵量の面から考慮しても炭酸カルシウムに優位性があるため本研究では脱硫材に炭酸カルシウムを選定した。

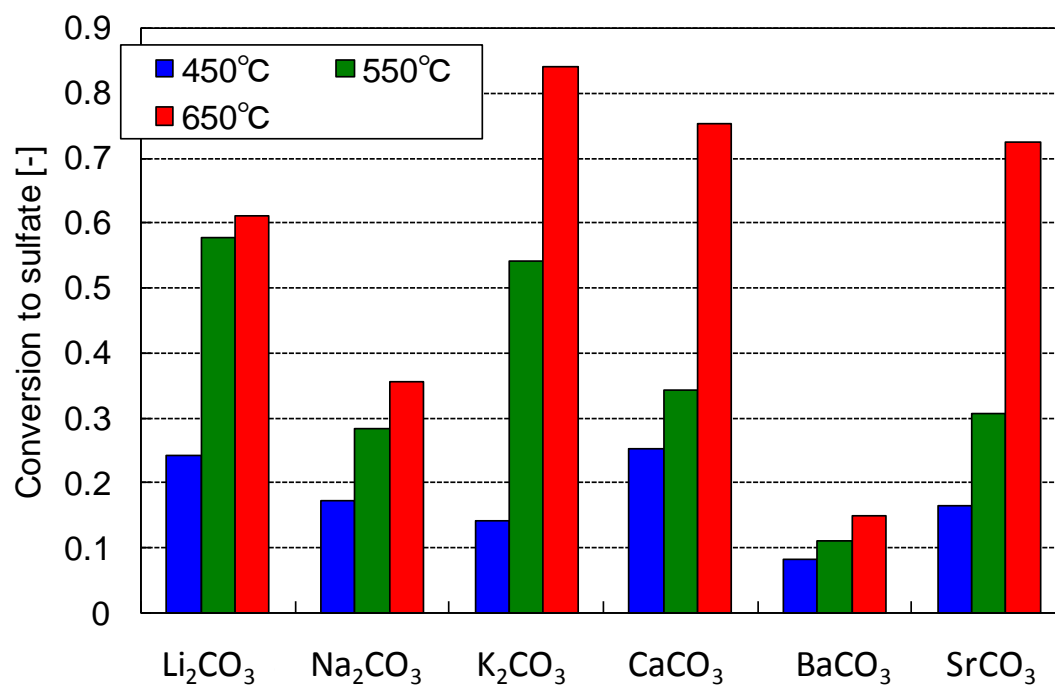


図 5-2 候補材料における脱硫性能の評価結果

3 高空間速度条件下での充填層型脱硫フィルターの脱硫特性

3-1 実験装置ならびに実験条件

図 5-3 に本実験で使用した充填層脱硫装置の概略を示す。本実験装置は、模擬ディーゼル燃焼ガスを生成する配管部、炭酸カルシウムを充填させ温度を制御して SO_2 を吸収させる充填層装置、充填層を通過した後の未吸収 SO_2 を硫酸として捕集する吸収管、捕集した硫酸の濃度を計測するイオンクロマトグラフから構成されている。模擬ディーゼル燃焼ガスの組成は表 5-4 で示されている組成に調整した。炭酸カルシウム 50 mg（充填密度 833 kg/m^3 ）を石英ビーズで希釈させ充填層に充填させ 650°C に保った。空間速度は、実車相当の 10^5 h^{-1} に設定した。充填層に装填した炭酸カルシウムで SO_2 を硫酸カルシウムの形で捕集し、炭酸カルシウムで捕集しきれずに通過してくる SO_2 は 0.3% の過酸化水素水 250 mL によって硫酸にして濃縮捕集した。この硫酸中の SO_4^{2-} の濃度をイオンクロマトグラフによって計測することで充填層中の炭酸カルシウムで捕集しきれず充填層出口から排出される SO_2 量を計測した。測定して得られた充填層出口 SO_2 流量 $F_{\text{SO}_2, \text{outlet}}$ と入口流量 $F_{\text{SO}_2, \text{Inlet}}$ を用いて、以下の式から積算 SO_2 吸収率 η の算出を行った。

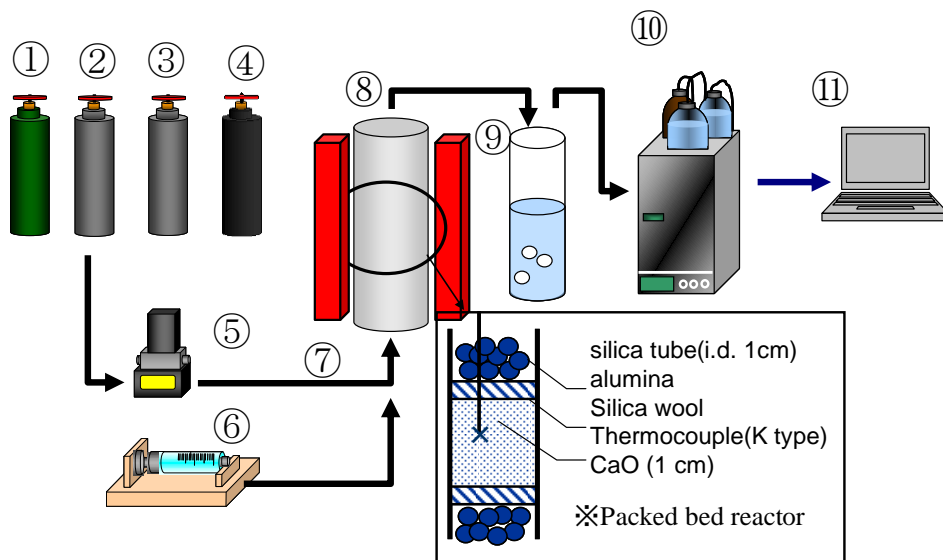
積算 SO_2 吸収率 η [-]

$$\eta = \frac{\int_0^t F_{\text{SO}_2, \text{Outlet}} dt}{F_{\text{SO}_2, \text{Inlet}} \cdot t}$$

ここで、本検討では浅沼ら[12]の NO_x 触媒の S 分被毒特性の結果を参考にして、投入した SO_2 量のうち 99.4% 以上捕集することを完全捕集と定義する。本研究では、 SO_2 濃度 0.2 ppmv と実際のディーゼルエンジン燃焼ガスと同程度の低濃度 SO_2 から炭酸カルシウムで完全捕集可能かどうかの検討を行った。また、 SO_2 濃度を上昇させた加速試験（ SO_2 濃度 500 ppmv）での脱硫破過曲線から高い空間速度における炭酸カルシウムの脱硫反応特性を評価した。その結果を踏まえて、ディーゼルエンジン自動車を想定した時の脱硫フィルターに必要な炭酸カルシウム量に関して試算を行った。

表 5-4 充填層脱硫実験における排ガス条件

SO_2	O_2	H_2O	CO_2	N_2	TOTAL
500 or 200 ppmv	10 ppmw	6.0 ppmw	6.0 ppmw	base	100 mL/min



- ①CO₂ ②N₂ ③SO₂ (3000 ppm : N₂ base) ④O₂
 ⑤Mass flow controller ⑥Micro syringe pump
 ⑦Heater ⑧Packed bed reactor
 ⑨Capture liquid (H₂O₂ aq 0.3 %)
 ⑩Ion chromatograph ⑪PC

図 5-3 充填層を用いた実験装置の概要図

3-2 充填層型脱硫フィルターの脱硫実験

図 5-4 に低濃度 SO_2 における脱硫フィルターの完全捕集の検討結果を示す。実験条件としては、反応温度は高温域の 650°C を採用し、空間速度は高速高負荷条件の 10^5 h^{-1} で行った。また、燃焼ガス中の SO_2 濃度は燃料消費量の少なく、空燃比も高い低速低負荷条件である 0.2ppmv の厳しい条件を採用した。本研究で提案している脱硫フィルターは、低濃度の SO_2 を完全捕集する必要がある。捕集すべき化学種が希薄である時濃度拡散による物質移動が弱まり、高空間速度条件下では捕集が高濃度の時と比較して困難になる可能性が高い。しかし、この結果から高い空間速度条件下においても低濃度 $\text{SO}_2(0.2\text{ppmv})$ を完全捕集可能であることが明らかとなった。これにより、低濃度、高空間速度条件下においても炭酸カルシウムを使用した乾式脱硫法による SO_2 の完全捕集が可能であることが明らかとなり、本研究で提案している脱硫フィルターの有効性が実験的に明らかにされた。

高空間速度条件下での脱硫フィルターの有効性が実験的に示されたが、完全捕集が維持される領域が未解明である。そのため、炭酸カルシウムの脱硫破過特性を計測し、完全捕集が達成可能な反応領域を評価した。その結果を図 5-5 に示す。横軸は炭酸カルシウムを詰めた充填層を通過した SO_2 量を炭酸カルシウム質量で規格化して表した。また縦軸は、通過した SO_2 総量のうち炭酸カルシウムが吸収した割合を示す。この結果から、 SO_2 流通初期は SO_2 を完全捕集しており、炭酸カルシウム充填層フィルターが高空間速度条件下において、炭酸カルシウムの反応速度は完全捕集に十分な反応速度を有することが示された。しかし、 SO_2 流通初期は SO_2 を完全捕集しているが、反応が進行するにつれて SO_2 を吸収しきれず排出している。本研究では、炭酸カルシウム脱硫フィルターによって SO_2 を完全捕集し、後段に配置されている NO_x 触媒への S 分被毒を防ぐことを前提としているため、使用できる炭酸カルシウムは通過してきた SO_2 を完全捕集することが可能な領域に限る。 SO_2 を完全捕集している領域は $0.174 \text{ g-SO}_2/\text{g-CaCO}_3$ までであり、この量は充填している炭酸カルシウムから得られる理論量の約 20%程度であり、十分な反応率が得られていない。また、反応率に換算した結果を図 5-6 に示す。反応率が約 60 %以降では、全く SO_2 の吸収ができずに後段に排出している。これらは、反応が進行することにより生成した硫酸カルシウムが、 SO_2 の炭酸カルシウム粒子内の物質移動抵抗となり総括反応速度を著しく低下させているためだと考えられる。

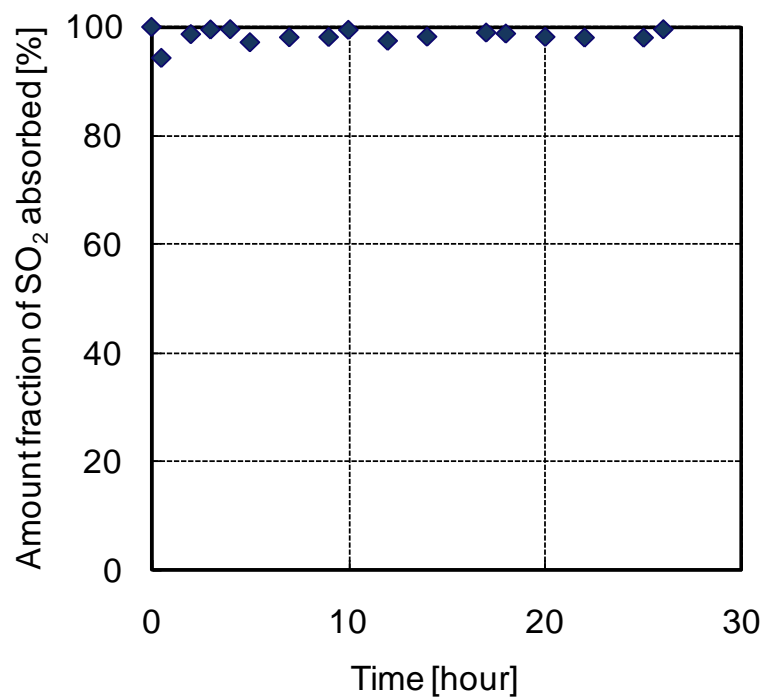


図 5-4 高空間速度下における充填層脱硫特性

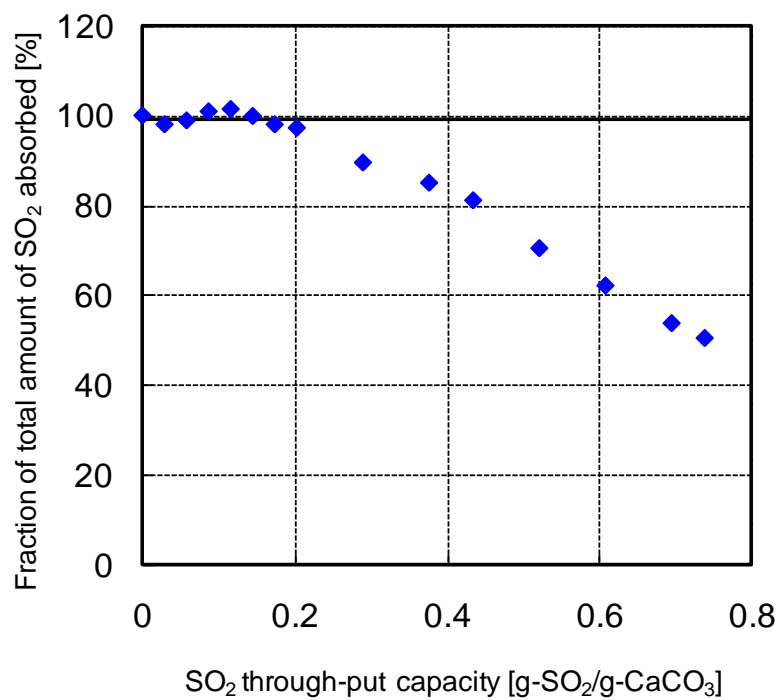


図 5-5 高空間速度下における脱硫破過特性(通過 SO₂ の捕集率)

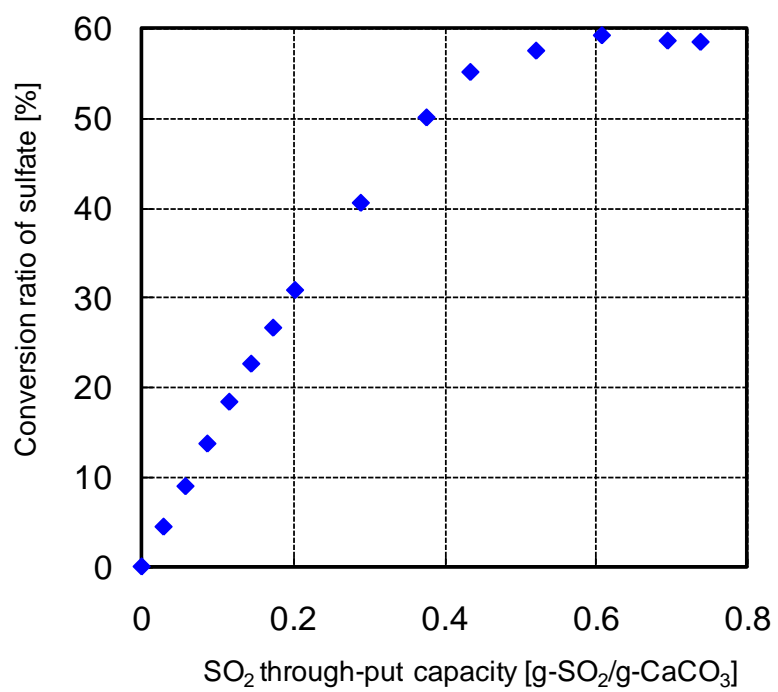


図 5-6 高空間速度下における脱硫破過特性(脱硫材反応率)

3-3 充填層型脱硫フィルターの体格試算

前節の結果から、炭酸カルシウムを用いた充填層において、 SO_2 の完全捕集が可能であることが明らかとなった。本節では、ディーゼル自動車に脱硫フィルターを搭載すると想定した時の、脱硫フィルターに必要な炭酸カルシウムの総量の試算を行った。

試算条件としては、軽油と潤滑油に含まれる S 分は 15 ppmw、軽油比重 0.83、平均燃費 20 km/L とした。今回は、ディーゼル乗用車の生涯走行距離を 10 万 km と仮定し、その間に排出される SO_2 のうち 99.4 % を捕集するとして計算を行った。前節の考察から、完全捕集領域は $0.174 \text{ g-}\text{SO}_2/\text{g-}\text{CaCO}_3$ であると得られた。ディーゼル車が 10 万 km 走行する際に捕集しなければならない SO_2 総量は、上記の仮定のもとで計算すると $245\text{g-}\text{SO}_2$ となる。そのことから、必要な炭酸カルシウムの総量は $1.40 \text{ kg-}\text{CaCO}_3$ である。充填密度を考慮すると、 $1.68 \text{ L-}\text{CaCO}_3$ の体積が必要となる。これらの試算から、本研究で提案する炭酸カルシウムを用いた脱硫フィルターは、車載を想定しても可能性があることが明らかとなった。

本研究で使用した充填層の圧力損失を求めた結果、約 2.3 kPa 程度損失が存在し、体格試算により算出された充填層体積における圧力損失を Ergun の式より算出すると、数気圧程度になりエンジン排ガスが流れる配管に充填層を搭載することは、非現実的である。そのため、圧力損失を考慮してモノリス構造体などに炭酸カルシウムを担持するなどの工夫も必要であると考えられる。また、今回の実験条件は高温域での条件であり、低温域では脱硫性能が低下する可能性が高い。そのため、低温域での評価を行うとともに圧損を考慮してモノリス構造体などに炭酸カルシウムを担持するなどの工夫も必要であると考えられる。

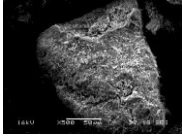
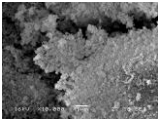
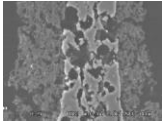
4. 圧力損失を考慮したモノリス担持型脱硫フィルターの脱硫特性

4-1 実験装置ならびに実験条件

前項の充填層型脱硫フィルターを用いた検討では、高い空間速度条件下でも完全捕集が可能であることが確認された。しかし、充填層では圧力損失が非常に大きく、実用の脱硫フィルターとしては使用困難である。そこで、本項では圧力損失が小さい構造体（モノリス:monolith）に炭酸カルシウムを担持することにより、より実用性に富んだモノリス型脱硫フィルターを作製した。このモノリス担持脱硫フィルターでは、同じ空間速度条件においても充填層より、単位炭酸カルシウム質量基準で捉えると接触時間が極端に小さくなる。そのため、モノリス担持脱硫フィルターでの脱硫特性を検討する必要がある。本検討では、モノリス型脱硫フィルターの脱硫特性として、完全捕集の可能性、炭酸カルシウム担持厚み、反応温度の3点に着目をして実験的検討を行う。

本実験装置は、前項で使用した装置を併用した。ただし、反応器は充填層反応器からモノリス反応器に変更して実験を行った。モノリスの基材としては、耐熱性が必要であることからコージュライト（シリカアルミナ混合体）を使用した。担持する炭酸カルシウムは、比表面積 100 m²/g、平均粒子径 5 μm のものを使用した。アルミナゾルをバインダーとしてこの炭酸カルシウムをモノリスに吹き付け、乾燥を繰り返すことで担持させて脱硫フィルターを作成した。反応器は内径 φ 30 mm の石英管を用いて作製されている。石英管中は入り口から約 200 mm の区間に不活性アルミナボール(φ 3mm)が充填しており、反応ガスを予熱している。試料保持のためにブランクモノリスを保持し、モノリスの側面を石英ウールで包む。モノリスの中心部には熱電対(K 型熱電対)が挿入しており、温度測定を行い PID 制御器(CHINO 社製 DB1000)により反応温度を目標温度に調整した。反応管を出た未反応 SO₂ は、0.3 %に調整した過酸化水素水に通すことにより硫酸として捕集される。この溶液を所定の時間毎にサンプリングした。その溶液をイオンクロマトグラフにより濃度分析を行い、分析された値と投入された SO₂ 量の差からモノリスに担持された炭酸カルシウムの吸収量を測定する。実験条件を表 5-5 に示す。表 5-5 に示された写真は、今回使用した炭酸カルシウムの SEM 画像ならびにモノリスに担持した炭酸カルシウム層の断面図である。

表 5-5 モノリス反応器特性と脱硫実験条件

SO ₂ absorption material	CaCO ₃ (100 m ² /g)		
photo			
Space Velocity (S.V. h ⁻¹)	10,000		
Size [mm]	φ 30 mm×L8 mm		
Composition of the exhausted gas	SO ₂ 200 ppmv, O ₂ 10 wt%, CO ₂ 6 wt%, H ₂ O 6 wt%, N ₂ base		
Amount of CaCO ₃ supported on the monolith [g]	0.8 g 130 g/L	1.5 g 250 g/L	
Temperature [°C]	650		450, 550

4-2 モノリス担持型フィルターの脱硫実験

モノリス担持型脱硫フィルターを用いて、SO₂を完全捕集可能か検討した。図 5-7 に脱硫破過実験結果を示す。横軸に炭酸カルシウム単位質量あたりの SO₂通過量と横軸に SO₂の積算吸収率を示した。模擬燃焼ガス流通開始時から各モノリス積算吸収率が 100 %に近い値を推移し、SO₂濃度 200 ppmv の完全捕集が可能である知見を得た。また、モノリスに担持された状態でも完全捕集可能な反応率は 60～66 %と十分高いことが確認された。模擬燃焼ガス流通開始時からモノリスは炭酸カルシウム単位質量当たり約 0.19 g まで目標積算吸収率 99.4 %以上を保ち SO₂を吸収していることが明らかとなった。

モノリス担持型脱硫フィルターの性能を律するものとしては、担持炭酸カルシウム層内の SO₂の拡散過程、炭酸カルシウム粒子内の SO₂拡散過程ならびに粒子内での反応速度過程が挙げられる。どの過程が総括反応速度を律しているかを検討するため、炭酸カルシウムを担持している壁面に対し垂直に切断した断面図を SEM・EDX を用いて、S 分の分布を解析した結果を図 5-8 に示す。図 5-8 の結果は、燃焼ガスの流れと垂直方向に位置する炭酸カルシウム層内へ SO₂が満遍なく拡散していることを明らかにしている。つまり SO₂の炭酸カルシウム層内への拡散は十分行われている。この結果から、SO₂の脱硫反応において炭酸カルシウム層内への SO₂拡散過程は、脱硫反応を律していないと考えられる。また、充填層型脱硫フィルターと同様に初期において完全捕集が可能であることから、炭酸カルシウムの反応速度は完全捕集に十分な反応速度を有する。よって、炭酸カルシウム粒子内への SO₂拡散速度が、モノリス担持型脱硫フィルターの脱硫性能を律していることが明らかとなった。このことから、モノリス構造体へさらに炭酸カルシウムの担持量を増加させても、十分脱硫性能を維持する可能性が高いことを推測できる。単位モノリス体積あたりの炭酸カルシウム担持量を増加させることは、脱硫フィルターの単位体積あたりの処理量を増加させ同処理量ではより小型に設計できることを意味している。そのため、次項では炭酸カルシウムの担持量が脱硫性能へ及ぼす影響の評価を行った。

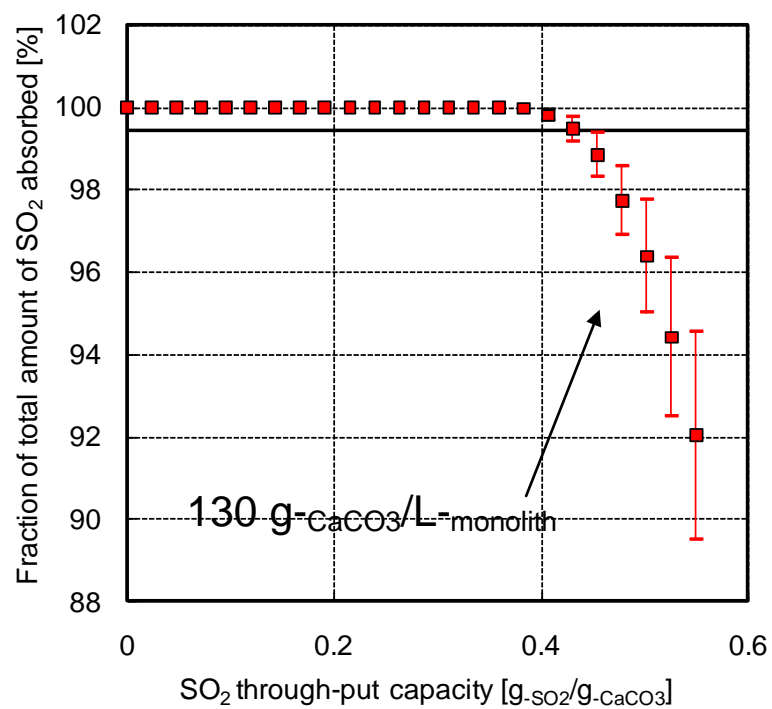


図 5-7 モノリス反応器における脱硫破過特使(通過 SO₂ 捕集率)

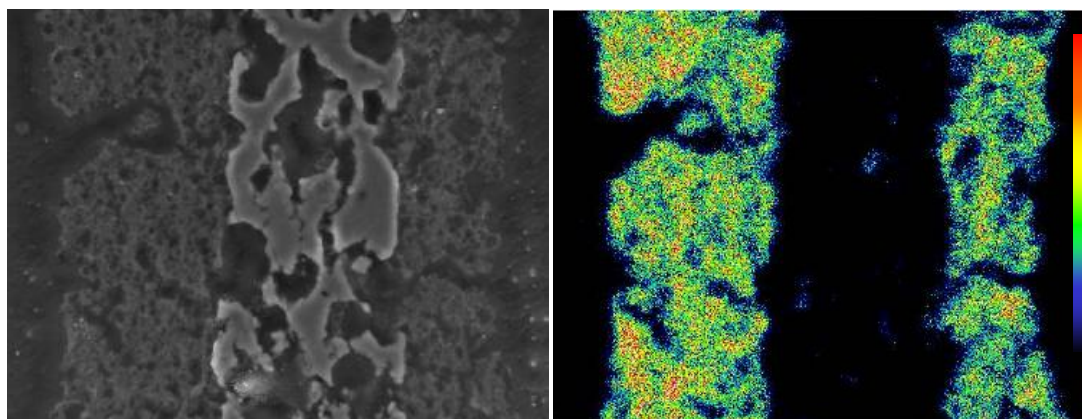


図 5-8 モノリスの断面図及び硫黄分マップ

4-3 脱硫フィルターの膜厚と温度特性

モノリス構造体に担持する炭酸カルシウムの量が脱硫性能に及ぼす影響を評価した。前項で評価した 130 g/L より倍の担持量を有する 250 g/L の炭酸カルシウムを担持したモノリスを用いて実験を行った。図 5-9 に脱硫破過実験結果を示す。横軸に炭酸カルシウム単位質量あたりの SO₂ 通過量と横軸に SO₂ の積算吸収率を示した。結果として、炭酸カルシウム担持量が増加し膜厚が 2 倍に厚くなっても完全捕集は達成され、さらに 130 g/L の担持量の結果と同程度の反応率まで完全捕集能力を維持した。このことは、SO₂ の炭酸カルシウム層内への拡散が 130 g/L のモノリスと同様に脱硫反応を律しておらず、十分拡散していることが期待される。この結果から、単純に装置体積は 2 分の 1 に小型化されたことを意味する。また、250 g/L の結果も脱硫性能の低下を招いていないことから、さらなる担持膜厚を増加させても同様の性能を維持する可能性を有することから、さらなる小型化が達成可能であると考えられる。また、高い空間速度条件下においても SO₂ の炭酸カルシウム層内への拡散が脱硫反応を律していないことから、炭酸カルシウムの粒子単体の反応活性を高めることでさらなる小型高性能化が達成可能である。しかし、本検討における反応温度 650 °C はディーゼル燃焼ガスにおいて高温であると考えられる。そのため、さらに低温での脱硫特性の検討が必要であり、次に反応温度が脱硫性能に及ぼす影響を評価した。

ディーゼル燃焼ガスの DPF 後での温度は走行モードに依存するが、約 200 °C ~ 650 °C の範囲である。この温度領域全域で NO_x 触媒は硫黄によって被毒されてしまうため、SO₂ を全温度領域で完全捕集しなければ脱硫フィルターとして機能しない。そのため、前項で評価した炭酸カルシウムを 250 g/L モノリス構造体に担持した脱硫フィルターを使用して 550 °C と 450 °C での脱硫性能の評価を行った。熱重量天秤による脱硫性能評価の結果から今回は 450 °C 以上の高温域での評価を行った。図 5-10 に脱硫破過実験結果を示す。横軸に炭酸カルシウム単位質量あたりの SO₂ 通過量と横軸に SO₂ の積算吸収率を示した。550 °C では単位質量当たり 0.22 g の SO₂ を通過するまで目標積算吸収率を維持していることが明らかとなった。また、450 °C では早い段階から脱硫性能が低下していくが、初期においては 450 °C 条件下においても完全捕集が達成可能であることが明らかとなった。また完全捕集を維持する反応率は、650 °C においては 55~75 %、550 °C においては 30~45 %、450 °C においては 2 %であった。温度の低下に合わせて反応速度が低下し、粒子内の物質移動過程の両過程が速度を律するようになったと考えられる。

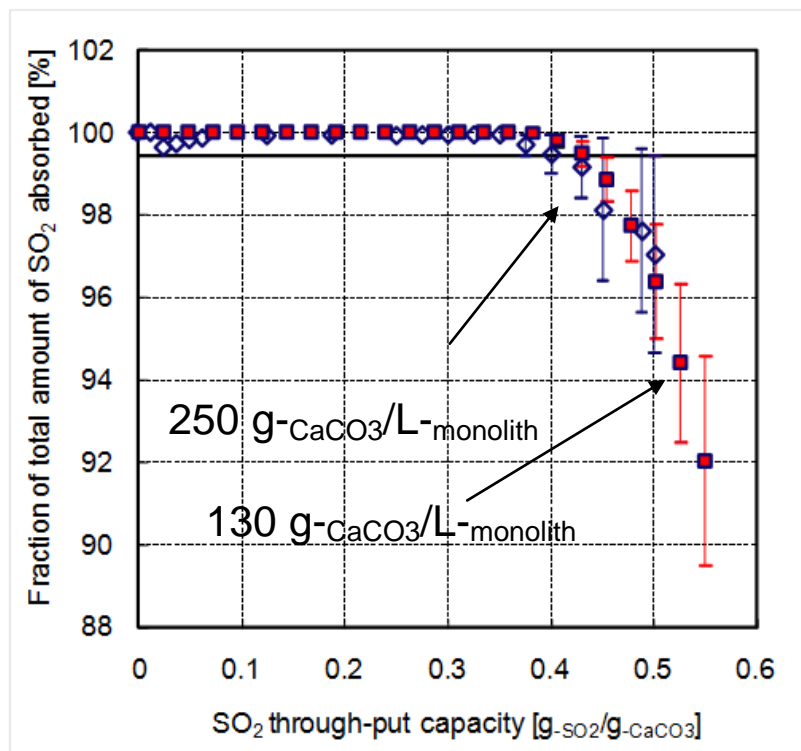


図 5-9 脱硫特性における膜厚の影響

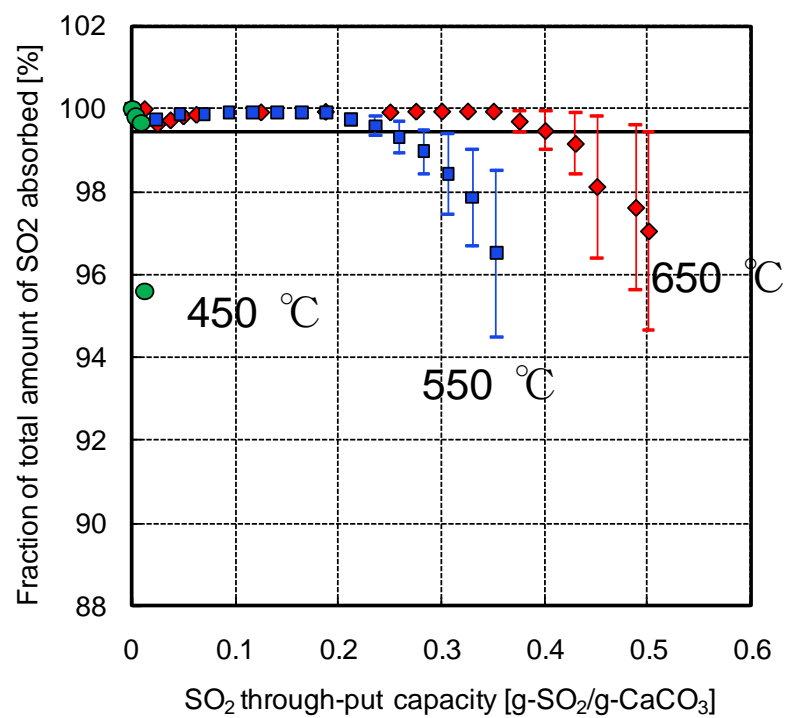


図 5-10 脱硫特性における温度の影響

4-4 脱硫フィルターの体格試算

前項までの結果から、炭酸カルシウムを用いたモノリス担持脱硫フィルターにおいて、 SO_2 の完全捕集が可能であることが明らかとなった。本項では、現状で開発に成功した脱硫フィルターの現状での性能を評価するためにディーゼル自動車に脱硫フィルターを搭載すると想定した時の、脱硫フィルターに必要な炭酸カルシウムの総量の試算を行った。試算条件としては、軽油と潤滑油に含まれる S 分は 15 ppmw、軽油比重 0.83、平均燃費 20 km/L とした。今回は、ディーゼル乗用車の生涯走行距離を 10 万 km と仮定し、その間に排出される SO_2 のうち 99.4 % を捕集するとして計算を行った。試算に使用した実験結果は 250 g/L, 650 °C の条件下での結果を採用した。前節の考察から、完全捕集領域は $0.44 \text{ g}\cdot\text{SO}_2/\text{g}\cdot\text{CaCO}_3$ であると得られた。ディーゼル車が 10 万 km 走行する際に排出される SO_2 総量は、上記の仮定のもと計算すると $245 \text{ g}\cdot\text{SO}_2$ となる。そのことから、必要な炭酸カルシウムの総量は $1.40 \text{ kg}\cdot\text{CaCO}_3$ である。充填密度を考慮すると $2.26 \text{ L}\cdot\text{monolith}$ の体積が必要となる結果を得た。この結果から、高温の 650 °C での評価にはなるが、脱硫フィルターの体格としては移動体に搭載する検討を行うに十分可能性を有する性能を有していることが明らかとなった。今後、さらなる低温活性を有する脱硫材の材料開発を行うことで、脱硫フィルターの体格を小型化していくことが必要である。

5 結言

本章では都市環境の改善技術として、分散している燃焼ガス浄化技術に着目をした。貴金属の消費量削減ならびに環境保全の観点から、大気環境に悪影響を及ぼす NO_x 浄化触媒の性能を低下させている硫黄被毒を防ぐために、気固反応を利用した脱硫フィルターの開発と反応速度と物質移動の観点から脱硫特性の把握を行った。その結果、以下の知見を得た。

- 1 ディーゼルエンジンの燃焼ガスを想定して、低温域（650 °C以下）で高い反応率を有する脱硫材が必要であり、熱重量天秤を用いて脱硫材として可能性のあるものをスクリーニングにより調査し、最適な脱硫材の選定を行った結果、炭酸カルシウムが最も高い反応率を有し、本条件での脱硫材として最適であることが明らかとなった。
- 2 スクリーニングにより選定した炭酸カルシウムを用いて、高空間速度条件下で充填層型脱硫フィルターの脱硫特性を評価した。低濃度 SO₂ 条件下において、完全捕集が可能であり、脱硫フィルターとして有効であることが明らかとなった。また、充填した炭酸カルシウムの約 20%程度しか完全捕集に寄与できなかったことから、炭酸カルシウム粒子内の物質移動が性能を律していると考えられる。
- 3 圧力損失を考慮して、モノリス構造体に炭酸カルシウムを担持して作成した脱硫フィルターを使用して脱硫破過特性を評価した結果、モノリス担持型脱硫フィルターは低濃度 SO₂ 条件下において、完全捕集が可能であり、脱硫フィルターとして有効であることが明らかとなった。担持された炭酸カルシウムの層内は、一様に反応が進行しており、充填層型脱硫フィルターと同様に、炭酸カルシウム粒子内の物質移動が性能を律していることが明らかとなった。
- 4 モノリス担持型脱硫フィルターの炭酸カルシウムの担持量と反応温度の影響を評価した。その結果、炭酸カルシウムの担持量が増加することにより、膜厚が 2 倍に厚くなっても、薄い膜厚の単位質量当りの SO₂ の吸収能力が同等な結果から層内の拡散が等しく行われていることが確認された。また、反応温度が低下することにより炭酸カルシウムの反応率は低下していることから、反応温度の低下により反応速度の低下し、炭酸カルシウム粒子内の物質移動とともに性能を律する。
- 5 実車が 10⁵ km 走行する上で排出される SO₂ 分のうち 99.4 %以上を脱硫材で吸収させると仮定し、反応温度 650°Cの条件で両脱硫フィルターの体格を試算した。充填層型フィルターでは、必要な炭酸カルシウムの総量は 1.40 kg・CaCO₃ であり、充填密度を考慮すると 1.68 L・CaCO₃ の体積が必要である。モノリスフィルターでは 2.26L となった。

参考文献

- [1] Timothy Johnson et al, SAE paper, 2009-01-0121 (2009)
- [2] Ja Hun Kwak et al, Applied Catalysis B, Environmental 88, pp.50-57 (2008)
- [3] Yong Liu et al, Chemical Engineering Research and Design, Vol.86, pp.932-940 (2008)
- [4] 環境省, 「平成 16 年度大気環境に係る固定発生源状況調査」
(<http://www.env.go.jp/air/osen/kotei/h16.pdf>)
- [5] 自動車技術会編, 自動車技術会シンポジウムテキスト, No.19-06, pp.27-32 (2007)
- [6] Vivekanand Gaur et al, Carbon 44, pp.46-60(2006)
- [7] Nilgün Karatepe et al, Fuel 87, pp.3207-3215 (2008)
- [8] M.C. Macías-Pérez et al, Fuel 87, pp.2544-2550 (2008)
- [9] M.C. Macías-Pérez et al, Fuel 87, pp.3170-3175 (2008)
- [10] Jianrong Ma et al, Fuel Processing Technology, Vol.89, pp.242-248 (2008)
- [11] Kirill Tikhomirov et al, Applied Catalysis B, Environmental 67, pp.160-167 (2006)
- [12] Takashi Yoshida et al, Proceedings of JSAE annual congress, No.40-07, pp.27-31 (2007)

終章

1 本研究で得られた成果

本研究は、気固反応を用いた熱・物質移動操作を熱エネルギー変換技術と排ガス浄化技術へ応用することにより、現在我々が直面している地球環境問題およびエネルギー問題の解決を目指した。熱エネルギー変換技術では、CHP による昇温操作、燃料化回生システム、化学圧縮技術の確立を目的として実験的検討を行った。また、排ガス浄化技術では、都市環境の改善技術として、燃焼排ガスからの脱硫技術の構築を目的として脱硫フィルターの開発と性能評価を行った。それらの成果を以下にまとめる。

第1章では、CaO/H₂O ケミカルヒートポンプにおける脱水反応温度(蓄熱温度)の低下を目的として、添加材による複合反応材料の開発と評価を行った。添加材の選定では、吸湿性を持つハロゲン塩、水酸化物を候補に挙げ評価した結果、添加材として LiCl が最も脱水反応温度の低温度化の効果が高いことが明らかとなった。この効果は、実機相当の実験においても示され、CaO 単体では駆動することができない蓄熱温度範囲においても CaO-LiCl 複合反応材料は出力可能であり、LiCl による CaO の複合化が蓄熱温度の低下に効果的であることが明らかとなった。さらに、連続サイクル実験により、CaO-LiCl 複合反応材料のモジュール出力の安定性が示された。

第2章では、160℃程度の熱源により駆動することが可能となるケミカルヒートポンプの昇温モードの開発を目的として、作動媒体と吸収材の組み合わせとして水と CaBr₂ を選定し、本反応系における入出力に関する平衡論的な検討とモジュールによる入出力特性の実験的な検討を行った。実機相当の入出力特性の実験では、操作線から得られる出熱温度の上限、蓄熱温度の下限は実験的に得られた結果とほぼ一致したことから操作線により、作動温度を見積もることが可能であることが明らかとなった。さらに、サイクルにおける入出力の低下を抑制する方法として活性炭担持型吸収材を提案し、その入出力特性の安定性を評価した。その結果、活性炭担持型吸収材を用いたモジュールにおいて、連続的に安定な入出力が可能であることが示され、本手法が連続サイクルにおいて入出力特性を維持するために有効であることが明らかとなった。

第3章では、水素利活用社会構築を加速させるため、水素圧縮プロセスの高効率化を目指して既存の機械圧縮ではなく、気固反応である酸化鉄の酸化還元反応を利用した水素の化学的圧縮プロセスに着目した。本プロセスでは、酸化鉄の水素還元反応がプロセスを律

することからその反応速度の評価を行った。反応速度は反応温度に大きな影響を受け、300℃以下では大幅に反応速度が低下し目的生成物の鉄 Fe まで反応を進行させることが非常に困難であり、300℃以上が現実的な設定温度であることが示された。さらに、グレインモデルで界面化学反応律速の仮定のもとで、実験的に反応速度式をもとめた。また、反応の阻害となる生成水蒸気の影響が大きく、反応器内に水蒸気吸収材を混在させるか、もしくは水素ガスをサイクルさせ生成した水蒸気を除外することで、反応速度の向上が期待できることが明らかとなった。

第 4 章では、熱エネルギーによる燃料エネルギーへのエクセルギー再生を行うことが可能である気固触媒反応を用いた燃料化回生に着目した。排出熱源に対する装置の設計を行うため、必要となる反応速度の定式化を行った。ジメチルエーテル(DME)の水蒸気改質反応は、DME 加水分解反応、メタノール水蒸気改質反応の逐次反応であり、DME の加水分解反応が全体の反応における律速段階となることが明らかとなった。排熱源をガスエンジンとし、得られた反応速度式を用いて必要となる触媒量を試算した。その結果、触媒量体積は排熱発生源に比べて大幅に小さく、十分に燃料化回生装置が設計できることが示された。

第 5 章では、貴金属の消費量削減ならびに環境保全の観点から、大気環境に悪影響を及ぼす NO_x 浄化触媒の性能を低下させている硫黄被毒を防ぐために、気固反応を利用した脱硫フィルターの開発を行った。熱重量天秤を用いて脱硫材として可能性のあるものをスクリーニングにより調査し、最適な脱硫材の選定を行った結果、炭酸カルシウムが本条件での脱硫材として最適であることが明らかとなった。次に、スクリーニングにより選定した炭酸カルシウムを用いて、高空間速度条件下で充填層型反応器による脱硫特性を評価した。低濃度 SO₂ 条件下において、完全捕集が可能であることが確認され脱硫フィルターとして有効であることが明らかとなった。圧力損失を考慮して、モノリス構造体に炭酸カルシウムを担持して作成した脱硫フィルターを使用して脱硫破過特性を評価した結果、モノリス担持脱硫フィルターにおいても完全捕集が可能であることが明らかとなった。モノリスの必要容積は 650℃では 2.26L 程度であり、十分に実車に搭載できるまでの性能があることが明らかとなった。

2 今後の展望

本論文では、1 章から 5 章までは触媒反応を含める気固反応を用いるプロセスに着目し、その実用化の課題の解決を目的として検討を行った研究内容と成果をまとめた。しかし、さらなる各プロセスの高度化にはいくつかの検討課題が存在するため以下に示す。

第 1 章と第 2 章におけるケミカルヒートポンプは、プロセス内の熱マネージメントを高度化するのに適する機器であり、その実用化によりプロセスの消費燃料を削減することが可能である。本論文では、モジュール開発に関して詳しい内容は取り扱っていないが、実用化には高い出力密度を有しつつ、熱容量が小さい単純な構造を有するモジュールの開発が必要となる。また、本技術は蓄熱技術への応用が期待することができ、蓄熱モードにおける入出力特性を把握することにより、応用範囲を広げることができる。

第 3 章における化学圧縮技術は、FCV の普及による高圧水素の需要と水素ステーションの設置に伴い、実用化が期待される。本論文では、酸化還元反応の繰り返しが反応特性に及ぼす影響の評価は行っていないことから、今後検討が必要であり反応特性の低下がある場合はその対策が必要となる。また、酸化過程と還元過程のサイクル運転を行う実証装置の設計及び製作を行い、本プロセスの実現性を示すとともに、課題の抽出が必要である。

第 4 章における燃料回生システムは、分散している排熱源から熱エネルギーを回収して、燃料ガス供給インフラにより回収・供給を同時に行うことにより、熱エネルギーは統合されネットワーク化が図ることができる可能性を秘めている。今後は、より平衡温度に近い温度において改質反応が進行する触媒を開発することにより、低温度排熱の回収を実現する必要がある。また、算出した反応速度式を用いて伝熱を含めた装置の設計を行い、より小さい回収装置の開発が必要である。

第 5 章における脱硫フィルターは、移動体に限らず、水の乏しい地域の発電プラントや小型ボイラー等への応用が可能であり、広い普及が期待される技術である。より汎用性の高い技術へ昇華させるためには、脱硫反応温度のさらなる低温度化が必要であり、脱硫材の開発が重要であると考ええる。脱硫材の複合塩化など、様々な検討の余地が残されていることから目標とする材料の開発に成功すると期待する。また、モノリス構造体の設計においては、処理燃焼ガスの条件に対する構造、流速、空間速度、担持量が脱硫特性に及ぼす影響を把握することにより最適な構造を設計できると考える。

本研究と上記の課題の検討により、21 世紀が持続可能な世界への転換の世紀となることを願い終章の結びとする。

謝辞

本研究は名古屋大学工学研究科化学・生物工学専攻分子化学工学分野・小林敬幸准教授のご指導のもとで行うことができました。ここに深く御礼申し上げます。また本研究を行うにあたり愛知工業大学工学研究科機械工学専攻・架谷昌信教授、渡辺藤男教授からは公私にわたり大変親切なご指導、協力を受け賜り甚大なる感謝の意を表したいと思います。

また、博士論文の審査を通じて様々な助言を受け賜りました名古屋大学工学研究科化学・生物工学専攻分子化学工学分野・鈴木憲司教授、小野木克明教授、北英紀教授ならびに名古屋大学エコトピア科学研究所エネルギー科学研究部門・一野祐亮准教授に深く感謝いたします。

株式会社神戸製鋼・朴 海洋 氏、株式会社デンソー・布施卓也氏、株式会社豊田中央研究所・廣田靖樹氏、愛知工業大学・黄宏宇氏、金沢大学・大坂侑吾氏をはじめとした研究室の諸先輩方、卒業された先輩方には、研究に対する取り組む姿勢や実験を行ううえでの技術的な指導をしていただくなどのご協力を頂いたことに深く感謝いたします。

末筆になりましたが、平素ともに議論し励ましあいながら一緒に研究生活に精を出し、サポートをしていただいた後輩にも深く感謝の意を表し、今後のご活躍を期待しております。

平成 24 年 3 月 鬼頭 毅

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 学会誌等		
1. 車載を想定した高空間速度下での乾式脱硫法による低濃度 SO ₂ 除去に関する基礎的検討	エネルギー・資源学会論文誌 Vol.31,NO4,pp15-20 (2010)	鬼頭毅, 大坂侑吾, 小林敬幸, 松山明宏
2. ジメチルエーテルを用いた排熱の熱回生プロセスにおける反応速度評価	エネルギー・資源学会論文誌 Vol.32,NO1,pp16-21 (2011)	鬼頭毅, 大坂侑吾, 小林敬幸, 中川二彦
3. CaO-LiCl 複合反応材料を用いたケミカルヒートポンプにおける出力特性評価	化学工学論文集 Vol.38,NO3,pp172-175 (2012)	鬼頭毅, 小林敬幸
4. 水素の化学的圧縮技術における酸化鉄の水素還元プロセスの速度論的評価	エネルギー・資源学会論文誌 Vol.33,NO2,pp10-15 (2012)	鬼頭毅, 大坂侑吾, 横田剛志, 小林敬幸, 盛興昌勝 梅田良人
5. CaBr ₂ /H ₂ O ケミカルヒートポンプの昇温操作における入出力特性評価	エネルギー・資源学会論文誌 Vol.33,NO3,pp1-8 (2012)	鬼頭毅, 小林敬幸

II. 国際会議		
1. Fundamental Study on Non-equilibrium Hydrogen production with CO ₂ absorbent	International Symposium on EcoTopia Science 07, 25P03-22(1344) Nov.23-25,2007, Nagoya Japan	Tsuyoshi KITO, Haeyang PAK, Noriyuki KOBAYASHI, Koichi KATSURAYAMA
2. Fundamental Study on Non-equilibrium Hydrogen production with carbon dioxide absorbent	Hydrogen + Fuel Cells 2009 International Conference MAY.30-JUN3,2009, Vancouver Canada	Tsuyoshi KITO, Noriyuki KOBAYASHI, Yoshito UMEDA, Eiji TOHMA
3. Duration performance of a chemical heat pump with CaBr ₂ /H ₂ O system	3 rd Experts Meeting and Workshop for Annex 25 October 13-14,2011, Osaka Japan	Tsuyoshi KITO, Noriyuki KOBAYASHI
III. その他		
1. 非平衡型水素製造における CO ₂ 吸収剤再生の高効率化	エネルギー・資源学会論文誌 Vol.29,NO2,pp29-34 (2007)	朴海洋 中村桂 鬼頭毅 小林敬幸 葛山弘一
2. 蓄熱装置	出願番号:特願 2009-040582	鬼頭毅 他 5 名
3. アンモニア漏洩抑制装置	出願番号:特願 2011-103898	鬼頭毅 他 8 名
4. 排熱回収装置	出願番号:特願 2012-058759	鬼頭毅 他 5 名