

報告番号	甲 第 12280 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 加圧条件下における化学蓄熱の放熱促進と蓄放熱反応の可逆性に関する研究  
(Discharging promotion and charging/discharging reversibility of thermochemical heat storage under pressurized condition)

氏 名 桑田 和輝

## 論 文 内 容 の 要 旨

持続可能な社会の実現に向けて、エネルギー資源の有限性と世界的な環境変動への対応が求められている。燃料の持つエネルギーの多くは、転換・利用プロセスで熱エネルギーの形態となるため、エネルギー消費量の削減には熱の有効利用が不可欠である。反応気体と固体物質粒子の間で生じる可逆的な熱化学反応を利用する化学蓄熱は、熱の発生 - 需要間の時間的・地理的・温度レベル的なギャップを解消し、未利用熱の利用拡大に貢献する有望な技術である。化学蓄熱の社会実装に向けた課題は、装置体積当たりの熱出力と放熱量が両立する放熱性能と蓄放熱反応の可逆性である。これらを向上する鍵となる要因は、物質移動、化学反応、熱移動であり、そのうち物質移動の観点からの検討は少ない。そこで、反応気体を加圧して物質移動を促進させることにより、放熱速度を促進し、化学蓄熱の性能向上が可能と考えた。このような背景のもと、本研究では、加圧条件下における化学蓄熱の放熱促進と蓄放熱反応の可逆性に関する研究を実施し、化学蓄熱の実用課題の解決を目指した。

序章では、本研究の背景を述べるとともに、研究目的を記した。

第1章では、100~170°Cの熱貯蔵に適応するCaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱を対象とし、加圧条

件下における放熱促進と蓄放熱反応の長期可逆性について検討した。本反応系に代表されるように、多くの先行事例で、水を反応気体として用いられてきたが、常温で蒸気圧は数 kPa 程度と低く、低い物質移動速度が放熱性能の低下の一因となる。物質移動抵抗と蒸気密度の観点から、一般に圧力が高いほど物質移動が有利であることは知られているが、供給蒸気圧が物質移動速度については放熱性能に及ぼす影響は整理されておらず、性能向上につながる装置工学的な知見は少ない。本研究では、供給蒸気圧が 10kPa 以上となる条件を加圧条件と定義し、加圧条件下における反応器の放熱性能の評価に加え、装置設計のための性能予測手法を構築した。反応器として、大きな伝熱面積を有する 1.1L のアルミ製コルゲートフィン付熱交換器を用い、659g の  $\text{CaCl}_2$  を充填した。この反応器を用いて、供給蒸気圧 33, 58, 100kPa の条件で放熱性能を評価した。次に、反応器内の物質移動、粒子の反応、熱移動の各現象をそれぞれ個別の実験系で評価し、それに基づいて各現象を表現する基礎式の速度パラメータを決定あるいは推定した。また、構築したシミュレータを用いて供給蒸気圧が放熱性能の及ぼす影響を予測した。結果として、本研究で使用した反応器で 680 ~ 860s の比較的短時間で 500kJ/L-reactor の放熱量を実証した。平均熱出力に換算すると 580 ~ 730 W/L-reactor の放熱性能である。また、性能予測シミュレータと上記の実験結果を比較して精度検証を行ったところ、構築したシミュレータは反応器の放熱性能を良好に再現し、装置設計に向けた放熱性能の予測を可能とした。また、シミュレータを用いた性能予測により、用いた反応器では、10kPa 以下で徐々に放熱性能が低下していく結果となり、加圧条件下における放熱操作の優位性を確認した。

次に、蓄放熱反応の長期可逆性の実証を目的として、上記の実験結果より優れた放熱性能を示した反応器を用いて、1000 回の長期繰返し実験を実施した。その結果、長期サイクル中の蓄放熱性能のわずかな低下が確認されたものの、500 回目以降の放熱時の到達反応率は、放熱時間 1200s で 0.7 程度の性能を維持し、蓄放熱反応の長期可逆性を実証した。性能低下の原因は、反応材が充填された空間からの漏洩であり、これを抑制することにより、蓄放熱反応の可逆性を向上することが可能である。

第 2 章では、90°C 以下の低温熱の貯蔵に適応する  $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$  系化学蓄熱を対象とし、放熱操作の実証と高圧  $\text{NH}_3$  利用による放熱促進効果を検討した。氷点以下でも高い蒸気圧を有するアンモニアを反応気体として利用することは、物質移動の促進につながると同時に、特に水系ではほとんど蒸気圧を得ることができない寒冷条件での熱供給が期待できる。しかし、水系と同様に放熱性能の実測データと性能向上に関する装置工学的な知見は不足している。本研究では、充填層型反応器を用いた放熱性能の評価と反応器内部現象の評価を実施した。反応器として、135g の  $\text{SrCl}_2$  を充填した充填層型反応器を用い、寒冷条件での機器暖機を想定して、蒸発器温度 -20, -10, 0°C の条件で放熱性能を評価した。次に、反応器内の物質移動、反応、熱移動の各現象をそれぞれ個別の実験系で評価し、放熱性能の向上に最も寄与する律速過程を同定した。結果として、低温の蒸発器条件における放熱操作を

実証した。放熱性能としては、1200s で到達した回収熱量基準の反応率は 0.38~0.58 であった。反応器内の現象を個別の実験装置で評価した結果、層内の物質移動は速やかに進行することを確認した。また、熱・物質移動抵抗をなるべく低減した条件では、粒子の反応は短時間内で進行した。一方、熱移動抵抗となる層厚みを 0.5, 1.5, 2.5mm と長くするのに伴い、充填層の総括反応速度が大きく低下し、現状の充填層型反応器では熱移動が放熱速度に対する律速過程となることを明らかにした。

第 3 章では、470~600°C の高温熱の貯蔵に適応する CaO/H<sub>2</sub>O 系化学蓄熱を対象とし、加圧蒸気供給による蓄放熱反応の可逆性維持および向上の可能性を検討した。高温域に適応する反応系では、一般に固体粒子の焼結が懸念される。焼結が進行すると、粒子の合一と緻密化につながり、これによって、粒子内の物質移動抵抗が増加することにより、反応の進行が極端に低下する可能性がある。これに対して、供給蒸気圧の加圧は、粒子内の物質移動を促進し、放熱促進につながるため、焼結が進行する状況においてもより可逆性を維持することが期待できる。また、高温域の反応系は、集中太陽光発電などの大規模なプロセスへの導入が期待されている。そのため、大型の蓄熱装置が想定され、それに比例して充填層体積も大きくなる。体積が大きい充填層では、その分大きな焼結粒子が形成される可能性があるため、実装プロセスを考慮した条件で、蓄放熱反応の可逆性に関する知見の蓄積が必要である。本研究では、1kg の Ca(OH)<sub>2</sub> を充填した充填層型反応器を用いて、蓄放熱反応可逆性を評価した。蓄放熱操作を合計 59 回繰返し、繰返し操作が反応器内部の反応材へ及ぼす影響や反応器の放熱挙動を評価した。1~53 回目では、供給蒸気圧を 150kPa とした。その結果、蓄放熱反応の繰返し後では、焼結が進行して 39 $\mu$ m の反応材粒子が最大 50mm の塊状物に変化した様子が観察された。繰返し後の反応材の少量をサンプリングし、窒素ガス吸着装置と熱重量天秤を用いて分析した結果、反応材の表面構造や反応活性が繰返し中に低下する傾向を確認した。また、繰返しに伴って放熱挙動が変化し、放熱時間や到達反応率の低下した。上記の観察と分析の結果から、この原因は焼結による反応材の反応速度の低下であると考えられる。このように、蓄放熱反応の繰返しの中で、放熱性能は低下したものの、到達反応率は 60 分間で 0.6 に達する性能を維持した。これは、焼結により粒子径が増大した状態においても、供給蒸気の加圧が放熱促進につながり、可逆反応性を維持したためと考えられる。54 回目の放熱操作では、供給蒸気圧の影響を評価することを目的として、供給蒸気圧を 300kPa とし、55~59 回目では、再度 150kPa の条件とした。その結果、55~59 回目の放熱操作では、放熱性能が性能低下前のレベルまで回復した。このことから、繰返し蓄放熱反応の途中で、さらに蒸気圧を加圧することにより、蓄放熱反応の可逆性が回復する可能性を示した。

終章では、本研究で得られた研究成果をまとめると共に今後の展望について記した。本研究では、化学蓄熱の放熱操作時における供給蒸気圧を加圧条件とすることにより、放熱

促進と蓄放熱反応の可逆性の維持および向上に貢献する可能性を見出した。水を反応気体とする  $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$  系化学蓄熱の検討では、加圧条件下において、680～860s の時間で 500kJ/L-reactor の放熱量を実証するとともに、装置設計に向けた性能予測手法の確立を行い、また、性能予測から加圧条件とすることの有効性を確認した。さらに、1.1L の反応器を用いて 1000 回の長期に亘って可逆反応性を実証した。 $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$  系化学蓄熱の検討では、アンモニアの低沸点特性を生かし、氷点以下の蒸発器条件で放熱出力が得られることを実証した。さらに、反応器内における気体の物質移動と粒子の反応は速やかに進行し、性能向上への課題が熱移動に限定できることを明らかにしたことから、性能向上への道筋を示した。反応温度が高温であるため、可逆性の低下が懸念される  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  系化学蓄熱の検討では、供給蒸気圧の加圧が放熱促進につながり、その結果として蓄放熱反応の可逆性の維持と向上につながる可能性を示した。本研究の成果により、未利用熱の有効利用および利用拡大に貢献する技術である化学蓄熱技術の社会実装への技術課題の解決に貢献し、資するものと期待する。