

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

桑田 和輝

目次

序章	- 1 -
1 本研究の背景	- 2 -
1-1 国際社会のエネルギー情勢と課題	- 2 -
1-2 日本のエネルギー需給状況	- 4 -
1-3 地球温暖化問題	- 7 -
1-4 未利用熱エネルギー利用の課題と蓄熱技術の必要性	- 9 -
2 熱化学反応を利用する熱エネルギー貯蔵技術	- 11 -
2-1 蓄熱技術の分類	- 11 -
2-2 気固反応を利用する化学蓄熱技術	- 12 -
2-2-1 化学蓄熱の基本原理	- 12 -
2-2-2 気固反応を利用する化学蓄熱技術の現状と実用化に向けた課題	- 16 -
2-2-3 加圧蒸気供給による放熱促進と蓄放熱反応の可逆性の維持・向上の可能性	- 20 -
3 本研究の目的と概要	- 25 -
NOMENCLATURE	- 26 -
参考文献	- 27 -
第1章 加圧条件下における $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系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	- 33 -
1 緒言	- 34 -
2 加圧条件下における放熱性能の評価	- 36 -
2-1 実験装置ならびに実験方法	- 36 -
2-2 実験結果ならびに考察	- 39 -
3 蓄熱装置の設計に向けた放熱性能予測手法の開発	- 41 -
3-1 充填層内の物質移動係数	- 41 -
3-1-1 実験装置ならびに実験方法	- 41 -
3-1-2 実験結果ならびに考察	- 43 -
3-2 総括反応速度の測定	- 46 -
3-2-1 実験装置ならびに実験方法	- 46 -
3-2-2 実験結果ならびに考察	- 48 -
3-3 充填層内の熱移動係数の測定	- 49 -

3-3-1	実験装置ならびに実験方法	49 -
3-3-2	実験結果ならびに考察	51 -
3-4	放熱性能予測手法の確立	52 -
3-4-1	解析モデルと方程式ならびに物性値	52 -
3-4-2	実験結果と解析結果の比較ならびに加圧条件による放熱促進効果の検討	56 -
4	蓄放熱反応の長期可逆性の評価	59 -
4-1	実験装置ならびに実験方法	59 -
4-2	実験結果ならびに考察	61 -
5	結言	65 -
NOMENCLATURE		66 -
参考文献		68 -
第 2 章 SrCl ₂ /NH ₃ 系化学蓄熱の高圧 NH ₃ 利用による放熱促進に関する研究		69 -
1	緒言	70 -
2	放熱試験	72 -
2-1	実験装置ならびに実験方法	72 -
2-2	実験結果ならびに考察	75 -
3	放熱操作における充填層内部現象の把握に関する検討	77 -
3-1	充填層内の物質移動に関する検討	77 -
3-1-1	実験装置ならびに実験方法	77 -
3-1-2	実験結果ならびに考察	79 -
3-2	反応材充填層の反応挙動の評価	82 -
3-2-1	実験装置ならびに実験方法	82 -
3-2-2	実験結果ならびに考察	85 -
3-3	熱移動抵抗の測定	86 -
3-3-1	実験装置ならびに方法	86 -
3-3-2	実験結果ならびに考察	88 -
4	結言	89 -
NOMENCLATURE		90 -
参考文献		92 -

第3章 CaO/H ₂ O系化学蓄熱における加圧蒸気供給による蓄放熱反応の可逆性の維持・向上に関する研究	- 93 -
1 緒言	- 94 -
2 充填層型反応器を用いた蓄放熱繰返し実験	- 96 -
2-1 実験装置ならびに実験方法	- 96 -
2-2 繰返し実験中の放熱挙動の評価と反応材の分析方法	- 98 -
3 実験結果ならびに考察	- 99 -
3-1 繰返し蓄熱操作の前後における反応材の変化	- 99 -
3-2 単一の放熱操作における放熱挙動	- 102 -
3-3 蓄放熱操作の繰返しに伴う放熱挙動の変化	- 103 -
3-4 加圧蒸気供給による蓄放熱反応の可逆性向上の可能性	- 105 -
4 結言	- 106 -
参考文献	- 107 -
終章	- 109 -
1 本研究で得られた成果	- 110 -
2 今後の展望	- 111 -
参考文献	- 113 -
NOMENCLATURE	- 114 -
謝辞	- 115 -
論文題目	- 116 -

序章

1 本研究の背景

1-1 国際社会のエネルギー情勢と課題

18 世紀後半から始まった産業革命を発端とする工業化の進展と人口の爆発的に増加に伴って、世界全体のエネルギー消費量は急速に増大し、エネルギー利用の用途も広がった。主要なエネルギー源は有限な化石資源であり、化石資源の枯渇とその利用に付随する世界的な気候変動と環境汚染に対する対策が必須であることは、近年では世界の共通認識として扱われている。図 1 に、ここ 10 年の世界一次エネルギー消費量の変化を示す[1]。2016 年の世界全体のエネルギー消費量は石油換算で約 13105 Mt-oil/year であり、この 10 年でおおよそ 16% 増加した。この増加に最も大きく影響しているのが環太平洋・アジア圏であり、特に世界的に人口が多い中国やインドで年平均各 5.3%、5.7% の割合で消費量が増大している。日本を含めた先進国(OECD 諸国)では省エネルギー化が進んだことにより伸び率は鈍化しているが、依然としてエネルギー消費量を維持している。また、アフリカ、中南米、アジアなどの地域における新興諸国も確実にエネルギー消費量を増やし続けているため、今後もエネルギー消費量は世界的に増加する見通しである。図 2 に世界と地域別の消費 1 次エネルギーの内訳[1]を示す。全世界の消費エネルギーの内 89% が化石エネルギーであり、そのうち石油 33%、天然ガス 24%、石炭 28% である。最も化石燃料の依存が低い中南米においても 70% を超えており、どの地域も化石燃料を主要なエネルギー源としているのが現状である。近年では、石炭の消費量の増加は鈍化しているものの、火力発電での効率が高い天然ガスの消費量は伸び続けている。風力や太陽光を中心とした再生可能エネルギーはヨーロッパを中心に増えてきているが、全体に占める割合は低く、化石資源を中心としたエネルギー消費からの脱却は先が長い。

化石燃料の確認可採埋蔵量は、現状の科学技術力で経済的に利用可能な資源量であり、今後の技術の進歩により利用可能な化石燃料は増加する可能性がある。最近では、アメリカでシェール革命が起きたことにより、アメリカでは天然ガス自給率の急上昇と石油輸入量の急激な減少が進み、世界のエネルギーと経済の情勢を大きく動かした[2]。しかしシェール革命による確認可採埋蔵量の増加傾向は一時的であり、持続的な増加は見込めないとする見方もあり[3]、いずれにしても化石燃料を永久に利用できる保証はない。持続可能な社会を形成するには、世界全体が継続的に努力して化石燃料主体のエネルギー消費を抑制することが不可欠である。

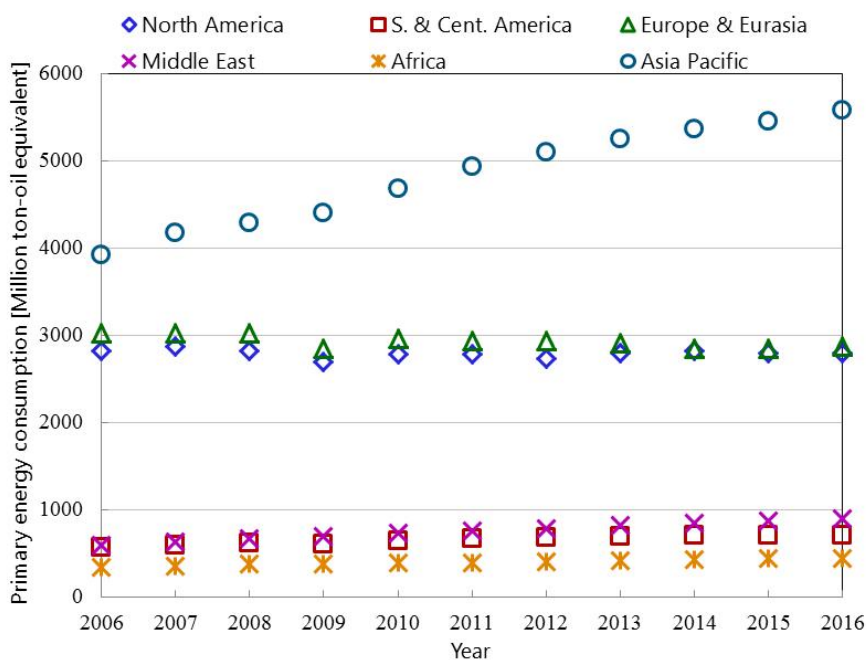


図1 世界全体のエネルギー消費量の推移[1]

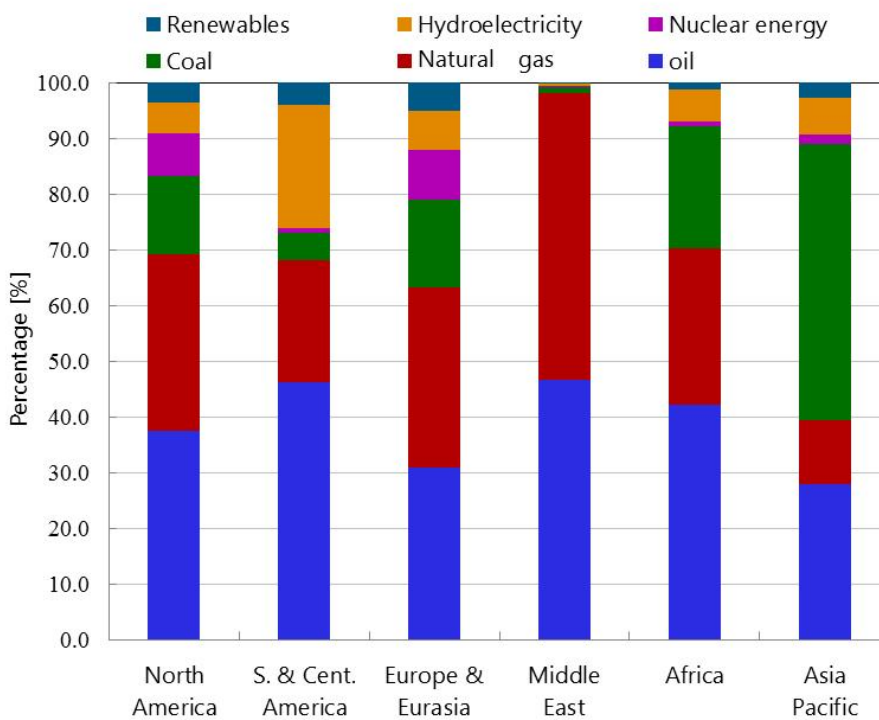


図2 世界全体のエネルギー消費におけるエネルギー種の内訳[1]

1-2 日本のエネルギー需給状況

図3に一次エネルギー国内供給の推移を示す[4]。2015年度における我が国の一次エネルギー国内総供給量は19810PJであり、その内、石油41.0%、石炭25.9%、天然ガス25.9%と、90%以上が化石燃料に依存している。近年の傾向として、2011年に発生した東日本大震災を発端とする原子力発電所の停止により、代替燃料として、それまで減少傾向にあった石油火力発電への依存度が一時的に高まったが、2015年には、再生可能エネルギーや原子力発電所の再稼働によって再び減少した。しかし、フランス、ドイツ、アメリカなどの先進諸国と比べると日本の化石燃料への依存度は高く、エネルギーの安定的な確保と両立しながら、化石燃料への依存度を下げる必要がある。また、風力、太陽光、地熱などの再生可能エネルギーの供給量も少しずつ増大しており、2011年の震災以降ではさらにその意義が高まっている[5]。しかし、再生可能エネルギーは非効率、不安定、高コストなどの課題を抱えており[6]、発電効率に加え、エネルギーキャリア、蓄エネルギー、経済性など様々な観点から技術の向上が必要である[7]。近年では、ICT技術や蓄電池を活用して再生可能エネルギーを支えるスマートグリッド技術の発展と共に、新しいエネルギービジネスモデルの到来が期待されており[8]、実証プロジェクト段階まで進歩している[9]。

図4に2015年度における日本のエネルギー需給のフロー[4]を示す。一次エネルギーの供給と消費の間で約32%の転換損失が生じている。特に事業用発電では57.4%が熱の形態で捨てられており、半分以上の一次エネルギーが利用されていない。部門別の各消費エネルギー割合は、運輸部門22.7%、家庭部門13.8%、業務部門18.2%、産業部門45.3%であり、各部門でも転換プロセスでエネルギーが有効利用されず、多くの排熱を放出している。つまり、個々のエネルギー転換または利用プロセスで排出される排熱量に応じて、余分な一次エネルギーの供給が必要となっている。消費エネルギーの形態は電気エネルギーだけでなく、熱エネルギーも一定の割合を占めている。業務部門の製造業では消費エネルギーの内、蒸気や熱で利用する割合は全体の21.6%であり[10]、家庭部門では冷暖房や給湯が50%以上を占める[4]。したがって、一次エネルギー消費量を削減する一つ的手段として、未利用熱を利用することは有効である。未利用熱の利用における課題は、排熱の発生 - 需要間の不均衡[11]であり、この課題を解消する熱マネジメント技術の開発・導入により、一次エネルギー消費量の削減が期待できる。

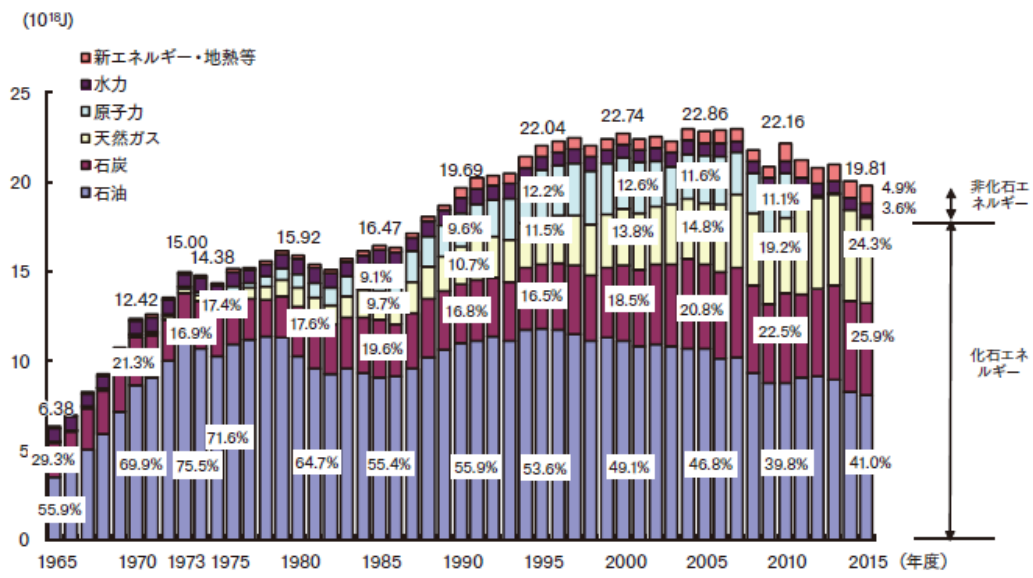


図3 日本国内の一次エネルギー供給量の推移

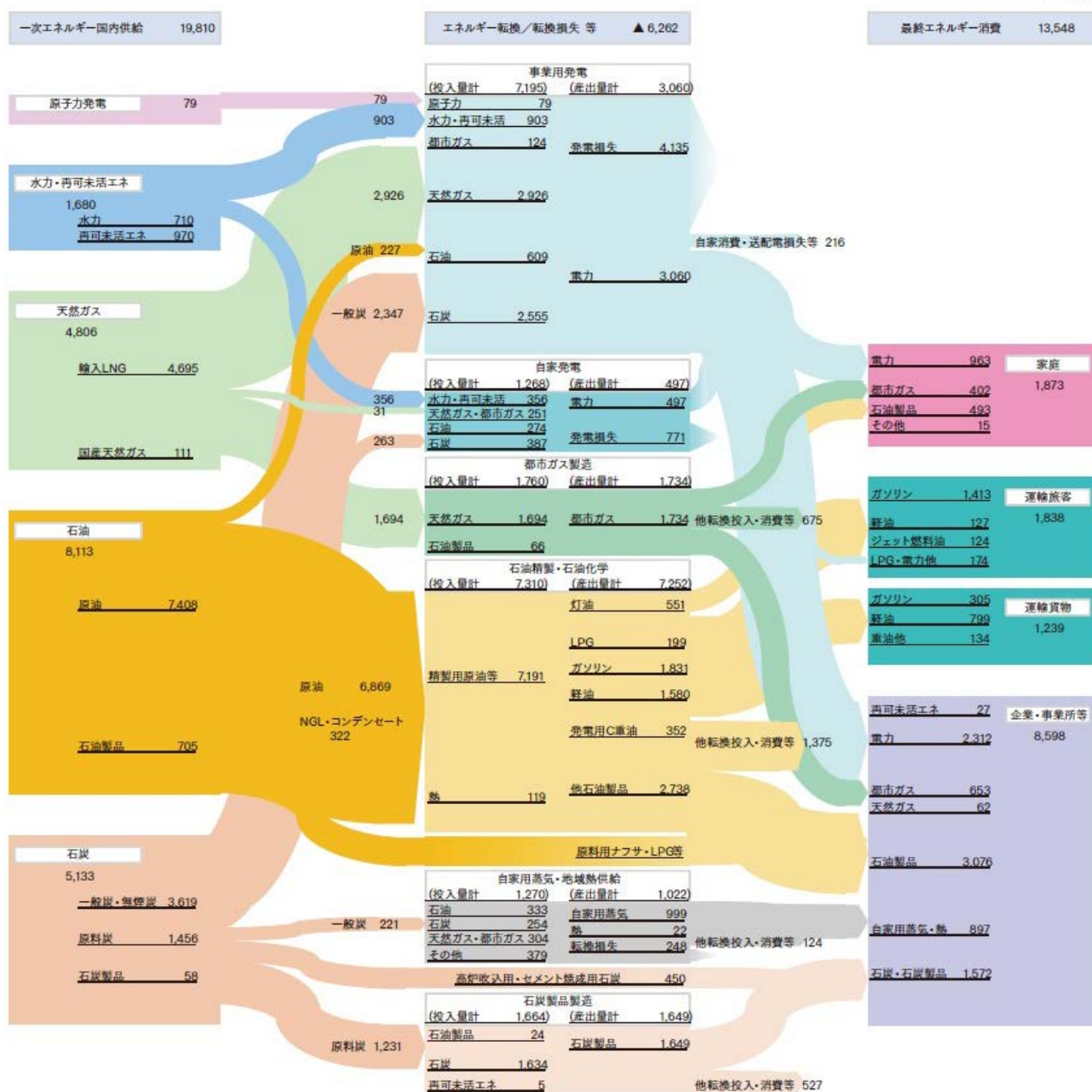


図4 日本の供給エネルギーフロー

1-3 地球温暖化問題

化石燃料の大量消費を前提とした社会構造では、エネルギーの有限性と同時に地球温暖化に代表される環境問題が存在する。これは、化石燃料の燃焼過程で生じる燃焼排気ガスに CO₂ やそのほかの環境汚染物質が含まれるためである。人類による化石燃料の大量消費は産業革命から始まり、これにより大気中の CO₂ 量は 1750 年ごろの産業革命前と比べて約 40% 増加した[12]。国際気候変動に関する政府間パネル(IPCC)の第 5 次評価報告書によると、CO₂ の排出量と世界平均地上気温の上昇変化は比例関係にあるとされており、人間活動が温暖化の支配的要因である可能性は極めて高いとされている[13]。図 3 に世界の平均地上気温と平均海面水位の将来予測[12]を示す。世界の平均気温は今世紀末には現在と比べて 0.3~4.8°C 上昇すると予測されている。これによって海面水位の上昇や、干ばつ、洪水、嵐などの異常気象、生物多様性の喪失に加え、水資源、農作物など、人類の社会活動に不可欠な要素に対して、深刻かつ取り返しのつかない変化を及ぼす可能性があると言われてしている[13]。

地球温暖化への懸念から、1997 年の COP3 (第 3 回気候変動枠組条約締約国会議)では、京都議定書が採択され、2008~2012 年の期間内における温室効果ガス(CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆)の削減目標として、先進国全体で 5.8%削減することが定められた[14]。2015 年には COP21(気候変動枠組条約第 21 回締約国会議)において、京都議定書に代わる国際約束「パリ協定」が採択され、全ての国に適用される国際長期目標として 2°C 目標が明記された[15]。日本もこの潮流に賛同しており、2030 年度までに 2013 年度比 26%の削減目標を提示するとともに、安倍首相は日本の優れた省エネ技術を発展途上国に積極的に支援する声明を発表した[16]。国際エネルギー機関(IEA)によると、2016 年のエネルギー起源 CO₂ 排出量は世界全体で 321 億 ton-CO₂ と、3 年連続で横ばいとなった。この要因には、世界経済の構造改革に加え、再生可能エネルギーの導入、石炭から天然ガスへの転換、機器のエネルギー効率の上昇等が挙げられる。一方で世界経済は 2015 年比 3.1%の成長となり、経済成長と CO₂ 排出量の増加抑制の両立を達成している[17]。引き続き世界各国で継続的な努力が求められる中、エネルギーと環境の両面の観点から持続可能な社会を今後も形成・維持していくためには、再生可能エネルギーの普及、や CO₂ の回収・貯蔵技術の開発、高度なエネルギー利用システム・技術の開発が必須である。

国内に目を向けると、CO₂ 総排出量は 13 億 2500 万トンであり、2011 年の震災から省エネや再生可能エネルギーの導入がなされたことにより、2013 年から減少傾向にある[18]。図 5 に国内 CO₂ の部門別排出量の推移を示す[18]。近年では各主要な部門で CO₂ 排出量は減少傾向にある。産業部門では、これまで再生可能エネルギーの導入や排熱回収などの努力により成果が挙げられてきたが[19]、さらなる省エネルギー技術の開発・普及が官民両面から求められている[20,21]。業務部門と家庭部門では冷暖房の空調や給湯による CO₂ 排出量が一定の割合を占めており[22,23]、太陽光・熱の活用や燃料電池の普及、未利用熱の有効利用により、さらなる CO₂ の削減が期待される。

以上、化石燃料の有限性と地球温暖化に代表される環境問題の観点から、全世界で、再生可能エネルギーの普及や CO₂ の回収・貯蔵・利用技術に加え、より効率よくエネルギーを利用するためのシステムや技術の開発が必須であり、日本はより一層技術開発に注力して、全世界を牽引することが期待される。

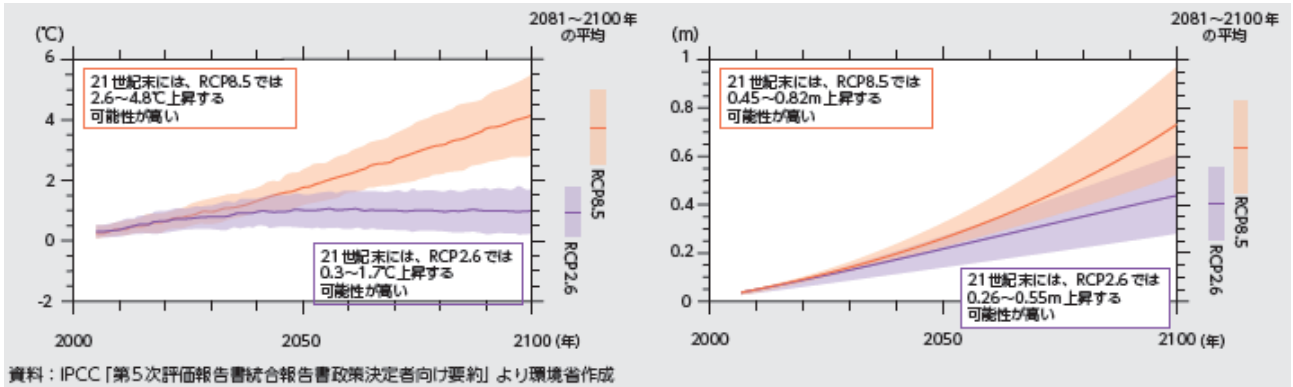


図5 左；世界の平均地上気温と右；平均海面水位の将来予測(1986~2005年平均との差)

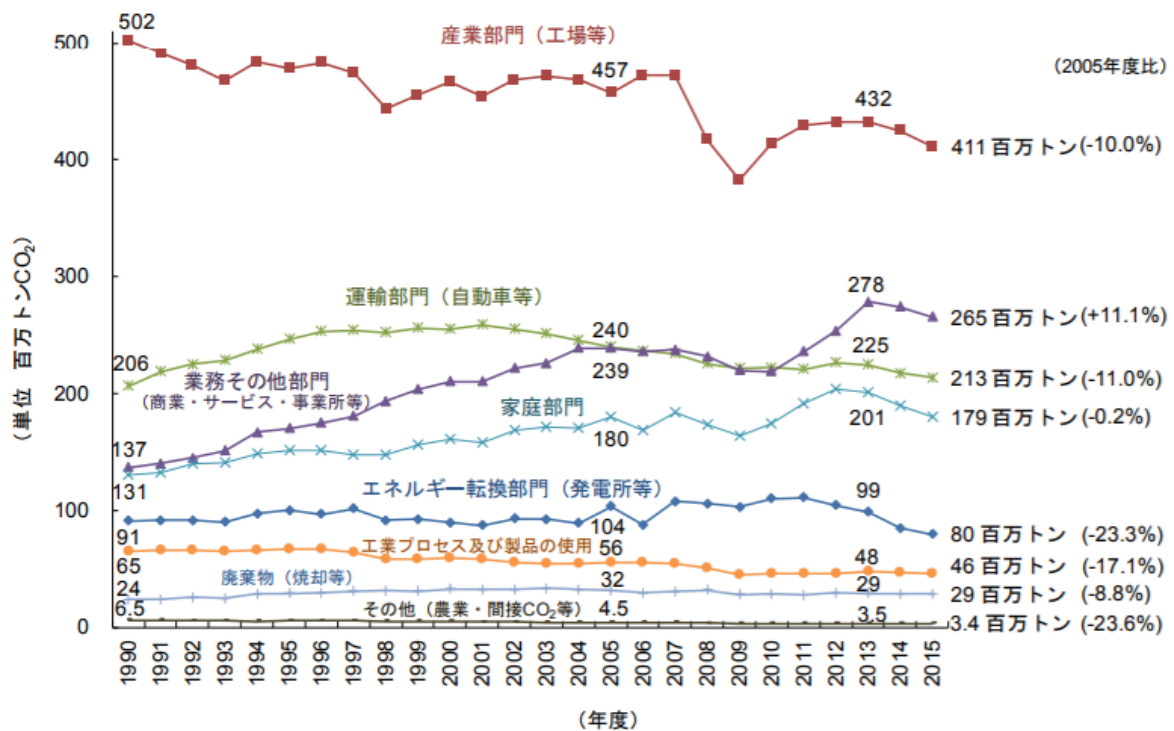


図6 CO₂部門別排出量の推移

1-4 未利用熱エネルギー利用の課題と蓄熱技術の必要性

図 4 の国内のエネルギー需給フローより、エネルギーの転換・利用プロセスでは多くの未利用熱が発生し、結果的にエネルギー使用量と CO₂ 排出量が増大している。未利用熱の利用に対する大きな課題は、熱の発生源と熱の需要側との間で時間・地理・温度レベルなどの条件が一致しないことである。

日本のエネルギー供給の大部分は、発電所等の大規模電力変換プロセスで賄われている。発電所における損失エネルギーは、化学エネルギー(燃料)から電気エネルギーに変換されない分に相当する高温の熱エネルギーであり、工場などで利用可能な量と質を備えている。しかし、燃料の輸送や冷却の必要性から発電所は臨海部に建設されるため、工場等との地理的な隔りがあることから熱利用の難しさが指摘されている[24]。工業プロセスでも同様に、300°C以下の熱が大量に放出されており、500°C レベルの高温熱も比較的多く未利用の状態である(図 7)[25,26]。熱利用効率を向上する最も単純な方法が、熱を高温から低温まで段階的に利用する熱のカスケード利用である。しかし、プロセス内に熱の需要が存在しない場合が多く、結局上記の課題に直面する。また、熱の性質上、温度が低いほど未利用熱の量は増大する。低温度の熱需要が多い家庭は、工場から地理的に離れている場合が多く、さらに給湯や料理で熱を利用するため需要のピークは早朝や夜間にあり、時間的な熱需要の変動に対応する必要がある。移動体である自動車では、実際の仕事として有効なエンジン軸出力はおよそ 25~35%であり、冷却損失と排気損失がそれぞれ 30%ほどを占めている[27]。熱の需要先となるのは冷間始動初期における各機器の暖機や車室内の暖房であるが、排熱の多くは走行中に放出され、時間的な乖離が存在する。このように、未利用熱の利用では熱の発生 - 需要間でギャップが存在するため、これを解消する技術が必要である。

近年では、NEDO で大規模な研究開発プロジェクトが推進されるなど[28]、熱エネルギーの質を変換する技術を中心に、未利用熱の利用拡大に向けた研究開発や導入事例が盛んになってきている。蒸気としての熱利用が一般的な 200~500°C の熱に対しては、排熱発電技術や熱電発電技術[29]などが、200°C以下の熱に対しては吸収式ヒートポンプや蒸気生成圧縮式ヒートポンプなど熱を昇温する技術が多く研究されている[30,31]。また、温水としての熱利用が多い 100°C 以下の熱に対しては、冷房熱を生成する熱駆動型冷凍機の開発が進められており、80°C 程度あるいはそれよりも低い温度の未利用熱を用いて冷房や冷凍に使用する冷熱が生成可能である[32]。

一方、熱の変換・改質技術に加え、熱の需給間の時間的・地理的ギャップを埋める技術も必要である。先述した大規模発電施設の問題に対し、近年ではガスエンジンや燃料電池等の分散型電源によるコージェネレーションの普及が進められており[33]、これに伴って、再生可能エネルギーを含めた熱と電気を地域で融通するエネルギーネットワークについて盛んに提案・議論されている[34]。しかし、熱エネルギーの融通方法は、現状水蒸気で回収して冷暖房に使用するか、あるいは貯湯槽に温水で貯めるという想定が一般的である。これらの方法では熱を長期貯蔵あるいは長距離輸送できないため、利用可能な未利用

熱が限定される。熱融通ネットワークの効率化と拡大化には、熱をより高度に利用可能な蓄熱技術の開発が必須である。本論文では、蓄熱技術の中でも熱を長期かつ高密度に貯蔵可能な化学蓄熱に着目し、実用化に向けて検討を進めた。

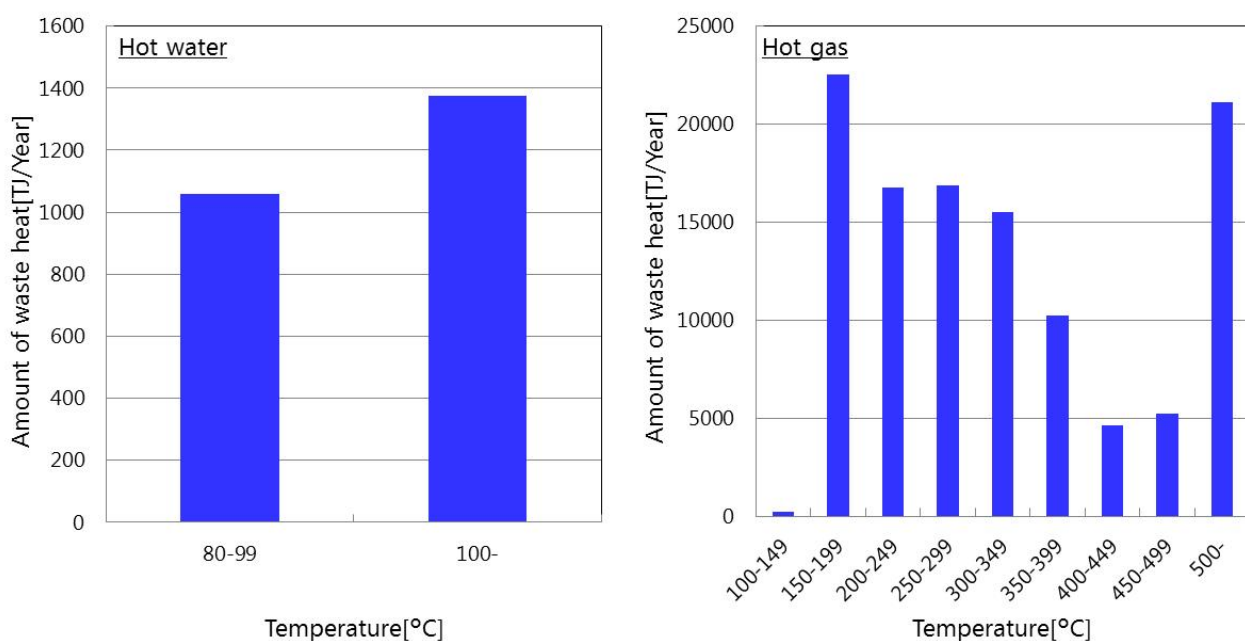


図7 工場群における利用可能な温度 - 排熱量関係の推計結果

2 熱化学反応を利用する熱エネルギー貯蔵技術

2-1 蓄熱技術の分類

蓄熱技術は、熱の発生 - 需要間のギャップを解消することが可能である。そのため、蓄熱技術の普遍的な社会実装は個別のエネルギー利用・転換プロセスの効率改善に加え、地域レベルにおける熱融通を促進させ、エネルギーの供給・消費構造の改革に大きく貢献し得る。蓄熱技術には顕熱、潜熱、化学反応熱を利用する方式がある。以下で各蓄熱技術の概要を述べる。

顕熱蓄熱

最も早くから普及している技術であり、物質の温度変化を利用する。一般的に液体あるいは固体で貯蔵される。液体では、温水蓄熱システムが最も多く[35]、その特徴は熱の入出力が瞬時に行えることである。固体では、鉄鋼業、窯業、ガラス工業など高温熱を利用する産業で実用化しており、安価なセラミックス、砕石、コンクリートなどが用いられている[36]。顕熱蓄熱は他の方式に比べて装置構造が単純であり、技術的困難が少ないため信頼性が高い。しかし、蓄熱密度が低く長期熱貯蔵に不向きなどの短所が存在する。

潜熱蓄熱

潜熱蓄熱は物質の相変化に伴う潜熱を利用する。多くの場合、固液の相変化、すなわち融解・溶解あるいは凝固現象を利用する。低温度帯では氷や蒸気、無機水和塩、パラフィンなどが用いられ、高温度帯では銅やアルミなどの合金を用いたカプセル型の蓄熱材が開発されている[37,38]。近年、工場間の熱をオフラインで輸送するスマートヒートコンテナが実用化されている[39]。一般的に潜熱蓄熱の蓄熱密度は顕熱蓄熱より大きく、一定温度の熱を入出力できるのが利点である。顕熱蓄熱と同じく性能が物性に依存するため、高蓄熱密度化には限界があり、また長期間蓄熱が困難である。技術的課題は、化学蓄熱と同じく、蓄放熱に長時間を要することであり、効率的な熱交換技術の開発が必要である。

化学蓄熱

化学蓄熱は、化学プロセス(反応、吸収、吸着など)における発熱・吸熱現象を利用する。反応系としては、吸着系、吸収系、水素吸蔵合金系、有機系、無機反応系などが古くから提案されており[40,41]、特に、無機材料を反応物質とした場合には、副反応がなく、蓄熱密度が大きくなることが多い[42]。一般的に顕熱蓄熱、潜熱蓄熱と比較してエネルギー密度が高い上に、さらに反応物質同士を分離・保存することで原理上半永久的に長期蓄熱が可能となる。さらに反応系と反応条件の選択で幅広い温度域に対応でき、熱源のエクセルギーを損なうことなく回収できる点もメリットとなる。

2-2 気固反応を利用する化学蓄熱技術

長期かつ高密度で熱を貯蔵可能な化学蓄熱は、省エネルギー技術として高いポテンシャルを有しており、その実用化が期待されている。本研究では、化学蓄熱の中でも、無機反応固体と反応気体の間で生じる気固反応を利用する化学蓄熱(以下；化学蓄熱と表記)を対象とする。

2-2-1 化学蓄熱の基本原理

代表的な反応系における代表蓄熱温度と蓄熱量の関係を図 8 に示す[39,40]。反応材として無機固体物質を用いる場合、ペアとなる反応気体には H₂O や NH₃ が用いられることが多く、高温域では CO₂ を用いる反応系も存在する。これらの蓄熱密度は温水顕熱やや氷の融解熱を利用する潜熱蓄熱に比べて 2~8 倍大きく、また、反応系の選択によって広範囲の温度域に対応することができる。

図 9 に化学蓄熱の基本構成を示す。基本構成は、固体反応材粒子が充填された反応器と反応気体を貯蔵する蒸発/凝縮器である。操作は回分操作であり、未利用熱の発生源から熱エネルギーを貯蔵する蓄熱操作と、熱の需要先に貯蔵した熱を供給する放熱操作が繰返される。各操作において、反応気体は圧力差を推進力として、反応器 - 蒸発/凝縮器間を移動する。式(1)で表わされる可逆的な熱化学反応を考えた場合、蓄熱操作ならびに放熱操作は、以下のように進行する。



蓄熱操作

@反応器

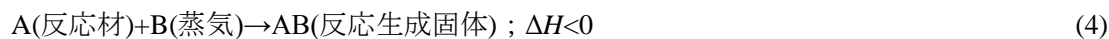


@凝縮器

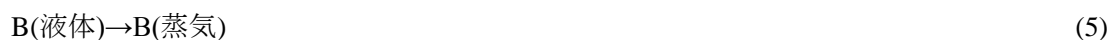


放熱操作

@反応器



@蒸発器



蓄熱操作後に、反応器 - 蒸発/凝縮器間の気体移動を遮断することで、原理上、半永久的に熱を化学エネルギーとして貯蔵することができる。

蓄熱操作ならびに放熱操作の反応平衡温度と反応平衡圧力との関係は式(6)で決定される[40].

$$\ln P = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (6)$$

式(6)より、蒸発/凝縮器の温度制御により、蓄熱操作と放熱操作の反応気体圧力を等しくすると、原理上蓄熱温度と放熱温度は等しくなり、蓄熱した熱を同じ温度で取り出すことができる。具体的に、CaO/H₂O系を例にとり説明する。操作線図とシステム概略図を図 10 に示す。反応材；CaO が充填された容器(反応器)と反応気体；H₂O の貯蔵容器 (蒸発/凝縮器)V₂ が配管で連結されている。

蓄熱過程

反応生成固体；Ca(OH)₂ の入った V₁ に温度 T_M(641K)の熱 Q_M を供給することで、Ca(OH)₂ の脱水反応が進行する。熱 Q_M を蓄熱した結果、Ca(OH)₂ ⇒ CaO となる(①)。蓄熱反応で生じた H₂O(g) は圧力差により V₂ へ移動し、温度 T_L(293K)で凝縮熱 Q_L を放出しながら液化する(②)。

放熱過程

温度 T_L(293K)で蒸発熱 Q_L を V₂ に供給することで、H₂O(l)が気化し、圧力差により V₁ へ移動する(②)。V₁ で CaO の水和反応が生じ、蓄熱と同温度の T_M(641K)の熱 Q_M として放熱できる(①)。また、式(6)の平衡温度 - 平衡圧力間の依存関係を利用することで、任意温度での蓄放熱操作が可能となる。つまり、ヒートポンプ機能を付与することができ、熱の需要と供給の温度レベルに適応して、昇温、増熱、冷凍の役割を担うことも可能である(図 11)。

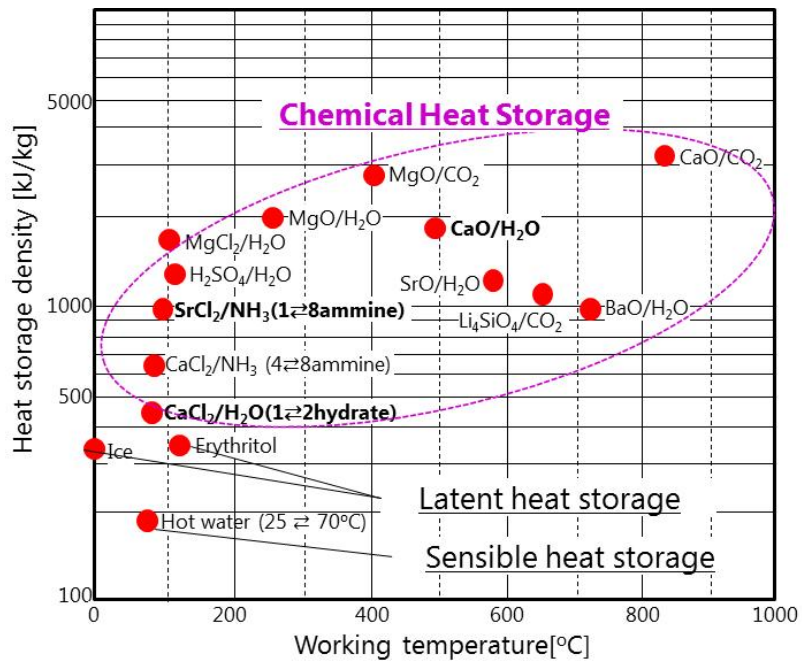


図 8 化学蓄熱の代表的な反応系の蓄熱温度と蓄熱密度

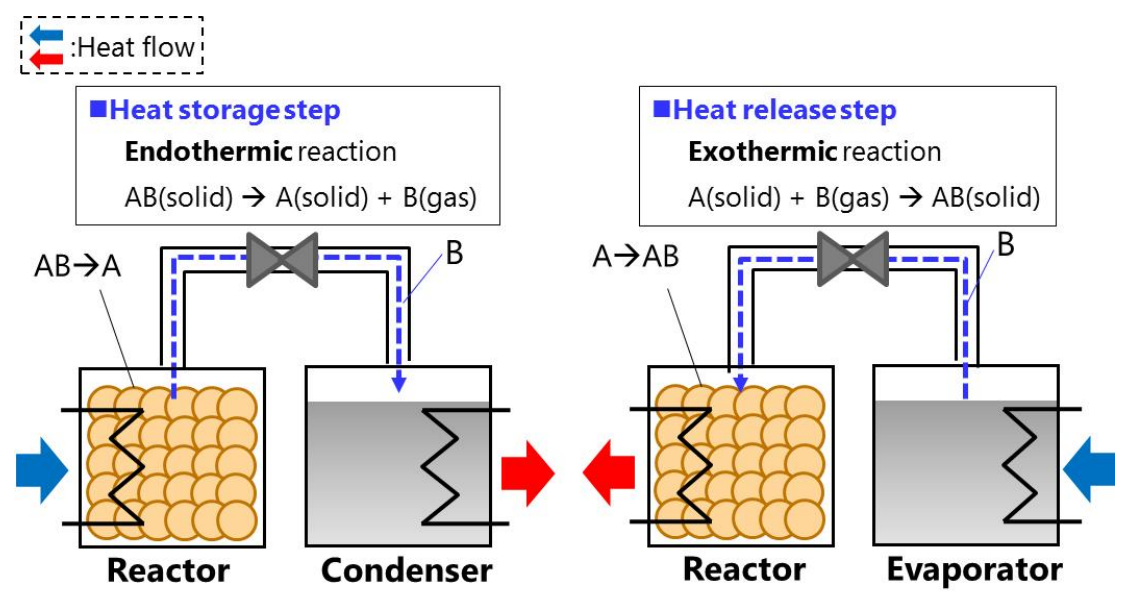


図 9 化学蓄熱の基本構成

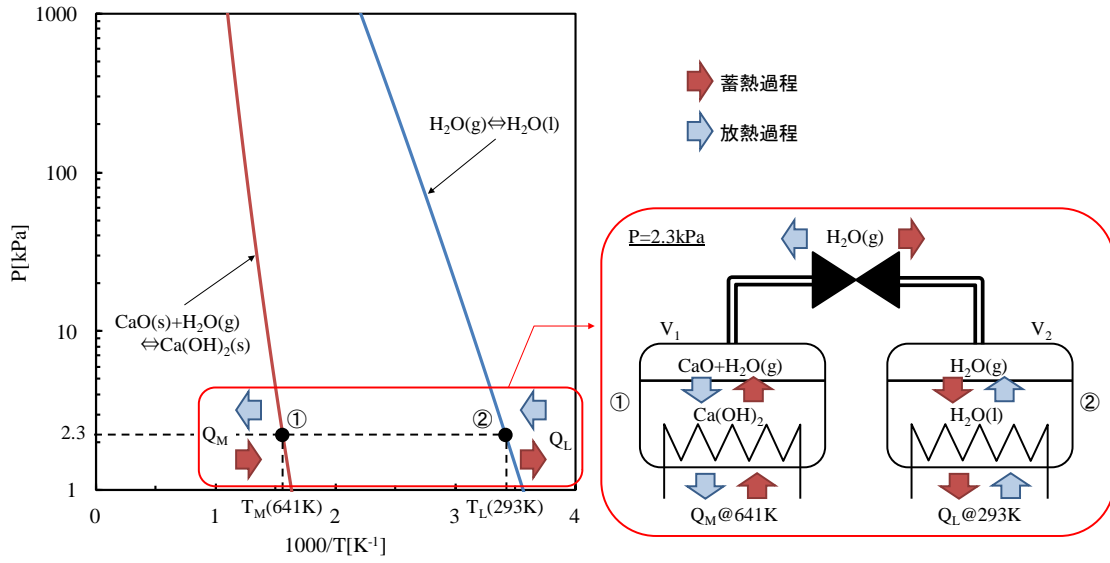


図 10 等温蓄放熱モードの操作線図と概略図(Ca(OH)₂/CaO 系の場合)

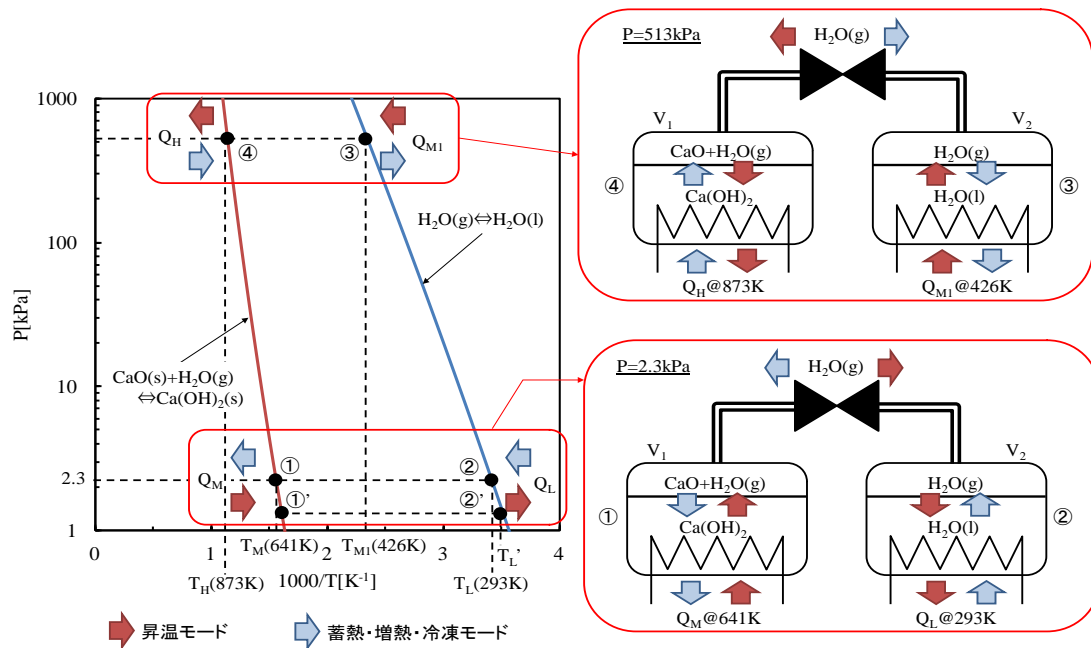


図 11 昇温，増温，冷凍モードの操作線図と概略図(Ca(OH)₂/CaO 系の場合)

2-2-2 気固反応を利用する化学蓄熱技術の現状と実用化に向けた課題

未利用熱を長期かつ高密度に貯蔵可能で、さらに温度レベルの変換が可能な点から、化学蓄熱は未利用熱の運用において優れたポテンシャルを有しており、古くから研究が進められてきた。過去には通産省の主導のもと「ムーンライト計画」(1976～2001)において、「スーパーヒートポンプ・エネルギー集積システム」プロジェクト(1982～1992)で開発が進められてきた[43]。工業用途としては、2014～2015年度にトヨタ自動車を中心となり、 MgO/H_2O 系の化学蓄熱材を用いる工場団地内の熱輸送の実証事業が試みられており、社会に浸透しつつある[44]。

しかし、社会実装への道のりは遠く、技術的な課題は未だ多い。実用化への主要な課題は、①放熱性能の向上(装置体積当たりの熱出力と放熱量の両立)と②蓄放熱反応の可逆性(繰返し運転の長期耐久性)の保証である。

①放熱性能(装置体積当たりの熱出力[W/L]と放熱量[kJ/L]の両立)

特に放熱操作では熱需要に対して短時間で多くの熱量を供給することが求められる場合が多い。工業用途に化学蓄熱を導入する場合、上述の実証事業のように、乾燥工程、アルミ溶解炉(溶解保持炉)など、プロセスから長時間に排出される $150\sim 500^{\circ}\text{C}$ の排熱が優先的な蓄熱対象となる[44]。一方、工業プロセスの代表的な加熱媒体は水蒸気であり、蒸気需要は設備や時間帯によって大きく変動するため、多くの工場で余剰供給分のボイラ設備を有している[45,46]。また、工場内の熱電併給を担うコージェネレーションシステムでは、電力需要に追従して発電量を制御するため、蒸気余剰の時は生成蒸気を排気し、蒸気不足の時は補助ボイラを要する[47]。したがって、放熱操作時には、工場内外における各プロセスの加熱負荷に応じて熱を供給する必要があり、熱供給速度が高いほど適用範囲は拡大する。熱マネジメントによる車両効率向上が期待される自動車では、少なくとも $10\sim 20\text{min}$ 以上の走行中に排熱が発生するのに対し、熱需要はエンジン始動から $2\sim 3\text{min}$ の間に集中することから[48]、蓄熱操作と比較して、短時間で熱供給が求められる。また、日中に蓄熱した工場排熱あるいは太陽熱を各家庭へ輸送する場合においても、家庭の給湯需要は早朝と夜に集中するため[49]、相対的に短時間で熱供給することが求められる。

以上より、化学蓄熱の社会実装には、放熱性能の向上が必須であり、より具体的には装置体積当たりの放熱量の向上(=装置の小型化)に加えて、熱出力の向上が重要となる。実用目標として、体積制限が厳しく瞬間的な熱出力が求められる車載では、装置体積当たりの熱出力： 2000W/L 以上、装置体積当たりの放熱量： $500\sim 4000\text{kJ/L}$ とされており[27,50]、工業用途では適用設備条件によるが、目安として装置体積当たりの熱出力： $500\sim 1000\text{W/L}$ 、装置体積当たりの放熱量： 500kJ/L 以上だと考えられる。

反応熱 $\Delta H[\text{J/kg}]$ 、反応装置体積当たりに充填する反応材の量 $M/V[\text{kg/L}]$ 、放熱に要する時間 $t[\text{s}]$ とすると、装置体積当たりの熱出力 $Q[\text{W/L}]$ は以下の式で表される。

$$Q = (\Delta H) \cdot (M/V) \cdot (t)^{-1} \quad (7)$$

装置体積当たりの放熱量は $\Delta H \times (M/V)$ であり、 ΔH は反応材と反応気体の組合せで決まる固有値であるから、熱出力と放熱量の両方を向上するには、充填する反応材の量 M/V を維持しつつ、放熱に要する時間 t を短縮するための装置設計が必要である。充填量 M/V を大きくするために、反応器の構造として充填層型反応器が多くの研究で想定されてきた。図 12 に放熱操作における充填層反応器内の輸送現象を示す。化学蓄熱の放熱現象は、層内物質移動(反応気体が粒子間の隙間を移動)、単粒子の発熱反応、熱移動(発生した熱が層内および充填層と伝熱面の接触面を移動)が連成的に進行する複雑な系である。単粒子の反応は、未反応核モデルによると、さらに粒子近傍における物質移動、粒子内部への物質移動、界面での化学反応に分けられる[51]。これに加えて、反応に伴う粒子の膨張・収縮があることにより、さらに放熱現象は複雑となる。したがって、現象解明と性能向上に向けて各過程を個別に評価し、促進効果の高い過程(律速過程)を同定する、あるいは充填層構成や熱交換器を含めた反応器全体の設計につなげることが重要である。

単粒子の反応速度については、過去には熱重量天秤を用いて評価した例が多く[52,53]、近年では、熱・物質移動抵抗をなるべく低減し、より正確に反応速度を測定可能な定用法を用いて測定されている[32,54,55]。これらの先行研究によると、熱・物質移動抵抗を低減した上で粒子の状態(粒子径や比表面積)が適切であれば、単粒子の反応速度は比較的速やかに進行する反応系が多い。一部、反応速度が遅い反応系も存在し、これに対して反応促進のための材料開発が試みられている[56]。これまで特に注力されてきたのが熱移動速度の定量化と促進である。これは、大きな反応熱と、相対的に小さな粒子充填層の低熱伝導性のためである。反応系や条件により異なるが、充填層の有効熱伝導度は概略 0.1~0.2W/m/K 程度とされており、他の固体材料に比べて非常に低い[57]。これに対し、膨張化グラファイト、繊維状炭素材料、などの伝熱促進材料との混合・担持などの方策がとられており、高比率混合や圧縮成形により有効熱伝導度の増大が確認されている[58,59,60]。しかし、促進剤の混入や圧縮成形による伝熱促進は、同時に空隙率の低下による物質移動抵抗の増大を招き、必ずしも出力の向上に直結しないことが指摘されている[61]。また、粒子の膨張・収縮は、反応前後の固体モル体積変化によるものであり、反応中には粒子径の変化、空隙の減少が起るため、熱・物質移動速度に影響する。また、微粒化は、反応に伴って観察されており、膨張・収縮と同様に熱・物質移動速度に影響するとともに、反応器外への漏洩が懸念される[62,63]。CaSO₄/H₂O 系、CaCl₂/CH₃NH₂ 系、CaCl₂/CH₃OH 系、CaCl₂/NH₃ 系などでは反応前後の充填層の有効熱伝導度の変化について、実測によりその変化が確認されており[63,64]、反応系や充填層条件ごとに定量することが重要である。一方、充填層内の物質移動速度に関する報告は相対的に少なく、反応前後の空隙率の変化の影響を含めて、その評価と予測手法の確立が必要である。

同じく気固反応を取り扱う冷熱生成型吸着ヒートポンプでは、熱・物質移動促進の観点から、反応材を熱交換器表面に薄く塗布して熱・物質移動距離を小さくする方策や高熱伝導性の炭素繊維複合吸着材をハニカム成形して気体流路設ける方策などがとられており、高熱出力設計を達成した事例がある[65,66]。しかし、蓄熱用途の場合には、さらに装置体積当たり放熱量の観点加わる。熱・物質移動促進のための工夫が放熱量の低下につながるため、熱出力(物質移動, 熱移動)と放熱量のトレードオフ関係の最適化あるいはブレークスルーが必要である。また、反応促進や伝熱促進に向けた材料開発事例は多いが、一方で実用を想定した試作反応器の熱出力データは相対的に少なく、熱・物質移動を考慮した数多くの材料技術あるいは充填方法の工夫が、蓄熱装置として構成した場合にどの程度の放熱性能となるかが明確にされていないことも課題である。したがって、試作反応器の熱出力データの取得と、内部現象の解明による性能向上に向けた知見取得、あるいは性能予測手法の確立を経て、初めて装置体積当たりの熱出力と放熱量の両立への糸口をつかむことができ、数多くある材料設計と装置設計のアイデアを最大限生かすことが可能となる。

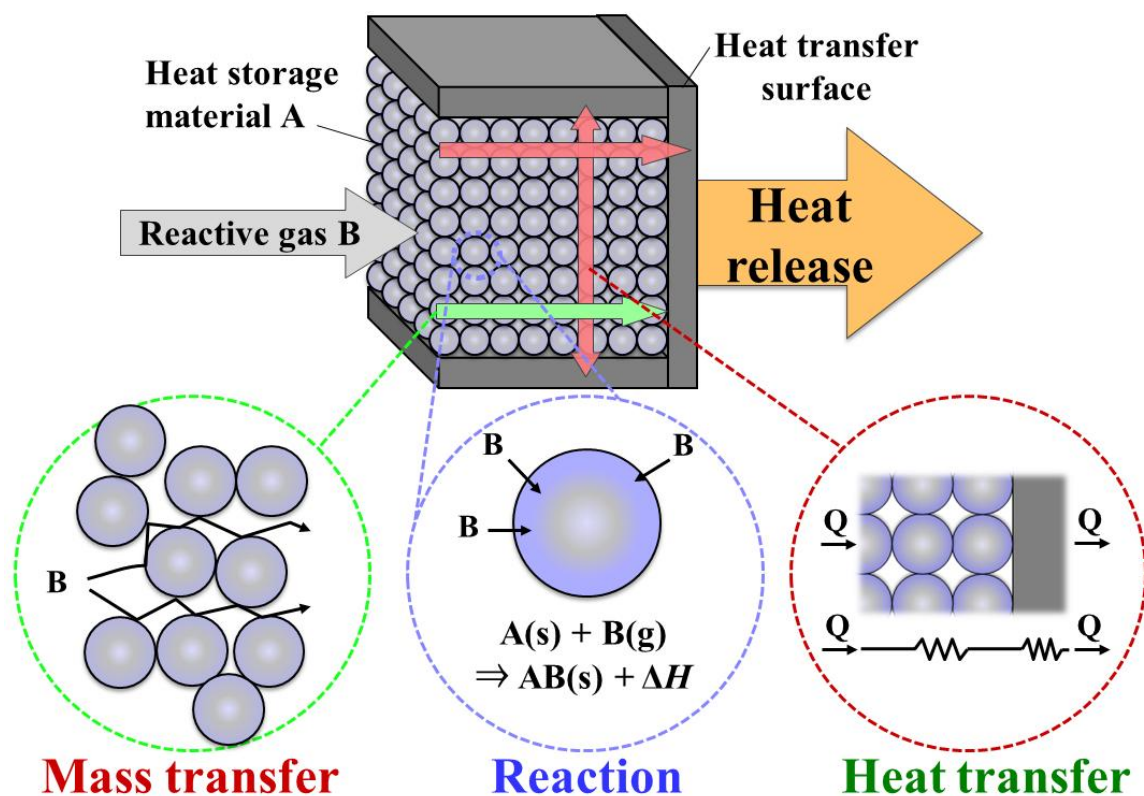


図 12 放熱操作における充填層型反応器内の輸送現象

②蓄放熱反応の可逆性(繰返し運転の長期耐久性)

化学蓄熱を社会への導入する場合には、蓄熱操作(未利用熱回収)⇒熱貯蔵(あるいは輸送)⇒放熱操作(熱需要へ熱供給)を繰返すことになる。そのため、蓄熱装置は長期的に蓄放熱反応の可逆性を維持することが求められる。仮に装置の稼働年数を10年とすると、繰返し回数は少なく見積もっても10000回以上になるから、最低でもこの期間・回数に亘って可逆反応性を維持する必要がある。

蓄放熱反応の可逆性を保証するためには、阻害要因の抽出ならびに抑制技術の開発に加えて、長期繰返しにおける蓄放熱反応の可逆性の評価と実証が重要となる。しかし、長期的な繰返し蓄放熱反応を実施した報告事例は少ない。鬼頭ら(2012)は、小型のマイクロプレート熱交換器を反応器として用い、 $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱の2000回の繰返しにおいて蓄放熱反応の可逆性を実証した[62]。しかし、この検討は反応器内の充填可能な容積に対して、充填した反応材の量が少ない条件でなされており、より実用的な条件での実証結果が求められる。化学蓄熱の反応固体粒子は、反応の繰返しに伴う、反応粒子の膨張・収縮や微粒化(比表面積の増加)などの物理的な変化が起こることが知られている[41,57]。粒子の膨張・収縮は、その集合体である充填層の体積変化を引き起こす。 $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ 系では、層上部を開放した円筒容器内で、充填層の見かけの体積が反応前後で2倍変化したと報告されている[67]。実際の装置内への粒子充填では、適切な状態に充填層を維持するために、膨張・収縮特性を持つ粒子をなるべく多く定容積の空間内で充填層を保持することが想定される。しかし、定容積空間内における充填層の状態変化に関する報告事例は、 $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 系で報告されるのみであり[63]、他にはほとんどない。したがって、蓄放熱反応の長期繰返しに伴う充填層の変化の観察とその変化が蓄放熱挙動や保持基材に与える影響の評価が必要であり、繰返し反応の阻害要因となる場合には、その抑制技術の開発が重要となる。

比較的作動温度が高い反応系($\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ 系、 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 系、 CaO/CO_2 系など)では、特に固体粒子の焼結が懸念される。焼結は、粒子の表面エネルギーを駆動力として進行し、結果的に粒子の表面構造の消失とち密化、あるいは粒子同士の凝集・合一による粒子径の増大を引き起こす[68]。これらは粒子内の物質移動抵抗の増大を招くため、反応の進行速度が極端に低下する可能性があり、可逆反応性が阻害される条件の整理と反応性低下の抑制技術の開発が必要である。 $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ 系では、数回の蓄・放熱の繰返しで微粒子の凝集が進行し、反応速度が低下することが確認されているが、 LiCl を添加することで、抑制できるとの報告がある[69]。また、 800°C で作動する CaO/CO_2 系でも、充填層型反応器を用いた放熱操作中に反応粒子が塊状物に変化し、熱回収速度の低下を招くことが確認されている[70]。これらに比べて $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 系は、スケールの小さな反応系では、比較的反応性を維持しやすいことが知られているものの[71,72]、高温域の反応系は大規模プラントへの導入が期待されるため[73]、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り、その分大きな焼結粒子の形成が懸念される。したがって、実装プロセスをなるべく考慮した上で、蓄放熱反応の可逆性に関する知見の蓄積が必要である。

2-2-3 加圧蒸気供給による放熱促進と蓄放熱反応の可逆性の維持・向上の可能性

放熱操作において、反応気体は圧力差を駆動力として移動する。ここで、気体流路両端における圧力差を ΔP 、気体移動のコンダクタンスを C とすると流量 Q_v は式(8)で表される。粘性流において、コンダクタンス C は式(9)で表され、流量 Q_v は気体流路の平均圧力 P_{ave} に比例して増加する[74]。

$$Q_v = C(\Delta P) \quad (8)$$

$$C = \frac{\pi d^4 P_{ave}}{128 \mu L} \quad (9)$$

また、気体の状態方程式に表されるように、圧力 P が高いほど反応気体の蒸気密度 c が高く、充填層における粒子間の限られた空間内に、多くの反応気体を供給できる。

$$P = cRT \quad (10)$$

このように、物質移動抵抗と蒸気密度の観点から、反応気体の層内の物質移動は、原理上、高圧であるほど促進される。図 13 に水とアンモニアの飽和蒸気圧線図を示す。未利用熱を別の温度レベルに変換する吸着式冷凍機やケミカルヒートポンプの分野では、これらは他の自然冷媒と比べて蒸発潜熱が大きく、高い冷熱・温熱生成量が期待できるため、数多く研究されてきた[32,75]。特に、蒸気圧が高いアンモニアを用いた先行研究の結果から、一般的に圧力が高い場合は、微小粒子充填層内の物質移動抵抗は問題となりにくいことが指摘されている[57,76]。

一方、化学蓄熱に関する先行研究の多くは、蒸気圧の低い水を主に反応気体として利用しており[57]、図 10 に示したように、エネルギー効率の観点から、放熱操作における蒸発器の熱源として、主に大気熱源が想定されてきた[77]。しかし、この考え方において、放熱操作は蓄熱操作に対して蒸気圧の観点から不利となりやすい。放熱操作では、蒸発器温度＝大気温度とすると、大気温度 20°C の場合、蒸発器から反応器に供給される蒸気圧力の最大値は飽和蒸気圧相当の 2.3kPa となる。一方、蓄熱操作では、未利用熱の発生源から一定の熱量を回収するために、蓄熱下限温度と未利用熱温度との間に一定の温度差を設定する。例えば、図 10 に示した CaO/H₂O 系では、凝縮器温度が 20°C の場合、原理上 468°C(641K)以上で蓄熱操作が可能であるが、回収熱量はこの下限温度と未利用熱温度との温度差に比例するため、実際には 500~600°C での蓄熱操作が想定されている。この場合、反応器における充填層内の圧力は最低でも 2.3kPa 以上であり、蓄熱温度 500~600°C では充填層内の圧力は、原理上、最大で 81~517kPa となるため、放熱操作は、蓄熱操作と比べて層内の絶対圧力が低くなる。

放熱温度の上昇を目的として、蒸発器を常温よりも加熱し、蒸気圧を高めた検討例は存在するが[78]、物質移動速度に及ぼす供給圧力の影響は整理されておらず、装置設計につながる知見は少ない。吸着式冷凍機の事例から、供給蒸気圧が低い場合(水では 2.3kPa@20°C)は物質移動速度が低くなり、低熱出力の一因となることは明らかであり、化学蓄熱では充填層型反応器を想定するため、その影響はさらに大きく、放熱性能低下の一因となる。したがって、供給蒸気圧は熱出力に寄与する重要な因子の一つであり、その寄与度を整理し、また、設計手法を確立することが重要となる。

また、圧力が高いほど可逆反応性が向上する可能性がある。繰返し反応に伴う微粒化や比表面積の増加は、粒子間の気体流路を狭めることにつながり、物質移動抵抗の増大を招き得る。長期の繰返しが物質移動抵抗に及ぼす影響の程度は明らかではないが、高い圧力による物質移動促進の下では、その影響は定圧条件と比較して小さくなると期待できる。

前節で指摘したように、高温系の反応では、焼結により粒子同士の合一が起こり、粒子径の増大につながるため、粒子内の物質移動速度の低下による反応速度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反応性を維持することが期待できる。また、放熱反応が進むほど、蓄放熱反応の繰返しに伴う、微粒化や表面構造の再形成など、粒子の反応促進につながる変化が起こりやすいと考えられる。実際に蓄放熱反応による粒子の表面構造の形成が確認されており、また、圧力が高いほどその効果は大きいとされている[79]。したがって、加圧条件では蓄放熱反応の可逆性が向上する可能性がある。

本研究では、水系化学蓄熱において、蒸発器の加熱が必要な供給蒸気圧 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放熱性能と可逆反応性について以下の反応系を用いて検討した。

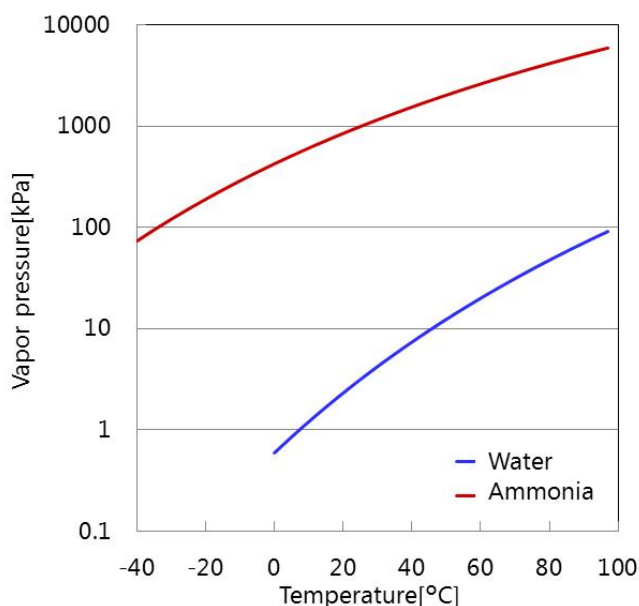
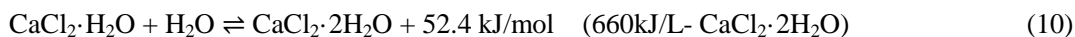


図 13 水とアンモニアの飽和蒸気圧線図

CaCl₂/H₂O 系

加圧蒸気供給には蒸発器の加熱が必要となり、余分にエネルギーを投入する必要があるが、熱の性質上、低温であるほど未利用熱の量は増大するため、低温熱が十分に余る状況も多く、熱源に低温熱を用いることは十分可能と考えられる。

本研究では、低コスト、環境親和性が良いなどの特徴から、有力な反応系の一候補である CaCl₂/H₂O 系化学蓄熱を対象とした。反応を以下に示す[80]。図 14 に CaCl₂/H₂O 系化学蓄熱の反応平衡操作線図を示す。原理上、蓄放熱の平衡線は一致するが、実際には蓄熱の平衡線と水和の平衡線の解離が確認されており[81,82]、式(10)では 100°C 程度、式(11)では 120~170°C の熱貯蔵に適応する。また、放熱反応中に CaCl₂·0.3H₂O の状態を経ると報告されている[81,82]。図 14 より、放熱操作では、10kPa 以上 (蒸発器 46°C 以上) の蒸気供給を仮定すると、100°C 以上の熱供給が可能である。先行研究では、蒸気圧 75kPa 以上では、層内の物質移動は速やかであるとの報告があるため[82]、供給蒸気の加圧による放熱促進が期待でき、さらに圧力の影響を評価する必要がある。



本研究では、CaCl₂/H₂O 系化学蓄熱を対象として、加圧条件下における放熱促進と蓄放熱反応の可逆性について検討した。1.1L のアルミ製コルゲートフィン型熱交換器を反応器として用い、放熱性能を評価した。次に、蓄熱装置の具体的な設計を見据え、反応器内の物質移動、反応、熱移動の各現象を個別に評価し、放熱性能の予測手法を構築した。また、蓄放熱反応の長期可逆反応性の実証を目的として、1000 回の繰返し実験を実施し、蓄放熱挙動の変化と反応材の体積膨張の影響を評価した。(第 1 章)

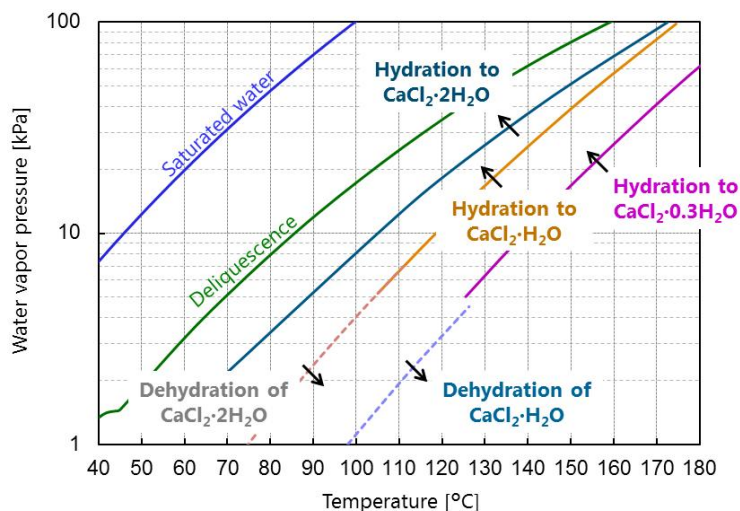
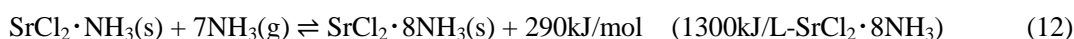


図 14 CaO/H₂O 系反応平衡操作線図

SrCl₂/NH₃系

図13より,氷点以下で高い蒸気圧を有するアンモニア(420kPa@0°C)を反応気体として利用することは,物質移動促進が期待できると同時に,水系ではほとんど蒸気圧を得ることができない常温以下の寒冷条件での熱供給が期待される. 吸着材あるいは無機塩を用いた定置用冷熱生成型のヒートポンプについて検討されてきており[76],近年少しずつ蓄熱用途向けの研究が増えてきた[83,84]. 一部, MgCl₂/NH₃系では,複合材料設計を含めた充填層の熱物質移動抵抗の最適化により,高出力・高放熱量設計の可能性が示されている[50]. しかし,ほとんどの先行研究では,供給可能温度やサイクル COP(エネルギー効率)などの速度論を除いた指標を用いた検討が多く,放熱性能の向上に向けた装置工学的な知見は不足している.

本研究では,90°C以下の低温熱の貯蔵に適応する SrCl₂/NH₃系化学蓄熱を対象とした. 図15に反応平衡操作線図を示す[85]. 温水の形態で排出される排熱を回収・貯蔵し,寒冷条件において高圧条件下で放熱操作が可能である. 同温度帯の温水蓄熱(0⇌90°C)と比較しておよそ3倍を貯蔵することが可能である.



本研究では,寒冷条件での機器暖機を想定し,充填層型反応器を用いて,低蒸発器温度における放熱性能の実証と評価を行った. 次に,反応器内の物質移動,反応,熱移動の各現象を個別に評価し,放熱性能の向上に向けた知見を取得した.

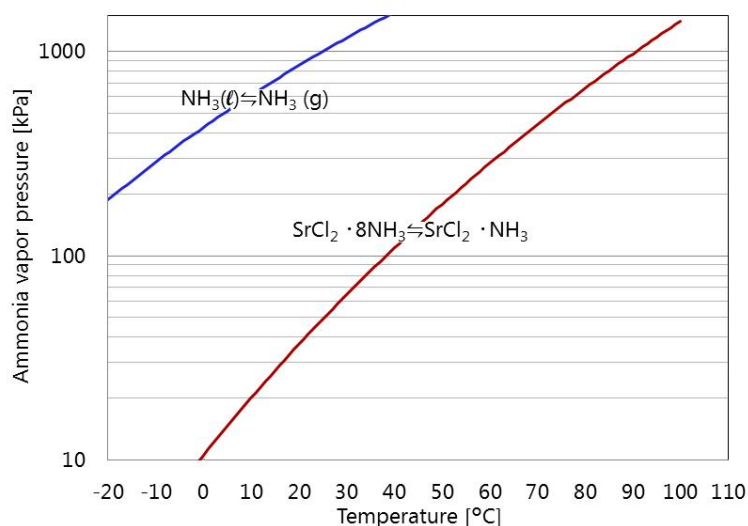
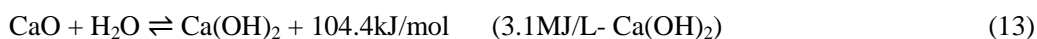


図15 SrCl₂/NH₃系反応平衡操作線図

CaO/H₂O 系

高温系の反応では、焼結により粒子同士の合一が起こり、粒子径の増大につながるため、粒子内の物質移動速度の低下による反応速度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反応性を維持および向上することが期待できる。

本研究では、470～600℃の高温熱の貯蔵に適応するCaO/H₂O系化学蓄熱を対象とした。CaO/H₂O系の反応を以下に示す[86]。また、図16に反応平衡操作線図を示す[86]。放熱操作では、供給蒸気圧を70kPa以上とすることで蓄熱温度と同レベルの500℃の熱を加熱対象に供給できる。このように、作動温度域が高温であり、集中太陽光発電施設(CSP)や窯業加熱炉など大規模設備への適応が期待されている[73,87]。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、加圧蒸気供給による蓄放熱反応の可逆性の維持および向上の可能性を評価した。充填量1kgの充填層型反応器を用いて、蓄・放熱操作を合計59回繰返し、蓄放熱の繰返しが反応器の放熱挙動や反応器内部の反応材へ及ぼす影響を評価した。

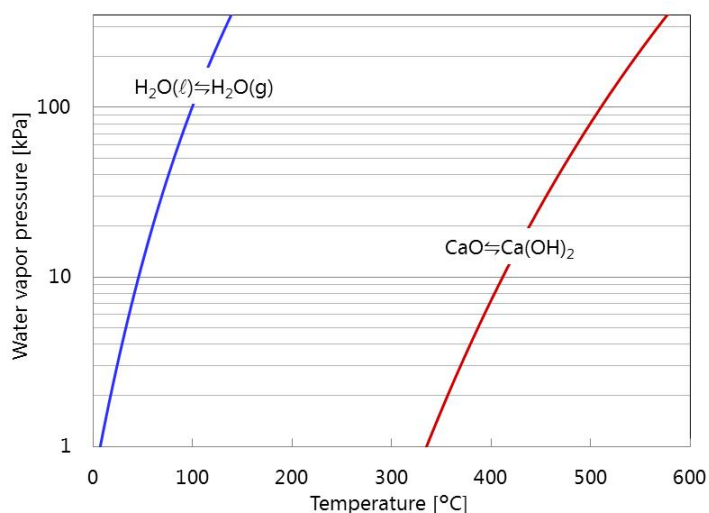


図16 CaO/H₂O系反応平衡操作線図

3 本研究の目的と概要

持続可能な社会の構築に向けた課題はエネルギー資源の有限性と世界的な環境変動への対応であり、その対策の一つとして、未利用熱を効率的に利用する技術の開発が必須である。本研究では、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に着目した。化学蓄熱は、熱を長期かつ高密度に貯蔵可能であり、さらに温度レベルの変換に対応可能である。このような特徴により、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することができ、未利用熱の利用拡大に貢献する有望な熱マネジメント技術である。化学蓄熱の社会実装へ向けた課題は、装置体積当たりの熱出力と放熱量を両立にする放熱性能の達成と、蓄放熱反応の可逆性の長期的な保証である。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。本研究では、化学蓄熱の実用課題の解決を目指し、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た。以下に各章の検討内容を述べる。

第1章では、100～170°Cの熱貯蔵に適応するCaCl₂/H₂O系化学蓄熱を対象として、加圧条件下における放熱促進と蓄放熱反応の可逆性について検討した。1.1Lのアルミ製コルゲートフィン型熱交換器を反応器として用い、放熱性能を評価した。次に、蓄熱装置の具体的な設計を見据え、反応器内の物質移動、反応、熱移動の各現象を個別に評価し、放熱性能の予測手法を構築した。また、蓄放熱反応の長期可逆性の実証を目的として、1000回の繰返し実験を実施し、蓄放熱挙動の変化と反応材の体積膨張の影響を評価した。

第2章では、90°C以下の低温熱の貯蔵に適応するSrCl₂/NH₃系化学蓄熱を対象とし、放熱操作の実証と高圧NH₃利用による放熱促進効果を検討した。寒冷条件での機器暖機を想定し、充填層型反応器を用いて、低蒸発器温度における放熱性能の実証と評価を行った。次に、反応器内の物質移動、反応、熱移動の各現象を個別に評価し、放熱性能の向上に向けた知見を取得した。

第3章では、470～600°Cの高温熱の貯蔵に適応するCaO/H₂O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。放熱時の供給水蒸気圧力を150kPaとし、可逆反応性を評価した。充填量1kgの充填層型反応器を用い、蓄・放熱操作を合計59回繰返し、蓄放熱の繰返しが反応器の放熱挙動や反応器内部の反応材へ及ぼす影響を評価した。

終章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに今後の展望について述べた。

NOMENCLATURE

P	Pa	圧力
ΔH^0	kJ/mol	標準反応エンタルピー変化
R	kJ/mol/K	気体定数
T	K	温度
ΔS^0	kJ/mol/K	標準反応エントロピー変化
Q	W/L	
ΔH	J/kg	反応熱
M/V	Kg/L	装置体積当たりの反応材充填量
t	s	時間
Q_v	Pa·m ³ /s	流量
C	m ³ /s	コンダクタンス
d	m	流路径
μ	Pa·s	粘度
L	m	距離
c	mol/m ³	蒸気密度

Subscripts

ave 平均値

参考文献

- [1] BP statistical review of world energy 2017 full report
- [2] 伊原賢,シェール革命の今後,第 45 回石油・石油化学討論会,(2015)
- [3] 久保田宏 化石燃料の枯渇がもたらす経済成長の終焉 国際環境経済研究所 HP 掲載記事
<http://ieei.or.jp/2015/08/opinion150826/2/>
- [4] 資源エネルギー庁,エネルギー白書 2017
- [5] 日本経済団体連合会,今後のエネルギー政策の在り方に関する提言(2013)
- [6] 乾昭文,新エネルギーの開発と課題,特技墾誌 285 号,pp.3-11(2012)
- [7] 経団連 環境本部,エネルギー・低炭素化関連技術アンケート結果概要 -実証段階・研究開発段階に関する技術- (2013)
- [8] NEDO,再生可能エネルギー技術白書第 2 版(2014)
- [9] トヨタ自動車,地域コミュニティーと次世代モビリティが創出する低炭素社会豊田市低炭素社会システム実証プロジェクト,スマートコミュニティサミット 2013
- [10] 資源エネルギー庁,平成 27 年度エネルギー消費統計結果概要
- [11] 元橋一之,総説 未利用熱の技術課題,燃料協会誌,Vol.70,No.2,pp117-124(1990)
- [12] C.L.Sabine,大気 CO₂ の海洋吸収と生態系への影響,国際シンポジウム「温暖化予測の鍵,海の CO₂」(2009)
- [13] IPCC 第 5 次評価報告書
- [14] 全国地球温暖化防止活動推進センターHP
<http://www.jccca.org/>
- [15] 藤波匠,2°C 目標を謳うパリ協定の今後とわが国温暖化対策, JRI レビュー,Vol.9,No.39,pp.27-43,(2016)
- [16] 平成 27 年度 12 月 13 日国連気候変動枠組条約第二十一回締約国会議の合意に関する内閣総理大臣の談話 http://www.kantei.go.jp/jp/97_abe/discourse/151213danwa.html
- [17] 環境省 平成 29 年版環境・循環型社会生物多様性白書
- [18] 国立環境研究所,2015 年度(平成 27 年度)の温室効果ガス排出量(確報値)について
- [19] 脇山直子,二酸化炭素排出量の要因分析と排出量削減の可能性:日本の鉄鋼業・化学工業,京都産業大学経済学レビュー,No.1(2014)
- [20] 内閣府,環境エネルギー技術革新計画(2013)
- [21] トヨタ自動車,環境報告書 2017-トヨタ環境チャレンジに向けて
- [22] 資源エネルギー庁 総合エネルギー統計より
- [23] 2017 年日本国温室効果ガスインベントリ報告書

- [24] 高橋和男, エネルギーを有効利用する効率的蓄熱輸送システムの開発, 日本機械学会誌, Vol.112, No.1087, pp.466-467
- [25] 省エネルギーセンター, 平成 16 年工場群の排熱実態調査
- [26] 三菱総合研究所, 平成 24 年度新エネルギー等導入促進基礎調査報告書
- [27] 小林敬幸, 熱を化学的に蓄える技術の開発現状と実装への諸課題, 自動車技術, Vol.71, 82-86(2017)
- [28] TherMAT(未利用排熱を有効に利用する革新的なプロジェクト)HP
<http://www.thermat.jp/>
- [29] 赤澤輝行, スターリングエンジンによる排熱発電の今, dennkigakkaishi, 136, 9, 601-607(2016)
- [30] 斎藤潔, 排熱回収におけるヒートポンプ技術の動向と可能性, 省エネルギー, 62, 12, 23-26(2010)
- [31] 川崎ら, 昇温型吸収ヒートポンプとメタノール水蒸気改質を組み合わせた廃熱回収システムの提案, 日本エネルギー学会誌, 90, 12, 1152-1158(2011)
- [32] 江崎丈裕:2016 年度名古屋大学博士論文
- [33] オーム社, 水素・燃料電池ハンドブック
- [34] 安芸案裕久, 熱エネルギーを核とした地域分散型スマートコミュニティ展望
- [35] 宮田喜夫ら, エンジン暖機用蓄熱システムの開発, デンソーテクニカルレビュー
- [36] 長野克則, 顕熱蓄熱の技術ロードマップ, 骨太のエネルギーロードマップ, pp121-131(2005)
- [37] 垣内博行, 潜熱蓄熱材, 化学蓄熱材の開発動向, エネルギーの貯蔵・輸送 電気・熱・化学, pp.159-167(2008)
- [38] 半崎大揮ら, 高温用 Al 合金系潜熱蓄熱マイクロカプセルの開発, 54, Vol.1, pp.37-40(2017)
- [39] 岩井良博, 潜熱蓄熱輸送システム「トランスヒートコンテナ」の開発, エネルギーの貯蔵・輸送 電気・熱・化学, pp.183-193(2008)
- [40] 架谷昌信ら, 蓄熱技術 - 理論とその応用 第Ⅱ編, 化学工学会(2001)
- [41] 加藤之貴, 化学系エネルギー材料の技術ロードマップ, pp.188-197(2005)
- [42] 布施卓哉ら, 自動車とケミカル蓄熱, セッコウ・石灰・セメント・地球環境の科学, Vol. 17, pp. 377-382(2010)
- [43] 文部科学省, 昭和 62 年版科学技術白書, http://www.mext.go.jp/b_menu/hakusho/html/hpaa198701/hpaa198701_2_130.html
- [44] トヨタ自動車他, 工業団地における地域熱・電力共有システム構築構想概要資料(2015)
- [45] NEDO, エネルギー問題解決に挑む「小型貫流ボイラー発電システムの実用化研究」, (2011)
http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201013kobe_seikou/index.html

- [46] 三菱 UFJ リサーチ&コンサルティング, 熱需給の実態等に関する包括調査 報告書,(2015)
- [47] 竜田尚登,製紙工場におけるコージェネレーション設備のエネルギー最適運転システム,富士電機技報,Vol.86,No.3,pp173-176(2013)
- [48] 中川正ら,排気熱再循環システムによる冬季実用燃費向上,自動車技術,61(7),49-54(2007)
- [49] 白土博康, 電力・給湯負荷の実測に基づく住宅用燃料電池 コージェネレーションシステムの導入評価, 北海道立工業試験場報告,No.301,pp.67-73(2002)
- [50] 山内崇史,化学蓄熱デバイスにおける反応速度解析技術,JSAE シンポジウム(2015)
- [51] 大田口和久,反応工学解析(2012)
- [52] 松田仁樹ら, $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Ca}$ 可逆熱化学反応を利用した化学蓄熱に関する化学速度論的研究,化学工学論文集,11,5,542-548,(1985)
- [53] Zine Aido et.al.,Pseudo-stable transitions and instability in chemical heat pumps : $\text{NH}_3\text{-CoCl}_2$ system,App. Therm.Eng.,Vol.21,pp.1019-1034(2001)
- [54] 大坂侑吾ら,Fundamental investigation on hydration/dehydration kinetics in LiOH layer for solar heat storage, APPChE 2017
- [55] Iwata, R. et.al., Proceedings of International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, pp. 193-197 (2013)
- [56] 窪田光宏ら,メソポーラスカーボンとの複合化による水酸化リチウムの水和反応促進,日本冷凍空調学会年次大会講演論文集,B111-1-3,2017
- [57] 藤岡恵子,気固系粒子の反応伝熱促進の技術ロードマップ,骨太のエネルギーロードマップ, pp. 211-219(2010)
- [58] L.W.Wang et.al., Thermal conductivity and permeability of consolidated expanded natural graphite treated with sulphuric acid, CARBON, 49, 4812-4819(2011)
- [59] M. Zamengo et. al., Thermochemical performance of magnesium hydroxide expanded graphite pellets for chemical heat pump, App. Therm. Eng., 64, 339-347(2014)
- [60] 中曾浩一,スパイラル炭素繊維による粒子充填層反応器内の伝熱促進,化学工学論文集,35,5,511-516(2009)
- [61] Han, J.H., et.al., App. Therm. Eng., 21, 453-(2001)
- [62] 鬼頭毅:2012年度名古屋大学博士論文
- [63] 王剣虹ら,密閉系ケミカルヒートポンプ材料としての粒子膨張を考慮した硫酸カルシウム充填層の熱物性, J Soc Inorg Mater Jpn, 20, 362, 15-20(2013)
- [64] Y.Hirata, et al., V Minsk International Seminar(2003)

- [65] 廣田靖樹:2007年度名古屋大学博士論文
- [66] Y. Hirota, et al.,Development of a compact adsorption heat pump system for automotive air conditioning system,SAE paper,2016-01-0181(2016)
- [67] 平田雄志ら,塩化カルシウム/メチルアミン系ケミカルヒートポンプにおける反応固体物質の体積変化,化学工学論文集,19,2,338-343(1993)
- [68] 守吉祐介, セラミックスの焼結メカニズム, エレクトロニクス実装学会誌, 6, 3, (2016), 266-273.
- [69] 劉醇一,気固反応系化学蓄熱材の技術ロードマップ, 骨太のエネルギーロードマップ 2, pp. 168-174(2015)
- [70] 窪田光宏,充填層型反応器を用いた CaO/CaCO₃系高温ケミカルヒートポンプの放熱・熱回収特性,化学工学論文集,27,2,285-287(2001)
- [71] F.Schaube, L.Koch, A. Worner, H. Muller-steinhausen, A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)₂ at high H₂O partial pressures for thermo-chemical heat storage, Thermochemica Acta, 538, (2012), 9-20.
- [72] 岩瀬大地, 小林敬幸, 江崎丈裕, 北英紀, 山下誠司, Ca(OH)₂を用いた 500°C レベルの蓄熱技術開発に向けた基礎研究, 第 34 回エネルギー・資源学会研究発表講演論文要旨集, (2015), 4.
- [73] P.Pardo et.al., A review on high temperature thermochemical heat energy storage, Renewable and Sustainable Energy Reviews,32,591-610(2014)
- [74] 湯山純平,排気とポンプ,J. Vac. Soc. Jpn.,56,6, 210-219(2013)
- [75] C.W.Chan et. al.,Reprint of “Areview of chemical heatpumps, thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilization,App.Therm.Eng.,53,(2013)
- [76] R.G.Oliveira et. al.,Study of a non-isothermal, non-isobaric consolidated reactive bed for chemisorption icemakers, Chemical Engineering Journal ,138,416-424(2008)
- [77] 小倉ら,自動車技術会,ケミカルヒートポンプによる自動車廃熱再生利用の可能性,2015 年秋季学術大会学術講演会予稿集
- [78] M.Zamengo et. al.,Thermochemical performance of magnesium hydroxide-expanded graphite pellets for chemical heat pump,App.Therm.Chem.,64,339-347(2014)
- [79] 渡辺智秀ら,石灰石から焼成された CaO の水和・脱水処理による反応活性向上の検討, 化学工学論文集,19,1,91-98(1993)
- [80] Dow Chemical Co., *Calcium Chloride Handbook*,(U.S.A.,2003) p.6.
- [81] M. Richter, M. Bouche, and M. Linder, Appl. Therm. Eng. 102, 615 (2016).
- [82] M. Molenda, J. Stengler, M. Linder, and A. Worner, Thermochemica Acta 560, 76 (2013)

- [83] T.X.Li, et.al.,Development of sorption thermal battery for low-grade waste heat recovery and combined cold and heat energy storage,Energy,107,347-359
- [84] L. Scapino, et.al., Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale,Applied Energy,190,920-948(2018)
- [85] C.Y.Liu, et., al., Ammonia Absorption on Alkaline Earth Halides as Ammonia Separation and Storage Procedure, Bull. Chem. Soc. Jpn.,77,123–131,(2004)
- [86] F.Schaube, et al.,A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at high H_2O partial pressures for thermo-chemical heat storage,Thermochemica Acta, 538, , 9-20(2012)
- [87] 岩瀬大地ら, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた 500°C レベルの蓄熱技術開発に向けた基礎研究,第 34 回エネルギー・資源学会研究発表講演論文要旨集,4(2015)

第 1 章 加圧条件下における $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系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

1 緒言

化学蓄熱は、未利用熱の発生源と需要側との時間・距離・温度レベル的なギャップの解消に貢献する、有望な熱マネジメント技術である[1,2]。しかし、まだ実用化には至っていない。社会実装への主要な課題は、装置体積当たりの熱出力と放熱量を両立させて放熱性能を向上させることと、蓄放熱反応の可逆性を長期的に保証することである。

放熱性能を向上する鍵となる要因は、物質移動、化学反応、熱移動である。化学蓄熱の放熱現象は充填層型反応器内における気体の物質移動、個々の粒子の発熱反応、熱移動が連成的に進行する複雑な系であり、さらに反応に伴って粒子が膨張・収縮することによりさらに複雑化する。そのため、各過程を個別に評価した上で反応器全体を総合的に設計することが重要となる。しかし、試作反応器の放熱性能と物質移動、反応、熱移動の各過程に対する総合的な検討より得られる性能向上のための装置工学的な知見は少ない。特に、物質移動の観点からの研究事例は、化学蓄熱の分野全体に対して相対的に少ない。

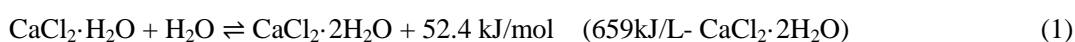
そこで、本研究では、反応気体を加圧して物質移動を促進させることにより、放熱速度を促進し、化学蓄熱の性能向上が可能と考えた。序章で述べたように、原理上、物質移動抵抗と蒸気密度の観点から、一般に圧力が高いほど物質移動が有利であり、圧力が高いほど物質移動抵抗が熱出力に対して問題とならないことが化学蓄熱の先行研究でも指摘されている[3,4]。しかし、水を反応気体として用いる場合には、エネルギー効率の観点から、蓄熱用途では、主に大気熱源を利用した低圧蒸気供給(2.3kPa@20°C)が想定されてきたため[5]、低い物質移動速度が放熱性能の低下の一因となっている。また、蒸発器を加熱して供給蒸気圧を高くした先行事例は存在するが[6]、物質移動速度に及ぼす供給圧力の影響は、粒子の膨張・収縮による層内の空隙率変化の影響を含めて整理された例は少ない。放熱操作時に供給蒸気圧を高めることは、放熱性能の向上し得るため、反応器の熱出力データの取得に加え、供給蒸気圧の寄与度を整理し、設計手法を確立することが重要となる。

蓄放熱反応の可逆性を保証するためには、阻害要因の抽出ならびに抑制技術の開発に加えて、長期繰返しにおける蓄放熱反応の可逆性の評価と実証が重要となる。しかし、長期的な繰返し蓄放熱反応を実施した報告事例は少ない。鬼頭ら(2012)は、小型のマイクロプレート熱交換器を反応器として用い、CaBr₂/H₂O系化学蓄熱の2000回の繰返しにおいて蓄放熱反応の可逆性を実証した[7]。しかし、この検討は反応器内の充填可能な容積に対して、充填された反応材の量が少なく、より実用的な条件での実証結果が求められる。蓄熱密度の観点から装置内の定容積空間内に、膨張・収縮特性を持つ粒子をなるべく多く充填・固定することが想定される。そのため、粒子の膨張・収縮が充填層や粒子を保持する反応器への影響を評価し、可逆反応性の低下要因となる場合には、その抑制技術の開発が重要となる。

また、圧力が高いほど可逆反応性が向上する可能性がある。反応材は繰返しに伴って微粒化することが報告されている[7]。これは、粒子間の気体流路を狭めることにつながり、物質移動抵抗の増大を招き

得る。長期の繰返し物が質移動抵抗に及ぼす影響の程度は明らかではないが、高い圧力による物質移動促進の下では、その影響は定圧条件と比較して小さくなると期待できる。

以上の背景から、本研究では加圧の条件を「水系化学蓄熱において蒸発器の加熱が必要な 10kPa 以上」と定義し、CaCl₂/H₂O 系を対象として加圧条件下における放熱促進と蓄放熱反応の可逆性について検討した。CaCl₂は低コスト、環境親和性が良い、熱化学的に安定などの特徴から、熱利用技術への応用が幅広く検討されている[8-10]。CaCl₂/H₂O 系の反応を以下に示す[11]。また、図 1 に反応平衡操作線図[10,12]を示す。原理上蓄放熱の平衡線は一致するが、実際には蓄熱の平衡線と水和の平衡線の解離と、放熱反応中に不安定な中間生成物である CaCl₂·0.3H₂O の状態を経ることが確認されている[10,12,13]。



CaCl₂/H₂O 系の放熱操作では、10kPa 以上 (蒸発器 46°C 以上) の水蒸気供給を仮定すると、図 1 より CaCl₂/H₂O 系では、105°C 以上の温熱供給が可能であり、余剰に存在する低温排熱を用いて、100°C 以上の温熱供給が可能である。本反応系については、75kPa 以上の蒸気圧では、層内の物質移動は速やかであると示されており[12]、放熱性能に及ぼす影響をさらに検討する必要がある。

本研究では、CaCl₂/H₂O 系化学蓄熱を対象として、加圧条件下における放熱促進と蓄放熱反応の可逆性について検討した。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型熱交換器を用い、放熱性能の評価を実施した。次に、蓄熱装置の設計に向けて、反応器内の物質移動、粒子の反応、熱移動の各現象を個別の実験系で評価し、蓄熱装置の放熱性能予測シミュレータを構築した。また、1000 回の蓄放熱の繰返し実験を実施し、蓄放熱挙動の変化と反応材の体積膨張の影響を評価した。

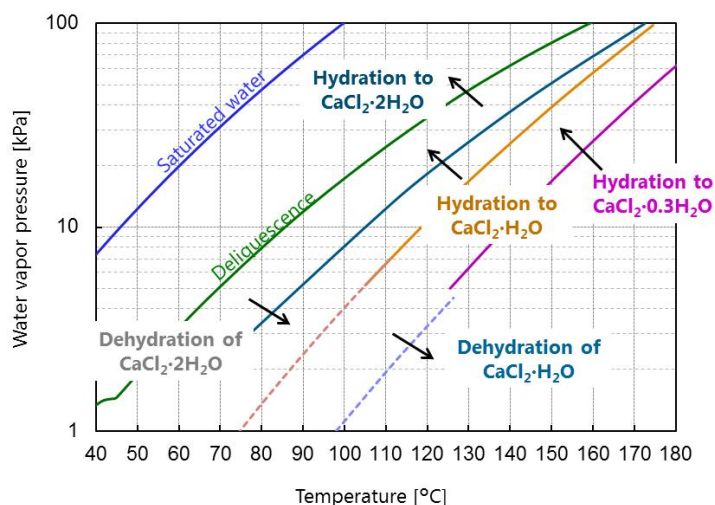


図 1 CaCl₂/H₂O 系の理論平衡操作線図

2 加圧条件下における放熱性能の評価

2-1 実験装置ならびに実験方法

図 2 は実験装置の概略図である。実験装置は蒸発器、凝縮器、反応器の 3 つの密閉容器と真空ポンプで構成され、蒸気配管で互いに接続されている。これらの容器ならびに配管は、水蒸気の凝縮を防ぐために、電気ヒーターとガラスウールで覆われている。各容器には熱媒の循環配管が接続され、各恒温槽とつながっている。図 3 に反応器として使用されたアルミ製コルゲートフィン型熱交換器(日軽金)を示す。反応器体積は 1.1L であり、ヘッダーを除いた寸法は縦 250 mm × 横 200 mm × 奥行 20 mm である。そのほかの熱交換器緒元を表 1 に示す。熱媒流路とコルゲートフィンで囲われた隙間に、あらかじめ 180°C の電気炉で 24h 乾燥させた 660g の無水 CaCl_2 粒子($d_p = 125\text{--}250 \mu\text{m}$, 純度 > 95%, 和光化学)を充填した。この時の充填可能な全容積に対する充填率は 0.39 とした。反応器の上下両面をニッケル多孔体で覆い、アルミガラスクロステープでニッケル多孔体を固定し、その上から治具で充填層を反応器内に固定した。

表 2 に実験条件を示す。反応器の熱媒入口温度を 120, 140, 160°C の 3 条件とし、各供給水蒸気圧は、なるべく加圧しながらも最大でも潮解線を超えないように、蒸発器温度を調節した。蓄各操作間の切り替えは、水蒸気配管に設置されたバルブの開閉により操作された。本実験では、1 節の式(2)反応を取り扱った。放熱操作では、蒸発器から反応器へ水蒸気が移動し、発熱反応が生じる。蓄熱操作では、真空ポンプで引気しながら、反応器の熱媒入口温度を 150°C として加熱した。反応器の熱媒は Thermal H350(JULABO)を用い、流量は 3.5 L/min とした。蒸発器と凝縮器の熱媒には水を使用した。放熱反応中の放熱量を測定するため、白金測温抵抗体を用いて熱媒温度を反応器の出入り口で測定し、タービンフローメーターを用いて熱交換流体の流量を測定した。結果の整理のため、蓄放熱中の流体温度、流体流量、流体物性などを基に、反応器体積当たりの平均出力 Q 、反応率(熱量基準)の X を下記の式を用いて算出した。なお、 $C_{p,f}$: 熱媒比熱[kJ/kg/K], ρ_f : 熱媒密度[kg/m³], F : 熱媒流量[m³/s], ΔT : 反応器出入口の熱媒温度の差[°C], t : 時間[s], V_{rea} : 反応器体積[L], ΔH_{theo} : 理論放熱量[J]である。

瞬間出力 q [W]

$$q = C_{p,f} \cdot \rho_f \cdot F \cdot \Delta T \quad (3)$$

反応器体積基準の平均出力密度 Q_{ave} [W/L-reactor]

$$Q_{\text{ave}} = \frac{\int_0^t q \cdot dt}{t \cdot V_{\text{rea}}} \quad (4)$$

反応率(熱量基準) $X_{heat}[-]$

$$X_{heat} = \frac{\int_0^t q \cdot dt}{\Delta H_{theo}} \quad (5)$$

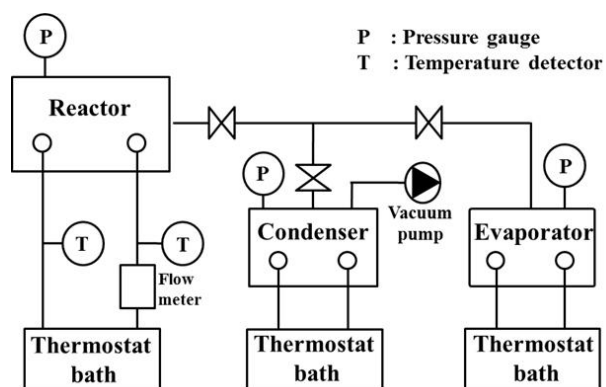


図2 実験装置の概略図

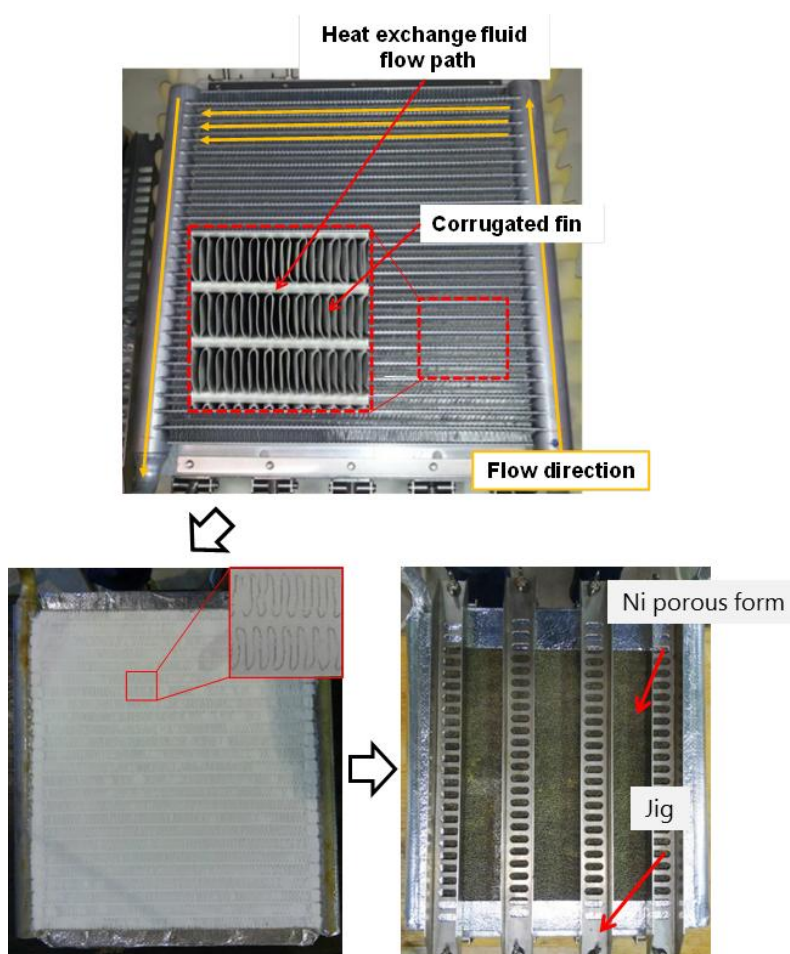


図3 実験で使用した反応器

表 1 反応器(アルミ製コルゲートフィン型熱交換器)緒元

体積	1.1 L
流路長さ	200 mm
流路幅	20 mm
熱媒流路ピッチ	10 mm
流路本数	26
フィン間距離	1.4 mm

表 2 実験条件

CaCl ₂ 充填量	659 g
充填率	0.39(@CaCl ₂)~0.61(@CaCl ₂ ·2H ₂ O)
理論蓄放熱量	682 kJ/L-反応器
反応器温度	120, 140, 160 °C
蒸発器温度	71, 85, 100°C
(飽和供給蒸気圧)	(33, 58, 100kPa)
熱交換流体流量	3.5 L/min

2-2 実験結果ならびに考察

放熱操作における瞬間出力の経時変化を図4に示す。全ての条件で瞬間出力は20sでピークを迎えた。反応器温度120°Cとで最大となり、反応器温度が高いほどピーク値は減少した。瞬間出力はピーク到達後急激に減少し、その後の値は、ピーク値と同様に反応器温度が高いほど減少した。これは、放熱反応時に $\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ の過程の平衡温度が $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 過程よりも特に高いことによるものである。

反応器体積当たりの平均出力密度の経時変化を図5に示す。反応器温度が低温であるほど平均出力密度は増大した。これは、表2に示すように反応器温度が高いほど平衡温度差が減少することを反映した結果となっている。ピーク値は1200 - 1400 W/L-reactorであり、最終的に1200 sでは500 W/L-reactor程度となった。反応率の経時変化を図6に示す。放熱量が500 kJ/L-reactorとなる反応率0.74への到達時間は680 - 860sであり、その時間における平均熱出力は580 - 730 W/L-reactorであった。さらに、いずれの条件においても1200s以内で放熱反応の80 - 90%は完了した。以上の結果から、加圧条件では、蓄熱密度が500 kJ/L-reactor以上となる反応器においても、比較的短時間での熱供給を実証した。なお、充填層内部の熱物質移動に関する考察は次節にて取り扱う。

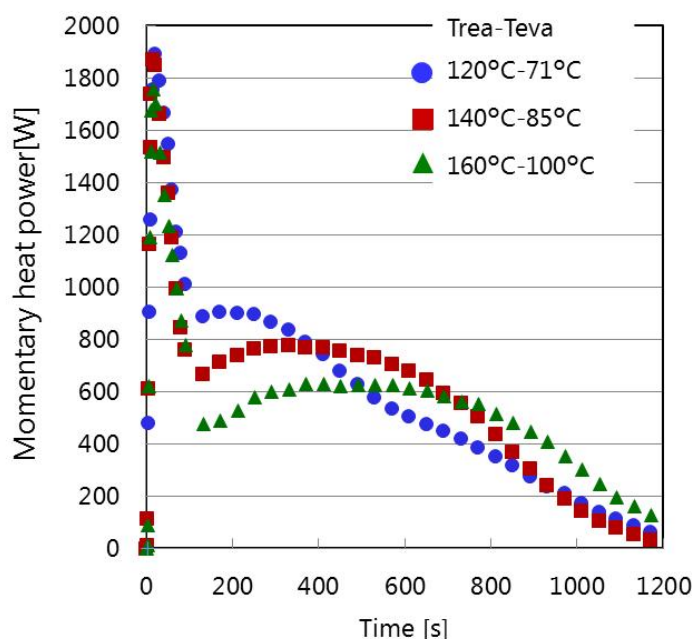


図4 放熱操作における瞬間出力の経時変化

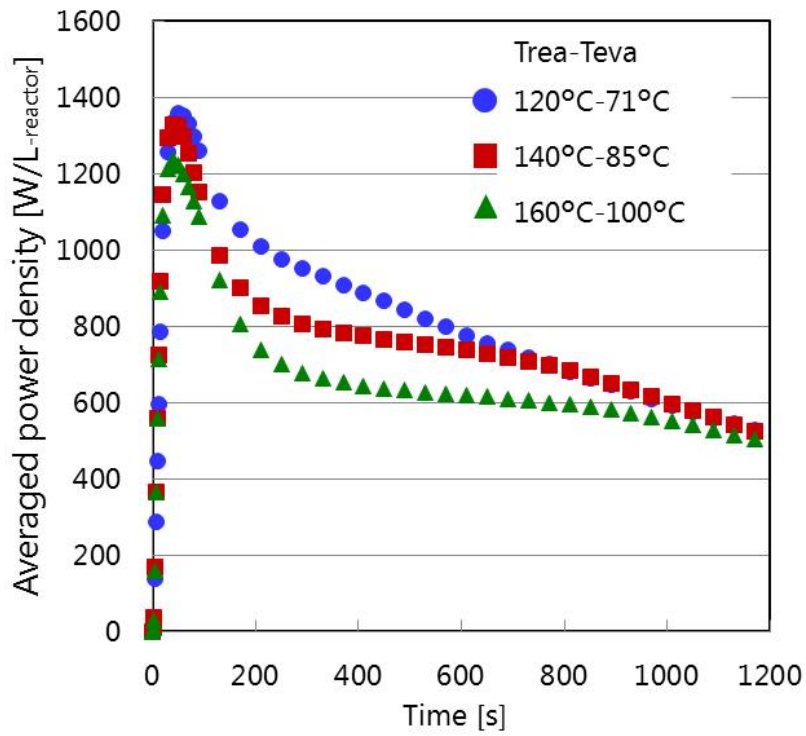


図5 放熱操作における平均出力密度の経時変化

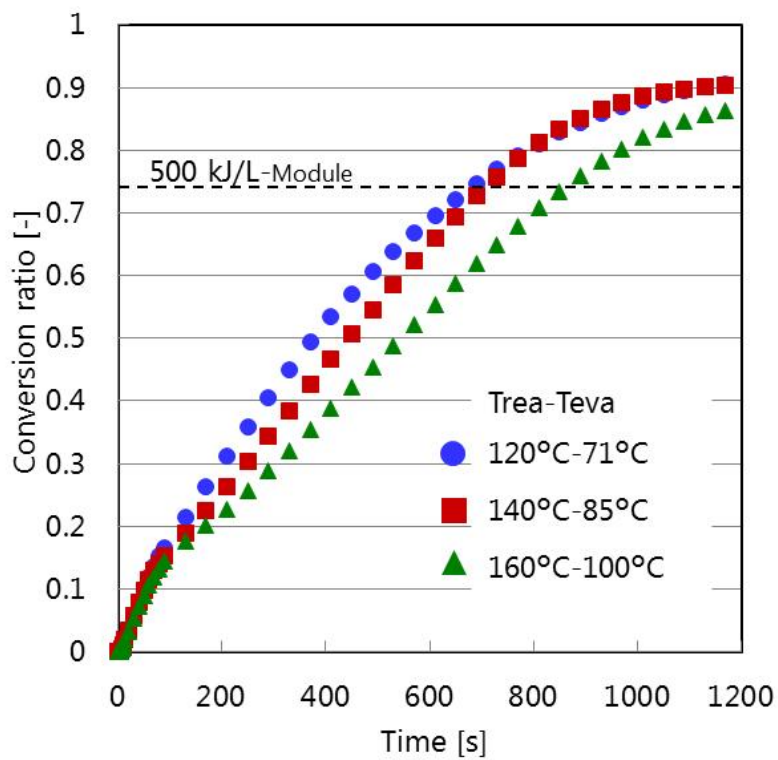


図6 放熱操作における反応率(回収熱量基準)の経時変化

3 蓄熱装置の設計に向けた放熱性能予測手法の開発

序章でも指摘した通り、蓄熱装置内では、層内の物質移動、粒子における化学反応、発生熱の熱媒への熱移動が連成的に生じることで放熱操作が行われる。社会実装可能な蓄熱密度と熱出力を有する装置設計のためには、各現象の進行速度を定量的に把握した上で、これらのバランスを考慮した設計が求められる。しかし、実機開発に向けた装置工学的な知見は不足している。

本節では、 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱を対象とし、加圧放熱条件における層内の熱物質移動現象の把握と更なる小型化・高出力化に向けた性能予測手法(シミュレータ)の構築を目的として、各現象(反応、熱・物質移動)の評価を行った。

3-1 充填層内の物質移動係数

3-1-1 実験装置ならびに実験方法

本節では、 CaCl_2 水和物の粒子充填層内における水蒸気の物質移動係数について検討する。実験装置図を図7に示す。円筒形のステンレス容器内に粒子充填層を形成した。充填層の両端は $4\ \mu\text{m}$ のフィルター付きの O リングで固定した。セルは恒温槽内に設置し、恒温槽外の配管はヒーターと断熱材を巻いて水蒸気の凝縮を防止した。容器の一端には、ガス導入ラインが接続されており、バルブ解放後にリザーブタンク(13L)から水蒸気が供給される。末端側には、圧力センサが取り付けられている。円筒形充填層の長さ方向が水蒸気の移動距離に相当する。

実験条件を表3に示す。容器内における水和物充填層の形成は以下の手順で行われた；乾燥させた無水 CaCl_2 粒子、円筒容器内に充填し、容器の温度と内部の水蒸気圧を制御し、1 水和物および 2 水和物の充填層を形成した。水和物生成時には、リザーブタンクの圧力変動より各水和物に対する反応率を算出し、いずれも反応率が 0.95 以上に到達したことを確認した。1 水和物および 2 水和物の充填率は各水和物の真密度[11]および反応率より算出した。充填層の入口(P_0)から末端(P_1)へ移動するガスの圧力伝播を各圧力センサより読み取り、層内の物質移動速度を評価した。式(6)で表される無次元圧力を評価指標とした。値が 1 に近いほど層内の圧力が平準化したことを意味する。なお、本試験における測定圧力は初期圧力と導入後の平準化圧力の平均値とした。 $P_{1,\text{initial}}$ 円筒容器内の初期圧力、 P_0 は供給蒸気圧、 $P_{1,t}$ は任意時間における円筒容器末端側の圧力である。

$$P^* = \frac{P_{1,t} - P_{1,\text{initial}}}{P_{0,\text{initial}} - P_{1,\text{initial}}} \quad (6)$$

本実験に伴い、円筒容器内における蒸気の物質移動現象を解析した。物質移動係数 D は容器内の充填

層を 50 等分した一次元の解析モデルを用いて、フィッティングにより物質移動係数 D を算出した。物質収支式を以下に示す。

物質収支式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \tag{7}$$

$$\text{初期条件： } P = P_{1,\text{initial}} \text{ at } t = 0 \tag{8}$$

$$\text{境界条件： } P = P_0 \text{ at } x = 0 \tag{9}$$

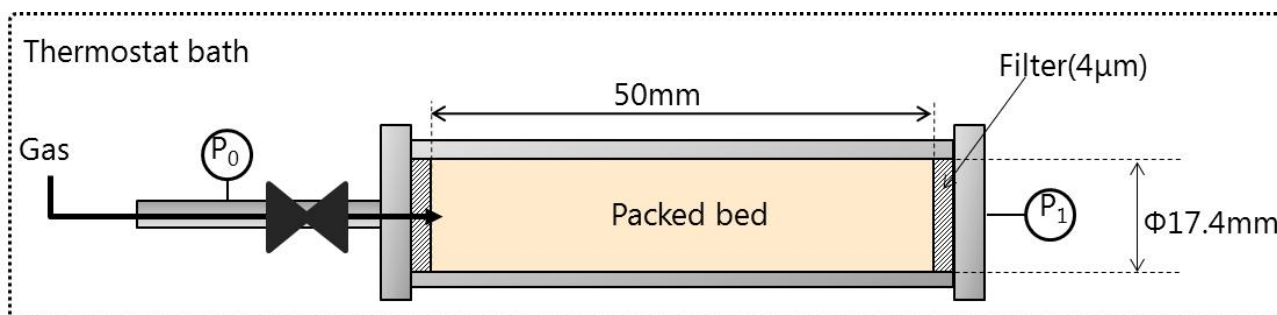


図 7 実験装置

表 3 実験条件

CaCl ₂ 粒子径	125 ~ 250 μm					
充填重量	9.8 g (無水物基準)					
充填率	0.59 (2 水和物), 0.43 (1 水和物)					
充填層	1 水和物			2 水和物		
	a)	b)	c)	d)	e)	g)
供給圧 P ₀	4.4	7.8	12.8	4.3	7.5	12.6
初期 P ₁ [kPa]	4.2	7.4	12.1	4.1	7.2	11.9
容器温度[°C]	96	106	116	76	89	99

3-1-2 実験結果ならびに考察

図 8, 9 に各水和物粒子充填層における無次元圧力の経時変化を示す. 無次元圧力 $P^*=0.8$ に到達する時間は, 1 水和物充填層では 1~2 秒と 2 水和物充填層では 30~50 秒となり, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の変化で, 水蒸気の移動に要する時間が大きく変化した. また, 圧力が高いほど平準化が速い傾向となった. 一方で供給水蒸気圧が高く, 物質移動距離が 1/5 倍である 2 節の反応器では, 反応率 0.7 に到達するのに少なくとも 700 s 以上の時間を要した. 本節の実験との比較から, 層内の物質移動は反応器の放熱速度に対して十分に速く, 律速にならないと推察できる.

式(7)を用いた解析の結果とフィッティングで同定した物質移動係数 D の値を表 6 に示した. 物質移動係数 D は, 1 水和物充填層では 10^{-3} , 2 水和物充填層では 10^{-4} のオーダーとなり, 実験結果を良好に再現できている. 先行研究によると, Darcy の法則で定義される, 反応材粒子のみで構成される充填層の透過率 $[\text{m}^2]$ は $10^{-13} \sim 10^{-10}$ のオーダーであり[14,15], 充填層を構成する粒子の状態により値が大きく変化するが, この値を用いて本実験の水蒸気 4~12kPa の条件で算出すると物質移動係数 D は $10^{-5} \sim 10^{-1}$ のオーダーであり, 本実験の結果はこの範囲に収まった.

ここで, 層内の物質移動の考察と性能予測シミュレータへ D を反映するために, 物質移動係数を以下の式(26)で定義する. 右辺第 1 項は Kozeny-Carman の式で粘性流を表しており, 第 2 項は分子流の物質移動係数を表す. 同じく粒子充填層内の気体の移動を扱う吸着冷凍機の先行研究では, 水蒸気圧 10kPa 以下の粒径 100 μm の均一球形粒子層に対し, 層内の物質移動係数を粘性流と分子流の項の和で示すことができると示されている[16]. 相当粒子径 d_p^* は同値の移動抵抗を示す均一球形粒子充填層を置き換えた場合の粒子径である. 粒子間隙の代表径 d_{path} は d_p^* から算出される水力直径を用いた.

$$D = \frac{(d_p^*)^2 \cdot P}{180 \cdot \mu} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} + \frac{d_{\text{path}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (10)$$

$$d_{\text{path}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{(1-\varepsilon)S_v} \quad (11)$$

$$S_v = 6/d_p^* \quad (12)$$

実験で得られた D に対し, 式(10)~(12)よりを算出した d_p^* と D に対する分子流割合を表 4 示す. 各充填層で d_p^* は同程度の値を示し, 同条件の充填層では物質移動係数が場の圧力に線形に依存する様子を表現したと言える. また, d_p^* は実際の粒子径(125 μm ~250 μm)に対してかなり小さく, 層内の蒸気移動経路の複雑さと抵抗の大きさを表している. CaCl_2 系を含めた化学蓄熱の反応材粒子は基本的に球形ではなく

[17][18], 粒子の大きさに分布があることから, 気体の移動経路が複雑であることを表現していると考えられる. また, 2水和物充填層の d_p^* は 1水和物の 1/10 程度となった. これは, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ における粒子の膨張過程で, 粒子間の隙間を埋めるように粒子が成長し, 気体の移動経路が複雑化したと考えられる. 解析では式(10)を用いて物質移動係数 D を推算し, d_p^* の値は実験結果から式(13)に示す式を用いた. $\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ の過程では粒子の体積膨張も比較的小さいため(1.1 倍), 一定値を用い, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では反応率に線形に減少するものとした.

$$\left. \begin{aligned}
 d_p^* &= 22\mu\text{m} & \text{at } 0 \leq X \leq 0.5 \\
 d_p^* &= d_{2\text{hyd}} \cdot (2X - 1) + 2d_{1\text{hyd}} \cdot (1 - X) & \text{at } 0.5 \leq X \leq 1
 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

($d_{1\text{hyd}}=22\mu\text{m}$, $d_{2\text{hyd}}=2.7\mu\text{m}$)

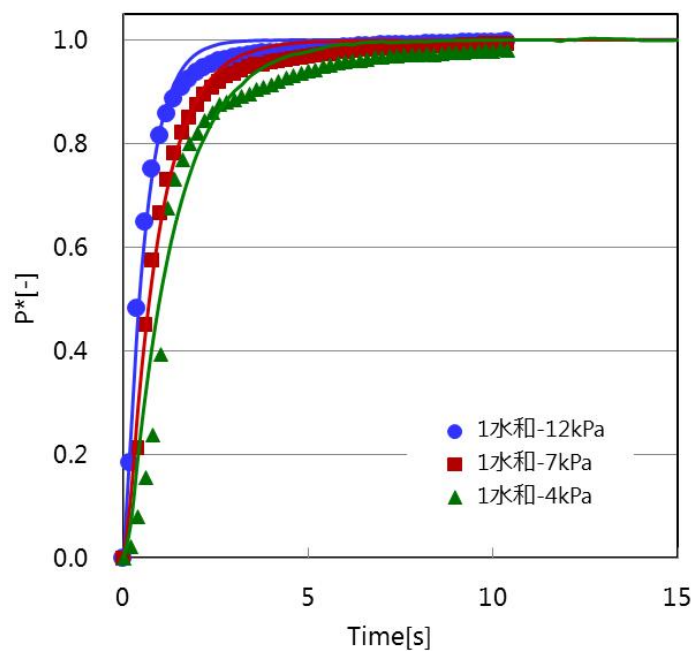


図 8 実験結果ならびに解析結果(1 水和物充填層)

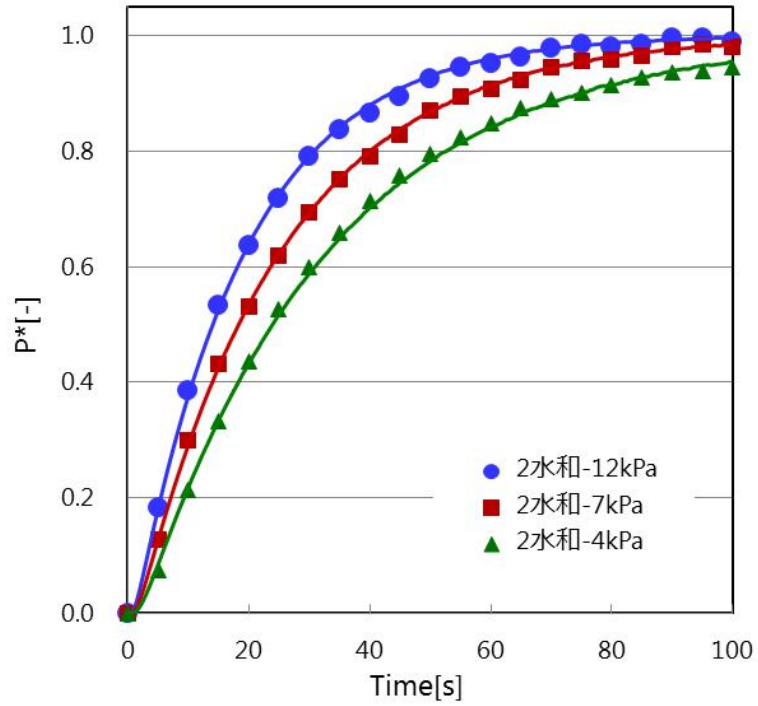


図9 実験結果ならびに解析結果(2水和物充填層)

表4 物質移動係数 D のフィッティング結果と d_p^*

充填層	1 水和			2 水和		
	a)	b)	c)	d)	e)	f)
D [m^2/s]	4.0×10^{-3}	5.6×10^{-3}	9.3×10^{-3}	2.1×10^{-4}	2.8×10^{-4}	3.6×10^{-4}
d_p^* [μm]	18	21	26	2.1	2.7	3.4

3-2 総括反応速度の測定

3-2-1 実験装置ならびに実験方法

熱・物質移動抵抗をなるべく低減した好適な条件における反応材粒子の化学反応速度の評価を目的として、定容法で反応速度を実施した。定容法試験装置の概略図を図 10 に示す。装置は主にリザーブタンク(容積 13 L)と反応器(容積 9 mL)から構成される。タンクと反応器はバルブと水蒸気が移動する配管を介して接続されている。さらにタンクには、蒸発器と真空ポンプを接続しており、タンク内の水蒸気圧力の調節可能である。蒸発器には恒温槽を接続し、温度制御によりタンク内に貯める水蒸気圧力を設定した。反応器は恒温槽の熱媒の中に浸し、低温状態とした。タンクは恒温室内に設置し、PID 制御器とヒーターを用いて恒温室を一定温度に制御した。また、各器を繋ぐ配管はヒーターで加熱し、水蒸気の凝縮を防止した。反応器-タンク間のバルブを開放すると、水蒸気が反応器に移動して放熱反応が生じる。反応に伴うタンク圧力減少量から以下の式を用いて、反応量を算出した。式(13)は理想気体の状態方程式である。タンクおよび反応器の温度を白金測温抵抗体(精度: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)で測定し、タンク内の水蒸気圧力を圧力センサ計(精度:指示値の $\pm 0.2\%$)で測定した。

$$\Delta n_{\text{rea}} = \frac{V_{\text{tank}}}{RT_{\text{tank}}} \cdot \Delta P_{\text{rea}} \quad (13)$$

$$X = \frac{\Delta n_{\text{rea}}}{\Delta n_{\text{theo}}} \quad (14)$$

実験条件を表 5 に示す。反応器にはアルミ製のブランクフランジを用いた。充填部は径 42.2 mm、深さ 1 mm であり、反応材(CaCl_2 無水物)を一様な層になるよう充填した。粒子径 125 ~ 250 μm に調整し、乾燥させた CaCl_2 無水物粒子を、粒子の重なりがほぼ無いように充填し、層厚み 250 μm 以下と見なした。このように薄層を形成し、充填層内の物質・熱移動の影響をなるべく小さいものとした。また、充填層上部には水蒸気の流入による反応材粒子の飛散を防止するために、物質移動に対して抵抗にならないメッシュを設置した。反応器温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 、105 $^{\circ}\text{C}$ に対して供給水蒸気圧を、各温度における潮解条件をわずかに下回る圧力とした。なお、あらかじめ反応器内の無水 CaCl_2 を $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の状態とし、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の放熱水和反応を取り扱った。これらの実験条件と 2 節の反応器の放熱実験との違いと解析に用いる速度パラメータの取り扱いについては、実験結果で述べる。また、測定圧力に対する圧力変動率は 3% 以内とし、ほぼ一定圧力条件で測定した。本試験での測定誤差は最大で 11% であった。

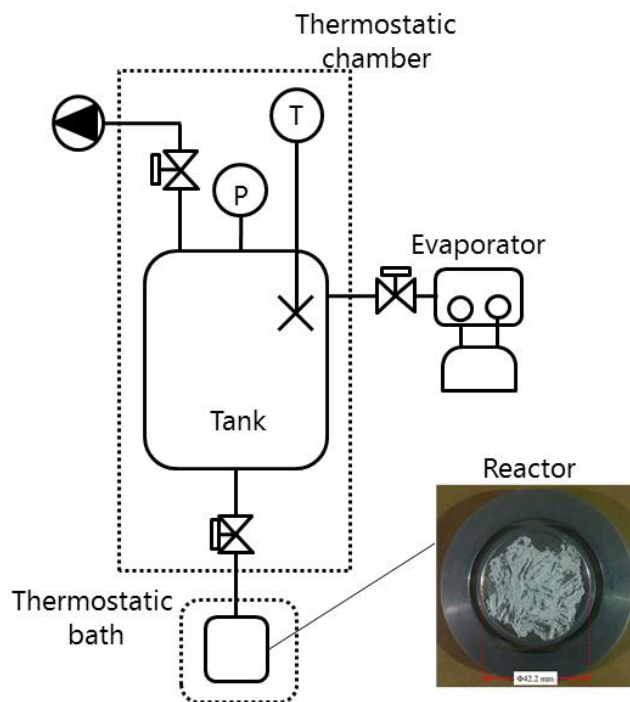


図 10 実験装置概略図

表 5 実験条件

CaCl ₂ 粒子径	125 ~ 250 μm	
層厚み	~ 250 μm	
反応器温度 T _{rea} [°C]	90	105
充填重量(無水物)	0.10 g	0.18 g
水和圧力 P _{rea} [kPa]	11.0	20.0

3-2-2 実験結果ならびに考察

反応器内部の温度測定値より水和反応による温度上昇はすべての測定条件で 0.2°C 以内であり、本試験は等温系として扱う。図 11 に測定結果を示す。初期の傾きにわずかな違いはあるものの、どちらの条件においても 7 秒程度で反応率は 0.9 以上に到達した。一方、2 節の放熱操作では、 $120^{\circ}\text{C} - 33\text{kPa}$, $140^{\circ}\text{C} - 58\text{kPa}$, $160^{\circ}\text{C} - 100\text{kPa}$ の 3 条件で放熱操作を行った。本研究では、反応温度・圧力の違いはそれほど大きくなく、これらの条件でも等温・等圧かつ非平衡条件では粒子の反応は同程度の時間スケールで進行するものと仮定した。この仮定に基づいて本結果と 2 節の反応器での結果を比較すると、2 節の放熱操作では、反応率 0.7 に到達するのに少なくとも 700 s 以上の時間を要しており、粒子における反応速度は反応器の放熱速度に対して十分に速い。したがって、反応器において、粒子の反応速度が放熱速度に与える影響は小さく、律速とならないと考え、数値解析上では、反応材粒子の反応が時間に対して線形で進行すると仮定し、非平衡時の反応速度を $dX/dt = k$ とした。

なお、本実験では、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の放熱水和反応を取り扱った。前段階である $\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の反応過程は、平衡論と気固反応における未反応核モデルの観点から同温度・圧力条件では $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ より有利だと推測することができ、少なくとも式(1)と同等以上の速度で反応が進行するものと扱った。

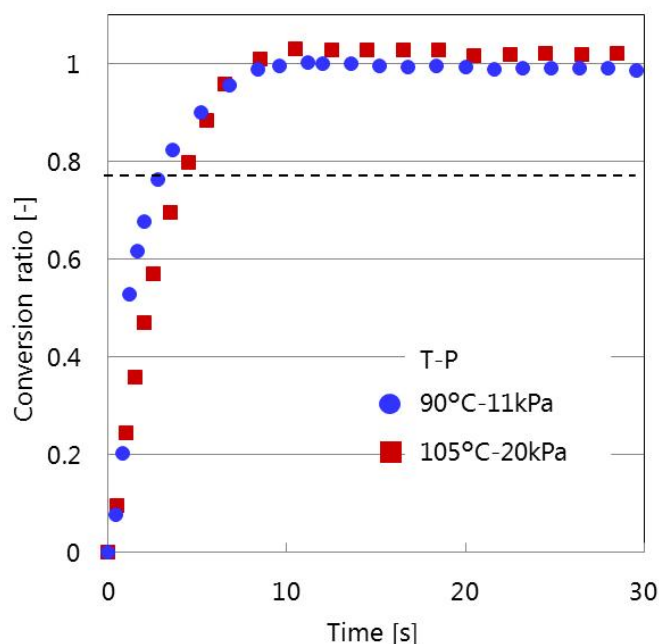


図 11 反応率の経時変化

3-3 充填層内の熱移動係数の測定

3-3-1 実験装置ならびに実験方法

本節では、層内の有効熱伝導率 λ_b と充填層-反応器壁面間の接触熱通過率 h_c を実験的に評価した。図12に示す温度傾斜法測定装置を用いた。ステンレス容器の底部に温度傾斜法の測定部を設置した。ステンレス容器全体は空気恒温室内にあり、真空計、真空ポンプ、蒸発器が接続されているため、温度・水蒸気圧を調節できる。粒子充填層は断熱素材の治具の内側で形成され、上下のステンレス円柱の間で固定されており、径方向への熱移動を抑制するため、測定部周囲をグラスウールで覆った。ヒーターと制御器を用いてステンレス上部をステンレス容器の温度よりも高温で一定温度に制御し、測定部の上下方向に定常の温度勾配を発生させた。

図12に示した測定部のステンレス製円柱の全8点の中心軸上の温度を白金測温抵抗体により測定した。測定した円柱の上下部における温度勾配からステンレスの熱伝導度(16.7 W/m/K)を用いて通過熱量 Q を算出し、温度勾配を外挿すること充填層上下におけるステンレス円柱表面の温度差 ΔT を算出した。式(15)に示すFourierの法則より熱抵抗(d/λ)を算出した。

$$\frac{Q}{A} = -\lambda \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right) = \frac{\lambda}{d} \cdot \Delta T \quad (15)$$

また、ステンレス円柱表面に a)何も塗布しない b)熱伝導グリス(熱伝導度:16W/m/K)を塗布した 2通りの実験を各条件に対し実施した。a)では層内の熱抵抗とステンレス面-充填層間の接触熱抵抗を含めた総括の熱抵抗が算出され、b)では、接触熱抵抗が無視できると仮定すると、層内の熱抵抗のみが算出される。接触熱抵抗は a)と b)の結果から式(16)を用いて求めた。

$$\frac{d}{\lambda_{\text{overall}}} = \frac{d}{\lambda_b} + \frac{2}{h_c} \quad (16)$$

実験条件を表6に示す。充填層外周の断熱材には小さな通気孔を設け、水蒸気が充填層に供給可能とした。無水和物から各水和物への水和反応は雰囲気条件下で長時間放置して反応させた。重量変化より算出した反応率はいずれも0.95以上であった。水和物充填層の形成を確認した。

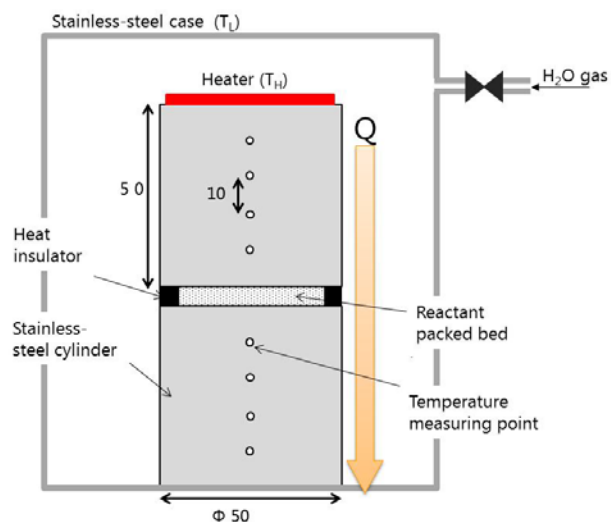


図 12 実験装置図

表 6 実験条件

充填部径	40 mm		
充填部厚み	3 mm		
CaCl ₂ 粒子径	~ 200 μm		
充填重量	3.1 g (無水物)		
充填層状態	無水物	1 水和物	2 水和物
充填率	0.38	0.43	0.59
容器内温度[°C]	65		
ヒーター温度[°C]	80	73	80
水蒸気圧力[kPa]	0.5(大気)	1.5	3.8

3-3-2 実験結果ならびに考察

表 7 に熱抵抗の測定値から算出した層内有効熱伝導度と接触面の熱通過率をまとめる。水和反応前後の粒子状態や充填率の変化に伴って層内および総括熱抵抗は低減し、層内有効熱伝導度と接触面の熱通過率は増加した。

これらの値は、雰囲気圧力が低く反応を伴わない静的な条件で得られたものである。静的な条件において、特に 0~100kPa の間では層内の有効熱伝導度 λ_b に及ぼす雰囲気圧力の影響は大きく、圧力増加に伴って有効熱伝導度が増加することが既に知られている[3,19]。一方で、吸着材粒子充填層では、放熱(粒子の気体吸収)現象が伴う動的な場合では、静的な場合と比べて有効熱伝導度が 0.6 倍程度となることが知られている[14]。この原因は、放熱中の粒子近傍の圧力低下や気体流れの発生だと考えられる。従って、反応器を想定した場合でも、動的な条件下での値を検討する必要がある。解析に用いる λ_b に本実験で得られた値を用い、 h_c は一定のフィッティングパラメータとし、本実験結果と比較検証した。解析における λ_b は反応率に対して線形に増加する線形に増加するものとし、以下の式(17)を用いた。

$$\left. \begin{aligned} \lambda_b &= 2\lambda_{1\text{hyd}} \cdot X + \lambda_{\text{anhyd}} \cdot (1 - 2X) & \text{at} & \quad 0 \leq X \leq 0.5 \\ \lambda_b &= \lambda_{2\text{hyd}} \cdot (2X - 1) + 2\lambda_{1\text{hyd}} \cdot (1 - X) & \text{at} & \quad 0.5 \leq X \leq 1 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

($\lambda_{\text{anhyd}}=0.13$ W/m/K, $\lambda_{1\text{hyd}}=0.23$ W/m/K, $\lambda_{2\text{hyd}}=0.41$ W/m/K)

表 7 実験結果

	λ_b [W/m/K]	h_c [W/m ² /K]
無水物	0.13	140
1 水和物	0.23	400
2 水和物	0.41	450

3-4 放熱性能予測手法の確立

3-4-1 解析モデルと方程式ならびに物性値

図 13 に解析領域と解析モデルと寸法を示す。2 節の放熱実験で用いたアルミ製コルゲートフィン型熱交換器について、同じ形状が均一に並ぶ構造の反応材充填層、フィン、熱媒流路を含む一部を 3 次元モデル化した。その際、コルゲートフィン構造を平行なフィンが多数等間隔に並ぶ形状で表現できるとした。モデルにおけるフィン厚み(y 方向)と熱媒流路の幅(x 方向)は実際の熱交換器の半分である。z 軸方向のモデル長さは実際の熱交換器の奥行長さの半分の 10mm である。水蒸気は z 方向に流入する。反応材充填層は x, y, z 方向にそれぞれ(10×5×5)の微小メッシュに分割した。

放熱操作に伴う熱・物質移動現象を 3 次元解析するにあたり、以下を仮定条件とした。

- 1) 反応材は均一球形粒子が反応器内に一様に充填している。
- 2) 非化学平衡時の粒子の化学反応速度は十分に速く、定数で表現できる。
- 3) 反応器外表面は断熱している。
- 4) 反応材保持のためのメッシュの物質移動抵抗は無視できる。

以上の仮定に基づいた充填層内の物質・熱収支式、化学反応速度式、初期条件、境界条件は以下のとおりであり、これらの方程式を用いて差分陽解法により計算した。また、解析に用いた速度パラメータと物性値を表 8 に示す。

充填層内物質収支式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right) - \frac{\rho_M RT}{\varepsilon} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (18)$$

充填層内熱収支式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_b \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\rho_M \Delta H}{\rho_M C_{pM}} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (19)$$

伝熱面ならびにフィンの熱収支式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -u \frac{\partial T}{\partial y} + \lambda_f \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (20)$$

化学反应速度式

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k \quad \text{at } X < 1 \text{ and } T < T_{\text{eq}} \quad (21)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 0 \quad \text{at } X = 1 \text{ or } T \geq T_{\text{eq}} \quad (22)$$

初期条件

$$P = P_{\text{initial}} \quad \text{at } t = 0 \quad (23)$$

$$T = T_{\text{initial}} \quad \text{at } t = 0 \quad (24)$$

境界条件

$$P = P_{\text{eva}} \quad \text{at } z = z_0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = 0, x_{h,1}, \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad \text{at } y = y_{w,1}, y_{w,2}, \quad \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z = z_{d,1} \quad (26)$$

$$T = T_f \quad \text{at } x_{h,2} \leq x \leq x_{h,3}, \quad y = y_0 \quad (27)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = 0, x_{h,3}, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \text{at } y = y_{w,0}, y_{w,3}, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z = z_0, z_{d,1} \quad (28)$$

$$\lambda_b \frac{\partial T_b}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda_{Al} \frac{\partial T_{Al}}{\partial x} \quad \text{at } x = x_{h,1} \quad (29)$$

$$\lambda_b \frac{\partial T_b}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial y} = \lambda_{Al} \frac{\partial T_{Al}}{\partial y} \quad \text{at } y = y_{w,1}, y_{w,2} \quad (30)$$

$$\lambda_{Al} \frac{\partial T_{Al}}{\partial x} = h_f (T_{Al} - T_f) \quad \text{at } x = x_{h,1}, \quad z_0 \leq z \leq z_{d,1} \quad (31)$$

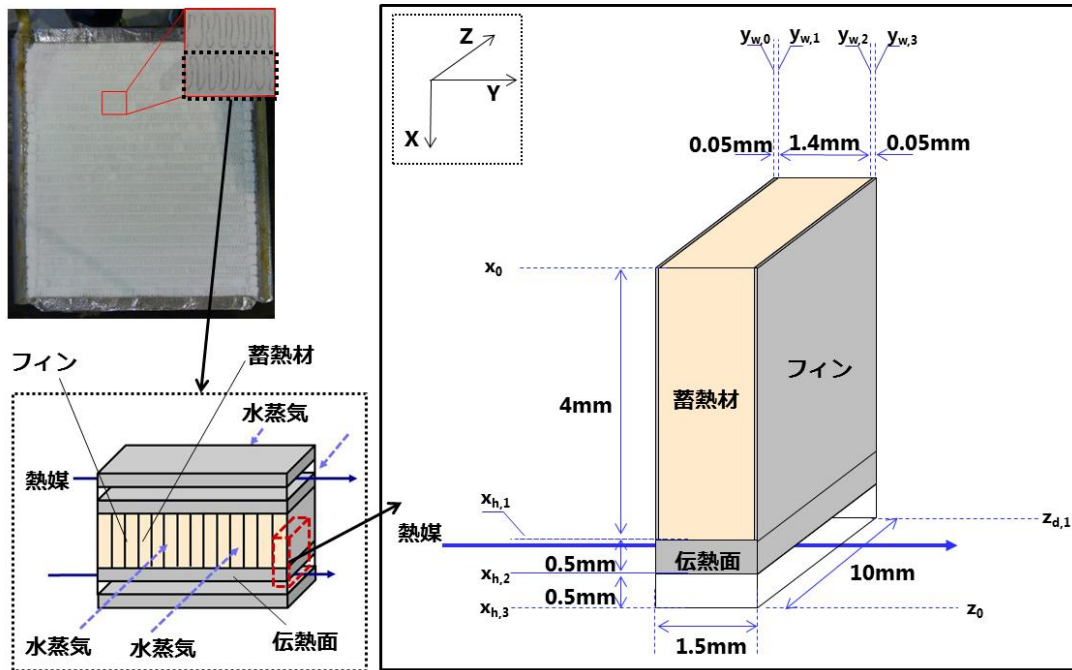


図 13 解析領域および解析モデル概略図

表 8 速度パラメータならびに物性値

速度係数	値	備考
物質移動係数 D [m^2/s]	$3.3 \times 10^{-4} \sim 8.5 \times 10^{-2}$ (@Trea160°C, Teva100°C) $3.1 \times 10^{-4} \sim 2.3 \times 10^{-2}$ (@Trea140°C, Teva85°C) $2.9 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-2}$ (@Trea120°C, Teva71°C)	3-1 節参照
反応速度係数 k [s^{-1}]	0.1	3-2 節参照
有効熱伝導度 λ_{eff} [$\text{W}/\text{m}/\text{K}$]	0.13 (@CaCl ₂) 0.23 (@CaCl ₂ ·H ₂ O) 0.41 (@CaCl ₂ ·2H ₂ O)	3-3 節参照
接触面の熱通過率 h_c [$\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$]	240	フィッティングパラメータ
対流熱伝達係数 h_f [$\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$]	385	Sieder-Tate 式で推算 $Nu = 0.037 Re_d^{1/3} Pr^{1/3} (d/L)^{1/3} (\mu/\mu_w)^{0.14}$
充填層物性値	値	備考
充填率 $1-\varepsilon$ [-]	0.39 (@CaCl ₂) 0.43 (@CaCl ₂ ·H ₂ O) 0.60 (@CaCl ₂ ·2H ₂ O)	
反応熱 ΔH [kJ/mol]	73.6 (@CaCl ₂ ⇒CaCl ₂ ·H ₂ O) 52.4 (CaCl ₂ ·H ₂ O⇒CaCl ₂ ·2H ₂ O)	
モル熱容量 C_{pM} [$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$]	116.5	無水と 2 水和物の平均値[11]
モル密度 ρ_M [mol/m^3]	7600	

3-4-2 実験結果と解析結果の比較ならびに加圧条件による放熱促進効果の検討

各条件における放熱実験の結果と解析結果を図 14, 15 に示す。平均出力密度と反応率のどちらにおいても実測値と解析値が良好に一致した。この時、フィッティングパラメータである接触面の熱通過率は $h_c=230\text{W/m}^2/\text{K}$ となり、3-3 節の結果の範囲内に収まった。以上より、解析手法ならびに実測した速度パラメータの妥当性を確認し、高出力化に向けた設計が可能となった。

次に、構築したシミュレータを用いて、供給圧力に対する感度解析を行った。感度解析の条件を図 16 に示す。 CaCl_2 から始まり $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ までの反応が進行する領域で、最も平衡温度、平衡圧力差が大きい条件で反応器流体入口温度 T_{in} と供給圧力 P_{eva} を設定した。感度解析の結果を図 17 に示す。 $\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ までの反応では圧力が低いほど平衡温度差が大きくなり、熱移動の観点で有利となるため、反応率 < 0.5 までで比較する。図 17 より、10kPa 以下では徐々に反応の進行が遅くなり、 $P_{eva}=2.1\text{kPa}$ では、反応率 0.5 までに要する時間は $P_{eva}=33\text{kPa}$ の 1.5 倍程度となった。以上より、本研究で用いた反応器において、10kPa 以下では供給蒸気圧が放熱性能に影響することが確認され、加圧条件とすることの有効性を確認することができた。

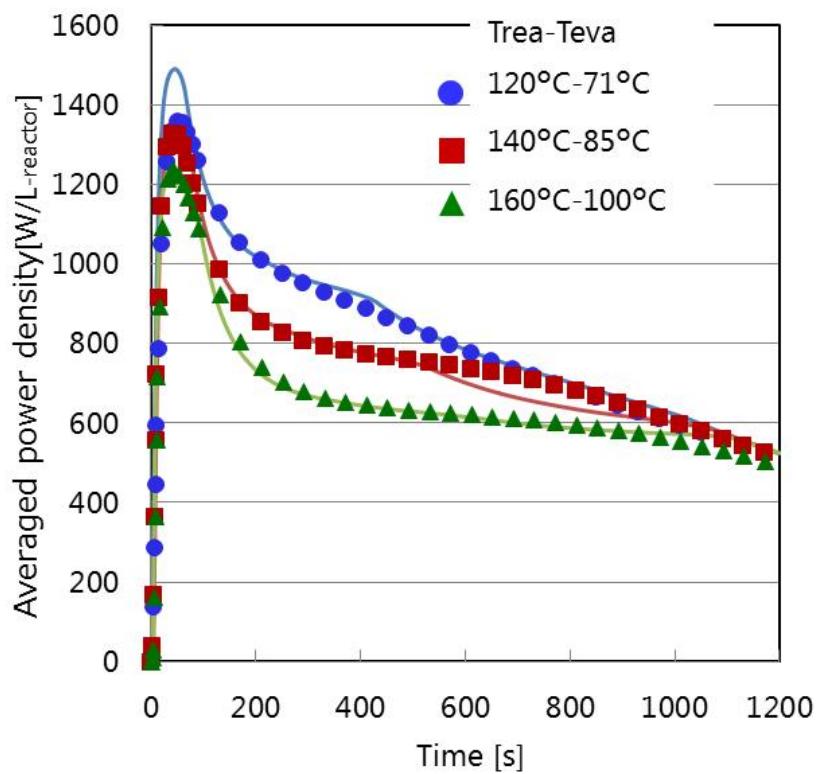


図 14 平均出力密度の経時変化

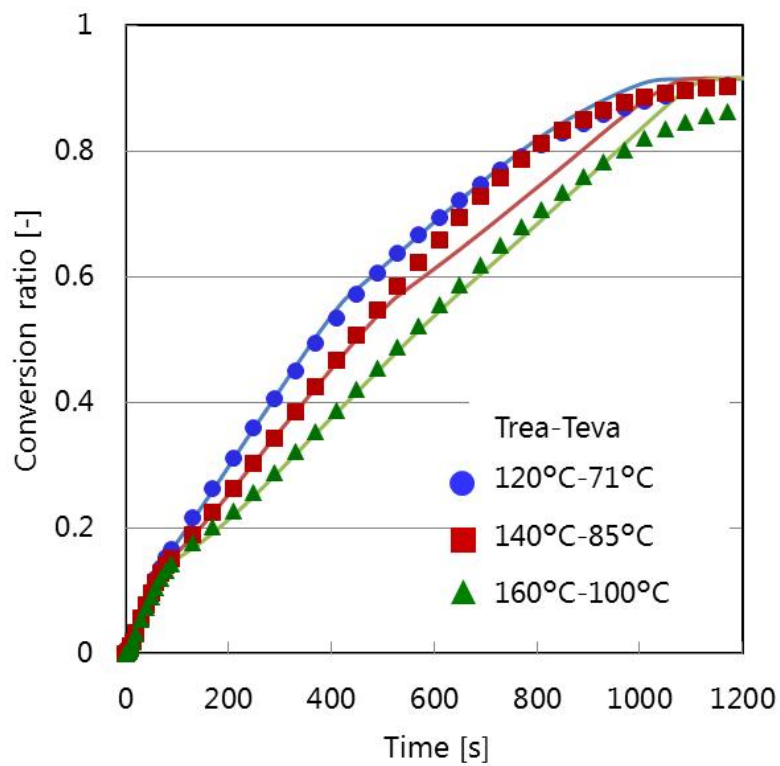


図 15 反応率の経時変化

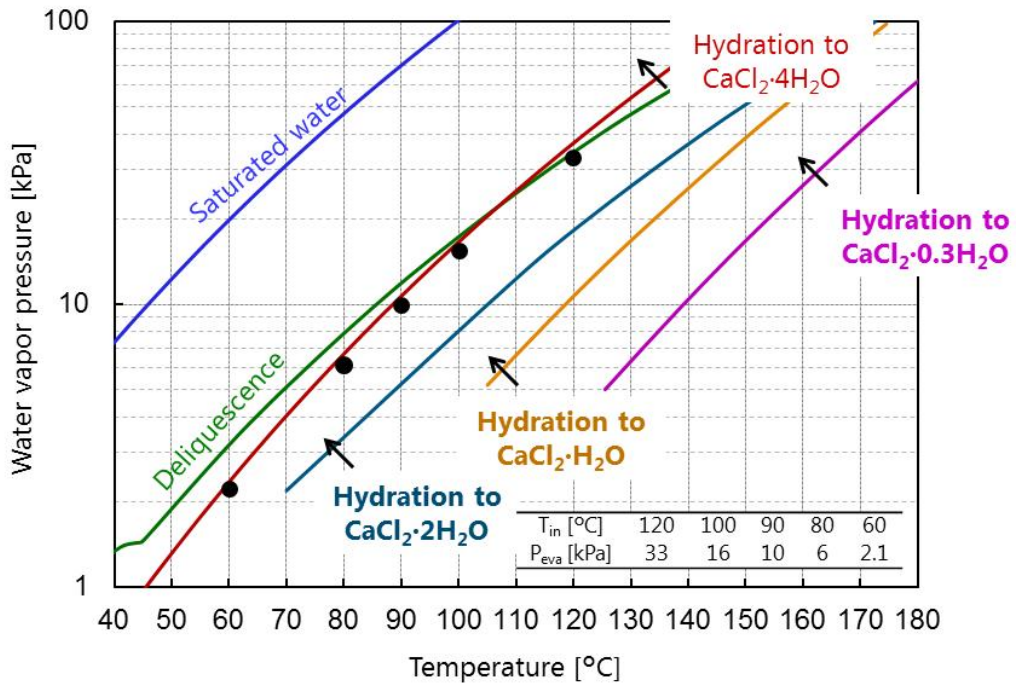


図 16 供給圧力の感度解析条件

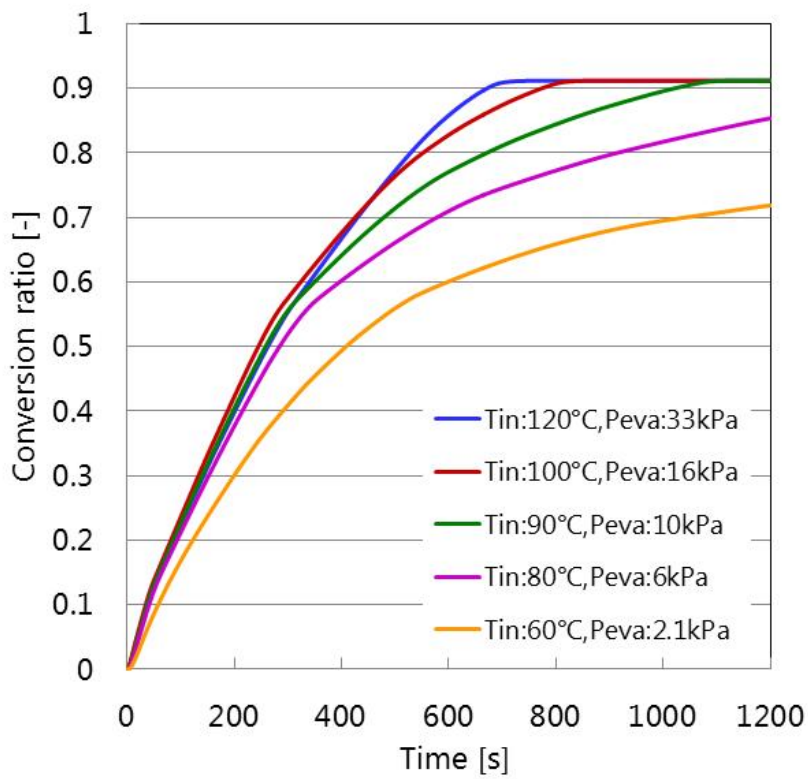


図 17 供給圧力の感度解析結果

4 蓄放熱反応の長期可逆性の評価

4-1 実験装置ならびに実験方法

実験装置は図 2(2 節)に示したのと同じ装置を使用した。図 18 に使用した反応器を示す。反応器も基本的に 2 節と同じものを用いたが、熱媒流路間の中央に蒸気の移動経路としてニッケル多孔体を設置した。これは、蓄熱時間を短縮化して、蓄放熱の両操作を短時間で実施することを想定した工夫であり、実験条件の設定を含めて事前に予備実験で検討した。コルゲートフィンの際間に 530 g の無水 CaCl_2 粒子 ($d_p = 125\text{--}250\ \mu\text{m}$, 純度 > 95%, 和光化学)を充填した。充填可能容積に対する充填率は 0.42 であった。反応器の上下両面をニッケル多孔体で覆い、アルミガラスクロステープでニッケル多孔体を固定することで粒子充填層を固定し、その後、反応器内に装填した。

図 19 に本実験の蓄放熱条件(水蒸気圧力と熱媒の入口温度)をプロットした。長期安定性に関する基礎的な知見を得るため、蓄熱と放熱を反応器 110°C の条件で統一し、反応器内の水蒸気圧力の切り替えで蓄放熱サイクルを動作させた。単サイクルの所要時間は 3600 s とし、その内訳は放熱操作 1200 s, 準備期間 600 s, 蓄熱操作 1200 s, 準備期間 600 s である。各操作間の切り替えは、水蒸気配管に設置されたバルブの開閉により操作された。準備期間は蓄放熱操作初期の反応器温度を統一する目的で挿入した。この期間では全てのバルブを閉じ、反応の進行を止めた。本実験中では、白金測温抵抗体を用いて熱媒の温度を反応器の出入り口で測定し、タービンフローメーターを用いて熱媒の流量を測定した。反応器の熱媒として Thermal H350(JULABO)を用い、流量は $2.2\ \text{L}/\text{min}$ に設定した。一方、蒸発器と凝縮器の熱媒には水を使用した。反応器体積当たりの平均出力 Q_{ave} , 反応率 X , は 2 節と同じくを式(3) - (5)を用いて算出した。

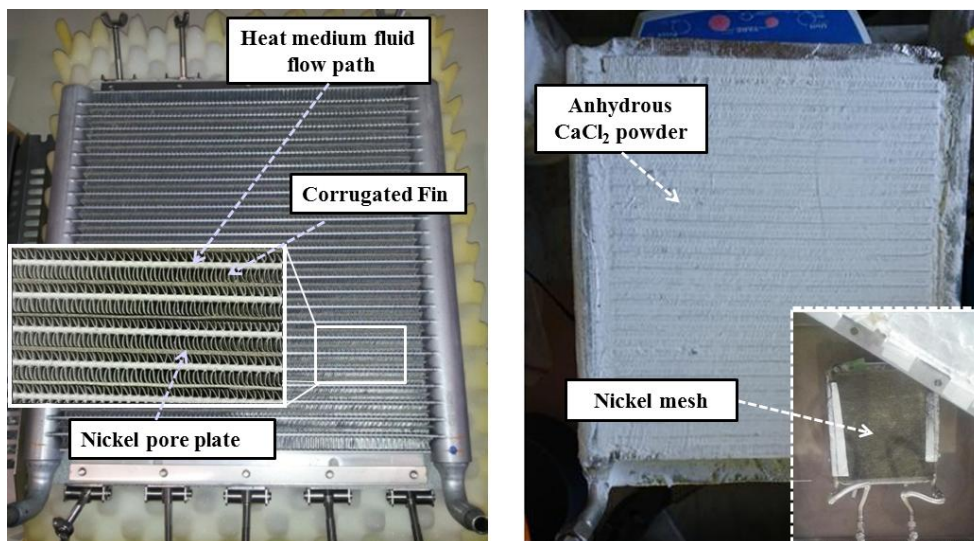


図 18 蓄放熱反応の長期繰返し実験で使用した反応器

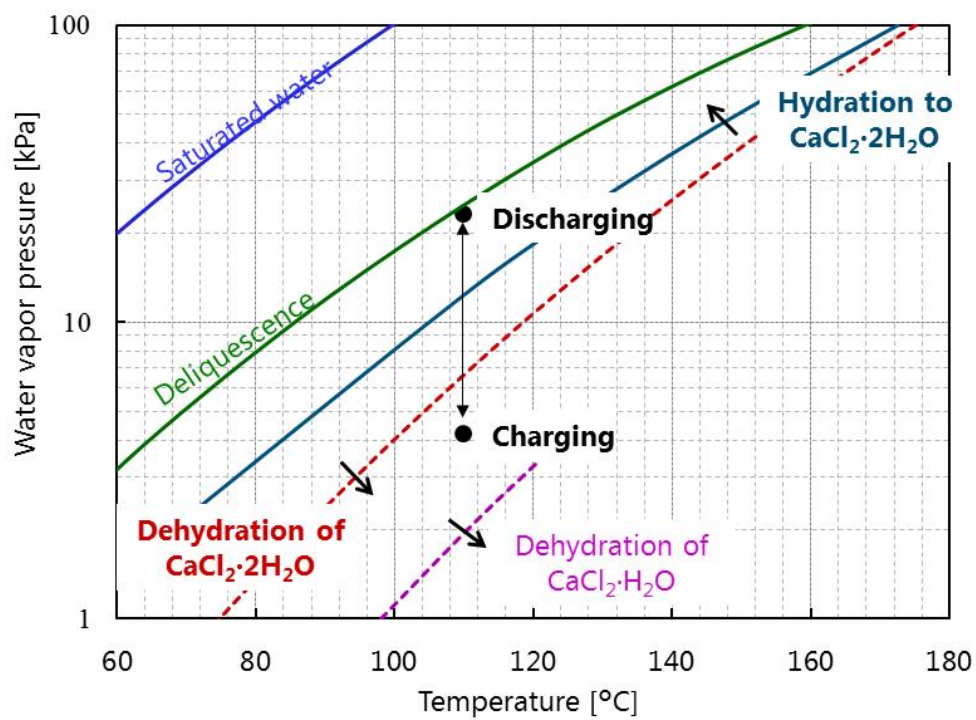


図 19 蓄放熱反応の長期繰返し実験条件

4-2 実験結果ならびに考察

図 20, 21 は 701~710 回目の蓄放熱操作における熱媒の反応器出入口温度差 ΔT 履歴の変化である。時間 $t = 0$ s は反応器 - 蒸発器間、もしくは反応器 - 凝縮器間のバルブが開いた時間である。放熱操作では、反応開始後速やかに ΔT は上昇しており、反応熱により熱媒が加熱されたことが確認された。逆に、蓄熱過程では、 ΔT は低下し、熱媒から反応器への入熱を確認した。701~710 回目の蓄放熱操作における ΔT の挙動は全て 4 %以内に収まっており、短期間のサイクル運転では高い再現性が得られた。

図 22, 23 は長期サイクルにおける反応器体積当たりの平均出力の履歴の変化を示す。結果は一定の回数分の結果を平均化して表示した(例えば、#1-50 : 1~50 回目の平均値)。また、蓄熱操作の結果が負の値で示されているのは負の ΔT 値によるものである。長期サイクルに伴い、蓄放熱の両方で性能の低下が確認された。ピーク値で比較すると、繰返し終盤の 901~1000 回目の放熱操作では $Q_{\text{ave}} = 330 \text{ kW/m}^3$ であったが、この値は 401~500 回目の結果より 2 %低く、初期の 1~50 回目より 11 %低い。同様に蓄熱操作では、901~1000 回目のピーク値は $Q_{\text{ave}} = -320 \text{ kW/m}^3$ であり、これは 401~500 回目の結果より 8 %低く、初期の 1~50 回目より 18 %低くなった。図 24 に長期サイクルにおける放熱 1200 s での到達反応率を示す。平均出力と同様に、サイクル数の増加に伴って到達反応率は低下した。ただし、この傾向は徐々に小さくなり、500 回目以降では到達反応率はおよそ $X = 0.7$ 付近で推移した。

以上の結果より、サイクル数の低下に伴う性能の低下は確認されたものの、1000 回の長期蓄放熱サイクルを通して $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱が長期耐久性を有することを確認した。例えば放熱時間を 600s とした場合、901~1000 回目においても反応器体積当たりの平均出力 $Q_{\text{ave}} = 220 \text{ kW/m}^3$ を得ることができる。

1000 回の蓄放熱サイクル終了後に、反応器内の様子を確認した。反応器内の壁面への粒子の付着はほとんどなく、反応材が反応器から脱落した様子は確認されなかった。図 25 に 1000 回のサイクル実験を終えた後の反応器の状態を示す。コルゲートフィン間に充填されていた反応材粒子が反応器の表面と表面を覆っていたニッケル多孔体との間に移動した様子が確認された。反応器表面—ニッケル多孔体間の充填層の厚みは、上面及び底面の両方でおおよそ 7 mm であった。反応に伴う粒子の膨張・収縮により、コルゲートフィン間の狭い空間から外部に徐々に移動したと考えられる。

反応器表面の充填層から反応材を少量サンプリングし、ガス吸着法により比表面積を測定した。長期サイクルを経た反応材の BET(Brunauer, Emmett, and Teller)比表面積は $a = 2.21 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比較のために測定した試薬粒子よりも 2.3 倍大きかった。また、再び反応器を反応器内に装填し、放熱時間を 6000s として 1001 回目の放熱操作を行った。その結果、図 24 に示すように、初期の放熱操作よりも高い反応率が得られた。従って、長期サイクルに伴う性能の低下は、粒子そのものの劣化ではなく、粒子がコルゲートフィン間から移動したことによる熱抵抗の増加であると考えられ、この現象を抑制することで更なる耐久性の向上が見込める。

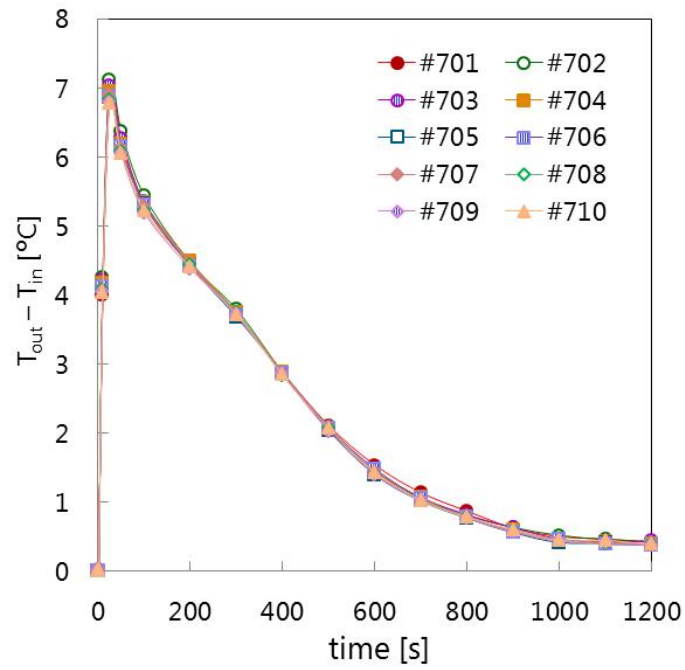


図 20 701-710 回目における熱媒の反応器出入口温度差 ΔT 履歴の変化(放熱操作)

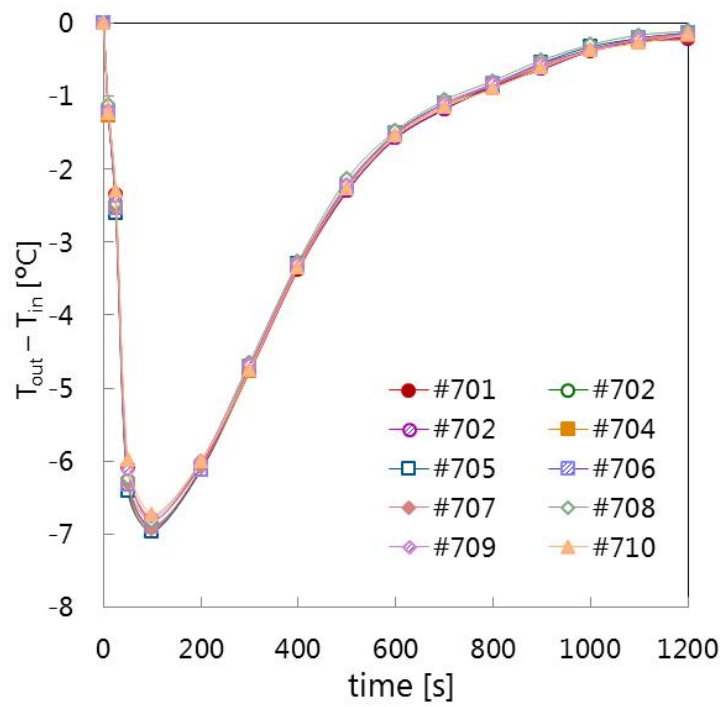


図 21 701-710 回目における熱媒の反応器出入口温度差 ΔT 履歴の変化(蓄熱操作)

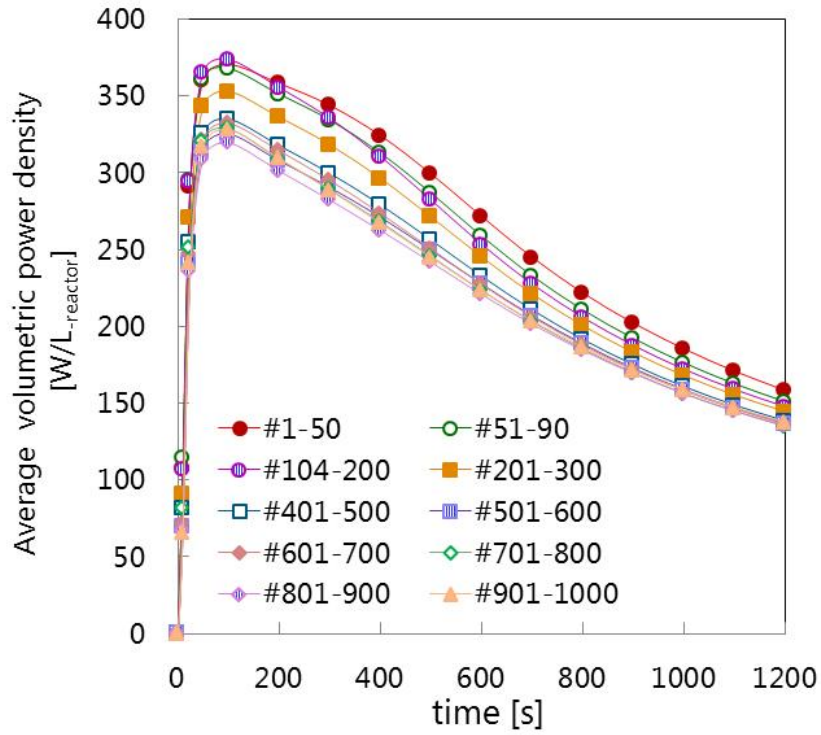


図 22 1000 回の蓄放熱反応の繰返しにおける平均出力密度の経時変化(放熱操作)

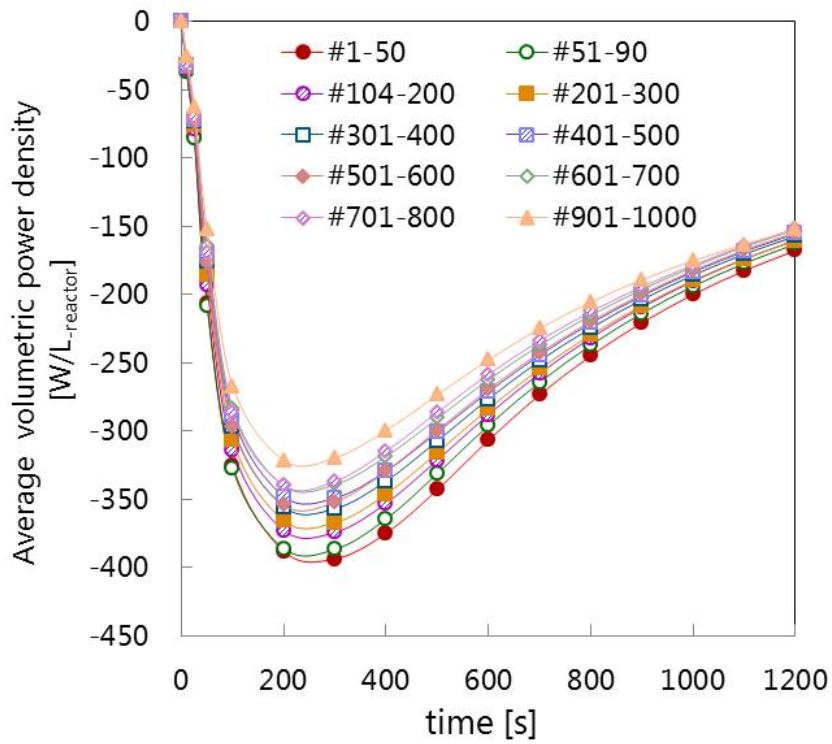


図 23 1000 回の蓄放熱反応の繰返しにおける平均出力密度の経時変化(蓄熱操作)

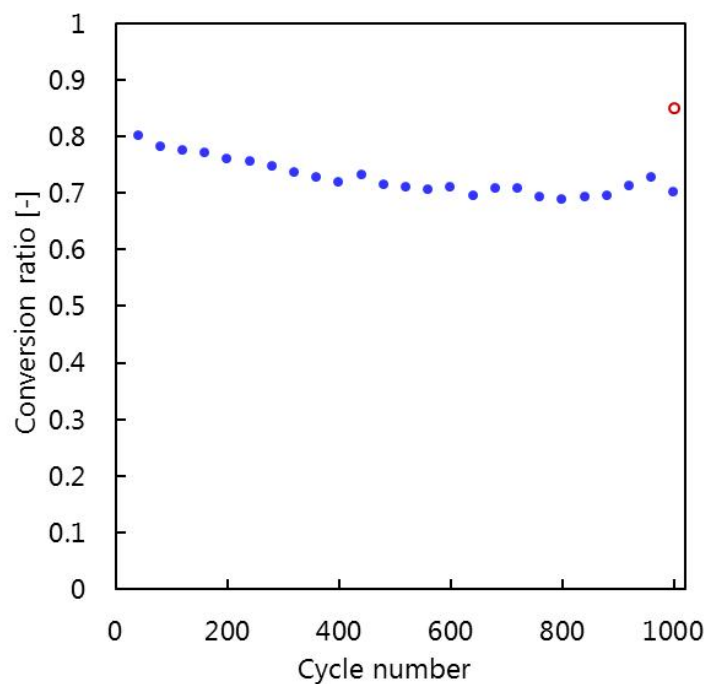


図 24 1000 回の蓄放熱反応の繰返しにおける放熱時間 1200 s での到達反応率
(白抜きプロットは放熱時間 6000s@1001 回目の結果)

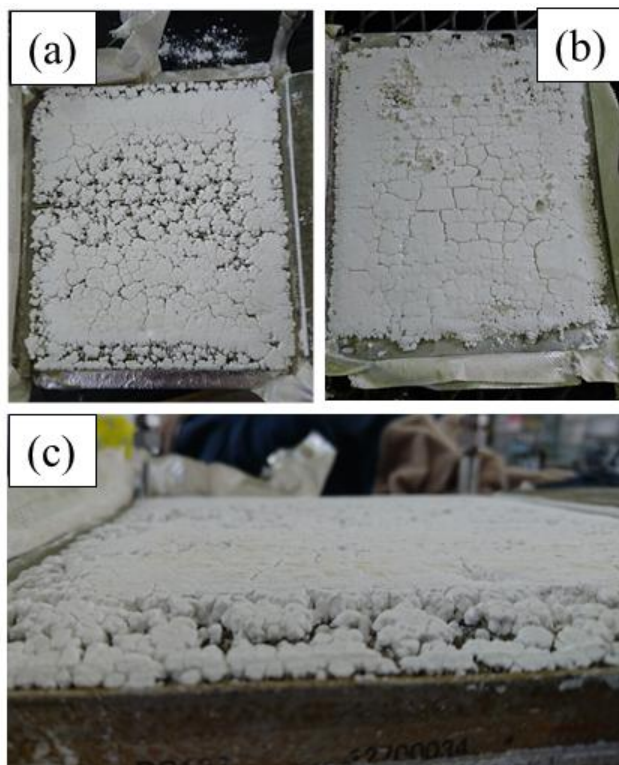


図 25 実験終了後の反応器ならびに反応材の様子

5 結言

本研究では、 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱を対象として、加圧条件における放熱促進の可能性を検討した。1.1L のアルミ製コルゲートフィン型熱交換器を用いた放熱性能の評価に加え、蓄熱装置の設計に向けて、層内部の各現象(反応, 熱・物質移動)を評価し、蓄熱装置の放熱性能予測シミュレータを構築した。また、加圧条件下における 1000 回の蓄放熱の繰返し耐久試験を実施し、蓄放熱挙動の変化と反応材の体積膨張の影響を評価した。以下に得られた知見をまとめる。

1. 加圧条件における放熱操作では、1.1L のアルミ製コルゲートフィン型熱交換器を用いて、680～860s 以内で 500 kJ/L-reactor(平均出力密度 580–730 W/L-reactor)の放熱性能を達成した。
2. 層内部の各現象(反応, 熱・物質移動)を評価し、放熱性能の予測シミュレータを構築した。構築シミュレータは放熱試験の結果を良好に再現し、その制度を確認した。また、シミュレータを用いて、供給圧力の下限を評価したところ物質移動距離 10mm において 10kPa 以下では徐々に放熱性能が低下していくことが確認され、加圧条件とすることの優位性を確認した。
3. 長期サイクル中の蓄放熱性能の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 0.7 程度を維持した。この性能低下の原因は、反応の繰返しに伴う粒子の膨張・収縮によって粒子が移動し、フィンの間から漏洩したことであった。これにより、熱移動抵抗が増加して蓄放熱性能が低下したと考えられる。反応材の保持方法を改善することでさらに耐久性の向上が可能である。

NOMENCLATURE

q	W	瞬間出力
C_p	kJ/kg/K	熱容量
ρ	kg/m ³	密度
F	m ³ /s	流量
T	°C	温度
Q_{ave}	W/L-reactor	反応器体積基準の平均出力密度
t	s	時間
V	L	体積
X	-	反応率
ΔH	J	反応熱
P^*	-	無次元圧力
P	kPa	圧力
D	m ² /s	物質移動係数
d_p^*	m	相当粒子径
μ	kPa·s	粘度
d_{path}	m	粒子間隙の代表径
ε	-	空隙率
R	J/mol/K	気体定数
M	kg/mol	モル質量
S_v	m ² /m ³	比表面積
V_m	m ³ /mol	モル体積
n	mol	モル数
k	1/s	反応速度定数
A	m ²	面積
λ	W/m/K	熱伝導度
d	m	距離
h_c	W/m ² /K	接触面の熱通過率
ρ_M	Mol/m ³	モル密度
C_{pM}	kJ/mol/K	モル比熱
u	m/s	流速

Subscripts

f	熱媒流体
ave	平均値
rea	反応器
heat	熱量基準
theo	理論値
initial	初期条件
t	任意時間における値
g	気体
1hyd	1水和物
2hyd	2水和物
tank	リザーブタンク
overall	総括
b	充填層
eq	反応平衡
eva	蒸発器
Al	アルミ

参考文献

- [1] C. W. Chan, J. Ling-Chin, and A. P. Roskilly, *Appl. Therm. Eng.* 50, 1257 (2013).
- [2] S. Spoelstra, W. G. Haijie, and J. W. Dijkstra, *Appl. Therm. Eng.* 22, 1619 (2002).
- [3] 藤岡恵子, 気固系粒子の反応伝熱促進の技術ロードマップ, 骨太のエネルギーロードマップ, pp. 211-219(2010)
- [4] R.G.Oliveira et. al., Study of a non-isothermal, non-isobaric consolidated reactive bed for chemisorption icemakers, *Chemical Engineering Journal*, 138, 416-424(2008)
- [5] H. Ogura, *Energy Procedia* 14, 2048 (2012)
- [6] M.Zamengo et. al., Thermochemical performance of magnesium hydroxide-expanded graphite pellets for chemical heat pump, *App. Therm. Chem.*, 64, 339-347(2014)
- [7] 鬼頭毅: 2012年度名古屋大学博士論文
- [8] K. E. N'Tsoukpoe, H. U. Rammelberg, A. F. Lele, K. Korhammer, B. A. Watts, T. Schmidt, and E. K. Ruck, *Appl. Therm. Eng.* 75, 513 (2015).
- [9] M. Yasuda, N. Kobayashi, and T. Esaki, in *Mechanical Engineering Congress*, Hokkaido, Japan, 13–16 September 2015, G0600604.
- [10] M. Richter, M. Bouche, and M. Linder, *Appl. Therm. Eng.* 102, 615 (2016).
- [11] Dow Chemical Co., *Calcium Chloride Handbook*, (U.S.A., 2003) p.6.
- [12] M. Molenda, J. Stengler, M. Linder, and A. Worner, *Thermochemica Acta* 560, 76 (2013).
- [13] T. Esaki, T. Kito, H. Huang, and N. Kobayashi, in *Proceedings of the 25th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP-25)*, Krabi, Thailand, 5–7 November 2014.
- [14] B. Michel et al., Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed., *Energy*, 47, 553-563(2012).
- [15] K. S. Udell et al., Study of heat and mass transfer in MgCl₂/NH₃ Thermochemical Batteries, *Journal of Energy resources Technology*, 139, 032005-1(2017).
- [16] 井上誠司 2007年度名古屋大学博士論文
- [17] 平田雄志ら, 塩化カルシウム/メチルアミン系ケミカルヒートポンプにおける反応固体物質の体積変化, *化学工学論文集*, 19, 2, 338-343(1993)
- [18] 王剣虹ら, 密閉系ケミカルヒートポンプ材料としての粒子膨張を考慮した硫酸カルシウム充填層の熱物性, *J Soc Inorg Mater Jpn*, 20, 362, 15-20(2013)
- [19] 松田敬幸, HFC-134a/活性炭系における吸着特性と粒子充填層の伝熱特性, 2015年度冷凍空調学会, C-213

第2章 SrCl₂/NH₃系化学蓄熱の高圧NH₃利用による放熱促進に関する研究

1 緒言

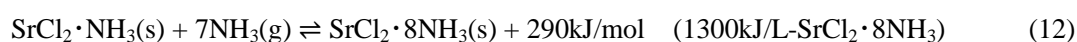
化学蓄熱は、未利用熱の発生源と需要側との時間・距離・温度レベル的なギャップの解消に貢献する、有望な熱マネジメント技術である[1,2]。しかし、まだ実用化には至っていない。社会実装への主要な課題は、装置体積当たりの熱出力と放熱量が両立する放熱性能である。

放熱性能を向上する鍵となる要因は、物質移動、化学反応、熱移動である。化学蓄熱の放熱現象は、充填層型反応器内における気体の物質移動、個々の粒子の発熱反応、熱移動が連成的に進行する複雑な系であり、さらに反応に伴って粒子が膨張・収縮することによりさらに複雑化する。そのため、各過程を個別に評価した上で反応器全体を総合的に設計することが重要となる。しかし、試作反応器の放熱性能と物質移動、反応、熱移動の各過程に対する総合的な検討より得られる性能向上のための装置工学的な知見は少ない。特に、物質移動の観点からの研究は、化学蓄熱の分野全体に対して相対的に少ない。

そこで、本研究では、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。序章で述べたように、原理上、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り、圧力が高いほど物質移動抵抗が熱出力に対して問題とならないことが化学蓄熱の先行研究でも指摘されている[3,4]。

したがって、放熱操作時に高圧な低沸点冷媒を用いることによって、放熱性能の向上が期待できる。高い蒸気圧を有するアンモニア(420kPa@0°C)は、物質移動促進が期待できると同時に、特に水系ではほとんど蒸気圧を得ることができない常温以下の寒冷条件での熱供給が期待される。アンモニアを利用する反応系は、吸着材あるいは無機塩を用いた定置用冷熱生成型のヒートポンプ用途を中心に検討されてきており[4]、近年少しずつ蓄熱装置を想定した研究がされている[5,6]。一部 $\text{MgCl}_2/\text{NH}_3$ 系において、複合材料設計を含めた充填層の熱物質移動抵抗の最適化により、高出力・高蓄熱密度設計の可能性が示されている[7]。しかし、ほとんどの先行研究では、供給可能温度やサイクル COP(エネルギー利用効率)などの速度論を除いた指標による検討が多く、熱出力の実測データと放熱性能の向上に向けた装置工学的な知見は不足している。そのため、反応器の熱出力データの取得に加え、供給蒸気圧の寄与度を整理し、設計手法を確立することが重要となる。

本研究では、以下の $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系を対象とする。図 1 に反応平衡操作線図を示す[8]。蓄熱温度域は 90°C 以下の低温熱であり、温水の形態で排出される排熱を回収して、寒冷条件において高圧条件下で放熱操作が可能である。同温度帯の温水蓄熱(0⇌90°C)のおよそ 3 倍を貯蔵することが可能である。



本研究では、充填層型反応器を用いて、低環境温度を想定した条件で、放熱性能を評価した。また、

蓄熱装置の設計に向けて、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，装置設計に向けた基礎的な知見の取得を目指した。

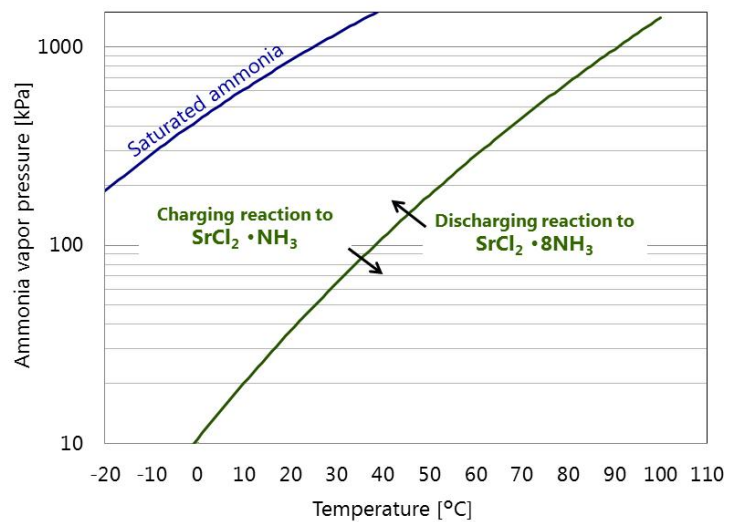


図1 SrCl₂/NH₃系の反応平衡操作線図

2 放熱試験

2-1 実験装置ならびに実験方法

図2は実験装置の概略図である。実験装置はNH₃気化/凝縮器と反応器で構成され、NH₃配管を通して互いに接続されている。各容器には熱媒の配管が接続されており、各恒温槽とつながっている。気化/凝縮器は、ステンレス製のプレート熱交換器を使用し、反応に十分な量の液体アンモニアを封入した。図3に本実験で使用した反応器を示す。反応器は充填層型であり、内部構造は平板状の熱交換面を挟んで上側に反応材充填部、下側に熱交換流体の流路が設けられている。反応材充填部は縦130mm×横140mm×深10mmの大きさである。内部には幅1mm、高さ10mmのフィンが平均間隔5mmで設けられており、フィンを除いた空間の容積は0.11Lである。

図4ならびに表1に実験条件を示す。反応材充填部には、SrCl₂粒子を135g充填した。充填部の上部には、ステンレス製不織布とステンレスメッシュを設けたうえで固定し、反応ガスの流出入に伴う反応材粒子の飛散を抑制した(図3)。反応器の熱媒入口温度を20°C、NH₃気化器を氷点下の-2、-13°C、-21°Cの3条件とした。蓄熱操作では、反応器の熱媒入口温度を85°Cにして3h加熱し、蓄熱反応により脱離したNH₃を再び気化/凝縮器に貯蔵した。蓄放熱操作の切替は、配管に設置されたバルブの開閉により操作した。放熱操作では、蒸発器から反応器へ気体NH₃が移動し、発熱反応が生じる。反応器の熱媒は水を用い、流量は590mL/minとした。NH₃気化/凝縮器の熱媒には20wt%エタノール水溶液を使用した。なお、反応材粒子を充填後、あらかじめ蓄放熱操作を1度ずつ行い、内部のSrCl₂をSrCl₂・NH₃の状態とした後、各条件で実験を行った。放熱反応中の放熱量を測定するため、白金測温抵抗体を用いて熱媒温度を反応器の出入り口で測定し、流量計を用いて熱交換流体の流量を測定した。結果の整理のため、蓄放熱中の流体温度、流体流量、流体物性などを基に、平均出力 Q 、反応率(熱量基準)の X_{heat} を下記の式を用いて算出した。なお、 $C_{p,f}$: 熱媒比熱[kJ/kg/K]、 ρ_f : 熱媒密度[kg/m³]、 F : 熱媒流量[m³/s]、 ΔT : 反応器出入り口の熱媒温度の差[°C]、 t : 時間[s]、 ΔH_{theo} : 理論放熱量[J]である。

瞬間出力 q [W]

$$q = C_{p,f} \cdot \rho_f \cdot F \cdot \Delta T \quad (2)$$

平均出力 Q_{ave} [W]

$$Q_{\text{ave}} = \frac{\int_0^t q \cdot dt}{t} \quad (3)$$

反応率(熱量基準) $X_{heat}[-]$

$$X_{heat} = \frac{\int_0^t q \cdot dt}{\Delta H_{theo}} \quad (4)$$

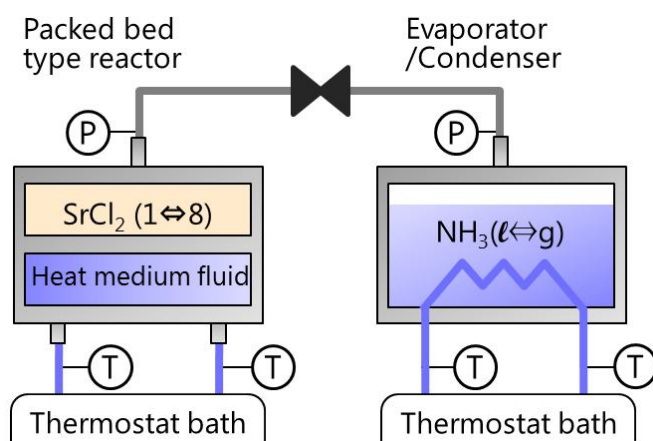


図2 実験装置の概略図

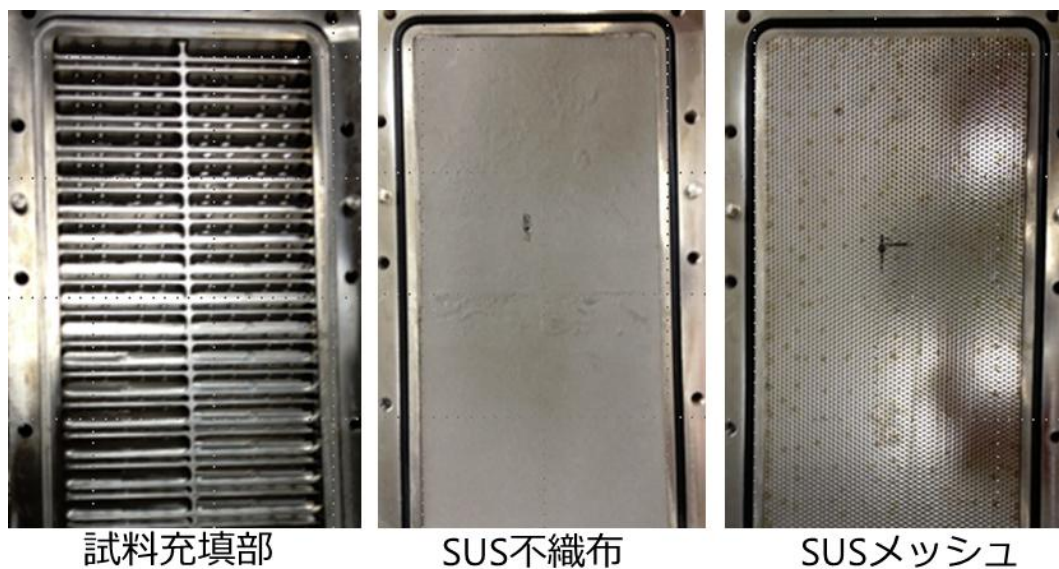


図3 反応器内部の上面写真

表 1 実験条件

SrCl ₂ 量	135g
充填率	初期:0.17(@SrCl ₂) 反応中 : 0.24(@SrCl ₂ ·NH ₃)~0.74(@SrCl ₂ ·8NH ₃)
粒径	25~100μm
気化器压力	①400kPa (Teva=-2°C)
	②255kPa (Teva=-13°C)
	③175kPa (Teva=-21°C)
反応器温度	20°C
熱媒(水)流量	590mL/min

2-2 実験結果ならびに考察

放熱操作の平均出力の経時変化を図 4 に示す。各条件にて、熱回収を行うことができ、蒸発器温度 $0^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{C}$ における放熱操作を実証した。供給圧力が高くなるほど平均出力は増大し、表 2 に示すように、層内の平衡温度の上昇を反映したと考えられる。反応率の経時変化を図 5 に示す。1200s で到達した反応率は $0.38\sim 0.58$ であった。放熱操作中の充填層内部現象の考察は次節以降で述べる。図 6 に実験前と放熱実験後に反応器内のアンモニアを排気した後($\text{SrCl}_2\cdot 8\text{NH}_3\Rightarrow\text{SrCl}_2$)の SrCl_2 反応材充填層の写真を示す。実験前の充填層の層高は 5mm 程度であったが、実験後ではフィン高さと同じ 10mm であった。反応に伴うモル質量[g/mol]と真密度[g/cm³]の変化によって、固体物質は体積変化が起こる。本反応系の場合、 $\text{SrCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$ は、1mol 当たりの固体物質の真体積[cm³/mol]は SrCl_2 の 4.4 倍である[9]。そのため、 $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$ 系を対象とした先行報告を参考に、アンモニア 1mol 当たりの体積変化率が一定であると仮定すると[10]、放熱操作における $\text{SrCl}_2\cdot \text{NH}_3\Rightarrow\text{SrCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$ の反応過程で 3 倍程度の体積膨張が予想される。図 6 の様子から、一度目の放熱操作時に個々の粒子の体積膨張によって、充填層全体が体積膨張したと考えられる。その後の蓄熱反応では、見かけの体積を保ったまま、蓄放熱操作が進行したと考えられる。蓄放熱反応後に充填層が元の体積に戻らない様子は先行研究でも観察されており[9]、これは、反応材粒子が蓄熱操作時に多孔質化し、粒子が架橋するためと考えられる。

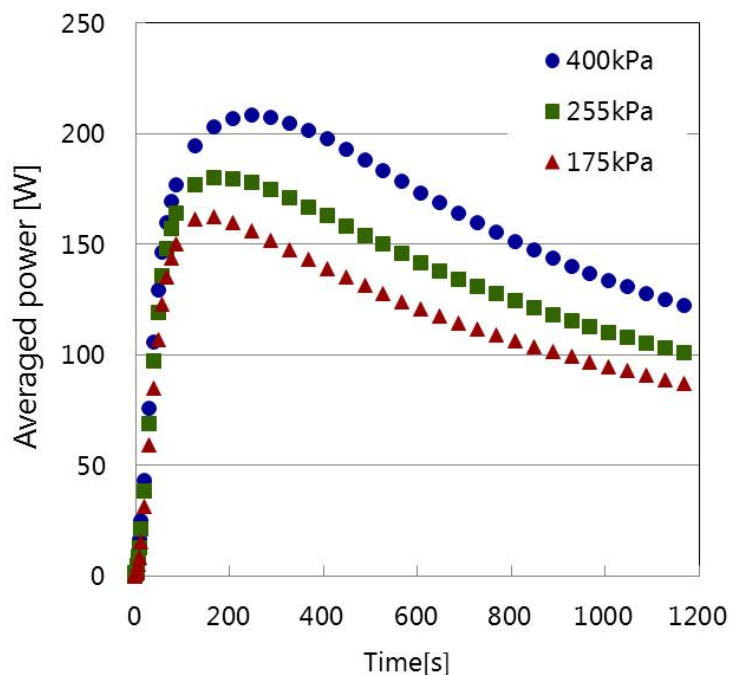


図 4 平均出力の経時変化

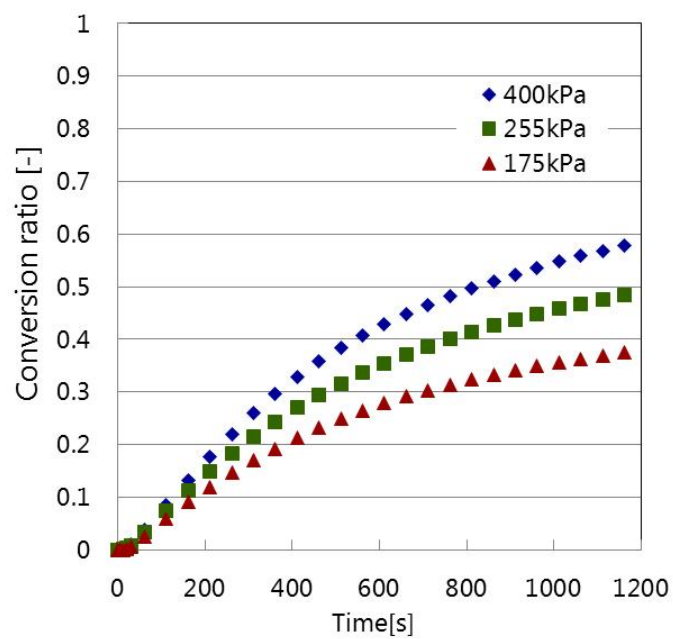


図5 反応率の経時変化



図6 実験後の反応器内部の様子

3 放熱操作における充填層内部現象の把握に関する検討

3-1 充填層内の物質移動に関する検討

3-1-1 実験装置ならびに実験方法

本節では、粒子充填層内における気体アンモニアの物質移動について検討する。実験装置図を図 7 に示す。円筒形のステンレス容器内に粒子充填層を形成した。充填層の両端は 4 μm のフィルター付きの O リングで固定した。容器の一端には、ガス導入ラインが接続されており、バルブ解放後にリザーブタンク(2.2L)から窒素ガスが供給される。末端側には、圧力センサが取り付けられている。円筒形充填層の長さ方向が水蒸気の移動距離に相当する。

実験条件を表 3 に示す。乾燥させた SrCl_2 粒子を円筒容器内に充填した。窒素ガスの供給開始度、充填層の入口(P_0)から末端(P_1)へ移動するガスの圧力伝播を各圧力センサで測定し、層内の物質移動速度を評価した。式(5)で表される無次元圧力を評価指標とした。値が 1 に近いほど層内の圧力が平準化したことを意味する。なお、本試験における測定圧力は初期圧力と導入後の平準化圧力の平均値とした。

$$P^* = \frac{P_{1,t} - P_{1,\text{initial}}}{P_0 - P_{1,\text{initial}}} \quad (5)$$

また、容器内の充填層を流れ方向に 100 等分した一次元モデルを用いて、フィッティングにより物質移動係数 D を算出した。物質収支式を以下に示す。

物質収支式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (6)$$

$$\text{初期条件: } P = P_{1,\text{initial}} \quad \text{at } t = 0 \quad (7)$$

$$\text{境界条件: } P = P_0 \quad \text{at } x = 0 \quad (8)$$

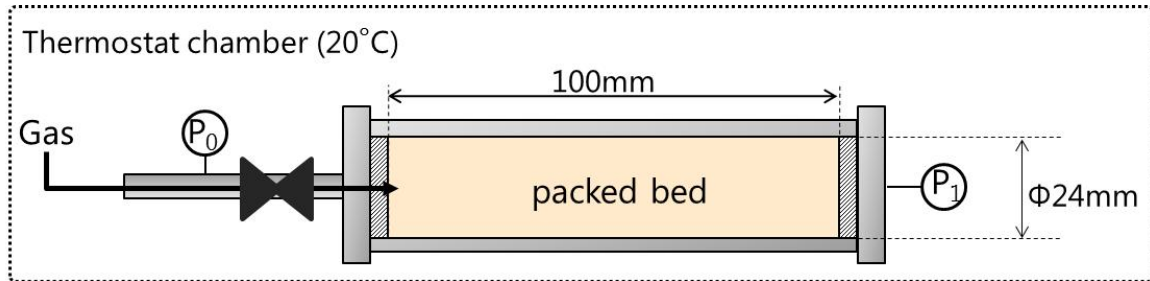


図7 実験装置図

表3 実験条件

SrCl ₂ 粒子径	~100 μm			
充填重量	138g			
充填率	0.44			
	a)	b)	c)	d)
供給圧 P_0 [kPa]	410	310	210	110
初期 P_1 [kPa]	400	300	200	100
容器温度[°C]	20			

3-1-2 実験結果ならびに考察

図 8 に無次元圧力の経時変化を示す．あわせて層内の物質移動解析の結果を示す同じ図に示した．フイティングにより得られた D は表 4 に示されている．算出無次元圧力 $P^*=0.8$ に到達する時間は，100～400kPa の条件で 2～7 秒となり，速やかに層内の圧力が平準化した．また，圧力が高いほど平準化が速い傾向となった．

物質移動係数 D は， 10^3 のオーダーとなり，実験結果を良好に再現できている．層内の物質移動の考察と解析モデルへ D を反映するために，1 章と同様の式(9)～(11)を用いた．式(9)の右辺第 1 項は Kozeny-Carman の式で粘性流を，第 2 項は分子流の物質移動係数を表す[9]．相当粒子径 d_p^* は同値の移動抵抗の均一球形粒子充填層モデルを想定した場合の粒子径である．粒子間隙の代表径 d_{path} は d_p^* から算出される水力直径を用いた．

$$D = \frac{(d_p^*)^2 \cdot P}{180 \cdot \mu} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} + \frac{d_{\text{path}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (9)$$

$$d_{\text{path}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{(1-\varepsilon)S_v} \quad (10)$$

$$S_v = 6/d_p^* \quad (11)$$

実験で得られた D に対し，式(9)～(10)よりを算出した d_p^* を表 4 に示す．各充填層で d_p^* は 4.5～4.9 μm とほぼ同じ値を示し，実験条件と同じく，物質移動係数が場の圧力に線形に比例する様子を表現した．化学蓄熱の反応材粒子は基本的に球形ではなく[10,11]，粒子の大きさに分布があることから，気体の移動経路が複雑となり， d_p^* が小さくなったと考えられる．

第 1 章($\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系)では， CaCl_2 充填層内の物質移動係数 D は，放熱反応に伴う充填率 $1-\varepsilon=0.43(@\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \Rightarrow 1-\varepsilon=0.59(@\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ の変化によって 1 桁小さくなった．本章の $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系では，本章 1 節で用いた反応器内で，放熱反応に伴って充填率が $1-\varepsilon=0.24(@\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3) \Rightarrow 1-\varepsilon=0.74(@\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3)$ と変化すると予想される[12]．一方，本節における D の実測結果は，充填率 $1-\varepsilon=0.44$ の SrCl_2 に窒素ガスを透過して得られた値であり，放熱反応に伴う充填率の変化を考慮していない．本実験結果から，充填率が小さい反応の前半では物質移動が速いと推察できるが，放熱反応の進行に伴う空隙の減少で D が小さくなり，物質移動抵抗が増大することが予想される．そこで，図 9 に示す物質移動距離 10mm の 1 次元モデルを想定し，物質移動係数 D の影響を検討した．なお，物質移動距離 10mm は 1 節の放熱実験で用いた反応器と同じ距離である．供給圧力と充填層内圧力の初期圧力差を 10kPa とし，平準化までの

時間を評価した。図 10 に無次元圧力 P^* の予測結果を示す。本節の実験で得られた物質移動係数よりも 2 桁小さい $D=1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ と仮定した場合でも、10~20s の時間スケールで層内圧力が平準化することが確認された。一方で、本章 2 節の反応器では、反応開始から 1200s 後で反応率が 0.38~0.69 に到達したため、この時間スケールの比較から現状の反応器では物質移動は放熱速度に対して十分に速く、律速にならないと推察できる。

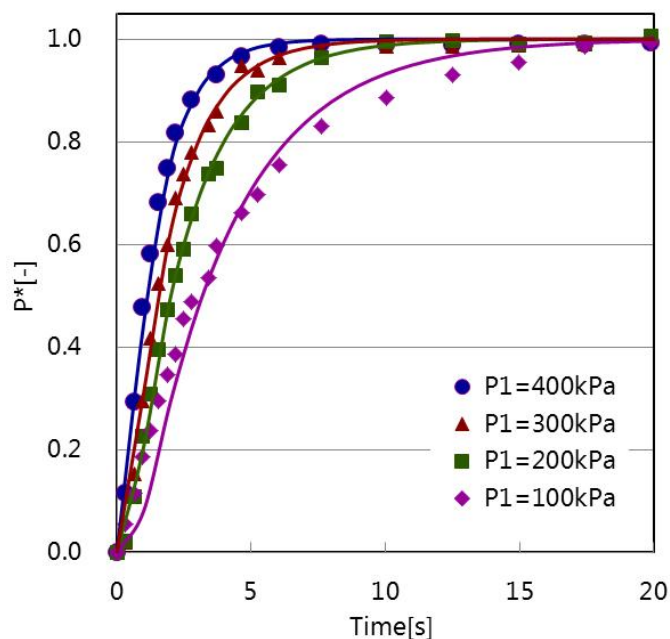


図 8 実験結果ならびに解析結果

表 4 物質移動係数 D のフィッティング結果と d_p^*

	a)	b)	c)	d)
$D \text{ [m}^2/\text{s]}$	3.4×10^{-3}	2.7×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.2×10^{-3}
$d_p^* \text{ [}\mu\text{m]}$	4.5	4.6	4.8	4.9

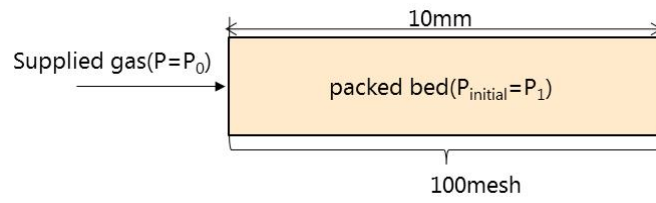


図9 一次元物質移動解析モデル(物質移動距離10mm)

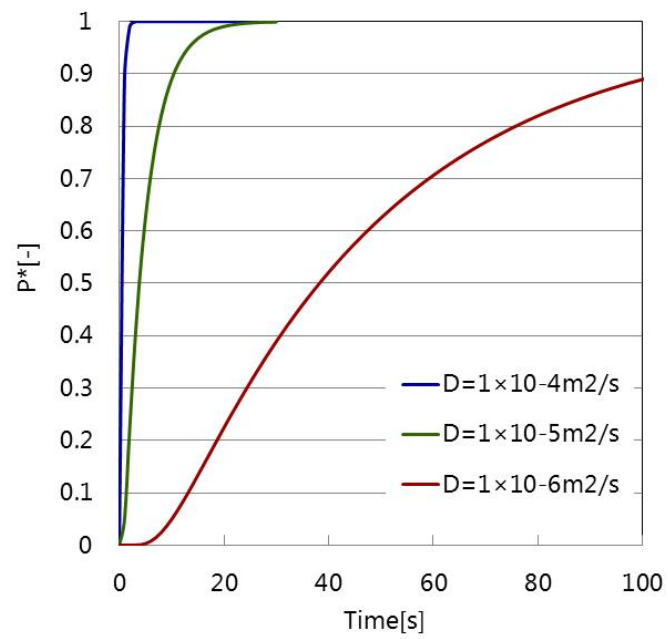


図10 解析結果

3-2 反応材充填層の反応挙動の評価

3-2-1 実験装置ならびに実験方法

本節では、総括反応速度に対する熱移動抵抗の影響と熱移動抵抗をなるべく低減した条件における総括反応速度の評価を目的とした。図 11 に実験装置図を示す。定用法で放熱操作時の反応量を定量する装置である。主構成はリザーブタンク(容積 2.2L)と反応器(容積 0.015 mL)である。タンクと反応器はバルブと気体アンモニアが移動する配管を介して接続した。加えて、タンクにはボンベからの NH₃ 供給ラインと装置内からアンモニアを排気するためのラインを接続した。反応器とタンクはそれぞれ恒温水槽と恒温室の内部に設置し、一定温度で管理した。タンクおよび反応器の温度を白金測温抵抗体(精度:±0.1°C)で測定し、タンク内の水蒸気圧力を圧力センサ計(精度:指示値の±0.2%)で測定した。放熱操作時には、反応器-タンク間のバルブを開放すると、あらかじめタンクに貯めてアンモニアが反応器に移動して放熱反応が生じる。反応に伴うタンク圧力減少量から以下の式を用いて、反応量を算出した。反応に伴うタンク圧力の量から式(12)-(17)を用いて NH₃ の反応モル量を算出した。式(12)-(15)は Soave-Redlich-Kwong 式である[13]。なお本装置の測定誤差は最大で 10%である。

$$\Delta P = \frac{RT}{\Delta V_{m,g} - b} - \frac{a\alpha}{\Delta V_{m,g}(\Delta V_{m,g} + b)} \quad (12)$$

$$a = \frac{0.4247R^2T_c^2}{P_c} \quad (13)$$

$$b = \frac{0.0866RT_c}{P_c} \quad (14)$$

$$\alpha = (1 + 0.8625(1 - (T/T_c)^{0.5}))^2 \quad (15)$$

$$\Delta n_{rea} = \frac{V_{all}}{\Delta V_{m,g}} \quad (16)$$

$$X = \frac{\Delta n_{rea}}{\Delta n_{theo}} \quad (17)$$

反応器にはステンレス製のブランクフランジを用いた。内部構造を図 12 に示す。反応器底部に粒子充填層を形成し、その上にステンレス不織布(厚さ 1mm)と φ1mm の穴が 1 個開いたステンレス板(厚さ 1mm)とを固定し、前節と同様に反応材充填部の容積を固定した。このように、放熱操作中における充填層の膨張抑制、熱移動抵抗の低減、高圧アンモニアの供給による粒子の飛散を抑制する構造とした。実験条件を表 8 に示す。条件 a は SrCl₂ と収縮性と高熱伝導度を有する膨張化グラファイト(以下 EG と表記)を重量比は 2:3 で混合して形成した。EG は EC1500(伊藤黒鉛株式会社, 平均粒径は 7μm, 嵩密度は 0.06g/cm³)

を使用した。充填層 b~d は SrCl_2 のみで構成し、伝熱距離(=層厚み)の影響を検証することを目的として作成した。試料の充填量、粒径および充填率を固定し、層厚みを変化させた。

放熱操作では、反応器を 20°C の恒温水槽に浸し、 420kPa のアンモニアガスを供給した。なお、あらかじめ反応器内の SrCl_2 を $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ の状態とし、その後 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \Rightarrow \text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ の放熱水和反応を評価した。

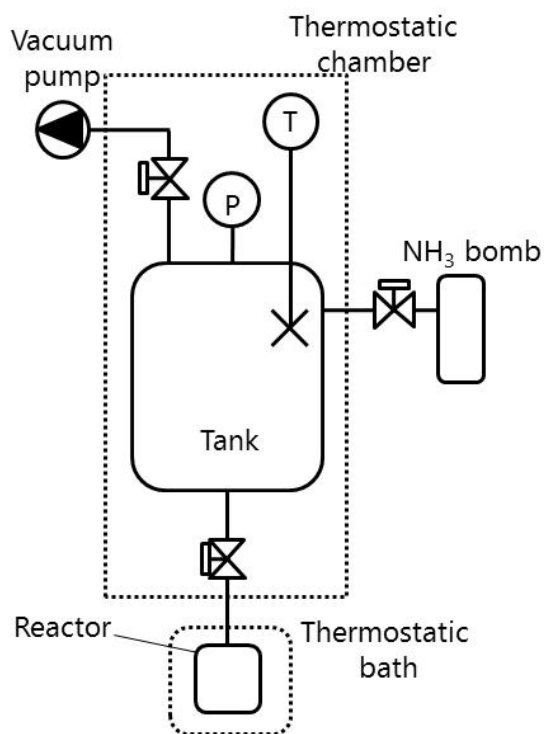


図 11 実験装置概略図

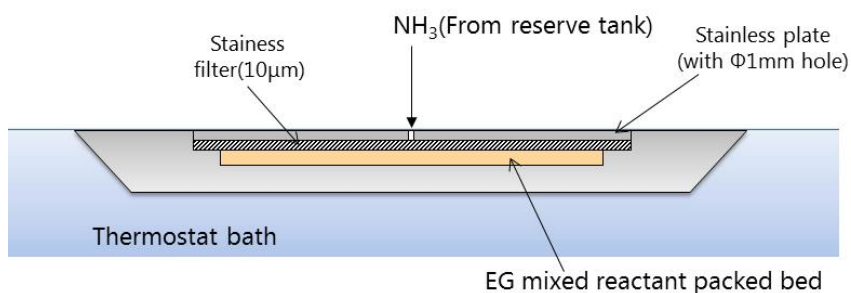


図 12 反応材充填層の設置状況

表 8 実験条件

	a	b	c	d
充填層厚み	1.5 mm	0.5 mm	1.5 mm	2.5 mm
SrCl ₂ 充填量	0.40 g(EG0.60g混合)		0.35 g	
SrCl ₂ 粒子径	25~40 μm			
反応器温度	20 °C			
供給NH ₃ 压力	420kPa			

3-2-2 実験結果ならびに考察

反応率の経時変化を図 13 に示す。充填層 a(EG 混合充填層)では、反応開始から 5 秒ほどで反応率 0.8 に到達した。このように非平衡で熱移動抵抗をなるべく小さくした条件では、単粒子の反応速度は十分に速いことが確認された。2 節の充填層反応器における放熱現象は、1000 秒で反応率 0.59 に到達した。この結果と比較すると、特に伝熱の影響が少ない反応初期では、速やかな反応の進行が観察されたため、粒子の反応速度は蓄熱モジュールの放熱速度に対して十分に速いと考えられる。

充填層 b~d では、反応率 0.2 までの初期では、充填層 a と同程度の速度であったが、以降で反応速度が低下し、その傾向は伝熱距離が長いほど顕著になった。反応率 0.8 に到達するのみ要する時間は、充填層 b, c, d でそれぞれ 15s, 56s, 111s であった。前節の検討から層内の物質移動も速やかに進行することから、熱移動が律速であり、総括反応速度に大きく影響することが明らかとなった。

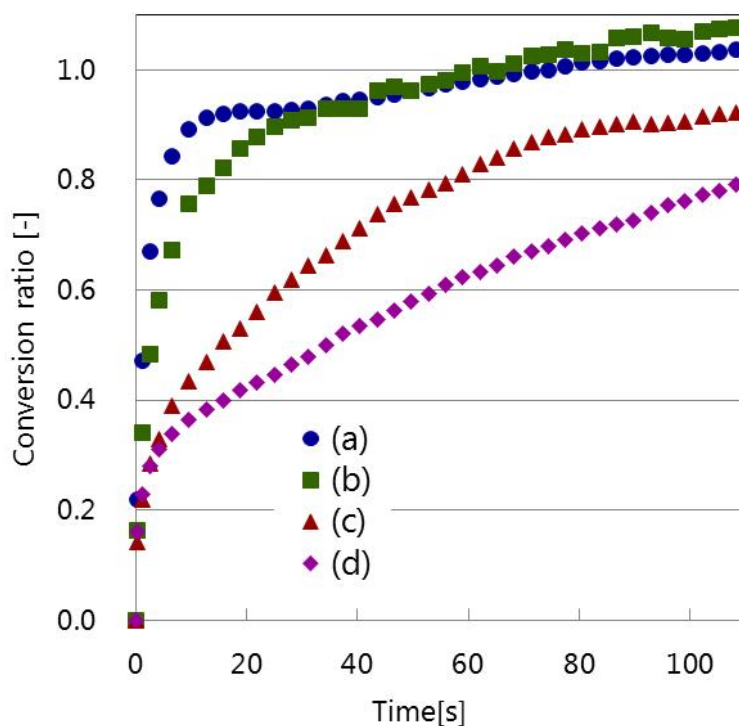


図 13 反応率の経時変化

3-3 熱移動抵抗の測定

3-3-1 実験装置ならびに方法

前節で層厚みが総括反応速度に大きく影響することが確認された。本節では、装置設計に向けた基礎的な知見を取得することを目的に、反応を伴わない条件で層内の有効熱伝導率 λ_b と充填層-反応器壁面間の接触面の熱通過率 h_c を実験的に評価した。図14に示す温度傾斜法測定装置を用いた。ステンレス容器の底部に温度傾斜法の測定部を設置した。ステンレス容器全体は空気恒温室内にあり、圧力計、真空ポンプが接続されている。粒子充填層は断熱素材の治具の内側で形成され、上下のステンレス円柱の間で固定されており、径方向への熱移動を抑制するため、測定部周囲をグラスウールで覆った。ヒーターと制御器を用いてステンレス上部をステンレス容器の温度よりも高温で一定温度に制御し、測定部の上下方向に定常の温度勾配を発生させた。

測定部のステンレス製円柱には、中心軸上に上下で各4点ずつ温度を白金測温抵抗体により測定した。発生した温度勾配とステンレスの熱伝導度値(16.7 W/m/K)から熱通過熱量 Q 算出した。また、温度勾配を外挿すること充填層の上下面の温度差 ΔT を算出した。算出した値を用いて式(18)に示すFourierの法則より熱抵抗(d/λ)を算出した。

$$\frac{q}{A} = -\lambda \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right) = \frac{\lambda}{d} \cdot \Delta T \quad (18)$$

また、ステンレス円柱表面に a)何も塗布しない b) 熱伝導グリス(熱伝導度:16W/m/K)を塗布した 2通りの実験を各条件に対し実施した。a)では層内の熱抵抗とステンレス面-充填層間の接触熱抵抗を含めた総括の熱抵抗が算出され、b)では、接触熱抵抗が無視できると仮定すると、層内の熱抵抗のみが算出される。接触熱抵抗は a)と b)の結果から式(19)を用いて求めた。

$$\frac{d}{\lambda_{\text{overall}}} = \frac{d}{\lambda_b} + \frac{2}{h_c} \quad (19)$$

実験条件を表 9 に示す。測定雰囲気は 100, 400kPa の窒素雰囲気条件とし、反応を伴わない条件で、SrCl₂ 充填層の熱抵抗を実測した。粒子充填層は粒径 100 μ m 以下の SrCl₂ 粒子で構成し、充填率 0.42 とした。

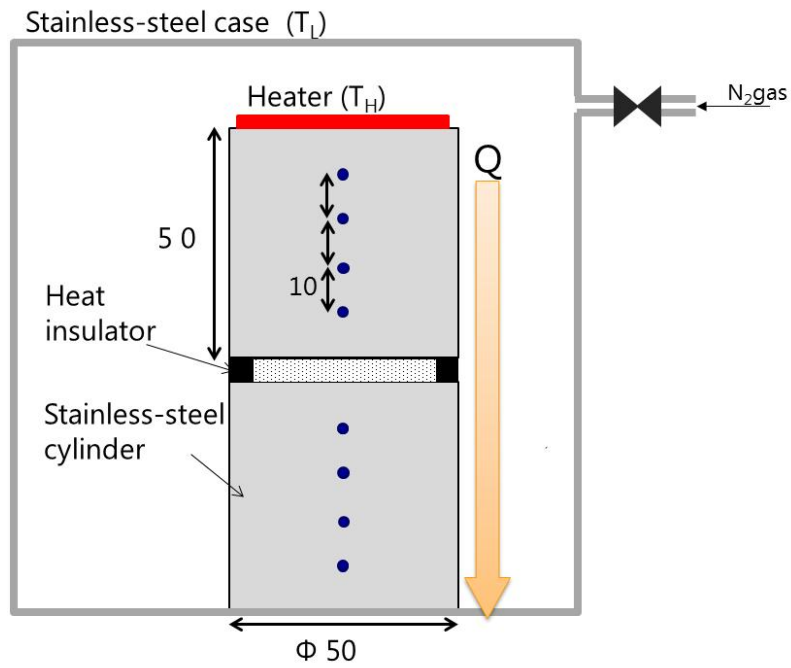


図 14 実験装置図

表 9 実験条件

充填部径	40 mm
充填部厚み	5 mm
SrCl ₂ 粒子径	~ 100 μ m
充填重量	7.5 g
充填率	0.42
容器内温度[$^{\circ}$ C]	30
ヒーター温度[$^{\circ}$ C]	80
雰囲気窒素圧力[kPa]	100, 400

3-3-2 実験結果ならびに考察

表 10 に熱抵抗の測定値から算出した層内有効熱伝導度と接触面の熱通過率をまとめる．有効熱伝導度は $\lambda_b=0.20\text{W/m/K}$ 程度，接触面の熱通過率は $h_c=200\text{W/m}^2/\text{K}$ 程度となった．また，圧力条件による変化は小さく先行研究の報告と一致した[14,15]．実際の反応現象では，放熱反応に伴って充填層の充填率が $1-\varepsilon=0.24(@\text{SrCl}_2\cdot\text{NH}_3)\Rightarrow 1-\varepsilon=0.74(@\text{SrCl}_2\cdot 8\text{NH}_3)$ の間で変化するため，今後この影響を詳細に評価する必要がある．しかし，一般に反応材粒子充填層の有効熱伝導度は $\lambda_b=0.1\sim 0.2\text{W/m/K}$ 程度と言われており， 1W/m/K を超えるためには，高熱伝導性を有する膨張化グラファイト粒子と，反応材粒子を混合・圧縮成形するなどの特別な工夫が必要と先行研究にて報告されていることから[3]，本実験の結果から，本研究対象の $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系もこの傾向から外れないと考えられる．前節ならびに本節の結果から，熱移動抵抗の低減による熱移動促進が高出力化への鍵となることが明らかとなった．

表 10 実験結果

雰囲気圧力	100kPa	400kPa
λ_b	0.19	0.20
h_c	190	200

4 結言

高压冷媒であるアンモニアを反応気体とする $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系化学蓄熱を対象とした。本研究では、充填層型反応器を用いた放熱操作の実証と装置設計に向けた基礎的知見の取得を目的として、検討を行った。以下に成果を示す。

1. 蒸発器温度 $-20, -10, 0^\circ\text{C}$ の低温下で、 $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系化学蓄熱の放熱操作を実証した。本実験において、1200s で到達した回収熱量基準の反応率は $0.38\sim 0.58$ であった。実験終了後の充填層の様子から、粒子が架橋することにより、蓄放熱反応中の反応材充填層は見かけの体積を一定に保つことが確認された。
2. 粒子の化学反応は非平衡の条件では速やかに進行し、層内の物質移動も 10mm の物質移動距離では十分に速いことが確認された。
3. 層厚み(=熱移動距離)の増大とともに充填層の総括反応速度が大きく低下したことから、現状の充填層型反応器では熱移動が放熱速度に対して律速過程であることが明らかとなった。

NOMENCLATURE

q	W	瞬間出力
C_p	kJ/kg/K	熱容量
ρ	kg/m ³	密度
F	m ³ /s	流量
T	°C	温度
Q_{ave}	W	平均出力
t	s	時間
X	-	反応率
ΔH	J	反応熱
P^*	-	無次元圧力
P	kPa	圧力
D	m ² /s	物質移動係数
d_p^*	m	相当粒子径
μ	kPa·s	粘度
d_{path}	m	粒子間隙の代表径
ε	-	空隙率
R	J/mol/K	気体定数
M	kg/mol	モル質量
S_v	m ² /m ³	比表面積
V_m	m ³ /mol	モル体積
n	mol	モル数
A	m ²	面積
λ	W/m/K	熱伝導度
d	m	距離
h_c	W/m ² /K	接触面の熱通過率

Subscript

f	熱媒流体
ave	平均値
heat	熱量基準

theo	理論値
initial	初期条件
t	任意時間における値
g	気体
c	臨界点
rea	反応
all	合計
overall	総括
b	充填層

参考文献

- [1] C. W. Chan, J. Ling-Chin, and A. P. Roskilly, *Appl. Therm. Eng.* 50, 1257 (2013).
- [2] S. Spoelstra, W. G. Haijie, and J. W. Dijkstra, *Appl. Therm. Eng.* 22, 1619 (2002).
- [3] 藤岡恵子,気固系粒子の反応伝熱促進の技術ロードマップ,骨太のエネルギーロードマップ, pp. 211-219(2010)
- [4] R.G.Oliveira et. al.,Study of a non-isothermal, non-isobaric consolidated reactive bed for chemisorption icemakers, *Chemical Engineering Journal* ,138,416-424(2008)
- [5] T.X.Li, et.al.,Development of sorption thermal battery for low-grade waste heat recovery and combined cold and heat energy storage,*Energy*,107,347-359
- [6] L. Scapino, et.al., Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale,*Applied Energy*,190,920-948(2018)
- [7] 山内崇史,化学蓄熱デバイスにおける反応速度解析技術,JSAE シンポジウム(2015)
- [8] C.Y.Liu, et., al., Ammonia Absorption on Alkaline Earth Halides as Ammonia Separation and Storage Procedure, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,77,123-131,(2004)
- [9] 井上誠司 2007 年度名古屋大学博士論文
- [10] 平田雄志ら,塩化カルシウム/メチルアミン系ケミカルヒートポンプにおける反応固体物質の体積変化,化学工学論文集,19,2,338-343(1993)
- [11] 王剣虹ら,密閉系ケミカルヒートポンプ材料としての粒子膨張を考慮した硫酸カルシウム充填層の熱物性, *J Soc Inorg Mater Jpn*,20,362,15-20(2013)
- [12] Fulks, G., et al.,A Review of Solid Materials as Alternative Ammonia Sources for Lean NOx Reduction with SCR,SAE Technical Paper 2009-01-0907(2009)
- [13] Iwata, R., Yamauchi, T., Hirota, Y., Aoki, M., and Shimazu, T., *Proceedings of International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, Fukuoka* (2013), pp. 193-197.
- [14] Y.Hirata, et al.,V Minsk International Seminar(2003)
- [15] 松田敬幸,HFC-134a/活性炭系における吸着特性と粒子充填層の伝熱特性,2015 年度冷凍空調学会,C-213

第3章 CaO/H₂O系化学蓄熱における加圧蒸気供給による蓄放熱反応の
可逆性の維持・向上に関する研究

1 緒言

気固反応を用いる化学蓄熱の技術的な課題は多く、社会実装された例はまだない。最も大きな課題の一つは蓄放熱反応の可逆性が保証されていないことである。高温域に適応するMgO/H₂O系、CaO/H₂O系、CaO/CO₂系などの反応系では、一般に固体粒子の焼結が懸念される[1]。固体粒子の焼結は、粒子の表面エネルギーを駆動力として進行する。その進行速度は温度、雰囲気気体の種類と圧力、反応時間、粒子充填層の空隙率、粒子径、粒子形状、固体そのものの物性など、様々な要因に影響される複雑な現象であり[2-4]、粒子表面構造の消失、粒子のち密化、そして粒子同士の凝集・合一により、粒子径が大きくなり、緻密な粒子が形成される[1]。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。MgO/H₂O系、CaO/CO₂系では、焼結の進行は粒子内部への反応気体の移動抵抗の増大や反応界面の減少などにつながり、反応材が失活するとの報告が既にされている[1,3,5]。

本研究では、470~600°Cの高温熱の貯蔵に適応するCaO/H₂O系化学蓄熱を対象とした。以下に反応式を示す。特徴としては、化学蓄熱に利用される反応系の中でも蓄熱密度が大きく、材料コストが低いことが挙げられる。作動温度域が高温であることから、集中太陽光発電施設、セラミックスなどの加熱炉、コージェネレーションシステムのエンジン排熱利用などへの適用が想定されている[6,7]。図1にCaO/H₂O系化学蓄熱の理論操作平衡線図を示す。放熱操作時に水蒸気圧を70kPa以上とすれば、蓄熱温度と同レベルの500°Cの熱を熱需要に供給可能である。



CaO/H₂O系については、反応速度・平衡論的な検討[6,8]や試作反応器の性能評価[7,9]などを中心に古くから研究されてきており、蓄放熱反応の可逆性に関しても複数の報告例が存在する。反応材充填量10mg以下である熱重量天秤(TG)を用いた蓄・放熱の繰返し実験では、50~100回まで十分な反応速度と到達反応率を維持することが確認されており[6,10,11]、小さなスケールの実験系では一定の可逆反応性を有することが知られている。一方、試作反応器を用いた検討では、反応器の形状・スケールが様々であり、可逆反応性に関する報告も多岐にわたる。例えば、反応材充填量14~420gの反応器を用いて6~100回の繰返し試験が実施されている。性能の低下がほとんど無いと報告されている事例がある一方で[12-14]、反対に6回の蓄放熱の繰返しで充填層の最大到達温度が230°C低下したとの事例もある[15]。このように、可逆反応性について多様な報告がなされており、長期に亘って可逆反応性を維持する粒子充填層の状態や蓄放熱条件を整理できていない現状である。一方、焼結に対して、反応材粒子への工夫によって活性低下を予防する手段が試みられている。例えばチタン酸カルシウム骨格とCaOとの複合材料[16]やカーボン多孔体[15]やパーミキュライト[11]などの多孔性材料への蓄熱材担持が提案されている。これらは一定量以上の粒子が互いに接触することを防ぐことがねらいであり、TGなどを用いた検討において、可逆反応性の維持に対して一定の有効性が示されている。ただし、蓄熱密度の低下や材料コストの増大を招く可能性があるため、さらなる材料設計手法の探索と実証が必要である。また、上述したように、高温域の反応系大規模プラントへの導入が期待されるため[6,7]、大型の蓄熱装置が想定され、それに比例して充填層

体積も大きくなるものと考えられる。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懸念される。したがって、実装プロセスを考慮した条件で、反応材を含めた試作反応器の可逆反応性と、可逆反応性を維持あるいは向上する手法について、知見の蓄積が必要である。

焼結に起因される可逆反応性の低下に対して、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反応性を維持することが期待できる。また、化学蓄熱の反応材の性質として、蓄放熱の繰返し中に粒子の微粒化や粒子表面構造の再形成などの現象が起こることが一般に知られている。実際にホタテ貝殻を原材料にした CaO 粒子を用いた反応では、7回の繰返し反応中に到達反応率が 0.1 以下から 0.84 まで増大し、比表面積は 7 倍となったと報告されている[17]。さらに、高温焼成や燃焼排ガス中の SO₂、CO₂ の吸収・脱離反応の繰返しで活性を失った CaO 粒子に対し、水和脱水処理を行うことで活性が回復し、CO₂ や SO₂ の吸収性能が復活したという報告もある[18,19]。これらの報告によると、水蒸気を用いた CaO 粒子の活性回復メカニズムは、CaO⇒Ca(OH)₂⇒CaO の過程で生じる約 2 倍の体積膨張・収縮と再結晶化により、粒子に亀裂や細かな細孔が形成されることであるとされている。同時に水和時の水蒸気供給が高圧であるほど効果が大きいと指摘されている[19]。このことから、供給蒸気圧の加圧による反応促進は、反応性の回復につながる可能性があり、蓄放熱反応の可逆性の維持に加え、その向上につながる可能性がある。

本研究では、450～600℃ の高温域の対応する CaO/H₂O 系化学蓄熱を対象とし、放熱時の供給水蒸気圧力を高圧の 150kPa とし、蓄放熱反応の可逆性を評価した。上記で指摘したようにより高圧水和条件とすることで、焼結粒子内の物質移動が促進され、微粒化や比表面積の拡大につながり反応活性が維持されることが狙いである。反応材充填量 1kg の充填層型反応器を用い、蓄・放熱操作を合計 59 回繰返した。高圧条件下における蓄放熱の繰返しが反応器の放熱挙動や反応器内部の反応材へ及ぼす影響を評価した。

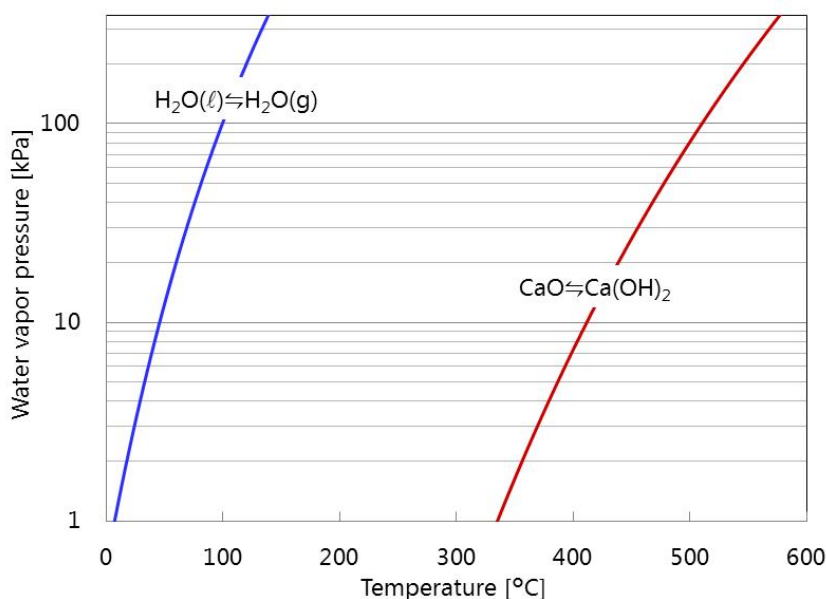


図 1 CaO/Ca(OH)₂系化学蓄熱の反応平衡線図

2 充填層型反応器を用いた蓄放熱繰返し実験

2-1 実験装置ならびに実験方法

図2に本実験で使用した蓄・放熱装置の概略図を示す。主な構成は水蒸気ボイラーと電気炉内に設置された反応器であり、各器が蒸気配管で接続されている。図3、4に使用した充填層型反応器の写真と詳細を示す。具体的な構造として、反応器はステンレス製の円筒形容器であり、1kgのCa(OH)₂粒子(純度 > 96%, $d_{p50} = 39 \mu\text{m}$, 関東化学)を内部の反応材充填部(径106 mm, 高さ206 mm)を充填した。ただし、反応器内部の軸中心に沿って水蒸気を充填層に考究するためのステンレス管が底面まで伸びている。ステンレス管には水蒸気が入り出す幅5mmの穴が合計17個等間隔に開いており、その周囲に粒子混入による閉塞を防ぐため、厚み1 mmのステンレスメッシュを巻いた。下面から垂直に60 mmの高さの地点に、半径方向に中心から30, 40, 50 mmの3ヶ所にk型熱電対を挿入した。また、反応器底部の中心から50 mmの位置に圧力センサを設置した。放熱操作時にボイラーから供給された水蒸気は配管を通して反応器の軸中心まで到達し、そこから充填層内を反応器の径方向に移動する。また、反応器の外側にはフィンがついており、発生した反応熱は最終的に反応器外部の雰囲気空気中に放熱される。蓄熱操作時には、電気炉で反応器を外部から加熱し、反応材から脱離した水蒸気は配管を通して大気へ放出される。

表2に繰返し実験の実験条件を示す。本実験では、蓄・放熱操作を合計で59回行った。放熱操作時には、反応器内での水蒸気の凝縮を防ぐために反応器外壁の初期温度が220°Cとなるよう電気炉温度を設定し、ボイラーより水蒸気を供給した。供給蒸気圧は基本的に150 kPaとしたが、供給圧力の影響を評価するために、54回目の放熱操作のみ300kPaの水蒸気を供給した。蓄熱操作時には、大気とつながるバルブを開放状態としたまま、反応器外壁温度が550°Cとなるよう雰囲気温度を制御した。蓄熱操作の終了は、蓄熱操作中に大気解放バルブを一時的に閉じた状態で反応器の内圧上昇が認められないと判断されたときに蓄熱終了と見なし、結果的に10h以上となった。

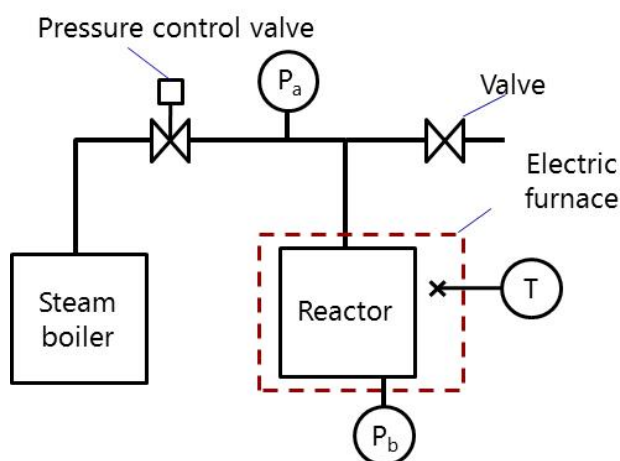


図2 実験装置全体の概略図

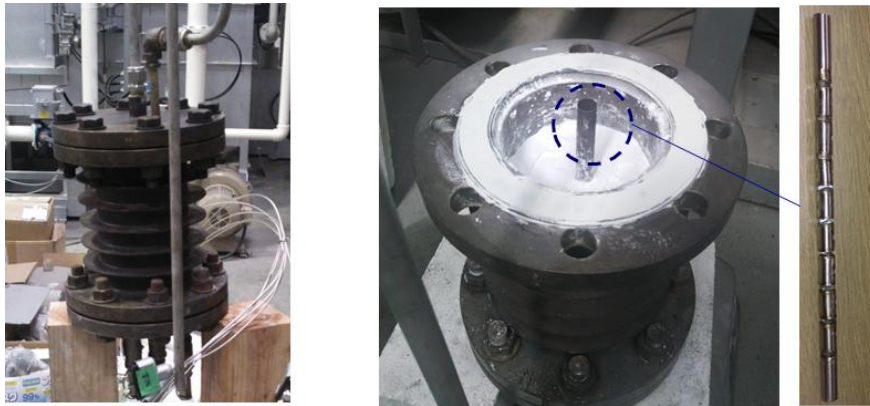


図3 反応器の写真

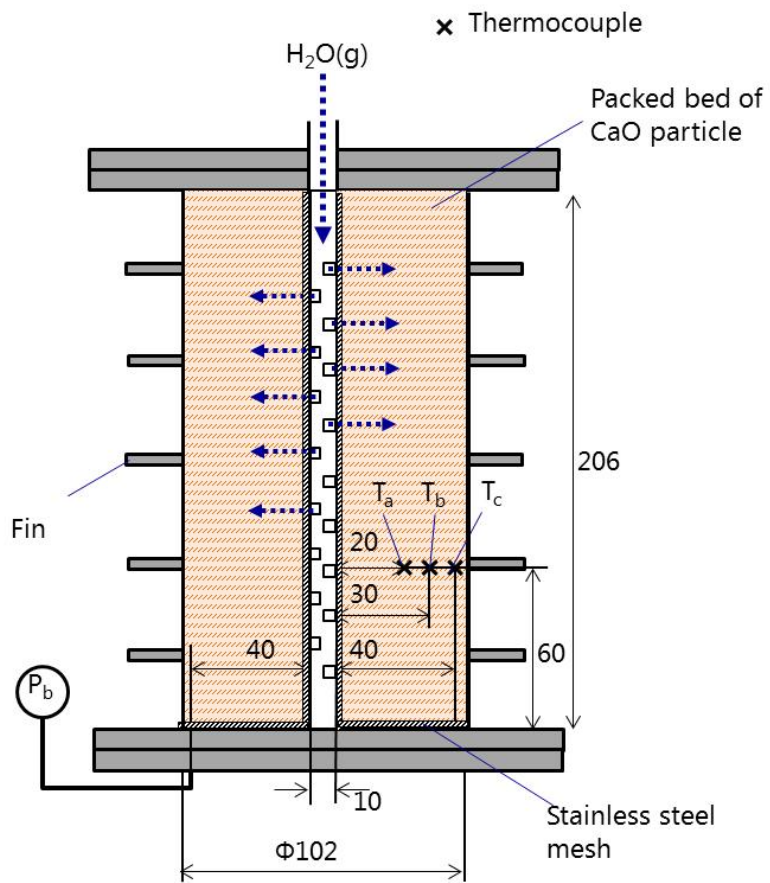


図4 反応器の内部構造

2-2 繰返し実験中の放熱挙動の評価と反応材の分析方法

放熱操作中の充填層の温度を熱電対で測定し、各サイクルの放熱挙動を評価した。また、1, 12, 32, 50, 56 回目の放熱操作では、反応前後で反応器の重量を測定し、重量変化から放熱時の水和反応率を定量した。50 回目の放熱終了後に反応器内の反応材の一部をサンプリングし、窒素ガス吸着装置 (Belsorp-mini II, マイクロトラックベル) を用いた表面構造の分析と、熱重量天秤 (TGA-50, 島津製作所) を用いた反応速度の評価を行った。反応器の底面から層高さ 100mm, 中心から 30mm の地点に位置する反応材を少量サンプリングし、ふるいを用いて a) 粒子径 250 μ m 以下, b) 粒子径 2mm の粒子の 2 種類に分け、これらを分析対象とした。それ以上の大きさの粒子は、分析装置の測定範囲の制限(重量, 粒子の大きさ)のため、分析していない。熱重量天秤を用いた分析では、測定セルに 10mg のサンプルを充填した。始めに窒素雰囲気下 500 °C で 30 min 脱水処理をした後、雰囲気温度 200°C, 水蒸気分圧 20 kPa(窒素分圧 80kPa)の条件で水和反応速度を評価した。また、56 回目の放熱終了後も同様に反応材をサンプリングし、窒素ガス吸着分析を行った。これらの分析は比較のため試薬の Ca(OH)₂ に対しても同様に実施した。

表 1 実験条件

Repetition	Discharging	Charging
	Temperature/Pressure/Time	Temperature/Pressure/Time
1 st to 53 rd	220 °C/150 kPa/60–90 min	
54 th (Reactivation)	220 °C/300 kPa/60–90 min	550 °C/atmospheric air/> 10 h
55 th to 59 th	220 °C/150 kPa/60–90 min	

3 実験結果ならびに考察

3-1 繰返し蓄熱操作の前後における反応材の変化

図 5a に実験前の反応材充填層の様子, 図 5b, 5c に 50 回目の放熱終了後の反応材充填層の様子を示す. 図 5b は充填層の上部表面の状態であり, 図 5c は充填層の上部の粒子を一時的に取り除いた層高さ 100mm の地点の様子である. 実験前の粒子径は $d_{p50} = 39 \mu\text{m}$ の粒子充填層(図 5a)だったのに対し, 50 回の蓄放熱を繰返した後では, 焼結により大きな塊状物が形成された. 塊状物の粒子径を確認したところ, 充填層の上部では直径は最大 10-20 mm 程度(図 5b), 充填層の内部では, 直径最大で 50 mm 程度(図 5c)であった. 反応器内で焼結による粒子径の変化に分布があり, 反応器底部に近いほど粒子径が大きくなる傾向を確認した. これは, 充填層が高さ方向に長く, 底部に近いほど粒子の重さにより充填密度が大きくなり, 粒子同士の接触点が増加したことにより, より焼結が促進されたためと考えられる. 近年, 反応材充填量 2.4kg の充填層反応器を用いた 35 回の蓄放熱の繰返しが実証されており, 本研究と同様に繰返し後に焼結による粒子径の増大が確認されている[20].

50 回目の放熱終了後に反応材を部分的にサンプリングした. 充填層上部(図 5b)の粒子を少量集めてふるいを用いて a)粒径 250 μm 以下の粒子, b)粒径 2mm 程度の粒子に分け, 窒素ガス吸着装置と熱重量天秤を用いて, 反応材の表面構造と反応活性の変化を評価した. 図 6 に示すように, 繰返し反応を経た反応材は, 大きい粒子ほど細孔容積と BET 比表面積が, 試薬の反応材と比較して減少する傾向にあり, 焼結による粒子の表面構造の消失を確認した. また, 図 7 に熱重量天秤を用いて評価した各サンプルの低水蒸気分圧における水和反応率の変化を示す. 粒子径 250 μm 以下の粒子は, 反応速度の低下は見られず, むしろわずかに向上したが, 到達反応率は 1 割ほど減少した. 粒子径 2mm の粒子は, 反応率 0.4 まではほぼ同程度の反応速度であるが, 以降徐々に反応速度が低下し, 反応率 0.8 に到達するのに, 試薬の反応粒子と比較して 6 倍以上の 33 分を要した. 焼結により粒子のち密化と粒子径増大が進み, 粒子内の水蒸気移動抵抗が大きくなったことが反応速度低下の要因と考えられる.

図 6, 7 の結果から, 粒子径が大きいほど粒子の表面構造と反応活性が低下する傾向にあることを確認した. 本研究では, 最大で粒子径 2mm の反応材を分析したが, 図 5c に示されるようなより大きな粒子では更に反応性が低下すると推測される. 図 6, 7 で確認されたように, 繰返し後の反応器内では, 様々な大きさの粒子が存在しており, 反応器内の反応材全量の焼結や失活の程度や分布を評価できておらず, 今後, より網羅的な分析が必要である.



図5 反応器内の反応材充填層の様子

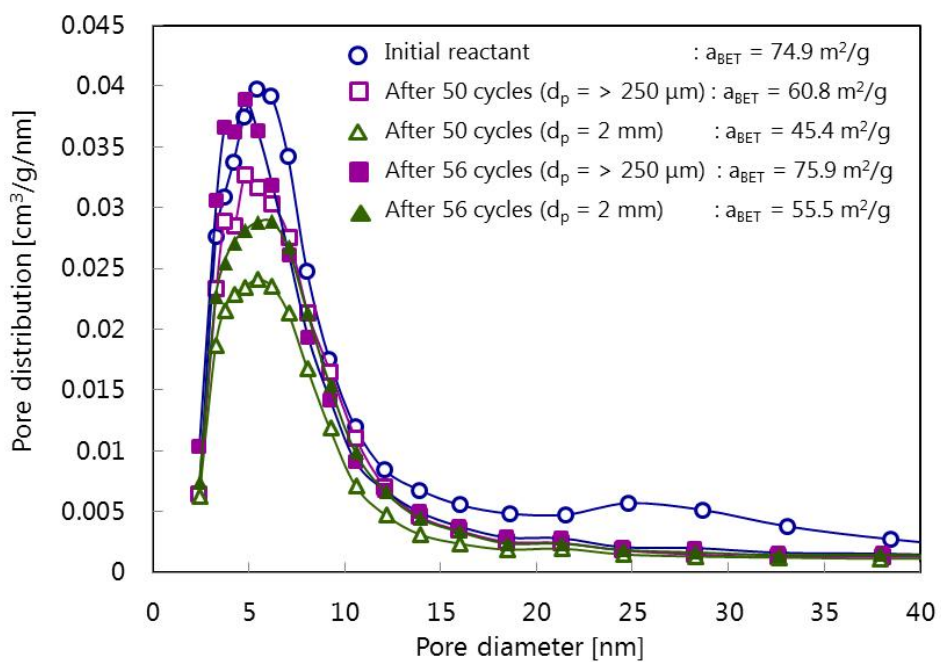


図6 窒素ガス吸着細孔分析の結果

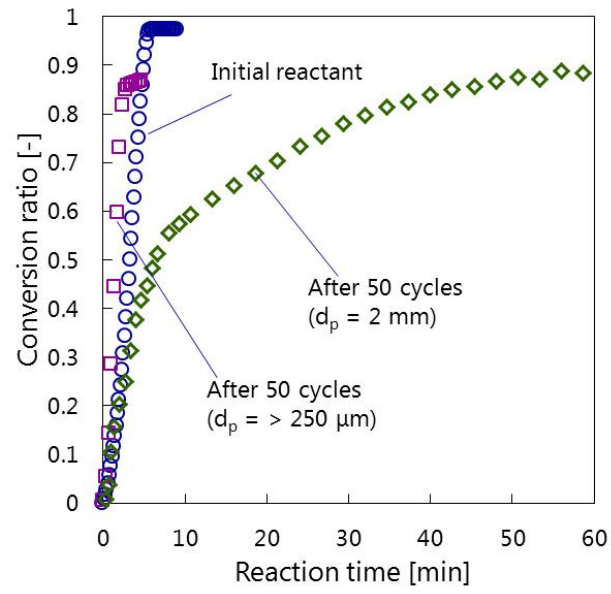


図7 反応速度評価の結果

3-2 単一の放熱操作における放熱挙動

反応材充填量 1kg の充填層型反応器を用い、蓄・放熱操作の繰返しにおける放熱挙動の変化を評価した。1~53 回目の放熱操作では供給水蒸気圧力を 150kPa とした。図 8 に一例として 12 回目の放熱操作における層内の温度履歴と底部圧力の経時変化を示す。圧力挙動がわずかに波打っているのは、ボイラーと圧力制御バルブの制御能力によるものである。反応器下部の圧力は反応開始 1 分以内に $P_b = 150\text{kPa}$ に到達し、その後圧力を維持し続けた。このことから充填層内の蒸気移動の速やかな進行を確認した。充填層内の各温度測定点は、水蒸気供給後から速やかに上昇し、2~3 分で最高温度に到達し、その後反応器の内部壁面に近いほうから順に低下した。この過程では、 T_a - T_c 間の温度差は最大 167°C になるなど、反応器の径方向に大きな温度勾配が生じており、層内の熱抵抗が放熱挙動に大きく影響していることがわかる。これらの熱・物質移動に関する傾向は、59 回目までのすべての放熱操作で同じように確認された。

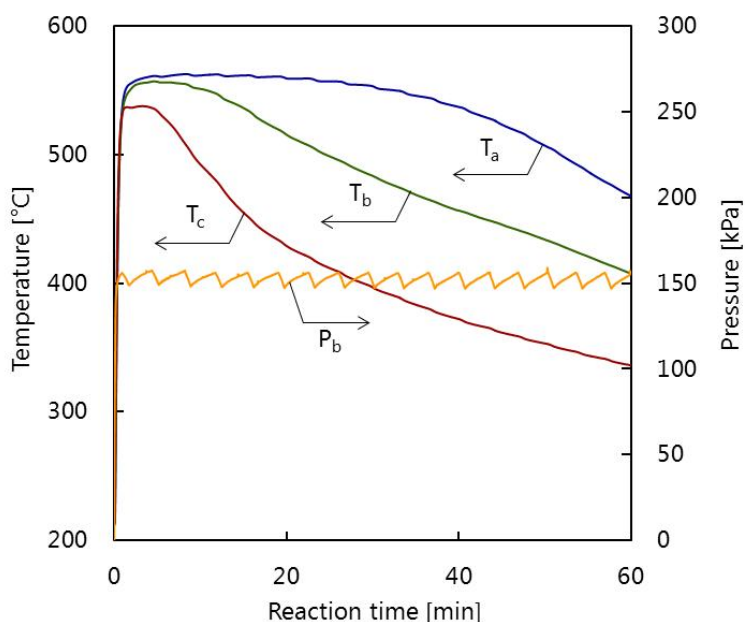


図 8 充填層内の温度圧力の経時変化(放熱操作 12 回目)

3-3 蓄放熱操作の繰返しに伴う放熱挙動の変化

反応材充填量 1kg の充填層型反応器を用い、蓄放熱操作の繰返しにおける放熱挙動の変化を評価した。1~53 回目の放熱操作では供給水蒸気圧力を 150kPa とした。図 9 にいくつかの放熱操作における層内温度(測定点 T_a)の挙動の変化を示す。層内温度が最大値に到達する時間に大きな変化がないものの、繰返しの増加に伴って温度低下の開始時間が早くなる傾向にあった。詳細な傾向を確認するために、放熱時間(： T_a が 500°C を超えてから、 $T_a \geq 500^{\circ}\text{C}$ を維持した時間)を定義した。図 10 に放熱時間とサイクル数の相関を示す。始めの 2~17 回目では、放熱時間は 48~60 分の範囲で推移した。18~30 回目では、放熱時間は減少し、以降の 53 回目まで 17~36 分の範囲でばらつきながら推移した。図 11 に 1, 12, 32, 50, 56 回目の放熱操作における到達反応率を示す。放熱操作開始からの経過時間が統一されていないことに注意しながら傾向を評価すると、到達反応率は基本的に低下する傾向にあった。たとえば、50 回目では 60 分間で 0.63 に到達したが、これは同じ反応時間の 1 回目に対して 22% 程度低い。また、12 回目での反応率は 80 分間で 0.87 であったが、32 回目では反応率は 90 分で 0.67 に到達した。

図 9~11 の結果から、繰返し回数増加に伴い放熱時間が短縮し(特に 18~30 回目)、到達反応率は全体として減少する傾向にあった。ここで、放熱反応では、反応材粒子の総括反応速度と層内の熱移動、層内の物質移動の 3 つが連成的に生じる。前述の通り、全ての放熱操作で層内の物質移動は十分に速く、層内の物質移動は、放熱挙動の変化に大きく寄与しないと考えられる。繰返しに伴う粒子充填層の状態の変化は反応器内の熱移動速度に当然影響するものと考えられるが、熱移動速度の変化の寄与が大きい場合は、基本的に到達反応率の低下と放熱時間の短縮は同時に起こらないため、53 回までの繰返し操作で観察された傾向の主要な原因ではないと推測される。図 5~7 より、蓄放熱反応の繰返しに伴う焼結で、反応材粒子の表面構造は消失し、粒子径は大きくなり、反応活性は低下する傾向にあることが確認された。この結果と上記の熱・物質移動に関する考察から、蓄放熱反応の繰返しに伴って反応材の反応活性が低下し、放熱時間と到達反応率の減少につながったと推測される。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、供給蒸気の加圧が、焼結により粒子径が増大した状態においても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。

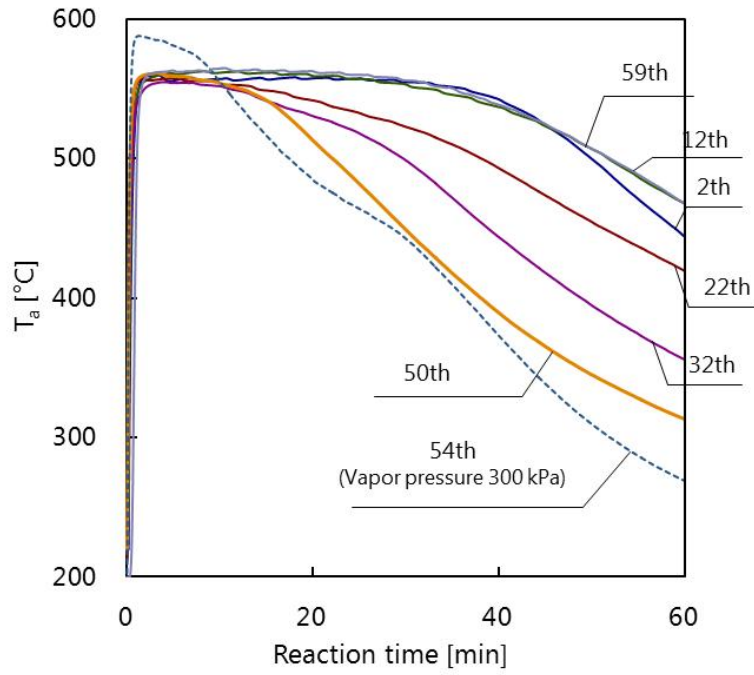


図9 繰返しに伴う層内温度挙動の変化

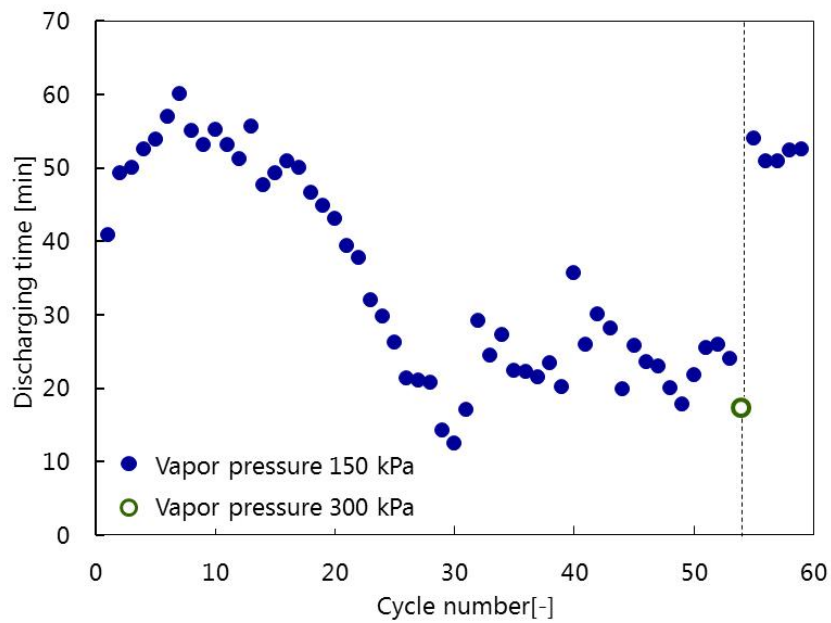


図10 放熱時間(: $T_a \geq 500^\circ\text{C}$ を維持する時間)とサイクル数の相関

3-4 加圧蒸気供給による蓄放熱反応の可逆性向上の可能性

反応材充填量 1kg の充填層型反応器を用い、蓄・放熱操作の繰返しにおける放熱挙動の変化を評価した。1~53 回目の放熱操作では供給水蒸気圧力を 150kPa とした。54 回目の放熱操作時では、供給水蒸気圧を 300kPa に変更し、その後 59 回目までは再び 150kPa で放熱操作を行った。54 回目では蒸気圧が高いことに起因して充填層内の最大到達温度は高くなったが、放熱時間は 17 分と短く、それまでの放熱操作と同じ傾向を示した。しかし、その後の 55~59 回目では放熱時間は増大し、低下傾向が始まる前と同程度の放熱時間を維持した(図 9, 10)。さらに、56 回目の到達反応率は 0.77 であり、同じ反応時間の 32 回目と比べると 15% 増加した(図 11)。また、活性回復後のサンプルは活性回復前より多くの細孔容積と比表面積を有している傾向にあり(図 6)、より大きな焼結粒子に関しても同様の現象が生じていると予想される。供給蒸気圧を 150kPa から 300kPa に変更したことにより、焼結粒子内の物質移動が促進されて粒子の不活性層にまで水蒸気が浸透した結果、放熱反応が促進されて、粒子表面構造の再形成や微粒化につながり、反応活性の回復につながったと推測される。

本実験の結果から、通常の放熱操作より、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確認した。また、その後の繰返し操作において、可逆反応性が再び維持される可能性を示した。今後、さらに詳細な検証が必要だが、この工程を活性回復操作と位置づけると、蓄放熱反応の長期繰返し動作の途中で本工程を挟むことにより蓄熱装置の性能を回復させ、再び安定的に高温の熱エネルギーを蓄放熱することが期待できる。この活性回復操作は、放熱操作時の供給蒸気圧を一時的に加圧することにより操作可能であり、蓄放熱反応の可逆性の維持・向上の課題に対して、簡便で有効な手法となる可能性がある。

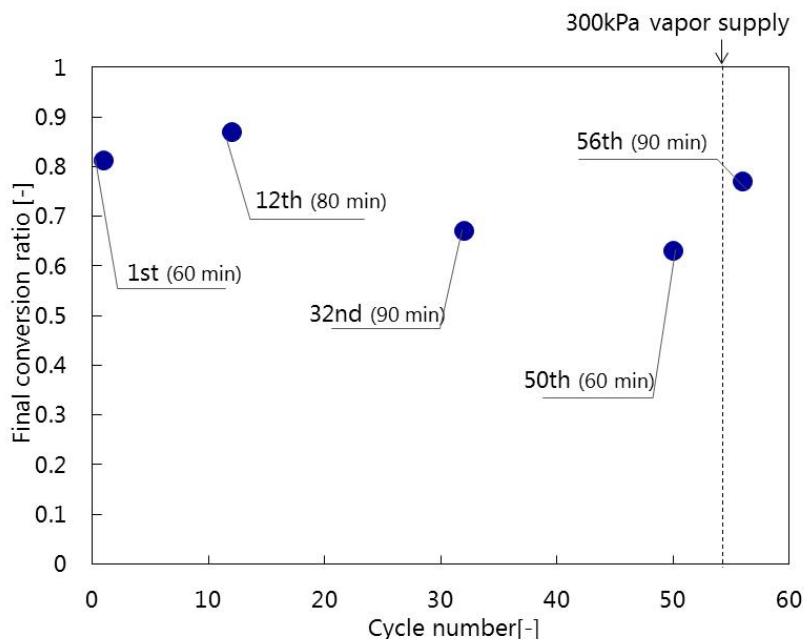


図 11 放熱時の到達反応率とサイクル数の相関

4 結言

CaO/H₂O 系化学蓄熱を対象とし、加圧条件下における蓄放熱反応の可逆性を検討した。蓄放熱時間が長期間となるよう設計された反応材充填量 1kg の充填層型反応器を用い、蓄放熱操作を合計 59 回繰り返した。本研究で得られた知見を下記にまとめる。

1. 蓄熱時間 10h 以上の条件において、放熱性能は低下したものの、150kPa の加圧下における放熱操作で、放熱時間 60min における到達反応率は 50 回目において 0.6 を維持した。
2. 蓄放熱サイクル後は、焼結によって反応材微粒子が塊状物を形成した様子が観察された。これとともに、反応材の表面構造や反応活性が繰り返し中に低下する傾向にあることを示した。反応材の反応活性の低下が原因で、繰り返しの伴う放熱時間の減少と到達反応率の低下を引き起こしたと推測される。
3. 蓄放熱反応の繰り返しの途中で、さらに供給水蒸気圧を加圧することにより、放熱時間ならびに到達反応率が性能低下前のレベルまで回復した。このことから、放熱操作時に供給蒸気圧を加圧することが蓄放熱反応の可逆性向上につながる可能性を示した。

参考文献

- [1] 加藤之貴, 化学系エネルギー材料の技術ロードマップ, pp.188-197(2005)
- [2] 守吉祐介, セラミックスの焼結メカニズム, エレクトロニクス実装学会誌, 6, 3, (2016), 266-273.
- [3] Y. Kato, T. Saito, T. Soga, J. Ryu, Y. Yoshizawa, Durable Reaction Material Development for Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump, Journal of Chemical Engineering of Japan, 40, 13, (2007), 1264-1269.
- [4] M. C. Mai, T. F. Edgar, Surface Area Evolution of Calcium Hydroxide During Calcination and Sintering.
- [5] 窪田光宏, 横山邦明, 渡辺藤雄, 小林敬幸, 架谷昌信, 充填層型反応器を用いた CaO/CaCO₃ 系高温ケミカルヒートポンプの放熱・熱回収特性, 化学工学論文集, 27, 2, (2001), 285-287.
- [6] F.Schaube, L.Koch, A. Worner, H. Muller-steinhausen, A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)₂ at high H₂O partial pressures for thermo-chemical heat storage, Thermochemica Acta, 538, (2012), 9-20.
- [7] M.Schmidt, C. Szczukowski, C. Robkopf, M. Linder, Experimental results of a 10kW high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide, Applied Thermal Engineering, 62, (2014), 553-559.
- [8] 松田仁樹, 石津貴, 李寿班, 架谷昌信, Ca(OH)₂/CaO 可逆熱化学反応を利用した化学蓄熱に関する化学速度論的研究, 化学工学論文集, 11, 5, (1985), 542-548.
- [9] 小倉裕直, 宮崎光俊, 松田仁樹, 架谷昌信, 梁取美智雄, 平松正義, Ca(OH)₂/CaO 反応系ケミカルヒートポンプにおける固体反応層の伝熱性能向上に関する実験的検討, 化学工学論文集, 17, 5, (1991), 916-923.
- [10] 岩瀬大地, 小林敬幸, 江崎丈裕, 北英紀, 山下誠司, Ca(OH)₂ を用いた 500°C レベルの蓄熱技術開発に向けた基礎研究, 第 34 回エネルギー・資源学会研究発表講演論文要旨集, (2015), 4.
- [11] J. Kariya, J. Ryu, Y. Kato, Development of thermal storage material using vermiculite and calcium hydroxide, Applied Thermal Engineering, 94, (2016), 186-192.
- [12] F.Schaube, A.Kohzer, J. Schutz, A. Worner, H. Muller-steinhausen, De- and rehydration of Ca(OH)₂ in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part A: Experimental results, Chemical Engineering Research and Design, 91, (2013), 856-864.
- [13] 松田仁樹, 李寿班, 石津貴, 架谷昌信, CaO 充填層の水和発熱反応に伴う放熱特性, 化学工学論文集, 13, 1, (1987), 20-28.
- [14] 鬼頭毅, 小林敬幸, 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, 38, 3, (2012), 172-175.
- [15] 渡辺藤雄, 津曲俊, 黄宏宇, 架谷昌信, 小林敬幸, 坪内修, 塩見仁郎, カーボン多孔体 Ca(OH)₂ 担持化学蓄熱材の性能評価, 化学工学論文集, 39, 4, (2013), 378-383.
- [16] 相原雅彦, 永井敏之, 松下淳郎, 根岸洋一, 大矢晴彦, 炭酸化・脱炭酸化反応による熱エネルギーの貯蔵・昇温のための固体反応物の開発, エネルギー・資源 20, 4, (1999), 383-388.
- [17] H. Ogura, et al., Fuel Processing Technology, 85, 1259(2004)

- [18]F. Yu, N. Phalak, Z. Sun, and L. Fan, Activation Strategies for Calcium-Based Sorbents for CO₂ Capture:A Perspective, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, (2012), 2133-2142.
- [19]渡辺智秀, 林幹人, 松田仁樹, 架谷昌信, 石灰石から焼成された CaO の水和・脱水処理による反応活性向上の検討, *化学工学論文集*, 19, 1, (1993), 91-98.
- [20]M.Schmidt,Power generation based on the Ca(OH)₂- CaO thermochemical storage system – Experimental investigation of discharge operation modes in lab scale,*Applied Energy*,203,594-607,(2017)

終章

1 本研究で得られた成果

エネルギー問題と環境問題を背景に、未利用熱を効率的に利用する技術の開発が急務である。本研究では、熱を長期的・高密度に貯蔵可能で、さらに温度レベルの変換に対応可能な化学蓄熱に着目した。化学蓄熱は、未利用熱の発生源と需要側との時間・距離・温度レベルギャップを解消することで省エネルギー社会構造の構築に大きく貢献すると期待されているが、高熱出力と高蓄熱密度の両立ならびに蓄放熱反応の可逆性の保証が社会実装への課題となっている。このような背景から、本研究では加圧条件下における放熱促進と繰返し耐久性の向上を目的として、検討を行った。以下に成果をまとめる。

第1章では、 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱を対象として、加圧条件下における放熱促進の可能性を検討した。1.1Lのアルミ製コルゲートフィン型熱交換器を用い、平均熱出力は580~730 W/L-reactorとなり、加圧条件の有効性を実証した。また、層内部の各現象(反応、熱・物質移動)を評価し、蓄熱装置の放熱性能予測シミュレータを構築した上で、装置設計手法として十分な精度を有することを確認した。また、加圧条件下における1000回の蓄放熱の繰返し耐久試験を実施し、蓄放熱性能の低下が確認されたものの、1000回目まで、蓄放熱時間各20minで放熱操作時の到達反応率0.7程度を維持し、1.1Lの反応器で長期可逆反応性を実証した。

第2章では、高圧冷媒であるアンモニアを反応気体とする $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系化学蓄熱を対象とした。蒸発器温度-20、-10、0°Cの低温下で、 $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系化学蓄熱の放熱操作を実証した。また、粒子の化学反応と層内の物質移動は放熱速度に対して律速ではなく、熱移動促進が高熱出力への糸口となることが明らかとなった。

第3章では、反応温度域が高温であり、焼結による反応活性の低下が懸念される $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱を対象とした。蓄熱時間10hを超える条件では、焼結によって反応材微粒子が塊状物を形成した様子が観察されたものの、150kPaの加圧下における放熱操作で、放熱時間60minにおける到達反応率は50回目において0.6を維持した。さらに、蓄放熱の繰返しの途中にさらに高圧の水蒸気を利用して放熱を行うことで、反応材の活性回復と繰返し耐久性の維持の可能性を示した。以上より、反応活性が低下した反応材の活性回復手段として、本手法の可能性が示された。

本研究の成果が、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。

2 今後の展望

本論文では、1~3章までを通して、気固反応を利用する化学蓄熱の実用化に向けた課題解決を目的として検討を行い、加圧条件下における放熱促進と可逆反応性の向上の効果が示された。しかし、化学蓄熱の社会実装にはさらに検討課題が存在するため、以下に示す。

気固反応を利用する化学蓄熱全般における放熱性能の向上と長期的な可逆反応性の保証に加え、個別の反応系の特性により懸念される課題を解決する必要がある。ハロゲン化アルカリ塩と水の反応の組合せである $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系は潮解特性があり、また、これらの物質による金属製反応器の腐食の可能性があるので、これらに対する抑制・制御技術の開発が必要となる。反応気体としてアンモニアを利用する $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ 系では、アンモニアが低沸点であることにより氷点以下で高い出力が期待できる。しかし、特に日本では、アンモニアの利用は毒性や可燃性が懸念されるため、安全対策の技術が必要となる。また、アンモニアを利用する反応系は配位モル数の多さから反応前後の体積膨張・収縮が水系と比べても大きく、これが放熱性能や耐久性に及ぼす影響を整理する必要がある。 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 系に代表される高温域に適する反応系では、複雑な焼結現象の把握し、蓄放熱反応の長期的な可逆性を保証するには、さらに詳細な検討を要する。また、より実使用を想定した条件、反応器スケールにおいて可逆反応性に関する長期的な実証・評価が必要となる。

また、化学蓄熱を実装する各種プロセスに応じた課題の抽出とその解決が必要である。化学蓄熱をエネルギーマネジメント機器として実装する姿として、工場内や事業所内で蓄熱器を熱供給側と熱需要側の間で往復搬送させる形態、工場や事業所の間で熱融通する形態、あるいは車載する形態が想定される。したがって、熱源の形態（熱風、温水、水蒸気）に応じて、熱を効果的に蓄熱材に受け渡す（熱交換）手法、オフラインで用いる場合の熱源・熱供給先と蓄熱器との連結方法、冷間始動手法、取出し温度の制御手法、熱交換器・ケーシングの防食などについて、技術適用先の温度条件、熱源条件に応じた技術的検討が必要である。

技術的な検討に加えて、プロセス実装の効果を示すことが重要である。そのために、エネルギー(あるいはエクセルギー)、経済性の両面から、適応プロセスに応じた実装形態と環境条件を考慮して、メリットを検討する必要がある。ここで、以下に示す熱エネルギー基準の COP を定義し、化学蓄熱の実装効果を試算する。なお、 Q_{output} : 放熱量[kJ], Q_{in} : 投入熱量[kJ], $\Delta H_{\text{discharge}}$: 放熱操作の理論反応熱量, ΔH_{charge} : 蓄熱操作の理論反応熱量であり、 $\Delta H_{\text{discharge}} = \Delta H_{\text{charge}}$ である。また、式(2)、(3)の右辺第 2 項は蓄熱あるいは放熱操作時に消費する反応材+反応器の顕熱量であり、式(3)の右辺第 3 項と第 4 項はそれぞれ反応に最低限必要な H_2O の蒸発潜熱と顕熱量である。想定する使用状況として、待機/輸送(@20°C)⇒蓄熱(@140°C)⇒貯蔵/輸送(@20°C)⇒放熱(反応器@140°C, 蒸発器@85°C)の流れを想定した。第 1 章の反応系(: $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系)と反応器(: 1.1L アルミ製コルゲートフィン型熱交換器)を用いた場合の COP を上記の式(1)~(3)を用いて算出すると COP=0.48 となり、想定した条件において、反応熱を最大まで利用し、熱ロスなどを低減して投入熱量を最小限とした場合に、投入熱量の約半分を有効利用できることを示している。

$$\text{COP} = \frac{Q_{\text{output}}}{Q_{\text{input}}} \quad (1)$$

$$Q_{\text{output}} = \Delta H_{\text{discharge}} - (C_{p,\text{reactant}} + C_{p,\text{reactor}}) \cdot \Delta T_{\text{discharge}} \quad (2)$$

$$Q_{\text{input}} = \Delta H_{\text{charge}} + (C_{p,\text{reactant}} + C_{p,\text{reactor}}) \cdot \Delta T_{\text{charge}} + \Delta H_{\text{eva}} + C_{p,\text{water}} \cdot \Delta T_{\text{eva}} \quad (3)$$

総合的なエネルギーメリットの検討には、熱エネルギーの入出力量に加え、熱媒を流通させる場合に必要なポンプなどの補機動力や、蓄熱装置の輸送を行う場合の輸送動力などの、電気・燃料の形態による投入エネルギーを考慮する必要がある。また、経済性の評価には、蓄熱装置、輸送・管理システムの設置ならびに運転コストの概念が必要となる。序章で述べた工業団地の化学蓄熱を用いた熱輸送の実証事業では、供給熱エネルギーのうち 49.6% を有効利用することにより、省エネ効果 12.2%、投資回収 8.4 年(政府の支援有)の実証結果が報告されている[1]。

上記の課題解決により、化学蓄熱の社会実装が達成され、未利用熱の利用促進・拡大につながることを期待される。21 世紀が持続可能な社会の形成への転機となることを願い終章の結びとする。

参考文献

- [1] トヨタ自動車他, 工業団地における地域熱・電力共有システム構築構想概要資料(2015).

NOMENCLATURE

COP	-	熱エネルギー基準の効率
Q	kJ	熱量
ΔH	kJ	反応あるいは相変化に伴う熱量
C_p	kJ/K	熱容量
ΔT	°C	変化温度

subscript

output	出力
input	入力
discharge	放熱反応
charge	蓄熱反応
reactant	反応材
reactor	反応器
eva	蒸発
water	水

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実施することができました。ここに深く御礼申し上げます。また愛知工業大学工学部機械学科・架谷昌信特任教授，総合技術研究所・渡辺藤雄教授からは公私にわたり大変親切なご指導を受け賜り，甚大なる感謝の意を表したいと思えます。

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物質プロセス工学専攻・川尻喜章教授，名古屋大学工学研究科化学システム工学専攻・小島義弘准教授ならびに名古屋大学工学研究科機械システム工学専攻・長野方星教授に深く感謝いたします。

株式会社デンソー・布施卓哉氏，株式会社豊田中央研究所・廣田靖樹氏，広州能源研究所・黄宏宇氏，金沢大学・大坂侑吾氏，株式会社前川製作所・鬼頭毅氏，有限会社アルファシステム八神征義氏，株式会社富士シリシア化学・黒沼英明氏，名古屋大学・江崎丈裕氏をはじめとした研究室の諸先輩方には，研究における取り組み姿勢や技術的な点について，ご指導頂くなど，多大なご助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，サポートをして頂いた同輩ならびに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 30 年 3 月 桑田 和輝

論文題目	公表の方法及び時期	著者
<p>I. 学会誌等</p> <p>1. SrCl₂アンミン錯体形成時の熱・物質移動速度</p> <p>2. Thermochemical Heat Storage Performance in the Gas/Liquid-Solid Reactions of SrCl₂ with NH₃</p> <p>3. Durability of thermochemical heat storage demonstrated through long-term repetitive CaCl₂/H₂O reversible reactions</p> <p>4. Long-term durability and reactivation of thermochemical heat storage driven by the CaO-Ca(OH)₂ reversible reaction</p>	<p>日本冷凍空調学会論文集 Vol.32, No.3, pp.187-196 (2015)</p> <p>Natural Resources, Vol.7, No.11, pp.655-665 (2016)</p> <p>Journal of Renewable and Sustainable Energy, Vol.9, 024102 (2017)</p> <p>Journal of Materials Science and Chemical Engineering, Vol.5, No.11, pp.23-32 (2017)</p>	<p>桑田和輝 小林敬幸 布施卓哉</p> <p>Kazuki Kuwata Soichirou Masuda Noriyuki Kobayashi Takuya Fuse Toru Okamura</p> <p>Kazuki Kuwata Takehiro Esaki Michitaka Yasuda Takayuki Matsuda Noriyuki Kobayashi Yohhei Shiren Yasutomo Aman</p> <p>Kazuki Kuwata Takehiro Esaki Daichi Iwase Hiroyuki Ito Shijie Li Xixian Yang Hongyu Huang Noriyuki Kobayashi</p>

<p>II. 国際会議</p> <p>1. Basic Study on Development of Thermal Storage Technology at 500°C Using CaO/H₂O Hydration Reaction</p>	<p>AIChE Annual Meeting, November 8-15, Salt Lake, (USA) (2015)</p>	<p><u>Kazuki Kuwata</u> Noriyuki Kobayashi Takehiro Esaki Daichi Iwase Hideki Kita Seiji Yamashita</p>
<p>III. その他</p> <p>1. Study on performance of chemical heat storage system for direct steam generation</p> <p>2. 蓄熱システム</p> <p>3. 見聞記 2015AIChE 年次大会に参加して</p> <p>4. SrBr₂ 水和反応を用いた冷熱生成型ケミカルヒートポンプの未反応核モデルによる反応速度解析</p>	<p>Journal of Renewable and Sustainable Energy , Vol.6, 023101 (2014)</p> <p>出願番号:特願 2015-193721</p> <p>資源, Vol37, No.2, pp156-158 (2016)</p> <p>日本機械学会論文集, Vol.83, No.847, 16-00439 (2017)</p>	<p>Tsuyoshi Kito Yugo Osaka <u>Kazuki Kuwata</u> Noriyuki Kobayashi Hongyu Huang Zhaohong He</p> <p><u>桑田和輝</u> 小林敬幸 江崎丈裕</p> <p><u>桑田和輝</u> 小林敬幸</p> <p>江崎 丈裕 <u>桑田 和輝</u> 市瀬 篤博 小林 敬幸</p>