

二酸化炭素を作動媒体とする高温ケミカル  
ヒートポンプに関する基礎工学的研究

窪 田 光 宏

図・本館

二酸化炭素を作動媒体とする高温ケミカル  
ヒートポンプに関する基礎工学的研究

名古屋大学図書



11349578

窪田 光宏

## 目 次

### 序 章

1 本研究の背景	1
1.1 エネルギー・環境問題の現状	1
1.2 熱エネルギー有効利用の重要性	2
1.3 高温熱エネルギー有効利用技術の開発状況	3
1.4 高温熱エネルギー利用上の課題と蓄熱技術	5
2 ケミカルヒートポンプ	6
2.1 基本原理	6
2.2 ケミカルヒートポンプの種類と開発状況	7
2.3 高温ケミカルヒートポンプの開発	8
2.4 ケミカルヒートポンプ開発に向けた課題および現状	8
3 本研究の目的と概要	10
Literature Cited	11

### 第一章

#### CaO/CaCO<sub>3</sub>系 CHP の蓄熱過程に用いられる CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応の反応速度特性

緒 言	16
1.1 CaO/CaCO <sub>3</sub> 系高温 CHP の操作概念	16
1.2 実験	17
1.2.1 実験装置	17
1.2.2 実験方法	17
1.3 結果および考察	17
1.3.1 CaCO <sub>3</sub> の脱炭酸化反応による蓄熱操作の操作限界	17
1.3.2 脱炭酸化反応速度に対する反応温度、CO <sub>2</sub> 圧力の影響	18
1.3.3 化学反応律速段階における反応速度解析	18
1.3.3.1 解析モデル	18
1.3.3.2 解析モデルによる評価	21
結 言	23
Nomenclature	24

Literature cited	25
------------------	----

## 第二章

### CO<sub>2</sub>の吸着貯蔵に向けたゼオライト/CO<sub>2</sub>系の高温・加圧下における吸着速度特性

緒 言	33
2.1 吸着貯蔵を用いた CaO/CaCO <sub>3</sub> 系 CHP の操作概念	33
2.2 実験	34
2.2.1 試料	34
2.2.2 吸着速度測定装置	34
2.2.3 実験方法	35
2.3 理論解析	35
2.4 結果および考察	37
2.4.1 吸着平衡	37
2.4.2 吸着速度	37
2.4.3 粒子内吸着量・温度分布の経時変化	38
結 言	40
Nomenclature	41
Literature cited	42

## 第三章

### CaO/CaCO<sub>3</sub>系高温ケミカルヒートポンプの放熱能力の実証と空気による熱回収試験

緒 言	53
3.1 実験	54
3.1.1 試料	54
3.1.2 実験装置	54
3.1.3 実験方法	55
3.2 結果および考察	55
3.2.1 昇温能力の実証と熱交換媒体流量の回収熱量への影響	55
3.2.2 回収熱量に対する調整圧力の影響	56
3.2.3 充填層内温度・圧力分布の経時変化	57
3.2.4 充填層内温度変化と化学反応速度の関係	58

3.2.5 粒子径が回収熱量におよぼす影響	59
結 言	61
Nomenclature	62
Literature cited	63
第四章	
1000 ℃ 超級高温ケミカルヒートポンプ組み込み用 BaO/BaCO <sub>3</sub> 反応の反応速度特性	
緒言	72
4.1 BaO/BaCO <sub>3</sub> 系高温ケミカルヒートポンプの操作概念	73
4.2 実験	73
4.2.1 試料	73
4.2.2 実験装置および方法	73
4.3 結果および考察	74
4.3.1 炭酸化・脱炭酸化反応速度に対する温度の影響	74
4.3.1.1 炭酸化反応	74
4.3.1.2 脱炭酸化反応	75
4.3.2 炭酸化・脱炭酸化反応速度に対する CO <sub>2</sub> 圧力の影響	76
4.3.2.1 炭酸化反応	76
4.3.2.2 脱炭酸化反応	76
4.3.3 炭酸化反応における粒子径の影響	77
4.3.4 BaO/BaCO <sub>3</sub> 系の反応速度解析	77
4.3.5 BaO/BaCO <sub>3</sub> 反応系 CHP の作動領域	79
結 言	81
Nomenclature	82
Literature cited	83
終 章	98
1 本研究で得られた成果	98
2 今後の課題	99
論文目録	101
謝 辞	104

# 二酸化炭素を作動媒体とする高温ケミカルヒートポンプ に関する基礎工学的研究

## 序 章

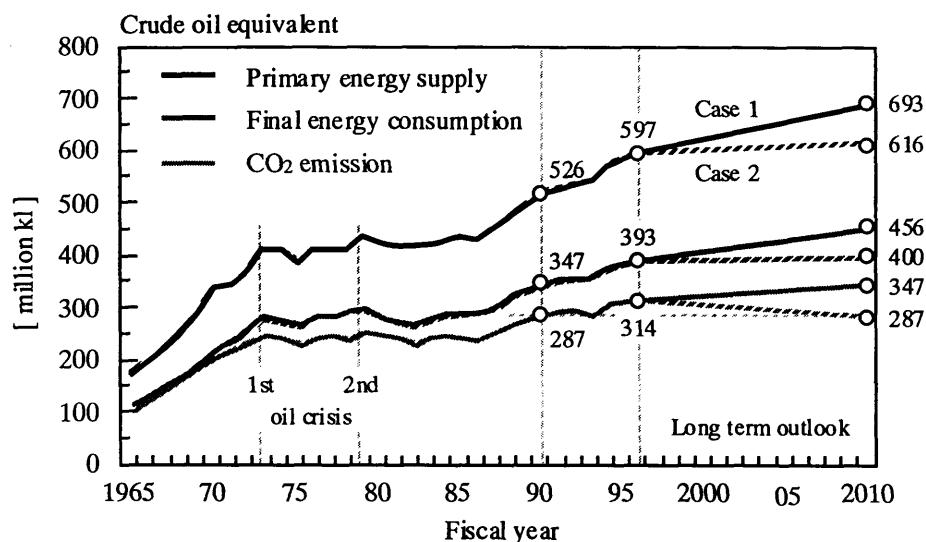
### 1 本研究の背景

#### 1.1 エネルギー・環境問題の現状

1973、1978 年の 2 度にわたるオイルショックを契機として、我が国は化石燃料に傾倒したエネルギー・経済構造の脆弱性を認識し、産業界を中心に省エネルギー化技術の積極的導入の推進を図り、1983 年には産業部門について 1973 年比 22% 減という大幅なエネルギー消費量の削減が達成された<sup>1)</sup>。しかし、その後の原油価格の安値水準での安定、製品の高付加価値化を目指した生産水準の変化などによる産業部門の消費量増大に加え、国民のエネルギー問題に対する危機感の薄弱化・エネルギー多消費型生活の定着に伴う民生部門の需要拡大により、我が国のエネルギー消費量は 80 年代後半から増加傾向に転じ、増加基調で推移している (Fig. 1)。また、世界的には、アジア諸国の急速な経済成長、人口増加などにより、2010 年のエネルギー消費量は 1991 年の 1.5 倍程度という大幅増加が予測されており、エネルギー問題を取り巻く状況は、今後その厳しさを増すと考えられる<sup>2)</sup>。

一方、近年、世界規模の環境問題、特に地球温暖化問題に対する懸念が広がっている。この問題に対し、1995 年から気候変動枠組条約締約国会議が開催され、世界レベルでの取り組みが議論されている。特に 1997 年 12 月の京都会議 (COP3) では温室効果ガスの排出抑制基準が国際的に決められ、我が国も 2008~2012 年の温室効果ガス排出量を 1990 年比 6 % 減とすることに同意した<sup>3)</sup>。Fig. 1 は我が国のエネルギー消費とエネルギー起源 CO<sub>2</sub> 排出量の実績と将来見通しである。CO<sub>2</sub> 排出量とエネルギー消費量は常に連動して推移している。これは我が国において投入される一次エネルギーの 81.2 % (1997 年度) を石炭、石油、天然ガスの化石燃料に依存し<sup>4)</sup>、石油の 83 %、天然ガスの 98 % が燃焼により消費されている現実起因している<sup>5)</sup>。さらに、このエネルギー起源 CO<sub>2</sub> 排出量 (3.138 億トン C) は、同年度の CO<sub>2</sub> 排出総量の 93 % (1997 年度) を占めており、エネルギー消費が CO<sub>2</sub> 発生の中心にあり、エネルギー問題と環境問題の強いつながりが見て取れる。

以上より、今後、持続的成長を堅持しつつも、資源・環境両面から化石燃料を中心としたエネルギー利用からの脱却を目指し、エネルギーの有効・高効率利用の促進と新エネルギー開発・導入によるエネルギー消費量の抑制が極めて重要となると考えられる。



Case 1: Business as usual (no additional energy conservation measures) scenario  
Case 2: Scenario with additional measures for energy conservation and development and introduction of new energy

Fig. 1 Energy consumption and CO2 emission in Japan

## 1.2 熱エネルギー有効利用の重要性

エネルギーは電気・熱・化学・力学・光エネルギーなどの多様な形態で存在し、我々は目的に応じてエネルギー変換を行うことにより利用している。しかし、前述したように、我々は化石燃料を燃焼させ、その化学エネルギーを一度熱エネルギーに変換してから、エネルギー利用に供していると言える。一次エネルギーの13%を占める原子力（1997年度）<sup>4)</sup>においても、核エネルギーを熱エネルギーに変換した後、電気エネルギーを得ている点では化石燃料と同様であり、我々のエネルギー利用形態のほとんどが熱エネルギーを起点としていることから、エネルギーの有効利用とはすなわち熱エネルギーの有効利用と換言できる。このような視点から、産業分野では排熱回収ボイラなどの導入、生産工程の変更による効率的な熱サイクルの構築、民生部門では住宅、家庭用機器の断熱性の向上、オフィスビルにおけるセントラルヒーティングの導入、輸送部門ではエンジンの熱効率向上における燃費の改善などの対策が導入されてきた<sup>6)</sup>。しかしながら、以上のような熱プロセスの改善による省エネルギー化を推進してきたにも関わらず、我々は利用し終えた、あるいは利用し得なかったエネルギーを最終的に排熱として、一次エネルギーの実に66%に上る莫大な量を非常に幅広い温度レベルで大気中に放散・損失している。これは、熱機器単位あるいはプロセス内といった各要素レベルにおけるエネルギーの部分最適化を行ってきた結果であり、21世紀においては要素レベルの高効率熱利用技術の開発のみならず、

各エネルギー消費単位をそのエネルギー利用形態に応じて横断的に結合したエネルギーネットワークシステムの構築が必要不可欠と考えられる。

### 1.3 高温熱エネルギー有効利用技術の開発状況

上述した目的の達成に向けたキーワードの一つに高温熱エネルギー利用がある。燃焼などにより得られる高温熱はエネルギー利用の起点であると共に、それ自身が高いポテンシャルを持つことから、高温熱の高度利用に関する様々な取り組みがなされている。

我が国の 1997 年度のエネルギーフローでは、一次エネルギーの 41.7 %が発電用として利用され、非発電分野におけるエンジンなどへのエネルギー投入を加えると 55 %以上が熱機関で消費されており<sup>4)</sup>、その効率向上がエネルギー消費抑制に与えるインパクトは極めて大きい。熱機関における理論効率はカルノー効率により定義され、熱エネルギー利用上の制約が示される。

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1)$$

カルノー効率は、熱機関では理想状態においても熱から仕事への完全変換は不可能であり、低温熱源への熱の放散を必ず伴うことを示すと共に、熱効率向上に対しては、 $T_L$  の低温下もしくは  $T_H$  の高温化が必要であることを示している。これらの制約に対し、大規模発電プラントでは稼働条件の高温化とコンバインドサイクルの導入を図っている。この結果、蒸気サイクルについては 600 °C、316 kg/cm<sup>2</sup>・g の超々臨界圧域で発電が行われ、効率も約 39 %を達するに至っており<sup>7)</sup>、その蒸気条件は限界に到達しつつある。他方、ガスタービンにおいては、メタン、水素の最高理論燃焼温度 2054、2252 °C<sup>8)</sup>、石炭の空気燃焼温度 2000 °C超<sup>9)</sup> と十分な  $T_H$  が得られるにも関わらず、タービン翼の冷却技術および材料上の制約<sup>10)</sup> からタービン入口温度 (TIT) を下げて使用している。このため、WE-NET 計画では 1700 °C級水素燃焼タービンの開発<sup>11)</sup> による TIT の高温化を目指している<sup>12)</sup>。これら稼働温度の高温化による熱機関単機の効率向上に加え、排熱有効利用の観点からガスタービンと蒸気タービンを組み合わせた複合発電、コンバインドサイクルの導入が急速に進んでいる。これはガスタービンからの燃焼排ガスにより排熱回収ボイラを稼働、水蒸気を生成し蒸気タービンを稼働するプロセスであり、燃焼排ガスが持つ顕熱の再利用と水蒸気温度の高温化により、効率も 58 %LHV 以上と大幅な改善が可能となる<sup>13-15)</sup>。コンバインドサイクルは現在、ガスタービンの TIT の高温化に伴って日進月歩の領域であり、今後益々高効率化が進むと考えられる。さらに、火力発電所のタービン抽気蒸気



を熱源として冷・暖房、給湯を行う大規模地域熱供給システムが試みられるなど、エネルギーネットワークシステム構築に向けた歩みが進みつつある<sup>16)</sup>。また、脱石油の観点から、石炭を原料とした石炭ガス化複合発電方式（IGCC）<sup>17)</sup>、加圧流動床燃焼方式（PFBC）<sup>18)</sup>、ごみを原料としたスーパーごみ発電<sup>19)</sup>など新規発電プロセスの開発も一方で盛んに行われている。

以上は、従来型のエネルギーシステムに基礎をおいた例であるが、21世紀を担う新エネルギーとして水素エネルギーの活用が模索されており、その一つに燃料電池がある。燃料電池は化学-電気の直接変換を行うため原理的に損失が少なく、単体でも火力発電所のコンバインドサイクルに匹敵する40～60%の高発電効率が期待されている。さらに住宅向けなどのオンサイト・分散型電源として想定される固体高分子型・リン酸型などでは電池から排出される温水、蒸気を併給するコ・ジェネレーションシステムにより80%以上の総合効率が見込まれる<sup>20)</sup>。また、数百MW規模の火力代替用集中電源として期待される熔融炭酸塩、固体酸化物型では作動温度が600～1000℃と非常に高く<sup>21) 22)</sup>、これに準じた排熱が電池本体から放出されるため、これらの燃料電池が普及した場合、500～1000℃レベルの熱が集約的に発生、利用が可能となると予想される。将来的には石炭ガス化プロセスとの組み合わせた複合発電などへの適用が期待されるなど、高温熱プロセスの拡大が見込まれる。この燃料電池は基本的には水素により稼働しており、その普及に向けてはオンサイト型でメタンなどの燃料の改質による水素製造を行うか水素パイプラインなどの供給インフラの整備が必要となる。

この課題に対する熱エネルギープロセスの新動向の一例として高温ガス炉（HTGR）を用いた水素製造の検討が進んでいる<sup>23-25)</sup>。HTGRは冷却材としてHeガスを用いた黒鉛減速ガス冷却炉であり、核分裂反応に伴い生じる高温熱を直接取り出すことにより700～1000℃の原子炉He出口温度を達成できることから、従来の原子炉とは異なる熱主電従型の新型炉として位置づけられている。日本原子力研究所は、この高温熱を利用した天然ガスの水蒸気改質、熱化学法の一つであるISプロセス<sup>26) 27)</sup>による大規模な水素製造に関する研究を進めており、将来に向け、高温熱エネルギーを利用した水素製造は既存の電気分解技術と双璧をなす技術として注目されている。

以上、近年の高温熱エネルギー利用技術の開発動向から、従来では鉄鋼・化学などの一部の熱集約産業のみで用いられていた500℃以上の高温熱エネルギーの大幅な需要増加が見込まれ、将来的に、かかる温度レベルに対応した高効率エネルギーネットワークシステムの構築が不可欠になると考えられる。

#### 1.4 高温熱エネルギー利用上の課題と蓄熱技術

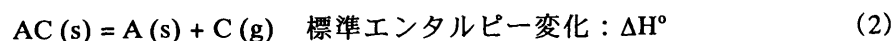
前述したように、将来に向けた新たな高温熱プロセスが盛んに開発されており、今後その重要性はますます高くなると考えられる。しかし、高温熱の積極的利用に向けての課題の一つとして熱損失の低減がある。高温場の伝熱で支配的となる輻射では、伝熱量が絶対温度の 4 乗に比例するため、高温になるほど周囲への放熱が急激に大きくなり断熱が困難となる。また高温排熱の 60 %はガス顕熱として放出されるため<sup>28)</sup>、エネルギー密度が小さく取り扱いが困難である点も利用上の問題となる。さらに、エネルギーネットワークシステムでエネルギー消費単位間で熱の授受を行う場合においては、需要と供給の間で質的（温度レベル）、量的、時間的、距離的不均衡が生じることが多く、エネルギー消費単位における熱負荷変動を吸収、再配分を行うシステムが不可欠となる<sup>29)</sup>。これを可能とするのが、蓄熱・ヒートポンプ技術である<sup>30) 31)</sup>。

蓄熱技術は、エネルギーを熱エネルギーとして貯蔵する技術であり、貯蔵形態により顕熱、潜熱、化学蓄熱の 3 種類に大別される。顕熱蓄熱は水、レンガなどの顕熱として熱を貯蔵するものであり、システムとして簡便であるため古くから用いられており、近年では深夜電気温水器などとして実用化されている。また、潜熱蓄熱は固・気、気・液の相変化を利用するシステムであり、氷蓄熱、PCM などとして実用化されている<sup>32)</sup>。しかし、潜熱蓄熱では高温域で用い得る蓄熱材が存在しない、また顕熱蓄熱ではペブルヒーターなどとして高温域においても用いられているが放熱ロスが大きいなどの理由から高温熱貯蔵への適用性は限りなく 0 に近い。これらに対し、化学蓄熱は化学反応に伴う吸・発熱現象を利用して蓄熱を行う。本方式は、反応熱を利用するため顕熱・潜熱蓄熱に比べ蓄熱密度が大きい、安定な化学物質として熱を貯蔵するため熱損失がほとんどなく長期蓄熱が可能、反応系の選択によりほぼ任意温度での稼働が可能といった特徴を有している。さらに化学蓄熱は、昇温・冷熱生成および増熱といった蓄・放熱時における熱エネルギーの温度レベルの制御、いわゆる熱改質を行うヒートポンプ機能を有しており、化学蓄熱の中でも特にケミカルヒートポンプ（CHP）と呼ばれ、熱需要-供給間の質的（温度レベル）ギャップに対しても対処可能なきわめて有用な技術として注目されている。

## 2. ケミカルヒートポンプ

### 2.1 基本原理

ケミカルヒートポンプ（CHP）では化学蓄熱で用いる可逆反応の吸・発熱現象に加え、反応平衡温度-圧力間の依存関係を利用することにより任意温度レベルでの蓄・放熱を可能とする。ここで Eq. (2) で表される可逆反応を考えた場合、反応平衡温度と圧力間の関係は Eq. (3) で表され、平衡圧力  $P$  の対数と平衡温度  $T$  の逆数の間に直線関係が成立する<sup>33)</sup>。



標準エントロピー変化:  $\Delta S^\circ$

$$\ln P_{[C]} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

本式より、反応媒体を一定圧力下で操作すると吸・発熱温度は等しくなり、蓄熱した熱を同一温度で取り出すことができる（蓄熱モード）。また、圧力の制御を行うと温度レベルの制御が可能となる。ケミカルヒートポンプは、作動媒体の貯蔵システムの有無により開放系と密閉系に分類されるが、ここでは密閉系化学蓄熱を応用したケミカルヒートポンプの作動原理について、CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>系を例にとり説明する。Fig. 2 にその操作概念を示す。システムとしては主反応系（V<sub>1</sub>）と作動媒体貯蔵系（V<sub>2</sub>）の反応器が連結され、両系に共通した作動媒体が密閉された反応器間を圧力差により移動、各反応器で吸熱（蓄熱）・発熱（放熱）が起こる。熱の利用温度レベルにより、先の蓄熱モードに加えて増熱、冷凍、昇温の計 4 モードがある。以下に熱効率 1 以上で中温熱を取り出す増熱モードおよび中温熱をヒートアップさせて高温熱を得る昇温モードを中心に説明する。

#### a) 増熱モード

○蓄熱過程 Ca(OH)<sub>2</sub>(s)の入った V<sub>1</sub> に温度  $T_H$  の熱源を加えると、Ca(OH)<sub>2</sub> の吸熱・熱分解反応により作動媒体である H<sub>2</sub>O(g)が発生する (④)。H<sub>2</sub>O(g)は圧力差により V<sub>2</sub> へ移動、 $T_M$  で凝縮熱を放出しながら液化する (③)。

○放熱過程 V<sub>2</sub> に  $T_L$  の熱源を加えると、吸熱反応（蒸発）が起こり H<sub>2</sub>O(g)が再生 (②)、V<sub>1</sub> で CaO(s)と水和反応することにより  $T_M$  の反応熱が発生する (①)。

本モードでは、温度  $T_H$  と  $T_L$  の 2 熱源により  $T_M$  の中温熱を 1 サイクルで 2 回取り出せることから増熱となる。また、特に②での吸熱反応の利用により  $T_L$  を環境温度以下とし、

その熱利用に主眼をおいた場合が冷凍モードとなる。

## b) 昇温モード

増熱・冷凍モードが時計回りのサイクルであるのに対し、昇温モードは反時計回りのサイクルであり、中・低温両熱源の利用により高温熱を得る。

○蓄熱過程  $V_1$  に  $T_M$  の熱源を加えることにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  が熱分解し  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  が発生 (①)、その  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  は  $V_2$  で  $T_L$  の凝縮熱を放出し液化する (②)。

○放熱過程  $V_2$  への温度  $T_{M1}$  の熱源の投入により  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  が再生 (③)、 $V_1$  において加圧下で  $\text{CaO}(\text{s})$  との水和反応が行われ、 $T_H$  の反応熱が生成する (④)。

本例では、641 K の熱がいったん  $\text{CaO}$  の化学エネルギーとして貯蔵された後、5 気圧程度の  $\text{H}_2\text{O}$  圧力下での水和反応により 873 K の反応熱として放出されるため、昇温幅 230 K ( $=T_H-T_M$ ) の温度レベル改質がなされることになる。本例はあくまで温度、圧力操作条件の一例であり、耐圧・耐熱性などの装置設計上の制約および反応物質の化学的性質の制約内であれば、ほぼ任意の温度レベルでの操作が可能である。

## 2.2 ケミカルヒートポンプの種類と開発状況

ケミカルヒートポンプは可逆熱化学反応であれば、基本的にどのような反応系でも構成が可能であるため、これまでに多数の候補反応が提案されているが、代表例について、作動熱源温度 ( $T_M$ ) と蓄熱エネルギー密度の関係を Fig. 3 に、 $T_M$  と出熱温度 ( $T_H$  or  $T_L$ ) の関係を Fig. 4 に示す。CHP は吸収系、吸着系、有機化学反応系、無機化学反応系に大別される。吸収系は  $\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  系を用いて 100~150 °C の熱により冷熱生成を行う吸収式冷凍機および 150 °C 程度の熱を生成する昇温型ヒートポンプが実用化され、地域熱供給システムなどへの普及が進みつつある。吸着系は吸収式よりさらに低い 60~80 °C の低温排熱を用いて 5~10 °C の冷熱生成による冷房需要への対応を目指しており、一部で実用化されているが、さらにコンパクト化、高出力化に向けた検討が精力的になされている<sup>34-36)</sup>。また、有機反応系は吸収、吸着系と同様冷熱生成を目指した低温サイクルで稼働するタイプ<sup>42) 43)</sup> と、太陽熱などの利用により 200~300 °C への昇温<sup>45)</sup> を目的とした 2 タイプが提案されている。一方、無機反応系は冷熱生成から 500 °C 級の高温熱までの幅広い温度域で検討がなされており、作動媒体として水、アンモニア、アルコール、水素、二酸化炭素などが用いられている。稼働温度域はアンモニア、アルコール系では冷熱・冷凍用の低温域、水系は冷熱生成もしくは 400 °C 以上の中・高温域、二酸化炭素系は 500 °C 以上の

高温域と作動媒体ごとに大別される。上述した種々の候補反応系の中で、序章 1 節で述べた 500 ℃以上の高温熱エネルギーについて、吸収式では気・液状態での操作が不可能、吸着系では吸着材の耐熱性がない、有機系では副反応の制御が困難などの理由から適用はきわめて難しく、唯一無機化学反応系が適用の可能性を有すると考えられる。そこで、次節で無機反応系を用いた高温 CHP に関して詳述する。

## 2.3 高温ケミカルヒートポンプの開発

前節から分かるように、これまで提案のなされている反応系のほとんどが吸収、吸着、有機反応系を中心に 300 ℃程度以下の中・低温域を作動域としている。しかし、1.3 節の高温熱による水素製造の例のように、今後、500～1000 ℃超級の熱エネルギーの需要は確実に増大すると予測され、この温度域に対応した CHP に対する要請も必ず増すものと予想される。前節より高温 CHP に対しては無機化学反応系のみが適用可能と考えられることから、Fig. 5 に主な無機反応系の反応温度-圧力平衡関係 (Eq. (3)) を示す。本図において操作圧力の上限を 1 MPa と設定すると、水素を作動媒体とする金属水素化物系では～350 ℃、水を作動媒体とする水和物系では～600 ℃程度が稼働限界となる。これに対し、二酸化炭素を作動媒体とする無機酸化物/炭酸塩反応は、500 ℃以上の高温域においても比較的穏和な圧力条件で反応が進行することから、かかる温度域をターゲットとした高温 CHP としてきわめて有望な候補反応となる。さらにこの反応系は反応熱 (=蓄熱密度) が大きい、原料となる  $\text{CaCO}_3$  などが自然界に豊富に存在するなどの点からも有望である。そこで本研究では、500 ℃以上を作動範囲とする高温 CHP として、二酸化炭素を作動媒体とする反応系を用いたケミカルヒートポンプを中心に位置づけ、500～1000 ℃級の熱エネルギーを対象として  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系を、1000 ℃超級を想定し  $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$  系を選定した。

## 2.4 ケミカルヒートポンプ開発に向けた課題および現状

CHP 開発に向けた検討課題としては、1) 蓄熱密度、2) 蓄・放熱温度 (作動温度域)、3) 蓄・放熱速度、4) 繰り返し耐久性が挙げられる。

これらのうち、1) 2) に関しては、化学熱力学平衡論から算出される反応熱、反応温度-圧力平衡関係などによりほぼ十分な知見を得ることができ、反応系の選択などで実際に用いられている。一方、3) について、固・気反応が主である CHP の蓄・放熱速度を律する過程としては化学反応そのものの速度、いわゆる化学反応速度、粒子内反応物質移動速度、粒子内伝熱速度および粒子充填層内反応物拡散速度、充填層内伝熱速度が挙げられ、

実際蓄・放熱速度は、上述した各速度過程が相互に影響した結果として決定される。このため、CHP の実用化に向けては、3-a) 蓄・放熱速度を評価する上で必要となる各速度過程に対する確度の高い速度データの蓄積ならびに 3-b) CHP の性能向上に向けた各種手法の開発、およびその妥当性の検証が必要であり、鋭意研究が進められている。3-a) に関しては、特に各反応における化学反応速度の正確な把握が必要となる。化学反応速度は反応以外のいかなる点にも抵抗がない速度であるから、いわば理想状態の出力速度に相当する。しかし、化学反応速度は一般的に反応系固有であり、統一的な取り扱いが困難であるため、ほとんどの場合において、実験的検討による実測を行っているのが現状である<sup>46-49)</sup>。一方、3-b) について、試作器などを用いた既往の検討では、充填層内の熱・物質移動抵抗により実際の出力は化学反応速度から予測されるそれに遠く及ばない場合がほとんどであるため、充填層内熱・物質移動促進による高出力化を目的とした以下のような研究が行われている。神沢ら<sup>50)</sup>は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の脱水反応を銅フィン付き蓄熱皿を用いて大気圧下で行うことにより、脱水反応に及ぼすフィン形状、フィン配列に関する検討を行っている。亀山ら<sup>51)</sup>はアセトン/水素/2-プロパノール系 CHP の発熱反応器において、触媒充填層内に触媒を担持したフィンを挿入することにより、層内の有効熱伝導度の向上を図っている。また、小倉ら<sup>52) 53)</sup>は、 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  系 CHP について、銅板フィンを挿入することにより伝熱促進を図っている。しかしながら、これら CHP の温度域は 600 °C 程度を上限としたものがほとんどであり、1000 °C 級の高温 CHP についての検討は皆無である。最後に、4) に関して、反応系として固・気反応を用いる多くの場合、サイクル運転のための反応の繰り返しによる反応活性の低下、および反応物の粉化などの問題が起こることが知られている。これにより、CHP の性能低下が引き起こされるため、反応性劣化および粉化の抑制策は重要な課題となるが、この点に関しては、加藤らによる  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>54)</sup> 系についての検討が見られる程度であり、今後、研究の進展が期待されている。

### 3 本研究の目的と概要

本研究では、今後、需要が増大することが確実視される 500 ℃以上の高温熱エネルギーに着目し、かかる熱エネルギーの有効利用技術の一つとして熱エネルギーの高密度、長期貯蔵を可能とすると共に任意温度への熱改質を可能とするケミカルヒートポンプ技術を位置づけ、高温域での稼働に向けて特に有望視される二酸化炭素を作動媒体とした高温ケミカルヒートポンプの実用化に向けた要素技術の確立を目的としたものである。そのため、2.3 で述べた  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系、 $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$  系および作動媒体となる二酸化炭素を貯蔵する Zeolite 系を対象とし、CHP の蓄・放熱速度の支配因子となる各要素反応の化学反応速度の定量的把握を行った。また、 $\text{CaO}$  の炭酸化反応について、昇温能力の確認および空気による熱回収実験を行い、ケミカルヒートポンプとしての実現性に関する検討を行った。以下に、各章の目的と概要を述べる。

第一章では、500～1000 ℃での稼働が想定される  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系高温ケミカルヒートポンプについて、その蓄熱速度を支配する  $\text{CaCO}_3$  の脱炭酸化反応速度の定量的把握を目指し、熱重量分析装置を用いて種々の反応温度・圧力条件で実験的検討を行うと共に、グレインモデルに基づいた化学反応速度解析を行い、反応速度を支配する各パラメータの決定を行った。

第二章では、作動媒体である二酸化炭素を、蓄熱時に高密度・高速貯蔵を行うため提案された Zeolite による吸着貯蔵に関し、蓄熱速度を支配するパラメータの一つである Zeolite の  $\text{CO}_2$  の吸着速度を明らかにするため、容量法を応用した新たな実験装置を提案し、高温・加圧条件下での実験的検討を行うと共に、粒子内熱・物質同時移動を考慮した吸着速度の理論解析を行った。

第三章では、 $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系ケミカルヒートポンプの放熱時における昇温能力の確認ならびに炭酸化反応により発生する反応熱の効率的回収法の開発を目指し、その第一段階として熱交換パイプを備えた充填層型反応器による放熱・熱回収実験を空気流量、反応圧力、粒子径をパラメータとして行い、回収熱量、反応率を指標とした評価を行った。

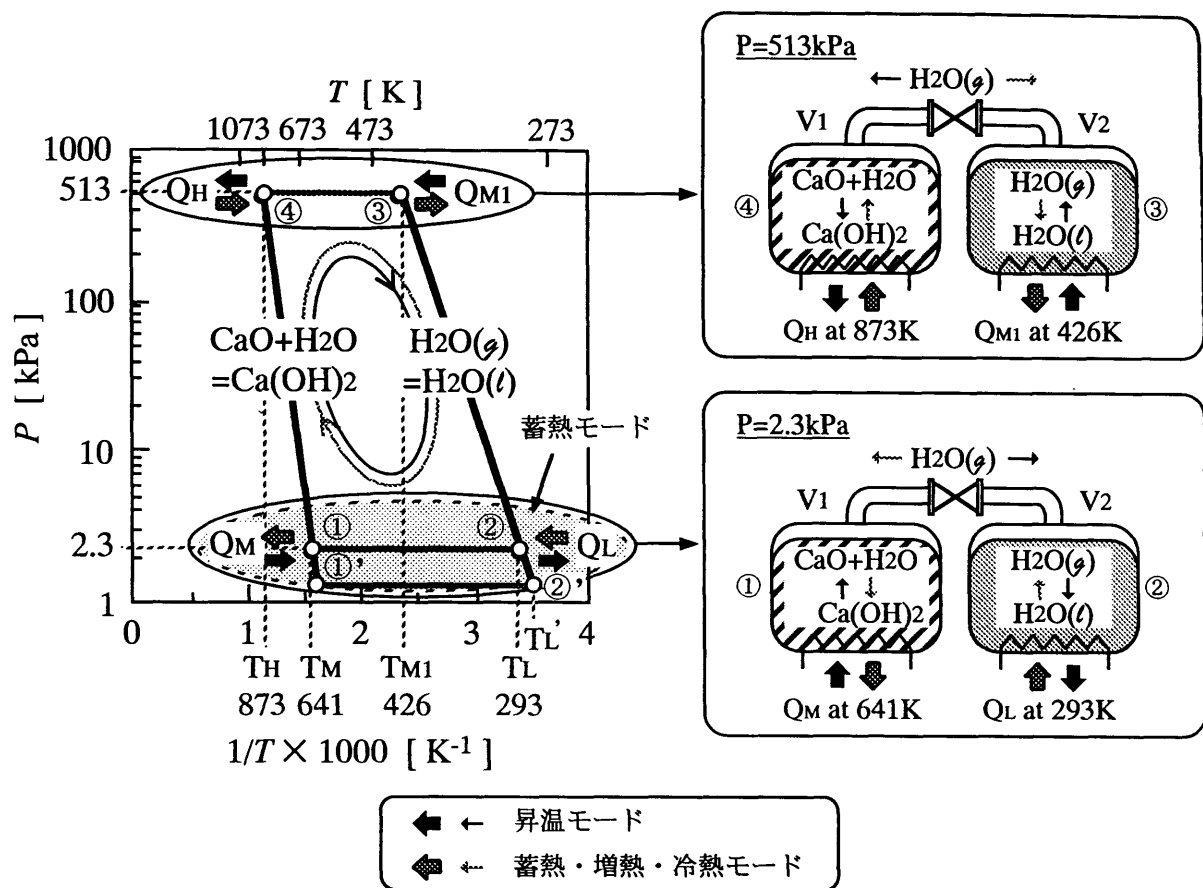
第四章では、第 1～3 章において検討を行った  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  反応系の限界を打破する 1000 ℃超級の高温ケミカルヒートポンプの開発を目指し、新たに  $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$  反応系を提案し、本システムの蓄・放熱速度の支配因子である  $\text{BaO}$  の炭酸化・ $\text{BaCO}_3$  の脱炭酸化反応速度に関する定量的評価を一章と同様の手法により行うと共に、得られた結果を用いて  $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$  系 CHP の稼働領域の設定を行った。

## Literature Cited

- 1) 資源エネルギー庁省エネルギー石油代替エネルギー対策課監修：省エネルギー便覧 (1997 年版)、文栄社 (1997)
- 2) 通商産業省編：エネルギー 95, 電力新報社 (1995)
- 3) 日本エネルギー学会誌, Vol. 76, No. 847 (1997)
- 4) 資源・エネルギー統計 (1997)
- 5) エネルギー・経済統計要覧 (2000)
- 6) 省エネルギーセンター：省エネルギーデータ集 (1998)
- 7) コールジャーナル, Vol 34, No. 25 (1998)
- 8) 省エネルギーセンター編：熱管理士 エネルギー管理研修 (1997)
- 9) 森滋勝、藤間幸久：日本機械学会誌, Vol. 99, No. 930, pp. 55-58 (1996)
- 10) 新田明人：日本機械学会誌, Vol. 99, No. 929, pp. 27-32 (1996)
- 11) 濱純：エネルギー・資源, Vol. 18, No. 1, pp. 71-76 (1997)
- 12) 上松一雄：化学工学, Vol. 63, No. 3, pp. 126-128 (1993)
- 13) 宮本忠：エネルギー・資源, Vol. 18, No. 1, pp. 41-46 (1997)
- 14) 日本ガスタービン学会誌, Vol. 27, pp. 138-171 (1999)
- 15) 佐野和仁：日本エネルギー学会誌, Vol. 79, pp. 503-510 (2000)
- 16) 井川広之：エネルギー・資源, Vol. 19, No. 6, pp. 511-515 (1998)
- 17) 金子祥三、小山俊太郎：日本機械学会誌, Vol. 99, No. 930, pp. 59-65 (1996)
- 18) 吉岡達也：燃料協会誌 Vol. 70, No. 9, pp. 880-887 (1991)
- 19) 平田賢：エネルギー・資源, Vol. 18, No. 1, pp. 32-40 (1997)
- 20) 固体高分子型燃料電池の開発と応用、NTS (2000)
- 21) 日本エネルギー学会誌, Vol. 78, No. 871, pp. 892-920 (1999)
- 22) 電気学会 燃料電池運転性調査専門委員会編：燃料電池発電、コロナ社 (1999)
- 23) 日本原子力研究所：高温工学試験研究の現状 (1994)
- 24) 竹中豊、井出朗、前田禎彦：火力原子力発電, Vol. 47, No. 9, pp. 60-70 (1996)
- 25) D. Jansen and M. Mozaffarian : Energy Convers. Mgmt, Vol. 38, pp. 957-967 (1997)
- 26) 中島ら：化学工学論文集, Vol. 24, No. 2, pp. 352-355 (1998)
- 27) M. Sakurai et al : Int. J. Hydrogen energy (1998)
- 28) 省エネルギーセンター調査 (1999)
- 29) 亀山秀雄：総論：蓄熱技術とは、エネルギー・資源、Vol. 18, No. 4, pp. 32-65 (1997)



- 30) 吉田邦夫、斉藤泰和監修：ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック、サイエンスフォーラム (1985)
- 31) 柏木孝夫、亀山秀雄、迫田章義編：高性能ケミカルヒートポンプ応用事例集、サイエンスフォーラム (1991)
- 32) (社) 化学工学会 蓄熱・熱輸送技術特別研究会編：蓄熱技術-理論とその応用 -第 I 編-「蓄熱技術概論、顕熱蓄熱」、信山社 (1996)
- 33) 蓄熱・増熱技術編集委員会編：蓄熱・増熱技術、アイピーシー (1985)
- 34) 渡辺藤雄ら：化学工学論文集, Vol. 19, No. 6, pp. 1165-1170 (1993)
- 35) Yamamoto, E *et al.* : *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 33, No. 1, pp. 12-18 (2000)
- 36) 金森道人ら：化学工学論文集, Vol. 24, No. 6, pp. 845-850 (1998)
- 37) 加藤之貴ら：化学工学論文集, Vol. 24, No. 6, pp. 840-844 (1998)
- 38) 小倉裕直ら：化学工学論文集, Vol. 24, No. 6, pp. 856-861 (1998)
- 39) Kyaw Kyaw *et al.* : *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 29, No. 1, pp. 119-125 (1996)
- 40) Fujioka, K. *et al.* : *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 31, No. 2, pp. 266-272 (1998)
- 41) Nasako, K. *et al.* : *Solar Engineering*, pp. 373-378 (1994)
- 42) 渡辺隆行ら：化学工学論文集, Vol. 22, No. 6, pp. 1415-1422 (1996)
- 43) 渡辺隆行、川崎春夫：化学工学論文集, Vol. 24, No. 6, pp. 874-880 (1998)
- 44) Gaspillo, P. D. *et al.* : *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 31, No. 3, pp. 440-444 (1998)
- 45) 村田究ら：化学工学論文集, Vol. 19, No. 5, pp. 849-855 (1993)
- 46) Kyaw Kyaw *et al.* : *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 29, No. 1, pp. 112-118 (1996)
- 47) 松田仁樹ら：化学工学論文集, Vol. 11, No. 5, pp. 542-548 (1985)
- 48) 李、松田仁樹、架谷昌信：化学工学論文集, Vol. 12, No. 1, pp. 75-82 (1986)
- 49) Kyaw Kyaw *et al.* : *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 31, No. 2, pp. 281-284 (1998)
- 50) Kanzawa, A. and Y. Arai : *Solar Energy*, Vol. 27, p. 289 (1981)
- 51) Kameyama, H. *et al.* : Reprints of the 22th autumn meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, p. 637 (1989)
- 52) 小倉裕直ら：化学工学論文集, Vol. 17, No. 5, pp. 916-923 (1993)
- 53) 小倉裕直ら：化学工学論文集, Vol. 18, No. 5, pp. 669-676 (1992)
- 54) 加藤之貴ら：化学工学論文集, Vol. 19, No. 6, pp. 1213-1216 (1993)



モード	蓄熱過程	放熱過程	利用熱
蓄熱	① → ②	② → ①	① の発熱 ( $P = \text{一定で操作}$ )
増熱	④ → ③	② → ①	① ③ の発熱 ( $T_{M1} = T_M$ )
冷凍	④ → ③	②' → ①'	②' の吸熱 ( $T_L' : T_L$ が環境温度以下)
昇温	① → ②	③ → ④	④ の発熱

Fig. 2 Operation principle of chemical heat pump

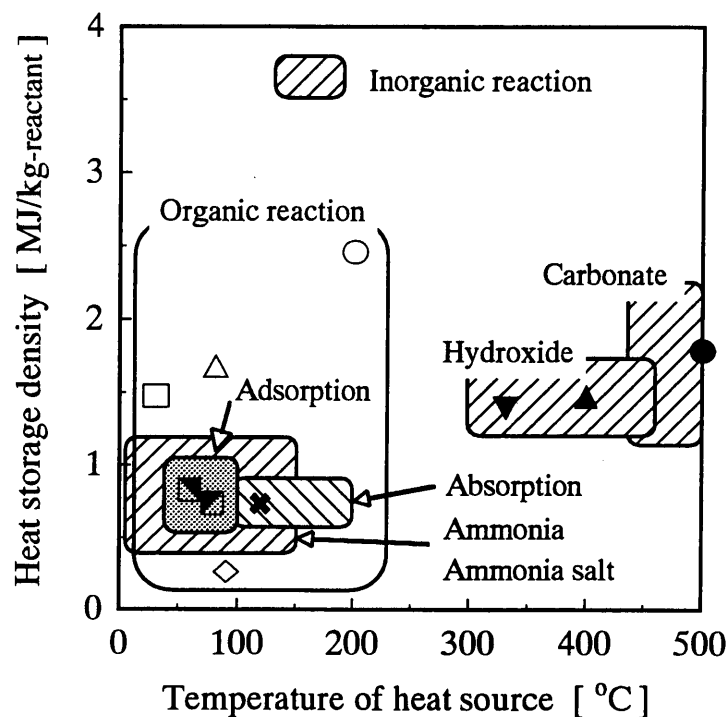


Fig. 4 Heat storage density of each system

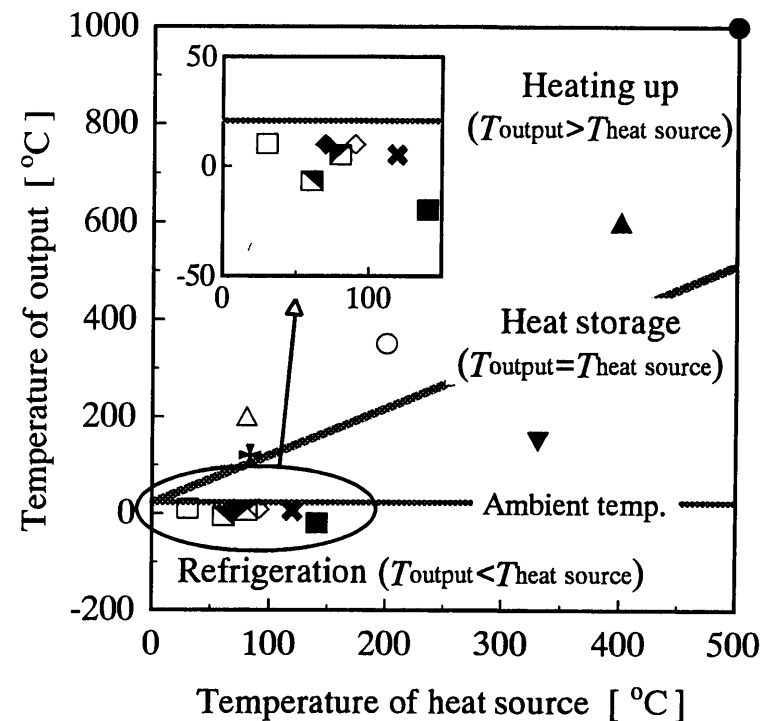


Fig. 5 Relationship between  $T_{\text{output}}$  and  $T_{\text{heat source}}$

*Adsorption system*

- Silica gel/water<sup>34) 35)</sup>
- ▣ Activated carbon/ethanol<sup>36)</sup>

*Absorption system*

- ✕ Absorption refrigerator<sup>31)</sup>
- ✚ Absorption heat pump<sup>31)</sup>

*Inorganic system*

- ▼  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ <sup>37)</sup>
- ▲  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ <sup>38)</sup>
- $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ <sup>39)</sup>
- ◆  $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ <sup>40)</sup>
- Metal Hydrides<sup>41)</sup>

*Organic system*

- ◇ Hydrolysis of acetal<sup>42)</sup>
- Paraldehyde/acetaldehyde<sup>43)</sup>
- △  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2$ <sup>44)</sup>
- $\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$ <sup>45)</sup>

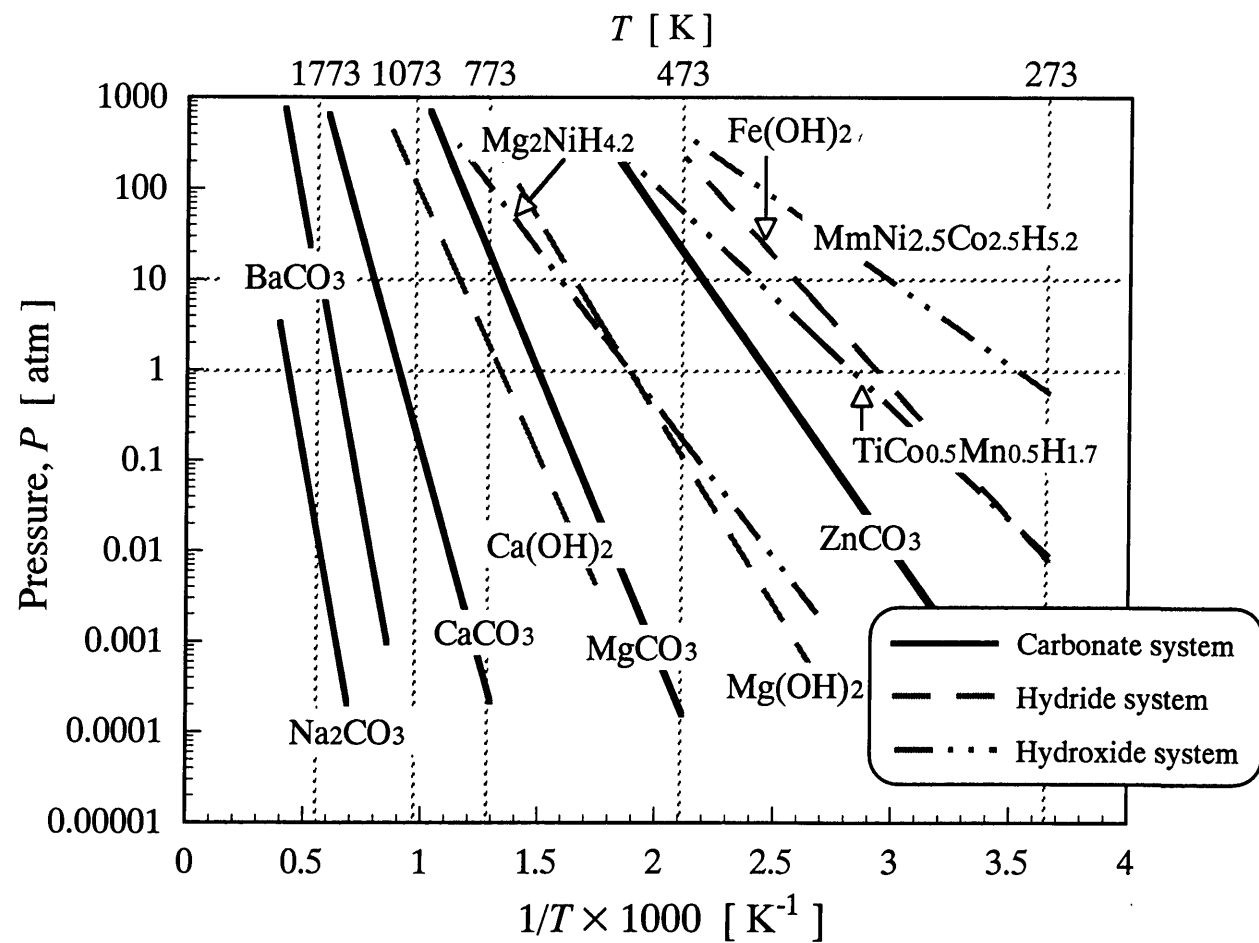


Fig. 5 Equilibrium dissociation pressures and temperatures of various inorganic materials

## CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の蓄熱過程に用いられる CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応の反応速度特性

### 緒 言

将来的に需要の増大が見込まれる 500 ℃以上の高温熱エネルギーを中心としたエネルギーネットワークシステムの構築に向けては、熱の需要側と供給側の間に生じる不均衡(温度レベル、量、時間)を是正するヒートポンプが必須の要素技術と考えられる。特に、かかる高温域に対しては唯一二酸化炭素を作動媒体とするケミカルヒートポンプ (CHP) が適用性を有しており、500～1000 ℃レベルの熱エネルギーに焦点を絞った場合、操作圧力の観点から CaO/CaCO<sub>3</sub> 反応系が有望との結論を序章において得た。CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の構築に向けては、序章 2.4 で述べたように、第一にその化学反応速度特性の定量的把握が必要となる。このうち、放熱側、すなわち CaO の炭酸化反応については、著者を含む Kyaw Kyaw ら<sup>1) 2)</sup> が熱重量分析装置を用いた実験的検討を行い、炭酸化速度を表現する反応速度式の提案を行っているが、一方で蓄熱側反応である CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化については、CHP への適用性という観点から検討を行った例はわずかしは見られない。

そこで、本章では CaO/CaCO<sub>3</sub> 系高温 CHP の蓄熱速度を支配する CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応について、CHP 稼働を想定した際の操作限界を決定するなど、反応速度特性を明らかにすると共に、定量的評価に適用し得る反応速度式の構築を目的とした実験的検討を行った。

### 1.1 CaO/CaCO<sub>3</sub> 系高温 CHP の操作概念

CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP は、以下の可逆反応に伴う吸・発熱現象を利用して稼働する。

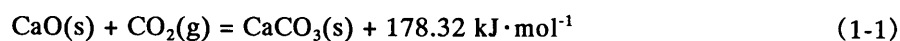


Figure 1-1 に CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の操作概念図を示す。序章 2.1 で述べたように CHP は作動媒体を一時貯蔵、必要に応じて放出する作動媒体貯蔵系が必要とするが、本例では CO<sub>2</sub> 貯蔵系として、CaO/CaCO<sub>3</sub> 系と同じく CO<sub>2</sub> を反応ガスとする MgO/MgCO<sub>3</sub> 反応を用いた場合を示す。本 CHP は、まず 773 K、0.014 kPa において CaCO<sub>3</sub> が熱分解し (①)、発生した CO<sub>2</sub> が MgO と 404 K で反応することにより蓄熱状態となる (②)。その後、熱需要時

に、616 K の熱源により  $\text{MgCO}_3$  を加熱すると脱炭酸化反応が進行し、圧力 500 kPa の  $\text{CO}_2$  を再生する。この  $\text{CO}_2$  と  $\text{CaO}$  の炭酸化反応に伴い発熱が起こり、1273 K の高温熱が放出される。この操作により 773 K の熱エネルギーが一時的に貯蔵された後、1273 K に温度レベルが向上して放熱されることになり、高温熱エネルギーの貯蔵および熱改質デバイスとして  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系 CHP の位置づけがなされる。なお、序章で示したとおり、この際の昇温温度は圧力操作によりほぼ任意に調節が可能である。

## 1.2 実験

### 1.2.1 実験装置

Figure 1-2 に実験装置の概略図を示す。本装置は市販の熱重量測定装置（島津製作所：TGA-50）であり、外径 20 mm のセラミックス製反応管内に白金製サンプルパン（6 mmφ × 2.5 mmH）が重量検出部より吊されている。また、反応管外周には 1773 K まで加熱可能な加熱炉が設けられ、PID 制御により温度調節がなされる。温度測定はサンプルセル下部に設けられた R 熱電対（Pt-Pt/Rh 10 %）により行い、この値を反応温度として用いた。反応ガスは、体積流量計により流量調整がなされた後、反応管上部より管内に導入される。なお、本装置は開放系であり、加圧あるいは減圧条件での反応ガス供給が不可能なため、圧力調整は  $\text{N}_2$  と  $\text{CO}_2$  を混合し、分圧を変化させることにより行った。この際、流通ガスの全流量は 100 ml/min で一定とした。

### 1.2.2 実験方法

出発試料として、湿式ふるい（昭和電工製）により粒子径 5  $\mu\text{m}$  以下に分級したカルサイト（広島産寒水石、純度：> 99.54 %）を用いた。試料 6 mg 程度をサンプルパンにセットした後、 $\text{CO}_2$  雰囲気下、昇温速度 30 K/min で脱炭酸化反応温度まで加熱した。温度が安定したことを確認した後、流通ガスを  $\text{N}_2$  ないし  $\text{N}_2$ - $\text{CO}_2$  の混合ガスに切り替えることにより脱炭酸化反応を開始し、重量の経時変化を測定した。

## 1.3 結果および考察

### 1.3.1 $\text{CaCO}_3$ の脱炭酸化反応による蓄熱操作の操作限界

Figure 1-3 に、 $\text{CaCO}_3$  の脱炭酸化反応による蓄熱操作の操作限界線を、 $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系の反応平衡線<sup>3)</sup>と共に示す。ここで、操作限界の基準は任意に設定することが可能であるが、本実験では脱炭酸化反応開始後 15 分以内に反応が見られる ( $X > 0.025$ ) か否かによ

り判断を行った。本図より、温度を一定とした場合、操作限界圧力は反応平衡圧力 ( $P_e$ ) のおよそ 1/2 となっている。すなわち、例えば 1173 K において、 $P_e=107$  kPa であるが、脱炭酸化反応が 15 分以内に観測された圧力は 45.9 kPa であった。以上の結果は、反応平衡論的には  $P_e$  まだが本 CHP の操作範囲となりうるが、速度論的には  $P_e$  の 1/2 以下の  $\text{CO}_2$  圧力で脱炭酸化反応を行わなければ蓄熱操作として機能しないことを示している。

### 1.3.2 脱炭酸化反応速度に対する反応温度、 $\text{CO}_2$ 圧力の影響

種々の反応温度、 $\text{CO}_2$  圧力条件下で脱炭酸化反応を行った際の反応率曲線を Fig. 1-4 に示す。ここで、本章における脱炭酸化反応率  $X$  は次式により算出した。

$$X = \frac{W_i - W_f}{W_i} \bigg/ \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (1-2)$$

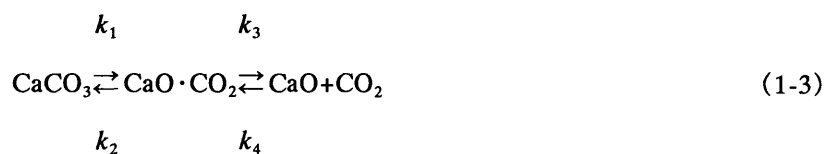
本図より、いずれの条件においても反応率曲線はシグモイド型を描いており、その形状から反応が誘導期、化学反応律速期間、拡散律速期間の 3 期間に分類される。まず、誘導期について、反応温度 1173 K、無次元圧力  $(P_e - P)/P_e = 0.75$  の場合、1 分以内で化学反応律速領域に移行しているのに対し、 $(P_e - P)/P_e = 0.66$  では誘導期の完了に 5 分以上を要している。さらに 1.3.1 節において、 $(P_e - P)/P_e = 0.50$  以下では反応開始 15 分を経過しても脱炭酸化が確認されなかった点も考慮すると、誘導期の  $\text{CO}_2$  圧力依存性はきわめて大きいことが分かる。また、この期間における反応率はいずれの場合も 0.1 以下であり、全反応率に対する寄与は小さい結果となっている。一方、化学反応律速期間における反応は、期間中ほぼ一定速度で迅速に進行し、その速度は反応温度の上昇、 $\text{CO}_2$  圧力  $P$  の減少に伴い増大する。また、本期間中に脱炭酸化の 80 %以上が進行していることから、3 期間中最も重要な反応段階と位置づけられる。また、拡散律速期間は脱炭酸化反応率 90 %以上でわずかに見られるのみであり、平均粒子径 5  $\mu\text{m}$  以下の粒子における粒子内拡散の影響はきわめて小さいことが明らかとなった。

### 1.3.3 化学反応律速段階における反応速度解析

#### 1.3.3.1 解析モデル

上述したように脱炭酸化反応のほとんどが化学反応律速期間で進行していると考えられることから、脱炭酸化速度をかける期間における反応速度により代表するものとする。

化学反応の速度解析に対しては未反応核モデル<sup>4)</sup>、均一反応モデル<sup>5)</sup>、グレインモデル<sup>6) 7)</sup>などの種々の数学モデルが提案されており、その適用性は反応系により異なるが、CaO/CaCO<sub>3</sub>系に対してはCaOが球形に近い微細結晶（グレイン）の集合体として構成されることが知られていることから<sup>8) 9)</sup>、グレインモデルに基づいた反応速度解析がなされており<sup>10) 11)</sup>、緒言で述べたように著者らもCaOの炭酸化反応について本モデルを適用した速度解析を行っている<sup>1) 2)</sup>。そこで、CaCO<sub>3</sub>の脱炭酸化反応においてもグレインモデルが成立すると仮定し、次のような反応中間体を経る2段階の素反応過程を考慮した反応速度解析を行った。



ここで、 $k_j$  ( $j=1\sim4$ ) は各素反応に対する反応速度定数である。いま、CaO粒子を構成するグレインに対し、固体濃度について1次、無次元圧力差 $(P_e - P)/P_e$ について $n$ 次で反応が進行するものと仮定すると、CaCO<sub>3</sub>、CaO・CO<sub>2</sub>、CaO各成分の反応界面における反応速度は次式となる。

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = -k_1 A_c [\text{CaCO}_3]_b \left( \frac{P_e - P}{P_e} \right)^n + k_2 A_c [\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]_c \quad (1-4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]}{dt} &= k_1 A_c [\text{CaCO}_3]_b \left( \frac{P_e - P}{P_e} \right)^n - k_2 A_c [\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]_c \\ &\quad - k_3 A_c [\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]_c + k_4 A_c [\text{CaO}]_c \end{aligned} \quad (1-5)$$

$$\frac{d[\text{CaO}]}{dt} = k_3 A_c [\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]_c - k_4 A_c [\text{CaO}]_c \quad (1-6)$$

上式で、 $[ ]$  は各反応物質の固体濃度、 $A_c$  は単位体積あたりの反応界面表面積、添字は o は初期状態、c は反応界面を表す。一般に、反応中間体 CaO・CO<sub>2</sub> は非常に反応性に富み、生成した CaO・CO<sub>2</sub> は直ちに消費されるため、その正味の反応速度は極めて小さく、0 とみなすことができる。さらに、反応中間体の濃度は他の成分に比べ極めて低いと考えることができることから、以下の擬定常状態の近似が成立する。



$$\frac{d[\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]}{dt} = 0 \quad (1-7)$$

Eqs. (1-4) and (1-6)より、反応界面における  $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$  の濃度  $[\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]_c$  は、

$$[\text{CaO} \cdot \text{CO}_2]_c = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\text{CaCO}_3]_o \left( \frac{P_e - P}{P_e} \right)^n + \frac{k_4}{k_2 + k_3} [\text{CaO}]_c \quad (1-8)$$

と表される。Eq. (1-8)を Eqs. (1-4) and (1-6)に代入すると、それぞれ

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = -\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} A_c [\text{CaCO}_3]_o \left( \frac{P_e - P}{P_e} \right)^n + \frac{k_2 k_4}{k_2 + k_3} A_c [\text{CaO}]_c \quad (1-9)$$

$$\frac{d[\text{CaO}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} A_c [\text{CaCO}_3]_o \left( \frac{P_e - P}{P_e} \right)^n - \frac{k_2 k_4}{k_2 + k_3} A_c [\text{CaO}]_c \quad (1-10)$$

となる。上式より、 $\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{CaO}]}{dt}$  となることが分かる。

ここで脱炭酸化反応が進行する場合、 $k_1 \gg k_2$ 、 $k_3 \gg k_4$ と考えられるので、Eqs. (1-9) and (1-10)はそれぞれ次式となる。

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} \cong -\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} A_c [\text{CaCO}_3]_o \left( \frac{P_e - P}{P_e} \right)^n \quad (1-11)$$

$$\frac{d[\text{CaO}]}{dt} \cong \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} A_c [\text{CaCO}_3]_o \left( \frac{P_e - P}{P_e} \right)^n \quad (1-12)$$

ところで、 $d[\text{CaCO}_3]/dt$  は反応界面の進行速度  $dr_c/dt$  を用いて次式のように表される。

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = A_c [\text{CaCO}_3]_o \frac{dr_c}{dt} \quad (1-13)$$

ここで、 $r_c$  はグレイン中心から反応界面までの半径方向距離である。いま、 $\text{CaCO}_3$  の脱炭酸化反応率  $X$  を次式のようにグレイン全体積に対する反応部体積の比として定義する。

$$X = \frac{[\text{CaCO}_3]_b - [\text{CaCO}_3]}{[\text{CaCO}_3]_o} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (1-14)$$

ここで  $R$  はグレイン半径である。Eqs. (1-13) and (1-14)を用いると、Eq. (1-11)は反応率  $X$  を用いて、Eq. (1-15)として表される。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \frac{3}{R} (1-X)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{P_e - P}{P_e}\right)^n \quad (1-15)$$

ここで、 $k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \frac{3}{R}$  とすると、Eq. (1-15)は、

$$\frac{dX}{dt} = k (1-X)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{P - P_e}{P_e}\right)^n \quad (1-16)$$

となる。Eq. (1-16)を時間  $t$  について積分すると、

$$1 - (1-X)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3} k \left(\frac{P_e - P}{P_e}\right)^n t \quad (1-17)$$

Eq. (1-17)より、化学反応律速下における  $\text{CaCO}_3$  の脱炭酸化反応率  $X$  と時間  $t$  の関係が求められる。

### 1.3.3.2 解析モデルによる評価

**Figure 1-5** に 1173 K における反応率関数  $1-(1-X)^{1/3}$  の時間  $t$  に対するプロットを示す。化学反応律速下で反応が進行する場合、Eq. (1-17)より反応率関数  $1-(1-X)^{1/3}$  と時間  $t$  の間には比例関係が成立することから、上述した解析モデルの適用範囲が決定される。本図より、いずれの条件においても反応率 0.1~0.9 の広範囲にわたって良好な直線関係が得ら

れていることから、脱炭酸化反応はこの範囲内で化学反応律速で進行しており、本系の総括反応速度が化学反応速度により代表し得ることが明らかとなった。

反応速度に対する圧力依存性の大きさ、つまり Eq. (1-16)中の無次元圧力 $(P_c-P)/P_c$ に乘じられる  $n$  を決定するために行った $(P_c-P)/P_c$ に対する  $X=0.5$  における反応率の時間微分 $(dX/dt)_{X=0.5}$ のプロットを Fig. 1-6 に示す。すべての温度において直線関係が得られていることから、本式における圧力依存性の考慮方法が妥当であることが確認されると共に、直線の傾きより  $n$  が決定される。反応指数項  $n$  は 1073 K で 6.6、1193 K で 8.5 と温度の上昇に伴い徐々に増加するが、本研究では 1073~1193 K の温度範囲について、算術平均値である  $n=7.4$  を使用することとした。また、 $n \neq 1$  より脱炭酸化反応の圧力依存性は非線形性を示すことが明らかとなったが、同様の傾向を Rajeswara Rao ら<sup>12)</sup> も報告している。

Fig. 1-7 に本系の Arrhenius plot を示す。反応速度定数  $k$  は実験範囲内で温度の上昇に伴い増加しており、次式により近似される。

$$k = 5.4 \times 10^3 \exp \left( -\frac{108 \times 10^3}{R_g T} \right) \quad (1-18)$$

本式より、 $\text{CaCO}_3$  の脱炭酸化反応の活性化エネルギーは 108 kJ/mol と算出された。

以上の反応速度定数  $k$  および圧力指数項  $n$  を用いて計算された反応率の経時変化を Fig. 1-3 に実験値と共に示す。本速度解析は化学反応律速段階のみを対象にしているため、実験値との比較もこの段階についてのみ行う。ここで反応初期の誘導期から化学反応律速への移行点は、化学反応律速下で反応が進行する範囲の反応率曲線を直線近似し、時間軸まで外挿することにより決定した。 $(P_c-P)/P_c > 0.66$  では、計算値と実験値は相対誤差の 2 乗和平均 8 %以内の精度で一致している。また、 $0.62 \leq (P_c-P)/P_c \leq 0.66$  では 14 %以内と反応限界に近づくにつれ精度の低下が見られるものの、本反応速度式が実験範囲である反応温度 1073~1193 K、無次元圧力 0.62 以上の化学反応律速域で適用可能であることが明らかとなった。

$\text{CaCO}_3$  の脱炭酸化反応速度を完全に表現するには、さらに誘導期と拡散支配領域についての検討が必要となるものの、 $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系 CHP の蓄熱は主として化学反応律速下で行われるため、提案した速度式は本 CHP の蓄熱速度の推算に対して有効と考えられる。

## 結 言

CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の蓄熱速度の予測を可能とするため、その支配因子の一つである CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応について、反応温度 1073～1193 K、種々の CO<sub>2</sub> 圧力条件において熱重量分析装置を用いた実験的検討を行うと共に、数学モデルに基づいた反応速度式の提案、評価を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の蓄熱過程の操作限界を決定するため、反応時間 15 分を仮定し、反応性の有無を調べた結果、本 CHP では平衡圧力の 1/2 以下の圧力条件において蓄熱過程（脱炭酸化反応）を行う必要があることが明らかとなった。
- 2) 脱炭酸化反応は化学反応律速下で進行し、その反応速度に対しては反応中間体 CaO・CO<sub>2</sub> の存在を仮定したグレインモデルに基づいて導出された速度式の適用が可能であり、反応温度 1073～1193 K において、 $(P_e - P)/P_e > 0.66$  の圧力条件では相対誤差の 2 乗和平均 8 % 以内の精度、 $0.62 \leq (P_e - P)/P_e \leq 0.66$  では 14 % 以内の精度を持つ。

## Nomenclature

$A_c$	=	surface area of reaction front per unit volume	[ m <sup>-1</sup> ]
$k$	=	reaction rate constant	[ s <sup>-1</sup> ]
$M_{CO_2}$	=	molecular weight of CO <sub>2</sub>	[ kg·mol <sup>-1</sup> ]
$M_{BaCO_3}$	=	molecular weight of BaCO <sub>3</sub>	[ kg·mol <sup>-1</sup> ]
$n$	=	reaction order with respect to CO <sub>2</sub> pressure	[ - ]
$P$	=	partial pressure of CO <sub>2</sub>	[ kPa ]
$P_e$	=	equilibrium dissociation pressure of CaCO <sub>3</sub>	[ kPa ]
$R_g$	=	gas constant	[ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$R$	=	radius of grain	[ m ]
$r_c$	=	radial position from center to a reaction front	[ m ]
$T$	=	absolute temperature	[ K ]
$t$	=	time	[ s ]
$X$	=	conversion of CaCO <sub>3</sub> to CaO	[ - ]
$W_t$	=	sample weight at any time	[ kg ]
$W_i$	=	initial weight of BaCO <sub>3</sub>	[ kg ]

## < subscripts >

o	=	initial
c	=	reaction front

Literature cited

- 1) Kyaw Kyaw, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Study of Carbonation Reactions of Ca-Mg Oxides for High Temperature Energy Storage and Heat Transformation," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 112-118 (1996)
- 2) Kyaw Kyaw, M. Kubota, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Study of Carbonation of CaO for High Temperature Thermal Energy Storage," *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 281-284 (1998)
- 3) Hill, K. J. and E. R. S. Winter ; "Thermal Dissociation Pressure of Calcium Carbonate," *J. Phys. Chem.*, **60**, 1361-1362 (1956)
- 4) Levenspiel, O ; Chemical Reaction Engineering, p. 357, John Wiley & Sons, Inc., New York (1972)
- 5) Wen, C. Y. ; *Ind. Eng. Chem. J.*, **23**, 223 (1982)
- 6) Sohn, S. Y. and J. Szekely ; "A Structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-3 A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas," *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 763-778 (1972)
- 7) Szekely, J., J. W. Evans and H. G. Sohn ; Gas-solid reactions, Academic Press, Inc (1976)
- 8) McClellan, G. H. ; 4th Dry Limestone Process Symposium, Gilbertsville (1970)
- 9) Yuzawa, M. and M. Hasatani ; "Comparison of Reactivity of CaO Pellets Produced by Calcination of Various Kinds of Limestone in the Reaction with SO<sub>2</sub>," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 300-307 (1984)
- 10) Matsuda, H., T. Ishizu, S. K. Lee and M. Hasatani ; "Kinetic Study of Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO Reversible Thermochemical Reaction for Thermal Energy Storage by Means of Chemical Reaction," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 542-548 (1985)
- 11) Borgwardt, R. H. and R. D. Harvey ; "Properties of Carbonate Rocks Related to SO<sub>2</sub> Reactivity," *Environ. Sci. & Tech.*, **6**, 350-360 (1972)
- 12) Rao, T. Rajeswara, D. J. Gunn and J. H. Bowen ; "Kinetics of Calcium Carbonate Decomposition," *Chem. Eng. Res. Des.*, **67**, 38-47 (1989)

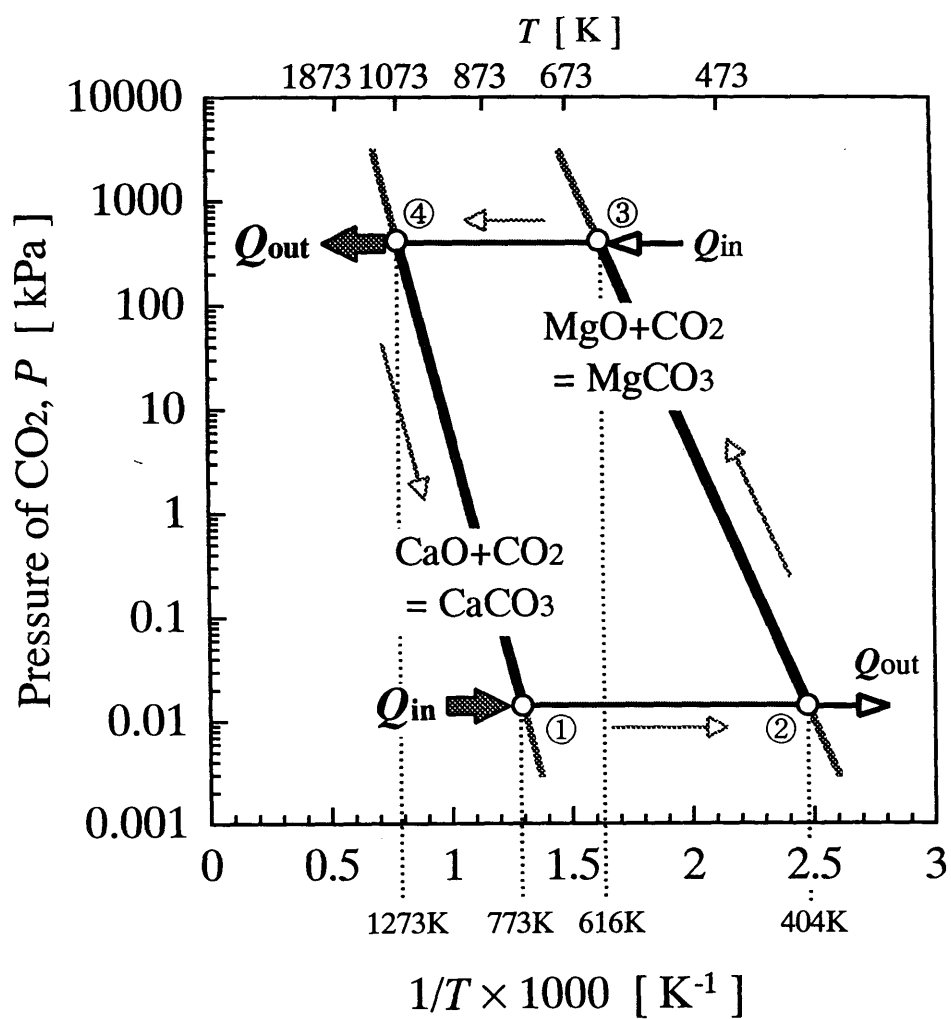


Fig. 1-1 Schematic  $P$ - $T$  operation diagram of  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ - $\text{MgO}/\text{MgCO}_3$  type CHP

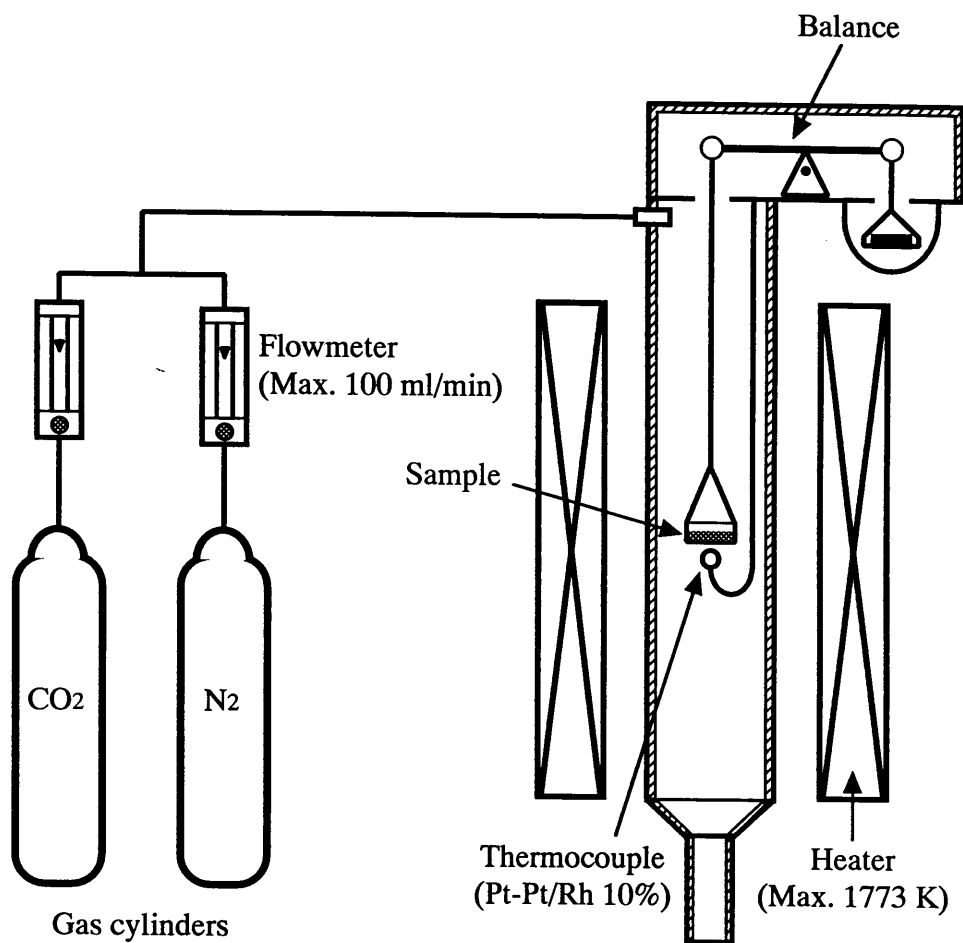


Fig. 1-2 Schematic diagram of experimental apparatus  
: Shimadzu TGA-50 thermogravimetric analyzer



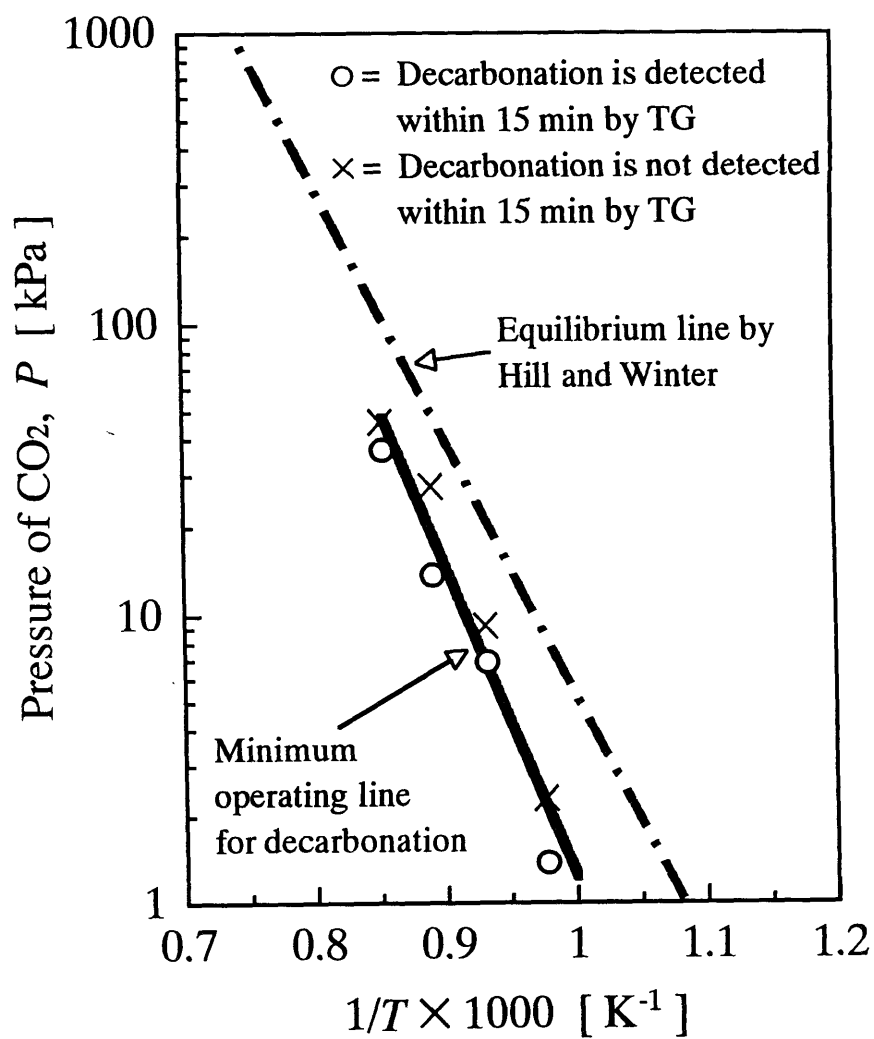


Fig. 1-3 Minimum operating line for decarbonation of 5  $\mu\text{m}$  CaCO<sub>3</sub>

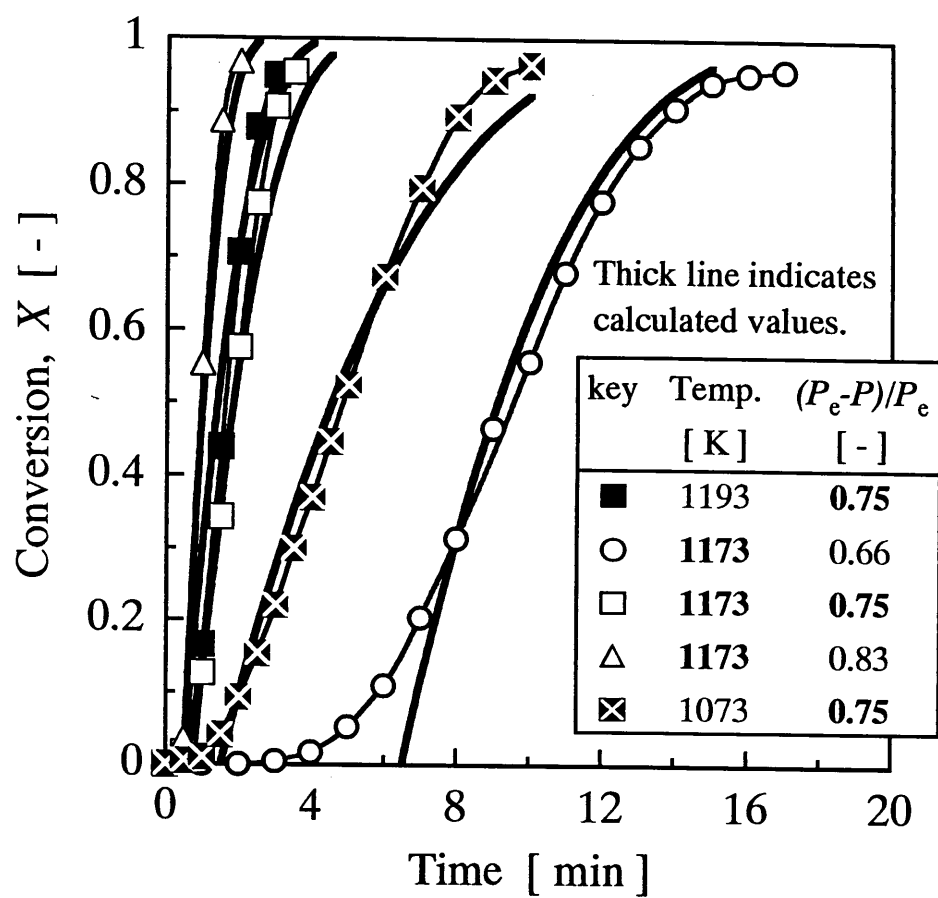


Fig. 1-4 Experimental and calculated conversion curves of  $\text{CaCO}_3$  to  $\text{CaO}$

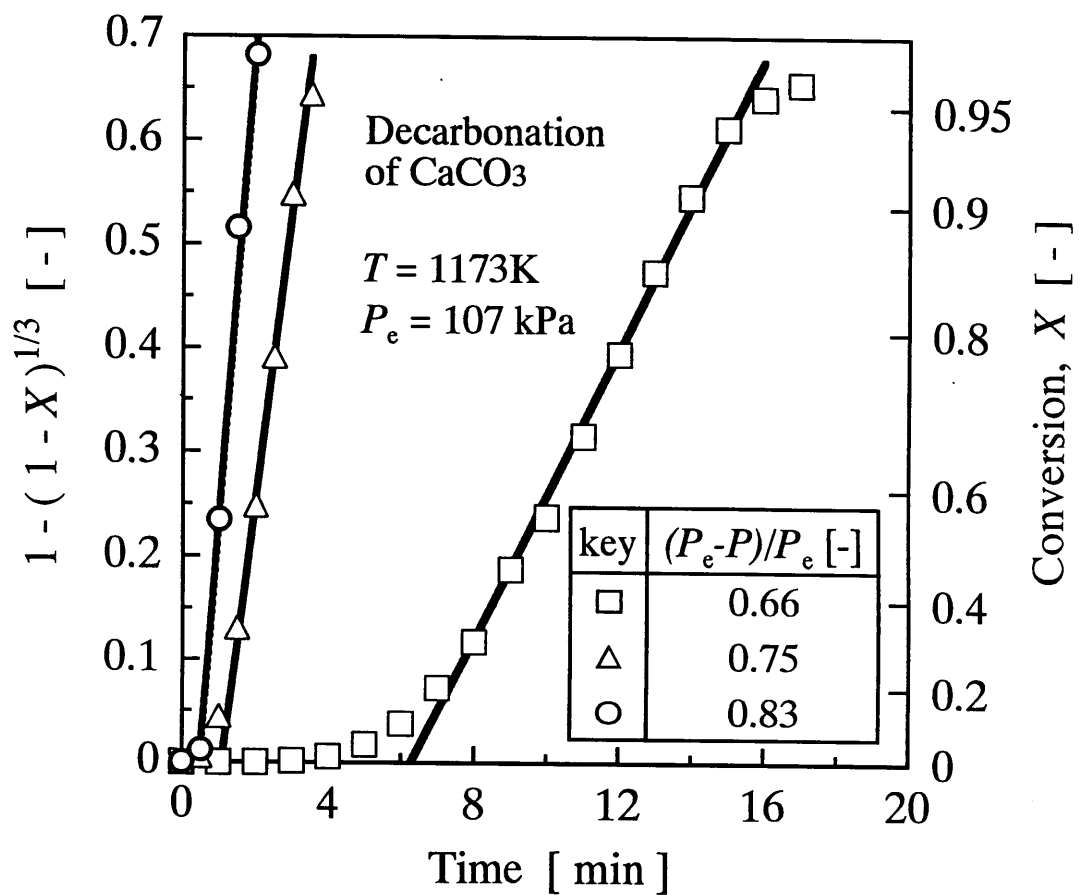


Fig. 1-5 Conversion function  $1-(1-X)^{1/3}$  against time for decarbonation at 1173 K under various  $\text{CO}_2$  pressures

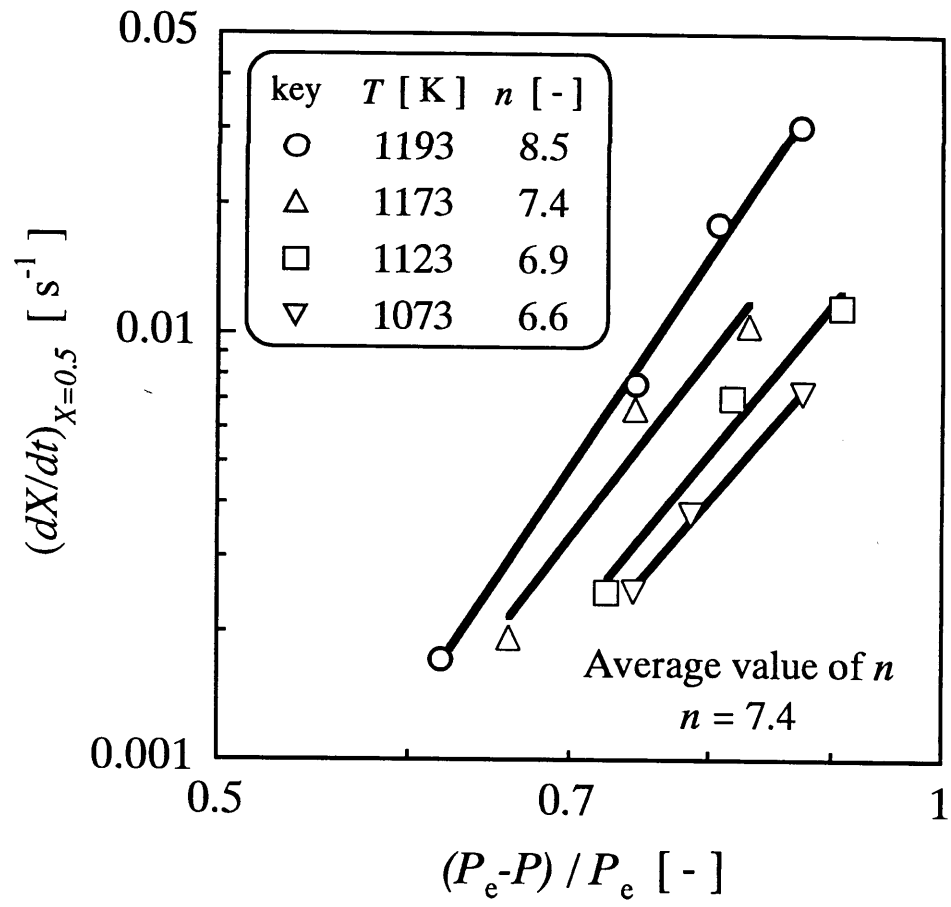


Fig. 1-6 Plots of  $(dX/dt)_{X=0.5}$  vs.  $(P_e - P)/P_e$  on a logarithmic scale

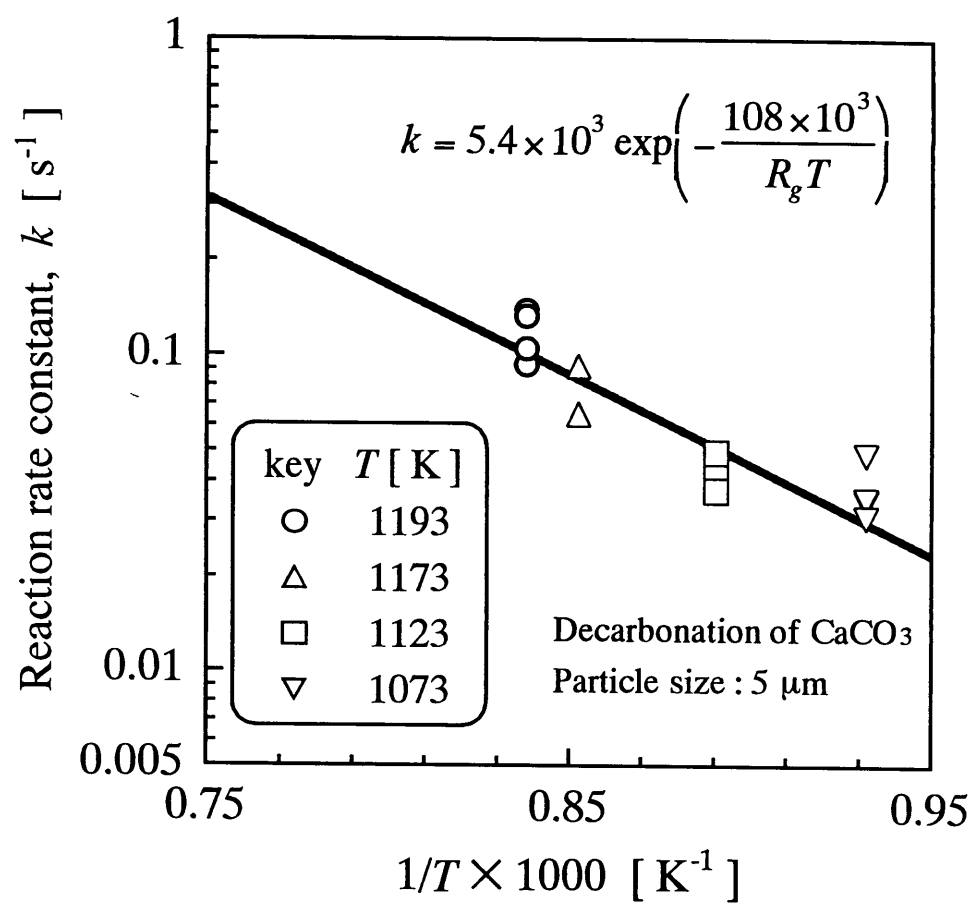


Fig. 1-7 Arrhenius plot of decarbonation of  $\text{CaCO}_3$

## 第二章

# CO<sub>2</sub>の吸着貯蔵に向けたゼオライト/CO<sub>2</sub>系の 高温・加圧下における吸着速度特性

### 緒 言

序章で述べたように 500～1000 ℃級熱エネルギーの有効利用技術の一つとして、CaO/CaCO<sub>3</sub>系高温ケミカルヒートポンプ（CHP）が挙げられる。第一章では、かかる CHP の蓄熱時に用いられる CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応の速度特性の解明を目的として、熱重量分析装置による実験的検討を行うと共に、測定結果に基づいた反応速度式の決定を行った。しかし、本 CHP の蓄熱過程を系統的にとらえた場合、その蓄熱特性は CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応と共に生成した CO<sub>2</sub> の貯蔵を行う反応系双方の平衡・速度特性により決定されることから、主反応と同様、CO<sub>2</sub> 貯蔵系に対する平衡・速度的検討もまた重要となる。本 CHP に組み込む CO<sub>2</sub> 貯蔵系に関する平衡論的検討として、Kyaw Kyaw ら<sup>1)</sup> は機械圧縮、反応、吸着を利用した貯蔵法を提案し、文献値を用いた COP 計算から、吸着貯蔵の有効性を一部確認した。さらに柴田ら<sup>2)</sup> は、Kyaw Kyaw らの報告に基づき、活性炭、ゼオライトなどの種々の吸着材について、実際に高温・加圧下での CO<sub>2</sub> の吸着平衡量を測定し、操作条件、COP を指標とした評価を行った。この結果、吸着系においては Zeolite 13X の適用が最も有効との結論を得た。しかしながら、一方で、蓄熱速度に影響を及ぼす吸着速度については、既往の検討の多くが常温・減圧～常圧、等温条件で行われており、高温・加圧条件に対しては、吸着量が少ないことに加え、吸着速度が速いなどの理由から測定に困難を伴う場合が多く、これまでほとんど検討がなされていない。

そこで本章では、高温・加圧条件下（～300 ℃、～1 MPa）における CO<sub>2</sub> の吸着速度特性を明らかにすることを目的として、かかる条件での吸着速度測定を可能とする容量法を応用した新たな実験手法を提案し、その実測を行うと共に、吸着に伴う熱発生を考慮した吸着速度の理論解析を行った。

### 2.1 吸着貯蔵を用いた CaO/CaCO<sub>3</sub>系 CHP の操作概念

**Figure 2-1** に CO<sub>2</sub> 貯蔵系として Zeolite 13X を用いた場合の CaO/CaCO<sub>3</sub>系 CHP の操作概念を示す。Zeolite 13X による CO<sub>2</sub> 吸着は図中、吸着等量線として表される。本 CHP では、1014 K, 7.2 kPa における CaCO<sub>3</sub> の熱分解により生じた CO<sub>2</sub> が、初期状態で 0.01 kg/kg の CO<sub>2</sub>

を吸着している Zeolite 13X に吸着され、最終的に 332 K で 0.06 kg/kg の吸着量となり蓄熱状態となる。熱需要時に、Zeolite 13X を加熱し、CO<sub>2</sub> の脱着を行うことにより 500 kPa の CO<sub>2</sub> を再生し、CaO との炭酸化反応から 1287 K の高温熱を放出する。本例では減圧下における吸着貯蔵を示したが、実際には主反応側の稼働条件に伴い吸着系の操作条件も変化し、常温・減圧から高温・加圧までの幅広い操作条件で CO<sub>2</sub> 貯蔵が行われる。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

粒状成形された Zeolite 13X (FUJI-DAVISON CHEMICAL 社製) を試料として用いた。

Table 2-1 に物性値を示す。

Table 2-1 Physical and thermal properties of Zeolite 13X

$d_p \times 10^3$ [ m ]	$S_A \times 10^{-3}$ [ m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	$V_p \times 10^3$ [ m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	$C_p$ [ J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$k_p$ [ W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho_p$ [ kg·m <sup>-3</sup> ]	$\epsilon_p$ [ - ]
1.68~2.38	440	0.272	800	0.05	1350.3	0.60

### 2.2.2 吸着速度測定装置

吸着速度測定装置の概略図を Fig. 2-2 および Figs. 2-3(a)、3(b)に示す。本装置は内径 55 mm、高さ 110 mm のステンレス製吸着器に CO<sub>2</sub> シリンダーと真空ポンプがバルブを介して接続されている（測定系内有効容積：117.12 cm<sup>3</sup>）。吸着器には予め試料を真空封入したガラス球を入れることができるようになっており、このガラス球を割砕するためのバーが設置されている。バーの固定部には加熱時におけるシールリング保護用の冷却水が流通され、常温程度に保たれている。また、試料容器外部および配管部には加熱用の電熱線が巻かれ、各所に設置された K 熱電対と連動した PID 制御により温度調節を行った。

測定手法としては、基本的に容量法を用いたが、吸着速度が極めて速いことが予測される本系では、特に吸着初期において Zeolite 粒子への CO<sub>2</sub> 移動が抵抗となり、測定精度に悪影響を及ぼすことが懸念される。そこでガラス球に予め試料を真空封入することにより、CO<sub>2</sub> が Zeolite まで到達するまでの時間を低減し、高温・加圧下での吸着速度の測定を可能とした。

### 2.2.3 実験方法

Zeolite 13X を 1 g 程度精秤量し、ガラス球状部分の径が 15 mm のフラスコ内に充填する。これを 350 °C で約 6 時間真空脱気を行った後、真空状態を保ちながらフラスコのガラス毛细管部分をバーナーで焼き切ることににより、球状部に Zeolite 13X が真空封入されたガラス球を製作した。

前述の試料真空封入ガラス球を吸着器内に設置した後、 $V_2$  を開放することにより真空ポンプで約 12 時間、吸着器内の真空脱気を行う。器内の真空 ( $<1$  Torr) が確認された後、 $V_2$  を閉じ、 $V_1$  を開放して吸着器内に  $\text{CO}_2$  を導入、所定圧力に調節する (Fig. 2-3 (a))。その後、バーをゆっくり押し込み、ガラス球を破碎することにより吸着を開始させ (Fig. 2-3 (b))、圧力減少から  $\text{CO}_2$  の吸着量を算出した。圧力変化が認められなくなった時点を吸着平衡とし、導入圧力と平衡圧力の差から平衡吸着量を求めた。実験は吸着温度 286 K ~ 573 K、 $\text{CO}_2$  初期圧力 100 kPa ~ 1000 kPa の範囲で行った。なお、本実験範囲内ではガラス球の体積膨張は無視できるとし、有効容積からバーの押し込み長さに相当する体積およびガラス球体積を減じた値を  $\theta=0$  における測定系容積として用いた。また、吸着開始直後にガラス球内の空間体積に応じた圧力減少が生じるため、この減少量を考慮して吸着量を算出した。

### 2.3 理論解析

本系の吸着速度解析では、粒子内の物質移動について既往の研究結果に基づき<sup>3)</sup> 細孔拡散律速を仮定した。また、Table 2-1 の Zeolite の物性値より算出される Biot 数は 0.3 ~ 0.7 と 0.1 を上回ったため、粒子内における熱伝導も考慮することとした。なお、吸着平衡に関しては、細孔壁面での吸着速度が拡散速度に比べて十分速く、粒子内の各点で 2.4.1 の Freundlich 型の吸着平衡が成立するとした。本仮定下での Zeolite 13X 単一粒子内の物質収支、熱収支式は以下になる。

$$\text{物質収支式:} \quad \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial \theta} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial \theta} = D_p \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2-1)$$

$$q = f(C, T) \quad (2-2)$$

$$\bar{q} = \frac{3}{R} \int_0^R r^2 \cdot q \cdot dr \quad (2-3)$$



$$\text{熱収支式：} \quad \rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial \theta} = k_p \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_p \Delta H \frac{\partial q}{\partial \theta} \quad (2-4)$$

$$\text{初期条件：} \quad \theta = 0, 0 \leq r \leq R; T = T_b, C = 0 \quad (2-5)$$

$$\text{境界条件：} \quad \theta > 0, r = 0; \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2-6)$$

$$\theta > 0, r = R; q = q_e, -k_p \frac{\partial T}{\partial r} = h(T_{r=R} - T_b) \quad (2-7)$$

ここで、吸着熱 $\Delta H$ は、本系の吸着平衡に Clausius-Clapeyron の関係を適用することにより得られた値と既往の研究結果<sup>4) 5)</sup>を参考に $\Delta H=40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と決定し、吸着量に対する依存性は考慮しないこととした。また、286 K の解析においては $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の値を用いた。

また、粒子表面からの放熱は自然対流熱伝達のみと仮定し、Eq. (2-7)で用いる熱伝達係数 $h$ は以下の Yuge による実験式<sup>6)</sup>より算出した。

$$Nu_f = 2 + 0.43 \left( Gr_f \cdot Pr_f \right)^{1/4} \quad (2-8)$$

また、細孔拡散係数 $D_p$ については、平行孔モデル<sup>7) 8)</sup>が成立すると仮定して、次式により決定した。

$$D_p = \frac{\varepsilon_{p,a}}{k^2} D_{K,a} + \frac{\varepsilon_{p,i}}{k^2} D_{K,i} \quad (2-9)$$

$$D_K = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_{CO_2}}} r_p \quad (2-10)$$

ここで細孔率 $\varepsilon$ 、屈曲因子 $k^2$ として、Table 2-2 に示す Zeolite 13X に対する河添らの実測値<sup>9)</sup>を用いた。なお、本解析では、細孔拡散係数は吸着期間中一定とした。以上の式を前進差分法により解き、吸着量および粒子内温度の経時変化を求めた。

Table 2-2 Porosity and tortuosity factor

	$\varepsilon$ [ - ]	$r$ [ m ]	$D_K \text{ at } 298\text{K}$ [m <sup>2</sup> /s]	$k^2$ [ - ]
Macropore	0.32	$0.18 \times 10^{-6}$	$4.54 \times 10^{-5}$	3.6
Micropore	0.28	$0.45 \times 10^{-9}$	$1.14 \times 10^{-7}$	3.6

## 2.4 結果および考察

### 2.4.1 吸着平衡

本装置による Zeolite 13X/CO<sub>2</sub> 系の吸着等温線を Fig. 2-4 に示す。いずれの吸着温度においても、測定された平衡吸着量は CO<sub>2</sub> 濃度に対して良好な直線関係を示しており、本吸着平衡関係が Freundlich 式 ( $q=kC^{1/n}$ ) により相関できることが明らかとなった。また、286~473 K の各温度では柴田らの測定値<sup>2)</sup> もほぼ同一直線上にプロットできることから本測定法の妥当性が実証された。Table 2-3 に、Freundlich 定数  $k, n$  をまとめる。本表より、吸着温度の上昇に伴い  $n$  が急激に減少している。 $n$  は吸着相互作用の強さを示す項であることから、本系では高温において急激に吸着相互作用が小さくなると予想され、吸着に対する温度の影響が大きいものと考えられる。

Table 2-3 Parameters of the Freundlich equation

$T [K]$	286	373	473	573
$k$	$1.74 \times 10^0$	$6.15 \times 10^{-1}$	$9.58 \times 10^{-2}$	$1.81 \times 10^{-2}$
$n$	4.98	3.29	1.86	1.31

### 2.4.2 吸着速度

Figure 2-5 に、吸着開始温度 286 K、初期圧力 0.27~0.96 MPa における CO<sub>2</sub> 吸着量の経時変化の実測値を解析結果と共に示す。なお、本図の縦軸には各時間における CO<sub>2</sub> 吸着量を、各実験における最終到達吸着量 (=平衡吸着量) で除した値を用いた。また、解析結果として、2.3 節で述べた粒子内熱伝導を考慮した場合に加え、熱発生がない等温吸着についても示した。実測値について以下の傾向が見られる。1) 初期圧力 0.50, 0.98 MPa では、実験開始後約 1 s まで急激に吸着が進行した後、見かけ上吸着速度が 0 となる期間が 10 秒程度続く。その後、再び吸着が進行し、約 500 s で平衡に達する。2) 開始 1 s 程度までは初期圧力の上昇に伴い吸着速度の増大が見られるが、その後は圧力によらず同一の経時変化となる。3) 高圧条件の場合、吸着速度が鈍化する期間において、わずかに吸着量の減少が観察される。一方、解析結果について、等温吸着を仮定した解析では時間経過と共に吸着量は単調増加し、吸着開始後数秒以内に吸着平衡に到達しているのに対して、粒子内発熱・熱伝導を考慮した場合には、吸着開始 1 s 程度から吸着速度の鈍化が見られており、本実験結果を良好に再現している。本結果より、1) の現象が吸着熱発生に伴う吸着阻害に起因することが明らかとなると共に、吸着速度の推算にあたっては熱発生を考

慮する必要性が示唆された。また、2) の結果に対しても、実測値ほど顕著ではないものの初期吸着速度に対する圧力依存性が確認できる。さらに 10 s 以降から平衡に到達するまでの吸着速度が、圧力によらずほぼ同一である傾向も良好に再現している。以上より、本吸着速度解析の妥当性が確認された。なお、3) に関し、本モデルでは吸着量減少が見られる時間帯においても吸着が進行し続け、実験結果は再現されなかった。

次に、吸着開始温度を 573 K とした場合の結果を Fig. 2-6 に示す。本図より、いずれの圧力においても、吸着開始 0.5 s 以内で最終平衡吸着量の 90 %以上の吸着量に達しており、等温吸着を仮定した解析結果との比較においても初期期間ではほぼ同程度の吸着速度を示していることから、573 K での吸着はきわめて迅速に進行することが明らかとなった。しかし、吸着開始後 0.5~10 s の時間帯では、286 K の結果と同様の吸着速度の鈍化が見られる。一方、573 K では 286 K で生じた初期吸着速度の圧力依存性は顕著でなく、ほぼ同様の経時変化を示している。2.3 節の解析結果は、これらのいずれの実験的傾向も再現しており、本解析が 286~573 K、~1 MPa まで適用可能であることが確認された。

また、286 K で吸着開始後 10 s 程度で吸着平衡量の 60 %、573 K では 90 %に達しており、本系の吸着速度が極めて速いことが示され、二酸化炭素を作動媒体とする CHP の CO<sub>2</sub> 貯蔵系として加圧条件下では十分に機能することが明らかとなった。

#### 2.4.3 粒子内吸着量・温度分布の経時変化

Figures 2-7 and 2-8 に、573 K、吸着初期圧力 0.27, 0.94 MPa における粒子内吸着量および温度分布の経時変化の解析結果を示す。Figure 2-7 より、両圧力条件とも吸着開始 0.1 秒後においてすでに吸着が中心部まで進行、その後 0.3 s で吸着量分布が平準化されていることから、573 K ではきわめて速やかに吸着が行われていることが分かる。また、この傾向に対する圧力による相違は顕著でなく、Fig. 2-6 の実験的傾向と一致している。一方、粒子内温度分布について、吸着初期においては粒子外表面温度が最も高いが、吸着の進行に伴う発熱と熱伝導により粒子内部も次第に温度上昇し、0.3 s 程度で  $T_{r/R=0, 0.5}$  が  $T_{r/R=1.0}$  より高くなる。さらに 1 s 後には  $T_{r/R=0, 0.5}$  がほぼ均一温度となり、吸着平衡までその状態が維持されている。本解析結果より、吸着開始 1 s 程度で粒子内吸着量、温度がほぼ均一化され、粒子外表面を除く粒子のほぼ全域が粒子外表面からの対流熱伝達による放熱速度とバランスした熱平衡温度となる。これにより、粒子全体の吸着量が熱平衡温度に応じた平衡吸着量となるため、温度上昇が大きい時間帯では見かけ上吸着が阻害され、温度降下に応じて吸着量が増大していくと考えられる。

また、吸着開始温度 286 K における同様の解析結果を Figs. 2-9 and 2-10 に示す。Fig. 2-9 より 286 K の吸着進行は 573 K に比べ遅く、粒子中心における吸着が見られるのは  $P=0.27$  MPa の場合 1.3 s 以降、0.96 MPa では 0.4 s 以降となっている。この結果、層内各点における温度上昇にも顕著な時間遅れが見られ、0.27 MPa の場合、 $r/R=0.5$  では吸着開始後 0.4 s、中心では 1.5 s 程度からの温度上昇となっている。また、この吸着進行による発熱に伴う温度上昇は急激に起こり、 $r/R=0$  ではわずか 0.1 s で 100 K 近い温度上昇が生じる結果となる。以上の現象は 286 K における吸着量が 573 K に比べ平衡吸着量比で 5~10 倍も大きいいため、発熱量がきわめて大きくなることに起因すると考えられる。また、吸着開始約 50 s 以降は圧力、半径方向位置によらずほぼ同様の温度変化をしており、粒子内吸着量、温度分布共にほぼ平準化された状態を維持しつつ吸着平衡に到達することが明らかとなった。以上より、Zeolite 13X/CO<sub>2</sub> 系では吸着速度が速く、短時間に急激な発熱が起きることにより吸着の進行が阻害されることから、CO<sub>2</sub> 貯蔵時における吸着熱の速やかな除去がきわめて重要になると考えられる。

## 結 言

二酸化炭素を作動媒体とするケミカルヒートポンプの蓄熱過程で放出される  $\text{CO}_2$  の貯蔵系として Zeolite 13X を用いた吸着貯蔵を想定、蓄熱速度を支配する一因である吸着速度について、高温・加圧下（ $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\sim 1\text{ MPa}$ ）における吸着速度の測定を可能とする容量法を改良した新たな装置を提案、その実測を行うと共に、粒子内熱・物質同時移動を考慮した理論解析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 提案した測定法により、高温・加圧下における吸着速度の測定が可能となった。
- 2) 吸着に伴う発熱により、一時的に吸着が阻害される期間が見られた。
- 2) 本吸着系に対しては物質移動に関して細孔拡散支配であり、熱移動に関しては粒子内伝熱の影響を考慮する必要性が示された。
- 3) 加圧条件下における Zeolite 13X による  $\text{CO}_2$  の吸着速度は十分速く、 $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系 CHP の  $\text{CO}_2$  貯蔵系として機能することが速度論の点から認められた。

## Nomenclature

$C$	=	concentration of CO <sub>2</sub>	[ mol·m <sup>-3</sup> ]
$C_p$	=	specific heat capacity of Zeolite 13X	[ J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$D_K$	=	Knudsen diffusivity	[ m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_p$	=	effective diffusivity	[ m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$d_p$	=	particle diameter	[ m ]
$h$	=	free convection heat transfer coefficient	[ W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$k_p$	=	thermal conductivity of Zeolite 13X	[ W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$k^2$	=	tortuosity factor	[ - ]
$k$	=	Freundlich constant	
$M_{CO_2}$	=	molecular weight of CO <sub>2</sub>	[ kg·mol <sup>-1</sup> ]
$n$	=	Freundlich constant	
$q$	=	amount of CO <sub>2</sub> adsorbed	[ mol·kg <sup>-1</sup> ]
$R$	=	particle radius	[ m ]
$R_g$	=	gas constant	[ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$r$	=	radial distance from center of Zeolite 13X	[ m ]
$r_p$	=	average pore radius	[ m ]
$S_A$	=	specific surface area of Zeolite 13X	[ m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]
$T$	=	temperature	[ K ]
$V_p$	=	pore volume of Zeolite 13X	[ m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]
$\Delta H$	=	heat of adsorption	[ J·mol <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon_p$	=	porosity	[ - ]
$\theta$	=	time	[ s ]
$\rho_p$	=	density of Zeolite 13X	[ kg·m <sup>-3</sup> ]

## < Subscripts >

a	=	macropore
b	=	bulk
e	=	equilibrium
i	=	micropore
ini	=	initial

Literature cited

- 1) Kyaw Kyaw, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Applicability of Carbonation/Decarbonation Reactions to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 119-125 (1998)
- 2) Shibata, T., Kyaw Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Study of CO<sub>2</sub> Adsorptivity of Adsorbents Under High Temperature and Pressure for Inorganic Oxide-CO<sub>2</sub> Chemical Heat Pump," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 830-835 (1998)
- 3) Takeuchi, Y., K. Kawazoe ; "Diffusion of Carbon Dioxide within Molecular Sieves Particles - Evaluation of Intraparticle Diffusivity Based on Macro- to Micro-Pore Series Diffusion Model," *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 46-52 (1976)
- 4) Kim, J. N., K. T. Chue, K. I. Kim, S. H. Cho and J. D. Kim ; "Non-isothermal Adsorption of Nitrogen-Carbon Dioxide Mixture in a Fixed Bed of Zeolite-X," *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 45-51 (1994)
- 5) Khelifa, A., Z. Derriche and A. Bengueddach ; "Sorption of Carbon Dioxide by Zeolite X Exchanged with Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>," *Microporous and Mesoporous Materials*, **32**, 199-209 (1999)
- 6) Yuge, T. ; "Experiments on Heat Transfer from Spheres Including Combined Natural and Forced Convection," *J. Heat Transfer*, ser. C, **82**, 214 (1960)
- 7) Rao, M. R. and J. M. Smith ; "Diffusion and Reaction in Porous Glass," *AIChE Journal*, **10**, 293-297 (1964)
- 8) Rothfeld, L. B ; "Gaseous Counterdiffusion in Catalyst Pellets," *AIChE Journal*, **9**, 19-24 (1963)
- 9) Kawazoe, K., I. Sugiyama and Y. Fukuda ; "On Effective Diffusivity in Porous Solids," *Kagaku Kogaku*, **30**, 1007-1012 (1966)

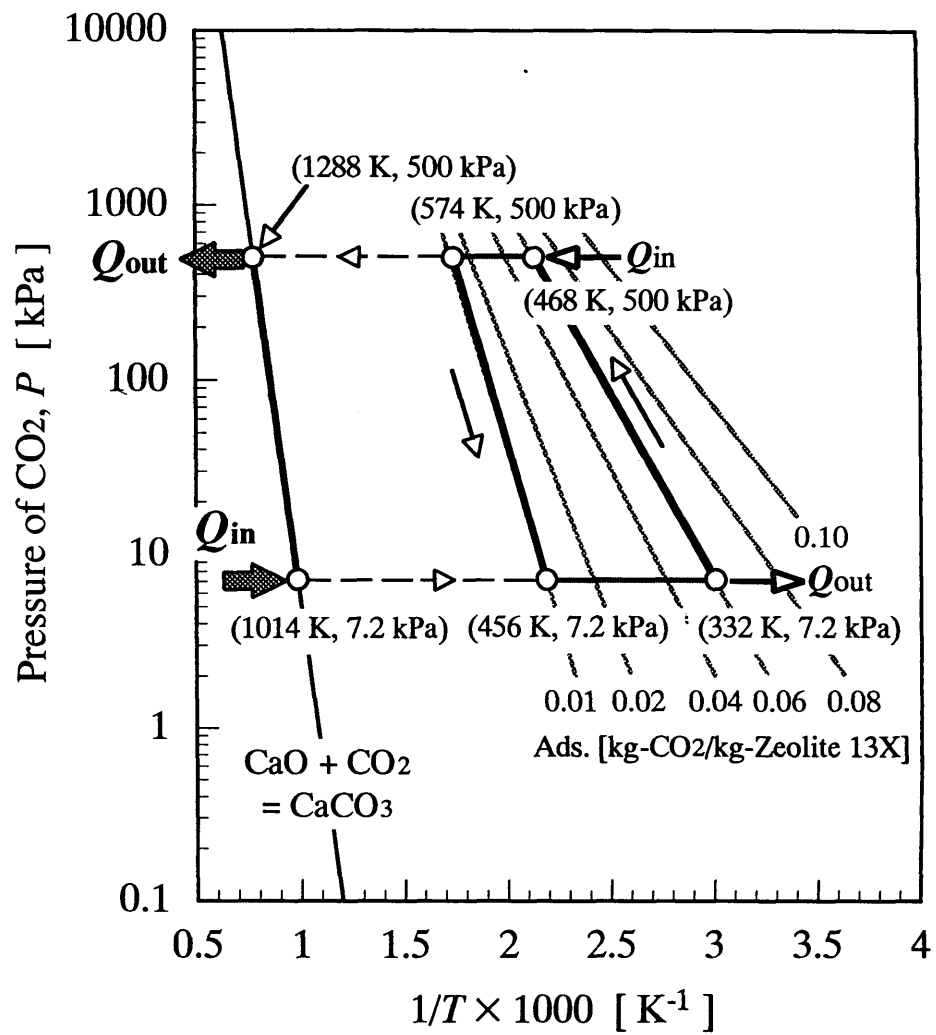


Fig. 2-1 Schematic  $P$ - $T$  operation diagram of CaO/CaCO<sub>3</sub>-Zeolite13X type CHP



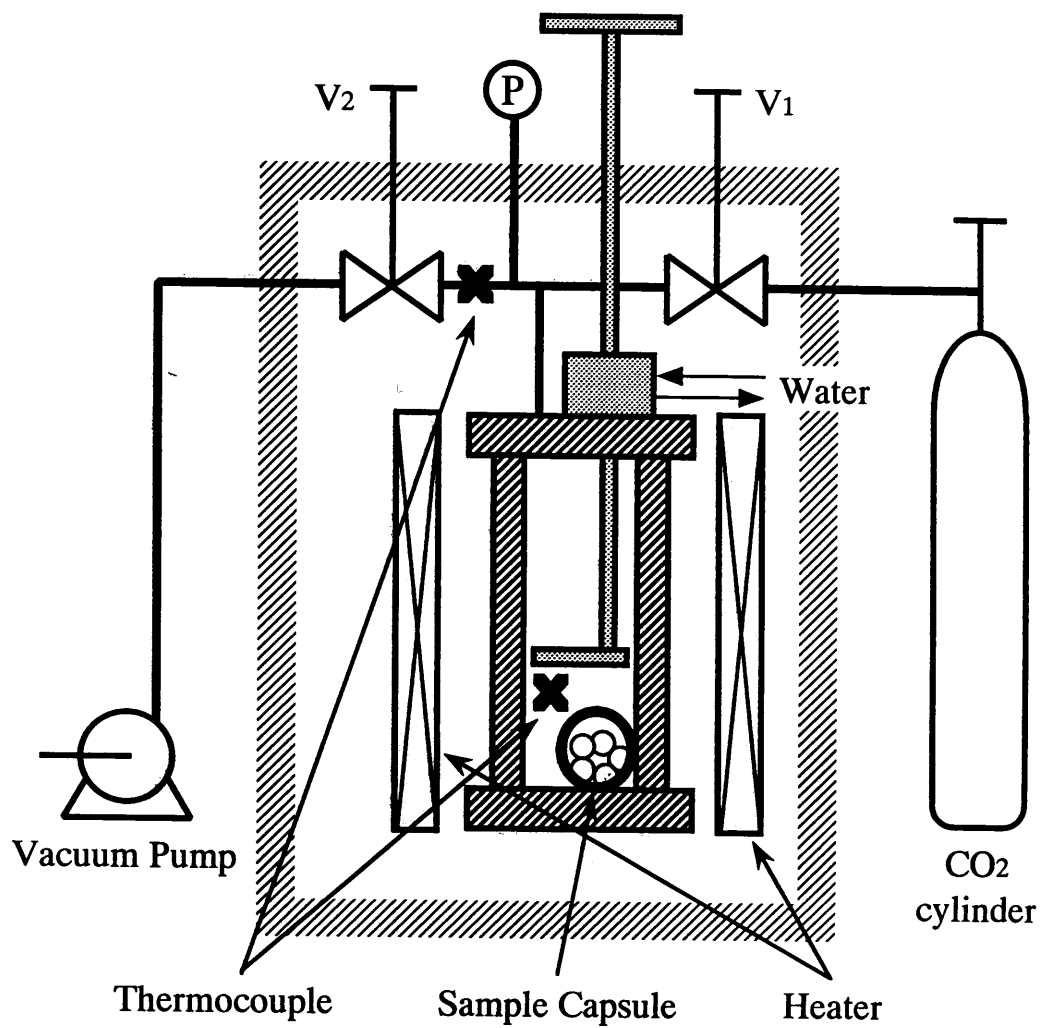


Fig. 2-2 Schematic diagram of the experimental apparatus

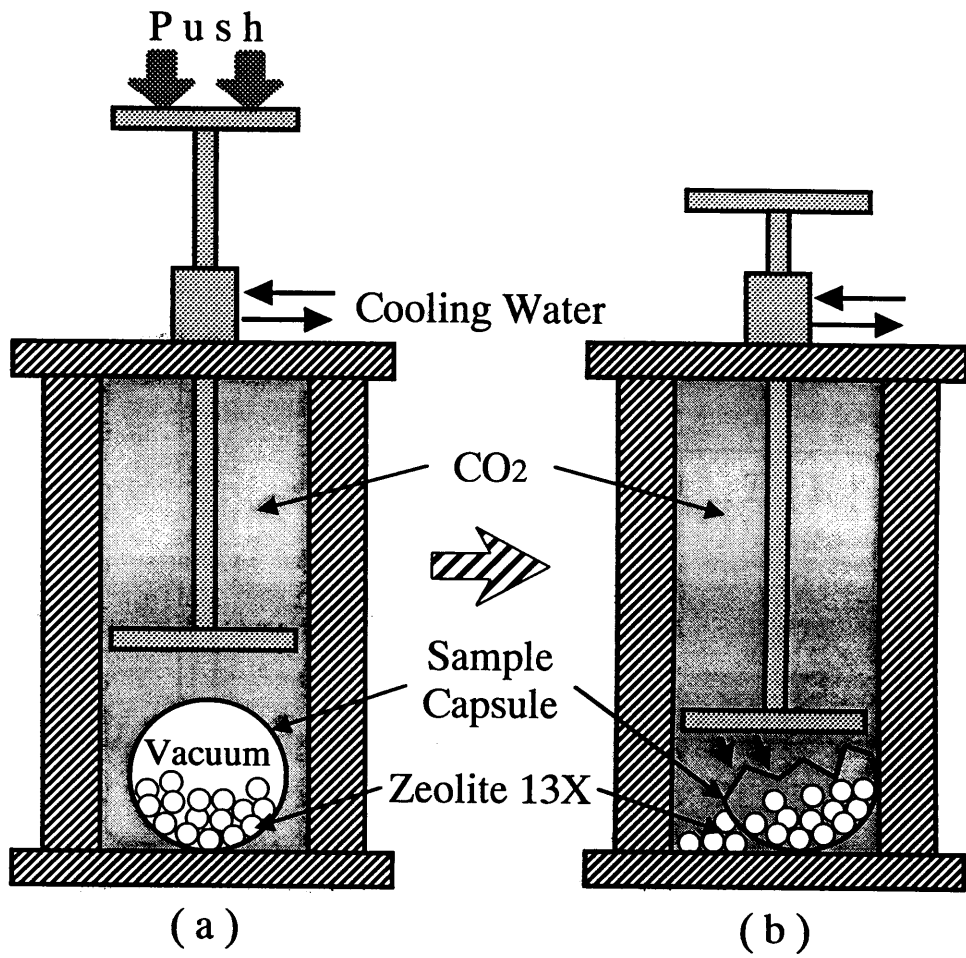


Fig. 2-3 Schematic diagram of the Zeolite 13X capsule  
 (a): at the initial state  
 (b): during the adsorption

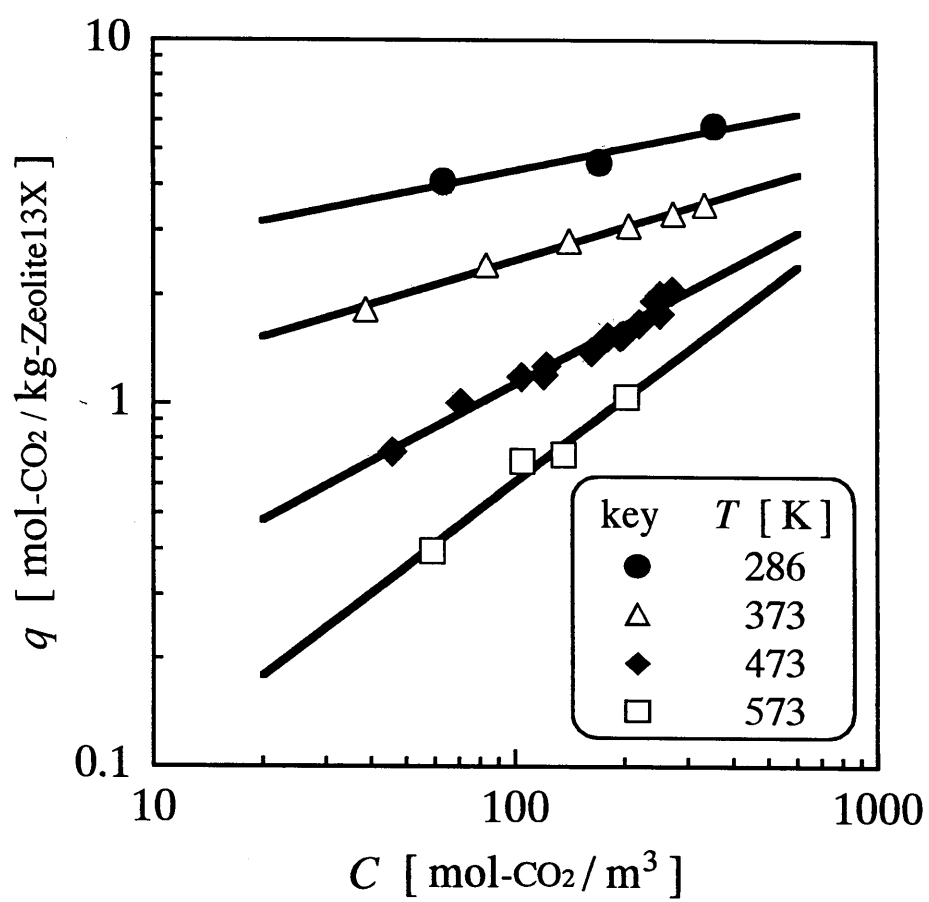


Fig. 2-4 Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X

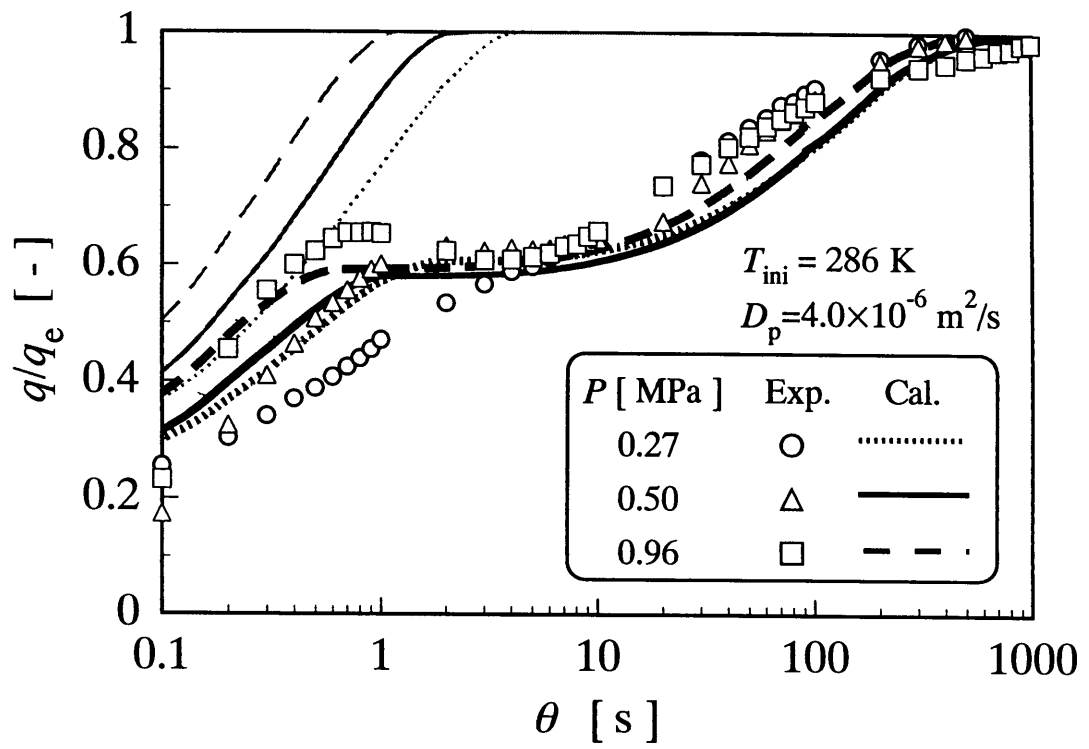


Fig. 2-5 Characteristics of adsorption curve at 286 K under various CO<sub>2</sub> pressures

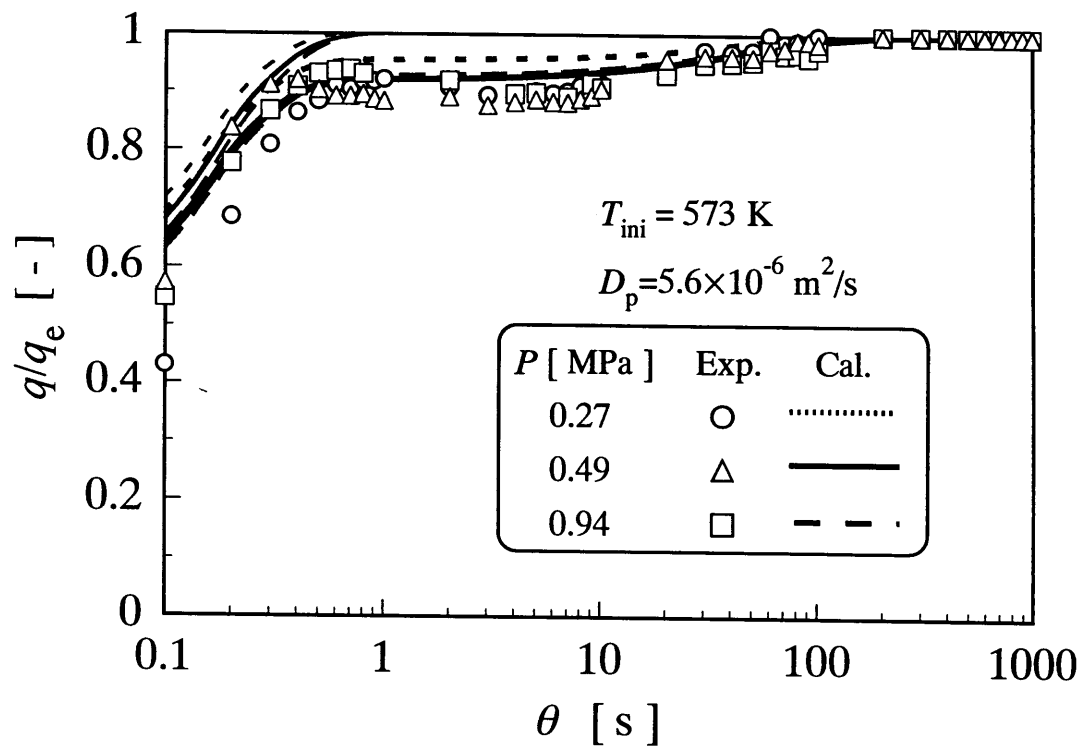


Fig. 2-6 Characteristics of adsorption curve at 573 K under various CO<sub>2</sub> pressures

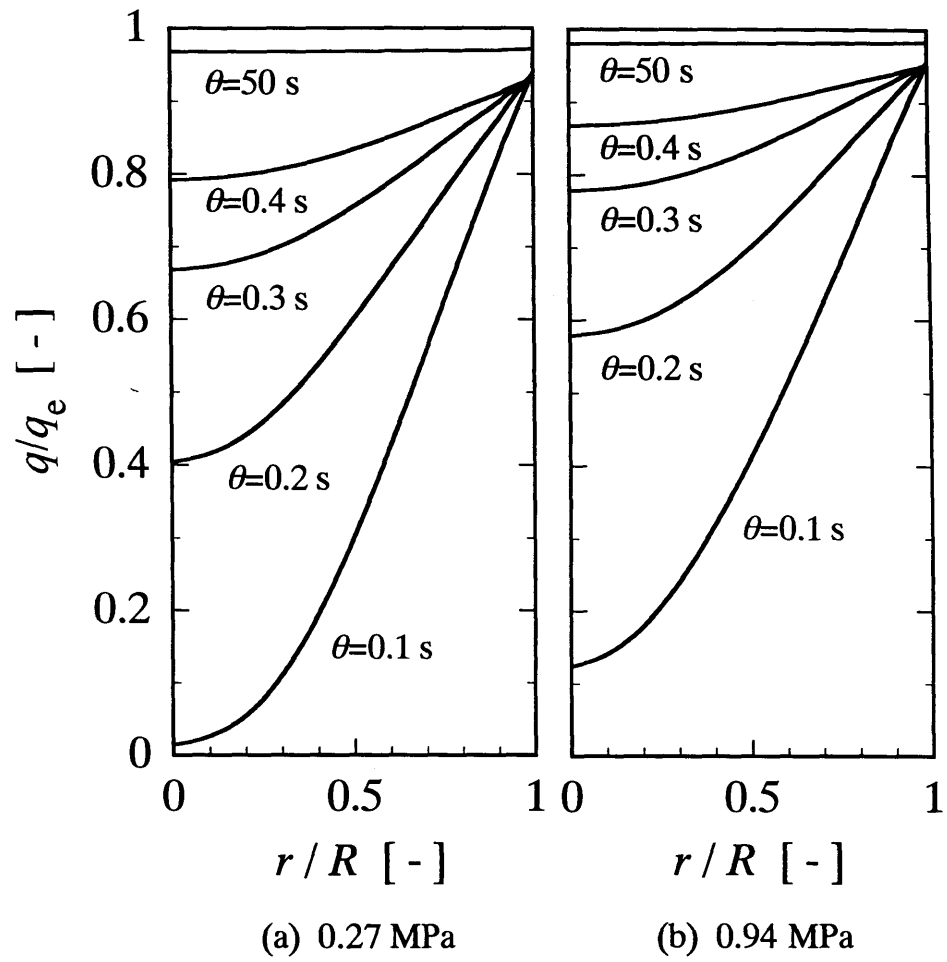


Fig. 2-7 Changes in amount of adsorbed with CO<sub>2</sub> adsorption for initial temperature of 573 K

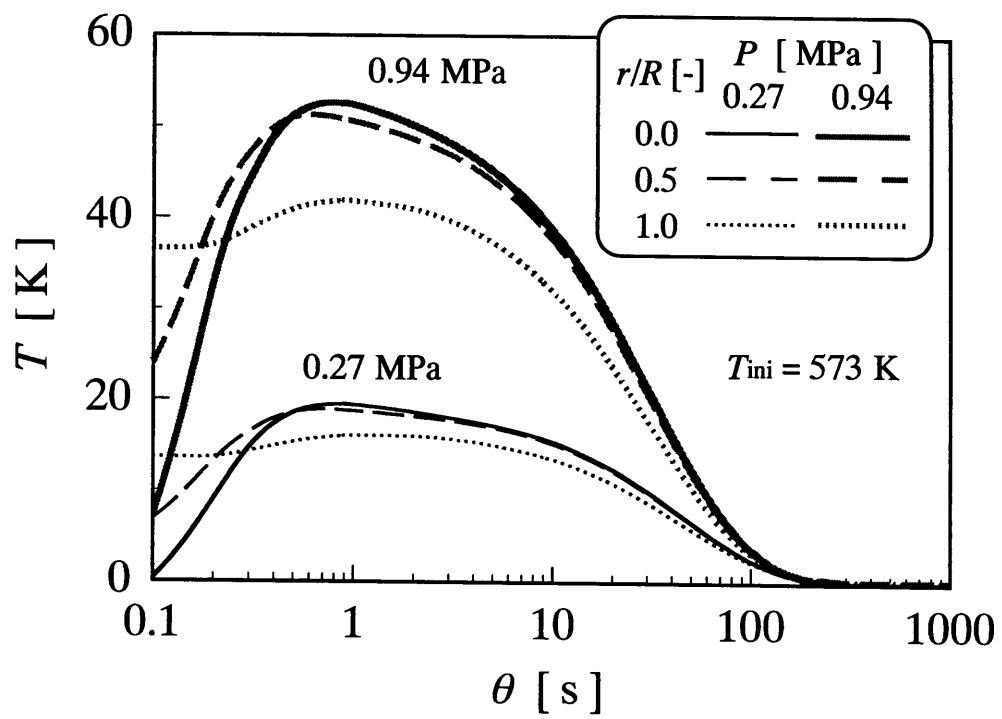


Fig. 2-8 Temperature profile of the Zeolite 13X particle for CO<sub>2</sub> adsorption at 573 K

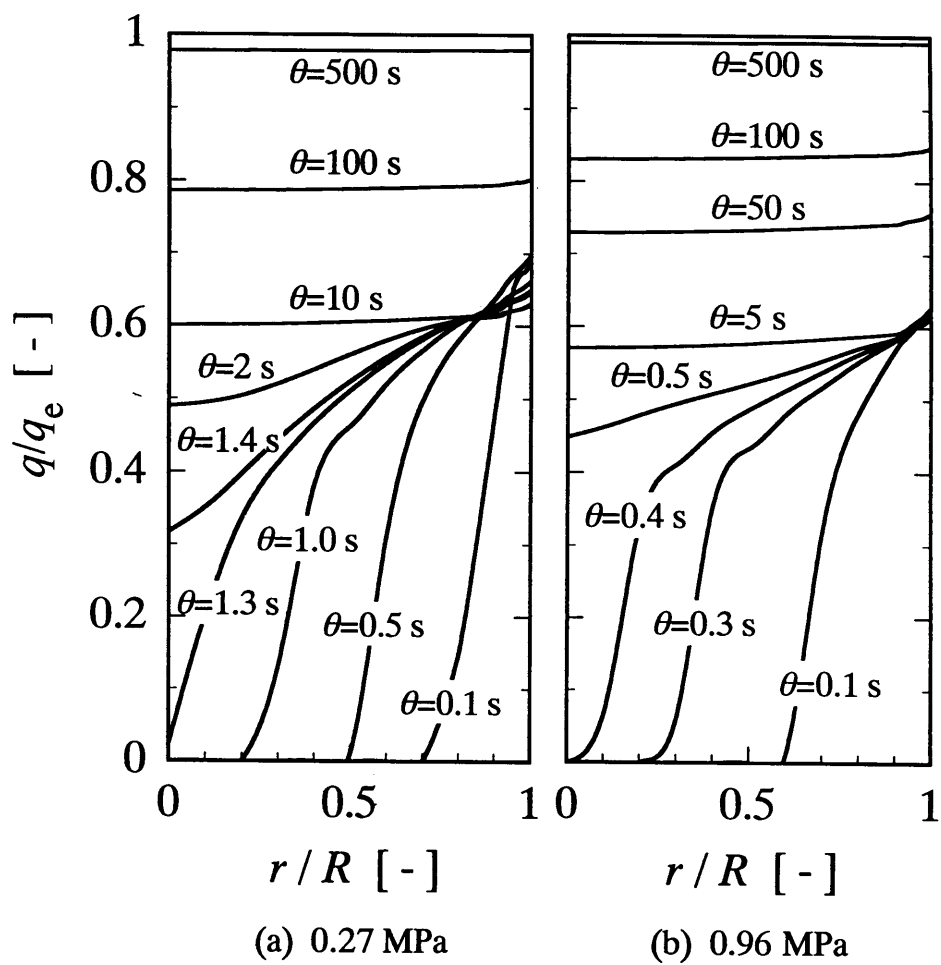


Fig. 2-9 Changes in amount of adsorbed with CO<sub>2</sub> adsorption for initial temperature of 286 K



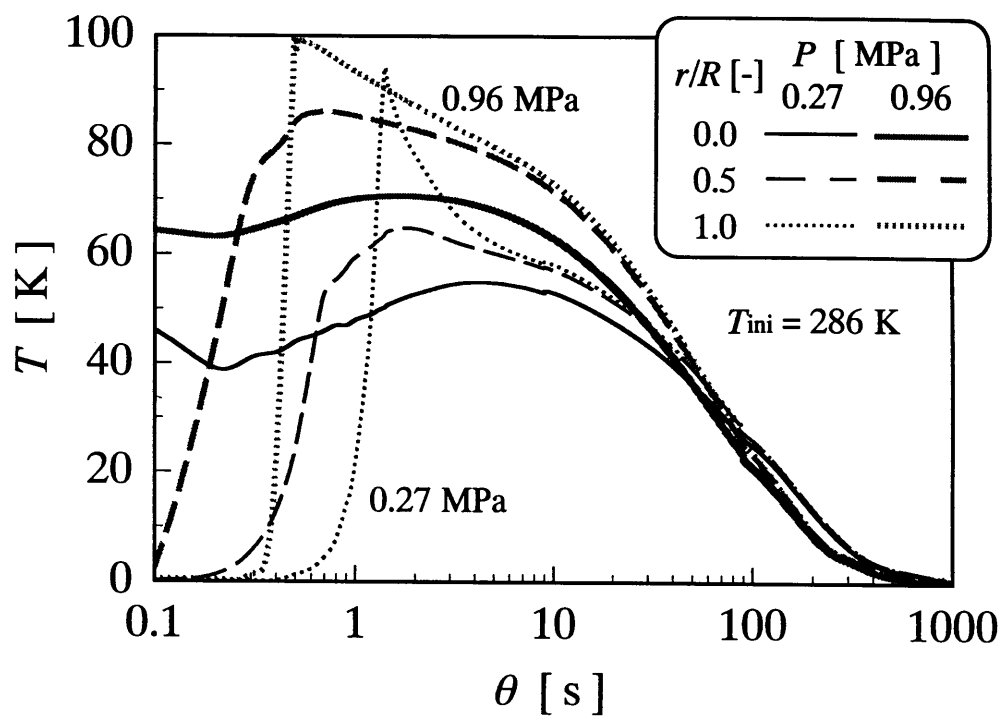


Fig. 2-10 Temperature profile of the Zeolite 13X particle for CO<sub>2</sub> adsorption at 286 K

## CaO/CaCO<sub>3</sub>系高温ケミカルヒートポンプの 放熱能力の実証と空気による熱回収試験

### 緒 言

500℃以上の高温熱エネルギー有効利用技術の確立に向け、かかる高温熱の化学的貯蔵ならびに改質を可能とするCaO/CaCO<sub>3</sub>系高温ケミカルヒートポンプ（CHP）を提案し、第一章においては蓄熱速度を支配するCaCO<sub>3</sub>の脱炭酸化反応に対する化学反応速度解析を行った。また、第二章においては、提案CHPのCO<sub>2</sub>貯蔵側反応であるZeoliteによる吸着貯蔵について、CaCO<sub>3</sub>の脱炭酸化速度同様、蓄熱速度を支配するZeoliteのCO<sub>2</sub>吸着速度に関する実験的・理論的検討を行った。第一章、二章は各要素反応の真の速度、いわば理想状態における速度特性の把握を目的としたものであったが、実装置に適用を行う場合、序章2.4で述べたように一般的には粒子層となるため、総括の放・蓄熱速度は上記の真の反応速度に加え層内伝熱、物質移動などが複雑に影響した結果として決定される。このため、実用化に向けた第一段階として、上述した影響を定量的に考慮する装置工学的検討が必然的に必要となる。

この観点からCaO/CaCO<sub>3</sub>系に関わる既往の研究状況をまとめると、Kyaw Kyawら<sup>1)</sup>は充填層型反応器を用いてCaOの炭酸化反応の放熱実験を行い、加圧条件下で773 Kから1300 K以上への昇温が可能であることを実証した。また、山田ら<sup>2)</sup>は充填層型反応器における本CHPの熱出力を実験的・理論的に検討している。しかし、これらの検討における熱出力の評価は、いずれも充填層内温度変化からの算出値についてのみ行われたものであり、高温CHP実用化の上で最重要課題の一つである効率的な熱回収に対して、実際に反応熱の回収を行い、その結果に基づいた評価にまで踏み込んだ検討は未だ見られない。

一方、本反応系によらず固・気反応系を用いた充填層反応器の熱出力は、充填層内伝熱と物質移動が相互に影響して決定されるが、これには粒子径が大きな影響を及ぼす。粒子径が小さくなるにつれ単一粒子の反応性の向上が見られる一方で層内物質移動速度が減少する。また、層内有効熱伝導度 $\lambda_e$ は一般的に充填層空隙率の関数となるため粒子径との直接的な相関関係はないが、空隙率は粒子径の減少につれ増大する場合が多く、粒子の微小化に伴い $\lambda_e$ の減少が見られることが多い。つまり、粒子の反応性と層内伝熱・物質移動は粒子径に対して相反関係にあると言え、熱出力を最大とする最適粒子径が存在する。固・

気反応を同様に用いる吸着ヒートポンプでは、物質移動の観点から粒子径 500  $\mu\text{m}$  で最大出力が得られるとの報告がなされている<sup>3)</sup>。しかし、ケミカルヒートポンプでは研究が先行している  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>4) 5)</sup>、 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>6)</sup> 系においてさえも比較的大粒子 (700~1000  $\mu\text{m}$ ) の使用により層内物質移動抵抗を無視した検討のみであり、粒子径の熱出力に対する影響は考慮されていない。

このような観点から、本章では  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系 CHP の昇温能力の実証と空気による熱回収の検証を目的として、熱交換パイプを備えた粒子充填層型反応器を試作し、充填層内温度・圧力変化、回収熱量を指標として  $\text{CaO}$  の炭酸化反応における昇温と空気による熱回収能力の評価を行うと共に、粒子径が回収熱量に及ぼす影響に関する検討を行った。

### 3.1 実験

#### 3.1.1 試料

出発原料として、平均粒子径 <55, <125, 248, 675, 925  $\mu\text{m}$  に分級したカルサイト (広島産寒水石、純度: >99.54 %) を用いた。このカルサイトをマッフル炉内にて減圧条件下 1173 K で 8 時間焼成することにより得られた  $\text{CaO}$  粒子を反応用試料とした。Table 3-1 に有効熱伝導度、反応率の粒子径依存性をまとめる。本表において、層内有効熱伝導度  $\lambda_e$  は、空隙率  $\epsilon$  の実測値から国井らの式<sup>7)</sup> を用いて概算した。また、773, 1073 K における反応率は熱重量分析装置による反応開始 1 時間後の実験値である。本表より、粒子径の微小化に伴い、空隙率が増大、有効熱伝導の低下が生じる一方で、単一粒子の反応性は向上しており、有効熱伝導度と反応活性の相反関係が確認される。

Table 3-1 Relationship between effective thermal conductivity and conversion of carbonation

$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	< 55	<125	248	675	925
$\epsilon$ [-]	0.80	0.64	0.51	0.46	0.44
$\lambda_e$ [W/(m K)]	0.18	0.26	0.32	0.39	0.43
$X$ at 773 K [-]		0.61	0.58	0.55	
$X$ at 1073 K [-]		0.80	0.66	0.62	

#### 3.1.2 実験装置

本実験で用いた実験装置の概略図を Fig. 3-1 に示す。本装置は反応器、 $\text{CO}_2$  貯蔵容器 (容積: 0.1365  $\text{m}^3$ ) および  $\text{CO}_2$  ポンペで構成される。反応器と  $\text{CO}_2$  貯蔵容器は圧力調整機能

を持つバルブ（e-flow：Yutaka Eng. Corp.）により接続され、反応器へ定圧での  $\text{CO}_2$  供給を可能としている。また、 $\text{CO}_2$  貯蔵容器には総括反応率算出用の圧力計が設置されている。反応器は熔融塩を用いた塩浴に浸されており、塩浴温度は PID 制御により実験期間中一定温度に保たれる。反応器には炭酸化反応に伴う反応熱回収のため、外径 14 mm、内径 12mm のステンレス製熱交換パイプが中心部に挿入されている。Fig. 3-2 に反応器の詳細図を示す。反応器は内径 54mm、高さ 350mm のステンレス円筒容器（容積  $8.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ）であり、反応器底部から 30, 75, 120 mm の位置に圧力計が、層半径中心まで挿入されている。また、シース K 熱電対（素線径：0.36 mm、シース外径：2.3 mm）を図のように軸方向に 3 点、半径方向に 3 点挿入し、層内の温度測定を行った。反応熱回収は、所定流量に調整した熱交換媒体（空気）を塩浴内に設けた 400 mm の予熱区間で 773 K に加熱した後、熱交換パイプ内を反応器下部から上部へ流通させることにより行った。回収熱量算出のため、熱交換区間入口・出口にシース K 熱電対を設置し、熱交換媒体温度を測定した。

### 3.1.3 実験方法

反応器に  $\text{CaO}$  粒子を層高 170 mm まで充填し、 $V_4$  を除くすべてのバルブを開き系内全体を真空ポンプにより脱気しながら塩浴を 773 K まで加熱する。 $\text{CaO}$  粒子層温度が塩浴温度と等しく、均一であることを確認した後、 $V_1$ ,  $V_3$  を閉じ  $V_4$  を開き、 $\text{CO}_2$  貯蔵容器へ二酸化炭素ガスを調整圧力より十分高くなるよう導入する。その後、 $V_1$  を開くことにより、反応器内に  $\text{CO}_2$  を導入、炭酸化反応を行った。実験は粒子径  $<55 \sim 925 \text{ }\mu\text{m}$ 、反応開始温度  $T_{\text{ini}}=773 \text{ K}$ 、調整圧力  $P=53 \sim 152 \text{ kPa}$ 、空気流量  $F_a=0 \sim 1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  の範囲で行った。

また、充填層内各位置での炭酸化反応の進行度を調べるため、実験を 2 時間行った後、常温付近まで冷却、充填層各部から試料を採取し、熱重量分析装置（TGA-50：島津製作所）を用いて窒素雰囲気下で熱分解を行った。

## 3.2 結果および考察

### 3.2.1 昇温能力の実証と熱交換媒体流量の回収熱量への影響

Figure 3-3 に、 $P=53 \text{ kPa}$  で熱交換媒体流量  $F_a$  を変化させて炭酸化反応を行った場合の充填層最上部温度  $T_t$  と熱交換媒体出口温度  $T_{a,\text{out}}$  の経時変化を示す。本図より、 $T_t$  は熱交換媒体の流量によらず、全ての条件において  $\text{CO}_2$  導入直後から炭酸化反応に伴う発熱により急激に上昇、約 1100 K の最高温度  $T_{t,\text{max}}$  に達し、15 分ほど維持していることから、 $\text{CaO}$  の炭酸化反応による昇温能力が確認された。一方、 $T_{a,\text{out}}$  は反応開始後約 10 分で 950～980 K

まで昇温されており、充填層内で発生した反応熱の空気による取り出しが実証された。この際の空気による回収熱量  $Q$  および総括反応率  $X_o$  を、熱交換媒体の入口・出口温度差、 $\text{CO}_2$  貯蔵容器の圧力変化から次式によりそれぞれ算出した。

$$Q = F_a \rho_a C_{p,a} (T_{a,out} - T_{a,in}) t / W_{\text{CaO}} \quad (3-1)$$

$$X_o = \frac{(P_{ini} - P) V_{buffer}}{R_g T_{ambient}} \bigg/ \frac{W_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} \quad (3-2)$$

上式により求められた  $Q, X_o$  および軸方向局所反応率  $X_z$  を Table 3-2 にまとめる。なお、本実験範囲内においては、空気出口温度  $T_{a,out}$  はいずれの場合も 45 分程度ではほぼ初期温度に回復している。これ以降も反応は継続しているが、反応量が小さく熱回収量として実用性に乏しいことから、以下、 $Q, X_o$  の全ての評価は 45 分を基準として行った。ただし、3.1.3 節の実験方法で記述したとおり、 $X_z$  に関しては反応開始 2 時間後における値である

Table 3-2 Effect of flow rate of air on heat output performance ( $d_p=675 \mu\text{m}$ )

$F_a \times 10^{-4} [\text{m}^3/\text{s}]$	$Q [\text{kJ/kg-CaO}]$	$r_{\text{recovery}} [-]$	$X_o [-]$	$X_i [-]$	$X_m [-]$	$X_b [-]$
0.83	43.8	3.6	0.39	0.64	0.63	0.32
1.67	66.2	6.3	0.33	0.63	0.50	0.00

本表より、 $F_a$  が  $0.83 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  から  $1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  に倍増することにより回収熱量が約 1.5 倍に向上している。しかし、回収熱量  $Q$  は総括反応率  $X_o$  より計算される全発熱量のそれぞれ 3.6 %、6.3 % とかなり低い値となっており、本実験装置では生成反応熱の多くが塩浴に放熱されている結果となっている。また、総括反応率は、 $F_a=0 \text{ m}^3/\text{s}$  における  $X_o=0.43$  から  $F_a$  の増加に伴い減少傾向にある。これは  $X_i$  がいずれの条件においてもほぼ同一であるのに対し、 $X_m, X_b$  が  $F_a$  と共に急激に低下するため生じると考えられる。この局所反応率の相違については、3.2.3 において詳述する。

### 3.2.2 回収熱量に対する調整圧力の影響

粒子径  $d_p=675 \mu\text{m}$ 、 $F_a=1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  で調整圧力  $P$  を変化させた場合の  $T_i, T_{a,out}$  の経時変化を Fig. 3-4 に示す。本図より、 $P$  の増大に伴い  $T_i, T_{a,out}$  いずれも上昇していることが

ら、反応圧力操作による放熱・回収温度レベルの制御が可能であることが確認された。Table 3-3 に回収熱量  $Q$ 、総括反応率  $X_o$  に対する圧力の影響を示す。

Table 3-3 Effect of pressure of CO<sub>2</sub> on heat output performance ( $d_p=675 \mu\text{m}$ )

$P$ [kPa]	$Q$ [kJ/kg-CaO]	$r_{\text{recover}}$ [-]	$X_o$ [-]	$X_t$ [-]	$X_m$ [-]	$X_b$ [-]	$T_{t,\text{max}}$ [K]	$T_c$ [K]
53	66.2	6.3	0.33	0.63	0.50	0.00	1101	1101
101	73.1	6.4	0.36	0.66	0.66	0.17	1138	1141
152	73.2	4.4	0.52	0.66	0.63	0.40	1167	1170

本表より、 $P$  が上昇するにつれて  $Q$ ,  $X_o$  共に増大傾向を示すが、特に  $P=152$  kPa の場合、 $X_o=0.52$  となっている。層上部ではいずれの圧力においてもほぼ反応が完結しているのに対し、層中・下部における反応率は  $P$  の上昇に伴い顕著に増大していることから、層全体が均一反応に近づくことにより  $X_o$  の大幅な向上に至ったと考えられる。また、層上部での最高到達温度  $T_{t,\text{max}}$  も  $P$  が増大するにつれ上昇しているが、 $T_{t,\text{max}}$  は最高温度到達時における CO<sub>2</sub> 圧力より算出される反応平衡温度  $T_e^{8)}$  とほぼ等しく、本 CHP では圧力調整により、化学反応平衡に従った温度制御が可能であることが明らかとなった。

### 3.2.3 充填層内温度・圧力分布の経時変化

粒子径  $d_p=248 \mu\text{m}$ 、調整圧力  $P=53$  kPa で CaO の炭酸化反応を行った際の充填層内軸方向温度、圧力の経時変化を Fig. 3-5 (a)に示す。

充填層内温度について、層上部 ( $T_t$ ) では CO<sub>2</sub> 導入後 30 秒程から急激な温度上昇が見られた後、緩やかに上昇を続け 20 分後に最高温度 1097 K に達する。その後約 30 分で初期温度に回復している。また、 $T_m$  は時間遅れを伴いつつ  $T_t$  に追従しているが、層下部 ( $T_b$ ) の最大温度上昇幅は 80 K 程度であり、他の 2 点に比べかなり小さい。同様の傾向は他の実験条件においても確認されているが、この原因として層下部における低炭酸化反応率と反応器底面からの除熱効果が挙げられる。層下部における反応率は  $d_p=675 \mu\text{m}$  で、 $X_b=0$  (Table 3-2)、 $d_p<125 \mu\text{m}$  の場合  $X_b=0.14$  と極めて低い値であり、層下部では反応の進行がほとんど見られない。一方の除熱効果に関して、反応器底面にガラスウールを充填し断熱処置を施すと、 $T_{b,\text{max}}$  が非断熱時の 785 K から 896 K まで上昇した ( $d_p=675 \mu\text{m}$ ) ことから、除熱の影響が大きいことが確認された。また、同時に  $X_b$  も 0.25 となり炭酸化反応が確認されることから、除熱による反応速度の低下により反応が進行しない可能性が考えられる

が、単一粒子の炭酸化反応に関する既往の結果では、反応開始温度である 773 K においても十分な反応性を有している<sup>1)</sup>。また、 $d_p=675 \mu\text{m}$  では層内圧力分布が存在せず、層全体に均一に  $\text{CO}_2$  が供給されることから、 $\text{CO}_2$  の供給律速という仮定も成立せず、現時点において、この現象の原因の特定には至っておらず、今後の検討課題となっている。

一方、層内圧力損失 ( $\Delta P=P_t-P_b$ ) は、 $d_p=248 \mu\text{m}$  の場合、時間経過と共に増大し、反応開始 7 分で調整圧力の約 10 %にあたる 5 kPa の最大損失を生じた後、徐々に緩和し、調整圧力に到達している。この際、 $P_t$ 、 $P_b$  いずれも調整圧力の 90 %に達するのに 30 分を要しているが、試料未封入の場合は 1 分以内で圧力調整が完了することから、本実験では定圧バルブを介した  $\text{CO}_2$  供給が十分でなく、 $\text{CO}_2$  の供給律速下で反応が進行しているものと考えられる。

### 3.2.4 充填層内温度変化と化学反応速度の関係

本節では、Fig. 3-5 (a)で観察された各点における温度の経時変化について、化学反応速度の観点からの説明を試みる。 $\text{CaO}$  の炭酸化反応についての化学反応速度は、773-873 K、873-1123 K、それぞれの温度域について次式により表される<sup>9) 10)</sup>。

$$773\text{-}873 \text{ K} \quad \frac{dX_z}{dt} = k_z(1-X)^{2/3}(P_z - P_{e,z})^{0.1} \quad (3-3)$$

$$873\text{-}1123 \text{ K} \quad \frac{dX_z}{dt} = k_z(1-X_z)^{2/3}\left(\frac{P_z - P_{e,z}}{P_{e,z}}\right)^{0.4} \quad (3-4)$$

ここで  $k_z$  は反応速度定数、 $P_{e,z}$  は各位置の層温度から算出される反応平衡圧力<sup>8)</sup>である。

Fig. 3-5 (b)に、 $d_p=248 \mu\text{m}$  における層軸方向 3 点の無次元圧力  $(P_z - P_{e,z})/P_{e,z}$  の経時変化を示す。本無次元圧力は各点での測定温度  $T_z$  より算出された  $P_{e,z}$  と実測圧力  $P_z$  から算出した。また、873 K 以下では本来 (3-3) 式となるが (3-4) 式でも実験結果を比較的良好に再現することから、全温度域に対して (3-4) 式が成立すると仮定した。両図より、層上・中部では  $T_i$ 、 $T_m$  の上昇に伴う  $P_e$  の増大による無次元圧力の急激な減少が見られ、ほぼ 0 となる反応期間が存在する。この期間では (3-4) 式で表される反応速度が著しく低下し発熱量が減少するため、温度上昇が鈍化すると推測される。本結果より、層上・中部では層温度の上昇により反応が平衡状態に達し、阻害されるものと考えられる。一方、層下部では、 $T_b$  の上昇により一時的に  $(P_b - P_{e,b})/P_{e,b}$  の減少が見られるものの、反応に十分寄与し

うる値を維持していることから、反応速度の向上に対しては  $k_b$  の増大が有効となる。このため、層下部では層上・中部とは逆に  $T_b$  の上昇が期待される。以上の結果より、総括反応率、反応速度の向上に対して、層内温度の均一化が重要であることが示唆された。

### 3.2.5 粒子径が回収熱量におよぼす影響

$P=53 \text{ kPa}$ 、 $F_s=1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  における回収熱量  $Q$  と総括反応率  $X_o$  の粒子径依存性を Fig. 3-6 に示す。 $Q$ 、 $X_o$  いずれも  $d_p$  の減少につれて増大し、 $248 \text{ }\mu\text{m}$  で  $Q=70.3 \text{ kJ/kg-CaO}$ 、 $X_o=0.35$  の最大値を示す。その後、減少傾向に転じ、 $d_p<55 \text{ }\mu\text{m}$  では  $248 \text{ }\mu\text{m}$  の 85 %程度の回収熱量となる。これより、反応率、熱回収に対しては最適粒子径が存在することが確認され、本装置では  $248 \text{ }\mu\text{m}$  となった。なお、本実験は 3.2.3 で記述したように  $\text{CO}_2$  供給律速下で反応が進行しているため、その供給速度によって最適粒子径が変化する可能性を含んでおり、その決定に当たっては、より詳細な検討を要する。

Figure 3-7 に粒子径をパラメータとした場合の層内圧力損失  $\Delta P$  ( $\Delta P=P_i-P_o$ ) の経時変化を示す。 $\Delta P$  の経時変化は粒子径により大きく異なり、 $675 \text{ }\mu\text{m}$  では反応期間中を通して圧力損失が見られないが、 $248 \text{ }\mu\text{m}$  では 3.2.3 で示したように反応開始 7 分程度で調整圧力の約 10 %の最大損失を生じる。この  $d_p=248 \text{ }\mu\text{m}$  における  $\Delta P$  が本実験範囲内では最大の圧力損失となっているが、一方で Fig. 3-6 では同粒径で最大の  $Q$ 、 $X_o$  が得られており、本系では層内物質移動抵抗が炭酸化反応に与える影響は比較的小さいことが示唆された。さらに、CHP の実稼働を想定した場合は加圧条件で  $\text{CO}_2$  が供給されることから、この傾向はさらに強くなるものと予想される。一方、 $d_p<248 \text{ }\mu\text{m}$  とさらなる微粒子化が進むと、圧力損失が次第に低減されはじめ、 $d_p<55 \text{ }\mu\text{m}$  ではほとんど  $\Delta P$  が見られなくなっている。しかし、一般的に粒子径の減少に伴い充填層の圧力損失は増大することが知られており、本結果はこれに反している。

Figure 3-8 に反応終了後の充填層上部の様子を示す。本図より、 $d_p=675 \text{ }\mu\text{m}$  では反応による層膨張も見られず反応開始時の粒子層の状態を維持しているのに対し、 $d_p<55, 125 \text{ }\mu\text{m}$  では、個々の粒子が焼結し大きな塊状物に変化している。粒子の焼結性に関し、橋本は<sup>11)</sup> 粒子径  $18 \text{ }\mu\text{m}$  の沈降性炭酸カルシウムについて、 $673 \text{ K}$  程度からの融着を確認し  $923 \text{ K}$  以上ではその速度が大きくなることを報告している。さらに Table 3-1 で示した粒子径の減少に伴う層内の伝熱性の低下により、個々の粒子の焼結が促進されたものと推測される。この塊状物の生成から Figs. 3-6 and 7 の説明を試みる。Fig. 3-6 における  $Q$ 、 $X_o$  の低下はそれぞれ塊状物の生成による反応粒子と熱交換パイプの接触性の低下と粒子表面の溶融に伴



う  $\text{CO}_2$  の粒子内移動抵抗の増大に起因すると考えられる。一方で、Fig 3-7 の圧力損失の低減は、巨大な塊状物間に生じた空隙によるものと考えられる。以上より、反応熱の速やかな除熱がシンタリング抑制、反応性・回収熱量増大の面から重要であることが示唆された。塊状物間に大きな空隙が生じるため  $\text{CO}_2$  の層内移動抵抗が低減されたと考えられる。

## 結 言

CaO/CaCO<sub>3</sub> 系高温ケミカルヒートポンプの放熱過程における昇温能力の実証と空気による熱回収特性を明らかにするため、熱交換パイプを組み込んだ充填層型反応器を用いて空気流量、反応圧力、粒子径をパラメータとした実験的検討を行った結果、以下の結論を得た。

- 1) CaO の炭酸化反応による層温度の上昇が確認されると共に、空気による反応熱回収が実証された。
- 2) 昇温温度は化学反応平衡に従い、圧力調整による出熱温度制御が可能であることが示された。
- 3) 回収熱量は熱交換媒体流量、反応圧力の上昇と共に増大するが、粒子径に対しては回収熱量が最大となる最適粒子径が存在する。

## Nomenclature

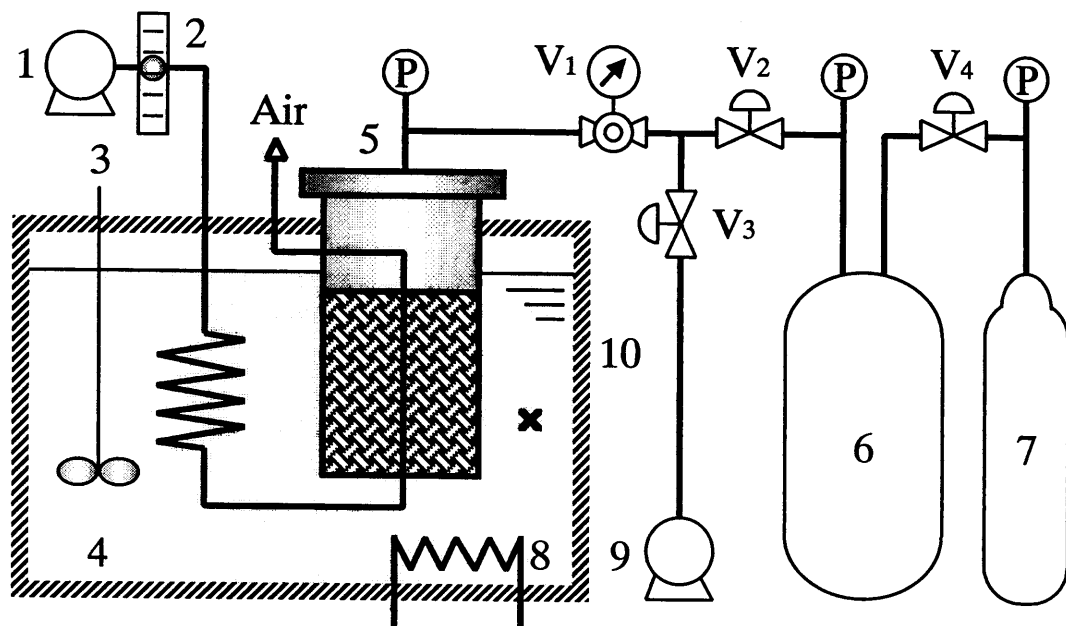
$C_{p,a}$	=	specific heat of air	[ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$d_p$	=	particle size of initial $\text{CaCO}_3$	[ m ]
$F_a$	=	flow rate of air	[ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$M_{\text{CaO}}$	=	molecular weight of CaO	[ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$P$	=	pressure of $\text{CO}_2$	[ kPa ]
$Q$	=	amount of heat output recovered by air	[ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]
$r$	=	heat recovery ratio	[ - ]
$t$	=	reaction time	[ s ]
$T$	=	temperature	[ K ]
$W_{\text{CaO}}$	=	weight of initial CaO	[ kg ]
$X$	=	conversion of CaO to $\text{CaCO}_3$	[ - ]
$\Delta P$	=	pressure drop between $P_i$ and $P_b$	[ kPa ]
$R_g$	=	gas constant	[ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$\varepsilon$	=	porosity	[ - ]
$\lambda_e$	=	effective thermal conductivity of CaO packed bed	[ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$\rho_a$	=	density of air	[ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

## < Subscripts >

a	=	air (=heat exchanging medium)
b	=	bottom
e	=	equilibrium
in	=	inlet
ini	=	initial
m	=	middle
max	=	maximum
o	=	overall
out	=	outlet
t	=	top
z	=	axial direction

#### Literature cited

- 1) Kyaw Kyaw, M. Kanamori, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Study of Carbonation Reactions of Ca-Mg Oxides for High Temperature Energy Storage and Heat Transformation," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 112-118 (1996)
- 2) Yamada, M., T. Kanie, Y. Kato and Y. Yoshizawa ; "Study of High Temperature Thermal Performance of Calcium Oxide/Carbon Dioxide Chemical Heat Pump," 36th National Heat Transfer Symposium of Japan, 415-416, Kumamoto, Japan (1999)
- 3) Yamamoto, E., K. Katsurayama, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Heat and Mass Transfer Characteristics in Adsorption of Water Vapor for Silica Gel Packed Bed Adsorber," *J. Chem. Eng. Japan*, **33**, 12-18 (2000)
- 4) Kanamori, M., H. Matsuda and M. Hasatani ; "Heat Storing/Releasing Characteristics of the Chemical Heat Storing Unit of Electricity Using  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$  Reaction," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 257-263 (1996)
- 5) Ogura, H., S. Fujimoto, H. Iwamoto, H. Kage, Y. Matsuno, Y. Kanamaru, H. Nada and S. Awaya ; "Basic Performance of  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca(OH)}_2$  Chemical Heat Pump Unit for Night-Electric Heat-Storage and Cold/Hot Heat-Recovering," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 856-861 (1998)
- 6) Kato, Y., F. Takahashi, W. Nanmoku and Y. Yoshizawa ; "Heat Output Performance Study of Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 840-844 (1998)
- 7) Kunii, D. and J. M. Smith ; "Heat Transfer Characteristics of Porous Rocks," *AIChE J.*, **6**, 71-78 (1960)
- 8) Hill, K. J. and E. R. S. Winter ; "Thermal Dissociation Pressure of Calcium Carbonate," *J. Phys. Chem.*, **60**, 1361-1362 (1956)
- 9) Kyaw Kyaw, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Applicability of Carbonation/Decarbonation Reactions to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 119-125 (1996)
- 10) Kyaw Kyaw, M. Kubota, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Study of Carbonation of CaO for High Temperature Thermal Energy Storage," *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 281-284 (1998)
- 11) Hashimoto, H ; "Tansankarusiumu no Netsubunkai (2) -Tansangasuatsuryoku no eikyou-," *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec.*, **64**, 1162-1166 (1961)



- |   |                           |    |                          |
|---|---------------------------|----|--------------------------|
| 1 | Air pump                  | 7  | CO <sub>2</sub> cylinder |
| 2 | Flowmeter                 | 8  | Heater                   |
| 3 | Stirrer                   | 9  | Vacuum pump              |
| 4 | Molten salt bath          | 10 | Insulator                |
| 5 | Reactor                   | P  | Pressure gage            |
| 6 | CO <sub>2</sub> reservoir | x  | Thermocouple             |

Fig. 3-1 Schematic diagram of the experimental apparatus



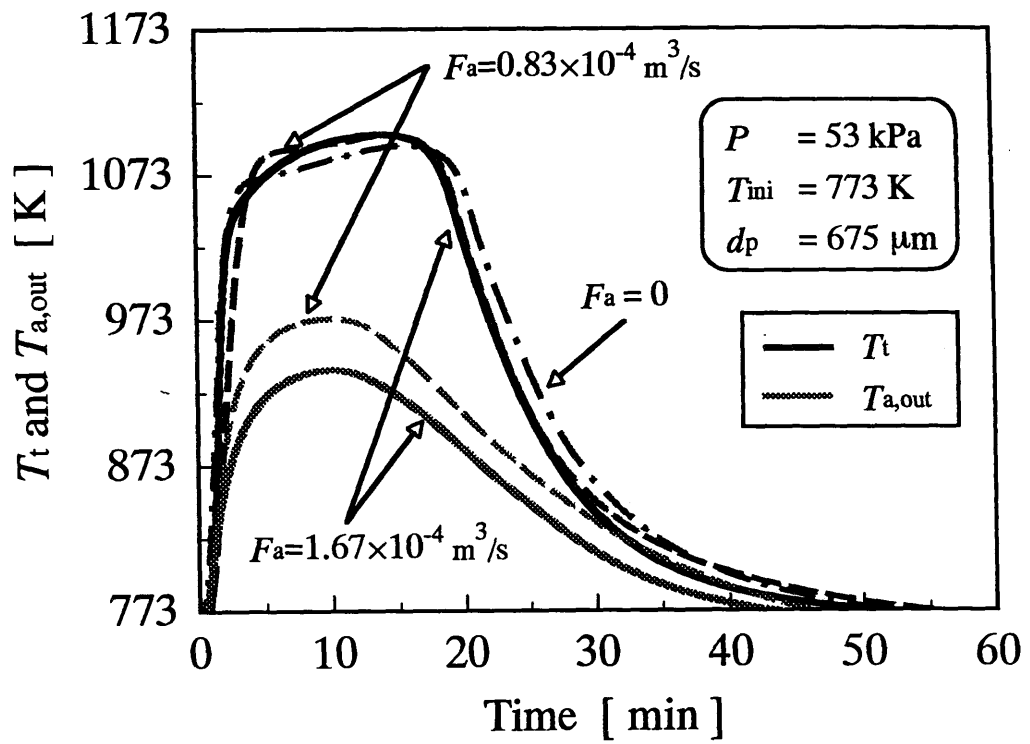


Fig. 3-3 Effect of flow rate of air on  $T_t$  and  $T_{a,out}$

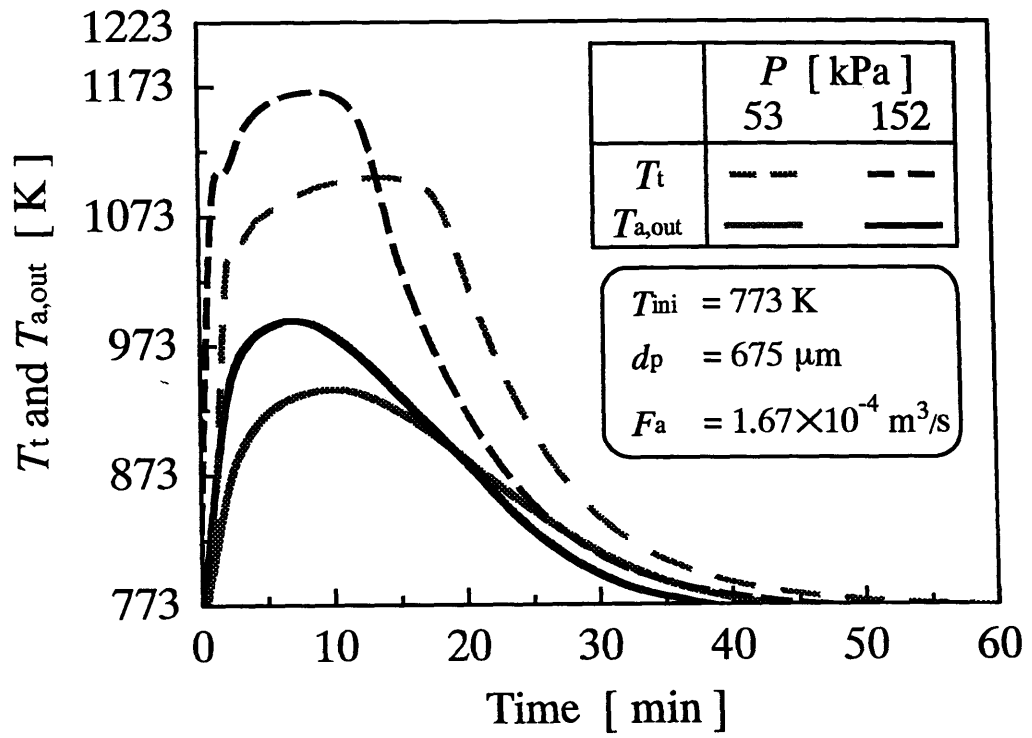


Fig. 3-4 Temperature profiles of the packed bed and air when CaO is carbonated under CO<sub>2</sub> pressures of 53-152 kPa



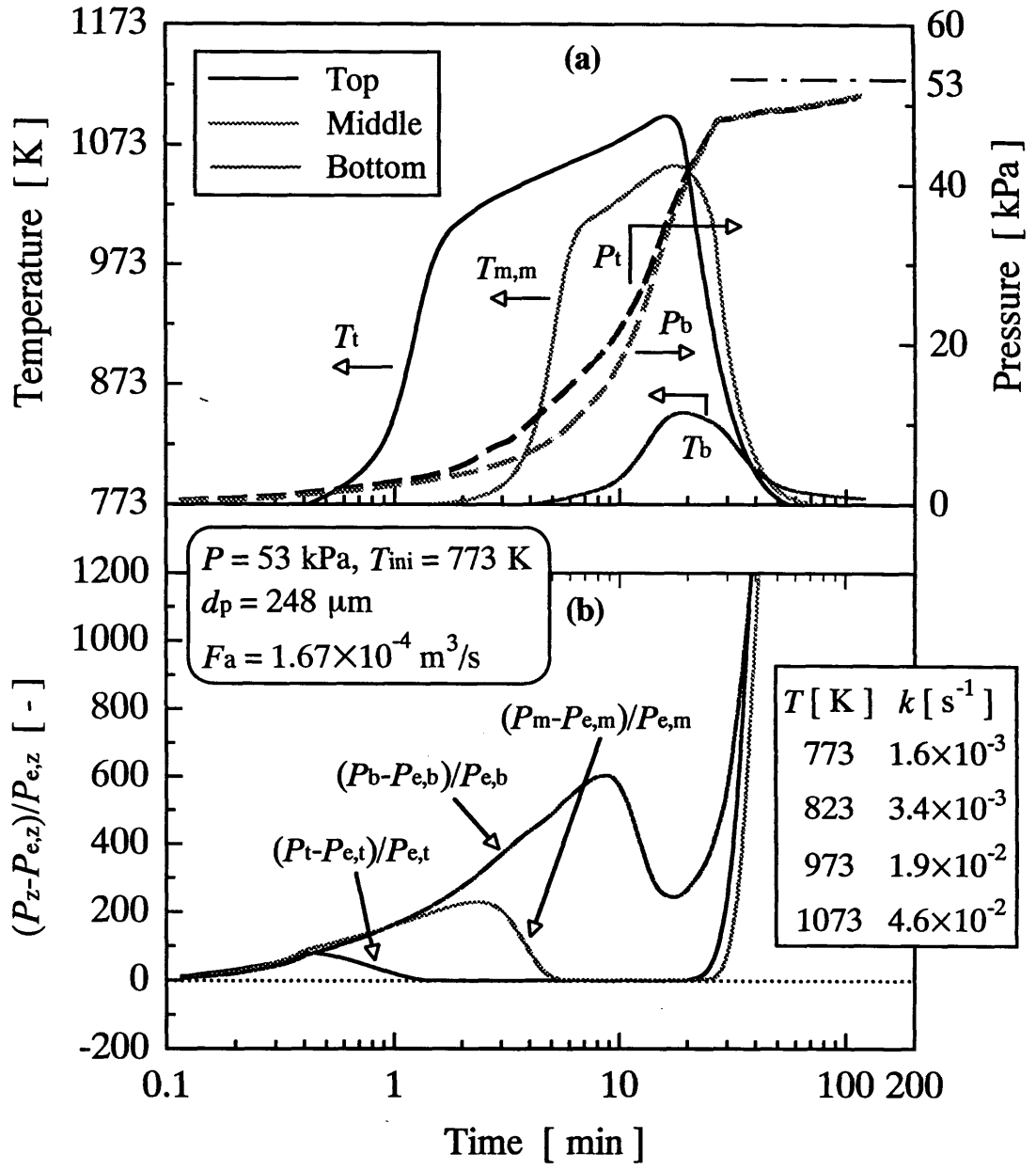


Fig. 3-5 Temperature & pressure changes of the bed with time in the axial direction for  $d_p=248 \text{ }\mu\text{m}$

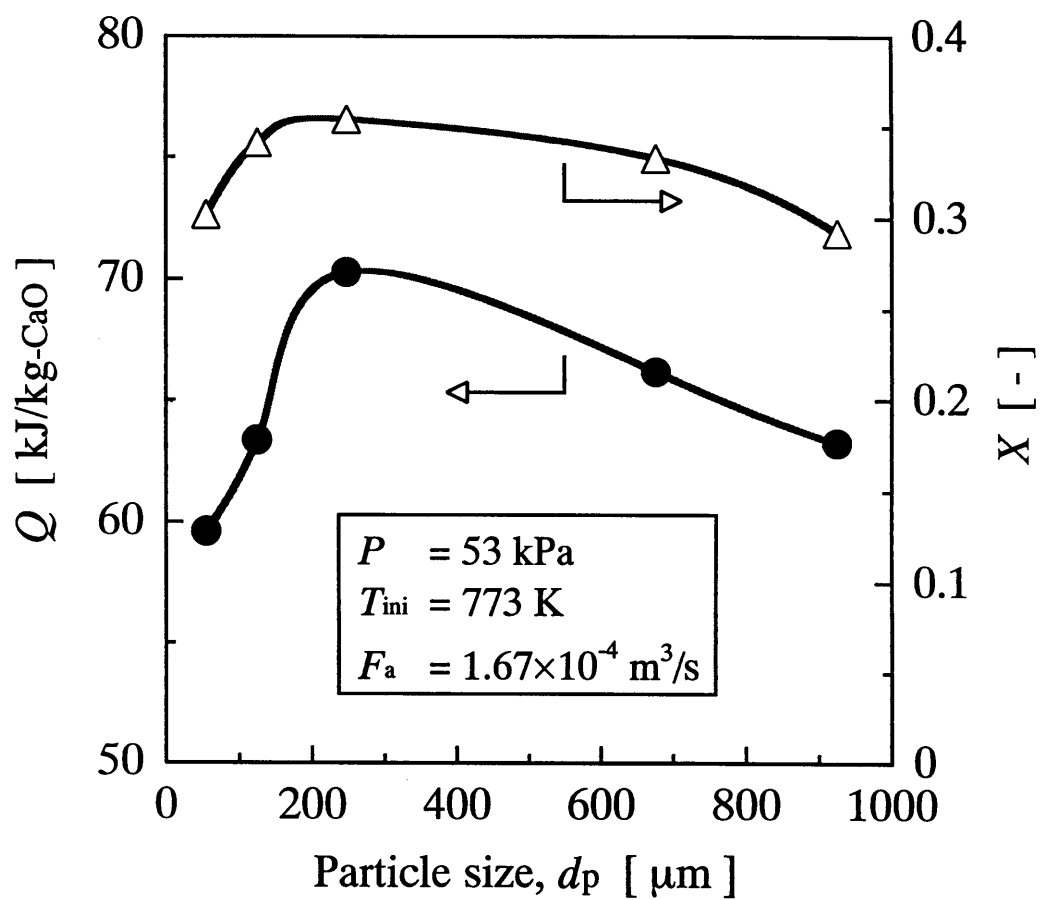


Fig. 3-6 Effect of  $d_p$  on amount of heat recovered,  $Q$  and overall conversion,  $X$

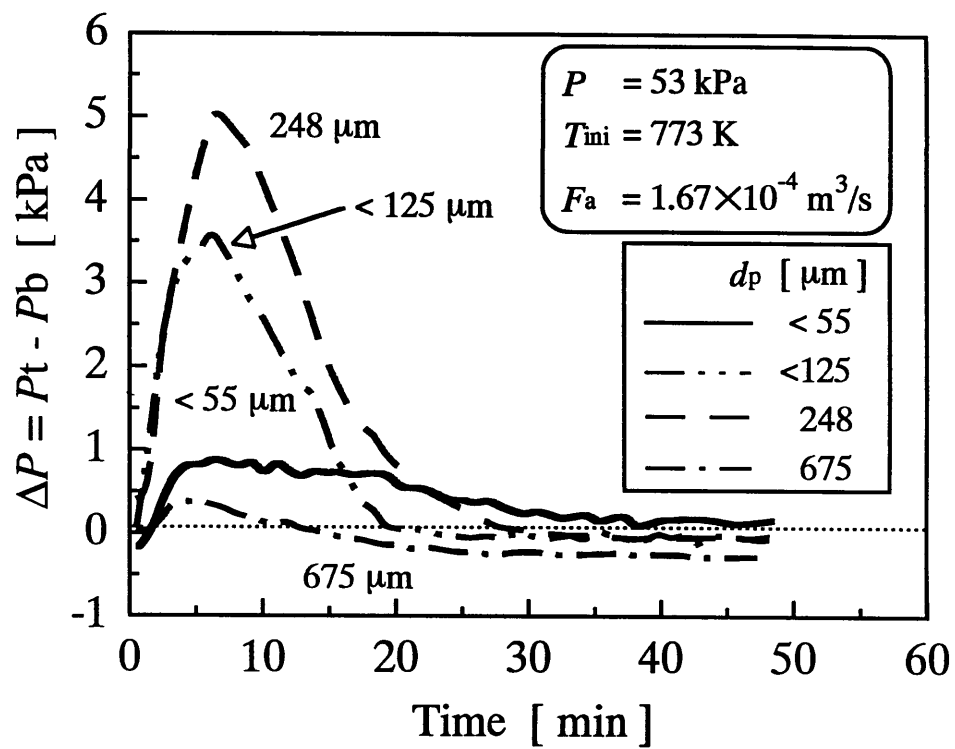
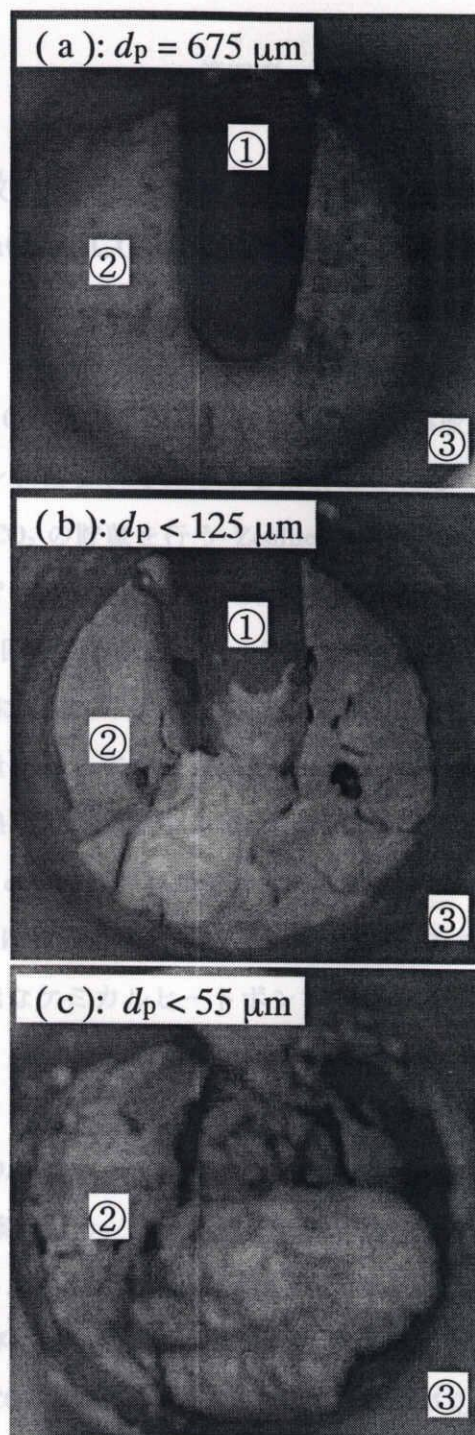


Fig. 3-7 Effect of particle size on pressure drop in the bed



- ① Heat exchanger pipe
- ② CaO, CaCO<sub>3</sub> particles
- ③ Reactor

Fig. 3-8 Photographs of the top view of the reactant bed after carbonation reaction

## 第四章

# 1000 °C 超級高温ケミカルヒートポンプ組み込み用 BaO/BaCO<sub>3</sub> 反応の反応速度特性

### 緒 言

第 1～3 章では、500～1000 °C 級熱エネルギーの貯蔵、熱改質を可能とする CaO/CaCO<sub>3</sub> 系高温ケミカルヒートポンプについて、その要素反応である CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応、脱炭酸化反応により生じた CO<sub>2</sub> の貯蔵を行う Zeolite 系の各々に対する速度特性についての検討、ならびに昇温過程で行われる CaO の炭酸化反応について、実験室規模の反応器を用いた昇温能力の確認と熱回収の実証という一連の基礎的研究を行ってきた。

一方、序章で述べたように、熱エネルギー利用温度の高温化は著しく、従来から 1000 °C 以上の熱エネルギーを大量消費してきた鉄鋼産業に加え、序章で例示した HTGR から生成される 1000 °C 級の核熱を用いたメタンの水蒸気改質、1500 °C 付近で行われる廃棄物のガス化灰溶融システムなどの高温熱利用プロセスの開発が進展しており、将来に向けて、かかる温度域の高温熱需要は確実に増大すると予測される。このような状況から、1000 °C 以上の温度域にも対応可能なケミカルヒートポンプ技術の開発が必要と考えられるが、先の CaO/CaCO<sub>3</sub> 系では 1500 °C における操作圧力が 37 MPa と高圧になるため、適用は事実上困難と考えられる。

そこで、本章では、CaO/CaCO<sub>3</sub> 系と同じく二酸化炭素を作動媒体とする新たな反応系として BaO/BaCO<sub>3</sub> 系の提案を行う。本系では、1500 °C においても 0.4 MPa と穏和な圧力条件での稼働が可能となる。BaO/BaCO<sub>3</sub> 系の研究状況としては、Lander<sup>1) 2)</sup>、Baker<sup>3)</sup> による BaCO<sub>3</sub> の結晶転移ならびに BaO と BaCO<sub>3</sub> の共融混合物に関する検討、Arvanitidis ら<sup>4)</sup>、Fahim ら<sup>6)</sup> による BaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化速度に関する検討が見られるものの、BaO の炭酸化反応に関する検討は皆無に等しい。また、既往の脱炭酸化速度の研究のほとんどが反応律速段階の決定を目的としており、CHP の出力推算時に必要となる反応速度式の提案にまで至った研究は数例しかない。しかも、これらの速度式では反応速度の CO<sub>2</sub> 圧力依存性が無考慮、実験値との比較がなされていないなど、実用上十分とは言えない状況にある。そこで、本章では CHP の蓄・放熱速度を決定する一因子である BaO の炭酸化反応、BaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応の反応速度特性に関する検討を、一章と同様の手法を用いて反応速度式の決定を行うと共に、反応速度の視点から本 CHP の稼働範囲の設定を行った。

#### 4.1 BaO/BaCO<sub>3</sub>系高温ケミカルヒートポンプの操作概念

BaO/BaCO<sub>3</sub>系では以下の可逆反応に伴う吸・発熱現象を利用する。

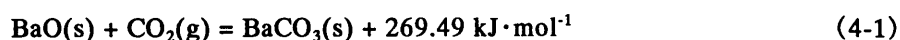


Figure 4-1 に、1000 ℃級の熱エネルギーを 1500 ℃以上に昇温するとした場合の BaO/BaCO<sub>3</sub> 系ケミカルヒートポンプの操作線図を示す。本図では CO<sub>2</sub> 貯蔵法として CaO/CaCO<sub>3</sub> 系を用いた。まず、1273 K、0.27 kPa において BaCO<sub>3</sub> の熱分解反応を行い (①)、発生した CO<sub>2</sub> が CaO と反応することにより貯蔵、蓄熱状態となる (②)。熱需要時に、1273 K の熱エネルギーを CaCO<sub>3</sub> に投入すると、CaCO<sub>3</sub> が熱分解し、CO<sub>2</sub> が圧力 417 kPa で再生される (③)。この CO<sub>2</sub> と BaO が炭酸化反応をすることにより、約 1850 K の反応熱が発生する (④)。この炭酸化反応時の CO<sub>2</sub> 圧力の制御により、ほぼ任意温度レベルの熱エネルギーの生成が可能となる。

Figure 4-1 では BaO/BaCO<sub>3</sub> 系 CHP 単体による昇温を例示したが、さらに幅広い温度レベルでの稼働・昇温を可能とするため、第 1～3 章で検討を行った CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP との組み合わせによる多段型ケミカルヒートポンプの構成も考えられる。

多段型 CHP の操作概念図を Fig. 4-2 に示す。本図では第 1 段サイクル (低温側) として CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> 系 CHP を、第 2 段サイクル (高温側) として BaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> CHP を用いており、500 ℃の熱エネルギーを 1500 ℃へ昇温することが可能となる。本システムでは、第 1 段サイクルで 1000 ℃に昇温された熱エネルギー (④) を第 2 段 CHP の熱分解用熱源 (⑤) として供給することにより、両 CHP が熱的に結合されている。

#### 4.2 実験

##### 4.2.1 試料

出発試料として、炭酸バリウム (BaCO<sub>3</sub>) および水酸化バリウム 8 水和物 (Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) (いずれも和光純薬工業株式会社製) を用いた。BaCO<sub>3</sub> (純度: >99 %) は湿式ふるい (昭和電工製) により粒子径 5 μm 以下、また Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (純度: >98%) は粒子径 105-125 μm、177-210 μm、500-590 μm にふるい分けしたものを用いた。

##### 4.2.2 実験装置および方法

実験装置は 1 章で用いた熱重量測定装置 (島津製作所: TGA-50H) により行った。装

置の詳細は 1.1.2 に示した。

BaCO<sub>3</sub> を出発試料とした炭酸化実験では、まず N<sub>2</sub> 雰囲気下、昇温速度 30 K/min で 1473 K まで昇温、20 分間保持することにより BaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応を行い、BaO の生成を行った。その後、昇温あるいは降温速度 30 K/min で反応温度まで昇・降温し、一定温度で安定したことを確認した後、流通ガスを CO<sub>2</sub> ないし N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスに切り替えることにより炭酸化反応を行った。

一方、脱炭酸化実験では、炭酸化実験と同様の温度プログラムを用いた。すなわち、いずれの条件においても CO<sub>2</sub> 雰囲気下で 1473 K まで昇温、20 分間保持した後、反応を行うことにより、試料の温度履歴を同一とした。反応時は N<sub>2</sub> あるいは N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスを流通させた。

また、Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O を用いた炭酸化実験では、昇温速度 3 K/min で 373 K まで昇温、結晶水の脱離を行った後、30 K/min で 873 K まで昇温し、5 分間維持することにより無水物の生成を促進した。さらに 1473 K まで昇温することにより Ba(OH)<sub>2</sub> の脱水反応を行い BaO を生成、目的温度で流通ガスを切り替えることにより炭酸化反応を行った。

なお、いずれの実験においても、試料重量は 11 mg 程度とした。

#### 4.3 結果および考察

##### 4.3.1 炭酸化・脱炭酸化反応速度に対する温度の影響

###### 4.3.1.1 炭酸化反応

反応温度 973-1423 K、CO<sub>2</sub> 圧力 101 kPa として炭酸化反応を行った場合の反応率の経時変化を Fig. 4-3 に示す。ここで、炭酸化反応の反応率は、出発試料である BaCO<sub>3</sub> から BaO への脱炭酸化反応率も考慮し、次式により算出した。

$$X_c = \frac{W_t - W_s}{W_i - W_s} \quad (4-2)$$

本図より、BaO の炭酸化反応は顕著な温度依存性を示し、初期反応速度、反応率共に反応温度の上昇に伴い大きくなる傾向が見られた。また、反応率曲線の形状が反応温度により変化し、以下の 3 タイプに大別された。

- 1) 1073 K 以下の領域：反応がゆっくりと進み、120 分後の到達反応率が最大でも約 0.2。
- 2) 1123-1273 K の領域：温度によらずほぼ同一形状を描きながら時間と共に反応率が増加。

3) 1323 K 以上の領域：反応開始直後に反応率がほぼ 1 に達し、反応が完結。

Fahim ら<sup>6)</sup>は、BaCO<sub>3</sub> が 1079 K で斜方晶から六方晶、1237 K で六方晶から立方晶に結晶転移することを報告している。また、Lander<sup>1) 2)</sup>は 1303 K において BaCO<sub>3</sub> と BaO の共融混合物の生成を確認した。さらに Baker<sup>3)</sup>は BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の共融状態図を作成し、1333 K で BaCO<sub>3</sub> : 64 mole%、BaO : 36 mole% の共融組成になることを報告している。これら結晶転移、共融反応温度と、反応率曲線の変化が生じる温度域を比較するとほぼ一致しており、BaCO<sub>3</sub> の結晶転移・共融反応が炭酸化反応に対して影響を及ぼす可能性が示唆された。

#### 4.3.1.2 脱炭酸化反応

窒素雰囲気下 (CO<sub>2</sub> 圧力=0 kPa)、反応温度 1073-1473 K における脱炭酸化反応の反応率の経時変化を Fig. 4-4 に示す。なお、脱炭酸化反応の反応率は次式により算出した。

$$X_d = \frac{W_t - W_s}{W_s} \bigg/ \frac{M_{CO_2}}{M_{BaCO_3}} \quad (4-3)$$

本図より、脱炭酸化反応においても炭酸化反応同様、反応温度の上昇に伴い初期反応速度、反応率が大きくなる傾向が見られたが、1273 K 以上における 120 分後の反応率がほぼ 1 に達するのに対し、1073 K ではほとんど反応が進行しておらず、その依存性は炭酸化反応に比べ顕著となっている。また、1373 K 以上における脱炭酸化反応は速やかに進行するが、反応率 0.35~0.5 で反応速度が低下する変曲点が見られる。Arvanitidis ら<sup>4) 5)</sup>も昇温速度を一定とした脱炭酸化実験において同様の傾向を確認している。Arvanitidis らはこの現象に対して、BaO と BaCO<sub>3</sub> の共融反応で生成した混合物の液相面が粒子表面全体を覆うことにより、反応界面からの CO<sub>2</sub> の拡散が阻害されるために反応速度の低下が生じると報告しており、我々の実験においても同様の現象が起きているものと考えられる。一方、1273 K 以下の実験では、反応率 0.35-0.5 における反応速度の低下が観察されていないが、これは 1303 K 以下では共融反応が進行しないためと考えられる。また、本実験は CO<sub>2</sub> が全く存在しない純窒素下で行われているため、脱炭酸化反応に対しては最良の条件と言えるが、Fig. 4-3 と Fig. 4-4 を同一温度で比較すると炭酸化速度の方が大きくなっており、一般的に炭酸化反応の方が速やかに反応が進行することが分かる。



#### 4.3.2 炭酸化・脱炭酸化反応速度に対する CO<sub>2</sub> 圧力の影響

##### 4.3.2.1 炭酸化反応

反応温度 1373 K、CO<sub>2</sub> 圧力 5.9~70.6 kPa にて炭酸化反応を行った際の反応率曲線について、全体図を Fig. 4-5 (a)に、反応開始 160 s 後までの拡大図を Fig. 4-5 (b)に示す。なお、本論文では反応平衡圧力  $P_e$  として Lander の実測値に基づく相関式 ( $\log P_e [\text{atm}] = -13075/T [\text{K}] + 7.668$ )<sup>1)</sup> を用いた。また、図中の実線は 4.3.4 節の反応速度解析による計算値である。

Fig. 4-5 (a)より、 $P=2.04$  kPa を除いたいずれの圧力条件においても、反応開始後 5 分以内で 0.9 以上の反応率に達しており、1373 K の場合、 $(P-P_e)/P_e$  が 1.6 以上、つまり平衡圧力の約 3 倍以上で最終反応率に対する圧力依存性が見られなくなる。同様の傾向が他の反応温度でも観察され、 $P_e$  の 3~5 以上の圧力で最終反応率の圧力依存性が認められなくなった。一方、初期反応速度は CO<sub>2</sub> 圧力の上昇に伴い増大する傾向が見られた (Fig. 4-5 (b))。しかし、CO<sub>2</sub> 圧力が 15.3 kPa から 101 kPa、無次元圧力  $(P-P_e)/P_e$  としては 9.8 から 71 へと 7 倍になった場合においても、 $X=0.25$  における反応率の時間微分  $(dX/dt)_{X=0.25}$  は 2.8 倍程度の増加と、その寄与は必ずしも大きくなく、大気圧までの本実験結果が BaO/BaCO<sub>3</sub> 系 CHP の放熱時の稼働想定圧力 400 kPa においても適用し得る可能性が示唆された。また Fig. 4-5 (b)において  $P=9.69$  kPa の場合、 $X_e=0.5$  付近で反応速度の低下が見られるが、この現象は 4.3.1.2 の脱炭酸化反応と同様に、BaO と BaCO<sub>3</sub> の共融反応に伴う CO<sub>2</sub> の拡散阻害による影響と推測される。以上より、CO<sub>2</sub> 圧力が高い場合では、炭酸化反応速度が共融反応速度に比べ十分大きいため共融混合物の影響を受ける前に炭酸化反応が完結するが、CO<sub>2</sub> 圧力が低下するのに伴い炭酸化反応速度が小さくなり、共融反応が影響を及ぼすようになるものと考えられる。

##### 4.3.2.2 脱炭酸化反応

Figure 4-6 (a) and (b)に反応温度 1448 K、CO<sub>2</sub> 圧力 0.24~3.18 kPa における脱炭酸化反応の反応率の経時変化を示す。両図より、脱炭酸化反応では最終反応率、初期反応速度共に、 $P$  の低下に伴い顕著に増大しており、強い圧力依存性を示している。特に最終反応率に関しては、 $P$  が 0.95 から 0.39 へ変化するのに伴い 1 から 0.4 へ大幅に低下しており、脱炭酸化反応においては初期反応速度以上に最終反応率に対する CO<sub>2</sub> 圧力の依存性が顕著になることが明らかとなった。

#### 4.3.3 炭酸化反応における粒子径の影響

Figure 4-7 に、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を出発試料として 1373 K、 $\text{CO}_2$  圧力 5.04, 101 kPa で粒子径を変化させて炭酸化反応を行った場合の反応率曲線を示す。同一圧力条件下では、最終反応率および初期反応速度に対する粒子径の影響はほとんど見られない。特に初期反応速度において 0.6 以上の高い反応率まで粒子径による相違が確認されないことから、本反応温度域では中心付近まで化学反応律速により反応が進行し、粒子内拡散の影響はほとんどないものと考えられる。一方、Fig. 4-8 は反応温度 1173 K における炭酸化反応の結果である。本図より 105-125  $\mu\text{m}$  における最終反応率が 0.8 に達するのに対して 500-590  $\mu\text{m}$  では 0.5 程度と粒子径が小さくなるほど最終反応率が増大する傾向が見られ、強い粒子径依存性が確認された。初期反応速度についても同様であり、反応のきわめて初期では比較的粒子径に対する依存性は小さいものの、60 s ほどから相違が顕著になる。本反応温度は 4.3.1.1 のタイプ 2 の温度域であり、この領域では明確な化学反応律速領域が見られず、反応初期から拡散の影響が見られることから、特に粒子径の影響が顕著になったものと考えられる。

#### 4.3.4 $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$ 系の反応速度解析

化学反応の速度解析を行うにあたっては、まず反応の律速段階を決定する必要がある。 $\text{BaCO}_3$  の脱炭酸化反応に関する既往の研究において Fahim ら<sup>6)</sup> および Judd and Pope<sup>7)</sup> は化学反応あるいは核生成・成長過程が律速段階との報告を行っているが、Koga and Tanaka<sup>8)</sup> は、非等温条件下では拡散律速が適用できるとしており、 $\text{BaCO}_3$  の脱炭酸化反応の律速段階は未だ決定されていない。一方、 $\text{BaO}$  の炭酸化反応については、これまでほとんど研究がなされていないのが現状である。以上のように  $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$  反応系については未解明な部分が多く、反応速度を表現する有効な速度式の提案・確立には至っていない。

著者らは、1 章において  $\text{BaCO}_3$  と同じ無機炭酸塩である  $\text{CaCO}_3$  の反応速度解析を行い、反応が化学反応律速下で進行する事を確認し、グレインモデルに反応中間体の生成を仮定した以下の反応速度式の提案を行った<sup>9-11)</sup>。

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{\Delta P}{P_c} \right)^n \quad (4-4)$$

ここで、炭酸化反応では  $\Delta P = P - P_c$ 、脱炭酸化反応では  $\Delta P = P_c - P$  である。本研究では、

BaO/BaCO<sub>3</sub> の反応機構が CaO/CaCO<sub>3</sub> のそれと同じであると仮定、つまり反応中間体として BaO・CO<sub>2</sub> を考慮し、かつグレインモデルに従い反応が進行するとして反応速度解析に上式の適用を試みることにした。

Figures 4-9 and 10 は、BaO の炭酸化反応および BaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応について、化学反応律速領域確認のために行ったプロットの一例である。Fig. 4-9 より、反応温度 1473 K の炭酸化反応では無次元圧力  $(P-P_e)/P_e$  が 2.5 より大きい圧力条件において反応完結まで良好な直線性が成立しており、反応全体が化学反応律速下で進行している。この傾向は反応温度により若干の差が見られるものの、無次元圧力が 2.5~5 以上の圧力範囲で確認されている。これに対し、 $P=9.69$  kPa では 4.3.2.1 で示したように反応率 0.5 付近で反応速度が低下する変曲点が見られることから、本プロットにおいても直線性からのずれが生じている。これより反応平衡圧力付近の炭酸化反応では共融混合物の生成が反応を阻害し、律速段階が化学反応律速から変化しているものと推測される。

一方、脱炭酸化反応に関しては、全ての圧力範囲において、反応率 0.4 以上でそれまでの直線からのずれが生じており、反応率 0.4 を境に 2 本の直線で近似される。ずれが見られる領域の反応率関数  $1-(1-X)^{1/3}$  は  $t$  に比例するのではなく、 $t$  の 0.5~0.85 乗に比例している。Jander は反応率関数  $1-(1-X)^{1/3}$  が  $t$  の 0.5 乗に比例した場合に完全な拡散律速であることを示しており<sup>12)</sup>、本系の結果は、脱炭酸化反応が一部 CO<sub>2</sub> の拡散の影響を受けつつ進行していることを示している。

以上の結果より、(4-4) 式による反応速度解析の適用範囲としては、BaO の炭酸化反応の場合  $(P-P_e)/P_e=2.5\sim5$  以上で反応全域、それ以下の平衡圧力付近では反応率 0.5~0.6 まで、一方、脱炭酸化反応については、 $P_e$  以下の全圧力域について、反応率 0.4~0.5 までと決定された。また、温度範囲については、炭酸化反応の場合、1273 K 以下ではタイプ 1, 2 の反応率曲線になり明確な化学反応律速段階が存在しなかったことから、炭酸化、脱炭酸化いずれも、1323 K 以上を対象とした。

(4-4) 式中の圧力依存項  $n$  を決定するため、無次元圧力  $\Delta P/P_e$  に対して  $[1-(1-X)^{1/3}]/t$  を対数プロットした結果を Figs. 4-11 and 12 にそれぞれ示す。炭酸化、脱炭酸化反応いずれも各温度に対して直線性を示しており、その傾きとして  $n$  が決定される。1473 K では炭酸化反応について  $n_c=0.53$ 、脱炭酸化反応について  $n_d=0.71$ 、1523 K では  $n_c=0.45$ 、 $n_d=0.68$  と、同一温度では常に  $n_d > n_c$  となり、脱炭酸化反応の圧力依存性が炭酸化反応に比べて大きいことが明らかとなった。また、炭酸化、脱炭酸化反応共に温度の上昇に伴い  $n$  が減少する傾向が見られるが、本論文では  $n_c=0.59$ 、 $n_d=0.87$  という算術平均値を解析に用いた。

Figure 4-13 に炭酸化、脱炭酸化反応のアレニウスプロットを示す。両反応ともに良好な直線関係を示していると共に、本実験範囲においては反応温度の上昇に伴い反応速度定数  $k$  が増大する傾向が見られる。本プロットより反応速度定数  $k$  は温度の関数として次式で与えられる。

$$\text{炭酸化反応} \quad k_c = 3.83 \times 10^4 \exp\left(-\frac{177 \times 10^3}{R_g T}\right) \quad (4-5)$$

$$\text{脱炭酸化反応} \quad k_d = 1.56 \times 10^9 \exp\left(-\frac{317 \times 10^3}{R_g T}\right) \quad (4-6)$$

上式より、見かけの活性化エネルギーが炭酸化反応では 177 kJ/mol、脱炭酸化反応では 317 kJ/mol と算出された。脱炭酸化反応の活性化エネルギーは Arvanitidis らの報告 (305 kJ/mol) <sup>4) 5)</sup> と比較的良好に一致している。なお、活性化エネルギー  $E_a$  は反応速度定数に対する温度の寄与の大きさを示し、 $E_{a,c} < E_{a,d}$  という関係が得られたことから、4.3.1 で述べた脱炭酸化反応の温度依存性が炭酸化反応に比べて大きくなる傾向が再確認された。

以上決定された反応速度定数  $k$ 、圧力依存定数  $n$  に基づいて算出された反応率の経時変化を、炭酸化反応については Fig. 4-4、脱炭酸化反応については Fig. 4-5 に示す。いずれの条件においても、反応初期における計算値は相対誤差の 2 乗和平均 13 %以内の精度で実験値を再現しており、化学反応律速段階における本式の妥当性が示された。以上の結果から、本反応速度解析により BaO の炭酸化反応について 1323~1523 K、脱炭酸化反応について 1398~1523 K の温度域かつ化学反応律速で反応が進行する範囲内で、実験値を相対誤差の 2 乗和平均 13 %以内の精度で再現できる。本系の反応速度を完全に表現するにはなお、核生成・生長過程および共融反応による CO<sub>2</sub> の拡散律速段階についての検討が必要である。しかし、本解析により、提案した CHP の主たる反応条件となる化学反応律速域の反応速度に関しての定量的評価が可能となり、蓄・放熱速度、つまり出力推算のための基礎データが得られたものとする。

#### 4.3.5 BaO/BaCO<sub>3</sub> 反応系 CHP の作動領域

以上の結果に基づき、BaO/BaCO<sub>3</sub> 系 CHP の作動領域について反応速度論の観点から評価を行う。本 CHP の稼働条件として放熱過程（炭酸化反応）では 30 分以内で反応率 0.6

以上、蓄熱過程（脱炭酸化反応）では 60 分以内で反応率 0.6 以上の達成を仮定した。本仮定に基づく BaO/BaCO<sub>3</sub> 系 CHP の作動領域を Fig. 4-14 に示す。ここで、図中の実線は操作可能な最下限を表し、炭酸化反応では 30 分以内に脱炭酸化反応では 60 分以内に反応が確認された（ $X > 0.025$ ）か否かの境界として定義した。脱炭酸化反応の操作下限線は Lander による反応平衡線とほぼ一致しているが、炭酸化反応では反応平衡圧力の 1/2 程度でも確認されている。0.5  $P_e \sim P_e$  における炭酸化反応実験では、炭酸化に伴う重量増加が見られた後、減少するなど、炭酸化反応と脱炭酸化反応が競合して起きるきわめて反応性が高い領域であることを観察しており、先の結果に至った原因の一つと考えている。

上述した仮定の下、本 CHP の稼働範囲として BaO の炭酸化反応では 1273 K 以上、平衡圧力  $P_e$  以上が設定された。この結果より、本系の場合、放熱過程に対しては十分な反応速度を有していることが明らかとなった。しかし、脱炭酸化反応の場合、1273 K 以上、かつ平衡圧力  $P_e$  の 1/4 以下の圧力条件でなければ稼働不可能となり、蓄熱過程の圧力操作がきわめて重要になることが明らかとなった。

## 結 言

1000℃ 超級高温ケミカルヒートポンプの組み込み反応として期待される BaO/BaCO<sub>3</sub> 反応系に関し、ヒートポンプ稼働の際、蓄・放熱速度を決定する因子の一つとなる BaO/BaCO<sub>3</sub> 反応の化学反応速度の解明を目的とし、BaO の炭酸化・BaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応について熱重量分析装置を用いた反応速度論的検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) 炭酸化・脱炭酸化反応いずれも反応温度・圧力依存性を示し、炭酸化反応では圧力の上昇、脱炭酸化反応では圧力の減少に伴い、反応速度が上昇する。両反応速度いずれも反応温度の上昇につれ増大傾向を示すが、その依存性は脱炭酸化反応においてより顕著に見られる。
- 2)  $P_c$  付近における炭酸化反応、および  $P_c$  以下の脱炭酸化反応では BaO と BaCO<sub>3</sub> の共融反応に伴う CO<sub>2</sub> の拡散抵抗の増加により、反応率 0.4～0.6 以降の反応が阻害される。
- 3) 高温条件の炭酸化反応では最終反応率、初期反応速度に対する粒子径依存性は見られないが、低温の場合は、粒子径の微小化に伴い反応活性の向上が見られる。
- 4) 本反応系の化学反応律速段階においては、CaO/CaCO<sub>3</sub> 反応系と同様の速度解析手法の適用が可能であることを確認した。本系の反応速度式は、BaO の炭酸化反応について 1323～1523 K、脱炭酸化反応について 1398～1523 K の温度域で、実験値を相対誤差の 2 乗和平均 13 %以内の精度で再現し、本ケミカルヒートポンプの実現に向け、出力速度推算のための基礎データが得られた。
- 5) 本 CHP の作動条件を炭酸化反応（放熱過程）では 30 分、脱炭酸化反応（蓄熱過程）では 60 分以内で 0.6 以上の反応率の達成と仮定すると放熱過程は 1273 K、 $P_c$  以上で稼働が可能となるが、蓄熱過程は 1273 K 以上、 $P_c$  の 1/4 以下の圧力条件が必要となる。

# **Nomenclature**

$d_p$	=	initial particle size	[ m ]
$E_a$	=	apparent activation energy	[ J·mol <sup>-1</sup> ]
$k$	=	reaction rate constant	[ s <sup>-1</sup> ]
$M_{CO_2}$	=	molecular weight of CO <sub>2</sub>	[ kg·mol <sup>-1</sup> ]
$M_{BaCO_3}$	=	molecular weight of BaCO <sub>3</sub>	[ kg·mol <sup>-1</sup> ]
$n$	=	reaction order with respect to CO <sub>2</sub> pressure	[ - ]
$P$	=	partial pressure of CO <sub>2</sub>	[ kPa ]
$P_e$	=	equilibrium pressure of BaO/BaCO <sub>3</sub> reaction by Lander	[ kPa ]
$R_g$	=	gas constant	[ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$t$	=	reaction time	[ s ]
$T$	=	reaction temperature	[ K ]
$W_t$	=	sample weight at any time	[ kg ]
$W_i$	=	initial weight of BaCO <sub>3</sub>	[ kg ]
$W_s$	=	weight of calcined BaCO <sub>3</sub>	[ kg ]
$X$	=	conversion	[ - ]

# < Subscripts >

c	=	carbonation of BaO
d	=	decarbonation of BaCO <sub>3</sub>

#### Literature Cited

- 1) Lander, J. J. ; "Experimental Heat Contents of SrO, BaO, CaO, BaCO<sub>3</sub> and SrCO<sub>3</sub> at High Temperatures. Dissociation Pressures of BaCO<sub>3</sub> and SrCO<sub>3</sub>," *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5794-5797 (1951a)
- 2) Lander, J. J. ; "The Phase System BaO-BaCO<sub>3</sub>," *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5893-5894 (1951b)
- 3) Baker, E. H. ; "The Barium Oxide-Carbon Dioxide System in the Pressure Range 0.01-450 Atmospheres," *J. Chem. Soc.*, 699-704 (1964)
- 4) Arvanitidis, I., Du Sichen and S. Seetharaman ; "A Study of the Thermal Decomposition of BaCO<sub>3</sub> and SrCO<sub>3</sub>," *Light Metals*, 1191-1199 (1996)
- 5) Arvanitidis, I., Du Sichen and S. Seetharaman ; "A Study of the Thermal Decomposition of BaCO<sub>3</sub>," *Metallurgical and Materials Transactions B*, **27B**, 409-416 (1996)
- 6) Fahim, R. B., M. I. Zaki and G. A. M. Hussien ; "Effect of Processing Parameters on the Kinetics of Decomposition of Certain Simple Anhydrous Carbonates," *Powder Technology*, **33**, 161-165 (1982)
- 7) Judd, M. D. and M. I. Pope ; "Energy of Activation for the Decomposition of the Alkaline - earth Carbonates from Thermogravimetric Data," *J. Thermal Analysis*, **4**, 31-38 (1972)
- 8) Koga, N. and H. Tanaka ; "Kinetics of Thermal Decomposition of MCO<sub>3</sub> to MO (M=Ca, Sr and Ba)," *J. Thermal Analysis*, **34**, 177-199 (1988)
- 9) Kyaw Kyaw, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Applicability of Carbonation/Decarbonation Reactions to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 119-125 (1996a)
- 10) Kyaw Kyaw, M. Kanamori, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Study of Carbonation Reactions of Ca-Mg Oxides for High Temperature Energy Storage and Heat Transformation," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 112-118 (1996b)
- 11) Kyaw Kyaw, M. Kubota, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani ; "Study of Carbonation of CaO for High Temperature Thermal Energy Storage," *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 281-284 (1998)
- 12) Szekely, J., J. W. Evans and H. Y. Sohn ; *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, Inc (1976)



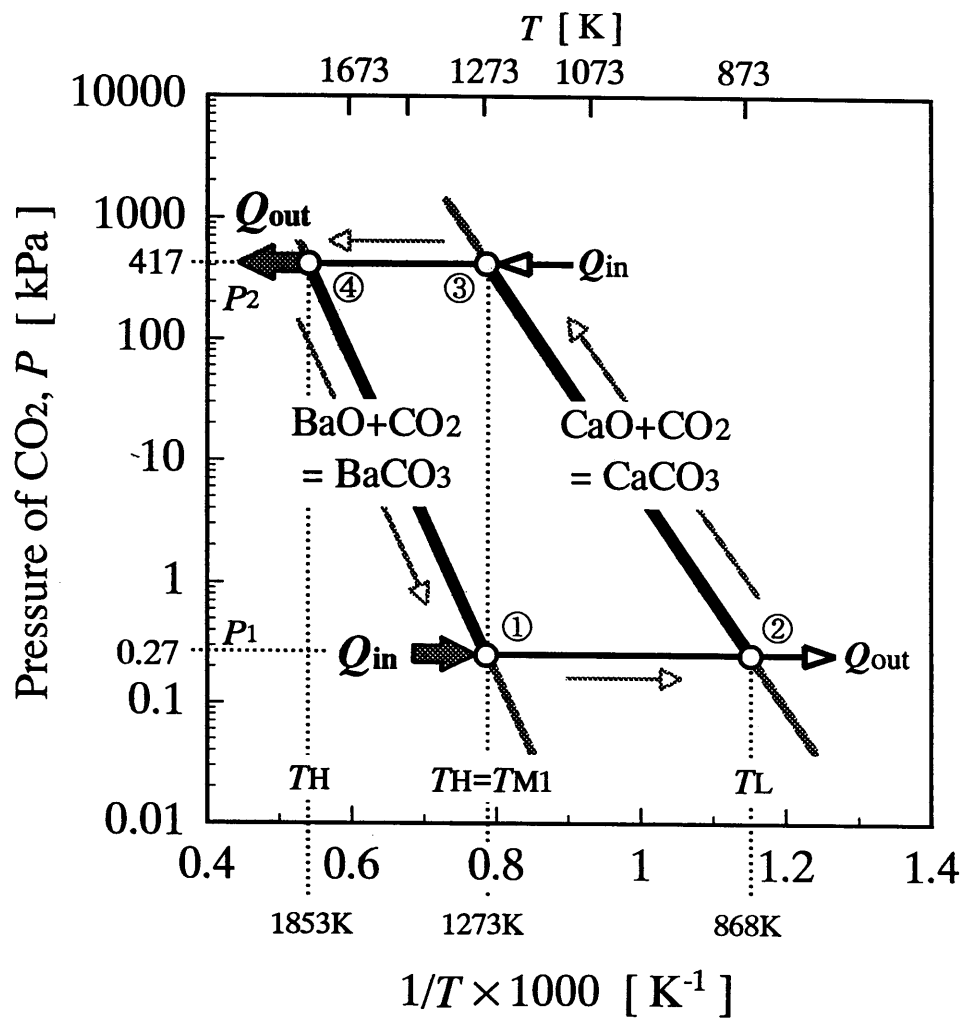


Fig. 4-1 Schematic  $P$ - $T$  operation diagram of  $\text{BaO/BaCO}_3$ - $\text{CaO/CaCO}_3$  type CHP

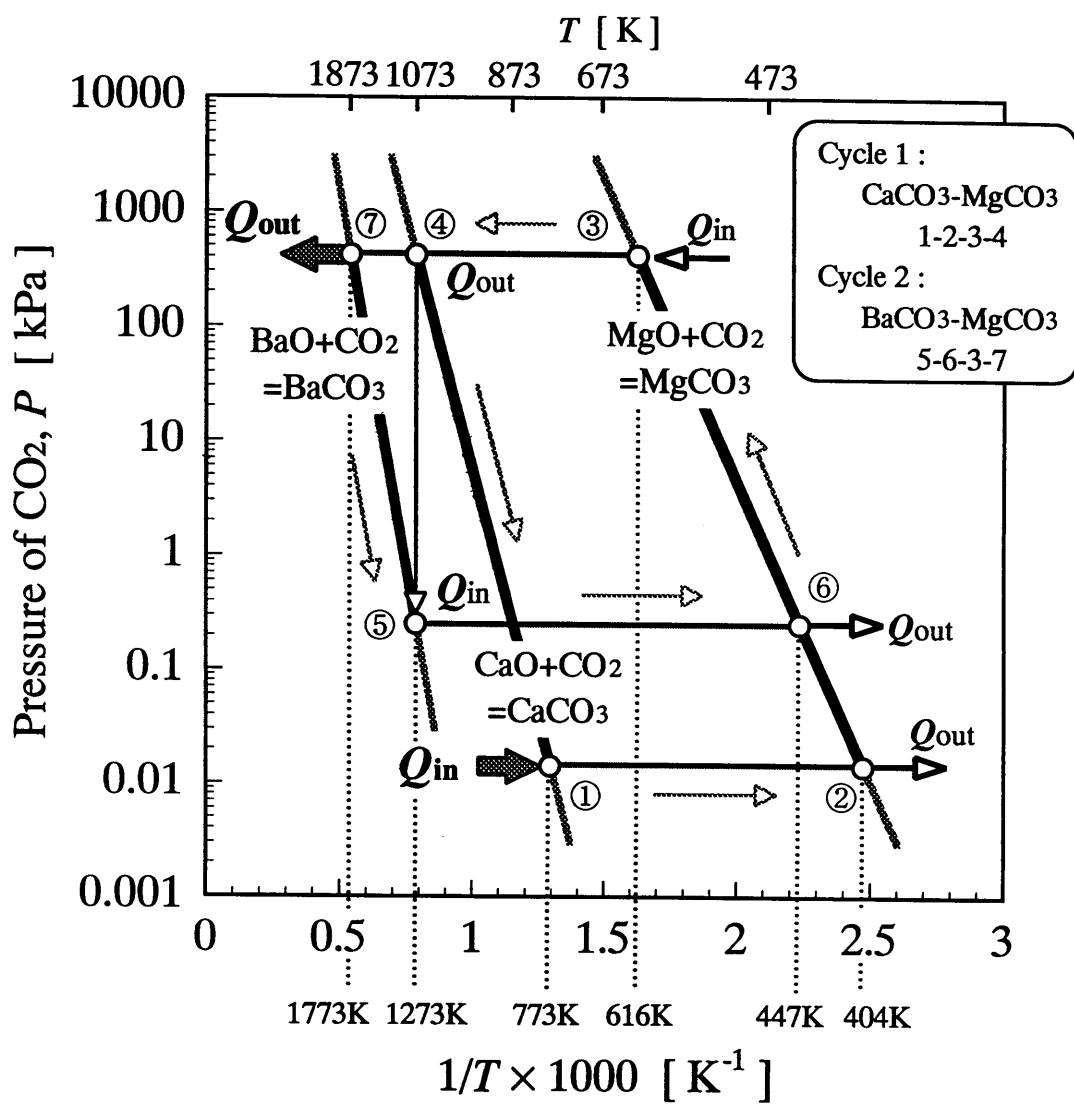


Fig.4-2 Conceptual operation diagram of two stage CHP consisting of BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub>

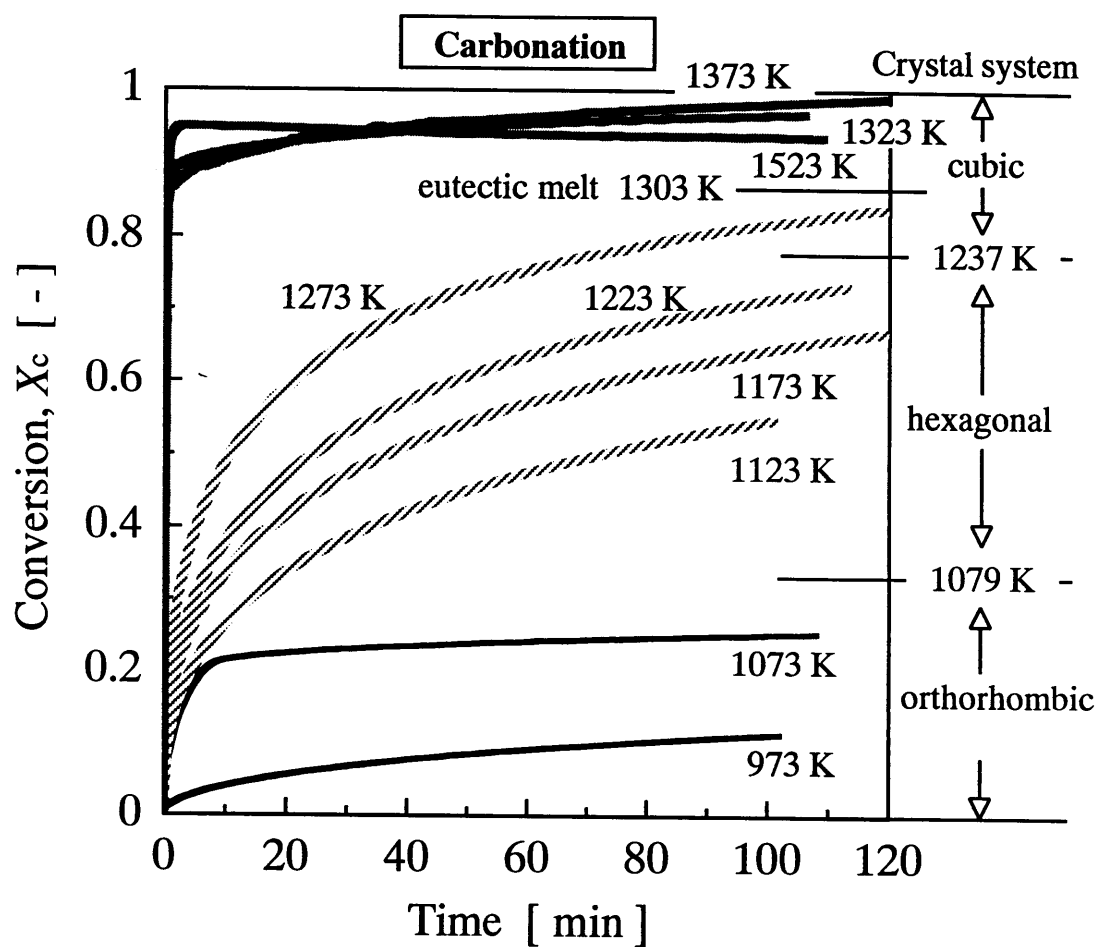


Fig. 4-3 Conversion of BaO to BaCO<sub>3</sub> at 973-1523 K under 101 kPa of CO<sub>2</sub> in pressure

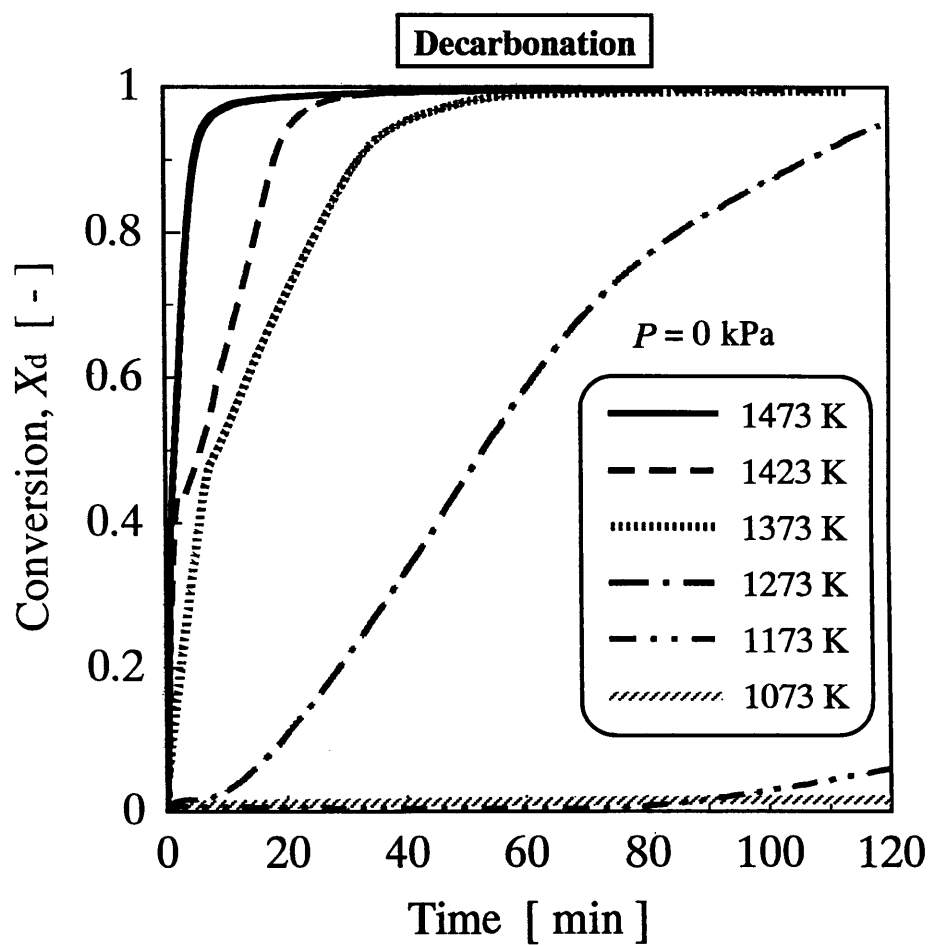


Fig. 4-4 Conversion of  $\text{BaCO}_3$  to  $\text{BaO}$  at 1073-1473 K under pure  $\text{N}_2$  condition

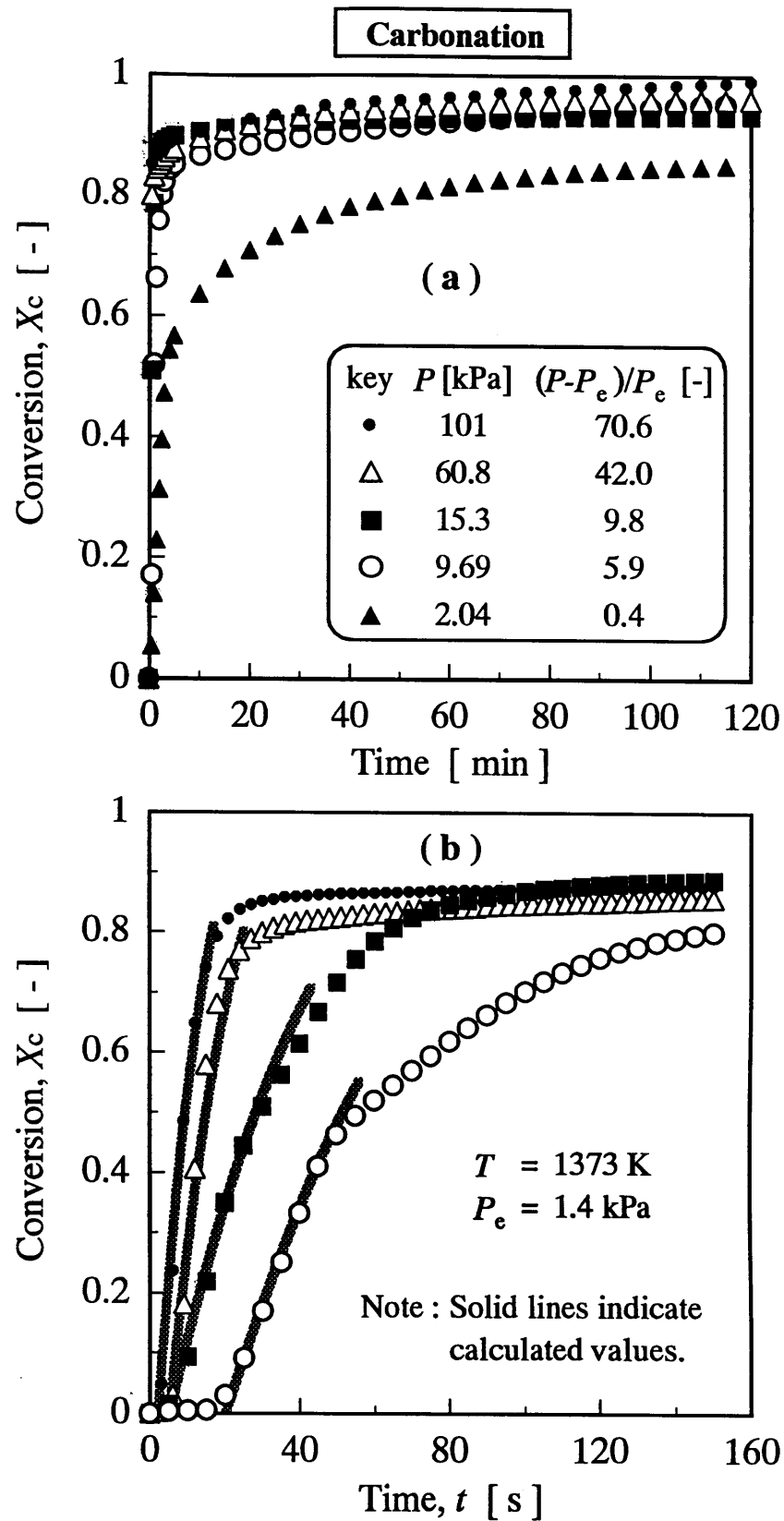


Fig. 4-5 Experimental and calculated conversion data for carbonation at 1373 K under various CO<sub>2</sub> pressures

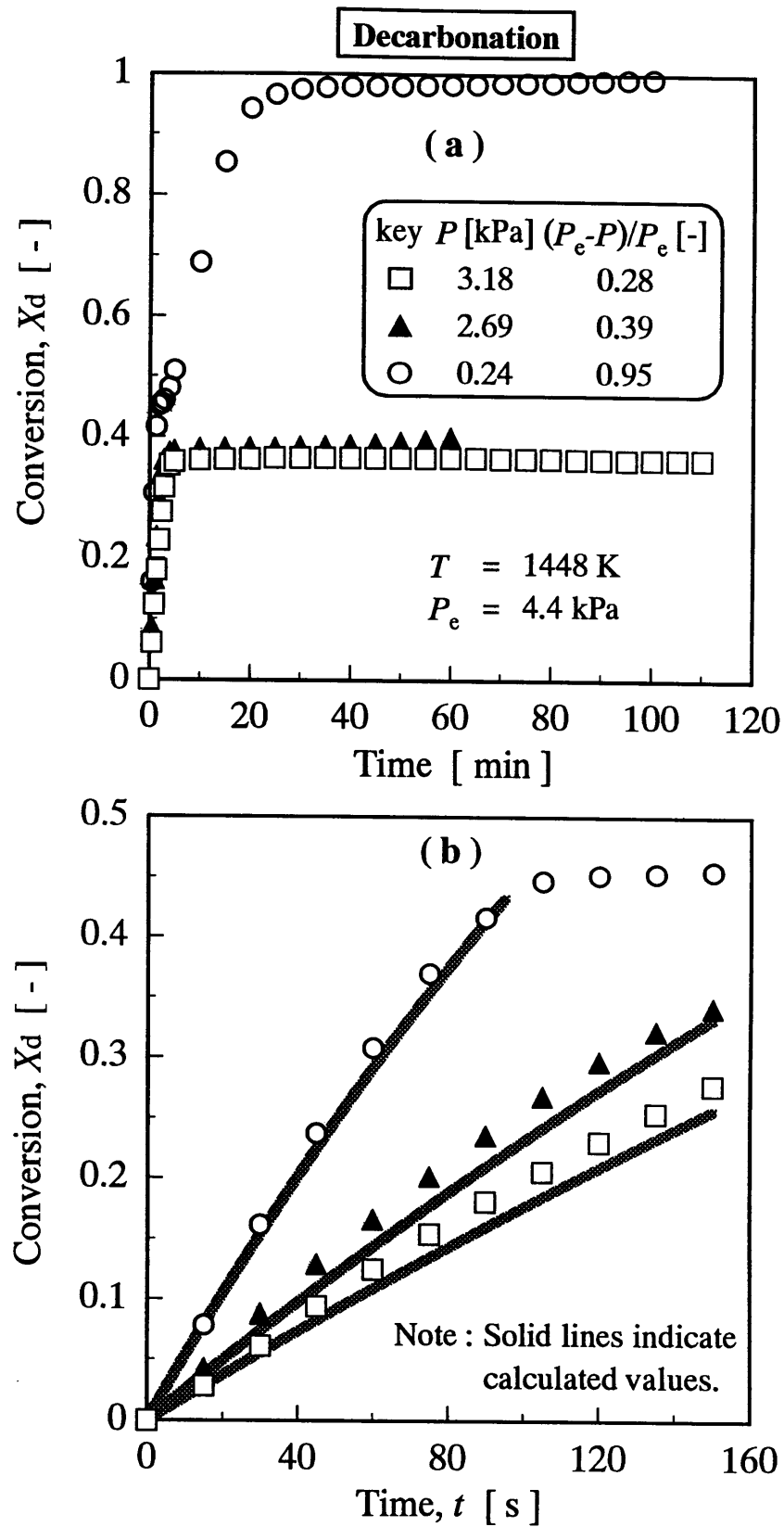


Fig. 4-6 Experimental and calculated conversion data for decarbonation at 1448 K under various CO<sub>2</sub> pressures

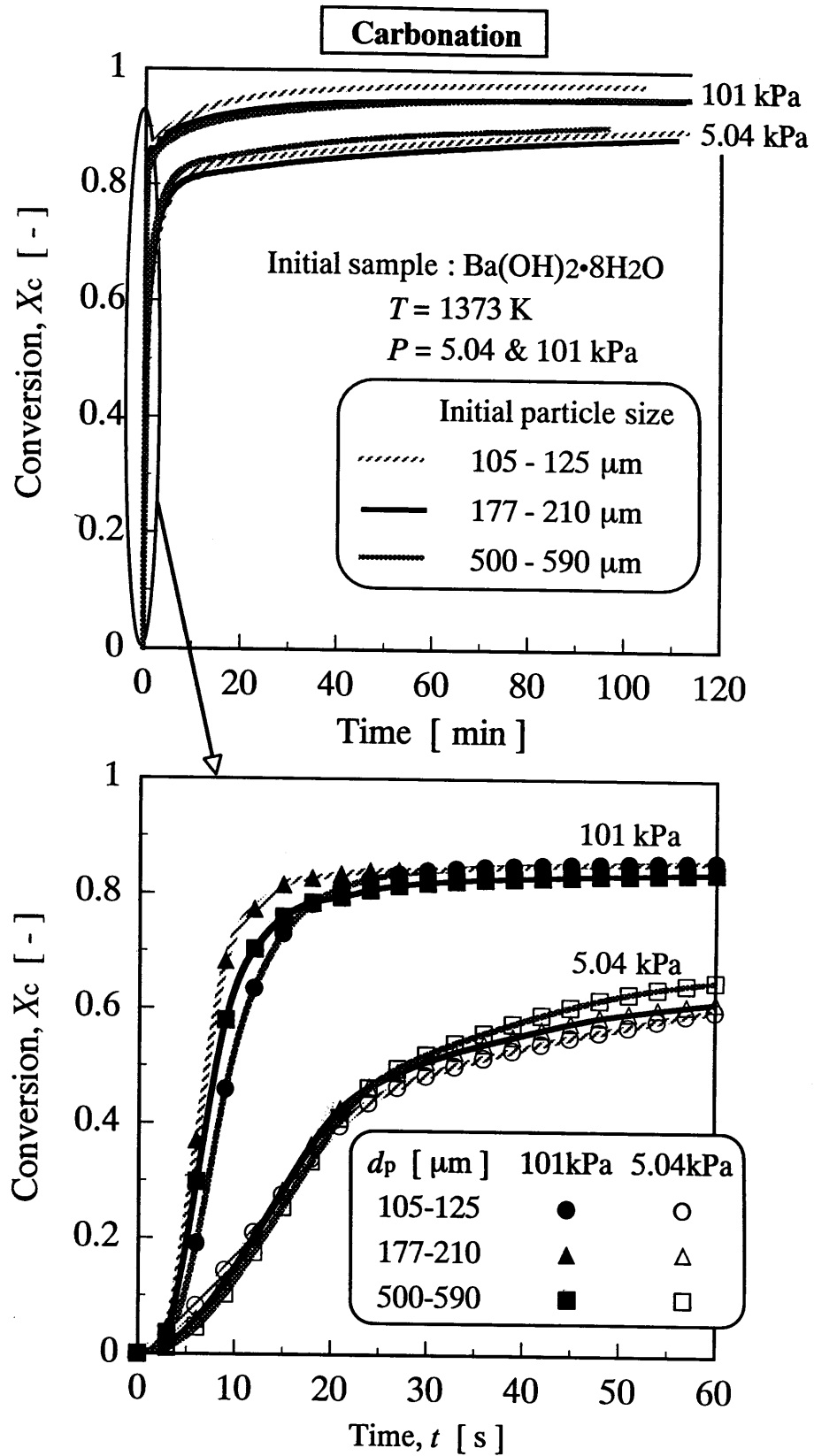


Fig. 4-7 Conversion of BaO to  $\text{BaCO}_3$  under various particle sizes when carbonated at 1373 K under 101 kPa of  $\text{CO}_2$

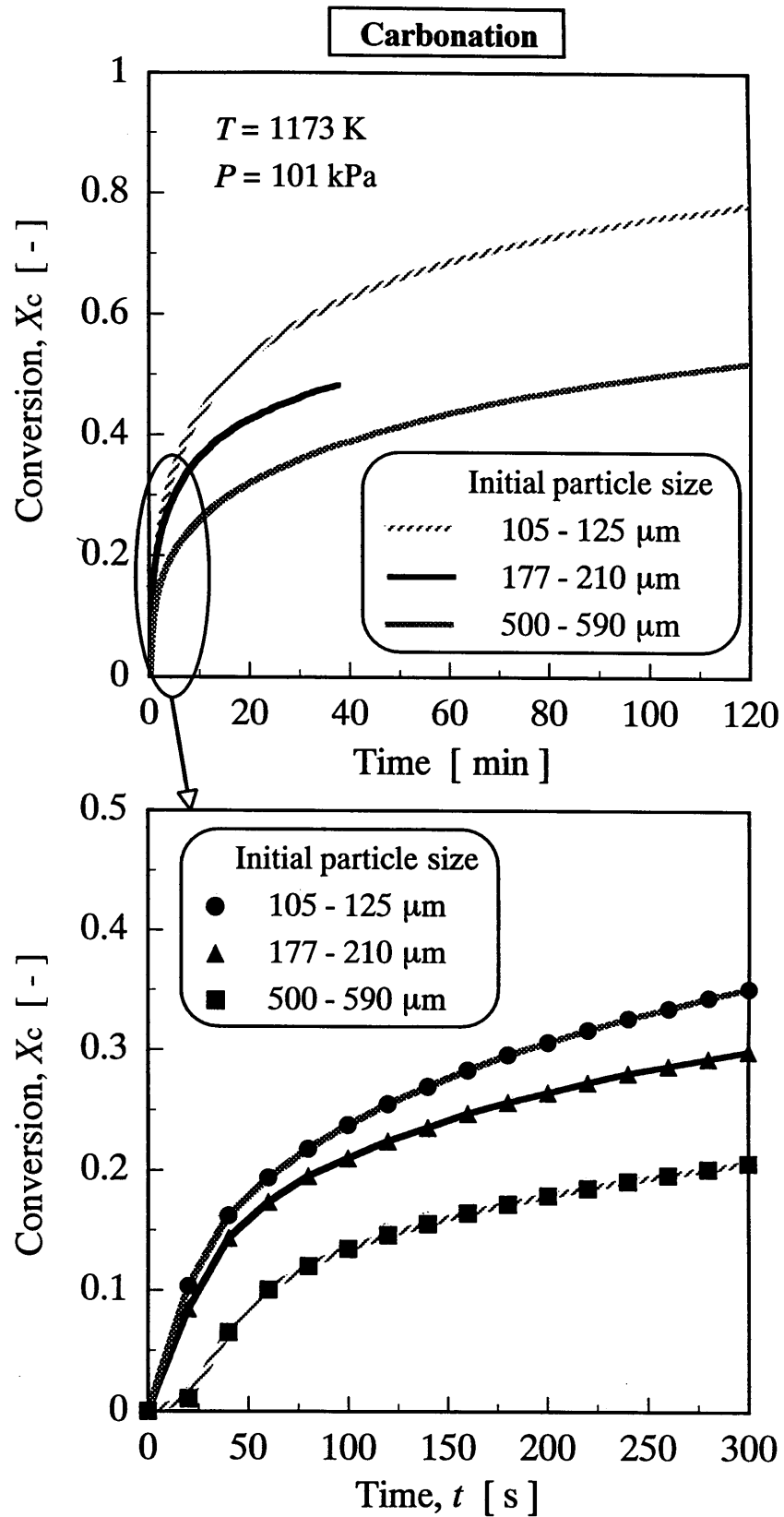


Fig. 4-8 Conversion of BaO to BaCO<sub>3</sub> under various particle sizes when carbonated at 1173K under 101kPa of CO<sub>2</sub>



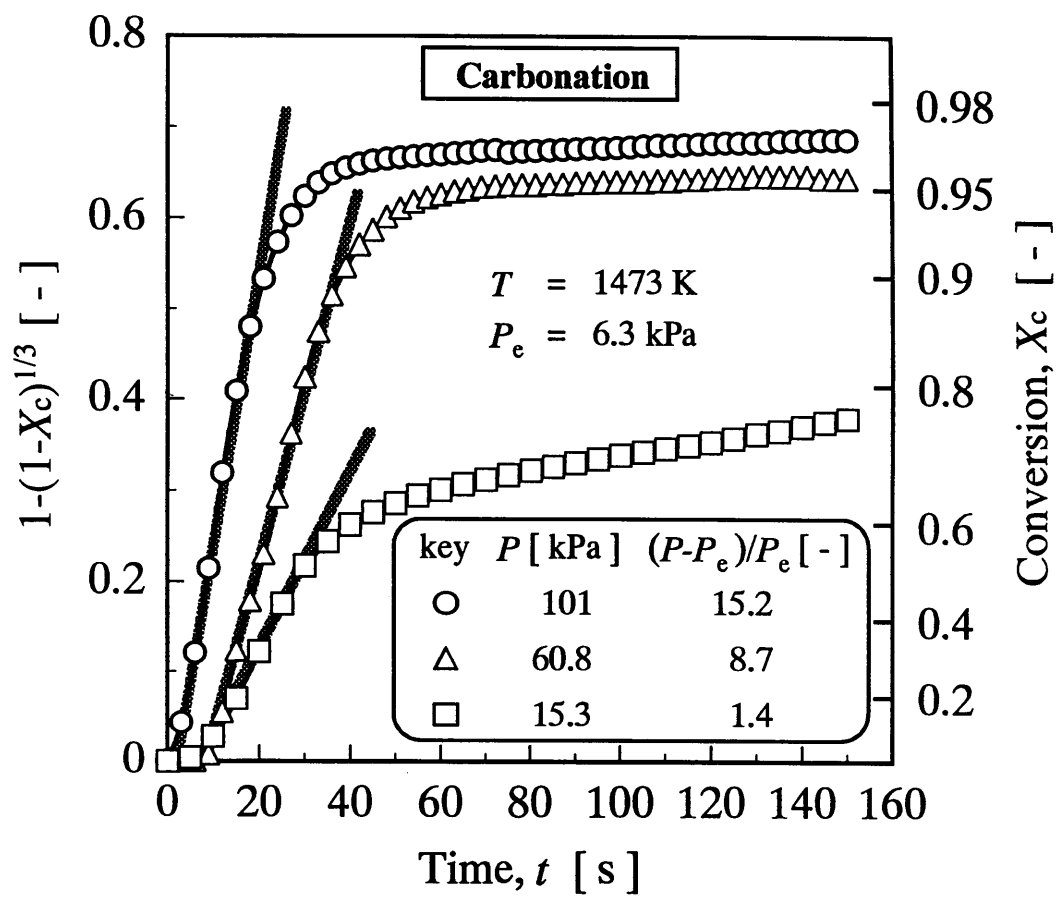


Fig. 4-9 Plot of  $1-(1-X_c)^{1/3}$  vs.  $t$  for carbonation of BaO at 1473 K

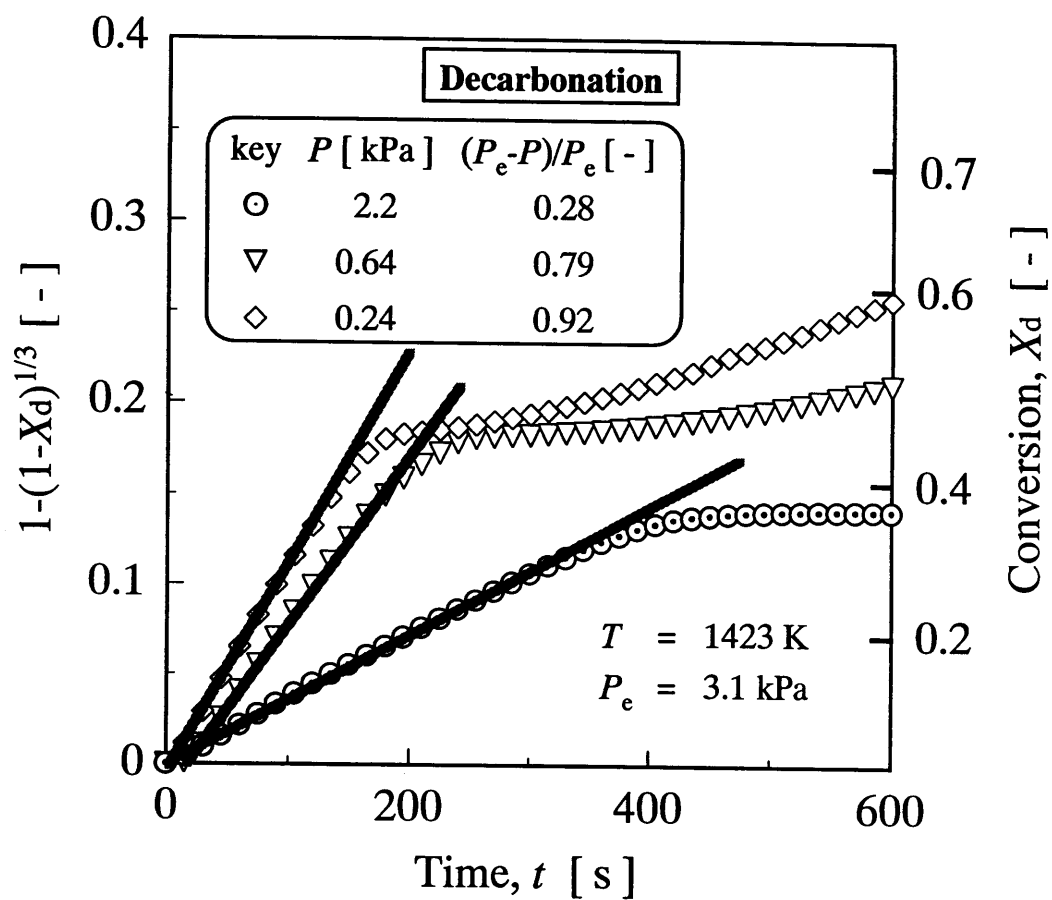


Fig. 4-10 Plot of  $1-(1-X_d)^{1/3}$  vs.  $t$  for decarbonation of  $\text{BaCO}_3$  at 1423 K

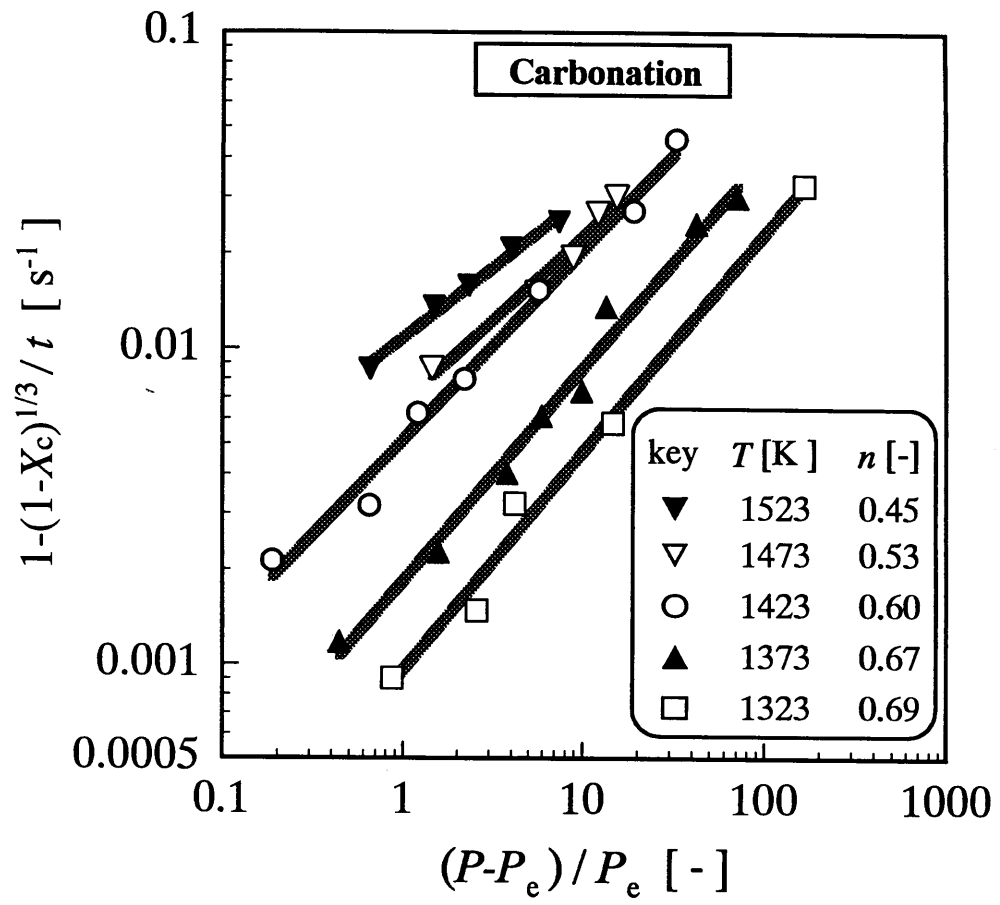


Fig. 4-11 Variation of  $[1-(1-X_c)^{1/3}]/t$  with changes in  $(P-P_e)/P_e$  for carbonation

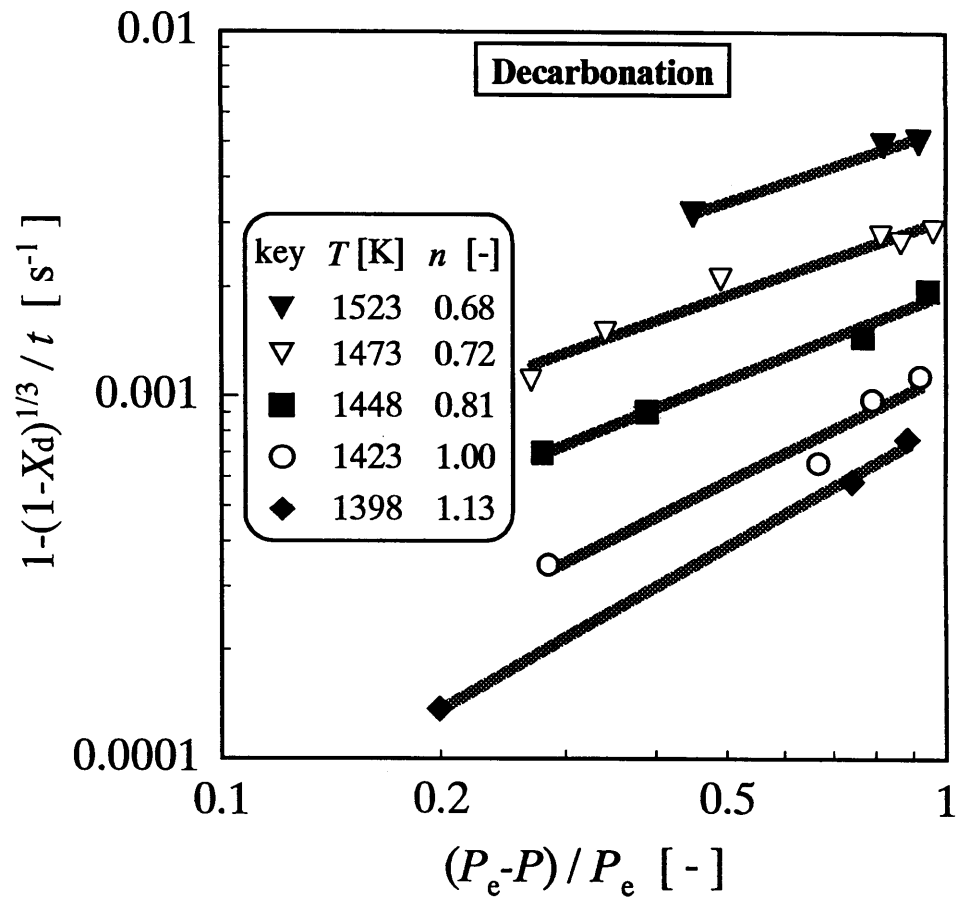


Fig. 4-12 Variation of  $[1-(1-X_d)^{1/3}]/t$  with changes in  $(P_e - P)/P_e$  for decarbonation

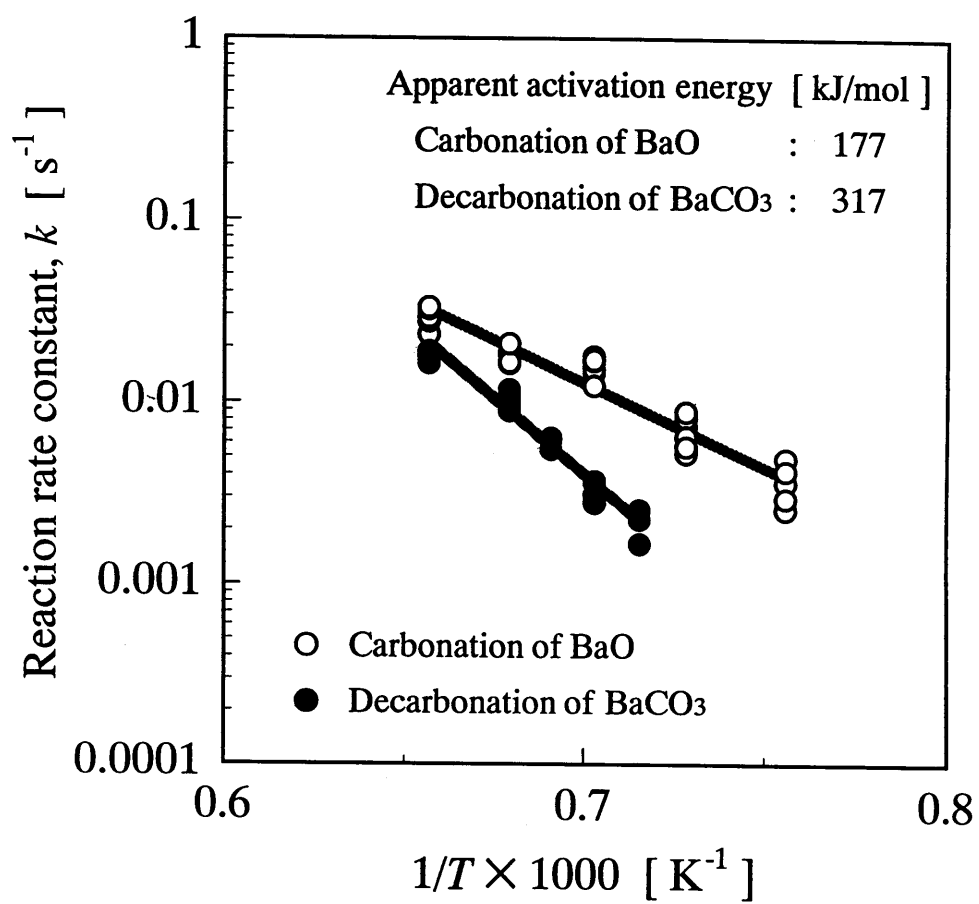


Fig. 4-13 Arrhenius plot of carbonation of BaO and decarbonation of BaCO<sub>3</sub>

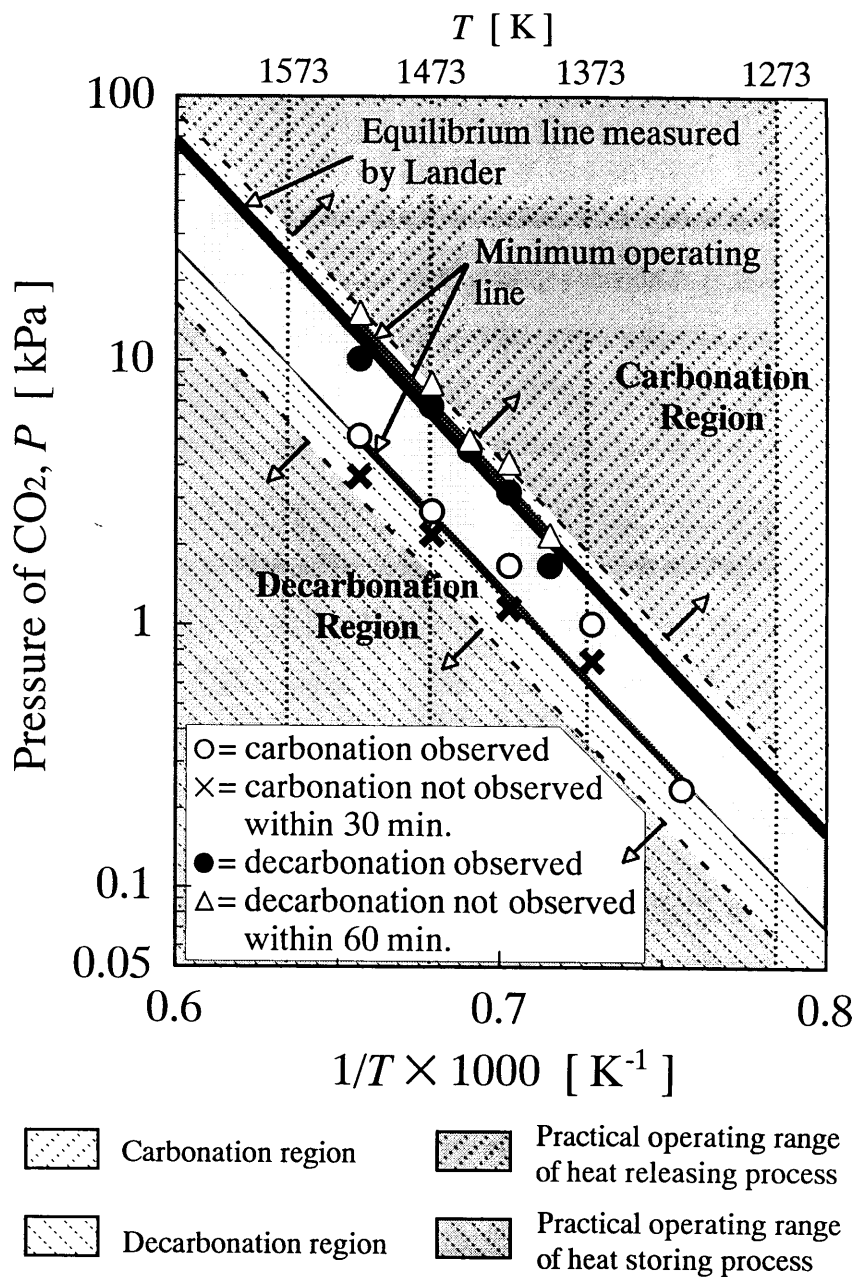


Fig. 4-14 Practical operating range of the BaO/BaCO<sub>3</sub> type CHP system

## 終 章

### 1 本研究で得られた成果

本研究では、将来的に需要の増加が見込まれる 500 ℃以上の高温熱エネルギーの有効利用技術の開発を目指したものであり、高温熱に対しても熱損失が少なく長期蓄熱を可能とすると共に、蓄・放熱時の温度レベルのコントロールを可能とする熱改質機能をもつケミカルヒートポンプ（CHP）に着目し、高温熱への適用に向け二酸化炭素を作動媒体とする CHP を提案し、その実用化に向けて反応速度を中心とした基礎的研究を行ったものであり、各章について、以下の成果が得られた。

第一章では、CaO/CaCO<sub>3</sub> 反応系 CHP の蓄熱速度特性の予測を可能とするため、本 CHP の蓄熱操作で用いられる CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応について、反応温度 1073～1193 K、種々の CO<sub>2</sub> 分圧で熱重量分析装置を用いた実験的検討を行い、脱炭酸化速度に関する定性的評価を行うと共に、グレインモデルに基づいた反応速度解析による定量的評価を行った。この結果、本 CHP の蓄熱操作においては、速度論的に平衡圧力の 1/2 以下の圧力条件が必要であることが明らかとなった。また、脱炭酸化反応はそのほとんどが化学反応律速下で進行し、反応中間体 CaO・CO<sub>2</sub> の存在を仮定したグレインモデルに基づいた反応速度式により表現されることが明らかとなり、速度パラメータの決定がなされた。本反応速度式は実験値を比較的良好に再現し、CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の蓄熱速度推算のための基礎データが得られた。

第二章では、CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の蓄熱過程で放出される CO<sub>2</sub> の貯蔵系としてゼオライトを用いた吸着貯蔵を想定し、蓄熱速度を支配する一因である吸着速度について、高温・加圧下（～300 ℃、～1 MPa）における吸着速度の測定を可能とする容量法を改良した新たな装置を提案、実測を行うと共に粒子内熱・物質同時移動を考慮した理論解析を行った。この結果、加圧条件下における Zeolite 13X による CO<sub>2</sub> の吸着速度は十分は速く、本 CHP の CO<sub>2</sub> 貯蔵系としての適用性が速度論的に実証された。また、その速度は粒子内熱・物質同時移動を考慮した数値解析により予測可能であることが確認された。

第三章では CaO/CaCO<sub>3</sub> 系高温 CHP を用いた 500 ℃級熱エネルギーの昇温について、昇温能力ならびに熱交換媒体による熱回収の実証を行うと共に、その放熱特性を明らかにするため、熱交換パイプを組み込んだ充填層型反応器を用いて CaO の炭酸化反応を圧力、熱交換媒体流量、粒子径をパラメータとした実験的検討を行った。この結果、CaO の炭酸化反応に伴い層温度の上昇が確認されると共に、空気の上昇から反応熱回収が実証され

た。また、その昇温温度は化学反応平衡に従い、圧力調整による出熱温度制御の可能性が示された。さらに、粒子径に対しては回収熱量を最大とする最適粒子径の存在が確認された。以上より、CaO/CaCO<sub>3</sub> 反応系 500 ℃級昇温型ケミカルヒートポンプとしての実用性の実証された。

第四章では CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP での稼働が困難と予想される 1000 ℃以上の高温熱エネルギーに適用しうる新たな反応系として BaO/BaCO<sub>3</sub> 系を提案した。そして、CHP 稼働の際の、蓄・放熱速度に影響を与える BaO/BaCO<sub>3</sub> 反応の化学反応速度の解明を目的として、BaO の炭酸化・BaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応について第一章と同様に熱重量分析装置を用いた反応速度論的検討を行った。その結果、本系においては、BaO と BaCO<sub>3</sub> の共融反応により生じる共融混合物が反応速度に対して阻害要因として大きく影響を与えることが明らかとなったが、化学反応律速段階においてはグレインモデルに基づいた CaO/CaCO<sub>3</sub> 反応系に対する速度解析が適用可能であることを確認、速度パラメータの決定を行った。本反応速度式は実験値を良好に再現し、BaO/BaCO<sub>3</sub> 系 CHP の蓄・放熱速度推算のための基礎データが得られた。さらに、反応速度の観点から本 CHP の作動範囲の設定を行った結果、放熱過程は 1273 K、 $P_c$  以上、蓄熱過程は 1273 K 以上、 $P_c$  の 1/4 以下の圧力条件が必要となった。

以上、本論文では 500 ℃以上の高温熱エネルギーの有効利用技術の確立に向け、二酸化炭素を作動媒体とするケミカルヒートポンプ、特に CaO/CaCO<sub>3</sub> 系および BaO/BaCO<sub>3</sub> 系について、反応速度の観点から基礎的検討を行い、各反応速度に対して定量的取り扱いを可能とする基礎データを得た。

## 2 今後の課題

本研究により、500 ℃級熱エネルギーのハンドリングを行う CaO/CaCO<sub>3</sub> 系 CHP の出力推算のための基礎データとして CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸化反応速度、また作動媒体である二酸化炭素を吸着貯蔵する Zeolite 13X 系における CO<sub>2</sub> の吸着速度の定量的評価、ならびに 1000 ℃超級の熱をターゲットとした BaO/BaCO<sub>3</sub> 系 CHP における炭酸化・脱炭酸化反応に関する速度論的検討がなされたが、さらに本 CHP の実用化に向けては以下の検討が必要であると考ええる。

### 1) 実装置を想定したモデル反応器による CHP の熱・物質移動に関する装置工学的検討

序章 2.4 で述べたように CHP の蓄・放熱速度は、反応系の化学反応速度に加え物質移動速度、伝熱速度が影響を及ぼす総括反応速度として規定されるため、本速度論的検討が



ら一歩進めたモデル反応器を用い、本 CHP の熱・物質移動に関する基礎特性の把握ならびに伝熱促進などの装置工学的検討を行っていく必要がある。この点に関しては 3 章において  $\text{CaO}$  の炭酸化反応に伴う発熱を空気回収により回収する試みをはじめて行ったが、回収熱量がきわめて少ない条件においての操作となったため、より実用的な熱の取り出し法と効率的回収法を模索していく必要がある。

## 2) 繰り返し反応に伴う反応性劣化・粉化・焼結の抑制

CHP はサイクル運転を行うことから、実稼働では可逆反応を繰り返し行うことになる。しかし本系についての繰り返し反応を行うと、顕著な反応性の低下が見られる。さらに、粉化あるいは焼結により、蓄・放熱性能の低下なども懸念されるため、繰り返し反応における反応性劣化・粉化を抑制する技術の開発が必要であると考ええる。

本系が検討した系は  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  系においても  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上、特に  $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$  系では反応温度が  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上ときわめて高温であるため、実装置を用いた取り組みなど実用化に向けた本格的な取り組みは装置材料の開発、反応活性の維持・向上法、効率的な制御法など多岐にわたる検討が必要となる。しかし、21 世紀という新たな節目にたち、今後先進的な技術開発と各研究分野間の活発な連携がなされ、本ケミカルヒートポンプの成立、さらには高温熱プロセスによるエネルギー有効利用に道が開かれることを期待する

## 論文目録

### 1. 学術論文

No.	論文題目	発表雑誌及び発表年月	著者
1	Study of Decarbonation of $\text{CaCO}_3$ for High Temperature Thermal Energy Storage	Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 33, No. 5, pp. 797-800 (2000)	窪田光宏、Kyaw Kyaw 渡辺藤雄、松田仁樹 架谷昌信
2	Reaction Characteristics of $\text{BaO/BaCO}_3$ System for High Temperature Chemical Heat Pump above 1273 K	Journal of Chemical Engineering of Japan (掲載決定)	窪田光宏、Kyaw Kyaw 渡辺藤雄、松田仁樹 架谷昌信
3	充填層型反応器を用いた $\text{CaO/CaCO}_3$ 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, Vol. 27, No. 2, pp. (2001) (掲載決定)	窪田光宏、横山邦明 渡辺藤雄、小林敬幸 架谷昌信
4	高温・加圧下におけるゼオライト/二酸化炭素系の吸着速度特性	化学工学論文集 (投稿中)	窪田光宏、吉田浩隆 Kyaw Kyaw、渡辺藤雄 松田仁樹、架谷昌信 佐治 明

論文目録

2. 国際会議

No.	論文題目	発表雑誌及び発表年月	著者
1	Application of CaO-CO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> Reversible Reaction System to High Temperature Thermal Energy Storage	7 <sup>th</sup> International Conference on Thermal Energy Storage (Sapporo, Japan) pp. 901-906 (1997)	窪田光宏、Kyaw Kyaw 渡辺藤雄、松田仁樹 架谷昌信
2	High Temperature Heat Storage and Temperature Upgrading by means of BaO/CO <sub>2</sub> /BaCO <sub>3</sub> Type Chemical Heat Pump	11 <sup>th</sup> International Heat Transfer Conference (Kyongju, Korea) Vol. 5, pp. 45-50 (1998)	窪田光宏、Kyaw Kyaw 渡辺藤雄、松田仁樹 架谷昌信
3	Heat Releasing Characteristics of CaO/CaCO <sub>3</sub> Reaction in a Packed Bed for High Temperature Heat Storage and Temperature Upgrading	8 <sup>th</sup> International Conference on Thermal Energy Storage (Stuttgart, Germany) pp. 409-414 (2000)	窪田光宏、横山邦明 渡辺藤雄、小林敬幸 架谷昌信

## 論文目録

### 3. その他の論文

No.	論文題目	発表雑誌及び発表年月	著者
1	Study of Carbonation of CaO for High Temperature Thermal Energy Storage	Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 31, No. 2, pp. 281-284 (1998)	Kyaw Kyaw、窪田光宏 渡辺藤雄、松田仁樹 架谷昌信

## 謝 辞

本研究は、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 架谷昌信教授の御指導のもとに行われたものであります。架谷昌信教授には終始一貫して懇切丁寧な御指導を賜りました。ここに衷心より御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 高井吉明教授、名古屋大学難処理人工物研究センター 松田仁樹教授ならびに名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 小林敬幸助教授には有益な御示唆、御助言を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 渡辺藤雄先生には、本研究の全般にわたり親身なる御指導を賜りました。ここに、謹んで御礼申し上げます。

なお、本研究を遂行するにあたり、名古屋大学大学院工学研究科分子化学工学専攻 板谷義紀助教授ならびに諸先生方には、日頃より有益なご教示をいただきました。ここに、謹んで御礼申し上げます。

末筆となりましたが、本研究に直接協力、援助していただきました Kyaw Kyaw 氏、吉田浩隆氏、藤沢亮氏、山本英里氏、横山邦明氏をはじめとする名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻第3講座の卒業生、在校生の皆様には厚く御礼申し上げます。

平成 13 年

窪田 光宏