

ケミカルヒートポンプ技術

Chemical Heat Pump Technology

小林 晋
Susumu Kobayashi

要 旨

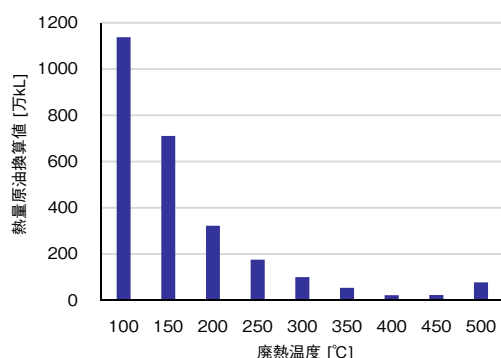
発電所や工場から排出される産業排熱の有効利用を目的に、その高蓄熱密度や長期蓄熱性に着目して化学蓄熱技術開発を進めてきた。従来の水和物系ケミカルヒートポンプ（CHP）システムについては、放熱動作時に大容量の外部熱源が必要でシステム効率が悪いという課題があった。そこで外部熱源に代わって蓄熱した熱（蓄熱リザーブ）から供給する新システムを提案し、システム効率を改善すると同時に熱的負荷平準機能を実現した。このシステムの原理検証機を製作し、利用率78%、回生率62%の基本性能を確認し、実用化に対する見通しを得たので報告する。

Abstract

In order to promote effective utilization of industrial waste heat lost from factories, power plants and so on, we have been working on chemical heat storage technologies focusing on high heat storage density and long-term storage property. Conventional chemical heat pump (CHP) systems related to hydrates have a problem with the system efficiency because they require huge external heat sources for hydration. Therefore, we suggested a new CHP system that has an internal heat supply using CHP heat storage. The system efficiency was improved significantly, and in addition to this, the system could have an output smoothing function. This paper describes our experimental investigation focusing on the system principle, where we obtained the fundamental performance of a 78 % utilization ratio and 62 % recovery ratio. It then reports on the prospect for practical applications.

1. はじめに

国内の発電所や工場などの廃熱（未利用熱エネルギー）の合計は、日本の年間総発電量に相当する年間1兆 kWhである[1]。内訳としては、熱利用が困難な200℃以下の廃熱が大部分を占める一方、冷暖房熱源としては十分な利用価値のある300℃以上の高温廃熱が10%以上を占めるとされる[2]。この廃熱は主に化学、石油その他の産業廃熱である。600℃を超える高温の大きな産業廃熱は蒸気タービンにより発電が可能であるが、500℃以下の産業廃熱は温度的あるいは量的な制約から、発電して工場動力とすることが難しく未利用熱となっている。



第1図 国内の未利用熱の内訳

Fig. 1 Temperature profile of domestic waste heat

未利用熱とは、熱の発生する時間と熱需要のある時間が異なる、あるいは熱の発生する場所と熱需要のある場所とが離れているために、やむなく廃棄されている熱ともいえる。従って、この時間的ギャップを埋める（例えば操業時間の廃熱を貯（た）めて夜間の熱需要に応じて利用する）、あるいは距離的ギャップを埋める（例えば工場地帯から廃熱を運び市街の熱需要地で利用する）蓄熱技術によって、新規な省エネルギー製品や新規市場を生み出す可能性があると考えられる。

蓄熱方法のうち、化学蓄熱は可逆な化学反応を利用して、熱を物質に変換し（蓄熱）、逆反応により取り出して利用する（放熱）方法である。化学蓄熱は蓄熱密度が高い、反応物が安定であれば長期蓄熱が可能かつ熱輸送が可能、などの優れた長所をもつ反面、蓄熱に数百度以上の高温が必要であることや、化学物質の安全面など、実用化課題も大きく、現在まで商業的な成功例はない。当社では、化学蓄熱の一方式である水和物系ケミカルヒートポンプ（CHP）について、放熱動作のために熱源が必要であった点を改善し、蓄熱した熱（蓄熱リザーブ）を使って放熱動作ができる新規CHPシステムを開発した。結果的にこの新規CHPは、投入される熱の変動を吸収して、所望量の熱供給を行う負荷平準装置となる特徴を持っている。今回は、この原理検証機の試作と性能評価を行い、実用化に対する見通しを得たので報告する。

2. CHPの基本原理と課題

2.1 化学蓄熱材料

化学蓄熱は、化学反応に伴う反応熱を利用した蓄熱技術であり、大きな反応熱をもつ反応系が種々提案されている。第1表に、タービン発電に必要な蒸気温度である600℃以下の反応温度で、かつ水の融解熱(340 kJ/kg)の数倍~10倍程度の蓄熱密度をもつ化学蓄熱反応系を示す。

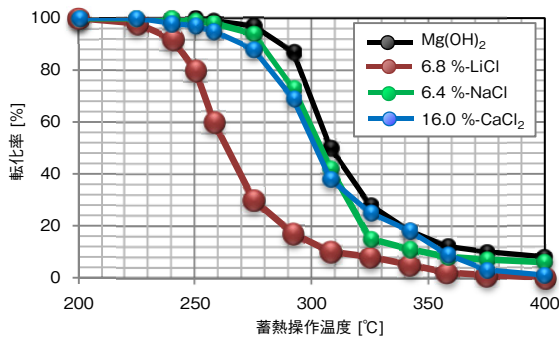
表中に示した化学蓄熱材料のうち、アンモニア系は毒性があり、カーボネート系やハイドライト系は反応ガスの貯蔵が困難である。また、ハイドライト系や有機物系は可燃性があり安全面に課題がある。

第1表 代表的な化学蓄熱反応[3]

Table 1 Typical Chemical Heat Storage Reaction

区分	蓄熱材料 (s)は固体, (g)は気体を示す	蓄熱理論密度 [kJ/kg]	反応温度 [°C]
アンモニア系	$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	2700	500
カーボネート系	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1250	400
ハイドライト系	$\text{NaH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2(\text{g})$	3650	390
有機物系	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	2440	300
水和物系	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1400	350
	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1680	550

このなかで、水和物系(Ca(OH)₂, Mg(OH)₂)は材料が安価であり化学的に安定で無害であること、反応ガスである水蒸気が安全性に優れ取り扱いが容易であることから、実用化への期待が高いとされてきた。このうちCa(OH)₂は反応温度が550℃と高く、活用できる廃熱が限定される。一方Mg(OH)₂は比較的反応温度が低く、産業廃熱向けには最適と考えられる。しかし、従来のMg(OH)₂は、MgOとH₂Oの水和反応における反応速度が遅く、実用的な放熱出力が得られないという課題があった。



第2図 添加剤によるMg(OH)₂の反応性向上

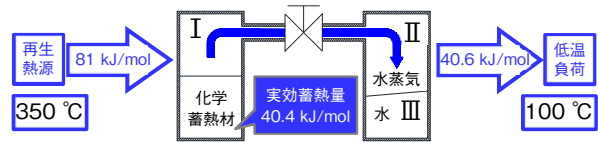
Fig. 2 Thermal property of salt-modified Mg(OH)₂

近年、Mg(OH)₂蓄熱材において、第2図に示すように、Li塩の添加により反応性が向上し、さらに反応温度が下がることが報告され[3][4]、Mg(OH)₂を利用した実用的なCHPシステムの実現可能性が示された。

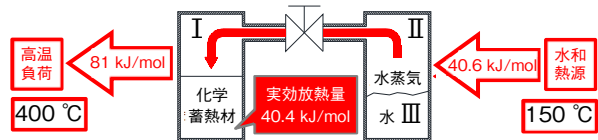
2.2 CHP動作原理

ここで一般的なCHPの構成と動作について第3図を用いて説明する。図中のIは蓄熱材容器、IIは凝縮・気化器、IIIは水貯蔵器である。またMg(OH)₂の脱水反応に必要なエネルギーは81 kJ/molであり、反応で生じる水(蒸気)の気化・凝縮潜熱は40.6 kJ/molである。

(a) 蓄熱動作 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$



(b) 放熱動作 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$



第3図 従来CHPの動作原理

Fig. 3 Principle of conventional CHP

(a) 蓄熱動作 (蓄熱材再生動作)

I蓄熱材容器に蓄熱材料Mg(OH)₂を導入する。蓄熱時は、再生熱源によりI蓄熱材容器に対し、Mg(OH)₂の熱分解温度である350℃以上の熱を81 kJ導入する。加熱により1 molのMg(OH)₂が1 molのMgOと1 molのH₂O(蒸気)とに熱分解する。次に、この反応で生成された蒸気は、IIの凝縮・気化器(熱交換器)で凝縮潜熱40.6 kJ/molを放出し、外部装置で利用される。このとき利用可能な温度は大気圧下で100℃(水の沸点・凝縮点)である。

第1表にMg(OH)₂の理論蓄熱密度を記載したが、実効的な蓄熱密度は理論蓄熱密度1400 kJ/kg(81 kJ/mol)より蒸気潜熱回収量700 kJ/kg(40.6 kJ/mol)を差し引いた700 kJ/kg(40.4 kJ/mol)となる。

(b) 放熱動作 (蓄熱材水和動作)

放熱動作は蓄熱動作の逆反応である。外部熱源によりIII水貯蔵器内の水を40.6 kJ加熱すると1 molの蒸気が生成する。この蒸気をI蓄熱材容器に導入すると、この

蒸気は1 molのMgO と反応して81 kJの熱を発生する。この熱は蓄熱動作時とは異なる外部装置で利用可能である。

全体として、熱利用量81 kJ/molから蒸気発生に要した熱量40.6 kJ/molを差し引いた40.4 kJ/molが正味利用可能な熱量であり、これは先ほど述べた実効蓄熱密度と一致する。放熱時に利用可能な温度は一例として400 °Cであり、水和蒸気圧の制御によって蓄熱温度より高い温度を放出することも可能である（この温度変換機能によりヒートポンプの一種とされる）。

この原理によって、CHPシステムでは可逆的な水和－脱水反応を利用した蓄熱－放熱の繰り返し動作が可能である。

しかしながら、上記説明から明らかのように、蓄熱動作で蓄えた廃熱40.4 kJを利用するためには、放熱動作時に40.6 kJのエネルギー（燃料・電力）が必要ということであって、システム効率が悪いという課題があった。

3 バックアップCHPのコンセプトと原理検証

3.1 コンセプト

上記課題を解決するため、放熱時の放熱出力81 kJ/molが放熱に必要な熱量40.6 kJ/molより大きいことに着目し、蓄熱反応器からの放熱出力の一部を放熱動作の水和熱源とすることにより、蓄熱した40.4 kJ/molを外部熱源なしに利用可能とするCHPシステムを提案した。

第4図により、新規CHPのコンセプトと動作原理を説明する。従来CHPの系統に対して、IとIIの間にIV熱橋、すなわち熱交換機能を設け、同時にIII水貯蔵器とII気化器とを分離したシステム構成とした。この構成により、II気化器はI蓄熱材容器内で生成した反応熱を利用して、III水貯蔵器から供給された水量に応じて水和蒸気生成が可能になる。以下、蓄熱時、放熱時の具体的な動作を説明する。

(a) 蓄熱動作

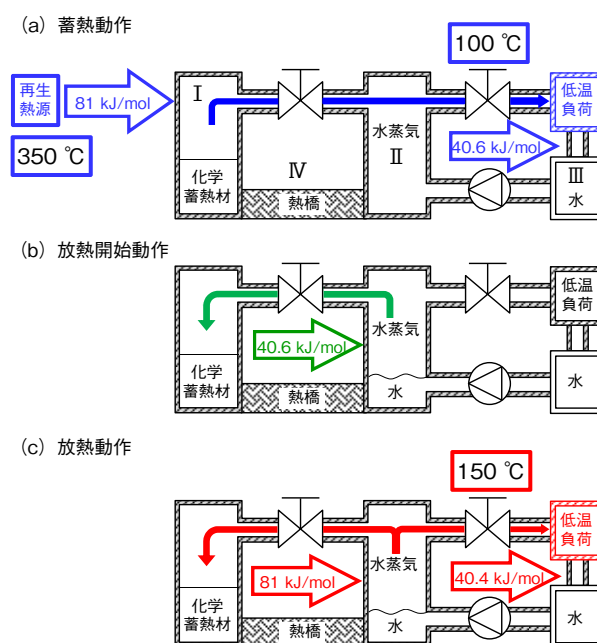
外部より高温廃熱をI蓄熱材容器に導入し、通常のCHPと同様の動作を行う。蓄熱材に81 kJ/molが蓄熱され、生成する40.6 kJ/molの蒸気で低温負荷装置を動作する。従って実効蓄熱量は40.4 kJ/molである。

(b) 放熱開始動作

蓄熱反応直後のIは350 °C～400 °Cの温度である。この熱をIV熱橋によりII気化器に導き、同時にIII水貯蔵器より注水することで反応開始蒸気を生成する。この蒸気をIに供給することで、外部熱源を必要とせず放熱動作を開始する。

(c) 放熱動作

(b)により水和反応が始まると、水和反応熱81 kJ/molが発生する。この反応熱をIV熱橋によりIIに気化器に導くことにより、水和反応1 mol (81 kJ) につきIIではおよそ2 molの蒸気が生成可能である。従って、1 mol (40.6 kJ)はI蓄熱材容器に導入して水和反応を継続し、残りの蒸気約1 mol (40.4 kJ)は低温負荷装置に出力可能である。



第4図 バックアップCHP動作原理

Fig. 4 Principle of back-up CHP

この構成により、(a)蓄熱動作で蓄えられた40.4 kJ/mol (=蒸気約1 mol)の熱は、外部熱源を用いることなく(c)放熱動作で利用可能となる。

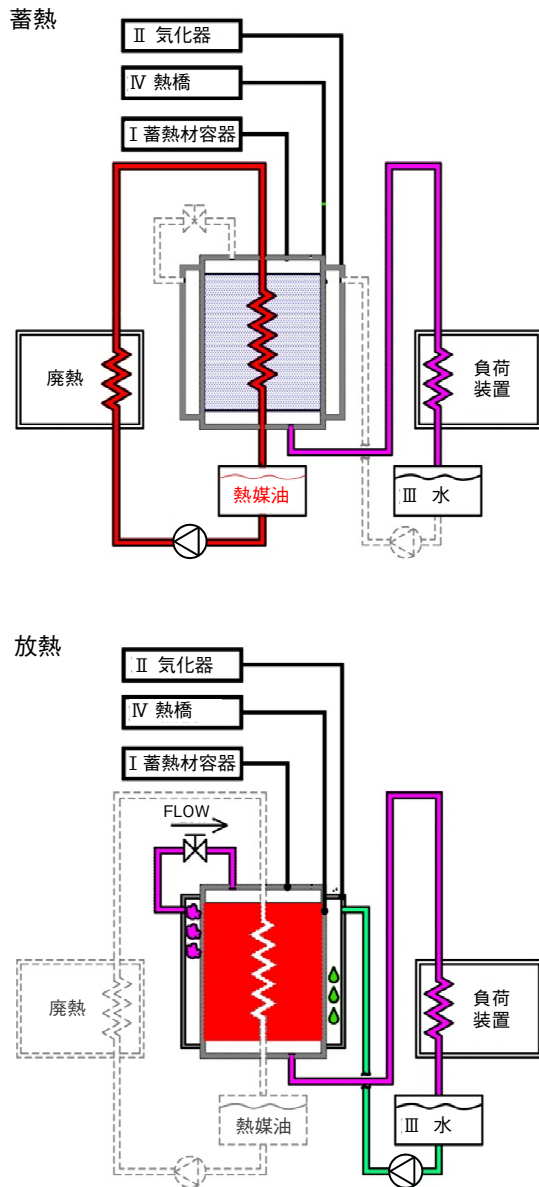
同時に、(a)蓄熱動作では脱水反応の蒸気で、(c)放熱動作では蓄熱リザーブを用いた水和反応による余剰の蒸気で、同一の低温負荷を連続的に動作するという機能が備わったことがわかる。これは、機能的にはモバイル機器などに内蔵される充放電回路（電源があるときには充電しながら、電源のないときには電池から電力を供給する回路）と類似の熱的なバックアップ回路が成り立つことから、この新型CHPを「バックアップCHP」と呼ぶこととする。

このバックアップCHPにより、時間変動する産業廃熱などを蓄熱－放熱しながら、熱需要に応じて連続的に蒸気を供給する熱の平準化が可能となる。例えば1日8時間の操業時の廃熱を蓄熱しながら24時間プロセス蒸気を供給する、あるいは日中の太陽熱を用いて昼夜連続運転す

る冷暖房システムなど、新たな熱利用システムが創出される可能性があると考えている。

3.2 バックアップCHPの原理検証

第5図に示す原理検証機を試作し、バックアップCHPの動作検証、および実効率評価を行った。



第5図 バックアップCHP原理検証機
Fig. 5 Schematic design of back-up CHP

第4図の動作原理では各機能に応じて動作を説明したが、実際のバックアップCHPはII気化器でI蓄熱材容器を包んだ二重構造の反応器であり、IV熱橋(熱交換機能)は、蓄熱材容器の外壁(=気化器の内壁)がその機能を有する。蓄熱動作では、廃熱をI蓄熱材容器内に導入してMg(OH)₂を熱分解し、発生する蒸気で負荷を動かす。

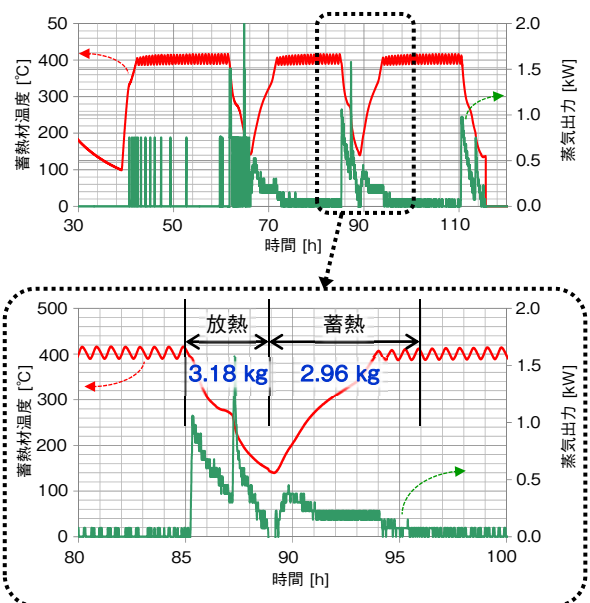
また、放熱動作開始の際は、外管であるII気化器にIII水貯蔵器より注水を行い、生成した蒸気をI蓄熱材容器に導入してMgOの水和反応を開始する。放熱動作ではI蓄熱材容器内の水和反応熱を用いてII気化器が連続的に蒸気を生成する。この蒸気全量をI蓄熱材容器へ導入すると、この蒸気により水和反応が継続され、また水和反応に寄与しなかった余剰蒸気は自動的に外部に出力されて負荷を動かす。

3.3 原理検証機の動作性能評価

第5図の原理検証機の試作にあたり、構成としては外部熱源の代替としてカートリッジヒータをI蓄熱材容器に内蔵し、模擬的な負荷としては凝縮器を用いて、放出された蒸気の復水重量から熱出力を算出した。

具体的には、蓄熱材料として6.8 wt%LiCl/Mg(OH)₂を13 kg使用し、蓄熱動作350℃(大気圧下)、初期水和蒸気圧5気圧、水和反応終点温度140℃の動作条件下で、転化率(蓄熱材がどれだけ有効に利用されたか)とエネルギー回生効率(貯めた熱がどれだけ有効に回収されたか)を性能指標として原理検証を行った。

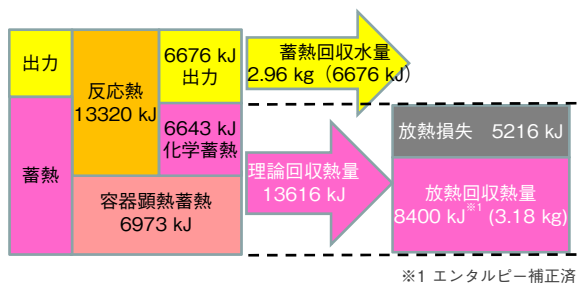
第6図に原理検証機の運転データを示す。放熱-蓄熱運転は1サイクルおよそ10時間で運転した。第6図に示す運転データから、蓄熱動作では脱水反応により生成した蒸気出力が、放熱動作においては蓄熱反応器での水和反応と反応後の余剰蒸気の出力が確認され、結果、外部熱源を不要とするバックアップCHPの基本動作が実証できた。



第6図 バックアップCHPの運転データ
Fig. 6 Operation data of back-up CHP

なお、実用機では、負荷に追従するよう蒸気出力が制御され、また蓄熱動作と放熱動作の出力温度も調整される必要がある。これら制御方法について現在検討中である。

蓄熱時、放熱時の蒸気出力の重量、および容器顕熱から、原理検証機のエネルギー収支を算出した（第7図）。蓄熱材含水量はMg(OH)₂-13 kg から算出し、蓄熱時の回収水量との比較から転化率（蓄熱材利用率）は78%と算出された。さらに転化率と併せてエネルギー回生率を示した。エネルギー回生率の算出には、容器顕熱も考慮に入れ、容器顕熱、蓄熱回収水量から導かれる反応熱量と蓄熱量、放熱回収水量から、原理検証機のエネルギー回生率は62%と算出された。



転化率	蓄熱材含水率	3.76 kg
	蓄熱回収水量	2.96 kg
	蓄熱材利用率	78 %
回生効率	理論回収熱量	13616 kJ
	放熱回収熱量	8400 kJ
	回生効率	62 %

第7図 バックアップCHPのエネルギー収支
Fig. 7 Energy balance of back-up CHP

一般に蓄熱デバイスでは、蓄熱容量は体積に依存し、放熱損失は表面積に依存するため、大型化により放熱損失が相対的に低減し、全体の熱効率が向上する（スケールアップ効果）。現実的な廃熱量から想定されるサイズは、原理検証機より2桁以上大型のものであることから、実用機での回生率は80%以上と推算される。この数値は十分実用に耐えるものと判断される。

4. まとめ

産業排熱などの高温廃熱を用いた新規市場の創出を想定し、水和物化学蓄熱材を用いた新規CHPを考案した。これは従来課題であった大容量の外部熱源を不要化し、かつ変動する廃熱を負荷平準する機能をもつ。

本報では原理検証機の試作を行い、上記コンセプトの成立性を確認した。原理検証機で得られた転化率、エネ

ルギー回生率はそれぞれ78%、62%であり、スケールアップ効果による効率向上を勘案して実用的な性能をもっていると考えられる。

本稿に記載のMg(OH)₂系CHPについては、蒸気利用機器と組み合わせた、実用価値が判断できるような小規模デモシステムを構築し実用化課題の抽出を行っていく。

また、このCHPシステムは動作温度の高いCa(OH)₂系化学蓄熱材などを用いても同様に成立する。例えばガスタービン発電廃熱（550℃）の蓄熱利用など、大型産業設備への適用があり得ると考えており、引き続き本CHP技術の実用化可能性を検討していく。

参考文献

- [1] 産業構造審議会産業技術分科会, 未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発事前評価報告書, 経済産業省, 平成24年6月.
- [2] (財)省エネルギーセンター, 工場群のエネルギーシステムに関する調査研究 平成12年度成果報告書, 2001.
- [3] T,Yan. et al., "A review of promising candidate reaction for chemical heat storage," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.43, pp.13-31, Mar. 2015.
- [4] Ryu, J. et al., "Dehydration behavior of metal-salt-added magnesium hydroxide as chemical heat storage media," Chem. Lett., vol. 37, no.11, pp.1140-1141, 2008.
- [5] Ishitobi, H. et al., "Dehydration and hydration behaviors of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps," Appl. Therm. Eng., vol.50, no.2, pp.1639-1644, 2013.

執筆者紹介



小林 晋 Susumu Kobayashi
先端研究本部 新機能材料研究部
Advanced Functional Materials Research Group,
Advanced Research Div.