

化学反応を利用する蓄熱技術

Thermal Energy Storage Using Chemical Reactions

藤 原 一 郎*
Ichiro Fujiwara

1. はじめに

熱エネルギーを貯蔵する方法にはいろいろな方式があるが、化学的現象、特に可逆な化学反応を利用して化学エネルギーとして貯蔵する、いわゆる化学蓄熱は顕熱、潜熱蓄熱に比べて、1) 蓄熱密度が大きい、2) エネルギーが貯蔵中に放散しない、3) そのため常温で長期間の蓄熱が可能である、等の特長を持っている。さらに熱輸送を目的としたケミカルヒートパイプシステムや低温熱源から熱エネルギーを吸収し、高温側へ供給するケミカルヒートポンプシステムへの応用が可能なことから、今後のエネルギー有効利用技術として注目されその発展が期待されている。

本稿では化学蓄熱の基本的な原理について概説するとともに、国内外において研究開発が行われている代表的な反応系について現状を紹介する。

2. 化学蓄熱の原理

化学蓄熱に利用する反応系は次の諸条件を備えることが望ましい。すなわち、1) 反応温度が適切でありエンタルピー変化量が大きく、2) 可逆性にすぐれ、かつ副反応がないこと、3) 反応速度が正逆方向とも充分速く進行し、4) 反応を自由に制御できること、5) 反応、生成両物質とも貯蔵が容易であり、6) 毒性、可燃性、腐食性などがなく安全で、7) 安価であること、などである。これらの条件をすべて満足する系の探索は困難であるが、熱力学的に検討すれば以下のことが目安になる。いま、ある反応系が平衡状態にあるとすれば自由エネルギー変化 (ΔG) はゼロで、(1)式の関係より(2)式が得られる。

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S \quad (2)$$

よって、一般に蓄熱反応系にはエントロピー変化 (ΔS) の大きい系が望ましいことが予想でき、例えば気体を発生する固体または液体の分解反応などが考えられる。

ところで、反応の選択に際し、熱源温度で吸熱反応を起こすためには温度に対する反応の度合いを知る必要がある。平衡定数 K ($\equiv K_p$) と温度の関係は標準自由エネルギー変化を用いれば(3)式で表わされ、 ΔH 、 ΔS の温度依存性を無視すると温度は(4)式にて表わされる。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

$$T = \Delta H^\circ / (\Delta S^\circ - R \ln K) \quad (4)$$

$K = 1$ とすれば単に(5)式となる。

$$T^* = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ \quad (K = 1) \quad (5)$$

この T^* は "Turning Temperature" と呼ばれる¹⁾もので、 $T > T^*$ では $K > 1$ (吸熱反応)、 $T < T^*$ では $K < 1$ (発熱反応)となることがわかる。さらに、固体の分解反応などのように一成分の気体のみが関与する反応系では、 T^* は 1 atm の圧力条件下で正逆反応が起こる境界温度を表わし、便利な指標の一つであるといえよう。表 1 に現在、研究が行われている反応系の代表例を示す。

次に化学蓄熱を大きく以下の三つの用途に大別し、それらの原理を述べることにする。

2.1 熱貯蔵⁷⁾

$$\sum R_i \frac{\text{吸熱}(T_1)}{\text{発熱}(T_2)} \sum P_i \quad (6)$$

上式の吸熱反応によって熱を貯蔵し、必要に応じて逆(発熱)反応を行わせて熱を取り出す蓄熱システムは、基本的に反応槽と反応、生成両物質の貯槽から構成される。一般に可逆反応の平衡状態は Le Chatelier の法則に支配されるため、図-1に示すように必ず $T_1 > T_2$ となる。よってこの方式では高温熱源からの熱エネルギーを低温熱源に供給することになり、エネ

*工業技術院化学技術研究所プロセス開発部第1課研究員
〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1

表1 種々の化学反応例²⁾⁻⁶⁾

	反 応	T* (K)	ΔH° kcal/mol
気相触媒反応	$\text{SO}_3(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	1,035	23.7
	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	961	49.4
	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	961	65.0
	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	568	49.5
	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	415	21.5
非触媒系気固反応	$\text{TiH}_2(\text{s}) = \text{Ti}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	1,100	34.5
	$\text{NaH}(\text{s}) = \text{Na}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	708	14.1
	$\text{MgH}_2(\text{s}) = \text{Mg}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	560	18.2
	$\text{LaNi}_5\text{H}_6(\text{s}) = \text{LaNi}_5(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	273	21.5
	$\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s}) = \text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$	602	22.1
	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\text{s}) = \text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$	551	18.8
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3(\text{s}) = \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{g})$	441	58.1
	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3(\text{s}) = \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{g})$	388	49.0
	$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3(\text{s}) = \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{g})$	303	39.8
	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	752	26.1
	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{MgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	531	19.4
	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	462	32.4
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	362	25.1
	$\text{CaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CaCl}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	490	29.5
	$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) = \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1,387	53.4
$\text{SrCO}_3(\text{s}) = \text{SrO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1,380	56.5	
$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1,110	42.6	
$\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	670	28.0	
非気触液媒反応	$2\text{LiOH}(\text{l}) = \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1,000	13.5
	$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$	738	80.4
	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	615	
その他	$\text{CCl}_2\text{F}_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CCl}_2\text{F}_2(\text{g}) + 17\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (フロン-12)	—	30.1
	$\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	—	32.0

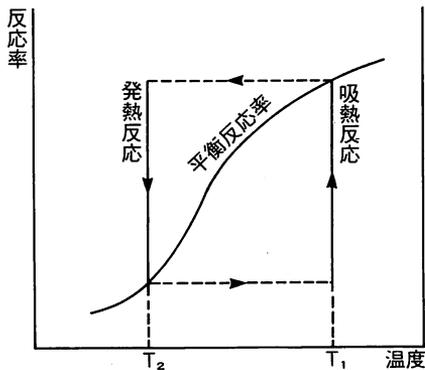


図-1 可逆反応の化学平衡⁷⁾

ルギー量は保存できるが、その質は必ず低下するといえる。T₁、T₂における平衡定数をK₁、K₂とすれば Van't・Hoff 式から次式が成立する。

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7)$$

反応熱(ΔH⁰)が大きい系ほど両温度における平衡状態の差が大きくなり、この点からも反応熱の大きい系を選ぶ必要があることがわかる。

2.2 ケミカルヒートパイプ⁸⁾

中、長距離の熱輸送(数十キロメートル程度以下)を考慮した本システムは、図-2のように、前節の貯槽がパイプラインに置き換えられ、反応、生成両物質が

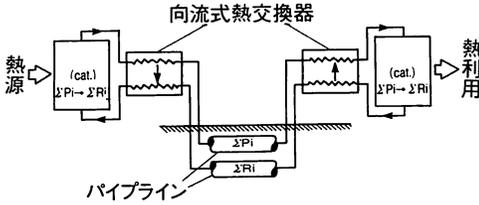


図-2 ケミカルヒートパイプシステム⁸⁾

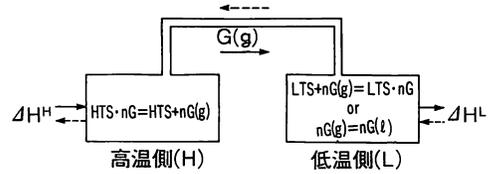


図-3 CHP 概念図

表 2 CHP システムの例^{4), 10) - 12)}

高温側反応(H)	低温側反応(L)
$MgCl_2 \cdot 4H_2O(s) = MgCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 2H_2O(g)$	$H_2O(g) = H_2O(l)$
$Ca(OH)_2(s) = CaO(s) + H_2O(g)$	$H_2O(g) = H_2O(l)$
$NiCl_2 \cdot 6NH_3(s) = NiCl_2 \cdot 2NH_3(s) + 4NH_3(g)$	$CaCl_2 \cdot 8NH_3(s) = CaCl_2 \cdot 4NH_3(s) + 4NH_3(g)$
$CaCl_2 \cdot 8NH_3(s) = CaCl_2 \cdot 2NH_3(s) + 6NH_3(s)$	$NH_3(g) = NH_3(l)$
$CaCl_2 \cdot 6CH_3NH_2(s) = CaCl_2 \cdot 2CH_3NH_2(s) + 4NH_3NH_2(g)$	$CH_3NH_2(g) = CH_3NH_2(l)$
$CaCl_2 \cdot 2CH_3OH(s) = CaCl_2(s) + 2CH_3OH(g)$	$CH_3OH(g) = CH_3OH(l)$
$CaNi_5H_4(s) = CaNi_5(s) + 2H_2(g)$	$LaNi_5H_6(s) = LaNi_5(s) + 3H_2(g)$
$LaNi_5H_6(s) = LaNi_5(s) + 3H_2(g)$	$MmNi_5H_6(s) = MmNi_5(s) + 3H_2(g)$

互いに熱交換しながら輸送され、(6)式にしたがって熱消費あるいは再生される。循環する物質は流体が好ましく、高温での気相触媒反応が研究対象になることが多い。

2.3 ケミカルヒートポンプ (CHP)

単一の可逆反応を利用した上記の方式では、先に触れたように熱エネルギーの貯蔵、輸送に伴う質の低下は避けられない。そこで、一対の反応(三反応を利用する例⁹⁾もあるが本稿では二反応に限定する)を組み合わせ、低温熱源から高温熱源に熱を渡り上げる、いわゆる CHP システムが最近注目されている。原理的には LiBr-H₂O 系で代表される吸収式ヒートポンプに類似し、吸収、再生等が化学反応に置き換えられたものとして解釈できる。

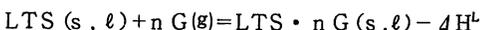
一対の可逆反応を次式で表わし、このときの概念図を図-3に示す。また具体例を表2に示した。

高温側(H)



$$HTS: \text{High Temp} \cdot \text{Salt} \tag{8}$$

低温側(L)



$$LTS: \text{Low Temp} \cdot \text{Salt} \tag{9}$$

$$H, L \text{ または } nG(g) = nG(l) - \Delta H^L \tag{10}$$

両反応は等温条件においては異なった圧力で、等圧条件では異なった温度で反応が起こる。前者の性質は例えば動力変換に、後者がヒートポンプに利用できる。物

質Gは両反応に共通で、両反応系間を移動するため作動媒体と呼ばれる。CHPは操作圧力と作動媒体の移動方向の組み合わせにより、以下の四つの機能¹³⁾に分類される。

(1) 蓄熱 (Energy Storage) モード (図-4)

最も簡単なサイクルであって、熱源 (T_M) で吸熱反応を起こし、生じた作動媒体を同圧力条件(理想操作とする。以下同様)で熱溜め温度 (T_L) で発熱反応させて蓄熱する。熱が必要なときは逆の操作をすればよく、吸収した熱と同じ温度の熱を取り出せることになる。

(2) 増熱 (Heat Pump) モード (図-5)

高温駆動熱源 (T_H) があり、必要とする温度 (T_M) がそれより低くてもよい場合、温度は低下するが取り出せる熱量が駆動熱源のそれより多くなる操作方法である。この機能は「第一種吸収式ヒートポンプ」と同原理であり、異なった圧力条件下での蓄熱モードの組み合わせと考えることもできる。図からわかるように、1サイクルの間にT_Mで二度、熱が得られた(増熱)ことになり、低温熱源(T_L)が大気あるいは温排水のように容易に利用できる場合に適した方法といえる。

(3) 冷凍 (Refrigerator) モード

増熱モードと全く同じサイクルである。ただ異なる点は、T_Lでの吸熱反応を冷凍(冷房)に使用することであり、操作圧力とT_H, T_M, T_Lの利用温度レベルの違いに帰着する。太陽熱あるいは工場廃熱を利用し

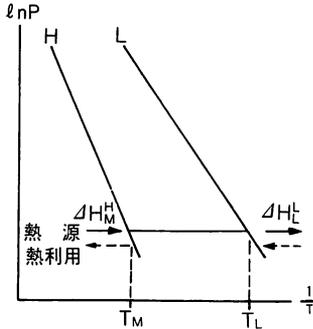


図-4 蓄熱モード³⁾

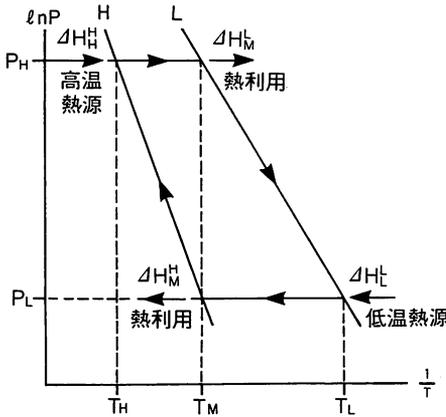


図-5 増熱モード³⁾

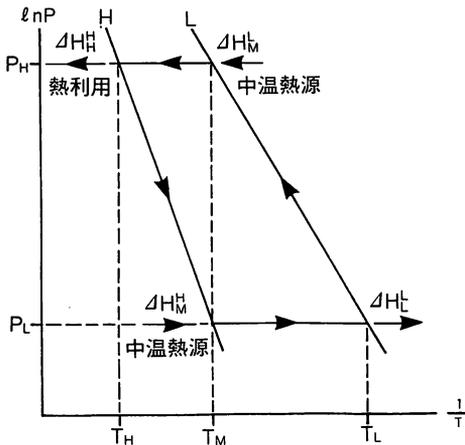


図-6 昇温モード³⁾

生じる各点もすべて逆になっている。このモードは比較的低温の熱源が大量にあり、これを熱の質を上げて再利用したい場合(例えばスチーム発生など)に適している。“第二種吸収式ヒートポンプ”と同原理である。

次にこれら CHP 各モードの C. O. P. に相当する熱効率^{13), 14)}について考える。これは系に加えた熱量に対する利用できる熱量の比として表わされる。但し、大気や廃熱などの、熱溜めあるいは大量に存在する低温熱源からの供給熱量は計算に考慮しないこととし、顕熱項も一般にエンタルピー変化量に比べて小さいため、これを無視する。さらに、利用温度範囲では(11)式のように反応熱が温度によらず一定であると仮定すると蓄熱、増熱、冷凍、昇温各モードの熱効率は近似的に(12)~(15)式となる(図-4~6 参照)

$$\Delta H_H^H = \Delta H_M^H \equiv \Delta H^H, \quad \Delta H_M^L = \Delta H_L^L \equiv \Delta H^L \quad (11)$$

$$\eta_s \doteq \Delta H_M^H / \Delta H_H^H = 1 \quad (12)$$

$$\eta_H \doteq (\Delta H_M^L + \Delta H_M^H) / \Delta H_H^H = (\Delta H^L + \Delta H^H) / \Delta H^H \quad (13)$$

$$\eta_R \doteq \Delta H_L^L / \Delta H_H^H = \Delta H^L / \Delta H^H \quad (14)$$

$$\eta_U \doteq \Delta H_H^H / (\Delta H_M^L + \Delta H_M^H) = \Delta H^H / (\Delta H^L + \Delta H^H) \quad (15)$$

ここで、 $R \equiv \Delta H^L / \Delta H^H$ とすれば一般に $0 < R < 1$ であるから(16)~(19)式が導かれる。

$$\eta_s \doteq 1 \quad (16)$$

$$1 < \eta_H \doteq R + 1 < 2 \quad (17)$$

$$0 < \eta_R \doteq R < 1 \quad (18)$$

$$\frac{1}{2} < \eta_U \doteq 1 / (R + 1) < 1 \quad (19)$$

この結果から、各熱効率は、近似的に上(下)限値が存在すること、および増熱、冷凍モードでは R が大きい程、昇温モードでは R が小さい程、熱効率は大きくなることかわかる。R が大きいときは二本の平衡蒸気圧線(H, L)が相対的に近づいていることを、小さいときはその逆を意味しており、使用するモードや温度レベルを考慮して反応系を選択することが重要になってくる。

3. 開発中の蓄熱技術

近年、種々の反応系について化学蓄熱の研究開発が行われており、その重点は増熱や昇温の可能な CHP に置かれている感があるが、一方で冷熱を貯蔵するシステムも注目され始めている。研究対象となっている反応系の大半は、表 1 の例からもわかるように気相が関与しており、なかでもその気体(作動媒体)が水、アン

た冷暖房システムの多くはこれらの原理に基づいている。

(4) 昇温 (Upgrading または Heat Transformer) モード (図-6)

増熱モードとは逆に、取り出せる熱量は入力したそれよりも少ないが熱源 (T_M) より高い温度 (T_H) が得られる機能で、作動媒体の移動方向や吸、発熱を

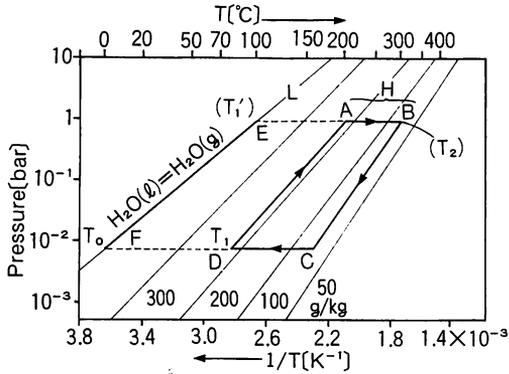


図-10 ゼオライト NaXの吸着等量線と CHP サイクル¹⁹⁾

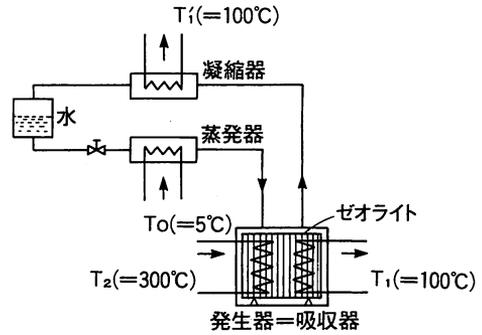


図-11 ゼオライト-水系 CHP システム (増熱モード)¹⁹⁾

表 3 気体水和物の特性⁵⁾

水和剤	水和物	沸点 (°C)	結晶構造	臨界分解点			水との共晶点		水和物生成熱		水和物密度 (g/cm ³)
				温度 (°C)	圧力 (mmHg)	水への溶解度 (wt%)	温度 (°C)	圧力 (mmHg)	(kcal/mol)	(kcal/kg)	
エタン	C ₂ H ₆ ・5¼H ₂ O	-88.5	I	14.5	>10 ⁴	—	—	—	16.3	121.9	—
炭酸ガス	CO ₂ ・5¼H ₂ O	-79.0	I	10.0	33,744	6.1 (5°C)	-1.48	7,795	14.4	97.6	1.11
フロン-22	CHClF ₂ ・7¼H ₂ O	-40.7	It	16.3	6,200	0.74	-0.15	673	20.4	90.8	1.10
フロン-31	CH ₂ ClF・7¼H ₂ O	-9.0	It	17.8	2,143	4.17	-0.2	169	21.1	101.9	1.18
臭化メチル	CH ₃ Br・7¼H ₂ O	-3.5	It	14.5	1,140	2.87 (25°C)	-0.24	181	19.5	83.7	1.30
プロパン	C ₃ H ₈ ・7¼H ₂ O	-45.0	II	5.7	4,141	0.06	0	1,300	32.0	91.3	0.88
フロン-11	CCl ₃ F・17H ₂ O	23.8	II	6.5	410	0.11	-0.1	57	35.4	79.9	1.15
フロン-12	CCl ₂ F ₂ ・17H ₂ O	-29.2	II	11.8	3,340	0.16	-0.1	271	30.1	70.6	1.13
フロン-21	CHCl ₂ F・17H ₂ O	8.9	II	8.7	759	1.82	-0.13	110	32.9	80.4	1.05

損失となるため、他の熱源に転用して熱効率を上げるなどの手段が望まれる。特に水の凝縮熱は大きな比率を占め、その有効利用が必要で CHP への応用が一つの方法である(表 2)。この系の問題は、反応物が粉体であるために生じるその取り扱いと、低い熱伝導性(総括反応速度に影響する)などで、工学的な解決が課題となっている。

(3) ゼオライト

ゼオライトはアルミノケイ酸塩の結晶体で、その格子中に結晶水を含んだ形で存在する。焼成して活性化させたゼオライトは非常に強い吸湿性を持ち、この吸着熱に着目した蓄熱技術¹⁸⁾である。吸着熱量はタイプによって異なるが、X型は約 16 kcal/mol で水の蒸発潜熱の約 1.5 倍である。本系は自由度が 2 のため、温度、圧力条件により吸着量が連続的に変化する。図-10 に NaX 型の吸着等量線を示した。したがって、CHP システムに応用すると、例えば増熱モード操作では、高温側反応線(図-5の H線に相当)が \overline{AD} と \overline{BC} の 2本の異なった組成線に分離され、ゼオライトの組成状

態は A → B → C → D → A のサイクルとなる。¹⁹⁾一方、対になる低温側(L)のそれは水の蒸気圧線で、E、F にて水が凝縮、蒸発する。図-11 は以上の操作の概念図で、300°Cの熱源から約 100°Cの熱を二度、取り出しているのがわかる。

ゼオライトは熱的に安定で毒性もなく、安価なものも多いため有望な蓄熱材の一つではあるが、問題は吸湿性能を充分活性化するための処理をいかに効率よく行うかが今後の課題である。

(4) 包接化合物による冷熱蓄熱

0 ~ 15°Cに融点、または分解点を持つ包接形水和物²⁰⁾の吸熱(分解)反応を用いる冷熱蓄熱システムがある。例えば、フロン系冷媒の水和物で代表される気体水和物(Gas Clathrate)は、次式で吸熱分解する。



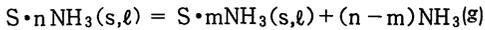
一般に nの値は水和剤、Mの種類により、5.75~17である。表 3 に気体水和物の諸物性を示した。

一つの蓄冷システム²¹⁾として、水中に液体のフロン 12を直接吹き込み、その一部を蒸発させて系を冷却し

て水和物を作り、流動性スラリー状で蓄冷する方法がある。このシステムでは蓄冷を8℃、冷熱利用を11℃で行えるので、空調用の冷熱源として利用できる。さらに、水と比較して高い温度で蓄冷するため、冷凍機の効率向上が望めるとしている。また、フロン系の水和物結晶は微細で、スラリーの比重も冷水とほぼ同等であることから、低温エネルギーのパイプ輸送も可能で、冷水輸送に比べて高い輸送効率が得られるとされる。²²⁾

本系は太陽熱、工場廃熱、余剰電力の有効利用技術の一つとして期待されている。

3.2. アンモニア系



S : Salt (2)

アンモニアは蒸発熱が水に次いで大きく、蒸発、凝縮の制御も容易である。そのため、本系は蓄熱密度を大きくできること、上記アンモニア化反応が0～350℃の広い温度範囲で数多く存在し、反応速度が速く可逆性も良好である、などの特長を持つ。このため、可燃性で有毒かつ腐食性物質であるという短所があるにもかかわらずCHP(主に冷暖房)への応用研究が多

くなされている(表1, 2)。

一般にアルカリ、アルカリ土類、重金属の一部などのハロゲン化物および硝酸塩はアンモニアと反応し、固体のアンモニア化物を生成する。図-12の例でもわかるとおり、水和物の反応形式と類似しているが、温度に対する圧力が本系の方が全般的に高くなっている。

ところで、これらの固一気反応には常に、系と外部との熱交換をいかに効率的に行うかという工学的問題が伴う。この問題の一つの解決手段として不活性溶媒(例えばn-ヘプタノール²³⁾やケロシン²⁴⁾の中で固一気反応を行わせ、反応と伝熱の促進を図る方法がある。一般にこの方法では蓄熱密度や熱効率の低下が予想されると同時に適切な溶媒の選択が鍵になる。

もう一つの考え方は、アンモニア化物が液体となる系を利用することである。この状態は固体のアンモニア化物の融解あるいは液体アンモニアに塩が溶解したものと考えることができ、熱輸送(ケミカルヒートパイプ)も容易にすることが期待される。この性質を持つものはNH₄X(X=Cl, Br, I, NO₃, SCN)²⁵⁾などのアンモニウム塩の他に、筆者らが検討を行って

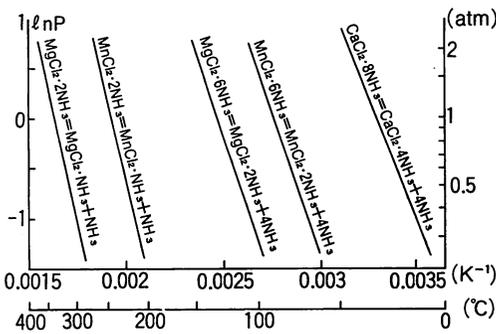


図-12 アンモニア化反応の例⁸⁾

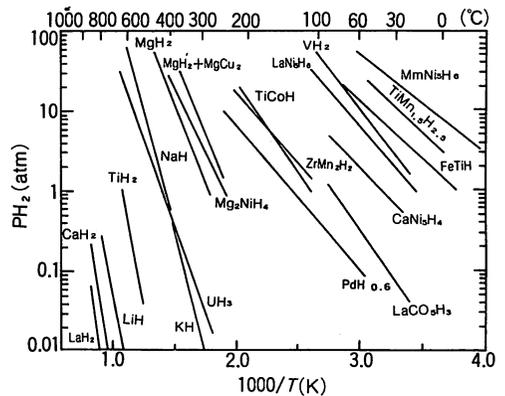


図-14 金属水素化物の平衡蒸気圧²⁸⁾

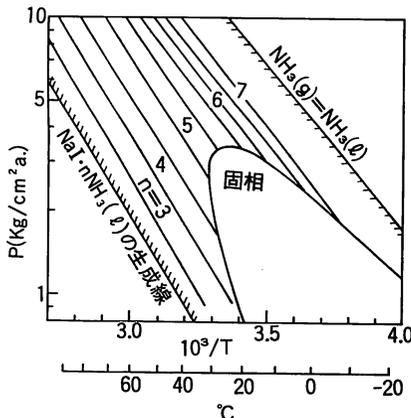
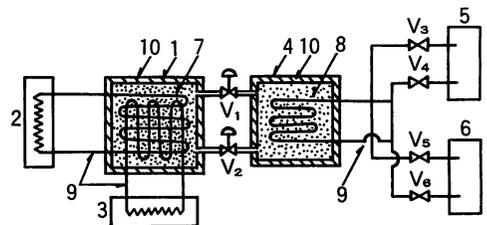


図-13 NaI-NH₃系の平衡状態線²⁶⁾



1. 蓄熱槽, 2. 熱源, 3. 熱利用系, 4. 蓄水素槽, 5. 冷水系, 6. 温水系, 7. 蓄熱用(金属+金属水素化物)粉末, 8. 蓄水素用(金属+金属水素化物)粉末, 9. 伝熱管, 10. 断熱材, V₁, V₂水素流量調節バルブ, V₃~V₆冷却水と温水切替バルブ

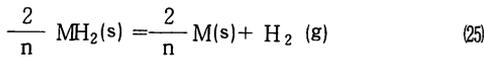
図-15 HHSシステム概念図²⁸⁾

る NaI のアンモニア化物^{26), 27)}などがある。これらの液体系は、自由度が2(ゼオライト系と同じ)であるのでアンモニア化数(n)は温度、圧力変化によって連続的に変化する性質を持つ(nの下限値は存在する)。図-13に NaI-NH₃系の平衡状態図を示す。この反応も可逆的かつ迅速に進み、冷暖房試験装置の運転結果からアンモニアガス流の制御により安定した熱供給が可能であるとの見通しを得ている。固相領域内は NaI · 4.5NH₃ が析出するため実際の操作ではこれを避けることが望ましい。

3.3. 水素系

金属水素化物と、水素ガスを含む有機触媒反応について概説する。

(1) 金属水素化物²⁸⁾



Mは金属または合金で Ti 系、希土類系および Mg 系に大別できる。図-14に金属水素化物の平衡蒸気圧線を示す。これらの反応系の特長は、反応熱が大きく熱伝導性や可逆性が良いこと、そして-20~1,000℃の広い温度範囲に反応系が存在するため、さまざまな温度レベルの熱源に対応できることである。

ところで蓄熱過程で発生した水素は容易には凝縮しないため、低温側反応系に吸収させて貯蔵密度を大きくする必要がある。図-15のHHS(Hydriding Heat Storage)システムは Mg₂Ni-H₂系を蓄熱反応に選び、300℃以上の熱源を対象として試験運転されている(容量 2,000kcal)。(7)で発生した水素は別の金属(8)(例えば LaNi₅)に吸収貯蔵される。

本系は蓄熱や CHP だけでなく、水素貯蔵、動力変換、水素精製、重水素分離などにも応用できるため、国内外で高性能金属の開発が競われ、その発展が期待されている。今後の課題は金属のコストの低減化と金属水素化物の粉体層に付随する伝熱性能向上への対応などである。

(2) 有機反応系²⁹⁾

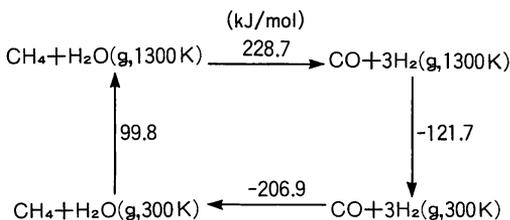
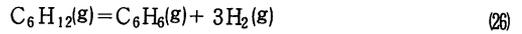
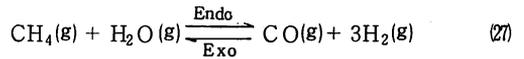


図-16 EVA-ADAM プロセスの熱収支³⁰⁾

表1でも見られる有機反応系の多くは、熱貯蔵あるいはケミカルヒートパイプ(図-2)を目的として開発されており、これらはすべて触媒の存在下で反応が進行する。したがって、対象とする(廃)熱源温度の変動にも対処する必要があるため、特に吸熱反応に対して広い温度範囲で安定で高活性、かつ高選択性触媒の開発がポイントになる。



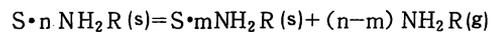
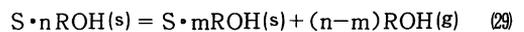
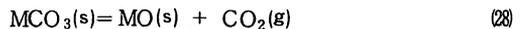
例えば、このシクロヘキサベンゼン系では、300~550℃の温度範囲で安定した脱水素の性能を持つ、金属アルミニウムスポンジを担体とした Pt 触媒が開発された。さらに、多孔質バイコルガラスを使用して系外に水素を取り除くと、反応温度を約 230℃まで下げることができるかとされている。



西独でケミカルヒートパイプとして提案され「EVA-ADAM」と呼ばれるこのプロセスは、よく知られているスチームリフォーミング反応で、Ni 触媒下で反応が進行する。図-16に熱収支を示す。吸熱反応で生じた生成物は触媒がなければ反応しないため、そのまま需要端まで輸送され、触媒反応後の水は凝縮パージし、メタンだけが熱源へ返送される。輸送中の熱交換を完全に行えば 100% 近い利用効率を得られ、熱源は高温ガス炉などの原子炉や高温太陽熱集熱器が想定される。回収熱はプロセススチームや暖房などに利用できよう。

以上の二例でわかるように、一般に有機反応は触媒がなければ反応は進まず、これは長所でもあり難点でもある。この意味で有機反応を用いた蓄熱システムは系の選択だけでなく触媒の開発に負うところが大きく、避けて通れない問題であるといえよう。

3.4. その他



(28)式の炭酸ガス系^{31), 32)}は水酸化物に類似した形式で反応するが、分解温度がより高く、蓄熱量も大きくなっている。また発生する炭酸ガスの液化は、機械的な圧縮仕事が必要であるかわりに気化熱が小さいため、水に比べて発熱反応に要するエネルギーは小さくて済む、など対照的である。この系は太陽エネルギーの蓄熱媒体の一つとして考えられ、なかでも炭酸カルシウム系がよく研究されている。

この他には、(29), (30)式で表わされるアルコール系¹¹⁾アミン系などが提案されているが、紙面の都合上、割愛する。

4. おわりに

本稿では、化学反応を利用した熱貯蔵、熱輸送(ケミカルヒートパイプ)およびケミカルヒートポンプについての原理と、これらの具体例について各々の特徴や問題点を簡単に述べてきた。化学蓄熱の、他の蓄熱方式に優るところは既に記したとおりであるが、残念ながら、化学反応を利用した本格的な実用例はまだ見当たらない。実用化のためには、化学反応の速度論、平衡論的側面からだけでなく、工学的検討(伝熱、材料、熱効率など)や経済性も充分考慮して、多角的に問題点を解決していくことが重要である。エネルギー有効利用の一環として、蓄熱技術の重要性は今後、ますます高まるものと予想され、いま一層の研究開発の発展が期待されるものである。

参 考 文 献

- 1) Wentworth, W. E. et al. Solar Energy, Vol. 18, 205 (1976)
- 2) 藤原; 電気計算, Vol. 49, No. 16, 60 (1981)
- 3) Dickinson, W. C. et al.; Solar Energy Technology Handbook, part A (1980), Marcel-Dekker Inc.
- 4) 米田他; 太陽エネルギー, Vol. 5, No. 4, 4 (1979)
- 5) 神本他; 電子技術総合研究所調査報告, 第196号 (1978)
- 6) 川崎他; ケミカルエンジニアリング, Vol. 27, No. 8, 31 (1982)
- 7) 樺田; 化学工学, Vol. 43, No. 7, 31 (1979)
- 8) Wettermark, G. et al; Storage of Heat, Document D2 (1979), Swedish Council for Building Reserch.
- 9) Fujii, S. et al.; J. Chem. Eng. Japan, Vol. 10, 224 (1977)
- 10) Raldow, W. et al.; Solar Energy, Vol. 23, 75 (1979)
- 11) Offenhartz, P. O. et al.; 15th IECEC, 932 (1980)
- 12) Gruen, D. M. et al.; Solar Energy, Vol. 21, 153 (1978)
- 13) Raldow, W; ibid., Vol. 27, No. 4, 307 (1981)
- 14) 後藤; 機能材料, Vol. 2, No. 8, 33 (1982)
- 15) Bakken, K; Int. Conf. on Energy Storage, CI (1981)
- 16) 新井他; 化学工学, Vol. 46, No. 7, 352 (1981)
- 17) 藤井; 廃熱回収利用システム実務便覧, 1743 (1981), フジテクノシステム
- 18) 三倫; 化学工学, Vol. 46, No. 7, 346 (1982)
- 19) Alefeld, G. et al.; Int. on Energy Storage, DI (1981)
- 20) 西村他; 化学工学, Vol. 45, No. 1, 49 (1982)
- 21) 川崎他; 同上, Vol. 46, No. 7, 339 (1982)
- 22) 森他; 冷凍, Vol. 50, No. 6, 3 (1975)
- 23) Wentworth, W. E. et al.; Solar Energy, Vol. 26, 141 (1981)
- 24) Taube, M. et al.; Int. Sem. on Thermochemical Energy Strage, 349 (1980)
- 25) Jaeger, F. A.; ibid., 399 (1980)
- 26) Fujiwara, I. et al; Energy Cooversion and Management, Vol. 21, No. 2, 157 (1981)
- 27) 後藤他; 化学工学, Vol. 46, No. 7, 345 (1982)
- 28) 小野他; セラミックス, Vol. 14, No. 4, 339 (1979)
- 29) 丹羽; ケミカルエンジニアリング, Vol. 27, No. 8, 58 (1982)
- 30) Offenhartz, P. O.; ISES, Winnipeg, Vol. 8, 48 (1976)
- 31) 荒井他; 石衛と石灰, No. 176, 31, (1982)
- 32) Plamant, G. et al; Solar Energy, Vol. 24, 385 (1980)

新刊洋書案内

バイオマスエネルギー

- <原 題> Energy from Biomas, 2nd E.C. Conference
 <編 者> A. Strub, P. Chartier, G. Schleser.
 <発行所> Applied Science Publisher.(英)
 <発行年> 1983
 <体 裁> 菊判 (15.5 X 23cm), XXXii + 1148ページ, 図表455
 <価 値> ¥52.00 (約 25,000円)
 先に本誌1982年No 3, 53ページで案内しました「バイオマスエネルギーに関する第2回E.C会議(1982年9月20日-23日, 西ベルリン)の講演集が出版された。

この研究会には、29カ国550名の参加者を集めて盛会であった。本書には、席上发表された188件の論文が収録されている。論文の内容をみると、エネルギーとしてのバイオマス資源、バイオマス用藻類と高エネルギー物質、固形バイオマスからの熱と動力生産物、農業および工業廃棄物と都市ごみからのバイオガス、液体燃料とその予備処理ならびに生物学的変換など、きわめて多岐にわたっている。エネルギー関係者はもちろん、環境技術や農業技術の関係者にとっても有益な文献と考えられる。