

ケミカルヒートポンプの現状と将来

Recent Developments and Future Possibilities in Chemical Heat Pump

亀山 秀雄

Hideo Kameyama

1. 古くて新しいヒートポンプ

化学反応を用いたヒートポンプとして工業プロセスの加熱・冷却用、住宅の冷暖房用に研究されている反応系は、既に60種類を越えている。ここで言う化学反応とは、例えば水蒸気と酸化物が反応して水酸化物という全く別の化合物になるような場合に他に濃厚溶液に溶媒の蒸気が化学吸収される場合、塩に凝縮性の気体分子が付加する場合、多孔性の固体に気体が吸着する場合なども含めて考えている。また、ヒートポンプの意味も、温度レベルを任意に高温、中温、低温と分けると、中温の熱から高温の熱を発生する場合(昇温モード)、高温の熱から環境温度以下の低温を作る場合(冷凍モード)そして高温の熱と環境温度近くの低温から多量の中温の熱を発生する場合(増熱モード)の3つの場合を含めている。

このようにケミカルヒートポンプ(CHP)の研究が多く行なわれるようになってきた理由には、次のようなCHPの特徴があげられる¹⁾。

- (1) 太陽集熱器や余剰のプロセス熱を用いて、補助動力をほとんど使わずに反応を起こすことができる。
- (2) 1つのユニットで加熱と冷却の2つの機能を有す。
- (3) わずかな投資でシステム内に高密度のエネルギー貯蔵を行うことができる。
- (4) 余剰のプロセス熱をもっと有用性のある温度に昇温することができる。
- (5) 市販の自動車に搭載してエンジン排熱を利用した燃料効率の良い冷房を行うことができる。

これらは、コンパクト化、多機能化、高性能化という技術に対する時代の要請にまさに応えていることになる。しかしながら、CHPの研究は今に始まったことではない。有名なファラデーが今から160年も前の1824年に塩化銀とアンモニアとの反応を用いて液体ア

ンモニアの蒸発を引き起こさせる冷凍機の開発を提案している。これがCHPの最初とされている²⁾。彼は、その1年前に塩素ガスの液化に成功し、その後、アンモニアを始め様々なガスの液化を行っている。高性能の冷凍機が必要だったと思われる。そして今、エネルギー価格の上昇により、エネルギー有効利用の必要性が高まるようになって再び種々の塩化物とアンモニアの系のCHPが研究されるようになったのは興味深いことといえる。

CHPについて最近国内で書かれたものに化学蓄熱を含めた藤原の総説^{3,4,5)}があり、金属水素化物を用いた系では須田の総説⁶⁾がある。その他いくつかの解説^{7,8)}報告書⁹⁾、テキスト¹⁰⁾および書籍¹¹⁾がある。ここでは、CHPを化学反応を含んだ新しい熱機関として機能原理の説明を行ない、仕事様式と系の相状態を組み合わせたマトリックスにより提案されている反応系の分類を行ってみる。そして最近の研究の動向を紹介しつつこれからの課題を考えてみることにする。

2. 複合サイクルとしてのケミカルヒートポンプ

ケミカルヒートポンプの原理説明によく $\log P-1/T$ の線図が用いられる。それは、藤原の総説^{3,4)}に詳しいので、ここではT-S線図による熱機関としての説明を行う。図-1¹²⁾に昇温モードの吸収式ヒートポンプの機構図を示す。これはヒートポンプ系とエンジン系の2つのサイクルが複合したものと見られる。変化の様子をT-S線図に表わしたのが図-2である。エンジン系として水やアンモニアなどを作動流体としたランキンサイクルが構成されており、動力に変換されるべき高圧の蒸気がもう1つの化学反応によるヒートポンプサイクルに供給されてヒートポンプの仕事を行っている。蒸気は低圧で戻されてランキンサイクルが完結する。ヒートポンプ系は、高温での発熱反応(ここでは化学吸収)、低温での吸熱反応(H₂Oの放出)を行わせるためには、高圧の蒸気供給と低圧の蒸気放出が必要であり

* 東京農工大学工学部化学工学科助教

〒184 東京都小金井市中町2-24-16

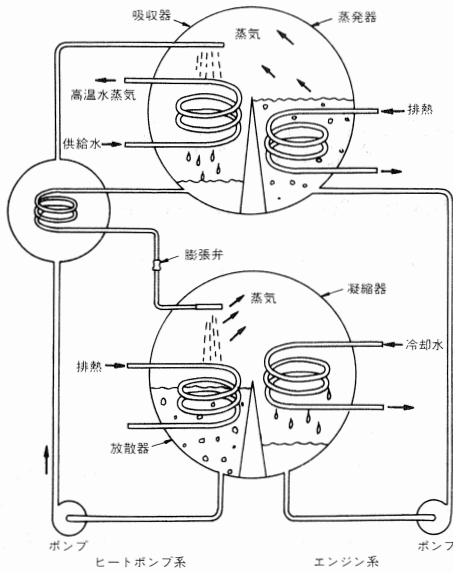


図-1 吸収式ヒートポンプの概念図^{1,2)}

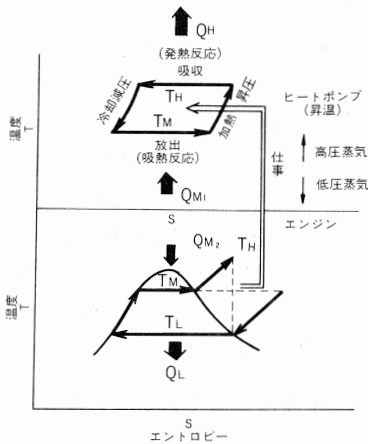


図-2 吸収式ヒートポンプのT-S線図Ⅰ (昇温モード)

それを機械的圧縮によらず熱駆動型のランキンサイクルを組み合わせるにより行っている。冷凍モードや増熱モードは図-3に示すようにこの2つのサイクルを全て逆に動かすことになる。

吸収式ヒートポンプは既に実用化された技術であるが、今も改良が続けられている。CHPは、原理的に吸収式ヒートポンプと同じであり、化学吸収の代わりに種々の化学反応が用いられ、ランキンサイクルも作動流体の異なるものや化学反応を用いたものなどが考えられていることになる。したがって従来の吸収式ヒートポンプもCHPとして位置付けることができる。

図-4にCHPの概念図を示す。これから、CHPの構成

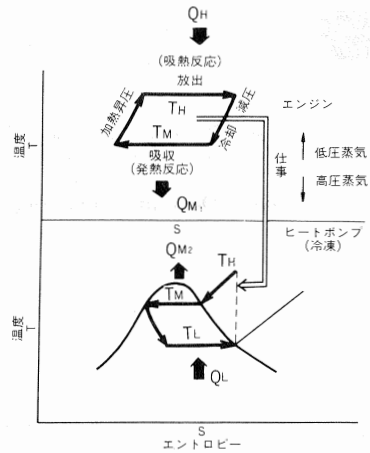


図-3 吸収式ヒートポンプのT-S線図Ⅱ (冷凍モード, 増熱モード)

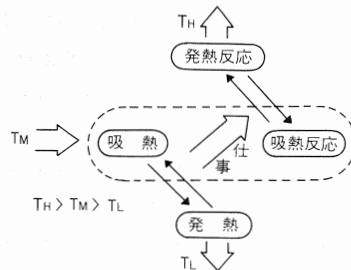


図-4 ケミカルヒートポンプの概念図

を考える場合次の3つの点が必要であることがわかる。

- (1) ヒートポンプ系にどんな反応系を用いるか。
- (2) エンジン系にどんな吸放熱現象を用いるか。
- (3) エンジン系からヒートポンプ系に受け渡される仕事の様式は何か。

仕事の様式としては、いかに化学反応の平衡をずらして高温発熱、低温吸熱を実現するかで次の3つが考えられる。

- (1) 反応気体の圧縮仕事
- (2) 反応物質の分離濃縮仕事
- (3) カップリング反応による自由エネルギー仕事

図-5は、昇温モードにおける圧縮と分離の仕事を提供する場合のサイクルを模式的に示したものである。可逆的な反応を用いたCHPと相変化や化学反応による吸放熱現象を用いた圧縮や分離の機能を持つエンジンとの複合サイクルがCHPの真の姿である。

圧縮仕事としては、吸収式に見られる相変化を用いたものや金属水素化物に見られる化学反応を用いたものがその典型である。化学式を用いて表わすと次のようになる。

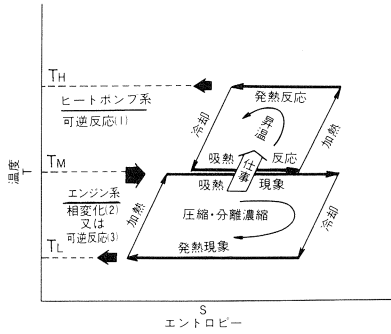


図-5 圧縮仕事・分離仕事型CHPのT—S線図

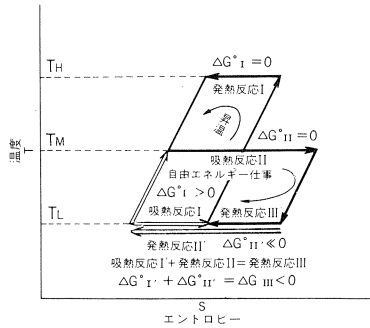
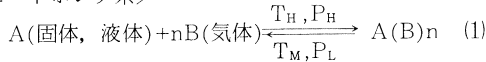


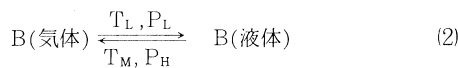
図-6 自由エネルギー仕事型CHPのT—S線図

<ヒートポンプ系>



<エンジン系>

相変化の場合



可逆反応の場合

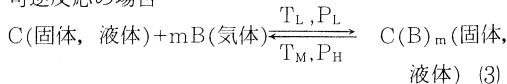
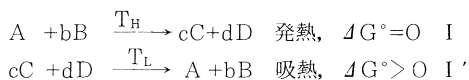


図-5のサイクルを全て逆に作動させれば、冷凍モードや増熱モードになる。

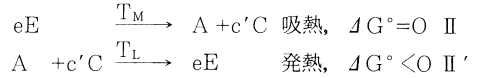
分離仕事としては、蒸留操作が最も普通であるが、膜を用いた分離や溶解度差を用いた分離など種々の分離操作の組み合わせが可能である。

図-6は、カップリング反応による自由エネルギー供給を行う場合のサイクルを模式的に示したものである。

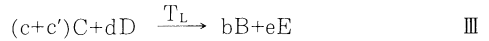
ヒートポンプ系の反応として次の可逆反応



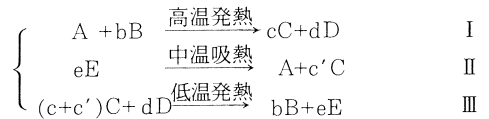
があり、エンジン系の反応として次の可逆反応



がある。ここで、反応I'は、高温で反応Iが進行することから低温では、 $\Delta G^\circ_{I'} > 0$ となり進行しない。これを進行させるには、何らかの形で $\Delta G^\circ_{I'}$ に相当する仕事を加えなければならない。エンジン系では、中温で反応IIの吸熱反応が進行するので、低温での発熱反応II'は有利に進行し $\Delta G^\circ_{II} \ll 0$ である。そこで、反応I'と反応II'を加え合わせた次の反応



の ΔG°_{III} が負になれば、反応は有利に進行し、しかもそれは発熱反応となり次の熱化学閉サイクル反応によるCHPとなる¹³⁾。



以上、CHPの原理を熱機関として説明した。次に、今までに提案されているサイクルを分類整理してみる。

3. ケミカルヒートポンプの分類

今までに提出された反応系を前述の仕事様式と系の相状態との関係で分類したのが表1である。圧縮仕事では、エンジン系の仕様で3つに細分類した。IIIのハイブリット型は、電気駆動の圧縮型と熱駆動のケミカル型の組み合わせである。表には、自由エネルギー仕事のサイクルのみ反応式を記したが、他はそれぞれの反応式中の物質名のみを記した。エンジン系とヒートポンプ系に記した反応式は、昇温モードの時を例として示してある。冷凍モードや増熱モードでは、反応の方向が全て逆になりヒートポンプ系とエンジン系の名称が入れ替わることに留意されたい。表1の分類はさらに各ワクの中で3つのモードについてそれぞれ無機系、有機系、無機と有機の結合系に分けられ、また混合、水和、水素化、吸着などの反応の種類による分け方も行える。新しく反応系を探索したり、特性をよく知っている化学反応をCHPに応用することを考える場合には是非行うことを勧める。ここでは紙面の都合で一括して記した。

4. 各国の研究活動

最近の文献から、海外と国内の研究を紹介する。

4.1 アメリカ

表1 ケミカルヒートポンプの分類

仕様 形式	$T_L < T_M < T_H$ (発熱) (吸熱)		気 — 固 系				気 — 液 (溶液) 系				気 — 液 — 固 系					
	エンジン系		ヒートポンプ系													
圧	I B(気体) $\frac{T_L P_L}{T_M P_H}$ B(液体)	A(固体液体) + nB(気体) $\frac{T_H P_H}{T_M P_L}$ A(B)n(固体液体)	H ₂ O	CaO, MgO, Na ₂ S CaCl ₂ , MgCl ₂ · mH ₂ O, m=0~4 CaSO ₄ , ゼオライト (NaY) MCl ₂ · mNH ₃ , m=0~4 M=Ca, Mg, Fe, Ni, Mn, Ba		A	H ₂ O	LiBr, LiCl, CaCl ₂ , CaCl ₂ 37wt% +LiCl(20wt%), トリエチレングリコール NaOH, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HNO ₃ NaY; Y=I, SCN, H ₂ O, LiNO ₃ , LiBr NH ₄ X; X=I, Cl, NO ₃ , SCN		B	NH ₃	A	分散剤 メタノール グリセリン ヘプタノール ガスークラスレート系	A	B	
				NH ₃	CaCl ₂ · 2CH ₃ NH ₂ , n=4 LiCl, CaCl ₂ CaCl ₂ , n=2			R22 R123 トリフルオロエタン	ジメチルエーテルテトラエチレングリコール(DTG), グリコールエーテル エチルテトラヒドロフルフリルエーテル, DTG, n-メチルプロリドン							メタノール LiBr+ZnBr ₂ MgO CaCl ₂ H ₂ O NH ₃ R-12 R-22
縮	II C(固体液体) + mB(気体) $\frac{T_L P_L}{T_M P_H}$ C(B)m(固体液体)	A(固体液体) + nB(気体) $\frac{T_H P_H}{T_M P_L}$ A(B)n(固体液体)	NH ₃	CaCl ₂ · 4NH ₃ , m=4 ZnCl ₂ · 2NH ₃ , m=4 NH ₄ Cl, m=3		B	CH ₃ NH ₂	MCl ₂ · 2NH ₃ , M=Ni, Mn, n=4 CaCl ₂ · 4NH ₃ , n=4		C	H ₂	A	新しい提案が望まれている系	有機と無機の水素化反応の組み合わせ B H ₂ C 水素吸蔵合金 A C ₆ H ₆ C ₉ H ₇ N		
				H ₂	SrCl ₂ MnCl ₂ · 2CH ₂ NH ₂ LaNi ₅ , MmNi _{4.5} Al _{0.5} CaNi ₅ , LaNi _{4.7} Al _{0.3} LaNi ₅			SrCl ₂ MnCl ₂ · 2CH ₂ NH ₂ LaNi ₅ , MmNi _{4.5} Al _{0.5} CaNi ₅ , LaNi _{4.7} Al _{0.3} LaNi ₅	有機溶媒							
															H ₂ O	CaCl ₂ · 2H ₂ O ゼオライト (5A)
				CH ₃ NH ₂	ZnCl ₂ · 4CH ₃ NH ₂ SrCl ₂ · 5/3CH ₃ NH ₂ MmNi _{4.5} Fe _{0.55} LaNi ₅ MmNi ₅ CaCl ₂ · 2H ₂ O			SrCl ₂ MnCl ₂ · 2CH ₂ NH ₂ LaNi ₅ , MmNi _{4.5} Al _{0.5} CaNi ₅ , LaNi _{4.7} Al _{0.3} LaNi ₅	有機溶媒							
分 離	蒸留操作 膜分離 A(気体液体) + nB(気体液体) $\frac{T_H P_H}{T_M P_L}$ A(B)n(気体液体)	A(気体液体) + nB(気体液体) $\frac{T_H P_H}{T_M P_L}$ A(B)n(気体液体)	NH ₃ CH ₃ NH ₂	I型やII型の性能向上として若干のポンプを使用する。 NaI SrCl ₂ n=5/3 CaCl ₂ · 2CH ₃ NH ₂ m=4		B	H ₂	A	アセトン メチルエチルケトン メチルブチルケトン ベンゼン キノリン	B	H ₂ O	B	R-12	ガスークラスレート系		
				CH ₃ NH ₂	CaCl ₂ · 2CH ₃ NH ₂ m=4										メチルエチルケトン メチルブチルケトン ベンゼン キノリン	
自由エネルギー	A + c'C $\frac{T_M}{T_L}$ eE ① $\frac{T_L}{T_M}$ ①+② (c+c')C+dD	A + bB $\frac{T_H}{T_M}$ eC+dD ② $\frac{T_L}{T_M}$ ②+① bB+eE	FeS + 1/2 S ₂ ← FeS ₂ , H ₂ S + 1/2 S ₂ → H ₂ S FeS + H ₂ S → FeS ₂ + H ₂				B	H ₂ O	A	HNO ₃ CH ₃ COCH ₃ (→2-プロパノール) C ₉ H ₇ N(→テトラヒドロキノリン) C ₆ H ₆ (→シクロヘキサン) CH ₃ CHO(→ジメチルヘミアセタール)	B	H ₂	A	流動性の触媒を用いれば、右の気-液系はこの気-液-固の分類に入る。 例: 2プロパノールの脱水素はNi超微粒子を用いたスラー-反応器		
			5SnO+2H ₂ O $\xrightarrow{473K}$ 5SnO · 2H ₂ O, 5SnO+5H ₂ S $\xrightarrow{773K}$ 5SnS+5H ₂ O 5SnS+7H ₂ O $\xrightarrow{423K}$ 5SnO · 2H ₂ O+5H ₂ S CaO+H ₂ O $\xrightarrow{823K}$ Ca(OH) ₂ , CaO+H ₂ S $\xrightarrow{1073K}$ CaS+H ₂ O CaS+2H ₂ O $\xrightarrow{300K}$ Ca(OH) ₂ +H ₂ S												新しい提案が望まれている系	固体触媒を用いた形への気-液系の発展が考えられる。

DOEのケミカルヒートポンプ/化学エネルギー貯蔵計画は、1975年度から1976年度にかけてスタートした。実際には、ブルックヘブン国立研究所(BNL)が代行し、5つの研究テーマ依頼が行われ、最終的に3テーマに選ばれた¹⁴⁾。5つのテーマとは、

- 塩化カルシウム/メタノール系(EIC社)
- 塩化マグネシウム/水系(Chemical Energy Specialist社)
- 硫酸/水系(Rocket Research社)
- アンモニア化物/アンモニア系(Material Marietta社)
- 金属水素化物系(Southern California Gas/Solar Turbines Int.)

である。このうち、硫酸系、塩化カルシウム系、金属水素化物系がハード的な開発の必要性が認められた。計画の方針は、DOEの意向にそったもので、当初太陽熱を利用した住宅の空調への応用に限られていたが、開発が進むにつれて工業排熱の有効利用、電力負荷の平準化、燃焼熱の増熱、自動車の冷房への応用など広い分野に応用の可能性が大きいことがわかり、方針が大きく拡大されることになった。

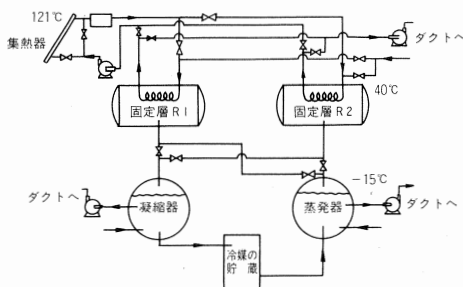


図-7 CaCl₂-CH₃OH系 CHPのフローシート¹⁵⁾

EIC社のシステムの概念図を図-7に示す¹⁵⁾。固定層には、0.4~0.8mmのペレットがフィン型熱交換器に充填されており、メタノールを吸収する時の温度は40°Cに保たれている。メタノールの蒸発器の温度は-15°Cまで下げられる。このシステムを作動させるためには太陽集熱器を使用するが、集熱器での温度は121°Cを必要とする。反応速度、副反応、腐蝕の点で問題はない。実用規模の1/2スケールで約3kWの出力(熱貯蔵能力29kWh)を持つ実験プラントを作り100サイクルの運転を行った。その結果、冷凍モードでCOPが0.52、増熱モードでCOPが1.5であった。これから、太陽熱を用いたこのシステムにより、ワシントン市あたりの気候での冷暖房用燃料費の80%を削減することができる。しかしながら、実用化の

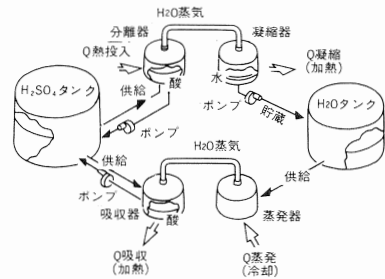


図-8 工業用H₂O-H₂SO₄系 CHPの概念図¹⁶⁾

場合の経済性の点が明確になっておらず、その結論が出るまで本計画の続行は延期されている。

Rochet Research社のシステムの概念図を図-8に示す¹⁶⁾。住宅用および工業用のシステムを計画しており、44kW出力(熱貯蔵能力293kWh)のテストプラントの運転を81年秋に終了し、82年から工業用を目的とした296kW出力のテストプラントの運転が計画された。44kWテストの結果では、91°Cの熱を132°Cから153°Cの範囲に昇温するときのCOPは、0.4(設計値の67%での運転)であった。設備費は、1982年のレートで2.27ドル/ワットになる。材料の問題は、実験当初は熱交換器部にパイレックス管を使用していたが、実用化テストの段階では、セラミックコーティングした材料を用いて良い成績を得ている。今後、工業用のフルスケールのプラントの設計、運転そして経済評価が行われていくと考えられる。

Solar Turbines社は⁶⁾、金属水素化物にMmNi_{4.5}Fe_{0.85}とLaNi₅の組み合わせを用い50~96°Cの熱から140~180°Cの熱を取り出す昇温モードと、LaNi_{4.5}Al_{0.5}とLaNi₅の組み合わせを用いて93°Cの熱から4.4~10°Cの冷却を行う冷凍モードの開発を行っている。冷凍モードの約3.5kW出力のサイクルが稼働している。Southern California Gas会社では¹⁷⁾、LaNi_{4.5}Al_{0.5}とLaNi₅の組み合わせを用い70~110°Cの熱を140~190°Cに昇温するシステムを開発している。適用は、食品、繊維、紙パルプそして化学の各工業分野を考えている。Argonne国立研究所は、LaNi系とMmNi系の組み合わせによる太陽熱利用暖冷房システム(HYCSOS)の開発を行っている。その経験を生かして、システム解析や化合物の評価などBNLに対して金属水素化合物に関する技術的サポートを行っている。BNLでは最近チタン鉄系を有機溶媒に分散させることを試みていると聞く。

DOEからの研究受託はこの他にもいくつか発表されている。CCC/USCエネルギー研究所は、南カルフ

ホルニアの大西洋に面する高台に床面積 260 m²の太陽集熱器56 m²の3階建てからなる太陽熱を利用したCHPによる冷暖房モデルハウスを作って運転実験を行っている¹⁸⁾。作動媒体には、冷凍モードで40wt%の塩化カルシウム溶液を用い増熱モードで塩化カルシウム(37wt%)と塩化リチウム(20wt%)の混合溶液を使用し、除湿も兼ねて、部屋の空気が直接溶液に接触して出ていくオープンサイクルになっている。冷凍モードの出力は12.3kWでCOPは0.6である。

Oak Ridge 国立研究所では、R-12-水系のガスクラスレートによる冷凍モードのサイクルを研究している¹⁹⁾。ガスの圧縮には電気駆動の圧縮機を使用したハイブリッド型のケミカルヒートポンプになっている。

冷熱利用温度は12°Cであるが、7~10°Cの冷熱貯蔵が氷による貯蔵に匹敵すると報告されている。

ウイスコンシン大学のSolar Energy 研究室では、太陽熱を熱源にしたNaSCH-NH₃系のシステム評価を床面積165 m²の2階建ての家を想定し、3種類の気候について行った²⁰⁾。集熱面積25 m²で1,000kgの化学物質の貯蔵の場合、冷房と暖房とも、太陽熱利用のLiBr-水系やH₂SO₄-水系より低いCOPであることがわかった。

Solar Energy Research 研究所では、NaOH-水系のCHPについて、熱源として太陽熱と20.7kPa程度の排水蒸気を想定し、101kPaおよび448kPaの水蒸気をそれぞれ454kg/h作る場合のシステム評価を行った。101kPa水蒸気発生の場合、排熱が利用できると、ホットオイルを用いて太陽熱から水蒸気を作る場合に比較して、利用する太陽熱あたり1.8倍の水蒸気を作れるが、448kPaの蒸気発生ではメリットがないことが報告されている²¹⁾。

その他DOEとは関係なく、Exxon Research and Engineering も工業用のCHPの開発を行っている。Zeopower社は、ゼオライト-水系の冷却システムの販売を行っている。Battele社は、LiBr-水系で104°Cの熱源と32°Cの冷却水により171°Cの熱をCOP 0.4で昇温するシステムの製造販売権をAdolph社に与え、石油精製、パルプ、食品の各工業そしてコージェネレーションの分野への応用を考えている¹²⁾。

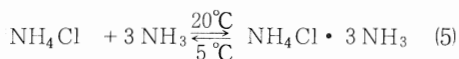
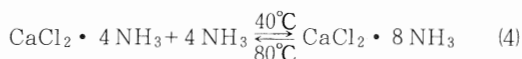
4.2 ヨーロッパ

スウェーデンでは、Royal Institute of Technologyが開発し、TEPIDUS社がシステム開発と販売を行っているNa₂S-水系の蓄熱システムがある²²⁾。蓄熱能力1 kWh/kgを持ち、夏の太陽熱を貯蔵し冬に取り出

して50°C程度の熱として利用するシステムとして知られている。しかし、通常の暖房コストの2倍(半分は太陽集熱器のコスト)を要することから、排熱を熱源としサイクル回数を増すことでシステムコストを下げ、CHPとしての仕様変更が試みられている。

Studvik Energiteknik A B.では、70°Cレベルの熱から15°Cと42°Cの熱を取り出す50kW出力のLaNi₅による冷暖房システムの研究を行っている。詳しくは文献6を参照されたい。

ベルギーのMonsにあるFaculte Polytechniqueでは、1981年秋から1984年春にかけて、次の2つの塩を用いたケミカルヒートポンプが研究された²³⁾。



研究の中心は、反応(4)の反応器の設計に置かれており、100回以上の繰り返し反応試験をNancy大学が担当し、反応固体を担持した低コストの熱交換器型反応器の開発をMonsの方が行っている。2kW規模の実験器を用いて、粉化や体積膨張を考慮して様々な熱交換形式が検討されている。

イギリスのRutherford研究所とOpen大学では、Science Research Councilの援助で小型のH₂SO₄-H₂O系のケミカルヒートポンプ開発を行っている。

フランスのPerpignan大学では、ビルの冷暖房用に適したアルカリ土類金属(Ca, Ba, Sr)の塩化物とアンモニアおよびメチルアミン系のケミカルヒートポンプの研究を行っている²⁴⁾。気-固系としてCaCl₂・2-6 NH₂CH₃系とBaCl₂・0-8 NH₃系について170サイクルの運転を行い、10kW出力あたり0.5 m³の容積になるが連続運転には適さないとしている。一方、気-液-固系として、CaCl₂・2-4 NH₃系をn-ヘプタノール中に分散させて実験を行い、10kW出力あたり0.1 m³の容積で連続運転が可能であるとの結果を得ている。グルノーブルにあるC. E. A.では、Ni, Mg, Mnの塩化物とアンモニアの系の太陽熱を利用した冷暖房サイクルの実験と経済性の検討を行っている²⁵⁾。Institute of Chemical Engineeringは、イソプロパノール/アセトン/水素系のケミカルヒートポンプに電気駆動の圧縮器を組み込んだサイクルを提案している²⁶⁾。Daimler-Benz A. G.は、金属水素化物を用いた、昇温・冷凍・増熱の各種のサイクル

を研究している。詳しくは文献6を参照されたい。

Munich 工科大学では、水—ゼオライト系、NH₃—水系の研究を行っている²⁷⁾。Essen 大学では、NH₃—水系、H₂O—LiBr系、MeOH—LiBr—2nBr₂系他にフロン系の物質と有機溶媒の種々の組み合わせの系について研究を行っている²⁸⁾。

スイスでは、Federal Institute of Reactor Research が、塩化物—アンモニア系でベンチスケールレベルの実験が行われたと報告されている¹⁾。

4.3 国内

海外の研究は、表1の分類によると圧縮仕事型で無機系に集中している。それに比べると日本では、産・官・学の各方面で基礎研究からその応用まで表1に示したほとんど全ての系について研究が行われている。ここでそれを全て紹介することはできないので、いくつかのシステム例を表1の分類に基づいて紹介する。

(1) 圧縮仕事型 I—気固系

名大の架谷ら⁷⁾は化学蓄熱材であるCa(OH)₂/CaO系を用いて、昇温モードのサイクルを提案している。これは500°C程度の熱を貯蔵し昇温できるので、太陽熱やプロセスからの間欠的な高温発生を熱源とした高温型ヒートポンプと言えよう。

東レの三輪らは、Y型ゼオライト—水系の排熱回収サイクルを提案している²⁹⁾。図-9にサイクル例を示す。2.5KGの水蒸気で間接加熱されつつ再生空気で活性化されたゼオライト(A点)に直接2.5KGの水蒸気を吹き

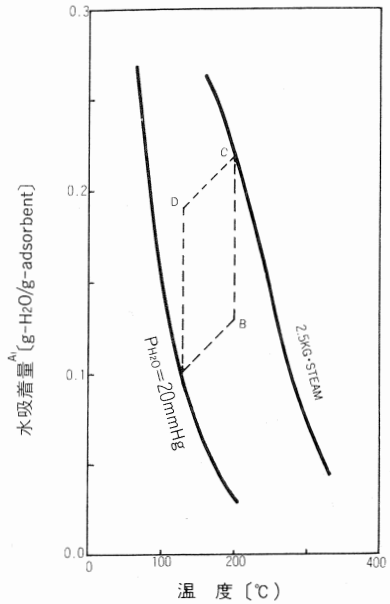
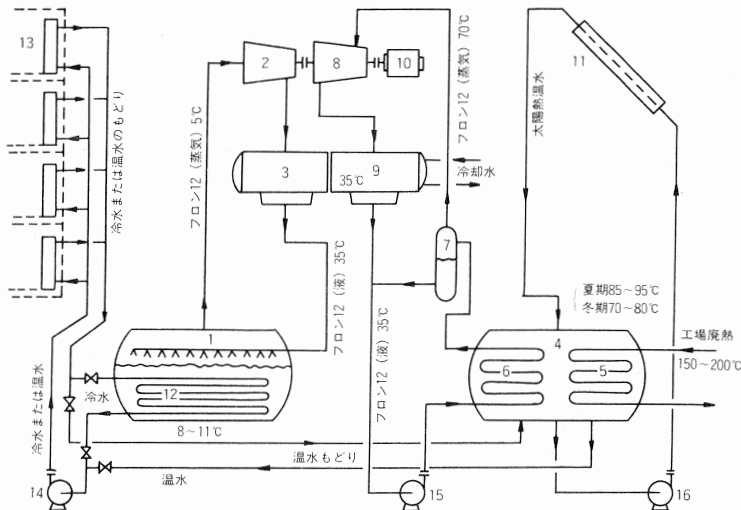


図-9 吸着等圧線と熱回収サイクル²⁹⁾

込み吸着熱で加熱(A→B)された後、熱水で間接的に冷却し15KGの水蒸気として取り出す(B→C)。2.5KGの水蒸気で飽和になったゼオライトを大気に開放させ吸着水を一部放出させた後(C→D)再び2.5KGの水蒸気と20mmHgの水分を含む再生空気で再活させる(D→A)ことでサイクルが完了する。

(2) 圧縮仕事型 I—気液系

ムーンライト計画の一環として吸収式ヒートポンプ



(1)冷熱蓄熱槽、(2)圧縮機、(3)凝縮器、(4)高温蓄熱槽、(5)廃熱熱交換器、(6)フロン蒸発器、(7)気液分離器、(8)フロンタービン、(9)凝縮器、(10)補助モーター、(11)太陽熱加熱器、(12)冷水熱交換器、(13)温調器、(14)冷水・温水ポンプ、(15)フロンポンプ、(16)循環ポンプ、

図-10 ガス水和物による冷熱蓄熱システム概念図³⁰⁾

としてLiBr-H₂O系の開発が各社で行われた。研究の現状では、本特集で述べてあるので省略する。新しい吸収剤や吸収気体の検索が今後も盛んに続けられるものと思われる。

(3) 圧縮仕事型—気液固系

気固系に不活性溶媒を加え伝熱特性、操作性、反応性の向上を計るということで今後多くの提案が出されると思われる。著者の研究室でも、グリセリン中でのMg(OH)₂/MgO/水系の反応を検討している。化学技術研究所では、図-10に示すような熱駆動型のガスクラスレート冷却サイクルを提案している³⁰⁾。

(4) 圧縮仕事型II—気固系

金属水素化物を用いたサイクルテストが多く実施されている。東洋紡績と久保田鉄工は共同で昇温モードの約3.5kW出力のポンプを試作運転し、熱源温度65~75℃を15~20℃の温度幅で昇温しCOP 0.34~0.39を得ている³¹⁾。金属は高温側LaNi_{4.7}Al_{0.3}、低温側にLaNi₅を各23kg使用している。工学院大学須田研究室と日本重化学工業は共同で冷却モードの約1.8kW出力のポンプを試作運転し160℃の温風熱源を用いて12℃の冷風をCOPが最高0.41で取り出している。高温側金属にMmNi系合金、低温側金属にLaNi系合金を各19kg使用している³²⁾。

具体的に熱源を想定してのフィールドテストも行われた。積水化学は、太陽熱を熱源として冷暖房及び給湯を行うプラントを作り、6ヶ月5,000サイクルの運転を行い、COPが夏期(冷房給湯)0.9、冬期(暖房給湯)1.4の結果を得た³³⁾。中央電気工業は、合金鉄電気炉から出洗した鑄塊の顕熱を回収し、冷却を発生させる実証試験を行い良好な結果を得たと報告している³⁴⁾。

(5) 圧縮仕事型II—気液系

この系は今の所を出されていないようであるが、同一ガスに対して2種類の吸収溶液を、組み合わせれば容易にこのタイプになるので、そのうちに提案されるであろう。

(6) 圧縮仕事型II—気液固系

金属の水素化反応と有機化合物の水素化反応を組み合わせたサイクルを紹介する³⁵⁾。図-11は、ベンゼン/マイクロヘキサン/水素系のシステム構成図を示したものである。反応式とは次のとおり。

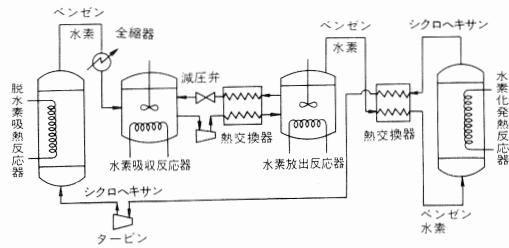
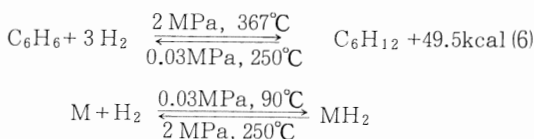


図-11 金属水素化物を用いたベンゼン—水素—シクロヘキサン系CHP

金属水素化物は、ベンゼン/シクロヘキサン混合溶液中に分散しつつ水素と反応することになる。反応(6)の反応を250℃以上で行わせるには加圧して平衡をずらす必要があり、それを水素を介して反応(7)が行っていることになる。このような組み合わせは、いろいろありうるので、今後新提案が期待できる系である。

(7) 圧縮仕事型III—気固系

ケミカルヒートポンプは本来熱駆動型であるが、圧縮機と組み合わせて性能を高めることも考えられる。化学技術研究所では、NaI-NH₃系に圧縮機を図-11のように組み込んだ昇温モードのヒートポンプの連続運転を行った³⁶⁾。その結果、アンモニアガスの流量の制御により運転は良好に行えると報告している。

(8) 圧縮仕事型III—気液系および気液固系

有機化合物の水素化反応を化学反応や分離操作で高温側に平衡をずらす方法の他に、直接圧縮する方法もあってもよい。最終的には、どの方法が経済性がよいかで決まることになる。ベンゼン/シクロヘキサン系やキノリン/テトラヒドロキノリン系³⁵⁾もその対象となっている。ガスクラスレート系は既にアメリカの項で紹介したが、日本での提案はまだない。

(9) 分離仕事型—気液系

東京大学生産技術研究所の斉藤教授の提案されたアストン/水素/2-プロパノール系のヒートポンプの概

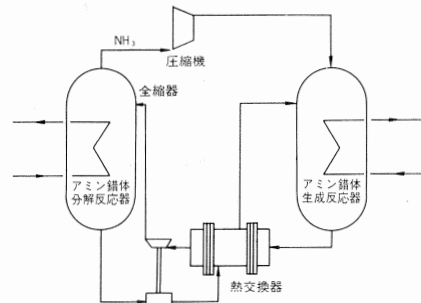


図-12 NaI-NH₃系CHPの流れ図

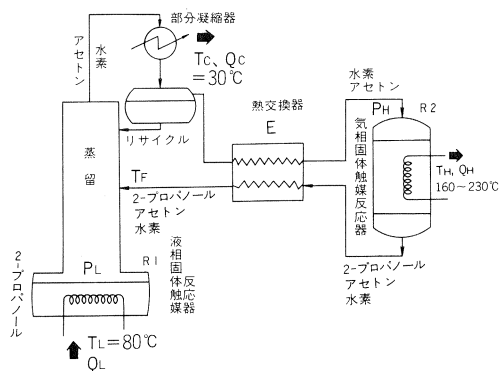


図-13 アセトン—水素—2プロパノール系CHPの流れ図

念図を図-13に示す。80°Cの排熱を2-プロパノールの吸熱脱水素反応と、アセトン/2プロパノールの蒸留分離の熱源に用いて、200~230°Cの温度で逆反応を行させ、高温熱を得るもので、200°Cの場合でCOPが0.36と計算されている³⁷⁾。現在、吸熱反応の実験と触媒開発を生研で、発熱反応の実験とシステム評価を農工大の亀山研で行っている。水島工業地帯を例にして水島港をはさんで、共同火力の排熱を利用して、対岸の日本鉱業で200°Cの水蒸気を8,000kW出力で発生させるモデルプラントについての第1次のフィジビリティスタディーがIHIにより行われ、4年で償却可能という結果が出されている。

横国大の若尾教授は、既に40°Cの排熱と7°Cの冷水から77°Cの熱を得るメタノール/アセトアルデヒド/ジメチルヘミアセトール系のシステムを提案している³⁸⁾。

(10) 分離仕事型—気液固系

この系はまだ出されていないが、気液系に流動性の触媒を用いて反応を行わせる場合にこの系に入るので今後に期待する。

(11) 自由エネルギー型

東京大学化学工学科の吉田教授らが、1977年にケミカルヒートポンプの概念とともにSnS/SnO/Sn0.2H₂O系とCaS/CaO/Ca(OH)₂系の気固反応サイクルを提案した¹³⁾が、その後この系の提案は出されていない。流体系の新しいサイクルの提案が望まれている系である。

5. 幅広い展開が待たれるケミカルヒートポンプ

以上、ケミカルヒートポンプの研究概要の紹介を試みたが、表1に見られるように研究は多岐に渡っているため説明が表面的にならざるを得なかった。詳しく

は、紹介した文献を参照されることを望みたい。

CHPは、使用するエネルギー源が太陽熱、工業排熱、自動車排熱、地熱と多様であるだけでなく、対象も住宅や自動車の冷暖房や工業用の加熱や冷却そして発電と多様である。したがって反応系も多様にならざるを得ない。開発にあたっては、反応検索、触媒開発の点で化学者の力が不可欠であり、システム設計、システム評価の点で化学工学者の力が不可欠である。発生エネルギーの間欠性や負荷変動に対応できることも貯蔵能力を有するCHPの利点であるが、制御系について電気工学者の力が不可欠である。ケミカルヒートポンプは物を作るのではなく、熱を作る機械であるから、システムの中で熱交換器の性能が重要な役割を荷うことになり、高性能の熱交換方式の開発には機械工学者の力が不可欠である。また熱機関としての性能を評価するには、統一的なデータベースが必要であり、評価方法の統一も必要となつてこよう。それらは、企業や大学よりか国立の研究所が中心となつて組織作りを進めるのがよいと思う。

参考文献

- 1) A. Mezzina; The US chemical heat pump program—an overview, *International Journal of Ambient Energy* vol. 3, No.3(1982), 137~140
- 2) W. M. Raldow and W. E. Wentworth; Chemical heat pumps—a basic thermodynamic Analysis; *Solar Energy*, vol. 23 (1979) 75~79
- 3) 藤原, 秋谷; 化学蓄熱とケミカルヒートポンプ, *化学工業資料*, 18巻, 1号(1983) 12~27
- 4) 藤原; 化学反応を利用する蓄熱技術, *エネルギー・資源*, 4巻, 4号(1983) 342~350
- 5) 藤原; 化学反応による蓄熱・増熱・昇温材料, *工業材料*, 32巻, 5号(1983)70~74
- 6) 須田; 最近の金属水素化合物ヒートポンプの開発動向; *ケミカル・エンジニアリング*, 28巻, 5号(1983)29~54
- 7) 架谷, 松田; 増熱・昇温技術の研究・開発と実用化へのアプローチ, *工業材料*, 32巻, 5号(1983)31~36
- 8) 白田; ヒートポンプの新しい展開, 最近の化学工学35, 学会出版センター, (1983),90
- 9) 大阪科学技術センター編; 水素吸蔵合金の材料の開発に関する調査研究報告書(1984), 大阪科学技術センター
- 10) サイエンスフォーラム編; ケミカルヒートポンプ応用の需要発掘と設計法, 高効率率熱有効利用セミナー (1984), サイエンスフォーラム
- 11) 吉田, 齊藤監修; ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック(1985), 5月刊行予定 サイエンスフォーラム
- 12) W. T. Hanna, M. L. Lane and L. T. Whitney; Industrial applications for waste heat powered temperature booster, 18th IECEC, (1983) 1906~1910
- 13) S. Fujii, H. Kameyama, K. Yoshida and D. Kunii;

- Chemical reaction cycles for the recovery of low-level thermal energy, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 10, No. 3 (1977) 224~228
- 14) A. Mezzina ; The US chemical heat pump program— an Overview, *Int. J. of Ambient Energy*, Vol. 3, No. 3 (1982) 137~140
 - 15) P. O'D. Offenhardt ; Solar heating and cooling with the $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ chemical heat pump, US DOE Rep. CONF-810672 (1982) 75~77
 - 16) E. C. Clark ; Sulfuric acid/water chemical heat pump US DOE Rep. CONF-810672 (1982) 55~58
 - 17) T. A. Argabright ; Methal hydride/chemical heat-pump development project. Phase I . Final report, Contract ACO 2 -76CH0016 (1982), NTIS.
 - 18) H. I. Robison ; Operational experience with a liquid desiccant heating and cooling system, 18th IECEC (1983) 1952~1957
 - 19) J. J. Tomlinson ; Heat pump cool storage in a clathrate of Freon, US DOE Rep. CONF-820827-13 (1982) 1~7
 - 20) M. O. McIinden and S. A. Klein ; Simulation of an absorption heat pump solar heating and cooling system, *Solar Energy*, Vol. 31, No. 5 (1983) 473~482
 - 21) R. G. Mix ; A heat-pumped thermochemical energy storage system, 18th IECEC (1983) 1812~1817
 - 22) E. A. Brunberg and K. Bakken ; TEPIDUS—High capacity thermochemical storage/heat pump, *New Energy Conserv. Technol. Their Commer.*, Vol. 1 (1981) 888~897
 - 23) J. Bougard, H. Druenne and R. Jadot ; Energy storage in chemical reaction study of a chemical heat pump, *Sol. Energy. Appl. Dwell* (1984) 400~408
 - 24) G. Crozat et al.; Etude de faisabilité de pompes à chaleurs chimiques utilisant des systèmes gaz-solide et gaz-suspension applicables au chauffage de l'habitat, *Entropie*, vol. 19, No. 110 (1983) 31~41
 - 25) S. E. P. Mathonnet; Etude d'un system de pompe á chateur thermochimique pour le stockage de Pénergie et la fourniture de chaleur et de froid, *Revue Phys. Appl.* Vol. 17, No. 9 (1982) 585~590
 - 26) M. Prevost and R. Bugarel ; Theoretical and thechnical aspects of a chemical heat pump : secondary alcohol-ketome-hydrogen system, *Proc. 2nd World Congr. Chem. Eng.*, vol. 2 (1981) 228~231
 - 27) G. Mefeld, P. M. Laxhuber and M. Rothmeyer ; Thermochemical heat storage and heat transformation with Zeolites as absorbents, *New Energy Consev. Technol. Their Commer.* Vol. 1 (1981) 796~820
 - 28) H. Bokelmann and H. J. Ehmke ; Stoffsysteme für Absorptionswärmepumpen—derzeitiger Stand und neue Entwicklungstendenzen, *gwf-gas/erdgas*, vol. 124, No. 12 (1983) 608~611
 - 29) 三輪 ; ゼオライトによる蓄熱, *化学工学*, 46巻, 7号 (1982) 347~349
 - 30) 川崎, 秋谷 ; ガス水和物による冷熱の蓄熱, *化学工学*, 46巻, No. 7 (1982) 339~342
 - 31) 今村, 水野, 柳井, 七里, 壺井 ; 金属水素化物用ヒートポンプの運転実験, *化学工学協会第17回秋季大会予稿集*, SA120 (1983)
 - 32) 駒崎, Nagel, 天岩, 松原, 須田 ; 冷熱発生を目的としたヒートポンプの開発, *化学工学協会第17回秋季大会予稿集*, SA119(1983)
 - 33) 山路, 西崎, 宮本, 吉田, 中田 ; 金属水素化物ヒートポンプによる冷暖房給湯実験結果と解析, *化学工学協会第17回秋季大会予稿集*, SA118(1983)
 - 34) 山村, 石川, 法野, 菅野, 熊谷 ; 水素吸蔵合金を利用した排熱回収システムの開発, *化学工学協会第17回秋季大会予稿集*, SA121(1983)
 - 35) 荻野, 石川, 亀山, 加部, 鈴木, 斉藤 ; ベンゼン-シクロヘキサン系スーパーケミカルヒートポンプの研究, *化学工学協会第18回秋季大会*, SA102 (1984)
 - 36) I. Fujiwara, Y. Nakashima, and T. Goto.; Thermal energy strage with chemical reaction of NaI-NH_3 system, I, Region of liquid phase, *Ene. Co v. and Man.*, Vol. 21, No. 2 (1981)
 - 37) Y. Saito, H. Kameyama and Y. Yoshida ; Catalyst-assisted Chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation/2-propanol dehydrogenation for upgrading low-level ehermal energy. proposal and evaluation, submitted to *Applied Emergy* (1984)
 - 38) 若尾, 能條, 粉 ; 低温熱を昇温熱へ変換するアルコール-アルデヒド系のケミカルヒートポンプ, *火力原子力発電*, 30巻, 6号 (1979) 591~596