

■ 展望・解説 ■

ケミカルヒートポンプ^o開発の現状と課題

Recent Development of Chemical Heat Pump and its Key Technology

亀山 秀雄*

Hideo Kameyama



1. ケミカルヒートポンプへの期待

地球環境の保全という国際的要請が強まるなかで、脱フロンや二酸化炭素発生の低減を考慮したエネルギー利用形態が求められている。特にそれらの物質の発生による恩恵を享受してきた技術先進国における対応は、責務とも言える課題であろう。

具体的な対応策としてエネルギーの効率的利用による省エネルギーと燃料転換が上げられている。ヒートポンプ技術は、家庭用から業務用、産業用へと次第に普及しつつあり、コージェネレーション技術とともにこれからの省エネルギー技術の中心的存在になると思われる。また、太陽熱や地熱などの自然エネルギーや都市ゴミ焼却熱など廃棄物エネルギーの利用においてもヒートポンプが果たす役割は大きい。その中でヒートポンプ技術に要求されることは、表1に示すようなエネルギーの効率的利用におけるさまざまな課題への技術的対応である。

ケミカルヒートポンプは、ヒートポンプに化学蓄熱

が加わり、さらに吸熱・発熱現象に化学反応を利用することで媒体あたり熱移動量の増大、その選択範囲と作動温度範囲の拡大が得られる。また、反応の制御に温度、圧力、濃度、触媒など多くの独立変数があるため、目的とする作動条件に調整する自由度が多いことも特徴である。従って、現行のヒートポンプ技術をさらに発展させ、表1の課題に対応できる技術を生み出す上で今後の開発が望まれる技術と言える。

ケミカルヒートポンプの原理や分類については前報¹⁾や文献^{2,3,4)}に譲り、ここでは、この5年間における国内外の研究開発の成果と今後の展望について触れることにする。ただし、既に実用化されている臭化リチウム系の吸収式は、詳しい事例報告⁵⁾があるので本稿では触れないことにする。

2. 作動温度

現在提案されている反応系は、60種類を越えると言われている¹⁾。図-1は、発表されている文献の中から反応系の温度が記載されているものを熱源温度に対して増熱型、昇温型、冷凍型に分けて反応別にプロットしたものである。近年、冷凍型の開発が進んでおり、この系の実用化や実証試験の報告が増えている。これは、夜間電力の利用や太陽や地熱の活用とも関係している。

3. 開発中のおもな反応系

現在までにヒートポンプとして昇温または冷凍の実証試験の実施もしくは商品化を行っている例があるのは水素吸蔵合金系、吸着系、塩化カルシウム/メチルアミン系、塩化カルシウム/アンモニア系、塩化マンガ/アンモニア系そして塩化カルシウム/塩化リチウム/水系である。まだ研究開発中ではあるが、従来のヒートポンプでは不可能な特性である高い昇温幅(100~150℃)で高温の出力(200℃, 350℃, 550℃の各温度レベル)を取り出せる系として実用化の可能性

表1 エネルギー利用上の課題と対応策

エネルギー利用上の課題	対応機能
発生源と利用先との関係	蓄熱 蓄熱・増熱 輸送
ピーク時間の違い	
負荷量の違い	
位置の違い	
温度の違い	広い作動温度範囲
装置上の課題	幅広い設計規模 速い応答性 高伝熱性 高効率・高出力 自動化・小型化
利用先の規模の違い	
負荷変動	
伝熱における温度降下	
経済性	
操作性	

*東京農工大学工学部物質生物工学科助教授

〒184 東京都小金井市中町2-24-16

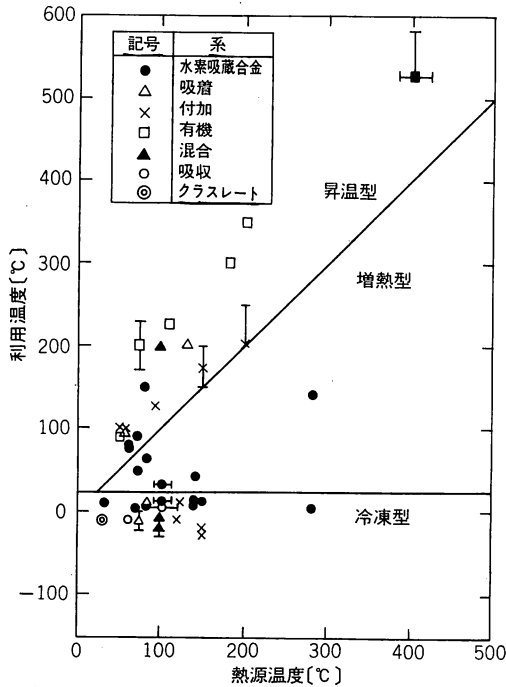


図-1 熱源温度と利用温度

がある有機系にアセトン/水素/2-プロパノール系, シクロヘキサン/水素/ベンゼン系, 無機系のCa(OH)₂/H₂O/CaO系がある. 以下, これらの系を中心に技術の現状について紹介する.

3.1 水素吸蔵合金の利用

ケミカルヒートポンプのなかで吸収式に次いで実用化もしくは実証試験が行われている反応系である. ヒートポンプとしての特徴は,

- 1) 化合物の種類が多く, その組み合わせにより-50°Cから+300°Cまで幅広い作動域をカバーできる.
- 2) 水素吸蔵合金容積あたりの発熱量(300~900kcal/ℓ)が大きい.
- 3) 反応速度が速く, 1サイクル10分以下の場合もあり, 装置がコンパクトになる.
- 4) 水素移送用のポンプを必要としない, などあげられている⁹⁾.

現在までの実施例は, 文献で知る限りで国内で14例, 米国2例, ヨーロッパ4例あり, 日本の研究が世界をリードしているといってもよい. 表2に主な国内の実施例を示し, 以下この中からいくつかを紹介する.

表2 日本の主な水素吸蔵合金ヒートポンプの実施例

出力 (kW)	使用合金 (kg)	開発主体	作動温度	COP	備考
11 (冷房) 17 (暖房)	希土類系 90	積水化学工業	熱源 (92~110°C) 暖房(30°C), 冷房(15°C)	1.4 (暖房) 0.9 (冷房)	
1.7 (冷凍)	希土類系 38	中央電気工業	熱源(140°C)冷凍(10°C)	0.4	
4.6 (冷凍)	希土類系 48	日本重化学工 工学院大学	熱源(150°C)冷凍(10°C)	1.7	二重効用
3.5 (加熱)	希土類系 46	久保田鉄工 東洋紡	熱源(70°C)昇温(90°C)	0.38	
7 (冷暖房)	チタン系 180	松下電器産業	熱源(280°C) 増熱(144°C)冷凍(5°C)	1.7 (暖房) 0.8 (冷房)	二重効用
15 (冷暖房)	カルシウム系 800	日本製鋼所	熱源(72°C) 増熱(50°C)冷凍(2~5°C)		
74 (冷暖房)	カルシウム 4000	日本製鋼所 北海道電力	熱源(暖房時60°C 冷房時30°C)	6~7	圧縮式
407 (冷暖房)	カルシウム 3600	日本製鋼所 千代田化工	熱源(80~85°C) 暖房(65°C)冷房(5°C)		単胴型熱交換器
77 (加熱)	希土類系 2600	積水化学 日本化学技術 中央電気工業	熱源(80°C)昇温(150°C)		二重効用
21 (冷房) 49 (暖房)	チタン系 ジルコニウム系 600	日本冶金	熱源(140°C) 暖房(43°C)冷房(15.5°C)	1.1 (暖房) 0.45 (冷房)	
3.5 (昇温)	カルシウム系 12.3	日本製鋼所	熱源(60°C)昇温(80°C)	5	三気筒型圧縮式

積水化学工業，中央電気工業，日本化学技術の3社は，通産省の補助を受けて，1985年に20冷凍トンのヒートポンププラントを建設し運転を実施した。高温熱源として80～90℃の温水を用い，20～30℃の冷却水を使用してサイクル時間7.5分，毎時8サイクルの速度で作動し，110～135℃のスチームを84,000kcal/h発生させる能力を有している。実験の結果，作動に要する動力エネルギーの約3倍の熱エネルギーを回収することができたと報告されている⁷⁾。

日本冶金工業は，1987年に同社の川崎製造所の作業室(100㎡)にTi・Fe系とZr・Fe系の合金を組み合わせた空調用のヒートポンプを設置した⁸⁾。熱源はボイラー排ガスからの熱(270℃)を用い，それを鉱油(140℃)に熱交換して4基の多管式熱交換器型反応器(合金150kg/基)に供給する。冷房時は，冷房負荷15,400kcal/h，毎時3サイクルで15.5℃の冷熱を作り，室温を25℃に保つ。COPは，0.3～0.45の値である。暖房時は，暖房負荷44,600kcal/h，毎時5サイクルで32℃の熱を作り，室温を25.5℃にする。COPは1.1の値が得られている。

日本製鋼所は，1985年に北海道電力の定山溪保養所に暖房時熱出力15万kcal/hの実用機を納入した。熱源に65℃の温泉水を利用して，75℃の熱水と8℃の冷水を発生させる。水素の圧力調整に圧縮機を使用しており，圧縮式ヒートポンプのケミカル版といえる。昇温特性を図-2に示す⁹⁾。使用されているカルシウム系の合金は，同社が開発したもので，連続25,000回の繰

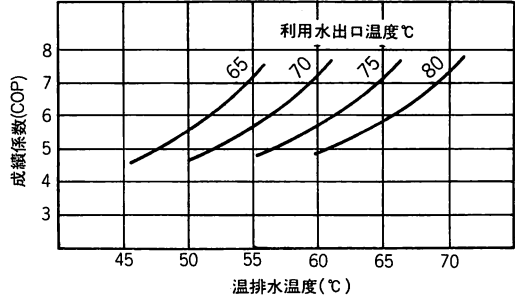


図-2 圧縮式ヒートポンプ性能特性線図⁹⁾

り返し運転試験で安定した特性を示していると報告されている。このような水素圧縮式ヒートポンプは，蒸気圧縮式に比べ，10kg/㎤以下の低圧で作動し，150℃以上の昇温や0℃以下の冷凍も可能であり，高いCOPと少ない運転費という特徴を持つと言われており，夜間電力の利用や脱フロン化を志向した大型圧縮式ヒートポンプの可能性を示すものと思われる。水素圧縮式についての詳細は昨年の本誌4号¹⁰⁾を参照されたい。

実証大型プラントとして最も大きいものは，千代田化工建設の構内に1986年に設置された30万kcal/h吸のヒートポンプである⁹⁾。これは，同社と日本製鋼所が共同開発したもので，大容量用に熱収支効率の向上，建設費と設置面積の低減を考慮した設計となっている。一胴式と呼ばれる反応器の概念図を図-3に示す。一つの胴体に高温用と低温用合金が多孔質板で仕切られて装入されており，水素ガスの移動に配管を必要としない構造になっている。

表3 主な吸着剤と開発主体

作動媒体	吸着物質	開発主体	規模	備考
水	各種ゼオライト	日本 化学技術研究所 名工試	基礎 実証	排熱(100℃)昇温(170～190℃) 排熱(30℃)，冷房(14℃)
		米国 Zeopower	商業化	太陽熱，冷凍，冷蔵庫
		フランス Orsay(CNRS) Citergaz BLM	プロットタイプ 実証 200kW 実証	太陽熱冷凍，昇温 冷凍，コンテナ，貯蔵庫 昇温
		西ドイツ Munchen工大	2kW 実証	自動車用空調，昇温
	シリカゲル	日本 西淀空調機 東大生研	50kW 商業化 プロットタイプ	工場排熱(65～75℃)，冷凍(7℃) 太陽熱，冷凍
		米国 IGT	実証	太陽熱，冷凍
	新吸着剤	日本 化学技術研究所 フランス Burugogne大	基礎 基礎	排熱(100℃)，昇温(170～190℃) 排熱，冷凍
メタノール	活性炭	フランス BLM Orsay(CNRS)	商業化 プロットタイプ	太陽熱，冷凍(-10℃) 排熱，冷凍(-20～-30℃)

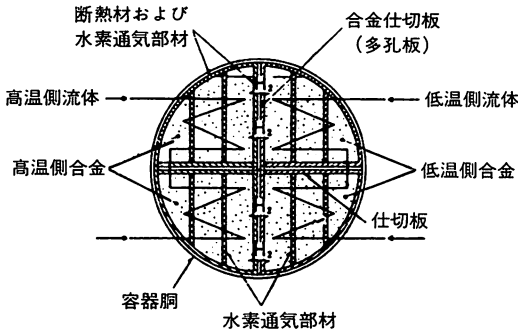


図-3 一胴式熱交換器構造概念図⁹⁾

3.2 吸着剤の利用

表3に吸着剤と開発主体を主す。現在商業化されたのは、冷凍機への応用である。日本の西淀空調機は、シリカゲル/水系を用い工場排熱を熱源とし¹¹⁾、米国のゼオパワー社は、ゼオライト/水系を用い太陽熱を熱源とし¹²⁾、フランスのBLM社は、活性炭/メタノール系を用い太陽熱を熱源とする¹³⁾システムを構成している。吸着系は、入力変動が大きい工場排熱、エンジン排熱、太陽熱の利用に効果があるとされている。

西淀空調機は、自動車工場、化学工場、プラスチック工場などに設置したと報告している¹¹⁾。図-4に冷凍能力曲線を示す。フィンチューブ型伝熱管のフィン間に熱伝導率の良い物質を混合した吸着剤を充填し、伝熱管に核沸騰促進型フラットフィンを取り付けるなど伝熱性能の向上に工夫し、サイクル時間を2~3分に短縮し、冷媒側システムの簡略化が商業化のポイントであると報告されている。

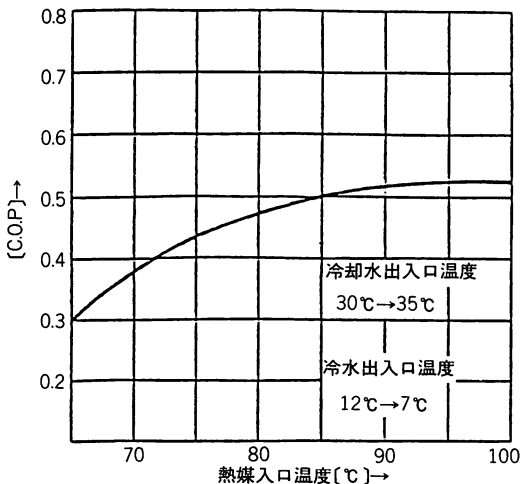


図-4 成績効率曲線

このほか、フランスのオルセイにあるCNRSのLIMS研究所では、ゼオライト/水系、活性炭/水系として2つの系を組み合わせた系による冷凍、増熱、昇温などの種々のシステムについて数kWクラスのプロットタイプの試験を行っている¹⁴⁾。図-5は、活性炭/メタノール系の結果の一例である。充填活性炭量12.5kg、再生温度80°C、冷却水温度14.5°C、吸着温度20°Cの場合のメタノールの蒸発温度とCOPの関係である。ゼオライト/水系と活性炭/メタノール系を組み合わせさらに低温(-30°C)を得るシステムの検討も進

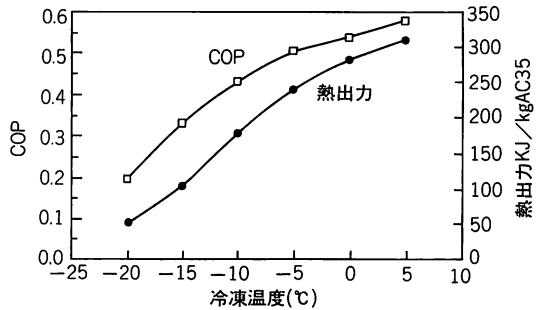


図-5 活性炭/メタノール系の作動特性 (再生温度80°C、冷却水温度14.5°C、吸着温度20°C)

められている。西ドイツのミュンヘン工大でも、車の空調用にゼオライト/水系のシステムが実証試験に入っているとされており、吸着系の商業化は今後ますます進むと考えられる。上記の吸着材の他に、新しい吸着材としてセピオライトをヒートポンプに使用する研究が日本の化学技術研究所の藤原ら¹⁵⁾やフランスのブルゴヌ大学¹⁶⁾で行われている。

3.3 反応・混合・吸収系の利用

表4に研究開発が行われている、反応系と開発主体を示す。以下、主な反応系を取り上げ、技術の現状を述べる。

3.3.1 有機化学反応の利用

この系は、おもに触媒を使用する流体系であり連続運転や大規模プラントに適している。反応流体を触媒から離すことで容易に貯蔵でき、輸送も可能である。反応として表5に示す系が候補とされている¹⁷⁾。現在、反応系として現在研究されているものは、水素化脱水素反応系が2-プロパノール/アセトン系とシクロヘキサン/ベンゼン系であり、水蒸気添加脱水反応系がtert-ブタノール/iso-ブテン系である。

(1) 2-プロパノール/アセトン系

図-6は、東大の斎藤泰和らの研究グループが行っ

表4 開発中の反応・混合・吸収反応例

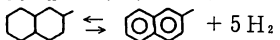
作動媒体	反応・混合・吸収物質	開発主体	規模	備考	
水	CaO → Ca(OH) ₂ ; CaCl ₂ → CaCl ₂ ・6H ₂ O (CaCl ₂ +LiBr)混合溶液	名古屋大学 日立機械研 (共同) 中部電力技術 (共同) 明治大学 USCエネルギー研究所 (米国) 日立製作所, NEDO	基礎 基礎 基礎 基礎 11kW実証	太陽熱, 排熱(400℃前後) → 夜間電力 昇温(527℃以上) 夜間電力 太陽熱暖房 冷凍(COP=0.6) 夜間電力, 熱源(85~120℃) 冷凍(7℃以下)	
	CaBr ₂ ・H ₂ O → CaBr ₂ ・2H ₂ O	日立造船, NEDO	3.5kW実証	夜間電力, 熱源(150℃) 昇温(150℃以上)	
	CaC ₂ O ₄ → CaC ₂ O ₄ ・H ₂ O H ₂ C ₂ O ₄ → H ₂ C ₂ O ₄ ・H ₂ O NaOH水溶液/水 NaOH水溶液 (CH ₃) ₂ C=CH ₂ → (CH ₃) ₂ COH NH ₄ CO ₂ NH ₂ → NH ₄ CO ₂ NH ₂ ・nH ₂ O	Dijyon大学(フランス) Dijyon大学(フランス) 東工大 太陽エネルギー研究所(米国) 東工大 Lyon大学(フランス)	基礎 基礎 基礎 基礎 基礎 基礎	冷凍 冷凍 冷凍(-15℃) 基礎 排熱(50℃), 昇温(90℃以上) 貯蔵	
	アンモニア	CaCl ₂ ・2NH ₃ → CaCl ₂ ・6NH ₃ MnCl ₂ → MnCl ₂ ・NH ₃ NiCl ₂ ・2NH ₃ → NiCl ₂ ・6NH ₃ NaSCN・nNH ₃ → NaSCN・(n+1)NH ₃ NaSCN・nNH ₃ → NaSCN・(n+1)NH ₃	Quebec大学(カナダ) Perpignan大学(フランス) IHI, NEDO 蓄熱容量10,000kcal Wisconsin大学(米国)	5kW実証 2kW実証 実証 基礎	冷凍(-20℃), 熱源(150℃) 冷凍(-25℃) 夜間電力, 昇温(200℃以上) 太陽熱(60℃), 昇温(100℃)
	メタノール	CaCl ₂ → CaCl ₂ ・nCH ₃ OH 2LiBr+ZnBr ₂ LiBr	EIC研究所 (米国) AEG-Telefunken (西ドイツ) Clanfield工大(英国) Delft大学(オランダ) Aahhen工大(西ドイツ)	基礎 基礎 基礎 基礎 5-10kW試験	昇温(127℃, COPH=1.5), 冷凍 昇温(50℃→100℃) 冷凍(-10℃), 増熱 計算 冷凍(-10℃, COP=1.2~1.4)
	メチルアミン	CaCl ₂ ・2CH ₃ NH ₂ → CaCl ₂ ・6CH ₃ NH ₂	三菱電機, 関西電力 阪大基礎工 Perpignan大学(フランス)	1kW実証 基礎 20kW実証 50kW試験	夜間電力, 冷凍(10℃) 冷凍 排熱(120℃以上)冷凍(-10℃)
水素	(CH ₃) ₂ CO → (CH ₃) ₂ CHOH	東大(吸熱系), 文部省 東農工大(発熱系) 電総研 IGC/INP Toulouse(フランス) Idaho 工学研究所(米国) 東農工大, 文部省	基礎 基礎 基礎 基礎 基礎 基礎	プロセス排熱・地熱 昇温(70~80℃ →170~230℃) 太陽熱, 昇温 圧縮型(計算) 計算(107℃→227℃, COP=2.7) 熱化学水素製造プロセス排熱, 燃料 電池排熱(200℃→350℃, COP>4) 熱輸送, 計算	
	C ₂ H ₄ → C ₂ H ₆	エネルギー輸送・貯蔵 研究所(イタリア) Idaho工学研究所(米国)	基礎 基礎	計算(177℃→302℃, COP=2.5)	
	C ₂ F ₄ H ₂ OH (TFE)	CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃ (E18)	三菱重工業, NEDO	5kW実証	夜間電力, 昇温(200℃)
R11, R12 代替フロン	水(クラスレート生成) 水(クラスレート生成)	化学技術研究所, NEDO 三菱重工業 Oak Ridge研究所(米国) 学技術研究所	実証 商業化 基礎 基礎	夜間電力, 冷凍(10℃以下) 300冷凍トン 冷凍	

ている2-プロパノールの吸熱液相脱水素反応(70~80℃)とその逆反応のアセトンの発熱気相水素化反応(160~230℃)を利用するヒートポンプの基本構成を示したものである。濃縮分離操作のために蒸留塔を組み込んだシステムである。常圧で操作する。吸熱系の触媒は超微粒子ニッケル触媒や微粒カーボンに担持させた白金およびルテニウム触媒がアセトンによる吸着

阻害の少ない高活性なものとして実験的検討が行われている^{18,19)}。触媒は、2-プロパノール液中にそのまま分散させて使用する。

発熱系の触媒は、超微粒子ニッケルを使用し、それを活性炭に担持させたものや陽極酸化アルミニウム担体に担持させたものを使用する。触媒は、チューブ型熱交換器の中に充填したり、伝熱面上に担持させたり

表5 ケミカルヒートポンプ用の候補触媒反応¹⁷⁾

1. DISSOCIATION/HYDROGENATION
$CH_3OH \rightleftharpoons CO + 2H_2$
$NH_3 \rightleftharpoons 1/2 N_2 + 3/2 H_2$
$i-C_3H_7OH \rightleftharpoons (CH_3)_2CO + H_2$
$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_6 + 2H_2$
$C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3CHO + H_2$
$C_6H_{11}OH \rightleftharpoons C_6H_5OH + 3H_2$
$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$

$C_5H_{10}NH \rightleftharpoons C_5H_5N + 3H_2$
$CH_3OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2$
$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$
2. DEHYDRATION/HYDRATION
$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$
$i-C_3H_7OH \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2O$
$(CH_3)_3COH \rightleftharpoons (CH_3)_2C_2H_2 + H_2O$
3. DISSOCIATION/OXIDATION
$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2 O_2$
4. STEAM REFORMING
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$
$CH_3OCH_3 + H_2O \rightleftharpoons 2CH_3OH$
$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2$
5. OTHER
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$
$HCONH_2 \rightleftharpoons CO + NH_3$
$HCOOCH_3 \rightleftharpoons CO + CH_3OH$

て電着法を開発した²⁰⁾.

システムの熱効率は、吸熱反応温度78℃、発熱反応温度200℃の場合に36%と試算されている²¹⁾. 工場排熱²²⁾, ゴミ焼却場排熱のほか、地熱³⁾ や太陽熱²³⁾ そして夜間電力を利用するシステムの検討も行われており、幅広い利用形態が可能な系である²⁴⁾. この反応系は、電子総合研究所の田中らのグループが、太陽熱集熱器と組み合わせた化学的貯蔵とヒートポンプおよび熱輸送を行えるシステムとして本年より実験的検討を始めている. フランスのPrevostら²⁵⁾ も圧縮式のシステム評価を行っている.

石川島播磨重工業は、この反応系を利用して地熱発電所から蒸気に随伴して噴出する熱水を用いて、150℃の水蒸気を1時間あたり10tの割合で生産する大型プロセスの概念設計を行った³⁾.

(2) シクロヘキサン/ベンゼン系

従来の蒸気圧縮型ヒートポンプのケミカル版に相当するシステムである.

この反応系は、個々の反応については多くの研究がなされているが、ケミカルヒートポンプ用としての研究は著者らのほかに、化学技術研究所²⁶⁾, 米国のIdaho

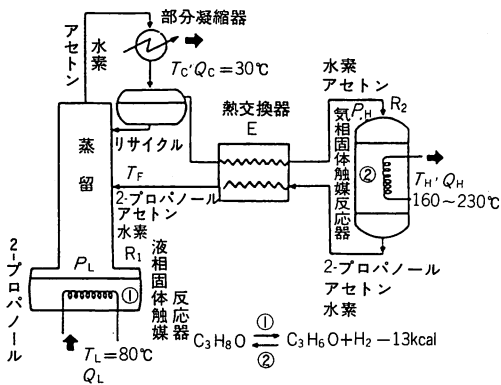


図-6 アセトン-水素-2プロパノール系 CHPの流れ図

して熱交換器型の反応器として使用する. 神谷ら²⁰⁾ は、熱交換器型反応器のシミュレーションを行い、充填型よりプレートフィン表面を触媒化したほうが、高い伝熱性と高出力を持つことを示した. また、金属表面上に超微粒子ニッケルを担持させる新たな方法とし

図-7 機械圧縮型ケミカルヒートポンプのフローシート

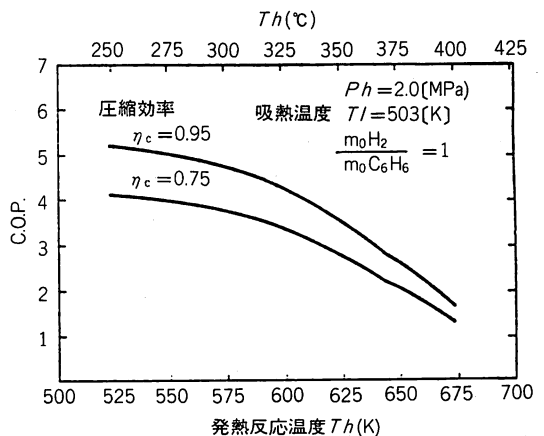


図-8 有機系圧縮型ケミカルヒートポンプのCOP

国立研究所、イタリアのエネルギー輸送貯蔵研究所²⁹⁾などで行われているが、実験的な検討は日本だけである。

著者らの提案しているシステムの構成を図-7に示す²⁹⁾。吸熱反応は、常圧ないし減圧下でアルミナ上に白金を担持した触媒を使用する。発熱反応であるベンゼンの水素化は、白金触媒下で20気圧の高圧下で行う。大きな体積変化の起きるこの反応の平衡関係を圧力操作でずらし、吸熱温度より発熱温度を高くすることができる。昇圧には、水素用の圧縮器とベンゼン用の排熱ボイラーを使用するのが特徴である。このシステムのC.O.P. (成績係数で、投入した電気エネルギーに対する取り出した熱エネルギーの比)を、圧縮器の効率をパラメーターにして取りだし温度に対してプロットしたのが図-8である。吸熱温度230℃で化学量論比で循環させた場合の計算結果である。

化学技術研究所の伊藤ら³⁰⁾は、5 wt%白金担持アルミナペレットを用い、流通式積分反応器にて反応速度の測定を行い、ベンゼンの脱離過程を律速とする式を得ている。山関ら³¹⁾は、市販の純アルミニウムパイプの表面を陽極酸化と熱水担持処理を組み合わせた方法で白金触媒を多孔質なアルミナ皮膜上に担持する方法を開発した。

ヒートポンプに用いる場合として、この反応系は、分離と組み合わせた膜分離反応器が提案されている。反応途中で生成物の水素を抜き取ることで平衡転化率を越える反応を行なうことができる。分離膜にパイコール³²⁾やパラジウム³³⁾を用いた研究が報告されている。これらは、反応分離の手法として興味深い研究である。

ベンゼンの水素化については、多くの研究がなされているが、ケミカルヒートポンプで使用する300℃以上の高温下での気相水素化反応についての研究は少ない。山関ら³²⁾は、この反応についてもアルミニウム製のパイプやスパイラル状の材料表面を白金担持触媒としたものを開発した。この反応系は、200℃レベルの工場排熱の利用のほかに、メタノールを燃料とした磷酸型燃料電池の排熱を改質器にまわすシステム、UT-3熱化学反応サイクルに結合して太陽エネルギーによる熱化学水素製造プロセス構成するシステム、海底の熱水鉱床の熱を輸送するシステムなど新しい技術に対して蓄熱とヒートポンプ機能の付与による応用範囲の拡大にも効果があると言われている。

(3) 新しい提案

tert-ブタノール/水/iso-ブテン系は、東工大の神沢、加藤ら³³⁾の提案した系である。このシステムは、前の2つのシステムの分離操作と圧縮操作を組み込んだもので、50℃の排熱を90℃に昇温する時のCOPは、4.5と試算されている。

3.3.2 無機化合物の利用

400℃以上の高温で作動するヒートポンプで開発が進められているのは、名古屋大学の架谷、松田らの提案しているCa(OH)₂/H₂O/CaO系だけである³⁴⁾。400℃前後の中温熱源と常温水を冷却熱源として527℃以上の熱を発生させられる系である。中温熱源には、高温の工場排熱のほか太陽集熱器の熱利用も検討されている。現在、日立機械研や中部電力技研らが共同して、メッシュ型やフィン付きプレート型の熱交換器を多段充填層反応器に改良した装置による反応試験が行われている³⁵⁾。伝熱特性を改良するため、銅のプレートやメッシュそしてグラファイトなどの添加が効果的であると報告されている³⁶⁾。

高温型に比べ常温以下の冷熱を発生させる系の研究は、日本ほかにフランスやカナダに多くみられる。その中で塩化カルシウム/メチルアミン系は、最も研究が進んでいる。三菱電機と関西電力は、夜間電力を利用した空調用のシステムを研究している³⁷⁾。夜間に塩を再生し昼間のピーク時にメチルアミンを吸収させ、その際蒸発するメチルアミンの気化熱で冷熱を発生させるシステムである。フィン付き伝熱管を用いた15段の棚段充填層反応器による放熱能力2.3kW規模の試験運転を目標に研究が行われている。阪大の伊藤ら³⁸⁾による速度論的な基礎研究も行われている。フランスの国立科学研究センターのあるパルピナン大学では、-10℃以下の冷熱を120℃以上の熱源により発生させる冷凍システムの研究が行われている。20kW出力の実証試験が行われた³⁹⁾。現在、50kW出力の装置の試運転が行われている⁴⁰⁾。反応容器は、数センチ四方のセル状に区切られたメッシュ製の厚さ1センチ程度の円形トレイ上に塩化物粉末を充填し、それを円盤状のプレート型熱交換器ではさみ多段に重ねた構造をしている。伝熱性と反応性を向上させるためにグラファイトを塩に混入させており、これが特許となっている。図-9は、グラファイトの効果による熱分解速度が急速に向上している結果である⁴¹⁾。現在のところ、120から150kW/m²の出力が得られていると報告されている。この研究は、エルフ社との共同研究である。エルフ社は、このシステムの商品化を目指している。

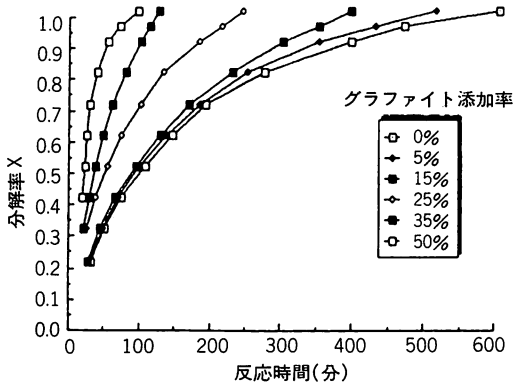


図-9 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2 + 4\text{CH}_3\text{NH}_2$ 反応の固体の分解率に与えるグラファイト添加の効果⁴⁾

カナダのケベック大学のValkovら⁴²⁾は、塩化カルシウム/アンモニア系の研究を行っている。150℃の熱源から-20℃の冷熱を得る5kW規模の装置の実証試験を行っている。フランスのMartin⁴³⁾は、塩化マンガニン/アンモニア系で-25℃の冷熱を発生させる2kWのシステムの実証試験を行っている。

1985年から開始された通産省工業技術院の「スーパーヒートポンプエネルギー集積システム」の開発プロジェクトにおいても、ケミカル蓄熱技術として無機化合物系が多く研究されている⁴⁴⁾。これらは、夜間に高温出力型圧縮式ヒートポンプにより発生する熱を化学蓄熱し、高温熱もしくは冷熱として利用するもので、操作条件を変えればケミカルヒートポンプとしての機能をもたせることもできる。現在、蓄熱容量10,000kcal級のベンチプラントの建設が終了し、評価作業の段階にある。その後、パイロットプラントへ移行する計画である。明治大学の藤井ら⁴⁵⁾は、高温熱に昼間の太陽熱を利用した新しい冷暖房システムを提案している。

4. ケミカルヒートポンプの将来

以上この5年間のケミカルヒートポンプ研究の動きを概観してみた。前回の時と比較して実用化が水素吸蔵合金や吸着系で進み、無機塩系で多くの実証試験が行われている。有機系は、まだ研究室規模の試験段階であるが、大型化と熱輸送性に有利な系であるので、今後の研究成果が待たれる。開発の技術的な鍵をいかにして熱移動速度と物資移動速度を向上させ、反応出力を上げるかにかかっており、それぞれの研究における成果を他の反応に応用することで、開発の進捗が速まると思われる。また、繰り返し操作における粉化、

凝集、劣化による出力の低下を抑える工夫もこれからの課題である。触媒を使用する場合は、伝熱性、選択性、高活性そして耐久性が求められており、従来の触媒工学の最先端の成果に加えて新たな展開を必要としており、しばらくは大学や国立の研究所での基礎研究が続くと思われる。

参考文献

- 1) 亀山秀雄; ケミカルヒートポンプの現状と将来, エネルギー・資源, 5巻, 6号 (1984), 551-560.
- 2) 藤原一郎; 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.
- 3) 吉田邦夫, 斎藤泰和 監修; ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック (1985), サイエンスフォーラム
- 4) 四十宮 他; ケミカルヒートポンプ特集, 冷凍, 60巻, 1号 (1985).
- 5) ヒートポンプ技術開発センター; 日本のヒートポンプ, 第2版 (1988).
- 6) 水素吸蔵合金利用開発委員会 編; 水素吸蔵合金利用開発委員会調査研究報告書, 大阪科学技術センター発行 (1985).
- 7) 岩崎正英ほか; ケミカル・エンジニアリング, 31巻, 11号 (1986) 73.
- 8) 田村敬二, 吉田裕志; 水素吸蔵合金を利用した空調ヒートポンプの研究, 化学工学協会第21回秋季大会, SN207 (1988).
- 9) 大西敬三; 水素吸蔵合金を利用したヒートポンプの稼働例, 省エネルギー, 39巻, 1号 (1987) 113-119.
- 10) 畑中基秀, 竹田晴信, 相原道尚; 水素吸蔵合金を利用したコンプレッサ式ヒートポンプの特性, 資源・エネルギー, 9巻, 4号 (1988) 381-385.
- 11) 松下昌生; 固体吸着剤使用の冷凍機, 87'新テクノシンポジウム, Part 4, 日本能率協会 (1987) 47-55
- 12) Tchernev D. I.; Actes de Institut International du Froid, Israel, 14-19 Mars (1982) 205.
- 13) Pons M and Grenier Ph.; ASME JSEE, Vol. 109 (1987) 303.
- 14) Douss, N.; Etude Experimentale de Cycles a Adsorption Solide, Pompes a Chaleur Chimiques de Hautes Performances, Vol. 2, No. 5 (1988) 192-201.
- 15) 藤原一郎, 佐藤眞士; セピオライトを用いた吸着系ヒートポンプシステムの検討, 化学工学協会第20回秋季大会予稿 (1987), SM209.
- 16) Simonot-Grange M. H., et al.; System liquide-gaz-adsorbant microporeux et machine frigorifique a affinite chimique, Pompes a Chaleur Chimiques de Hautes Performances, Vol. 2, No. 5 (1988), 145-153.
- 17) 亀山秀雄, 山下 勝, 斎藤泰和; ヒートポンプにおける触媒の利用, 触媒, Vol. 31, No. 5 (1989), 285-289.
- 18) 山下 勝 ほか4名; ケミカルヒートポンプ用液相脱水素触媒に対する前処理条件の影響, 日本化学会誌, 1988 (1988), 1289-1290.
- 19) 伊藤えり ほか5名; 懸濁貴金属触媒を用いるアルコール液相脱水素反応, 1989年触媒学会討論会予稿 (1989), 4CO5
- 20) 神谷幸雄 ほか3名; アセトン-水素-2-プロパノール系ケミカルヒートポンプの発熱反応器の研究, 化学工学協会秋季大会予稿 (1989), SM302, SM303,

- 21) Saito, Y., H. Kameyama and K. Yoshida ; Catalyst-assisted chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation / 2-propanol dehydrogenation for upgrading low-level thermal energy, *Int. J. of Energy Research*, 11, 594 (1987)
- 22) 総合研究開発機構委託研究 ; エネルギー共同利用型コンビナートの研究, テクノバ (1984).
- 23) NEDO委託研究 ; 太陽エネルギー等に関する技術調査, 工業開発研究所 (1986).
- 24) 亀山秀雄 ; 紙パルプ産業におけるケミカルヒートポンプ, 紙パ技協誌, Vol. 41, No. 7 (1987), 583-591.
- 25) M. Prevost and R. Bugarel ; Cycle de pompe a chaleur avec reaction chimique, *Pompes a Chaleur Chimiques de Hautes Performances*, Vol. 2, No. 5 (1988), 375-381.
- 26) 伊藤直次 他 3 名 ; 白金触媒によるシクロヘキサン脱水素反応の速度解析, 石油学会誌, Vol. 28, No. 4 (1985), 323-327.
- 27) Cacciola, G., G. Restuccia, V. Recupero, and N. Giordano ; Chemical heat pump using heat of reversible catalytic reactions, *Int. J. of Energy Research*, Vol. 11 (1987), 519-529.
- 28) Kameyama, H. et al. ; Study of catalyst-assisted chemical heat pump with reaction couple of benzene hydrogenation and cyclohexane dehydrogenation, *World Congress I I I of Chem. Eng.* (1986), 6 d-107.
- 29) 山関憲一 ほか 5 名 ; 陽極酸化アルミナ触媒のケミカルヒートポンプ反応器への応用, 第22回化学工学会秋季大会予稿, (1989), SM304.
- 30) Itoh, N., Y. Shindo, K. Haraya and T. Hakuta ; A membrane reactor using microporous glass for shifting equilibrium of cyclohexane dehydrogenation, *J. Chem Eng. Japan*, Vol. 21, No. 4 (1988), 399-404.
- 31) Kikuchi, E. et al., *Chem. Lett.*, 1988, 1687.
- 32) 山関憲一 ほか 3 名 ; 陽極酸化アルミニウムを用いたケミカルヒートポンプ用触媒体の検討, 第21回化学工学会秋季大会予稿 (1988), SN114.
- 33) 加藤之貴, 本多卓也, 神沢 淳 ; 低温度用昇温型有機系ケミカルヒートポンプの研究, 第22回化学工学会秋季大会予稿 (1989), SM301.
- 34) 松田仁樹 ほか 3 名 ; Ca(OH)₂/CaO系可逆反応を用いる高温化学ヒートポンプの固体層温度応答, 化学工学論文集, Vol. 14, No. 6 (1988), 769-778
- 35) 平松正義 他 4 名 ; ケミカルヒートポンプ用多段トレー式熱交換器の伝熱特性, 化学工学会第22回秋季大会予稿 (1989), SM211.
- 36) 小倉裕直 ほか 5 名 ; Ca(OH)₂/CaO反応系ケミカルヒートポンプにおける固体反応層の伝熱性能の検討, *ibid.*, SM213.
- 37) 土井 全 ほか 3 名 ; CaCl₂-CH₃NH₂系化学蓄熱装置の蓄熱特性, 化学工学協会第21回秋季大会予稿 (1988), SN112.
- 38) 伊藤龍象 ほか 5 名 ; メチルアミン-塩化カルシウム系ケミカルヒートポンプの反応特性, 化学工学会第54年会予稿 (1989), C303.
- 39) Lebrun M ; Dimensionnement de prototype de pompe a chaleur chimique de 20kW, Report IMP-CNRS (1985).
- 40) Amouroux, M., M. Lebrun and D. Lucazeau ; Analyse modelisation et simulation d'un prototype de pompe a chaleur chimique, *Pompes a Chaleur Chimiques de Hautes Performances*, Vol. 2, No. 5 (1988), 330-339.
- 41) Crozat, G. B. Spinnet and M. Amouroux ; Systemes de gestion de L'energie thermique bases sur des reactions solid-gaz, *ibid.*, 310-319.
- 42) Valkov, V. et al. ; Prototype d'une pompe a chaleur chimique CaCl₂-NH₃, *ibid.*, 340-345.
- 43) Martin, F. ; Presentation d'une machine frigorifique a reaction chimique, *ibid.*, 437-442.
- 44) 山岸喜一郎 ; スーパーヒートポンプエネルギー集積システム, 省エネルギー, Vol. 41, No. 1 (1989), 61-71.
- 45) Fujii, I. et al. ; Experimental study on chemical heat pump using CaCl₂, *Proc. of ISES Solar World Cong.* (1989), 528.

