

1-10 化学熱輸送システムの研究開発

架谷昌信・小林敬幸・出口清一・渡辺藤雄・小林潤・窪田光宏（名古屋大学）

1. 研究の目的と概要

循環型都市の構築に向けては、リサイクルなどの物質循環と共に、エネルギーの高効率利用の促進が不可欠であることは言うまでもない。この観点からわが国のエネルギー消費構造を概観すると、わが国で投入される1次エネルギーのうち、有効に利用されているのはわずかに35%程度であり、残りの約65%は未利用のまま排熱エネルギーとして大気中に放散されている。この現状を踏まえると、エネルギーの効率的な利用を図るには、未利用のまま大量に廃棄されている排熱をいかに有効に利用するかがそのキーポイントになると考えられる。排熱の有効利用を考えた場合、3つの大きな阻害要因が考えられる。量的ミスマッチ、質的（温度的）ミスマッチ、地理的ミスマッチである。量的ミスマッチに対しては熱エネルギーの貯蔵（蓄熱）技術、質的ミスマッチには吸着ヒートポンプ技術があり、本研究開発においても蓄熱・熱改質機能を有する吸着ヒートポンプの開発を行ってきた。最後の地理的ミスマッチに対する技術として熱輸送技術がある。熱輸送技術としては、従来から水、スチームなどを中心とした顕熱、潜熱輸送技術として研究開発が進められてきた。しかしながら、いずれの熱輸送方法についても長距離熱輸送に適さないという課題点があり、その効果は極めて限定的なものにならざるを得ない状況にある。これに対して、化学熱輸送技術は熱エネルギーをいったん化学物質エネルギーに変換させた後、物質輸送の形で熱エネルギーの輸送を行わせるため、従来のヒートパイプに比べ輸送経路からの熱損失が少なく長距離の熱輸送が可能である、熱化学反応を伴うためエネルギー密度が高いなどの利点が挙げられる。このため、古くより科学熱輸送技術に関する検討はなされてきているものの比較的高温を対象温度域とした例が多く、排熱の2/3を占める80℃以下の低温熱エネルギーに対して有望な反応系の探索が十分であるとは必ずしもいえない。そこで、本テーマではこの低温熱エネルギーにターゲットを当てた化学物質の混合を利用した化学熱輸送技術を新たに提案し、その可能性についての研究開発を実施した。具体的には、混合を利用する熱輸送技術の提案と熱力学データに基づく最適混合系の抽出および冷熱生成実験結果に基づく本法の有効性の評価を行った。

2. フェーズIの成果

2-1. 目的および目標

フェーズIでは、混合を利用する熱輸送技術に関して、まずその概念提案を行うと共に、熱力学データに基づいて冷熱発生型の化学ヒートパイプ組み込み混合系の候補選択を行うことを目的とした。

2-2. 実施内容および結果

提案システムの概念

提案のケミカルヒートパイプは2種類の化学物質を混合する際の冷熱発生を利用するものであり、その作動原理を以下に説明する。Fig. 1は本システムの概念図であり、出熱部、蓄熱部とそれらをつなぐパイプとで構成され、以下に説明する3プロセスで作動する。1)固体と液体または2種類の液体の混合を行い、混合に伴う吸熱を利用して冷熱を発生させる。2)混合溶液を排熱など低レベル熱源を利用する蒸発、乾燥、晶析もしくは蒸留操作によって初期の2物質に分離し、蓄熱を行う。3)分離し

た 2 物質の輸送によって冷熱輸送を行う。

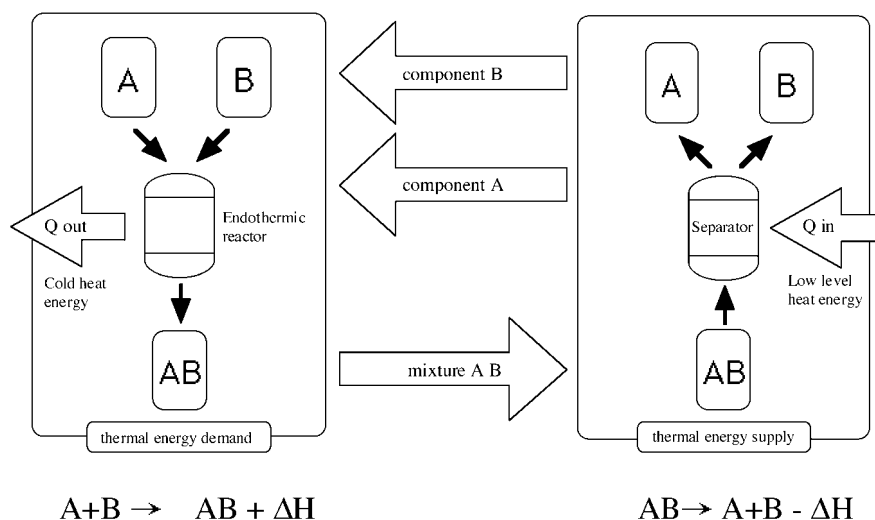


Fig. 1 Conceptual diagram of the chemical heat pipe

冷熱発生系

混合による冷熱発生型ヒートパイプを対象として検討した固・液、液・液混合系の例を Table 1 に示す。固・液系については、一定量の溶媒 (100g) に対する発生冷熱量を文献値¹⁾より計算し、そのエンタルピーを示す。計算値は 273 K における飽和溶解度より溶解量を求め、その値に標準溶解エンタルピーを乗じて求めた。

液・液系については 298 K における混合エンタルピーを示す。また、エンタルピー値の他に各系の吸熱の際の温度降下幅がこのケミカルヒートパイプへの適用範囲を決定する重要な因子となる。そこで上記の系について予め後述の実験に使用した断熱容器を用いて最大温度降下幅 T_{max} を測定し、この混合エンタルピーとの関係を Fig. 2 に示した。なお、本システムは冷熱の生成、輸送を環境温度で行うことを想定しており、 T_{max} も初期温度 303 K の条件下で測定した。

固・液系では硝酸アンモニウム / 水系のエンタルピー値、 T_{max} 値が最大である。これに比べて尿素 / 水系はエンタルピー値で 70 %、温度降下幅で 80 % 程度、他はより低い値を示す。そこで本件研究では固・液系では尿素 / 水系、硝酸アンモニウム / 水系の 2 系を選定した。なお、尿素 / 水系の水溶液は中性で装置の腐食性の問題が回避されること、常温常圧では固体として安定して存在できること、尿素、硝酸アンモニウムともに比較的安価に入手できることなどのために有力な蓄熱物質候補となりうると考えられる。

液・液系の中ではイソブタノール / アセトニトリル系が両値とも最大である。他はエンタルピーでその 80 ~ 58 %、温度降下幅で 93 ~ 25 % の値を示す。本研究では検討試料の中でイソブタノール / アセトニトリル、1ブタノール / アセトニトリル系の 2 系を採用した。

Table 1 Heat of solution for cold energy generation

solid/liquid system			
component A(solute)	component B(solvent)	enthalpy [kJ/kg]	
ammonium nitrate	water	38.0	
urea	water	27.8	
ammonium hydrogenfluoride	water	14.3	
acetamide	ethanol	5.38	
liquid/liquid system			
component A	component B	molar fraction X_A [-]	enthalpy [kJ/kg]
iso-butyl alcohol	acetonitrile	0.5	38.7
1-butanol	acetonitril	0.5	30.9
ethanol	cyclohexane	0.5	22.3
methyl athetate	heptane	0.5	22.2

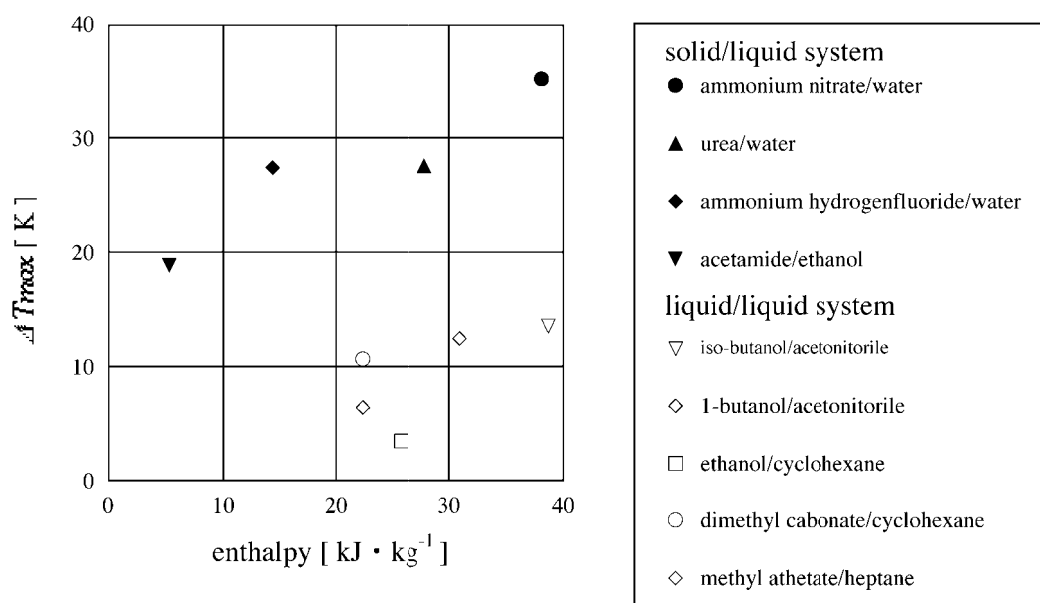


Fig. 2 Relationship between enthalpy and ΔT_{max}

2 - 3 . フェーズI のまとめ

フェーズIでは、固・液系、液・液系の2化学物質を混合する生じる冷熱を利用するケミカルヒートパイプを提案し、熱力学データに基づく2化学物質の最適組み合わせの検討を行った。この結果、固・液系では尿素/水系および硝酸アンモニウム/水系、液・液系ではイソブタノール/アセトニトリル系、1-ブタノール/アセトニトリルにおいて大きな冷熱生成量を有することが確認され、混合を利用する冷熱発生型ケミカルヒートパイプの候補反応系であることを明らかにした。

3. フェーズII の成果

3-1. 目的および目標

フェーズII では、フェーズI の検討により決定された混合を利用するケミカルヒートパイプの候補反応系について、各候補反応系の冷熱出力特性を実験的に検証することを目的とすると共に、得られた結果に基づいて本提案システムの効率計算を実施し、その有効性について明らかにすることを目的とした。

3-2. 実施内容および結果

実験装置および方法

冷熱発生実験

Fig. 3 に実験装置図を示す。装置は石英ガラス製で、上部には水溜め、下部に内径 70 mm、深さ 150 mm の混合容器がバルブを介して接続されている。混合容器はデュワー瓶 (内容積 577 cm^3) 型となっており真空断熱がなされ、容器内はスターラーにより攪拌できる構造になっている。混合容器内の温度は、底面より 1 cm 上方の壁面近傍、同じく底面より 1 cm 上方の中心付近、さらにそれより 1.5 cm 上方の 3 点に挿入した K 熱電対により測定できる。実験は、2 物質を水溜め、混合容器にそれぞれ封入し、バルブ操作によって溶質と溶媒の混合を開始させ、混合に伴う溶液温度の経時変化の測定を行った。なお、固・液系の実験では固体物質を混合容器内に装填し、溶媒 (200 g) を速やか (約 50 g/s) に流下させた。またこの場合、固体装填量によって固体モル分率 X_A を変化させた。

再生実験

硝酸アンモニウム / 水、尿素 / 水系の蒸発・乾燥再生を例とする実験を行った。その実験装置の概略図を Fig. 4 に示す。装置は市販の熱重量分析装置 (島津製作所製、TGA-50) を用いた。試料には 273 K 付近での飽和濃度を想定し、ここではいずれも 40 wt% の水溶液を使用した。実験は昇温速度 10 K/min で昇温し、その後、60 分間所定温度に保ち、その間の重量減少変化を記録した。蒸発・乾燥温度は排熱利用を想定し 353 K、363 K で行った。

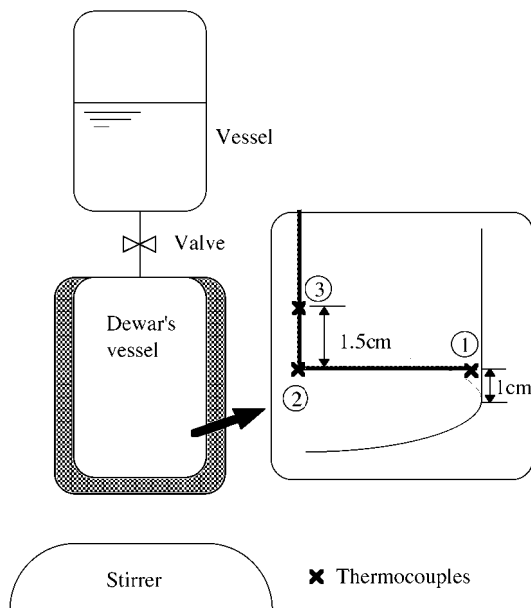


Fig. 3 Schematic drawing of experimental apparatus for generating heat of mixing

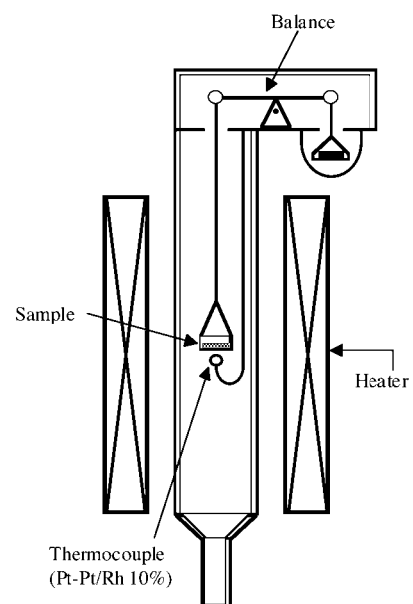


Fig. 4 Schematic drawing of thermogravimetric analyzer

実験結果および考察

冷熱出熱過程

固・液混合系

各固・液系について後述の溶解に伴う温度降下幅 (ΔT) の実測値とその溶液の比熱より次式から算出される溶解熱量 (Q_L) を X_A との関係で Fig.5 に示す。

$$Q_{L,exp} = C_p \cdot \Delta T \quad (1)$$

図中の実線は固体が完全に溶解した場合に発生する冷熱量であり、次式の標準溶解エンタルピーならびに希釈エンタルピーより求められる理論値である。

$$Q_{L,theo} = (\Delta_{sol} H - \Delta_{dill} H_{(m \rightarrow 0)}) \cdot \frac{n_A}{M_{total}} \quad (2)$$

Q_L は固体モル分率の増加、すなわち溶解量の増大に伴って大きくなり、実測値と理論値は誤差 5 % 以内で一致している。従って使用した実験装置によって得られた結果に基づいて出熱特性を評価してもよいことが分かる。

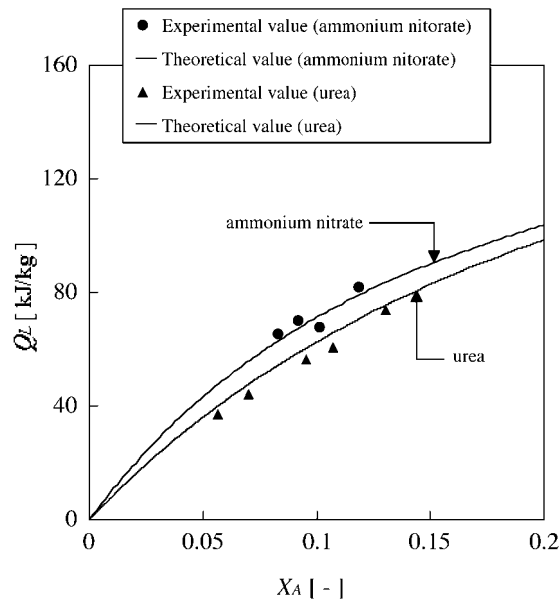


Fig. 5 The quantity of heat of mixing with change in molar fraction

Fig. 6 に尿素 / 水系について尿素、水重量をそれぞれ 70 g および 200 g ($X_A=9.50 \times 10^{-2}$) とした場合を例とする混合開始後の容器内温度測定位置ごとの温度経時変化を示す。図中の \square 、 \circ は装置図の熱電対位置と対応している。温度経時変化は測定位置によって異なるが、実験開始後 40 s 以降にはいずれも同一の温度に漸近すること、およびこの漸近温度は本系の混合容器を断熱系と仮定した場合の断熱到達最低温度と 5 % 以内で一致している、およびこの傾向は X_A 値に関わらずほぼ同一であることが確認される。従って以下では測定点 \square を混合容器内の溶液の代表温度変化として検討を行う。

Figs. 7, 8 に尿素 / 水系および硝酸アンモニウム / 水系について固体混合比を変化させた場合の温度経時変化を横軸に時間、縦軸に $(T - T_{min}) / (T_{max} - T_{min})$ を取り整理した図を示す。いずれも混合開始後に急速な温度降下を示す。尿素 / 水系では実験開始後約 10 ~ 15 s 後に、硝酸アンモニウム / 水系では約 10 s 後に最低温度に達している。この温度降下幅は、 X_A 値の増加に伴って増大する傾向にあり、尿素、硝酸アンモニウムの各系においてそれぞれ $X_A=1.07 \times 10^{-1}$ および 1.19×10^{-1} の時に最大温度降下幅を示し、本実験範囲内では最低温度 274.7 および 272.7 K に達することが確認される。

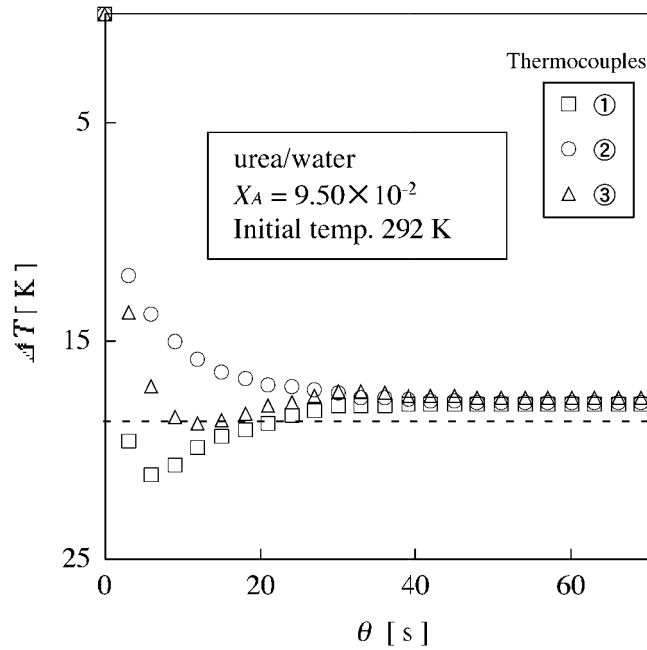


Fig. 6 Temperature change of solution in the mixing vessel

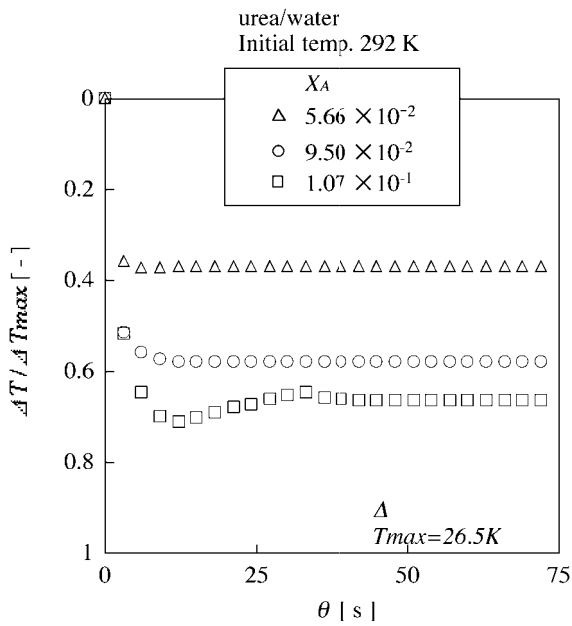


Fig. 7 Effect of X_A on temperature change for urea/water system

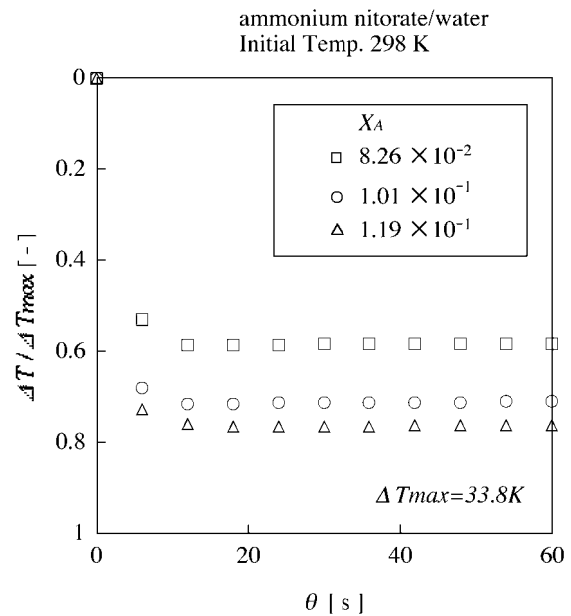


Fig. 8 Effect of X_A on temperature change for ammonium nitrate/water system

液・液混合系

Fig. 9 に液・液系での成分 A のモル分率 X_A と混合エンタルピーの関係を示す。これより採用した 2 系はともに $X_A=0.4$ 付近に最大出熱値が存在する。Fig. 10 にイソブタノール/アセトニトリル系について $X_A=0.5$ を例とする溶液温度の経時変化を初期温度をパラメータとして示す。初期温度にかかわらず混合開始後急速な温度降下を示し、およそ 30 s 程度で最低温度に到達する。また、その温度降下幅 (T) も、ほぼ同一値を示す。なお、この傾向は 1 ブタノール/アセトニトリル系についても同様に観察され、 T 値もほぼ同じ値を得た。

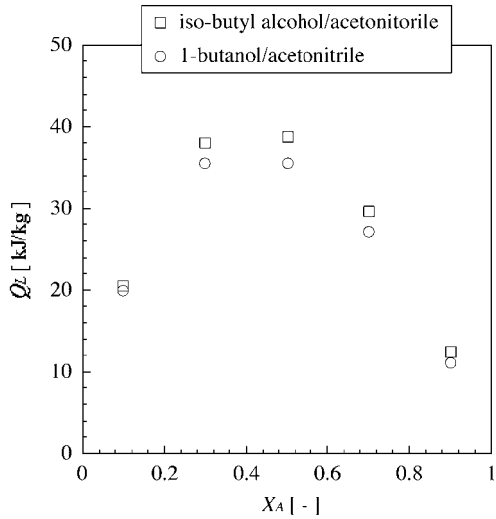


Fig. 9 The quantity of heat of mixing

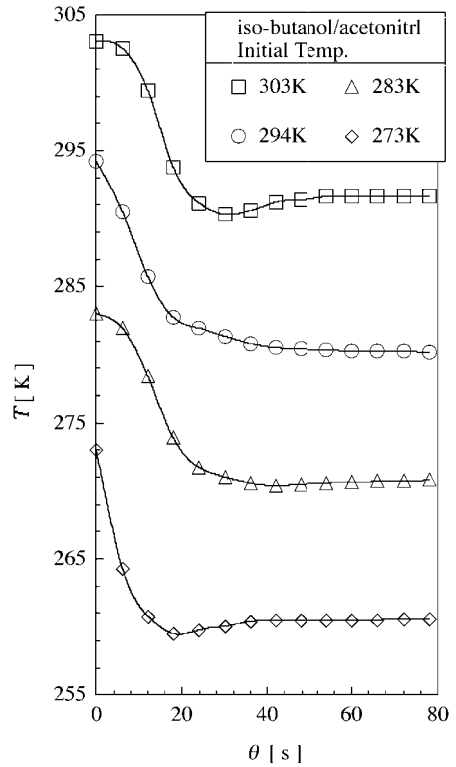


Fig. 10 Effect of initial temperature

再生過程

固・液混合系

Fig. 11 に TGA による各系の水分蒸発率の経時変化を示す。またこの結果から得られる蒸発・乾燥速度を Fig. 12 に示す。本実験範囲内では両系とも 353 K、363 K でそれぞれ 25 min、40 min 程度の比較的短時間で蒸発・乾燥が完結し、再生が完了する。また、蒸発・乾燥速度には両系とも恒率期間とそれに続く減率期間を経て再生されることが観察される。この速度は高温において増大し、353 K から 363 K への 10 K の温度上昇に対して約 2 倍となる。

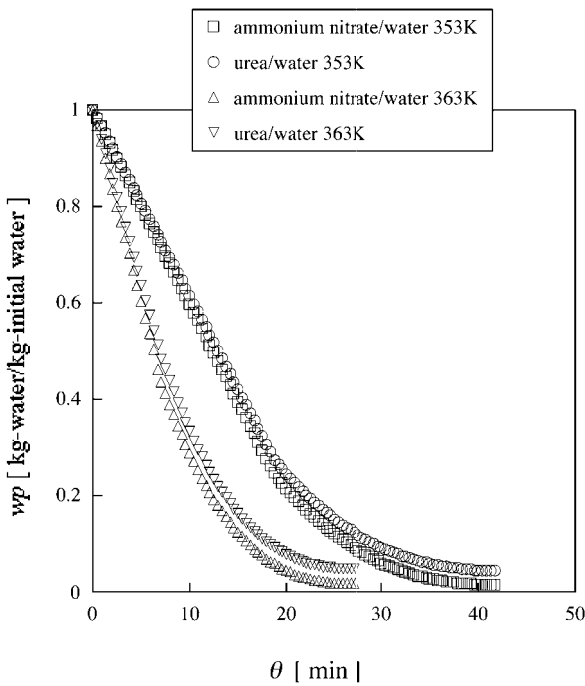


Fig. 11 Solution evaporated profile

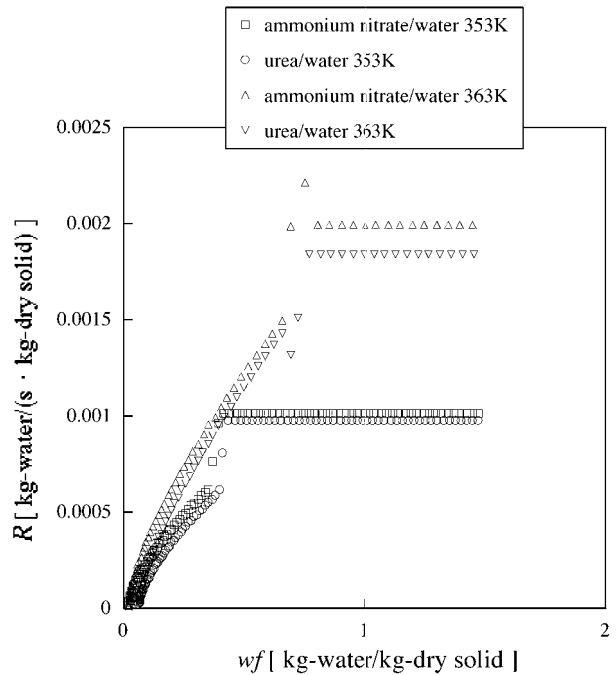


Fig. 12 Drying characteristic curve

液・液混合系

混合溶液の一般的な蒸留塔による分離を想定した再生法の評価を行った。その結果を Table 2 に示す。蒸留塔の計算には CHEMCADII を用いた。計算の条件は、蒸留塔の段数：20、蒸留塔入り口の溶液モル比および温度：0.5 および 303 K、コンデンサー温度：303 K（夏期外気温度を想定）、リボイラーの温度は蓄熱に用いる排熱の温度（343 K、353 K）とした。計算結果より常圧では蓄熱に 378 K の熱が必要となることが分かった。さらにフラッシュ蒸留を行うことにより 343～353 K の低レベルの熱源の使用が可能となるが、再生に必要な熱量は操作条件にかかわらず同程度となることが明らかとなった。

Table 2 The quantity of heat required for distillation

Temperature at reboiler [K]	Pressure at feed [kPa]	The quantity of heat required for distillation [kJ · kg ⁻¹]
378	103	190.5
353	38	183.9
343	24	188.3

冷熱出力

冷熱出力は混合方法や装置形状により変化するものであるが、前述のように装置の妥当性ならびに再現性が確認されていることから、本実験装置基準の熱出力 (W) を Figs. 7～10 の結果を用いて次式より計算し、その結果を Table 3 に示す。ここで m は実測の漸近温度の 95 % 到達時間とした。なお、計算には代表温度点の値を用いている。

$$W = C_p \Delta T / \theta_m \quad (3)$$

得られた値は、冷熱発生型として検討されているシリカゲル / 水系吸着ヒートポンプ²⁾ に対して、固液系で 830 % および 1360 %、液・液系で 140 % および 120 %、スーパー活性炭 / アルコール系吸着ヒートポンプ³⁾ に対して固液系で 553 % および 907 %、液・液系で 93.4 % および 80.6 % となり、本系が高出力型冷熱発生機器として機能することが分かる。さらに液・液系は実験開始温度を変化させても温度降下幅は変わらないため、より低温度域での操作が可能なケミカルヒートパイプシステムとなりうると思われる。

Table 3 Cold heat output

	X _A [-]	θ_m [s]	DT [K]	W [kW/kg]
urea/water	1.07×10^{-1}	5.6	17.6	5.0
ammonium nitrate/water	1.19×10^{-1}	5.8	25.8	8.2
iso-butanol/acetonitril	0.5	31	12.5	0.84
1-butanol/acetonitril	0.5	32	13.3	0.73

3 - 3 . フェーズ II のまとめ

フェーズ I で提案を行った混合を利用した冷熱発生型ケミカルヒートパイプについて、固・液系では尿素/水系および硝酸アンモニウム/水系、液・液系ではイソブタノール/アセトニトリル系、1-ブタノール/アセトニトリルにおける冷熱出熱についての実験的検討を行った結果、1) 固・液、液・液混合の際の吸熱により十分な冷熱発生が認められた、2) 固・液系の尿素 / 水、硝酸アンモニウム / 水系

はいずれも大きな熱出力がある。また、液・液系は、初期温度にかかわらず温度降下幅は変わらない、
3) 固・液系、液・液系とも 353 K 以下の熱源の利用によって蓄熱が可能となることが明らかとなった。
以上より、本システムが低温排熱利用型の冷熱蓄熱・輸送技術として機能することが示唆された。

4 . 成果の達成度

本テーマでは、排熱の高度利用を図る上での障害要因である熱の発生源と利用源の間の地理的ミスマッチを解消する技術として化学熱輸送に着目し、その基礎的な検討を実施した。具体的には2つの化学物質を混合することにより生成する冷熱に着目した新たな化学熱輸送技術の提案と最適混合系の選択および冷熱生成実験およびメタノール改質可逆反応を利用する熱輸送技術の提案を行った。この結果、混合を利用したケミカルヒートパイプでは 80 以下の低温熱エネルギーの蓄熱・輸送が可能であることが明らかとなると共に十分な冷熱出力能力を有することが明らかとなり、ケミカルヒートポンプとして機能する可能性が示された。しかし、本系の実用上で問題となる混合物の高効率分離技術に関する検討までは至らなかった。以上より、本テーマの達成度は 80 % である。

5 . 今後の課題

4 で示したように、本テーマで開発した化学熱輸送技術の実用化に向けては冷熱を発生した後の混合物を以下に精度よく、かつ低エネルギー消費で分離するかが最大の課題点である。本テーマでは最も基本的な蒸留システムを用いた場合についての試算を行ったが、蒸留操作の場合ではエネルギー消費量が大きく、結果的にシステム効率が低い値になってしまう。以上を踏まえると、今後の課題点としては混合物の高効率な分離技術の確立が不可欠であると考えられる。この点に関して、今後は膜分離なども候補にした広範な分離技術に関する検討が課題点として挙げられる。

参考文献

- 1) The Chemical Society of Japan ; Kagaku Binran Kisoheh Kaitei 4 Ban, Maruzen, Tokyo, Japan (1997)
- 2) Ito, M., F. Watanabe and M. Hasatani ; “Cold Energy Generation Characteristics of Adsorption Heat Pump Using Direct Heat Exchanger Module,” Kagaku Kogaku Ronbunshu, 22, 926-929 (1996)
- 3) Kanamori, M., M. Hiramatu, K. Katsurayama, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani ; “Production of Cold Heat Energy by Alcohol/Activated Carbon Adsorption Heat Pump with a Disk-Module-Type Adsorber,” J. Chem. Eng. Japan, 30, 434-439 (1997)