

化学蓄熱によるオフライン熱輸送技術の開発

Development of off-line heat transport technology using chemical heat storage

堀井雄介*

1. はじめに

我が国における2014年度における部門別最終エネルギー消費量は、家庭部門1,937PJ/年、業務他部門2,418PJ/年に対して、製造業では5,813PJ/年と大きい。なかでも製造業における熱エネルギーの利用量は全体の半分以上の約3,200PJ/年を占めるとされ、工場で使用される熱エネルギー利用量のうち、約35%程度の1,138PJ/年は未利用排熱として

放出されているとの報告がある⁽¹⁾。一方、近年、省エネ法の改正により未利用熱活用制度が創設され、余剰排熱・未利用排熱を有効活用していく土壤が醸成しつつあるが、排熱の利用には距離的・時間的な制約により、熱の有効活用は思うように進んでいない実態がある。本報では、その制約の解消に貢献する化学蓄熱を用いた排熱回収・蓄熱及びオフライン熱輸送と熱利用システムによる地域全体での熱の面的エネルギー利用に向けた技術について取り上

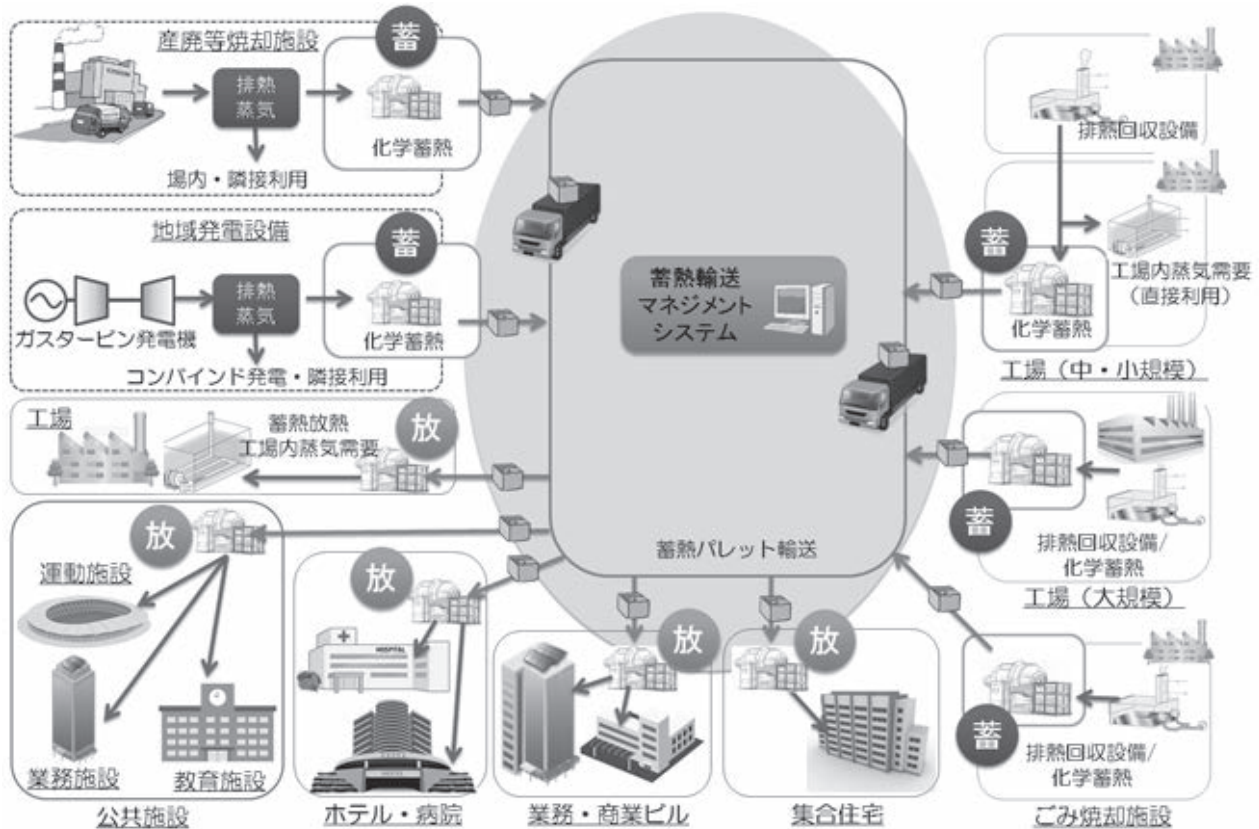


図1 地域熱の有効活用（熱輸送事業）イメージ

*トヨタ自動車株式会社 プラント・環境生技部技術総括室技術企画1G

表1 蓄熱材の比較表

	化学蓄熱 (開発品)	吸着系蓄熱材 ※NEDO ニュースリリースより	潜熱蓄熱材 (既存技術)
蓄熱材	マグネシウム系	ゼオライト等	エリスリトール、酢酸 Na等
蓄熱量	1GJ/m ³	0.59GJ/m ³	0.20GJ/m ³
利用温度	200~250℃ (蒸気・空調・給湯)	80~120℃ (空調・給湯)	60~120℃ (空調・給湯)
熱媒 (安全性)	熱媒油(第4石油類)の 輸送を伴わない	熱媒油(第4石油類)の 輸送を伴わない	熱媒油(第4石油類)の 輸送を伴う

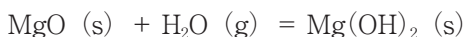
げる。

我が国における蓄熱輸送に関する取り組みは、潜熱蓄熱材による事業化事例はあるものの、現状では蓄熱材の蓄熱密度、蓄熱量が少ないことで事業採算性を確保が難しい。また、化学蓄熱材については学術論文までの取り組みに止まり事業化された例は未だない。表1に各種蓄熱材の特徴比較を示す。本報で触れる化学蓄熱は化学反応を用いた蓄熱のため、潜熱蓄熱材の5~6倍程度の蓄熱密度がある、水がなければ反応が進まないため放熱ロスがなく、半永久的に蓄熱が可能、放熱反応時の温度が高く、蒸気発生が可能、といった特徴がある。これらの特徴を生かし、事業性を確保したうえで工場団地、地域全体で省エネを進めることができる技術として期待されており、本技術の開発、普及を通して我が国全体の省エネルギーに資することを目的としている。

2. 蓄熱材基材について

酸化マグネシウム / 水系化学蓄熱材は、350℃程度で蓄熱可能であり、理論蓄熱密度が約1,400kJ/kgと高い特徴を持ち、安価で安全であることから産業排熱の利用に適した実用材料として期待されている。また、低温域ほど排熱量が多いことから、より低温での蓄熱ができれば活用の幅が広がる。そこで、タテホ化学工業(株)では、千葉大学との共同研究により酸化マグネシウム / 水系化学蓄熱材の蓄熱温度低温化技術に着目し、実用化開発を行っている。ここでは、熱輸送事業に用いている化学蓄熱材の概要について紹介する。

酸化マグネシウム / 水系の化学蓄熱材の基本的な動作原理は、以下の反応式で示す可逆的な化学反応を熱出力操作と蓄熱操作に用いる。



ここでは、右向きの反応が発熱を伴う水和反応であり、左向きの反応が吸熱を伴う脱水反応である。この化学反応における蓄熱・熱出力操作の動作媒体は水蒸気であり、安全性、汎用性に優れる点におい

て、実用上の利点がある。また、蓄熱した状態にある酸化マグネシウムは、常温(20℃±15℃)、常湿(相対湿度45~85%)下において、著しく水和反応が進むことはなく安定した熱貯蔵が可能である。

実際の利用にあたっては、工場排熱の多くは350℃より低温であり、低温になるほど排熱量が多いため、通常の水酸化マグネシウムでは対応できないケースがほとんどであった。そこで、劉らが開発した水和物を生成しやすい金属塩を水酸化マグネシウムに添加することで、脱水反応温度を低温化する技術⁽²⁻⁴⁾の実用化を図った。この低温化技術は、排熱の利用可能な温度域を広げるだけでなく、同じ蓄熱操作温度においては反応速度が向上するため、蓄熱操作時間を短縮することもできる。タテホ化学工業(株)では、塩化リチウム添加水酸化マグネシウム系蓄熱材の量産手法を確立し商品化を行った。

図2に汎用品の水酸化マグネシウムと商品化した化学蓄熱材の性能比較として、日本工業規格が定める標準状態の大気中、毎分10℃で昇温し、500℃まで加熱した際の水酸化マグネシウムの脱水反応挙動をモル分率変化にて示す。実験は熱天秤を用い、試料の脱水反応に伴う質量変化から、試料に含まれる水酸化マグネシウムのモル分率を算出した。これにより、汎用品の水酸化マグネシウムでは、脱水反応によるモル分率の変化が350℃付近から始まっており、蓄熱操作には350℃以上の熱が必要ながわかる。一方、化学蓄熱材では脱水反応は300℃付近から始まっており、300℃以上の熱で蓄熱操作が可能ながわかる。

図3に蓄熱操作として化学蓄熱材の脱水反応をアルゴン気流下300℃で30分間加熱した後、熱出力操作として酸化マグネシウムの水和反応を水蒸気流通(水蒸気分圧57.8kPa)下110℃で80分間行った際の、試料に含まれる水酸化マグネシウムのモル分

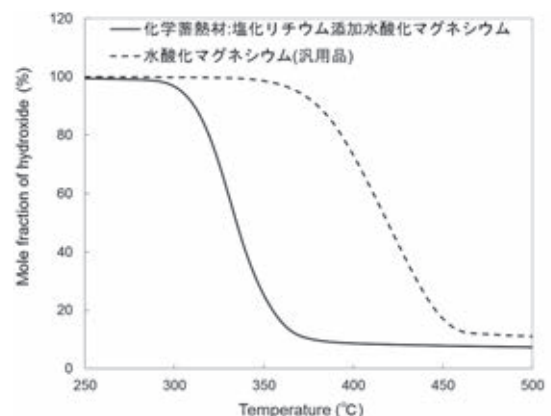


図2 化学蓄熱材の脱水反応挙動

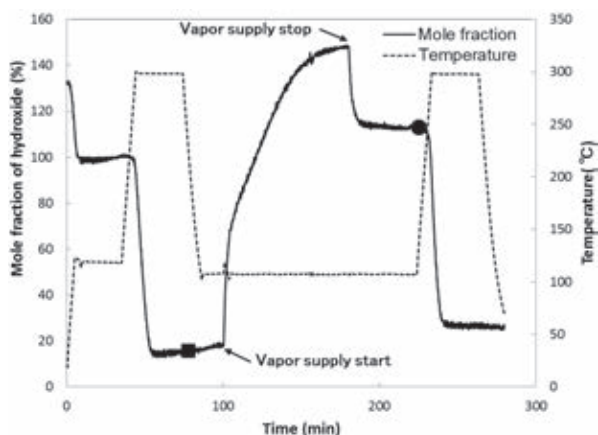


図3 化学蓄熱材の脱水・水和反応挙動

率変化を示す。この図より、化学蓄熱材ではこの条件において脱水反応、水和反応ともによく進行していることがわかる。よって、この化学蓄熱材では、300°Cでの蓄熱操作と85°C程度の飽和水蒸気（水蒸気分圧 57.8kPa）を用いることで熱出力操作が行える材料といえる。

現在進めている熱輸送事業においては、事業採算性の向上のために、新たな添加剤を探索し250°C程度のより低い温度域で蓄熱操作が可能な化学蓄熱材を開発し、実証を進めている。

3. 反応プロセスについて

反応プロセスにおいては実用機において事業採算性の観点より、以下の目標を達成できる反応システ

ムの開発を目指している。

○蓄熱操作：蓄熱体温度 270°C（入力温度 300°C）、水蒸気圧力 5kPa にて 2h 以内に反応完了

○放熱操作：蓄熱体温度 170°C（出力温度 150°C）、水蒸気圧力 58kPa にて 2h 以内に反応完了

これまでの検討により反応速度の向上に向けて反応プロセス側では熱媒体（反応器）－化学蓄熱体間の伝熱速度の向上が課題となっており、この向上のために反応器内部に造粒した蓄熱体を充填し、そこに空気を通すことで熱及び水分のやり取りを行う空気流通式反応器を採用した。その反応器内部シミュレーションによる反応器設計と設計空気条件を満たす反応システムの設計、評価について紹介する。

3.1 反応器設計について

反応器設計については以下の手順で進めた。

STEP1：シミュレーションモデル作成

- ・差分法にて充填層モデル化を行い、物質収支、熱収支に加えて化学反応モデルを織り込む。

STEP2：充填式反応器でのフィッティング

- ・蒸気反応速度式を織り込んだシミュレーションモデルと、材料の反応性評価に用いる充填式反応器の実験結果とのパラメータフィッティングを行う。

STEP3：モデル精度確認

- ・パラメータフィッティングを行ったシミュレーションモデルを用い、より実証機に近い空気流通式試験機の試験結果と一致するかの検証を行う。

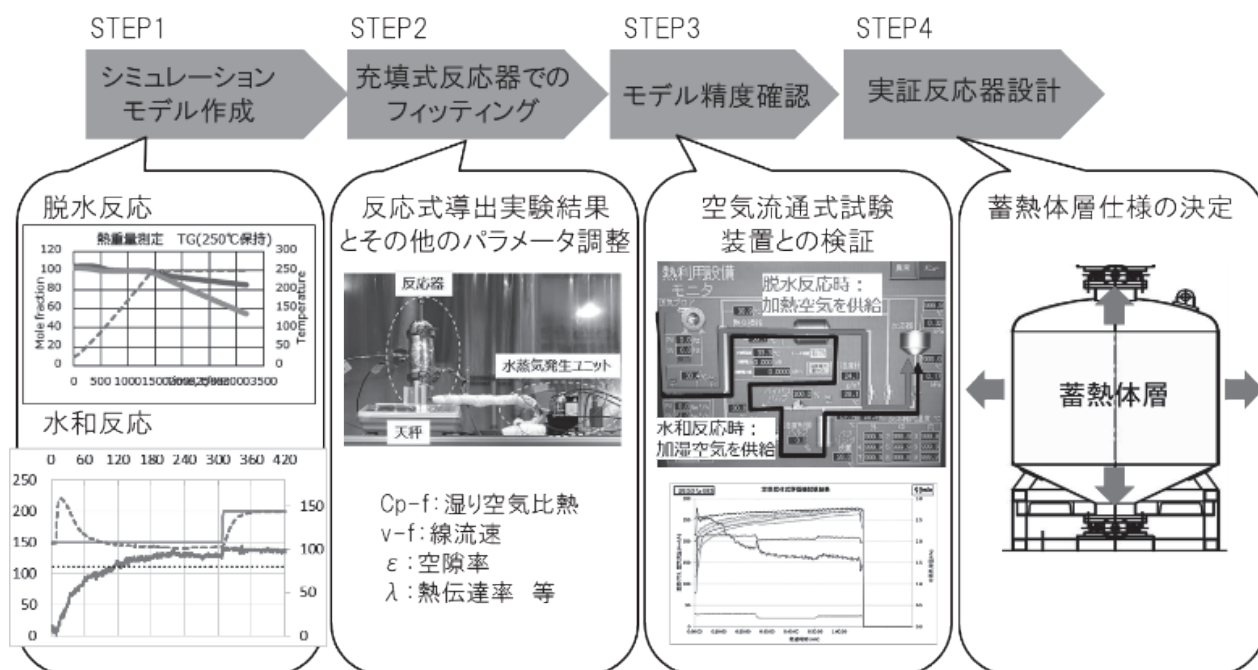


図4 検討手順

STEP4：実証反応器最適化

・精度確認したシミュレーションモデルを用い、目標達成可能な実証反応器仕様（蓄熱体層仕様）を決定する。

以上の検討の結果、反応部長さ 1m、φ 1.1m（内容積 1m³）の反応器にて目標反応速度、温度が達成可能と判断した。本基本設計に基づき詳細設計した反応器を以下に示す。

反応器は取り扱い及び運搬時の安全性から横置き式とし、本図では左のフランジから空気が入り、中心部の蓄熱体充填層を通過しながら反応し、右のフランジから出ていく。フランジはフェール式とすることで運搬時には簡易に取り外しができ、反応器ごと運搬するシステムとしている。また充填層の両端はパンチングメタル及び金属メッシュにより挟み

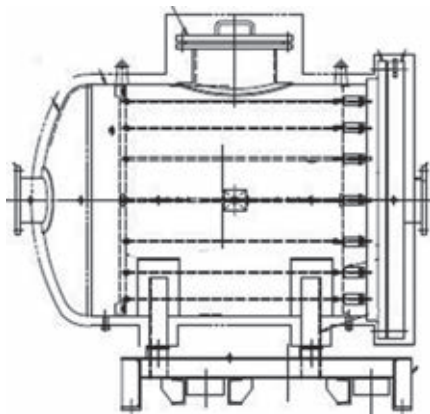


図5 反応器断面図

込む形で支持している。

3.2 反応システム設計、評価について

反応システム設計及び評価については以下の手順で進めた。

STEP1：システムフロー検討

・開発の開発目標を満足させるシステムを検討し、そのマテリアルバランス、ヒートバランス、制御フローなど基本仕様を決定する。

STEP2：構成機器設計、補機選定

・システムを構成する機器をマテリアルバランス、ヒートバランスに基づき設計、選定する。

STEP3：配置検討

・設計、選定した機器の建設予定地への配置検討を行い、作業動線、作業リスク低減検討を行う。

STEP4：機器製作、設置工事

・設計、選定した機器を製作し、建設予定地への設置工事を行う。

STEP5：評価試験

・建設したシステムの評価試験を実施し、目標達成を確認する。

以上の検討を行い、蓄熱側はアルミ溶解工場の排熱を回収するシステムとし、熱利用側は蒸気を発生させ自動車製造工程に供給するシステムとして実証評価装置を導入した。図7に示す熱利用側のシステムを例に説明する。加湿ユニットで加湿した空気を反応器に導入し、水和反応により発生した熱を空気で持ち出す。その熱で蒸発器内部の水を加熱し蒸気

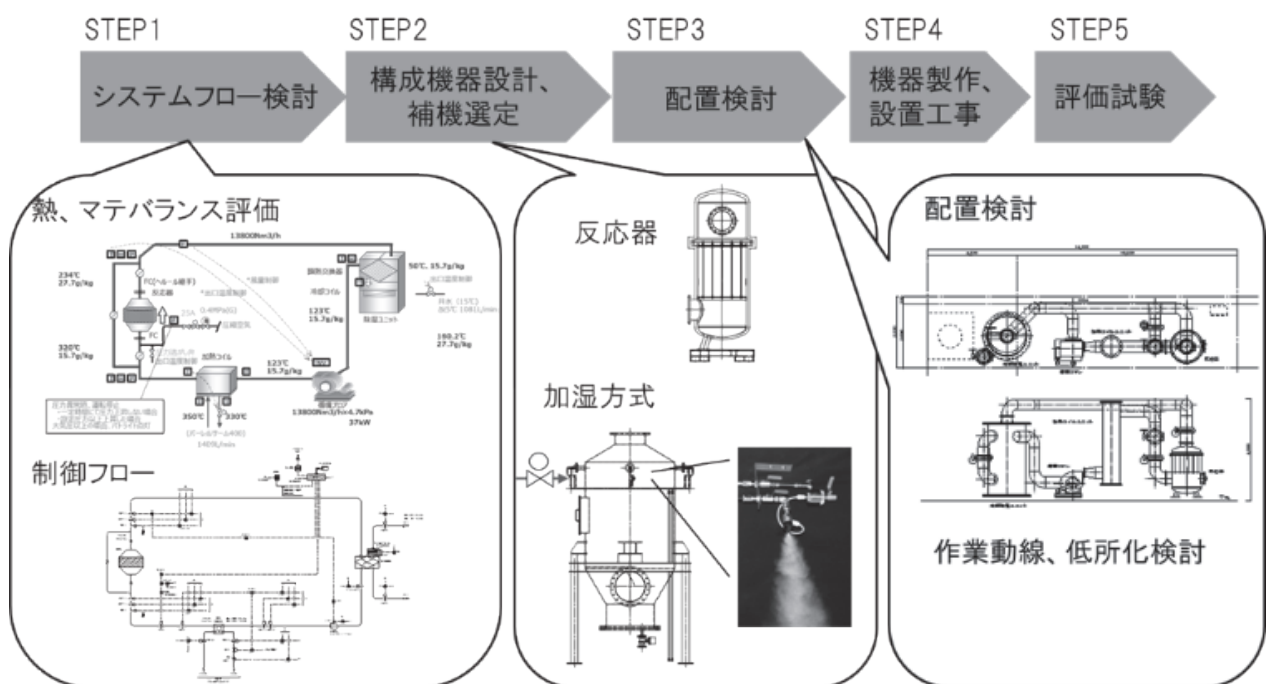


図6 検討手順

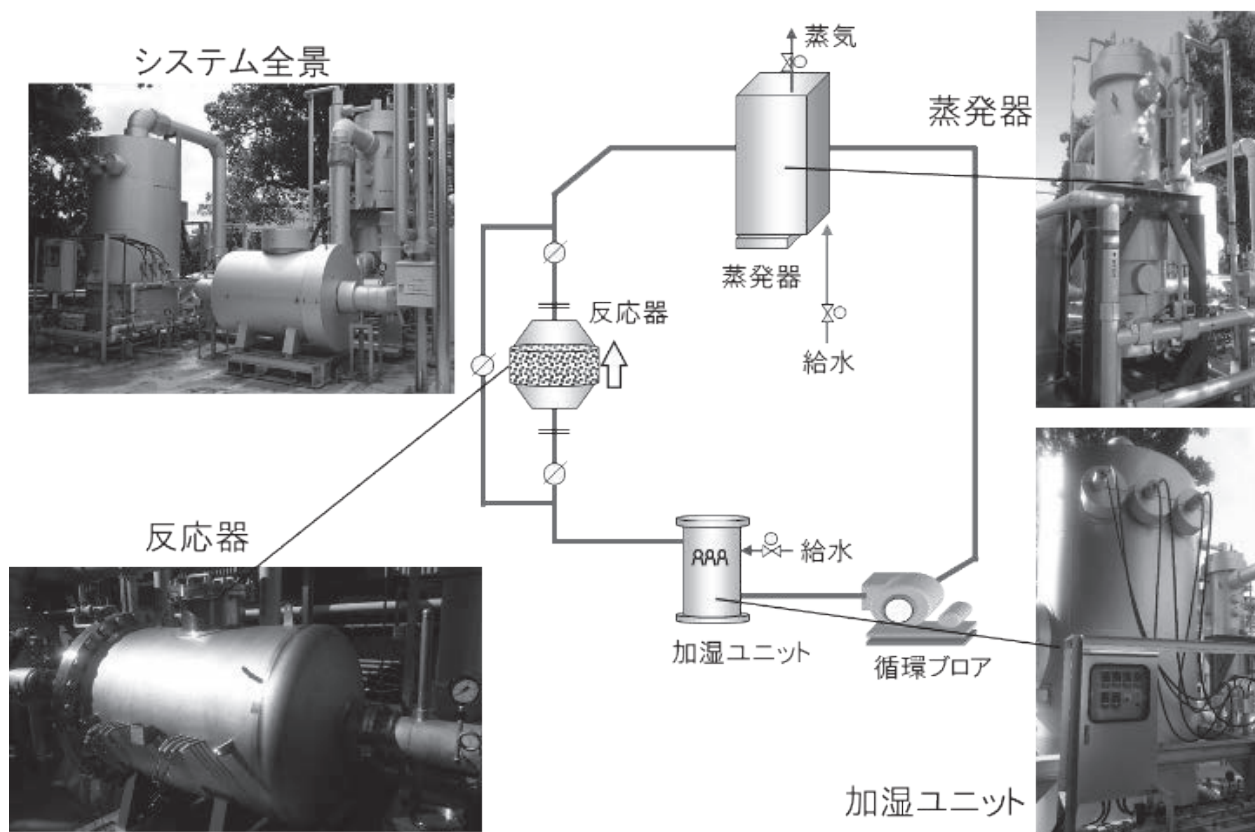


図7 熱利用側システムフロー

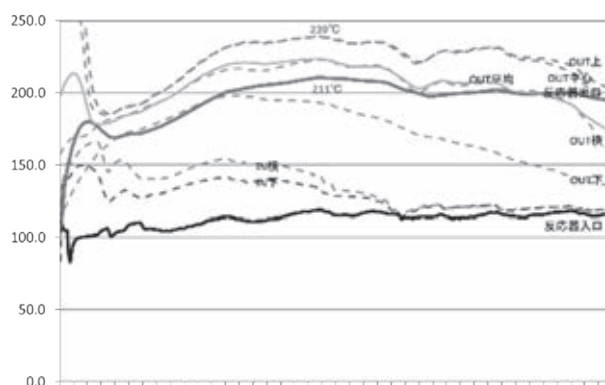


図8 システムにおける温度計測状況

を発生させ、循環プロアで循環させることで連続的に熱を取り出すシステムとしている。

また、図8に示すシステムでの温度計測により本システムの評価状況について紹介する。

熱利用側では蓄熱体温度（目標 170℃，最大 239℃），出力温度（目標 150℃，最大 211℃）となり温度目標を達成することができ、0.36MPaの水蒸気の発生を確認できた。

今後システム全体のさらなる性能改善を進めるとともに、反応器の軽量化、システムの簡易化、反応器接続作業の効率化等を進め、事業性の向上に努めていく。

4. 謝辞

本成果は（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業「蓄熱輸送システムでの利活用を目的とした化学蓄熱体と反応プロセスの実用化開発」の結果、得られたものである。この場をお借りして関係各位にお礼申し上げます。

5. 参考文献

- 1) 財団法人省エネルギーセンター「工場群の排熱実態調査研究」平成 13 年 4 月
- 2) J. Ryu, N. Hirao, R. Takahashi, Y. Kato: Chem. Lett., 37, 1140 (2008).
- 3) H. Ishitobi, K. Uruma, M. Takeuchi, J. Ryu, Y. Kato: Appl. Therm. Eng., 50, 1639 (2013).
- 4) H. Ishitobi, K. Uruma, J. Ryu, Y. Kato: J. Chem. Eng. Jpn., 45, 58 (2012).

略歴



堀井雄介

1998年東京工業大学大学院機械物理工学専攻 卒業
同年トヨタ自動車（株）入社 工場の原動力機器導入、開発に従事