

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20360428

研究課題名（和文） 化学蓄熱機能のハイブリッド化による高温プロセスの効率化

研究課題名（英文） Efficiency improvement of high-temperature process by hybrid of chemical heat storage function

研究代表者

加藤 之貴（KATO YUKITAKA）

東京工業大学・原子炉工学研究所・准教授

研究者番号：20233827

研究成果の概要（和文）： 酸化マグネシウム/水系を基とした化学蓄熱装置検討し高温プロセスシステムへのハイブリッド（複合）化を検討した。膨張化グラファイトと酸化マグネシウムを複合した化学蓄熱材を開発し熱天秤にて速度論的評価を行い、調製方法の最適化を進めた。材料を実用的なペレットに成形し、これを充填した化学蓄熱装置の性能を評価した。開発した蓄熱材料を有する化学蓄熱装置と高温プロセスとをハイブリッド化することでシステムの負荷平準化、省エネルギー性が促進することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Feasibility of hybrid thermal energy system which combines magnesium oxide/water chemical heat storage system and high-temperature process was discussed experimentally as an energy saving system. New heat storage composite material mixed with expanded graphite and magnesium hydroxide was demonstrated as high-performance material compared with conventional pure magnesium hydroxide. Pelletized material using the composite was developed also. The pellet was charged into a packed bed reactor of chemical heat storage system and measured its thermal performance. The chemical heat storage system using the composite was expected to contribute on load leveling and energy saving of a high-temperature process.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2009年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：化学蓄熱、ハイブリッド、高温プロセス、負荷平準化、排熱回収

1. 研究開始当初の背景

京都議定書を契機に、熱エネルギープロセスにおける熱利用の高度化は化石資源保護、二酸化炭素（CO₂）排出抑制の観点から再びわが国の重要なテーマとなっている[資源エネルギー庁：省エネルギー技術戦略 2007]。例

えばコジェネレーションの分野では既にガスタービン、ディーゼルエンジンの機械効率はわが国を中心に改善され、既にサイクル理論効率に近接するまでに至っている。エンジン効率のさらなる向上には、排熱の利用が重要となっている。コジェネレーションエンジ

ンの燃料から軸出力へのエネルギー変換効率は約 20~30%であり、残りは 200~300°C (中温と定義する)の排熱として放出される。排熱回収は顕熱、潜熱による回収が行われているが、通常蓄熱材料の物性の制約から 100°C以下の蓄熱が主であり。エンジン排熱に相当する中温排熱の質(エクセルギー)的な回収・保存が不十分である。そこで申請者らは高温プロセスで排気される中温排熱の回収・再生に着目した。一方、高温産業プロセスや太陽熱プロセスにおいては熱入力変動、需要変動への追従が重要である。熱入力側、負荷側双方に変動があり、どちらかに追従すると他方に追従ができず、エネルギー入出力に過不足が生じる。例えば太陽熱プロセスでは起動→出力変動→停止の繰り返しで非定常操作となり、起動時のシステム暖機などのために余分なエネルギー消費が発生し、実質の総合効率は定常理想操作に比べ低下する。この低下を克服する蓄熱技術が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では新規に開発した 300°C以下で駆動する化学蓄熱装置の高温プロセスシステムへのハイブリッド(複合)化を検討する。ハイブリッド化により熱入力・需要変動に対する追従性・効率性を高め高温プロセスのエネルギー効率を向上を目指す。申請者グループは従来困難であった 300°C以下で蓄熱を可能とする化学蓄熱材を開発した。

化学蓄熱は高密度、長時間貯蔵、広い操作温度域が利点である。本研究ではこの化学蓄熱材を用いた化学蓄熱装置を実証開発し、高温プロセスにこの蓄熱システムをハイブリッド化し、熱入力・需要変動への高効率な追従を実現し、その省エネルギー効果を評価する。そこで、新規材料を熱天秤、さらに充填層反応器を有する化学蓄熱装置にて性能を検討し、ハイブリッド化効果の評価を進めることとした。

3. 研究の方法

新たな化学蓄熱材は高熱伝導物質と水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) を混合したものである。この材料は 300°C以下で吸熱反応が進行しこの温度域の蓄熱が可能である。本材料は、高熱伝導性、高反応性を有している。高熱伝導物質としては膨張化グラファイト (EG) が高伝熱性、化学的安定性、安全性、低コスト性で優れていたため、これを採用している。混合反応材料の脱水反応(蓄熱操作に対応)、を熱天秤にて測定し、材料の最適化を目指した。さらに、反応促進のため塩化カルシウム ($CaCl_2$) を添加した $EG/Mg(OH)_2/CaCl_2$ (EMC)複合材料を開発検討した。また $EG/Mg(OH)_2$ 複合材料 (EM) につ

いてはペレット化を行い、充填層実験で実用的な化学蓄熱性能試験を行った。

(1) 熱天秤実験

EMCは次のように調整された。溶媒に $Mg(OH)_2$ 粒子を分散させ、ここにEGを加えてさらに反応性向上のために塩化カルシウム ($CaCl_2$) を第三物質として混合した。 $CaCl_2$ は吸湿性に優れ100°C以下の化学蓄熱材料として良く用いられている材料である。これらの混合溶液を乾燥して得られた $EG + Mg(OH)_2 + CaCl_2$ 複合材料 (EMC) に関して実験的検討を行った。ここで単位試料あたりの $Mg(OH)_2$ 重量と $Mg(OH)_2$ とEG合計重量との比を重量混合比 $n[-]$ 、 $CaCl_2$ と $Mg(OH)_2$ の混合モル比 $\alpha[-]$ と定義した。図1に開発した複合化学蓄熱材料(EMC) ($n = 0.5, \alpha = 0.1$) の電子顕微鏡写真を示す。

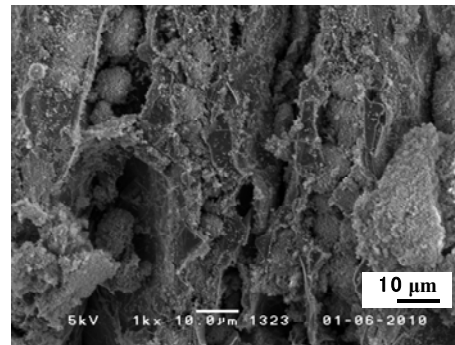


図1 複合化学蓄熱材料(EMC)
($n = 0.5, \alpha = 0.1$)

EMC の各成分の混合比による反応性の違いを検討し、EMC 材料の最適化を進めた。この実験は熱天秤を用いて行い反応性を評価した。

(2) 充填層試験

一方、ハイブリッドプロセスむけの実用的なケミカルヒートポンプ高伝熱性化学蓄熱材料の開発を並行して進めた。EG と水酸化マグネシウム複合材料 (EM) について充填層反応器を用いた化学蓄熱装置での検討を計画した。実用に向けて材料のペレット成形が重要である。溶媒に $Mg(OH)_2$ 粒子を分散させ、ここにEGを加えて混合し、乾燥した。乾燥粒子を錠剤成形器にて圧縮することで、ペレット化することに成功した。このペレット試料の性能を充填層実験で確認することとした。図2 ペレット化したEM材料を充填した反応器(ペレット直径7mm、容器直径は48mm)を示す。

実用に向けた化学蓄熱材料の基礎的反応性能を評価し、これを基に化学蓄熱装置の基礎特性の検討を目指した。実験より開発材料の有用性を実証することを開発目標とした。



図2 ペレット化したEM材料を充填した反応器（ペレット直径7mm、容器直径は48mm）

4. 研究成果

(1) 熱天秤実験

熱天秤実験による EMC の評価試験の結果を図3示す。本図は純 $Mg(OH)_2$ と EMC 複合材料の脱水反応における $Mg(OH)_2$ モル濃度経時率変の比較を示す。横軸が反応時間、縦軸が標準化反応率[-]である。脱水反応は $300^\circ C$ で行った。

ここで、反応転化率は Eq. (1) で定義した。

$$\text{Reacted Fraction } x = \left(1 + \frac{\Delta W_{H_2O}}{\frac{M_{H_2O}}{M_{Mg(OH)_2}} W_{Mg(OH)_2}} \right) \times 100 \quad (1)$$

ΔW_{H_2O} [g]は反応による水移動質量であり、熱天秤で測定した質量変化とした。 $W_{Mg(OH)_2}$ [g]は仕込み $Mg(OH)_2$ 質量、 M [$g \text{ mol}^{-1}$]は分子量を示す。

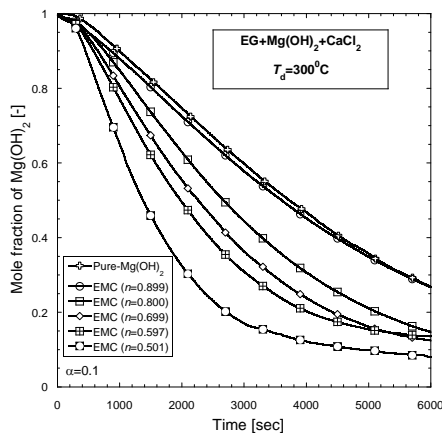


図3 熱天秤実験における純 $Mg(OH)_2$ とEMC複合材料の脱水反応時の $Mg(OH)_2$ モル濃度経時変化の比較

図3では混合モル比 α [-] = 0.1として、重量混合比 n [-] = 0.5~0.9に変化させ EMC の脱水反応特性を測定した。EMCは純 $Mg(OH)_2$ より早く脱水反応が進行することが確認された。EGの混入による伝熱促進による加熱の高速化、発生水蒸気の拡散抵抗の低下の効果の表れと考察できる。また、 n は小さいほど反応性が高くなることが明らかになり、図から $n = 0.5$ で最大になることが示された。以上から、EMCとくに $n = 0.5$ では脱水反応性能が高く、高効率で排熱の蓄熱回収が可能と期待できた。

(2) 充填層実験

充填層実験でのEMペレットの実験測定結果を図4に示す。図4はEMペレットと純 $Mg(OH)_2$ ペレットの蓄熱操作に対応する脱水反応の実験結果である。

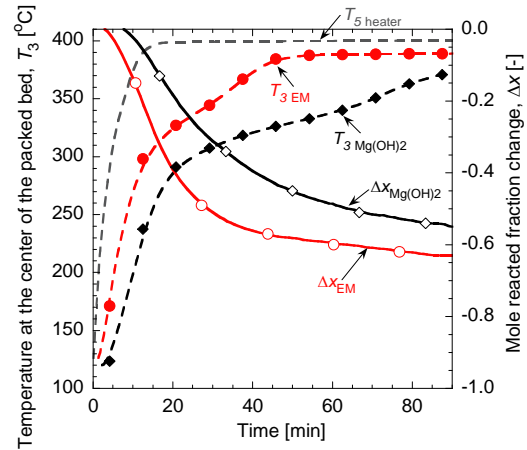


図4 充填層反応器における純 $Mg(OH)_2$ とEMペレットの脱水反応（蓄熱操作）時の反応転化率変化の比較

横軸が脱水反応時間、第1縦軸が温度、第2縦軸は Eq. (2) で定義されたモル反応転化率変化 (Δx) を示す。

$$\Delta x = \frac{(\Delta m / M_{H_2O})}{(m_{Mg(OH)_2} / M_{Mg(OH)_2})} - x_{ini} \quad (2)$$

反応層は充填層内壁の温度 (T_5) を調節値とし、この温度を $400^\circ C$ とするよう常温より加熱され温度調節された。温度 T_3 は充填層内試料の層断面中央の温度を示す。EMペレットは $Mg(OH)_2$ ペレットに比べて反応層中心温度の上昇が早いことがわかる。このことは

先ず、EG 混入により層内の伝熱性が高まり、EM 中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子に脱水吸熱反応に必要な熱をより高速に供給できたことを示す。同時に EM 中の脱水反応で生成する水蒸気が迅速に系外に移動したため、後続の脱水反応が継続的に進んだと考えられた。その結果、モル反応転化率変化の減少も速く、迅速に脱水反応が進行していることが確認された。以上から EM ペレットは形状が実用的でまた、反応性も純 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ より高いことが明らかになった。今回は膨張化グラファイトの伝熱促進効果、とペレット化の有効性を先ず評価するため、膨張化グラファイト+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 混合材料 (EM) についてのみ実験を行った。開発した EMC を用いることで 300°C 以下の低温域での蓄熱操作においても類似の性能が得られると期待できた。

化学蓄熱は高密度、長時間貯蔵、広い操作温度域が利点である。本研究ではこの化学蓄熱材を用いた化学蓄熱装置の基礎的性能を実証した。成果をもとに本化学蓄熱材料が従来材料に比べ高伝熱性でかつ高反応性を有していることが明らかになり、この高温プロセスと材料を用いた化学蓄熱装置をハイブリッド化することでシステムの負荷平準化、省エネルギー性が促進することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件) (全て査読有)

1. Hirokazu Ishitobi, Keirei Uriuma, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, "Durability of Lithium Chloride-Modified Magnesium Hydroxide on Cyclic Operation for Chemical Heat Pump", *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 45, No. 1, pp. 58-63 (2012)
 2. Seon Tae KIM, Junichi RYU, Yukitaka KATO, "Reactivity Enhancement of Chemical Materials Used in Packed Bed Reactor of Chemical Heat Pump", *Progress in Nuclear Energy*, 53, pp. 1027-1033 (2011).
 3. Y. Kato, "Development of Chemical Heat Pumps for Utilization of Low-temperature Waste Heats" (Review Paper), *J. Jpn. Inst. Energy*, 88(11), pp.986-993 (2009) (in Japanese).
 4. Y. Kato, R. Takahashi, T. Sekiguchi, J. Ryu; "Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides", *J. Intn'l J of Refrigeration*, 32(4), pp. 661-666 (2009) doi:10.1016/j.ijrefrig.2009.01.032.
 5. J. Ryu, N. Hirao, R. Takahashi, Y. Kato, "Dehydration Behavior of Metal-salt-added Magnesium Hydroxide as Chemical Heat Storage Media", *Chemistry Letters*, 37(11), pp. 1140-1141 (2008).
- [学会発表] (計 23 件)
1. Seon Tae KIM, Junichi RYU, Yukitaka KATO, "Reactivity Enhance of Packed Bed Chemical Material Using Expanded Graphite for Chemical Heat Pump", Proceedings of the 12th International Conference on Energy Storage (Innostock 2012), INNO-ST-04 (Poster), 16 (15-18) May, 2012, Lleida, Spain.
 2. Myagmarjav O., Kim S. T., Ryu Jun-ichi, Kato Yukitaka, "Effect of Lithium Bromide on Chemical Heat Storage Materials with Expanded Graphite", 化学工学会 第77年会、2012/3/16 (15-17)、工学院大学
 3. Kim Seontae, Uruma Keirei, Ryu Junichi, Kato Yukitaka, "The optimization of expanded graphite mixture as a chemical heat storage material", 化学工学会 第77年会、2012/3/16 (15-17)、工学院大学
 4. 石飛 宏和、水野 峻史、宇留間 慶麗、劉醇一、加藤 之貴、"希土類複合水酸化物の化学蓄熱材料への適用"、化学工学会 第77年会、2012/3/16 (15-17)、工学院大学
 5. Zamengo Massimiliano, Kim Seon Tae, Ryu Junichi, Kato Yukitaka, "Optimization of magnesium hydroxide to expanded graphite mixing ratio for chemical heat pump", 化学工学会 第77年会、2012/3/16 (15-17)、工学院大学
 6. Zamengo Massimiliano, Ryu Junichi, Kato Yukitaka, "Packed bed reactor chemical heat pump: performances of expanded graphite/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pellets", 化学工学会 第43回秋季大会、2011/9/14 (14-16)、名古屋工業大学
 7. 水野 峻史、石飛 宏和、宇留間 慶麗、劉醇一、加藤 之貴、"マグネシウム-コバルト系複合水酸化物を用いた化学蓄熱に関する研究"、化学工学会 第43回秋季大会、2011/9/14 (14-16)、名古屋工業大学
 8. Y. Kato, "[Keynote Lecture] DEVELOPMENT OF CHEMICAL HEAT PUMP FOR RECOVERY OF WASTE HEAT AT MIDDLE TEMPERATURES OF $200-400^\circ\text{C}$ ", VIII Minsk International Seminar "Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources", September 13 (12-15), 2011, Minsk, Belarus
 9. Seon Tae Kim, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, "Expanded graphite mixture reactant for packed bed reactor of chemical heat pump", *Proc. of International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC11)*, Padua, Italy, April 6-8, 2011

10. H. Ishitobi, K. Uruma, J. Ryu, Y. Kato, "The reactivity of metal salt-modified materials for chemical heat pump in a repetitive reaction", *Proc. of International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC11)*, Padua, Italy, April 6-8, 2011
11. Zamengo Massimiliano, Seon-Tae Kim, Ryu Junichi, Kato Yukitaka, "Performances of a MgO-expanded graphite packed bed reactor of chemical heat pump", SCEJ 76nd Annual Meeting, Tokyo Univ. A&T, Tokyo, 22-24 March, 2011.
12. Kim Seon Tae, Uruma Keirei, Ryu Junichi, Kato Yukitaka, "Expanded graphite mixture for packed bed reactor of chemical heat pump", SCEJ 76nd Annual Meeting, Tokyo Univ. A&T, Tokyo, 22-24 March, 2011.
13. Hirokazu ISHITOBI, Yoshitomo SATO, Keirei URUMA, Junichi RYU, and Yukitaka KATO, "Dehydration and Hydration Behavior of LiCl-Modified Mg(OH)₂ as a Material for Chemical Heat Pumps", *Proc. of Int'l Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2010 (IMPRES2010)*, Furama Riverfront Hotel, Singapore, 30 November, 2010.
14. Junichi RYU, Rui TAKAHASHI, Hirokazu ISHITOBI, Yoshitomo SATO, Keirei URUMA, Yukitaka KATO, "Dehydration and Hydration Behavior of Magnesium-Aluminum Mixed Hydroxide for Chemical Heat Pump", *Proc. of Int'l Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2010 (IMPRES2010)*, Furama Riverfront Hotel, Singapore, 30 November, 2010.
15. Kim Seon Tae, J. Ryu, Y. Kato, "REACTIVITY ENHANCEMENT OF CHEMICAL MATERIALS FOR PACKED BED REACTOR OF CHEMICAL HEAT PUMP", SCEJ 42nd Autumn Meeting, Doshisha Univ., 6th September, 2010.
16. 佐藤 義智、石飛 宏和、宇留間 慶麗、劉 醇一、加藤 之貴、"マグネシウム-遷移金属系複合水酸化物の化学蓄熱への適用", 化学工学会 第42回秋期大会、同志社大学、2010年9月6日
17. 石飛宏和、佐藤義智、宇留間慶麗、劉醇一、加藤之貴、"塩化リチウム修飾水酸化マグネシウムの繰り返し反応に対する耐久性", 化学工学会 第42回秋期大会、同志社大学、2010年9月6日
18. 加藤之貴、マグネシウムを利用したケミカルヒートポンプによる余剰熱の有効利用、日本鉄鋼協会第160回秋季講演大会、グリーンエネルギーフォーラム 「マグネシウムとエネルギー」、北海道大学、

2010年9月26日

19. 石飛 宏和、劉 醇一、加藤 之貴、"金属塩添加水酸化マグネシウムの脱水反応特性", 化学工学会 第75年会、平成22(2010)年3月18日、鹿児島大学
20. 石飛宏和、平尾直也、劉 醇一、加藤之貴、"金属塩添加水酸化マグネシウムの水和反応特性と化学蓄熱への適用"化学工学会 第41回秋季大会、広島大学、2009年9月17日
21. Y. Kato; "THERMAL ENERGY STORAGE IN VEHICLES FOR FUEL EFFICIENCY IMPROVEMENT", *Proc. of The 11th Intl Conference on Thermal Energy Storage (Effstock 2009)*, No. 150, 14 – 17 June (presented on 15 June), 2009, Stockholm, Sweden.
22. 平尾 直也、劉 醇一、石飛 宏和、加藤 之貴、"金属塩添加水酸化マグネシウムのケミカルヒートポンプへの適用", 化学工学会 第74年会、横浜国大、横浜、2009年3月20日
23. Y. Kato, R. Takahashi, T. Sekiguchi, J. Ryu; "Reactor Study on Middle Temperature Heat Storage using Chemical Composite Materials", *Proc. of International Sorption Heat Pump Conference 2008*, 23-26 September, 2008, Seoul, KOREA.

[図書] (計3件)

1. 加藤之貴 分担、松形正彦・古山通久編、"ゼロから見直すエネルギー" 節電、総エネからスマートグリッドまで、pp. 22-29,110-114, 丸善、2012/2.
2. 加藤之貴、安永裕幸、柏木孝夫監修"実装可能なエネルギー技術で築く未来-骨太のエネルギーロードマップ 2-"、全 346 page 化学工業社、(2010)
3. 加藤之貴 分担、"水蒸気脱着型蓄熱材による熱輸送技術"、「エネルギーの貯蔵・輸送 電気・熱・化学」、エヌ・ティー・エス、pp. 273-286, 東京、2008年6月

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 化学蓄熱材及びケミカルヒートポンプ
 発明者: 加藤之貴、ザメンゴ マッシミリアーノ、キム ションテ、劉 醇一
 権利者: 東京工業大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2011-257935
 出願年月日: 2011年11月25日
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計2件)

名称：ケミカルヒートポンプ
発明者：加藤之貴、劉 醇一、高橋 壘
権利者：東京工業大学
種類：特許
番号：第 4765072 号
取得年月日：2011 年 6 月 24 日
国内外の別：国内

名称：ケミカルヒートポンプ装置およびその
運転方法
発明者：加藤之貴、太田秀之、佐藤洋司
権利者：東京工業大学、(株) 電業社
種類：特許
番号：第 4145051 号
取得年月日：2008 年 6 月 27 日
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.nr.titech.ac.jp/~yukitaka/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 之貴 (KATO YUKITAKA)
東京工業大学・原子炉工学研究所・准教
授

研究者番号：20233827

(2)研究分担者

劉 醇一 (RYU JUNICHI)
東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
研究者番号：70376937

(3)連携研究者

該当なし