

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25年 6月 3日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560840

研究課題名（和文） 多孔体マトリックス型超高性能化学蓄熱材およびこれを用いる化学ヒートポンプの開発

研究課題名（英文） Development of Porous Solid Supported Chemical Heat Storage Material and Chemical Heat Pump

研究代表者

渡辺 藤雄 (WATANABE FUJIO)

愛知工業大学・総合技術研究所・教授

研究者番号：70109312

研究成果の概要（和文）： 卑金属化合物/水系の化学蓄熱・化学ヒートポンプ(CHP)用蓄熱材として多孔体担持化学蓄熱材(PSM: Porous Solid Supported Chemical Heat Storage Material)を提案し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を対象とするカーボン多孔体型 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM および樹脂多孔体型 CaSO_4 -PSM を試作し、その性能評価を行った。提案の蓄熱材は繰返し水和・脱水に対して、十分な反応性および形状安定性を有すること、副反応が生じないこと、十分な熱出力を得ることができることを認め、CHP用蓄熱材として有効に機能することが示された。

研究成果の概要（英文）： The porous solid supported chemical heat storage materials(PSMs) for chemical heat storage and chemical heat pumps(CHP) using base metal compound/water based chemical reactions are proposed. The performance of a carbon porous solid type of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM and a resin porous solid type of CaSO_4 -PSM was experimentally conducted. These reactivity and long-term morphological stability was maintained in the repeated hydration/dehydration reaction. It is indicated that the proposed PSMs function effectively as heat storage materials for CHP.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：エネルギー変換工学

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、化学ヒートポンプ、蓄熱材、多孔体、 CaO 、 CaSO_4 、反応速度、反応平衡

1. 研究開始当初の背景

固体卑金属化合物(CaO 、 MgO 、 CaSO_4 など)は水を作動媒体とする高密度中・低温化学蓄熱材として機能する。そのため、これを利用する化学蓄熱・化学ヒートポンプ(CHP)はエネルギー高効率利用技術確立のための不可欠な熱機器に位置づけられる。この観点から、

わが国や欧米先進国を中心にその高性能化開発研究がなされている。従来の研究ではCHP開発の主課題の一つとなる、使用蓄熱材の高性能化、反応促進のための熱交換型蓄熱器改善、を中心とする開発研究が展開されている。しかし、次の2点の課題解決の困難性からその実現は未達成である。1) 繰返し蓄熱・放熱による化学蓄熱材の凝集もしくは焼

結による反応劣化、2) 化学蓄熱材の体積変化による蓄熱器の合理的設計の困難性。

2. 研究の目的

本研究では、中・低温蓄熱材の固体卑金属化合物を多孔体空孔内に高密度担持した新たな多孔体担持型化学蓄熱材(PSM: Porous Solid Supported Chemical Heat Storage Material)を提案し、樹脂多孔体型 CaSO_4 -PSM およびカーボン多孔体型 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM を試作し、繰返しの水和・脱水反応性および形状耐久性、反応速度特性、熱出力特性を指標とする多孔体担持型蓄熱材の有効性の評価を行う。

多孔体担持型化学蓄熱材の製造コンセプトを図1に示す。その製法は図1を用いて以下のように説明される。

- 1) 多孔体の骨格材となるポリビニルアルコール (PVA)の水溶液に、所定量の化学蓄熱材単体など混練成型し、所定粒径の樹脂成形体とする(a)。
- 2) 澱粉の温水溶出除去により網目構造の樹脂多孔体担持型化学蓄熱材とする(b)。
- 3) CaO 、 MgO 系では、2)を不活性雰囲気中で樹脂の炭化を行ないカーボン多孔体担持型(c)とする。

このようにして得られる多孔体担持型化学蓄熱材は以下の特徴を有する。

- 1) 単体は多孔体空孔に高密度に薄層分散担持されるため、繰返し蓄熱・放熱による単体の凝集もしくは焼結が抑制され、反応性が維持される。
- 2) 単体の膨張・収縮による体積変化は空孔内のみで生じるため多孔体担持型蓄熱材の形状は維持される。

3. 研究の方法

本研究では、水を作動媒体とする化学蓄熱・化学ヒートポンプ(CHP)に着目し、カーボン多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材および樹脂多孔体 CaSO_4 担持化学蓄熱材の試作を行い、これらの蓄熱材の性能評価を行うために下記の4項目の検討を行った。

- (1) カーボン多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材の性能評価

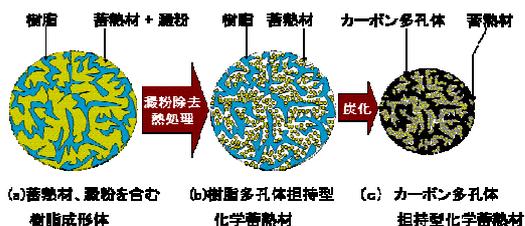


図1 多孔体担持型化学蓄熱材の製造法

空孔径制御のための澱粉添加を行なわない場合の製造法を採用し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持量が異なる3種のカーボン多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM)を試作し、この光学観察および繰返し水和・脱水による反応性、形状安定性の評価を行った。繰返し水和・脱水による反応性評価に使用した実験装置の概略を図2に示す。実験では、平均粒子径 $500\mu\text{m}$ の粒子約 30cm^3 精秤充填し、この水和反応の粒子温度を測定した。

- (2) 樹脂多孔体 CaSO_4 担持化学蓄熱材の性能評価

空孔径制御のための澱粉添加を行なわない製造法を採用し、担持割合 55.6wt% の CaSO_4 -PSM を試作した。また、この光学観察および(1)と同様に繰返し水和・脱水による反応性、形状安定性の評価を行った。

- (3) カーボン多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材の水和・脱水反応速度

水和・脱水反応速度の測定に用いた上皿天秤式クローズド型熱重量分析装置の概略を図3に示す。反応速度の測定は蒸発器/凝縮器温度を 20°C とし、以下の条件で行った。

水和過程； 反応部温度： $450 \sim 250^\circ\text{C}$ まで自然降温後、 250°C 保持

脱水過程； 反応部温度： $250 \sim 450^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温後、 450°C 保持

- (4) カーボン多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材充填蓄熱器による熱出力評価

この評価に使用した充填層型蓄熱装置の概略を図4に示す。

- ① 水蒸気透過係数の測定

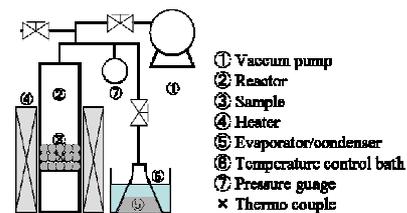


図2 反応性評価の実験装置

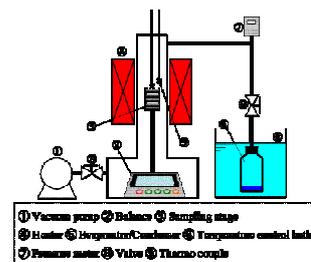


図3 反応速度測定装置

本実験では、 Ca(OH)_2 53wt% Ca(OH)_2 -PSM を用い、その充填層上部と下部の圧力と水蒸気移動量より充填層内の流速を求め、Darcy の式より透過係数を算出した。

② 熱移動測定

Ca(OH)_2 -PSM 充填層における水和・脱水反応の熱移動特性の測定は以下の実験条件下で行った。ここでは充填層高を変化させた。

蓄熱過程

・蓄熱温度：450°C ・凝縮器温度：30°C

放熱過程

・蒸発器温度：30°C
・熱交換流体温度、流量：40°C、100mL/min

4. 研究成果

(1) Ca(OH)_2 -PSM の性能

① Ca(OH)_2 -PSM の物理的特性

表1に試作 Ca(OH)_2 -PSMの物理特性を示す。また、これらの蓄熱材の空孔分布を Ca(OH)_2 未担持の試料と併せて図5に示す。

試作した Ca(OH)_2 -PSMでは、試料②において最大粒子密度、 Ca(OH)_2 最大担持体積割合となった。図5より、未担持試料の $D_p = 0.15\mu\text{m}$ および $30\mu\text{m}$ に Ca(OH)_2 が担持され、新たな $D_p = 0.02\mu\text{m}$ を中心とする空孔が形成されたことがわかる。図6には、Sample②を例とする走査型電子顕微鏡(SEM)観察(a)、カルシウムを指標とするEDX結果(b)を示す。 Ca(OH)_2 -PSMの空孔内には Ca(OH)_2 が分散担持されていることが分かる。

② 繰り返しの発熱特性

水和反応では、 Ca(OH)_2 -PSM、 CaO 単体ともに温度は水和反応開始後、速やかに上昇し、最大温度上昇(ΔT_{max})を経て初期温度に回復する。そこで、繰り返し回数と回数ごとの ΔT_{max} の関係を図7に示した。 Ca(OH)_2 -PSMの ΔT_{max} 値は回数によらず平均280°Cを示す。これに対して、 Ca(OH)_2 単体では、繰り返し回数の増大に伴って ΔT_{max} 値は大きく減少し、3~4回目、5~6回目それぞれ1回目の1/2以下および1/3以下になる。これは、別途に行った繰り返し水和・脱水反応前後の試料の観察より、PSMは空孔内に Ca(OH)_2 が薄層分散担持された構造であるため Ca(OH)_2 粒子の凝集が抑制され反応性が確保されたことに

表1 Ca(OH)_2 -PSMの物理的性質

Sample	Particle density	Pore volume	Weight ratio $\text{Ca(OH)}_2/\text{C}$	Volume ratio n° particle
	[kg/m ³]	[10 ⁻³ m ³ /kg]	[-]	Ca(OH)_2 : C : Pore
①	664	0.34	0	0 : 0.44 : 0.56
②	1243	0.33	1.92	0.33 : 0.25 : 0.42
③	1359	0.53	2.18	0.30 : 0.20 : 0.50
④	808	0.7	3.44	0.13 : 0.23 : 0.54

よる。また、15回の繰り返し後のXRD観察結果より、副反応の発生は確認されなかった。

(3) CaSO_4 -PSM の性能

本試料の試作では CaSO_4 -55.6wt%のペレット状(直径1.5mm、長さ10mm程度)樹脂多孔体型化学蓄熱材(CaSO_4 -PSM)を得た。この試料のSEMおよびEDX観察結果を図8に示す。S分が空孔内に分散担持されていること、主として $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ の空孔が存在していることがわかる。繰り返し水和反応における温度変化は Ca(OH)_2 -PSMの場合と類似しており、 Ca(OH)_2 -PSMと同様に繰り返し回数と回

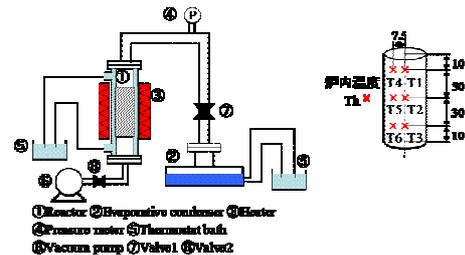


図4 熱出力測定装置および温度測定点

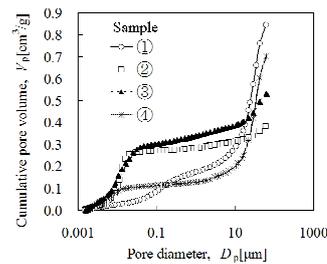


図5 Ca(OH)_2 -PSMの累積空孔分布

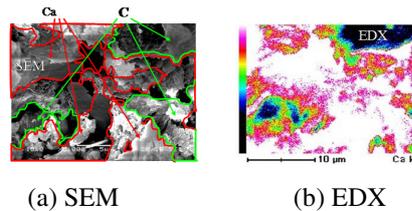


図6 Ca(OH)_2 -PSMのSEMおよびEDX

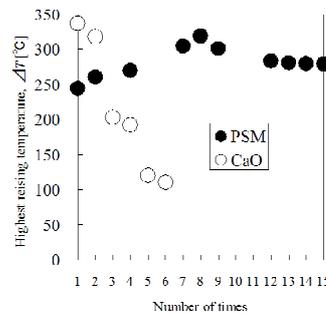


図7 繰り返しの最大温度上昇

数ごとの ΔT_{\max} の関係を図 9 に示した。 ΔT_{\max} の変化は、 CaSO_4 -PSM では 40 回でも変化がないのに比べ、単体では 30 回以降に急激に減衰する。これは繰り返し後の試料の光学観察結果より、単体では試料が凝集し、最大 2cm 程度の塊状粒子になったことによると考えられた。

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM の水和・脱水反応速度

① 水和・脱水の反応平衡

本実験で得られた水和・脱水の反応平衡関係を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 単体と合わせ図 10 に示す。両試料とも圧力と温度の関係はほぼ直線で近似できること、Halstead & Moor の関係と比較すると、水和、脱水ではそれぞれ低温側および高温側にシフトしていることがわかる。

② 水和・脱水反応速度

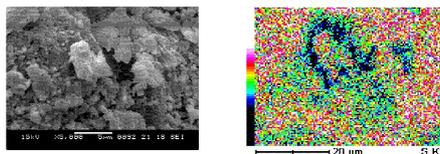
この測定では次式より水和・脱水反応率(X_h 、 X_d)を計算した。

$$X_h = \frac{1 - W/W_0}{1 - M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / M_{\text{CaO}}} \quad (1)$$

$$X_d = \frac{1 - W/W_0}{1 - M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / M_{\text{CaO}}} \quad (2)$$

ここで、 $W[\text{kg}]$ 、 $W_0[\text{kg}]$ は試料重量および初期試料重量、 M は分子量である。

図 11 に、一例として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持割合 53wt% の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM における水和反応率変化を調べた結果を示す。水和反応は、粒子径によらずほぼ同一の時間変化を示し、反応開始後約 30min で反応率が 0.7 以上になる。なお、脱水反応は粒子径によらず開始後ほぼ直線的に進行し、約 40min でほぼ完了することを認めた。粒子径を $500\mu\text{m}$ とし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の担持量を変化させた場合、水和反応率変化は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の担持量によって異なり、62wt% > 53wt% > 69wt% の順に遅くなる。これは、別途測定したこの空孔の容積と相関しており、53wt% から 62wt% への増加が空孔容積の増大によること、62wt% から 69wt% への減衰は空孔内での担持層厚みの増大したことによることと説明される。



粒子内構造 (SEM ×5000) 粒子内 S 分の分布 (EDX ×5000)

図 8 CaSO_4 -PSM の光学観察結果

③ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM 充填蓄熱器による熱出力

図 12 に、透過係数の結果を Blake-Kozeny 式による相関と併せ示す。透過率 κ は粒子径の増大に伴い増大すること、Blake-Kozeny 式の $\varepsilon=0.4$ とした計算値と同オーダーの値になることが確認される。

図 13 に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持割合 53wt% の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM、 $d_p=500\mu\text{m}$ 、 $\Delta Z=80\text{mm}$ とした場合の水和反応における充填層内温度経時変化および圧力経時変化の一例を示す。本図より、1) 充填層内の各点の温度は反応開始とともに上昇し、最大温度に到達後初期温度に降下する。2) 層高さ方向中央部反応管壁側および層下部では反応開始とともに温度上昇しその後やや平坦に推移した後、最大温度に到達し初期温度に降下する。3) 層半径方向中

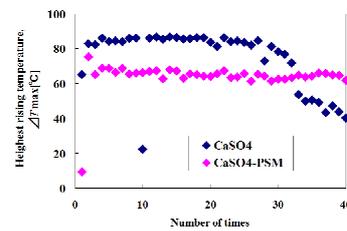


図 9 繰り返しの最高温度上昇

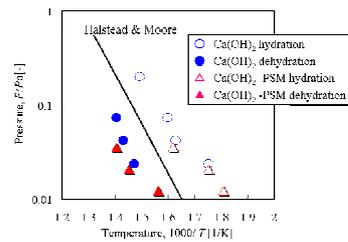


図 10 水和・脱水の反応平衡関係

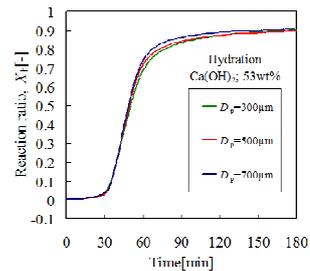


図 11 水和反応率変化—粒子径の影響

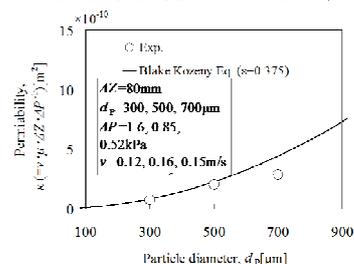


図 12 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -PSM 蓄熱器の透過係数

心部を基準とすれば最高到達温度は層の上部、中央部、下部の順に低くなる。また、最高温度到達時間は層の上部、中央部、下部の順に長くなる。3)この間の層入口圧力は蒸発器温度の飽和蒸気圧に保たれている。2)の温度の平坦推移は初期の急速な発熱による反応速度の抑制によること、またこのことが3)の温度変化につながったこと、と解される。

同様の結果は粒子径および層高さを変化させてもほぼ同様に観察されたが、それぞれの系で最高温度到達時間 $\theta_{T,max}$ に差異が生じたので、これらの関係を充填層半径方向中心部を代表として図 14 に示す。図 14 の層高 $\Delta Z=80\text{mm}$ の系における粒子径の影響をみると以下が分かる。1) $\theta_{T,max}$ 値は粒子径によらず上部<中央部<下部の順で小さくなる。2)上部では粒子径によらず $\theta_{T,max}$ は約 2min 程度となるが、中央部、下部では粒子径が小さい系においてが大きくなり、粒子径 $d_p=700\mu\text{m}$ にくらべて $500\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ でそれぞれ 2~2.8 倍および 3~3.2 倍となる。3) $d_p=700\mu\text{m}$ では $\theta_{T,max}$ に大差はない。また、4) $\Delta Z=50\text{mm}$ の系では粒子径が $300\mu\text{m}$ 以上で $\theta_{T,max}$ に差異が生じないことを認めた。以上の結果は、充填層高さを減少することで充填層内の水蒸気移動抵抗が軽減できること、粒子径により水蒸気移動抵抗を最小とする層高さが存在することを示している。つぎに、本実験で同時に測定された熱交換流体の温度変化から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-PSM}$ 単位質量あたりの熱出力 $W[\text{kW/kg}]$ を算出した結果を図 15、16 に示す。

図 15 の $\Delta Z=80\text{mm}$ における粒子径の影響をみると、 W 値は粒子径によらず 3~5min で最大を示し、その後減衰すること、また $d_p=500\mu\text{m}$ で最大出力を示すことがわかる。 $d_p=300\mu\text{m}$ に比べて $d_p=500\mu\text{m}$ の熱出力が大きいのは水蒸気の移動抵抗が小さくなり充填層中央部、下部までの水蒸気の透過が容易になったことによる。一方で、 $d_p=500\mu\text{m}$ に比べて $d_p=700\mu\text{m}$ の熱出力が小さいのは、系内の圧力が蒸発器温度相当の飽和蒸気圧に達するまでの時間が $d_p=500\mu\text{m}$ は 65s であるが、 $d_p=700\mu\text{m}$ では 10s であることが確認され、水蒸気の層内移動抵抗が極めて小さく、充填層全体で反応が瞬時に開始し蒸発器での蒸発による水蒸気供給が遅れたことによる。

図 16 の $d_p=500\mu\text{m}$ における ΔZ の影響をみると、 $\Delta Z=80\text{mm}$ に比べて $\Delta Z=50\text{mm}$ の熱出力が大きい。これは、層高低減により水蒸気移動抵抗が低減し、この粒子径においても層全体瞬時に水和反応したためだと考えられる。なお、この系では充填試料量が少ないため上述した水蒸気供給の遅れは観察されていない。

以上(1)~(3)の検討より本研究範囲内で以下の結言を得た。

(1)、(2)の PSM の性能評価において、

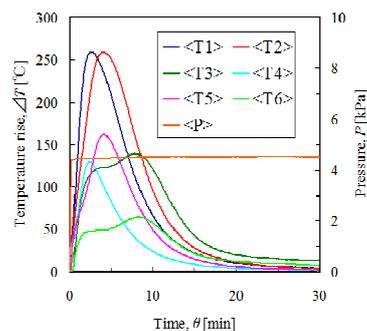


図 13 水和過程の温度、圧力変化
— $\Delta Z=80\text{mm}$ —

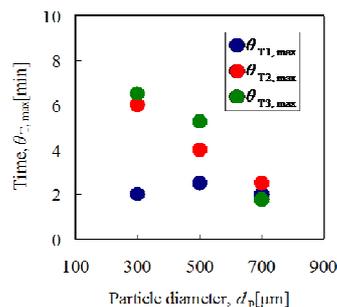


図 14 最高到達温度と粒子径の関係

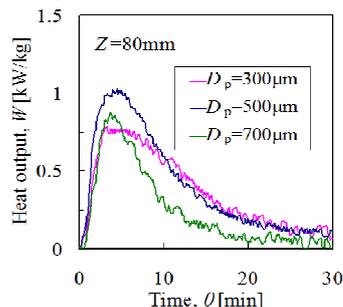


図 15 熱出力と粒子径の関係(層高 80mm)

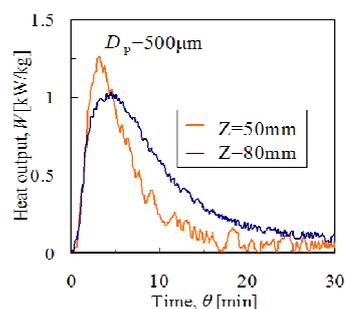


図 16 熱出力と粒子径の関係(層高 50mm)

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-PSM}$ は CaO/C の質量比で最大 2.18 の高密度化学蓄熱材とすることが可能である。
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-PSM}$ の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、主として、未担持のカーボン多孔体が有する空孔直径 $D_p=0.15\mu\text{m}$ および $30\mu\text{m}$ を中心とする空孔

に薄層分散担持され、 $D_p = 0.15\mu\text{m}$ の空孔の消滅、 $D_p = 30\mu\text{m}$ の空孔の狭小化による新たな $D_p = 0.02\mu\text{m}$ を中心とする空孔が形成される。

3) 水和・脱水反応における水和反応の発熱の最大上昇温度は $\text{Ca(OH)}_2\text{-PSM}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ においてそれぞれは 15 回および 40 回の繰返し後も維持された。これは、蓄熱材が多孔体内空孔に薄層担持されたことにより凝集が抑制され、反応性維持が確保されたことによる。

4) 両 PSM とも、繰返し水和・脱水反応後も蓄熱材粒子形状は初期の形状を維持する。これらより、提案の PSM が化学蓄熱・化学ヒートポンプ用蓄熱材として有効に機能すること、ならびに本 PSM の設計指針が示された。

また、(3)の反応速度および熱出力特性評価において、

5) 同一担持割合(56wt%)の PSM では、粒子径 $300\sim 750\mu\text{m}$ の範囲の水和・脱水反応速度はほぼ同一であった。これは、粒子内空孔の蒸気移動抵抗が極めて小さいことによる。

6) 同一粒子径($500\mu\text{m}$)の水和・脱水反応速度は持割合(53wt%~69wt%)によって異なり、担持割合 62wt%で最大となる。

7) 充填層による熱出力は水蒸気透過抵抗の大きさに影響され、粒子径 $500\mu\text{m}$ では層高 50mm 以下で最大となる。

以上より、提案の PSM を用いる蓄熱器の合理的設計指針が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) 渡辺藤雄、津曲俊、黄宏宇、架谷昌信、小林敬幸、坪内修、塩見仁郎、「カーボン多孔体 Ca(OH)_2 担持化学蓄熱材の性能評価」、化学工学論文集、査読有、第 39 巻、第 4 号、2013、pp.1-6

[学会発表] (計 4 件)

1) 中山晃宏、渡辺藤雄、架谷昌信、小林敬幸、坪内修、塩見仁郎、「カーボン多孔体 Ca(OH)_2 担持化学蓄熱材充填層の水和・脱水に伴う熱移動挙動」、第 29 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス、平成 25 年 1 月 30 日(東京・連合会館)

2) 野村純巨、中山晃宏、渡辺藤雄、架谷昌信、小林敬幸、坪内修、塩見仁郎、「カーボン多孔体 Ca(OH)_2 担持化学蓄熱材のクローズド系水和・脱水反応速度に関する実験的検討」、

第 29 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス、平成 25 年 1 月 30 日(東京・連合会館)

3) 津曲俊、渡辺藤雄、架谷昌信、坪内修、塩見仁郎、「多孔体担持型 Ca(OH)_2 化学蓄熱材における水和・脱水反応」、化学工学第 76 回国、平成 23 年 3 月 22 日(東京農工大学)

4) 中山晃、宏津曲俊、渡辺藤雄、架谷昌信、坪内修、塩見仁郎、「カーボン多孔体担持型 Ca(OH)_2 化学蓄熱材における水和・脱水反応に及ぼす空孔径の影響」、化学工学札幌大会、平成 23 年 8 月 25 日(北海道工業大学)

[図書] (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡辺藤雄 (WATANABE FUJIO)

愛知工業大学・総合技術研究所・教授

研究者番号：70109312

(2)研究分担者

架谷昌信 (HASATANI MASANOBU)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：50021788

(3)連携研究者

()

研究者番号：