

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360404

研究課題名(和文) 高伝熱性化学蓄熱材料を用いた中温排熱の有効利用

研究課題名(英文) Middle-temperature waste heat utilization by thermochemical energy storage material accompanied with high-thermal conductivity

研究代表者

加藤 之貴 (Kato, Yuki taka)

東京工業大学・原子炉工学研究所・教授

研究者番号：20233827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：水酸化マグネシウムと膨張化グラファイトを混合した複合化学蓄熱材料EMの化学蓄熱性能を実証した。基本形状として錠剤型に材料を成形しその蓄熱性能を熱天秤で反応速度、伝熱性能を測定し。得られた蓄熱材料を用いて充填層型反応器にて化学蓄熱実証試験を行った。EMは水酸化マグネシウム単体ペレットに対して反応速度が脱水、水和反応ともに早いことを見出した。単位時間の単位反応器体積あたりの蓄熱量も大きく、EMが従来材料に比べ優れていることが確認された。以上から化学蓄熱実証試験装置の開発にあたり、必要な情報を獲得することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Composite thermochemical energy storage material (EM) mixed with magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) and expanded graphite (EG) is developed. It was demonstrated by kinetic analysis by using a thermo-balance that EG has higher thermal conductivity, vapor diffusivity and reactivity than one of conventional $Mg(OH)_2$. Tablet figure of EM was discussed as a suitable figure for practical packed bed reactor having heat-exchanging function. It was shown that mixing mass ratio of $Mg(OH)_2$: EG = 8 : 1 was the optimum mixing ratio in the stand point of reactivity per unit mass of material. The tablet EM was used for a packed bed experiment for demonstration of practical thermochemical energy storage performance of EM. The EM packed bed had higher heat storage amount and heat storage rate than one of conventional $Mg(OH)_2$. Then, it was demonstrated from this study that thermochemical energy storage system using the EM material would have new possibility for middle-temperature heat utilization.

研究分野：化学工学

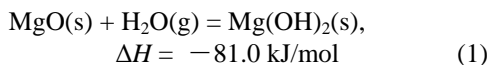
キーワード：化学蓄熱 中温 酸化マグネシウム 伝熱促進 反応促進 充填層反応

1. 研究開始当初の背景

平成23年3月福島原発の事故を契機に日本のエネルギー需給構造の再構築が希求されていた。日本の一次エネルギーの7割以上は熱利用で消費されている。熱エネルギーの有効利用は日本のエネルギー消費の削減、ひいては二酸化炭素排出削減につながる。本研究では200～300℃のいわゆる中温域の排熱・未利用熱の高効率回収、再利用を通して我が国のエネルギー有効利用への貢献を目指した。我が国の産業部門の200℃以上の未利用熱は1,251 PJ程で、我が国の民生部門業務分野のエネルギー消費量2,871 PJの4割に相当する。中温排熱の回収利用は国規模で効果が大きいと期待できた。中温排熱は工場プロセス、ゴミ焼却、また内燃機関エンジン、燃料電池などからも発生している。さらに太陽熱の中温熱としての回収利用は太陽熱システムの負荷平準化、高効率利用に有効である。しかしながら中温熱を回収する技術は少ない。100℃以下の排熱の回収利用は既に多くの研究がされており、また400℃を超えた排熱は蒸気タービンなどで回収されている。中温熱に対応可能な蓄熱技術が望まれていた。

2. 研究の目的

研究は200～300℃の中温排熱の高効率回収、再利用を目的としている。中温熱は産業燃焼プロセス、エンジン排熱などとして大量に排出され、また太陽熱からも得られ、その回収再利用は重要である。しかしながら中温熱を回収する技術は少ない。申請者は既に酸化マグネシウム/水系(MgO/H₂O)化学蓄熱システムを提案し中温熱回収研究を進めてきた。



MgO/H₂O系蓄熱の実用化には反応材料MgOの低伝熱性、反応粒子の飛散の克服が課題である。今回申請者は膨張化グラファイトと反応粒子を混合した複合材料を開発した。この材料は伝熱性が高く、あわせて粒子内水蒸気移動抵抗が低いために、高い反応性を有している。この高伝熱性化学蓄熱材料は従来の性能を大きく向上すると期待できる。そこでこの新材料を用いた化学蓄熱システムの開発実証を行う。

3. 研究の方法

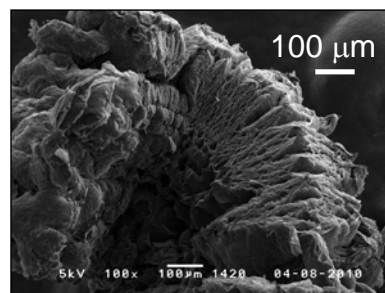
材料開発と化学蓄熱実証試験を行う。新規開発した膨張化グラファイト/CaCl₂/Mg(OH)₂複合化学蓄熱材(ECM)の作成方法の最適化を進める。性能は実証されているが3成分の配合比の最適化が必要である。また充填層反応器内の熱交換性能を向上のため材料の圧縮成型が必要である。圧縮による熱伝導性、反応性を実測する。これらの観点から材料の最適化を進める。並行して化学蓄熱実証試験装置を製作し開発した高伝熱材料を用いて性能実証を行う。圧縮成型した材料を反応器に充填し反応速度、温度特性を測定する。成果を材料開発にフィードバック

し材料および反応器の一層の最適化を進める。材料の性能を確認後、蓄熱実証試験を行う。充填層内の熱物質移動解析を行い、蓄熱性能の評価を行う。

4. 研究成果

(1) 化学蓄熱材料開発

水酸化マグネシウムと膨張化グラファイト(EG)(図1(a))を混合した複合化学蓄熱材料EMの最適化を行った。この材料は熱伝導度が高く成形性がある。反応器は熱交換機能が必要であり、材料を厚みのある平板状に成形できると熱交換面に密着でき、接触熱抵抗が低減できる。そこで基本形状として錠剤型(タブレット型)に材料を成形しその蓄熱性能を熱天秤で反応速度、伝熱性能を測定し。得られた蓄熱材料を用いて充填層型反応器にて化学蓄熱実証試験を行った。まずEMの作成方法の最適化を進めた。水酸化マグネシウムを事前に水に懸濁させ、その後EGを添加し、混合、攪拌、乾燥プロセスの手法の改良を進めその後、材料を圧縮成型しタブレット(直径7mm×高さ4mm)化を実現した(図1(b))。



(a)



(b)

図1 EG/Mg(OH)₂複合材料 (a)膨張化グラファイトの電子顕微鏡写真、(b)タブレット成形体(EM4)

熱天秤を用いた反応動学的解析を行い、熱伝導度測定装置にて熱伝導度を測定した。従来の水酸化マグネシウム材料より高い反応性を持つことを見出した。また、従来の水酸化マグネシウム材料より高い伝熱性を有することを実証した。得られた蓄熱材料候補について反応特性の反応動学的解析を進めた。タブレット材料の最適化を行い水酸化マグネシウム:EG質量比=8:1が適した混合比であることを見出した(図2)。充填層型反応器に得られたタブレット型EM化

学蓄熱材料を充填し、脱水・水和反応試験を行った。

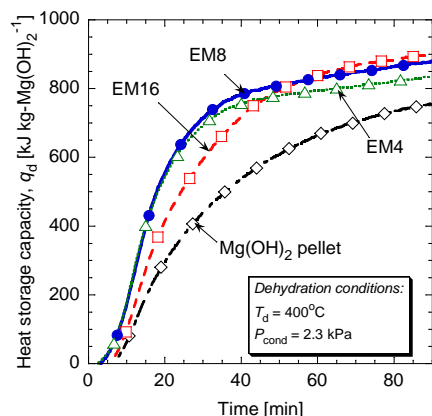


図 2 充填層実験において、混合比の異なる EG/Mg(OH)₂ 複合材料および Mg(OH)₂ ペレットの脱水反応時の Mg(OH)₂ あたりの蓄熱量 q_d [kJ (kg-g(OH)₂)⁻¹] の経時変化

参照試験として水酸化マグネシウム単体のペレット(直径 2mm×長さ 5-10 mm)の充填層試験を行った。EM は単体ペレットに対して反応速度が脱水、水和反応ともに早いことを見出した、これは熱伝導度の向上による反応熱の迅速な移動が実現したためと判断された。結果として単位時間の単位反応器体積あたりの蓄熱量も大きく、EM が従来材料に比べ優れていることが確認された。あわせて繰り返し反応実験に対する耐久性を確認した。

充填層の数値計算モデルを作成し、充填層内の反応現象を解析した。解析に必要な見かけ熱伝導度、熱容量を実測し、熱天秤試験より導出した反応速度式を用いて、解析を行った。結果を図 3 に示す。図は充填層蓄熱(脱水反応)操作における反応転化率と各部温度の経時変化に関する、実験結果と数値計算結果を示している。ほぼ、実験結果を定量的に説明できた。このモデルを用いて、充填層蓄熱(脱水反応)操作における EG/Mg(OH)₂ 複合材料(EM8)および Mg(OH)₂ ペレットの充填層単位体積あたりの蓄熱速度 S [kW m⁻³]、蓄熱量 Q [kW m⁻³] 経時変化の数値解析を行った。結果を図 4 に示す。EM 材料が従来材料以上に高い S 値、 Q 値を示しており、EM 材料が優れた材料であることが確認できた。この数値モデルを用いて化学蓄熱実証試験装置設計に必要な要件を獲得することができることが確認された。

以上から目的とする高伝熱性化学蓄熱材料の最適化を行い、この材料を用いた中温排熱の有効利用が化学蓄熱性能の基礎的性能を実証し、あわせて充填層の反応・伝熱現象を数値計算モデルで説明することに成功した。

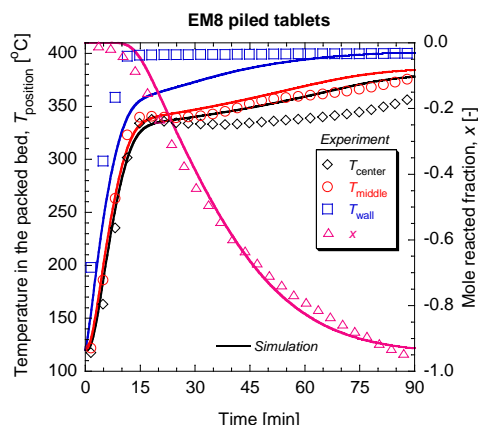


図 3 充填層蓄熱(脱水反応)操作における反応転化率と各部温度の経時変化に関する、実験結果(点群)と数値計算結果(線群)

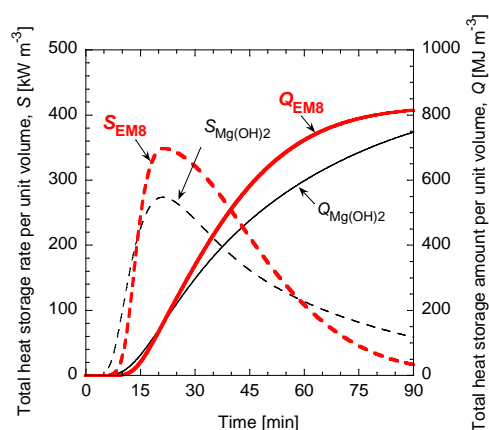


図 4 充填層蓄熱(脱水反応)操作における EG/Mg(OH)₂ 複合材料(EM8)および Mg(OH)₂ ペレットの充填層単位体積あたりの蓄熱速度 S [kW m⁻³]、蓄熱量 Q [kW m⁻³] 経時変化の数値解析結果。

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 19 件)

1. S. T. Kim, M. Zamengo, J. Ryu, Y. Kato, "Kinetic Characterization of Expanded Graphite, Calcium Chloride, and Magnesium Hydroxide Composite for the Chemical Heat Pump", *Heat Transfer Research*, 46(2), pp. 91-107, 2015. (査読有)
2. Jun Kariya, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, "Reaction Performance of Calcium Hydroxide and Expanded Graphite Composites for Chemical Heat Storage Applications", *ISIJ Int'l*, 55(2), pp. 457-463 (2015). (査読有)
3. Odtsetseg MYAGMARJAV, Junichi RYU, Yukitaka KATO, "Waste Heat Recovery

- from Iron Production by using Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump as Thermal Energy Storage”, *ISIJ Int'l*, 55(2), pp. 464-472 (2015). (査読有)
4. M. Zamengo, J. Ryu, Y. Kato, “Numerical Analysis of Chemical Heat Storage Units for Waste Heat Recovery in Steel Making Processes”, *ISIJ Int'l*, 55(2), pp. 473-482 (2015). (査読有)
 5. O. MYAGMARJAV, J. RYU, Y. KATO, “Dehydration Kinetic Study of a Chemical Heat Storage Material with Lithium Bromide for a Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump”, *Prog. Nuc. Eng.*, 82, pp. 153-158 (2015). (査読有)
 6. M. Zamengo, J. Ryu, Y. Kato, “Chemical heat storage of thermal energy from a nuclear reactor by using a magnesium hydroxide/expanded graphite composite material”, *Energy Procedure*, 71, pp.293-305 (2015). (査読有)
 7. H. Ishitobi, J. Ryu, Y. Kato, “Combination of Thermochemical Energy Storage and Small Pressurized Water Reactor for Cogeneration System”, *Energy Procedure*, 71, pp. 90-96 (2015). (査読有)
 8. Odtsetseg Myagmarjav, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, “Kinetic Analysis of the Effects of Mixing Mole Ratios of LiBr-to-Mg(OH)₂ on Dehydration and Hydration”, *J. Chem. Eng. Japan*, 47(7), pp. 595-601 (2014). (査読有)
 9. Junichi Ryu, Takafumi Mizuno, Hirokazu Ishitobi, Yukitaka Kato, “Dehydration and Hydration Behavior of Mg-Co Mixed Hydroxide as a Material for Chemical Heat Storage”, *J. Chem. Eng. Japan*, 47(7), pp. 579-586 (2014). (査読有)
 10. M. Zamengo, J. Ryu, Y. Kato, “Composite block of magnesium hydroxide-Expanded graphite for chemical heat storage and heat pump”, *Applied Thermal Engineering*, 69, pp. 29-38 (2014). (査読有)
 11. Odtsetseg Myagmarjav, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, “Lithium bromide-mediated reaction performance enhancement of a chemical heat-storage material for magnesium oxide/water chemical heat pumps”, *Applied Thermal Eng.*, 63, pp. 170-176 (2014). (査読有)
 12. Zamengo M., Ryu J., Kato Y., “Thermochemical performance of magnesium hydroxide - expanded graphite pellets for a packed bed reactor chemical heat pump”, *Applied Thermal Engineering*, 64(1-2), pp. 339-347 (2014). (査読有)
 13. Seon Tae Kim, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, “The optimization of mixing ratio of expanded graphite mixed chemical heat storage material for magnesium oxide/water chemical heat pump”, *Applied Therm. Eng.*, 66, pp. 274-281 (2014). (査読有)
 14. Zamengo M., Ryu J., Kato Y., “Magnesium hydroxide - expanded graphite composite pellets for a packed bed reactor chemical heat pump”, *Applied Thermal Engineering*, 61, 853-858 (2013). (査読有)
 15. H. Ishitobi, J. Ryu, Y. Kato, “Evaluation of Heat Output Capacities of Lithium Chloride-modified Magnesium Hydroxide at Various Mixing Ratios, Temperatures, and Vapor Pressures for Thermochemical Energy Storages”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, pp. 5321-5325 (2013). (査読有)
 16. Hirokazu Ishitobi, Keirei Uruma, Masato Takeuchi, Junichi Ryu and Yukitaka Kato, “Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps”, *Applied Thermal Eng.*, 50, pp. 1639-1644 (2013). (査読有)
 17. Seon Tae KIM, Junichi RYU, Yukitaka KATO, “The optimized mixing ratio of expanded graphite mixture for packed bed reactor of chemical heat pump”, *Applied Thermal Engineering*, 50, pp. 485-490 (2013). (査読有)
 18. A. Shkatulov, J. Ryu, Y. Kato, Y. Aristov, “Composite Material “Mg(OH)₂/Vermiculite”: A Promising New Candidate for Storage of Middle Temperature Heat, Energy, 44, pp. 1028-1034 (2012) (査読有)
 19. Hirokazu Ishitobi, J. Ryu, Y. Kato, “Dehydration and Hydration Behavior of Rare-earth Hydroxides for Chemical Heat Pump”, *Chem. Let.*, 41(6), pp. 583-584 (2012). (査読有)
- [学会発表] (計 22 件)
1. Odtsetseg Myagmarjav and Yukitaka Kato, “Development of Chemical Heat Storage Material for a Combined System with Load-following Nuclear Power Plant”, THE 3rd JAPAN-CHINA ACADEMIC SYMPOSIUM ON NUCLEAR FUEL CYCLE (ASNFC 2015), 4 (2-4) Dec, 2015, Tokyo.
 2. Y. Kato, (Invited Lecture) “Thermochemical energy storage for waste heat recoveries and utilizations”, World Engineering Conference and Convention (WECC2015), OS 2-4-5, 1 December, 2015, Kyoto.
 3. Massimiliano ZAMENGO, Junichi RYU, Keiko FUJIOKA, Junko MORIKAWA, Yukitaka KATO, “Compacted block of magnesium hydroxide - expanded graphite for heat storage/output enhancement in thermochemical energy storage systems”, Sorption Friends’ Meeting, 15(14-16)

- September, 2015, Milazzo, Italy.
4. Jun Kariya, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, "Reaction Performance of Calcium Hydroxide and Vermiculite Composite for Chemical Heat Storage Application", Proc. of The 13th International Conference on Energy Storage (GREENSTOCK 2015), 19 May, 2015, Beijing, P. R. China.
 5. Y. Kato, "Contribution of heat transfer technology on thermochemical energy storage", 2nd Int. Seminar on Heat transfer and Fluid Flow, 16 Aug, 2014, Kyoto, Japan. [Invited eecture]
 6. Yukitaka Kato, Massimiliano Zamengo, Keiko Fujioka, "Effect of Thermal Conductivity Enhancement of Thermochemical Energy Storage Material on Unused Heat Utilization System", *Proc. of The 15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15)*, 10-15 August, 2014, Kyoto, Japan.
 7. Emanuela Mastronardo, Lucio Bonaccorsi, Yukitaka Kato, Candida Milone, "Carbon Based Heat Storage Materials for Mg(OH)₂/H₂O Chemical Heat Pumps", *6th Int'l Symposium on Carbon for Catalysis*, 23 (22-25) June, 2014, NTNU, Norway.
 8. J. Kariya, Y. Kato, "Reaction Performance Enhancement of Chemical Heat Storage Material Mixed with Expanded Graphite for CaO/H₂O Chemical Heat Pump", *Proc. Eurotherm Seminar 99*, 29 (28-30) May, 2014, Lleida, Spain
 9. Junichi RYU, Hirokazu ISHITOBI, Yukitaka KATO, "Dehydration and Hydration Reactivity of La-based Mixed Hydroxides for Chemical Heat Storage", International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC 2014), March 31-April 3, 2014, Washington DC, USA.
 10. Y. Hara, J. Ryu, Y. Kato, "Kinetic performance study of Mg(OH)₂-Ni(OH)₂ composites prepared by mechanochemical method", *International Symposium on EcoTopia Science 2013*, Nagoya, 15 Dec., 2013
 11. M Zamengo, J Ryu, Y Kato, "Volumetric Heat Storage Capacity in a Packed Bed Reactor of a Magnesium Oxide / Water Chemical Heat Pump", *International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013)*, Fukuoka, 4-6 Sep., 2013.
 12. O Myagmarjav, J Ryu, Y Kato, "Enhancement Of Reaction Rate Of Chemical Heat Storage Materials By Lithium Bromide For Chemical Heat Pump", *International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013)*, Fukuoka, 4-6 Sep., 2013.
 13. Ishitobi, J Ryu, Y Kato, "Kinetic Analysis of Hydration for Lithium Chloride-Modified Magnesium Oxide for Thermochemical Energy Storage", *International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013)*, Fukuoka, 4-6 Sep., 2013.
 14. Junichi RYU, Takafumi MIZUNO, Hirokazu ISHITOBI and Yukitaka KATO, "Reactivity of Mg-Co Mixed Hydroxide as a Material For Chemical Heat Storage", *International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013)*, Fukuoka, 4-6 Sep., 2013.
 15. Y. Kato, "Contribution of thermal energy storage technologies on vehicle's thermal energy storage (VTES)", *Massive Energy Storage for the Broader Use of Renewable Energy Sources*, Newport Beach, CA, USA, 23-26 June, 2013
 16. J Ryu, Ishitobi, Y Kato, "Durability of chemically modified magnesium oxide for chemical heat storage", *Massive Energy Storage for the Broader Use of Renewable Energy Sources*, Newport Beach, CA, USA, 23-26 June, 2013
 17. M Zamengo, J Ryu, Y Kato, "Magnesium hydroxide pellets for the storage of industrial waste heat", *Massive Energy Storage for the Broader Use of Renewable Energy Sources*, Newport Beach, CA, USA, 23-26 June, 2013
 18. O Myagmarjav, J Ryu, Y Kato, "Reaction rate enhancement of chemical heat storage by lithium bromide for chemical heat pumps", *Massive Energy Storage for the Broader Use of Renewable Energy Sources*, Newport Beach, CA, USA, 23-26 June, 2013
 19. Massimiliano Zamengo, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, "Magnesium Hydroxide - Expanded Graphite Composite Pellets for a Packed Bed Reactor Chemical Heat Pump", *Heat Powered Cycles Conference 2012 (HPC2012)*, HPC150, Alkmaar, The Netherlands, 9 (9-12) September 2012.
 20. Odtsetseg Myagmarjav, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, "Effect of Lithium Bromide on Chemical Heat Storage Material with Expanded Graphite", *Heat Powered Cycles Conference 2012 (HPC2012)*, HPC330, The Netherlands, 9 (9-12) September 2012.
 21. Y. Kato, "Feasibility of vehicle thermal energy storage (VTES)", Proceedings of the 12th International Conference on Energy Storage (Innostock 2012), INNO-S-19 (Oral), 16 (15-18) May, 2012, Lleida, Spain.
 22. 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.

[その他]
ホームページ等
<http://www.lane.iir.titech.ac.jp/~yukitaka/>

[図書] (計 3 件)

1. 加藤之貴 分担、“エネルギー科学と地球温暖化”、共立出版、245(149-177)、共立出版、東京、2015.
2. 加藤之貴 分担、“熱エネルギーの高効率活用と省エネルギー技術”、370(137-144、157-164)、フロンティア出版、東京、2015.
3. 加藤之貴 分担、未利用熱エネルギー活用の新開発と【採算性を重視した】熱省エネ新素材・新製品設計／採用のポイント、785(91-99)、技術情報協会、東京、2014.

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・教授
研究者番号：20233827

(2) 研究分担者

劉 醇一 (RYU JUNICHI)
千葉大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70376937

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称：蓄熱装置
発明者：山岸哲、中野寛子、加藤之貴
権利者：東京瓦斯株式会社、東京工業大学
種類：特許
番号：特願 2013-246216
出願年月日：2013 年 12 月 02 日
国内外の別：日本
2. 名称：蓄熱方法、蓄熱装置および蓄熱システム
発明者：加藤之貴、渡邊寛子、山岸哲
権利者：東京瓦斯株式会社、東京工業大学
種類：特許
番号：特願 2012-259170
出願年月日：2012 年 11 月 27 日
国内外の別：日本

○取得状況 (計 2 件)

1. 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：5902449
取得年月日：2016 年 3 月 18 日
国内外の別：国内
2. 名称：ケミカルヒートポンプ
発明者：劉 醇一、加藤之貴、平尾直也
権利者：東京工業大学
種類：特許
番号：5177386
取得年月日：2013 年 1 月 18 日
国内外の別：国内