

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420923

研究課題名(和文) 化学蓄熱を用いた太陽光熱利用高温蒸気生成システムの開発

研究課題名(英文) Development of the high temperature steam generation system applying the chemical heat storage technology using solar energy

研究代表者

中曾 浩一 (Nakaso, Koichi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40363379

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光熱で温水を製造し、これを化学蓄熱を応用した蒸気生成装置で安定的に高温高圧蒸気へ変換する、太陽光熱利用高温蒸気生成システム開発のための要素研究を行った。主な結果は以下のとおりである。蓄熱および放熱過程を予測するモデルを用いて、蓄熱の支配因子を検討して蓄熱に適した条件を示した。また、蒸気生成量を増加させる方策として、予熱時に発生する吸着熱を蓄熱する方法を提案した。吸着材熱容量がサイクルに及ぼす影響を検討した結果、生成量を極大にする熱容量が存在することを示した。さらに、粒子充填層における新規伝熱促進法を提案した。また、サイクルに伴う粒子の破損を確認して、その原因について検討した。

研究成果の概要(英文)：

To generate high temperature steam by solar energy, elemental researches for the development of the conversion system applying the chemical heat storage technology are carried out. The major findings are summarized below: Dominant factors in the energy storage process are studied using the numerical model considering transport phenomena occurred in the process. Appropriate operating conditions are shown by the model. To increase mass of steam generated, application of thermal energy storage in the system for the promotion of the preheating process is proposed. Effect of heat capacity of adsorbent on the cyclic operation of the process is studied. As a result, it is found that there is the appropriate heat capacity of adsorbent to increase mass of steam for each condition. In addition, the novel method to enhance heat transfer in the packed bed is proposed. Damage of the adsorbent particles by the cyclic operations is also studied to improve the durability of the system.

研究分野：熱工学

キーワード：化学蓄熱 伝熱促進 再生可能エネルギー ヒートポンプ 熱工学 吸着 蒸気

1. 研究開始当初の背景

近年、太陽光をはじめとする再生可能エネルギーの利用検討が盛んであるが、太陽光発電と太陽熱利用を同時に行うことができれば、エネルギー利用効率は上昇する。さらに、蓄熱技術を組み合わせれば、日照時間や天候の変動を緩和できるためより一層効果的となる。特に、化学蓄熱は理論的に熱損失が無いだけでなく、他の蓄熱技術には無いヒートポンプとして機能できる。したがって、化学蓄熱を用いた太陽熱利用システムを構築することにより、太陽光熱を回収し、例えば高温・高圧蒸気など、熱の質を向上させた形で取り出すことができれば、幅広い用途への熱利用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、自然エネルギーから得られる熱の質を向上し利用範囲を広げるため、太陽光熱で温水を製造し、これを、化学蓄熱を応用した蒸気生成装置で安定的に高温高圧蒸気へ変換する、太陽光熱利用高温蒸気生成システム開発のための要素研究を行う。システム的设计指針の提案と、化学蓄熱の課題として挙げられる低い内部有効熱伝導率に起因する反応速度低下を改善するため、新規伝熱促進法を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

反応系として、中低温域の廃熱回収に応用が検討されているゼオライト/水系を用いた。主な検討事項は以下のとおりである。

(1) 蓄・放熱過程の性能予測

化学蓄熱装置の蓄放熱過程における熱・物質移動を考慮したモデルを作成し、性能予測および性能改善のための指針を検討した。

(2) 伝熱促進法の提案

粒子充填層は、伝熱性能に乏しいため、内部の伝熱速度の改善が必須となる。当初の計画では、空隙の大半を熱伝導率の高い素材で埋めて粒子層部分の伝熱促進を行う予定であったが、(1)の予測において、熱移動促進のみならず、物質移動も重要であることが示唆されたためである。物質移動と伝熱促進を両立できる方法を検討した。

(3) 圧力損失低減策の提案

蓄熱(吸着材再生)において、通気動力の低減が課題となっている。そこで、蓄熱時の通気動力の低減法を検討した。

(4) 吸着材の耐久試験

蓄放熱の繰り返しによって吸着材粒子の破砕が確認されている。したがって、耐久性の調査・破砕抑制を検討した。

4. 研究成果

主な結果を以下に示す。

(1) 蓄放熱過程の性能予測

①蓄熱(再生)過程の性能予測

これまでに作成したモデルでは、特に吸着材を再生する蓄熱過程の予測精度の向上が課題であった。そこで、モデルの乾燥過程を見直して改良を行った。具体的には、乾燥時は恒率乾燥を仮定し、粒子表面は、粒子温度に応じた飽和水蒸気圧に保たれており、これと雰囲気水蒸気圧の差が乾燥の推進力となるモデルとした。実験と解析の比較の一例を図1に示す。実験結果と解析結果は妥当に一致した。

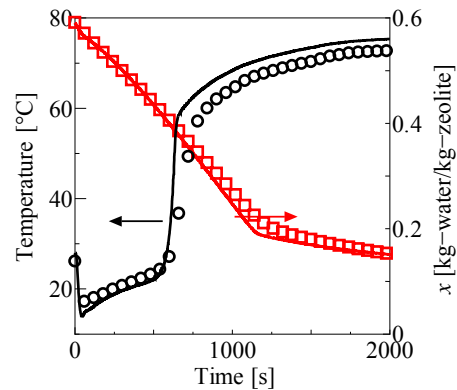
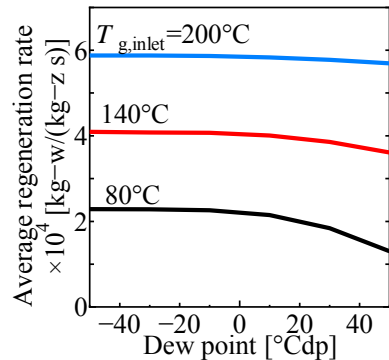
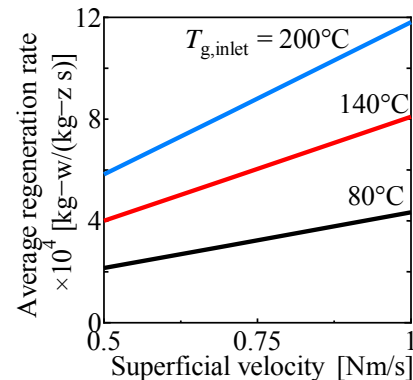


図1 再生過程の実験と解析の比較

作成したモデルを用いて、再生過程における支配因子の検討を行った。この検討には、平均再生速度を用いて評価した。平均再生速度は、平均含水率  $x_0$  から  $x_1$  までの再生に要した時間を  $t$  としたとき、 $(x_0 - x_1)/t$  から求められる。平均再生速度へ及ぼす供給ガス温度および水蒸気分圧の影響を検討した。



(a) 露点の影響 (ガス流速 0.5Nm/s)



(b) ガス流速の影響 (露点 10°C)

図2 乾燥時の支配因子の検討

結果の一例として、平均含水率0.6から0.3まで再生するときの平均蓄熱速度を図2に示す。この条件では、主に乾燥が進行する。図2(a)より、露点が高く、空気温度80°Cの場合でも再生が可能であることがわかる。また、図2(b)より、平均再生速度は、ガス流速に比例した。これらの結果から、再生前半の乾燥では、伝熱が支配的な状態であることがわかった。

一方、平均含水率0.27から0.16までの平均再生速度を図3に示す。図2のとときと異なり、ガス温度が低い場合、露点を低くしないと再生が進行しないことがわかった。特にガス温度80°Cの場合、露点10°Cと高露点では、流速を上昇させても再生が進行しなかった。これは、ガス温度の低い場合は、物質移動の影響が大きいことを示している。また、ガス温度の高い場合は、物質移動の影響は小さく、伝熱の影響が大きいことがわかった。

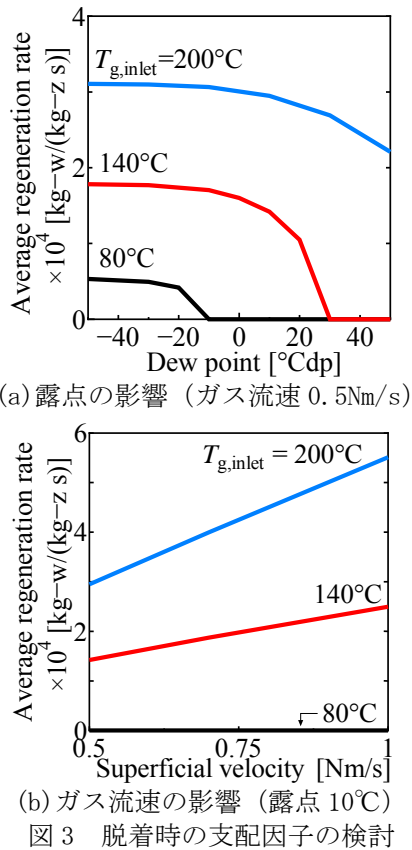


図3 脱着時の支配因子の検討

以上より、本システムは、80-200°Cの広い温度域で利用可能であることがわかった。このとき、特に低温域では、適切なガスの露点とする必要があることがわかった。また、平均再生速度から蓄熱時間を決定できるため、太陽光による化学蓄熱装置の作動条件設定に有益な情報を得ることができた。

## ②放熱(蒸気生成)過程の性能予測

放熱(蒸気生成)のモデルについては、これまでの検討で妥当性が確認されているので、これを用いて、検討を進めた。蒸気生成

では、吸着材と水の接触で蒸気を生成させるが、給水前にあらかじめ低圧蒸気を吹き込むことで、蒸気の潜熱の放出により高温状態を瞬時に形成できる。これを予熱と呼び、蒸気吸着の方が、水の吸着よりも、潜熱分だけ発熱量が大きいので、生成蒸気量の増加が期待できる。しかし、実際には、温度上昇によって瞬時に平衡状態となるため、生成量の増加はわずかである。そこで、予熱時に発生する熱を蓄熱する方法について検討した。

解析では、再生後の状態を初期状態として、予熱および蒸気生成を行った場合の予熱後の平均温度および平均吸着率、その後の生成蒸気量を求めた。本研究では、吸着材の比熱をパラメータとした。結果を図4に示す。これより、吸着材の比熱の増大によって、予熱後の温度の低下(図4(a))および含水率の上昇(図4(b))が確認され、蒸気吸着のエネルギーが層内に蓄積されていることが推察される。図4(c)より、吸着材の約30倍の比熱のときに生成量が極大となるのは、過度に比熱が大きい場合、発生する吸着熱のうち吸着熱の顕熱として消費される割合が大きくなるためである。図より、吸着材の10倍程度の比熱で、極大値とほぼ同等の生成量が得られることがわかった。

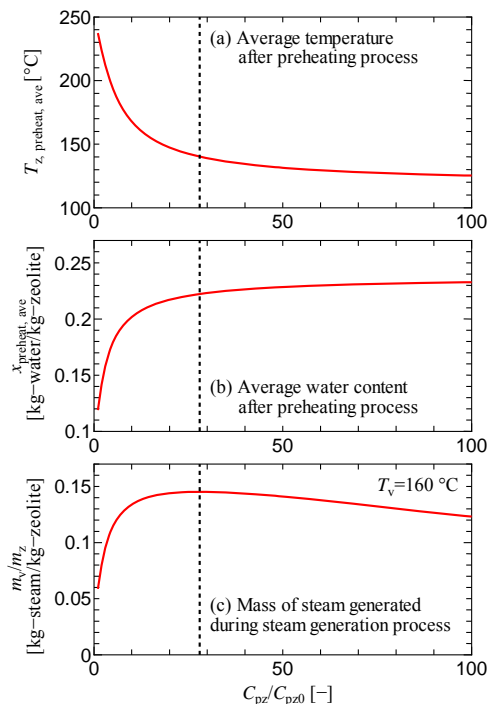


図4 吸着材比熱が予熱および蒸気生成に及ぼす影響(設定飽和蒸気温度160°C, 給水温度80°C, 予熱用飽和蒸気温度80°C)

一方、吸着材比熱の増大による再生過程およびサイクル操作時の生成量への影響を図5に示す。図5(a)より、比熱の大きい場合は、再生初期に含水率が大きく低下した。これは、吸着材の顕熱により乾燥が効果的に進行したことを示している。しかし、再生後半の脱着では、比熱の大きい場合は、小さいときよ

りも再生が遅く進行することがわかった。これは、吸着材の比熱が大きい場合は、ガスから供給される熱のうち、吸着材の顕熱として消費される割合が大きいためである。このため、例えば、吸着率 0.1 まで再生させるのに要する時間は、比熱の増加により大きくなり、そのため、サイクルあたりの生成蒸気量（平均蒸気生成速度）の極大値も比熱によって変化した。図より、吸着材の比熱 10 倍で平均蒸気生成速度は最大となることがわかった。

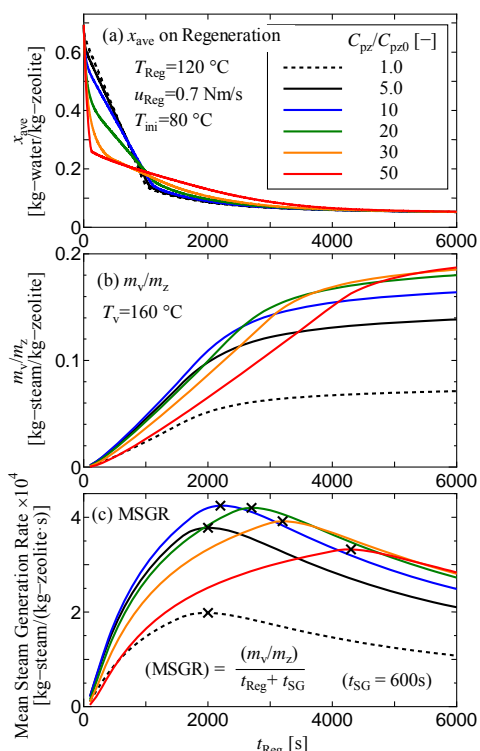


図 5 吸着材比熱がサイクル蒸気生成に及ぼす影響（設定飽和蒸気温度 160°C，給水温度 80°C，予熱用飽和蒸気温度 80°C）

以上の検討から、予熱を行う場合、吸着材の比熱を増大、すなわち、蓄熱材を添加すれば、生成蒸気量の増加が期待できることが示された。これは、後述する伝熱促進等で添加物を加えた場合に、伝熱促進に加え、蓄熱材として効果を発揮できることを表しており、化学蓄熱装置として性能改善の可能性を示している。

## (2) 伝熱促進法の提案

検討(1)①により、本システムにおいては、粒子充填層内の熱移動の促進のみならず、物質移動の重要性も示唆された。既往の研究では、伝熱促進のために、熱伝導率の高い素材で複合化する方法がよく採用されている。そこで、物質移動も考慮した伝熱促進法を検討した。本法は、熱伝導率の高い材料を分散させた溶液で充填層を満たし、その後脱水・乾燥して粒子間隙部に熱伝導率の高い材料を濃縮させる方法である。アルミナ粒子を用い

た実験では、体積分率 0.5%で、有効熱伝導率を 5 倍にすることに成功した。このとき、通気時の圧力損失増加は 16%程度に抑えることができた。

## (3) 低圧損型の再生法の提案

従来の固定層ではなく、噴流層および流動層の適用可能性を模索した。ラボ試験結果より、固定層に比べて通気時の圧力損失を約 70%低下させることに成功した。本方式は、従来どおりバッチ式でも適用可能であるが、連続的に粒子を処理できる可能性を秘めており、新しい化学蓄熱システムの可能性を示した。

## (4) 吸着材の耐久試験

蓄放熱を繰り返した粒子を観察すると、多数の破碎粒子が確認された。粒子の破碎は、粒子の急激な温度変化が原因と考え、含水状態の異なる吸着材粒子に急激な温度変化を与えて粒子破碎状況を調査した。その結果、自由水を含まない粒子を急加熱および急冷却しても粒子は破碎せず、自由水を含んだ状態で急加熱したときにのみ、粒子が破碎した。さらに、自由水を含む粒子の初期温度が高いときの方が、破損割合が多かった。以上の結果から、急激な温度変化に伴う粒子内部の熱応力よりも、粒子内で発生した蒸気による内部圧力の上昇が、粒子破碎の主原因であることが示唆された。

この結果をサイクル操作で考えた場合、蒸気生成において、給水中に粒子内に浸透した水が吸着材と接触して、そのときに発生する吸着熱により粒子内部で蒸発が生じ、そのため粒子が破碎したと考えられる。そこで、異なる温度の乾燥吸着材粒子と水を接触させる実験を行ったところ、乾燥吸着材粒子をあらかじめ高温状態にしてから水と接触させる場合に破碎が抑制できることがわかった。これは、高温粒子と水の接触により、粒子表面での蒸発を促すことができること、また、粒子と水の熱交換は、粒子温度の低下および平衡吸着率の上昇につながり、その結果、粒子表面で発生した蒸気により吸着率が上昇すると考えられる。したがって、粒子内部に水が浸透したときに発生する吸着熱量を低下させ、これが破碎の抑制につながったと考えられる。

以上を考えると、給水前の低圧蒸気による予熱で粒子温度を十分上げることが破碎防止に有効であると考えられる。そこで、予熱の粒子破碎抑制効果について、小型円筒容器を用いたサイクル装置で検討した。実験結果を図 3 に示す。予熱を行うことで、粒子破碎を 4 割程度低下できることがわかった。



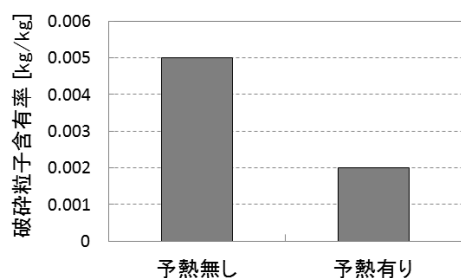


図6 100 サイクル後の破砕粒子の含有率

## 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4件)

- ① 中曾 浩一, 未利用熱エネルギー有効活用のための吸着式ヒートポンプ, 粉体工学会誌, 査読有, (掲載決定)2016
- ② Masayuki Tanino, Yoshiaki Kawakami, Koichi Nakaso, Jun Fukai, Enhancement of Generation of High-Temperature Steam from a Novel Adsorption Heat Pump Assisted by Thermal Energy Storage Material, 高砂熱学工業技術研究所報, 査読無, No. 29, 2015, pp. 23-32
- ③ Koichi Nakaso, Yuuki Tanaka, Shotaro Eshima, Shunsuke Kobayashi, Jun Fukai, Performance of a Novel Steam Generation System Using a Waterzeolite Pair for Effective Use of Waste Heat From the Iron and Steel Making Process, ISIJ International, 査読有, Vol. 55, 2015, pp. 448-456  
DOI: 10.2355/isijinternational.55.448
- ④ Bing Xue, Xiangrui Meng, Xinli Wei, Koichi Nakaso, Jun Fukai, Dynamic study of steam generation from low-grade waste heat in a zeolite-water adsorption heat pump, Applied Thermal Engineering, 査読有, Vol. 88, 2015, pp. 451-458  
DOI:  
10.1016/j.applthermaleng.2014.11.050

[学会発表] (計21件)

- ① Koichi Nakaso, Mizuki Nagayama, Shunsuke Kobayashi, Jun Fukai, Application of the Spouted bed in the Novel Adsorption Heat Pump for Generating Steam, The 20th International Drying Symposium, 2016.8.7-10(発表確定), Nagaragawa Convention Centre (Gifu, Japan)
- ② 中曾 浩一, 小林 俊介, 深井 潤, 吸着材粒子と水の直接熱交換による水蒸気発生促進と粒子耐久性向上の検討, 第53回

日本伝熱シンポジウム, 2016.5.24, グランキューブ大阪(大阪市)

- ③ 中曾 浩一, 深井 潤, 未利用熱エネルギー有効活用を目的とした化学蓄熱の利用検討, 日本鉄鋼協会第171回春季講演大会, 2016.3.23, 東京理科大学(東京都)
- ④ Mizuki Nagayama, Shunsuke Kobayashi, Masafumi Sawada, Koichi Nakaso, Jun Fukai, Feasibility study of a spouted bed and a fluidized bed to regeneration method of adsorbent in an adsorption heat pump for steam generation, 3rd Joint Symposium of Kyushu Univ.-Shanghai Univ.-Yeungnam Univ. on Chemical Engineering, 2016.1.29, Kyushu University (Fukuoka, Japan)
- ⑤ Koichi Nakaso, Generation of high-temperature steam from waste heat of industrial processes by a novel adsorption heat pump, 3rd Joint Symposium of Kyushu Univ.-Shanghai Univ.-Yeungnam Univ. on Chemical Engineering, 2016.1.29, Kyushu University (Fukuoka, Japan)
- ⑥ 中曾 浩一, 吉田 健人, 小坂 梨奈, 永山瑞起, 澤田 雅史, 小林 俊介, 深井 潤, ナノ炭素材料を用いた粒子充填層反応器の伝熱促進, 粉体工学会2015年度第2回西日本談話会, 2015.12.21.九州工業大学(北九州市)
- ⑦ 中曾 浩一, 未利用熱エネルギー有効活用を目的とした化学蓄熱システム, 平成27年度ベースメタル研究ステーション(BMRS)・エコテクノロジー若手研究フォーラム講演会「鉄鋼業、それを取り巻く産業とリンクするエコテクノロジー」, 2015.11.13, 東北大学(仙台市)
- ⑧ Koichi Nakaso, Shunsuke Kobayashi, Shotaro Eshima, Yoshiaki Kawakami, Masayuki Tanino, Jun Fukai, Enhancement of Generation of High-temperature Steam from a Novel Adsorption Heat Pump Assisted by Thermal Energy Storage Material, 24th International Congress of Refrigeration, ICR2015, 2015.8.20, PACIFICO YOKOHAMA (Yokohama, Japan)
- ⑨ 永山瑞起, 小林 俊介, 澤田 雅史, 中曾 浩一, 深井 潤, 蒸気生成吸着式ヒートポンプにおける噴流層による吸着材再生, 化学工学会第47回秋季大会, 2015.9.9, 北海道大学(札幌市)
- ⑩ 澤田 雅史, 小林 俊介, 永山瑞起, 中曾 浩一, 深井 潤, 蒸気生成吸着式ヒートポンプ内粒子の破損原因の解明および耐久性向上の検討, 化学工学会第47回秋季大会, 2015.9.9, 北海道大学(札幌市)
- ⑪ 中曾 浩一, 江島 匠太郎, 小林 俊介, 深井 潤, 蒸気生成吸着式ヒートポンプにおける吸着材再生速度向上の検討, 第52回日本伝熱シンポジウム, 2015.6.3, 福岡

- 国際会議場 (福岡市)
- ⑫ 中曾 浩一, 江島 匠太郎, 小林 俊介, 深井 潤, 蒸気生成吸着式ヒートポンプの高効率化のための吸着材再生条件の検討, 化学工学会第 80 年会, 2015. 3. 21, 芝浦工業大学 (東京都)
  - ⑬ 小林 俊介, 江島 匠太郎, 中曾 浩一, 深井 潤, 蒸気生成吸着式ヒートポンプにおけるサイクル運転の数値解析, 化学工学会第 80 年会, 2015. 03. 21, 芝浦工業大学 (東京都)
  - ⑭ 小林 俊介, 田中 佑樹, 江島 匠太郎, 中曾 浩一, 深井 潤, 通気動力低減による吸着式蒸気生成ヒートポンプの高効率化, 化学工学会 第 46 回秋季大会, 2014. 9. 17, 九州大学 (福岡市)
  - ⑮ Koichi Nakaso, Shunsuke Kobayashi, Shotaro Eshima, Jun Fukai, Study on The Improvement of The Performance of a Novel Adsorption Heat Pump System for Generating High-temperature Steam, 15th International Heat Transfer Conference, IHTC-15, 2014. 8. 12, Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)
  - ⑯ 江島匠太郎, 田中佑樹, 小林俊介, 中曾 浩一, 深井 潤, 数値解析による蒸気生成吸着式ヒートポンプの効率向上の検討, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, 2014. 5. 21, アクトシティ浜松・コンgresセンター (浜松市)
  - ⑰ Bing Xue, Xiangrui Meng, Xinli Wei, Koichi Nakaso, Jun Fukai, Dynamic study of steam generation from low-grade waste heat in a zeolite-water adsorption heat pump, International Heat Transfer Symposium 2014, 2014. 5. 7, Loong Palace Hotel & Resort (Beijing, China)
  - ⑱ 中曾 浩一, 田中佑樹, 江島匠太郎, 深井 潤, 低温排熱利用蒸気生成器におけるサイクル操作時の非定常解析, 日本鉄鋼協会第 167 回春季講演大会シンポジウム, 2014. 3. 22, 東京工業大学 (東京都)
  - ⑲ 中曾 浩一, 田中佑樹, 江島匠太郎, 深井 潤, 蒸気生成吸着式ヒートポンプにおけるサイクル操作の非定常解析, 化学工学会第 79 年会, 2014. 3. 19, 岐阜大学 (岐阜市)
  - ⑳ 江島匠太郎, 田中佑樹, 中曾 浩一, 深井 潤, 高含水ゼオライト充填層における再生過程のモデル化と支配因子の検討, 化学工学会第 79 年会, 2014. 03. 19, 岐阜大学 (岐阜市)
  - ㉑ Koichi Nakaso, Kazuya Nakashima, Yuuki Tanaka, Yoshiho Iwama, Jun Fukai, Study on Performance of the Novel Steam Generation System Using Water-zeolite Pair, AIChE Annual Conference 2013, 2013. 11. 7, Hilton San Francisco Union

Square (USA)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中曾 浩一 (NAKASO, Koichi)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 40363379

### (2) 連携研究者

深井 潤 (FUKAI, Jun)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 20189905