

冷熱蓄熱型および昇温型ケミカルヒート
ポンプにおける伝熱および反応特性

松村 幸彦

1

冷熱蓄熱型および昇温型ケミカルヒート ポンプにおける伝熱および反応特性

1993年

松村幸彦

《目次》

序章

1. 本論文の目的	1
2. 本論文の構成	2

第1章 ケミカルヒートポンプ開発の現状および課題

1. 1 緒言	5
1. 2 ケミカルヒートポンプの原理と特長	5
1. 3 ケミカルヒートポンプの分類	6
1. 3. 1 吸収式ヒートポンプ	8
1. 3. 2 水素吸蔵合金を用いたケミカルヒートポンプ	8
1. 3. 3 吸着式ケミカルヒートポンプ	8
1. 3. 4 化学反応を用いたケミカルヒートポンプ	9
1. 4 研究開発の現状および課題	9
1. 4. 1 吸収式ヒートポンプ	9
1. 4. 2 水素吸蔵合金を用いたケミカルヒートポンプ	9
1. 4. 3 吸着式ケミカルヒートポンプ	10
1. 4. 4 化学反応を用いたケミカルヒートポンプ	11
1. 5 本章の結論	11

第2章 冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの提案

2. 1 緒言	13
2. 2 本章の目的	16
2. 3 冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの提案	16
2. 3. 1 既往の研究	16
2. 3. 2 反応系の検索	18
2. 3. 2. 1 反応系検索の方法	18
2. 3. 2. 2 検索結果	27

2.3.3	炭酸ナトリウム10水塩 - シュウ酸2水塩系 冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの提案	29
2.4	本章の結論	31
第3章 炭酸ナトリウム10水塩の脱水特性		
3.1	緒言	32
3.2	本章の目的	33
3.3	単一粒子の脱水特性	34
3.3.1	実験装置および方法	34
3.3.2	実験結果および考察	34
3.4	充填層における脱水特性	38
3.4.1	等温壁条件下の充填層脱水特性	38
3.4.1.1	実験装置および方法	38
3.4.1.2	結果および考察	38
3.4.2	充填層からの冷熱取り出し	41
3.4.2.1	実験装置および方法	41
3.4.2.2	結果および考察	44
3.5	本章の結論	49
第4章 カプセル化粒子の脱水特性の検討		
4.1	緒言	50
4.2	本章の目的	50
4.3	粒子のマイクロカプセル化	50
4.4	マイクロカプセル化した粒子の脱水特性	52
4.4.1	脱水機構の検討	52
4.4.2	カプセル膜厚の調整	58
4.4.3	繰り返し反応特性	60
4.5	充填層における脱水特性	64
4.5.1	実験装置および方法	64
4.5.2	実験結果および考察	64
4.5.2.1	実験結果	64

4.5.2.2 シュミレーション	66
4.6 本章の結論	73
第5章 不活性溶媒の添加による伝熱特性の向上	
5.1 緒言	74
5.2 本章の目的	75
5.3 不活性溶媒の検討	76
5.4 充填層への不活性溶媒の添加	78
5.4.1 実験装置および方法	78
5.4.2 実験結果および考察	78
5.5 n-ペンタノール中における 炭酸ナトリウム10水塩の脱水速度の測定	81
5.5.1 実験装置および方法	81
5.5.2 実験結果および考察	81
5.6 繰り返し反応特性	84
5.7 n-ペンタノールを添加したシステムの特 性評価	88
5.8 本章の結論	92
第6章 昇温型ケミカルヒートポンプの検討	
6.1 緒言	93
6.2 本章の目的	94
6.3 三相反応器を用いた	
昇温型ケミカルヒートポンプシステムの提案	94
6.4 既往の研究	98
6.5 実験装置および方法	100
6.6 実験結果および考察	102
6.6.1 未反応核モデルの検討	102
6.6.2 反応速度の圧力依存性	105
6.6.3 反応速度の温度依存性	108
6.7 ヒートポンプ性能の評価	108
6.8 本章の結論	110

終章

1. 総括	114
2. 今後の展望	116

発表論文	117
謝辞	119
使用記号	121
引用文献	125

付録

A. 炭酸ナトリウム 10 水塩充填層の熱物性の推算

A. 1 目的	131
A. 2 充填層熱物性の推算	131
A. 2. 1 充填層有効熱伝導度の推算	131
A. 2. 2 充填層壁面部における見かけの伝熱係数の推算	132
A. 3 固体の熱伝導度の測定	133
A. 4 推算結果	134
使用記号	134
引用文献	135

B. n-ペンタノール - 水系の気液平衡の推算

B. 1 目的	136
B. 2 気液平衡の推算式	136
B. 2. 1 溶液の蒸気圧	136
B. 2. 2 活量係数の推算	138
B. 3 n-ペンタノール - 水系の気液平衡の推算	138
B. 3. 1 気液平衡パラメータの決定	138
B. 3. 2 気液平衡の推算結果	142
使用記号	143

引用文献	144
C. トリエチレングリコール - 水系の気液平衡の推算	
C. 1 目的	145
C. 2 推算方法	145
C. 3 推算結果	146
使用記号	146
引用文献	148

序章

1. 本論文の目的

今日、わが国の電力業界の抱える大きな問題の一つは昼夜間の大きな負荷変動である。変動の幅は年々増大の傾向にあり、負荷変動に連動させた発電量の調整は、発電効率を低下させるとともに、負荷率の低下をもたらし、発電プラントの運転コスト、建設コストに多大な負担を強いることとなる。この問題に対応する目的で実用化されたものは氷蓄熱システムのみであるが、氷蓄熱システムには貯蔵容積が大きく、運転効率が低い、という問題がある。

一方、ヒートポンプは分子の吸着剤上への吸着など物理化学的現象までも含んだ化学的現象を用いて昇温、冷凍、増熱などの操作を行うヒートポンプであるが、単にヒートポンプ機能を持つのみでなく、蓄熱機能を持つ、昇温幅を大きく取ることができる、熱駆動運転が可能である、といった利点を備えており、未利用エネルギーの有効利用などにおいて有用な技術として期待されている。特に、化学反応を用いたケミカルヒートポンプは、大きな反応熱を用いるために高い蓄熱密度を持つ蓄熱システムとしても期待される。このため、夜間電力によってケミカルヒートポンプを駆動して冷熱を蓄熱、翌日の日中の冷房空調に利用することによって氷蓄熱に替わる有効な電力負荷平滑化システムを構成できることが期待される。

しかしながら、ケミカルヒートポンプ技術は吸収式ヒートポンプを除いてまだ実用化には遠く、基礎特性の検討、システムの検討が繰り返されているのが現状である。とりわけ反応場における伝熱特性の向上が大きな課題となっている。

そこで本研究では、まず、ケミカルヒートポンプを用いて、氷蓄熱システムに替わる新しい冷熱蓄熱システムを提案し、さらにシステムの実現可能性を実験的に検討する。また、特に伝熱特性に着目し、ケミカルヒートポンプの性能向上に有効な技術の開発を目指す。

2. 本論文の構成

Fig. 0-1 に本論文の構成を示す。

本論文は、第1章でケミカルヒートポンプ開発の現状ならびに課題を述べた後、第2章から第5章にかけて、電力負荷の平滑化を目指した冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの開発について論じ、その成果として得られた不活性溶媒の添加によるシステム特性の向上を昇温型ケミカルヒートポンプに応用することを第6章で検討している。

第1章では、ケミカルヒートポンプの原理、特長、分類について述べた後、各種ヒートポンプについて研究開発の現状ならびに課題について述べる。

第2章では、電力負荷の平滑化を目的として夜間電力を駆動力とする冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの概念を提案し、適当な反応系の検索を行う。即ち、蒸気圧の異なる化合物を組み合わせることにより、夜間電力による化学的な仕事の蓄積、蓄積された化学的な仕事による冷熱の発生の2つのステップを繰り返して、夜間電力による昼間の冷房空調を行うシステムを提案する。さらに、このシステムの蓄熱容積と成績係数が利用する化学物質の組み合わせによって決定されることを示し、作動媒体の蒸発、吸収、吸着、媒体和、化学反応の各現象を組み合わせた場合についてシステムの性能を評価する。そして、炭酸ナトリウム10水塩とシュウ酸2水塩の脱水・水和を組み合わせたシステムで高性能のシステムが実現できることを示す。

第3章では、第2章で提案したシステムにおいて冷熱取り出しの中心となる炭酸ナトリウム10水塩の脱水特性について検討する。熱天秤を用いた脱水実験によって炭酸ナトリウム10水塩の脱水反応を測定する。次いで、充填層反応器を用いた脱水実験を行い、空調に利用できる十分低温の冷熱の発生を確認する。また、充填層内に熱交換管を挿入して発生した冷熱を取り出す操作の検討も行う。

第4章では、第3章で明らかとなった粒子の微粉化を防止するために炭酸ナトリウム10水塩粒子のマイクロカプセル化を試みる。ポリビニルブチラールによるマイクロカプセル化を提出し、カプセル化した粒子の脱水特性を調べる。さらに律速段階を確認してカプセル化した粒子の脱水特性をモデル化し、カプセル膜厚の調整を行う。また、カプセル化粒子の充填層における脱水特性を測定し、単一粒子の脱水モデルと充填層の伝熱特性を用いてシミュレーションを行う。

第5章では、伝熱特性の改善を目的とした反応系への不活性溶媒の添加を提案する。不活性溶媒として求められる条件を考慮してn-ペンタノールを選択し、溶媒中における炭酸ナトリウム10水塩の反応特性を測定する。また、この反応特性からケミカルヒートポンプのシステムとしての特性を検討する。

第6章では、不活性溶媒の添加による伝熱特性の改善を昇温型のケミカルヒートポンプに応用することを提案、実験的な検討を行う。昇温型のケミカルヒートポンプとしては、工場排熱を昇温してスチームタービンを運転、発電することを目的として、酸化マグネシウムの水和・脱水反応、シリカゲル上への水の吸着・脱着、水の蒸発・凝縮を組み合わせ、423 Kの熱を523 K以上に昇温するシステムを提案する。反応器として不活性溶媒を添加した三相反応器を用い、システムを構成する。不活性溶媒を添加した場合の反応機構を明らかにするために、昇温操作の中心となる酸化マグネシウムの水和反応のトリエチレングリコール中における反応速度を測定する。測定結果に基づいて反応機構を検討、反応のモデル化を行い、これに基づいてヒートポンプの性能の評価を行う。

終章において、本研究の総括的な結論ならびに将来の展望を述べる。

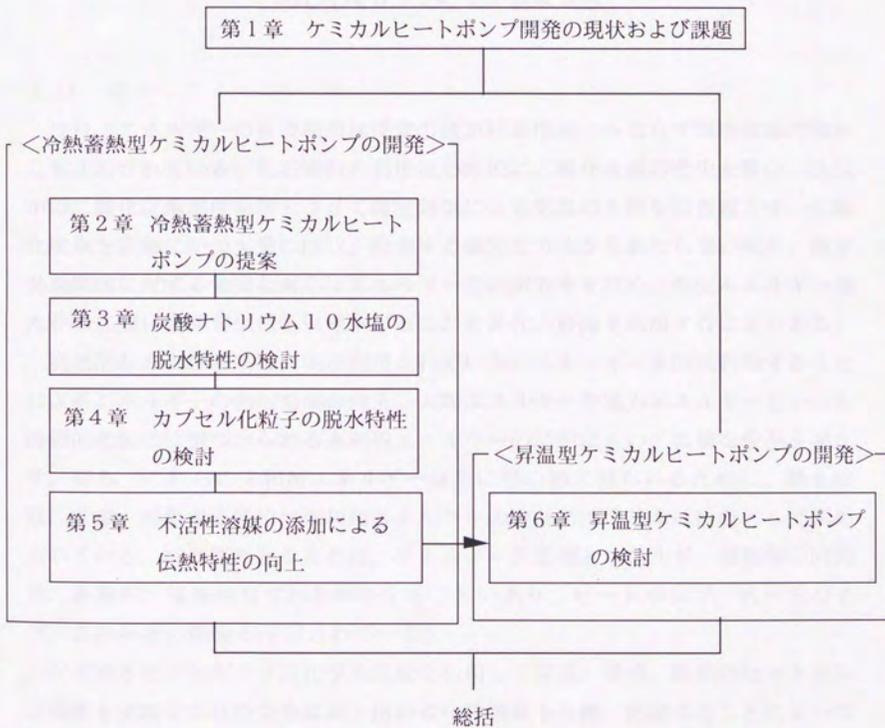


Fig. 0-1 本論文の構成

第1章 ケミカルヒートポンプ開発の 現状および課題

1.1 緒言

今日、エネルギーの有効利用は従来の資源枯渇問題のみならず環境破壊問題からも注目されている。化石燃料の利用は必然的に二酸化炭素の発生を伴い、大気中の二酸化炭素濃度を増大させて温室効果による気温の上昇を引き起こす。二酸化炭素を安価にかつ大量に回収、投棄する現実な方法が見あたらない現在、温室効果問題に対する現実な対応はエネルギーの利用効率を高め、単位エネルギー当たりの二酸化炭素発生量を引き下げることと非化石資源を利用することである。

廃熱回収および蓄熱は、現在利用されていないエネルギーを回収利用することによるエネルギーの利用効率の向上、太陽エネルギーや風力エネルギーといった時間的変動に特徴づけられる未利用エネルギーの活用において重要な役割を果たす。即ち、これらの未利用エネルギーは主に熱の形で得られるために、熱を回収、貯蔵、昇温する技術は未利用エネルギーの有効利用の基本的技術として求められている。特に問題となるのは、エネルギー供給側とエネルギー需要側の時間的、距離的、温度的なずれを解消することであり、ヒートポンプ、ヒートパイプ、蓄熱技術の開発が注目されている。

ケミカルヒートポンプは化学的現象を利用して昇温、冷凍、増熱のヒートポンプ機能を実現する技術であるが、用いる化学物質を分離、貯蔵することによって放熱損失のない蓄熱を、物質の形で輸送することによって放熱損失のない熱輸送を行うことができ、未利用エネルギーの有効利用技術として期待される。しかしながら、実用化のためには解決すべき課題も多く、基礎研究、実証研究を通じての技術開発が求められている。

1.2 ケミカルヒートポンプの原理と特長

ヒートポンプは熱機関の逆サイクルとして表され、外部からの仕事によって低温熱源から熱を吸収し、高温熱源へ熱を放出することによって、熱を低温部から高温部へと移動させるものである。ケミカルヒートポンプは熱の吸収、放出を化学的な現象によって実現するものであり、従って外部仕事は化学物質の圧縮または濃縮、あるいはカップリング反応を通して化学ポテンシャルを増大させる形で与えられる。化学ポテンシャルを増大させた反応系は基準となる環境温度、環境圧力における平衡状態からずれた状態にあるので、平衡状態に戻るまでの化学的变化に伴って、環境温度より低い温度で吸熱を行うことによる冷凍操作や、環境温度より高い温度で発熱を行うことによる昇温操作を行うことができる。これがケミカルヒートポンプの作動原理である。

特に外部仕事として熱を用いてケミカルヒートポンプを駆動させる場合には、3つの異なる温度の熱源間で、化学物質を介して熱をやりとりすることによってヒートポンプが構成される。熱のやりとりの方向には、Fig. 1-1に示す2通りがあるが、Fig. 1-1 aで低温熱源として環境温度を用いることによって得られる熱の温度を上げる昇温モードの運転がなされ、Fig. 1-1 bで中温熱源として環境温度を利用することによって環境より低い温度を得る冷凍モードの運転が、同じくFig. 1-1 bで低温熱源として環境温度を利用することによって高温の熱源から吸収したよりも多くの中温の熱を得る増熱モードの運転が可能となる。

化学的現象を利用するケミカルヒートポンプは、化学平衡をずらすことが駆動力となるために電力を使用することなく運転を行うことができる。特に高温における平衡のずれを利用する熱駆動型のケミカルヒートポンプは廃熱や太陽熱などの未利用熱を回収利用する上で適当なシステムとなる。また、ケミカルヒートポンプは化学物質を利用するために、化学ポテンシャルを高めた状態の化学物質を貯蔵することによって蓄熱機能を、輸送することによってヒートパイプ機能を持たせることができる。この場合、潜熱蓄熱や顕熱蓄熱、温水輸送のように熱そのものを貯蔵、輸送するものではないために熱損失のない貯蔵、輸送かが可能となるという特長を持つ。更に、機械的な駆動部分を持たないために保守が容易であり、騒音も少ないといった利点も併せ持っている。

1.3 ケミカルヒートポンプの分類

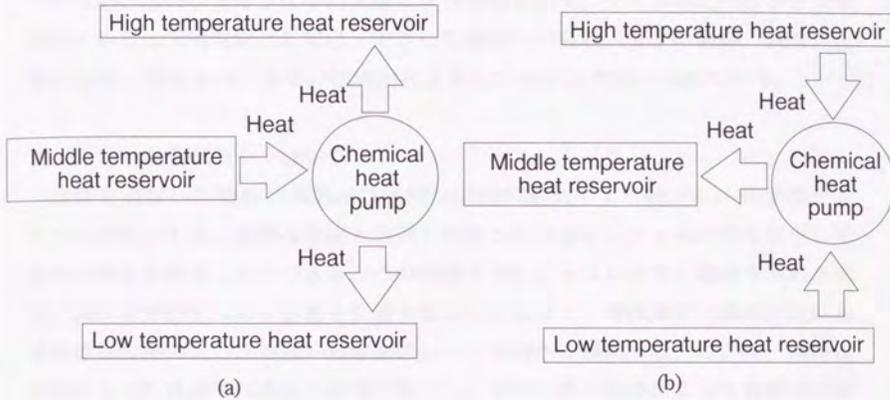


Fig. 1 - 1. Heat transfer in the chemical heat pump system.
 (a) heat upgrading mode (b) refrigeration mode

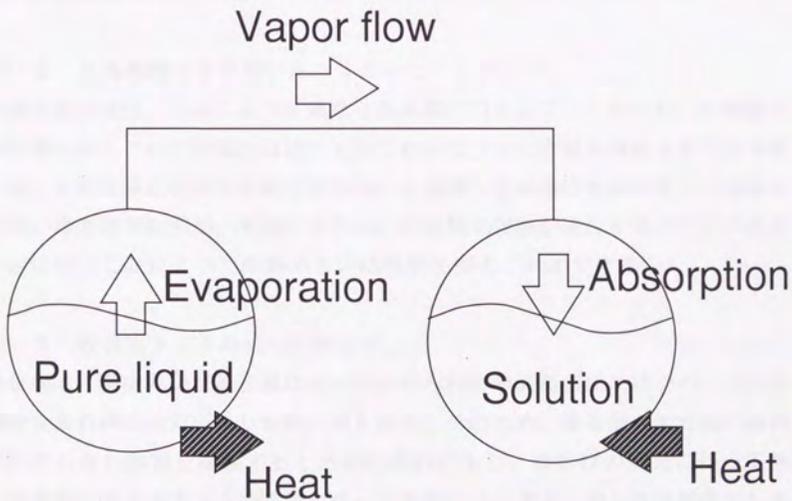


Fig. 1 - 2. Principle of absorption heat pump.

ケミカルヒートポンプの分類には、駆動力による分類、反応物の相による分類、有機系・無機系による分類、作動媒体による分類などがなされているが、ここでは熱の出入りを伴う化学的現象による分類を示す。ケミカルヒートポンプで利用される化学的現象としては、主として溶液への吸収、分子の吸蔵、吸着、化学反応が、研究され、あるいは実用化されたシステムで用いられている。

1.3.1 吸収式ヒートポンプ

溶質を溶解した溶液の蒸気圧は純粋な溶媒の蒸気圧より低下し、化学ポテンシャルは減少する。純粋な溶媒と溶液との間の化学ポテンシャルの差を利用して冷熱の発生を行うことができる。この原理を Fig. 1-2 に示す。溶液を入れた容器と純粋な溶媒を入れた容器を接続することによって、溶媒蒸気は蒸気圧差により純粋な溶媒の入った容器から溶液の入った容器へと移動する。この時、純粋な溶媒の入った容器では溶媒の蒸発が進行し、蒸発に伴う吸熱によって容器内の温度が低下する。溶媒蒸気を吸収して濃度の低くなった溶液を熱によって再生することによって連続的に冷熱を得ることができる。既に、臭化リチウム水溶液を用いた吸収式冷凍機と水のアンモニア溶液を利用した吸収式冷凍機が実用化されており、広く用いられている。

1.3.2 水素吸蔵合金を用いたケミカルヒートポンプ

水素吸蔵合金は、合金によって異なった水素圧力を示す。このため、2種類の水素吸蔵合金をそれぞれ別の容器に入れておいて2つの容器を接続すると水素圧力の高い水素吸蔵合金から水素圧力の低い合金側へと水素の流れが生じ、水素圧力の高い合金側で吸熱が、水素圧力の低い合金側で発熱が進行する。一方の温度を一定に保つことによって冷熱あるいは温熱を得ることができる。

1.3.3 吸着式ケミカルヒートポンプ

吸着剤は、温度および吸着量によって決められる吸着蒸気圧を持つが、この値は純粋な吸着媒の蒸気圧よりも低い値を取る。そのため、吸着剤と吸着媒の液相をそれぞれ含む容器を接続すると蒸気の流れが生じ、吸着媒の蒸発に伴って吸熱、吸着媒の吸着剤表面への吸着に伴って発熱が進行する。水を作動媒体としたものが多く研究されているが、メタノールやエタノールなどを利用するものも検

討されている。シリカゲルと水の組み合わせを用いた冷凍機が実用化されている。

1.3.4 化学反応を用いたケミカルヒートポンプ

ある温度における化学反応におけるギブスの自由エネルギー変化は、反応平衡定数と関連付けられる。分離仕事、圧縮仕事、あるいはカップリング反応によって反応物質の蒸気圧を平衡定数で定められる蒸気圧より高く、あるいは低く保つことによって反応を継続的に進行させることができる。化学反応は反応に伴うエンタルピー変化に相当する熱の出入りを伴うので熱を取り出すことができる。酸化カルシウムの水和反応に伴う発熱やアセトンの水素化、ベンゼンの水素化の反応に伴う発熱を利用したシステムが検討されており、化学反応の比較的大きい反応熱を利用した蓄熱密度の大きい蓄熱システムとしても期待される。

1.4 研究開発の現状および課題

ケミカルヒートポンプの開発状況に関しては成書（吉田と斉藤, 1985; 柏木ら, 1991）ならびに亀山(1984, 1989, 1993)によるレビューがある。ここでは、前節の分類に従って各ヒートポンプ開発の現状および課題について述べる。

1.4.1 吸収式ヒートポンプ

吸収式ヒートポンプは、既に実用化された技術であり、広く用いられている。それだけに研究も多いが、現在のシステムの欠点を改善する方向の検討がなされている。即ち、水-臭化リチウム系吸収ヒートポンプでは、空冷化の実現、0℃以下への冷却、腐食性の防止が、アンモニア-水系吸収ヒートポンプでは、毒性、可燃性、空気と混合した時の爆発性が問題となっており、その解決に向けて研究が進められている。用いる溶媒と溶質の組み合わせを変えて性能を向上させようとする試みも多い（Stephan and Hengere, 1993; 藤原ら, 1987; Machielsen et al., 1993）。また、多段化による昇温幅の改善の試みもなされている（Schwarzer and Le Goff, 1993）。

1.4.2 水素吸蔵合金を用いたヒートポンプ

水素吸蔵合金を用いたヒートポンプは実証機を作成するまで研究が進められて

おり、実用化に近づいている(柏木ら, 1991)。国内の各社が応用技術でもっとも力を入れているのが、廃熱回収用の温熱または冷熱発生ヒートポンプである。ヒートポンプ開発上の問題点としては、合金の性質の改善、微粉化の防止、伝熱特性の改善、合金のコストの低下が挙げられる(大角, 1987)。研究としては、多段化の検討、圧縮式の検討などシステムとしての研究と、微粉化や伝熱特性の改善を目指した基礎的な研究が行われている(駒崎, 1990)。システムの開発としては、工学院大学の須田らによる一連の研究(朴ら, 1991a, 1991b, 1991c; 韓ら, 1991; 劉と須田, 1991; 駒崎と須田, 1991; 奈良崎ら, 1991)がある。彼らは総重量10tの水素吸蔵合金を用いたシステムを夜間電力蓄熱の実証の目的で建設して運転データを取っている。多段化についてはMurthy and Sastri (1992)が熱力学的検討を行っている。基礎研究としては、繰り返し反応に伴う合金の微粉化の防止と充填層伝熱特性の向上が課題となっている。この観点からは、Ishikawa et al. (1989)の合金粒子のマイクロカプセル化の研究がある。銅を用いて合金粒子表面に多孔質の薄い膜を生成し、伝熱特性の向上と微粉化の防止を一度に図っている。Supper et al. (1986)は充填層反応器の伝熱と物質移動を改善するいくつかの方法について検討を行っている。充填層反応器の伝熱および物質移動特性はヒートポンプ特性に大きく影響するためにそのモデル化ならびに特性への影響がGopal and Murthy (1993)、Choi and Mills (1990)によってなされている。

1.4.3 吸着式ヒートポンプ

吸着式ヒートポンプには商品化されたものは数えるほどしかなく、国内では西淀空調機株式会社のシリカゲルー水系とゼオパワー社の合成ゼオライトー水系のもののみである。技術的な問題としては、固体の吸着剤を使うことからヒートポンプで最も重要な熱の移動がスムーズでないことが問題となっている(柏木ら, 1991)。検討されている吸着剤と作動媒体の組み合わせは多くあるが、水を作動媒体としたものがよく研究されている。ゼオライトー水系についてのHajji and Worek (1991)のモデルによる検討、Douss et al. (1988)の2槽吸着剤システムの検討、Jank et al. (1987)の冷熱温熱同時供給システムの検討などがある。研究内容としては、吸着剤の吸着特性の改善、伝熱特性の改善が行われている。渡辺ら(1989)は吸・脱着の可逆性に優れた構造状活性炭を作成し、ヒートポンプへの応用を検討している。充填層の伝熱促進の必要性は渡辺ら(1993)の指摘があり、伝

熱特性の改善のためにCacciola et al.(1990) は形状を変えたゼオライトの調製を行うことを検討している。Watanabe et al.(1993) はシリカゲル伝熱面一体構造型モジュールを作成して伝熱特性の向上を試みている。冷熱発生を対象としたものが多いが、Fujiwara and Sato (1990, 1992) はゼオライトと水あるいはセピオライトと水の組み合わせを用いて昇温モードへの応用を検討している。

1.4.4 化学反応を用いたケミカルヒートポンプ

主に検討されている化学反応は、有機化合物の脱水素あるいは脱水反応、無機化合物の水和、アンモニア和、あるいはメチルアミン和反応である。反応系によって検討課題もそれぞれ異なってくる。有機化学反応では、アセトン/水素/2-プロパノール系 (Saito et al., 1987)、ベンゼン/水素/シクロヘキサン系 (Kameyama et al., 1986)、イソブチレン/水/第三ブチルアルコール系 (加藤ら, 1991) の検討例がある。有機化学反応系においては触媒開発が一つの大きな検討課題となり、システムの実現が有効な触媒の開発にかかっていることもある。アセトン/水素/2-プロパノール系については伊藤ら(1989)の研究、Yamashita et al.(1991)の研究が、ベンゼン/水素/シクロヘキサン系については伊藤ら(1985)の研究がある。特に選択率が高い触媒の開発が求められている。また、反応平衡をずらすためにメンブレンリアクタを利用した例 (Itoh et al., 1988; 国眼, 1991)、脱水素反応を気相で行ってシステムの効率を高めようとする検討 (Gastauer and Prevost, 1993) もある。有機反応系においても反応器内の伝熱特性の向上は求められており、この観点から、プレート状あるいはパイプ状の触媒を開発している研究もある (山関ら, 1991; 村田ら, 1993)。無機化学反応系で検討されているのは、酸化カルシウムの水和反応 (松田ら, 1988)、塩化カルシウムのアンモニア和 (Valkov, 1992) あるいはメチルアミン和 (Lebrun, 1990; 平田ら, 1993) 反応などである。無機反応においては、特に気固反応を用いることが多いため、伝熱特性の改善が研究されている。小倉ら (1991, 1992, 1993) は充填層に銅フィンを入れて伝熱特性の改善を図っている。平田と藤岡(1993)はステンレスのフィンを反応器に挿入した場合の層内温度分布、反応率の分布をシミュレートしている。

1.5 本章の結論

第2章 冷熱蓄熱型ケミカルヒート ポンプの提案

2.1 緒言

昼夜間の大きな負荷格差は、発電システムの不要な増設、負荷率の低下、効率の低減を招いており、わが国の電力エネルギー業界の抱える大きな問題となっている。Fig. 2-1に代表的なわが国の夏の負荷曲線を示すが、電力負荷の最低値は最高値の半分以下となっており、負荷変動の大きさが示されている。火力発電所の運転停止は発電効率の低下を招くこと、発電量を変えにくい原子力発電の割合が増加していることから、電力供給側ではこの大きな負荷変動に対応するための大型電力貯蔵技術として揚水発電、圧縮空気貯蔵、超電導コイルによる電力貯蔵、フライホイールによる電力貯蔵、2次電池の利用などの対応を検討している（神本, 1988; 山本と牧, 1983; 村上, 1983; 小沢, 1987; 平松, 1988など）が、揚水発電以外は技術的、経済的に未だ実用化の段階に到達していない。揚水発電も立地上の問題、建設コストの増大によって十分な対応技術となり得ず、発電量を負荷変動に併せて変化させることを余儀なくされている。このため、需要側における電力負荷の平滑化を進めることが強く求められている。電力業界は電力需要量の平滑化を行なうべく夜間電力料金の引き下げなどの試みをなしているが、未だ十分な成果は得られず、電力負荷格差は年々増大の傾向にある。

昼間の電力負荷を増大させているものは主として冷房空調であり、熱に弱いOA機器の普及に伴って冬でも冷房空調の運転が行なわれ、昼夜間の負荷格差増大に拍車をかけている。電力平滑化を行なうためには夜間電力を用いて昼間の冷房空調を実行する必要がある、このためには電力あるいは冷熱を貯蔵するシステムが求められる。今日、最も広く用いられているシステムは水を用いて冷熱を貯蔵

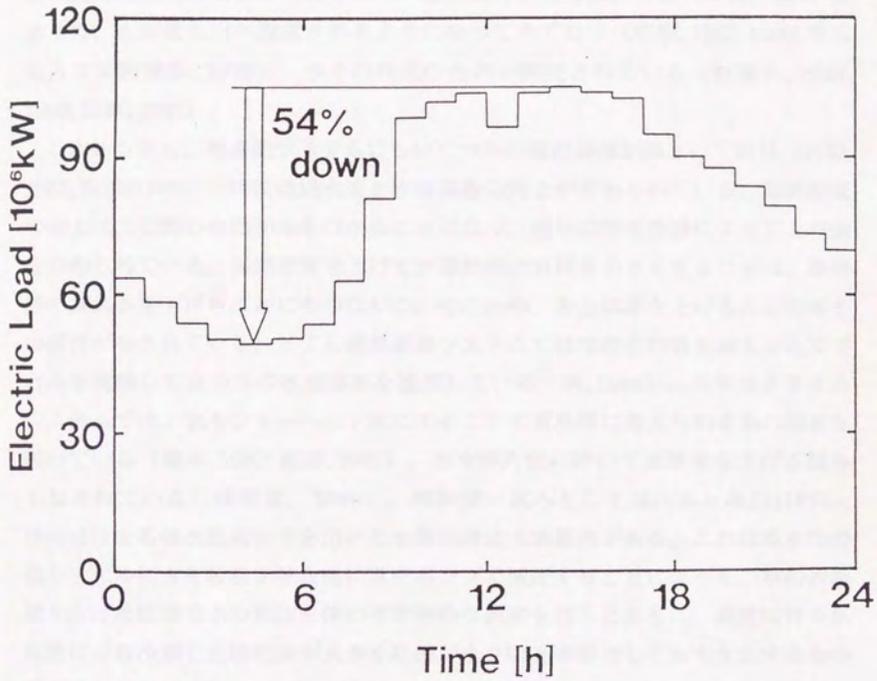


Fig. 2 - 1. Hourly electric load curve on a summer day.

するものであり、夜間電力で製氷を行ない、昼間に氷の冷熱を利用して冷房空調を行なう。このシステムは水蓄熱システムと呼ばれる。水蓄熱システムは、安価な夜間電力を利用できる利点を持ち、電力業界の普及拡大方策（坪倉, 1990）もあって、大型建築物へ設置されるようになってきており（中原, 1987, 1990; 東京電力営業開発部, 1990）、多くの様式のものが開発されている（射場本, 1987, 1990; 柳原, 1987）。

しかしながら、水蓄熱システムにもいくつかの検討課題が残されており（石福, 1987; 西村, 1985）、特に蓄熱密度と成績係数の向上が求められている。蓄熱密度の向上は、空間の有効利用をはかることになり、近年の地価高騰によってより強く求められている。蓄熱密度を上げて水蓄熱槽の容積を小さくすることは、蓄熱槽のコストを下げることにもつながる。そのため、氷充填率を上げるために多くの研究がなされている。STL潜熱蓄熱システムでは相変化物質を封入したカプセルを充填して60%の氷充填率を達成している（陶, 1986）。リキッドアイスシステムでは、氷をシャーベット状にすることで蓄熱槽に蓄えられる量の増加を図っている（楠本, 1987; 島田, 1987）。氷を薄片状に砕いて充填率を上げる試みもなされている（蜂須賀, 1990）。興味深い試みとしては山本と亀山(1991a, 1991b)による吸水性高分子を用いた水蒸気排気式水蓄熱がある。これは吸水性の高分子ゲルに水を吸収させた後に真空ポンプで減圧することによって、水の表面積を広げた状態で水の飛沫を伴わず効率的な蒸発を行うとともに、蒸発に伴う気化熱による冷却で充填密度が大きく圧損が小さい充填層として氷を生成するものである。彼らは外径40 mm、高さ50 mmの実験装置を用いて氷生成を行い、蒸発速度を求めている。以上のような様々な試みにもかかわらず、氷充填率が0.7以上とした例はない。さらに、氷の融解潜熱を利用する限りにおいて氷の融解熱 333.9 kJ kg^{-1} と氷の密度 916.8 kg m^{-3} によって定まる $3.06 \times 10^5 \text{ kJ m}^{-3}$ 以上の蓄熱密度を得ることはできない。

水蓄熱システムの成績係数が通常の冷房空調と比較して低くなることも問題となっている。これは水蓄熱システムにおいては、製氷を行なうために273 K以下の低温を生成する必要があることに起因する。通常の冷房空調では冷媒を280 Kまで冷却すれば十分であるのに対し、さらに7 K以上の冷却を行なう必要があるために冷凍機の効率が低下してしまう。伝熱面に着水するスタティック型では氷の熱伝導度が低いためになお一層の低温が必要となる。また製氷時においてはし

ばしば過冷却が生じ、263 K 以下まで冷却しなくてはならないこともある。発核剤の添加によって凝固点の低下を防ぐ試み（伊藤, 1987）、過冷却水に衝撃を与えて製氷を促進する試みがなされているが（谷野ら, 1990）、273 K 以下への冷却は避けられない。氷充填率を大きくすることも冷凍機的能力や成績係数の低下を招く原因となる（射場本, 1990）。より蓄熱容積が小さく、効率の高い夜間電力駆動の冷熱蓄熱システムが求められている。

一方において化学反応を利用したケミカルヒートポンプは、蓄熱密度を高くすることができ、任意の温度で反応を進行させることができるという水蓄熱の問題点を補う長所を持っている。化学反応の反応熱は単位物質あたり数 100 kJ mol⁻¹ 以上となることも少なくなく、ケミカル蓄熱への応用も考えられている（吉田と斉藤, 1985）。化学反応の平衡は物質の濃度、圧力を変化させることで動かすことができ、任意の温度で反応を進行させることができる。しかしながら、これらの特長を利用して水蓄熱システムの問題点を改善した冷熱蓄熱システムを構成しようとする試みはまだなされていない。

2.2 本章の目的

水蓄熱システムは電力需要の平滑化を行なう上で有力なシステムであるが、大きな貯蔵容積、低いシステム効率という二つの問題点の改善が望まれている。一方ケミカルヒートポンプは、高い蓄熱密度を実現することができ、反応温度も比較的自由に選択できるという長所を持ち、この特長を利用して水蓄熱の抱える問題を解決した冷熱蓄熱システムを実現できると考えられる。

そこで本章では、ケミカルヒートポンプを利用して、水蓄熱システムの持つ問題点を改善した冷熱蓄熱システムを提案することを目的とする。

2.3 冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの提案

2.3.1 既往の研究

ケミカルヒートポンプとは、化学的な現象を利用して放熱あるいは吸熱を行なうヒートポンプであり、利用される化学的現象としては、蒸発、吸収、吸着、反応など物理化学的な現象から反応化学的な現象まで様々である（吉田と斉藤, 1985）。ケミカルヒートポンプの操作には、増熱モード、昇温モード、冷熱モードの3つがあり、そのそれぞれについて精力的な研究が進められている（柏木ら,

1991)。

冷熱を得ることを目的としたケミカルヒートポンプのうち、実用化されて最も普及しているものは吸収式ヒートポンプである。その歴史は古く、考案は1810年代に遡る。世界的には、アンモニアを水に吸収させる方式のものが多く用いられているが、わが国においては毒性のあるアンモニアの使用が法律によって制限されているために水蒸気を臭化リチウム水溶液に吸収させる方式が一般的である。水の入った槽と臭化リチウム水溶液の入った槽を接続すると水溶液の蒸気圧は水の蒸気圧よりも低いため水の槽から水溶液槽へと蒸気の流れが生じる。これに伴って水の槽では蒸発が進行し、蒸発熱が奪われるので温度が低下、冷熱を得ることができるというのが吸収式ヒートポンプの原理である。歴史が長いだけに設計、運転に関する基礎知識も充分に得られている(高田, 1989a)。吸収剤としては、臭化リチウムが腐食性を有するために2成分系、3成分系を含めて様々な物質が検討されている(柏木, 1989; 伊与木と植村, 1989; 高田, 1989b)が、臭化リチウムを性能、価格の点で上回るものはいまだ得られていない(井上, 1989)。効率上の理由から圧縮式のヒートポンプほど普及はしていないが、電力負荷平滑化の目的等によりガス駆動のヒートポンプとして用いられている。平松ら(1992)は夜間電力を利用して運転するヒートポンプの熱で臭化リチウム水溶液を濃縮し、昼間に冷熱発生運転を行なう冷熱蓄熱システムとしての研究を行なっている。パイロット試験装置を作成し、床面積110 m²、高さ9 mの部屋の実負荷で運転試験を行ない、蓄冷・冷房に関しては40サイクルの運転に成功した。効率、蓄熱容積は水蓄熱システムに匹敵する性能を得ている。

作動媒体を吸収する系にシリカゲルやゼオライト等の吸着剤を用いたものが吸着式ケミカルヒートポンプである。実用化されている吸着式ケミカルヒートポンプに西淀空調のシリカゲル-水系ケミカルヒートポンプがある(松下, 1989)。これは熱駆動式であり、323 K以上の排熱を利用して278 Kの冷水を得ることができる。水槽とシリカゲルの槽を2組用意しておき、10分間シリカゲルに水を吸収させて水の蒸発、冷却を進行させた後、10分間温水でシリカゲルを加熱してシリカゲルの再生を行なう。2組の水槽-シリカゲル槽の組み合わせについて交互にこの操作を行なうことによって連続的な冷熱の発生を実現する。シリカゲルおよび水の顕熱を回収するために冷熱取り出しとシリカゲル再生の操作の間に顕熱回収操作を30秒行なっている。既に40ヶ所以上の納入実績があり、熱効率は

0.6 から 0.65 の値となっている。

吸着式のケミカルヒートポンプについてはこの他にも研究例は多く、活性炭—メタノール系 (Douss, 1988)、シリカゲル—水系 (Sakoda and Suzuki, 1984a, 1984b, 1986) などの系について検討がなされている。近年は高性能の吸着剤の開発も進められており、渡辺ら (1989, 1993) は構造状活性炭を作成、そのヒートポンプへの適用性の検討を行なっている。

化学反応を利用した冷熱型のケミカルヒートポンプでは塩化カルシウム—メチルアミン系のケミカルヒートポンプの研究が進められている (土井ら, 1992; 平田ら, 1993)。このヒートポンプは塩化カルシウムの充填された反応容器とメチルアミンの充填された液容器から構成され、再生モードと出力モードの2種類の運転を一定時間毎に行なう。出力モードでは、メチルアミンが塩化カルシウムと反応して吸収され、それに伴ってメチルアミンの蒸発が進行するために冷熱が得られる。再生モードでは、メチルアミン化物となった塩化カルシウムを 353 K に加熱することによって逆反応を進行させ、塩化カルシウムを再生するとともにメチルアミンを液化回収する。直径 267 mm、長さ 2040 mm の円筒形ヒートポンプシェルの中に直径 32 mm のパイプ状反応管を 37 本収めたものを 4 個一組として二組使用し、冷房能力の測定を行なっている。

小倉ら (1991, 1992) は塩化カルシウム—水系のケミカルヒートポンプを冷凍モードで運転することを検討している。内径 102 mm の塩化カルシウム反応槽と内径 75 mm の蒸発器を接続して冷熱の発生を確認している。反応槽からの熱の取り出しに冷却水循環型銅製熱交換コイルおよびステンレスメッシュ製パイプを用いて反応槽内の温度変化、反応率の経時変化を調べている。

この他の例としては、酢酸のアセトアミドへの溶解に伴う吸熱を利用したもの (ムルヨノら, 1991)、イソブチレン/水/第三ブチルアルコール系ケミカルヒートポンプを用いたもの (森脇ら, 1991) がある。

以上のようにケミカルヒートポンプを用いた冷熱発生を目的とした研究は数多いが、電力負荷平滑化のために夜間電力を利用し、冷熱の蓄熱を行なおうとする研究例は少なく、また氷蓄熱の抱える問題点を改善するに至る研究はまだない。

2.3.2 反応系の検索

2.3.2.1 反応系検索の方法

電力負荷平滑化を目的とした夜間電力駆動冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプは水蓄熱システムに代わり都市部で広く使用されることを想定したシステムであるため、有毒な物質、高価な物質、放射性物質などの使用は避けることが望ましい。また、水蓄熱システムの問題点の改善を目的とするため、蓄熱容積が小さいこと、運転効率が大きいことが求められる。

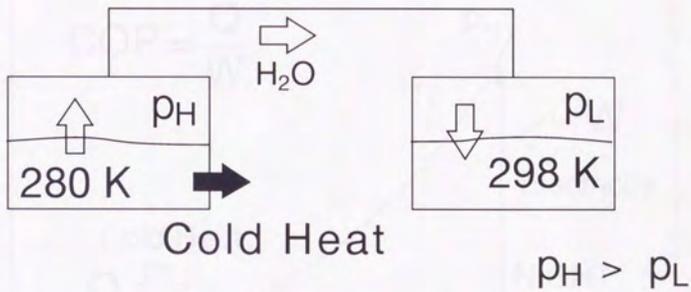
検討の対象とするシステムの基本構成を Fig. 2-2 に示す。システムは、作動媒体の蒸気圧が高い系を含む容器と蒸気圧が低い系を含む容器および蒸気輸送ポンプからなる。昼間に冷熱が必要な時には、二つの系を接続することによって蒸気圧の高い系から蒸気圧の低い系への蒸気の流れを生じさせる。これに伴って蒸気圧の高い系では蒸気の発生が進行し、冷熱の発生が起きるので系から冷熱を取り出すことができる。夜間には電気的な蒸気圧縮仕事によって蒸気を常圧の低い系から蒸気圧の高い系へ移動させることによってシステムの状態をもとに戻す。Fig. 2-3 にこのシステムの蒸気圧線図を示す。昼間の冷熱の取り出しは蒸気圧線 p_H 上の冷熱取り出し温度 280 K の点から蒸気圧線 p_L 上の温度 298 K の点への蒸気の移動として、夜間のポンプの運転は蒸気圧線 p_L 上の温度 298 K の点から蒸気圧線 p_H 上の温度 298 K の点への蒸気の移動として表される。

反応系の検索にあたっては、安価かつ無害な物質を利用することを考えて水蒸気を作動媒体とするもの検討した。既往の研究では、アンモニアやメチルアミンの使用例もあるが、アンモニアは法律による制限が大きく、メチルアミンは有毒であるためにその使用を見合わせた。

水蒸気を作動媒体とするケミカルヒートポンプは水蒸気を発生する系と水蒸気を吸収する系とを組み合わせることによって形成される。そこで、水蒸気の吸収、放出を伴う現象として水の蒸発、水溶液の希釈・濃縮、吸着剤への吸着・脱着、水和塩の形成・水和塩からの脱水、水を含む化学反応、の5つを考え、これらの組み合わせによってケミカルヒートポンプを形成した場合の蓄熱容積と運転効率先を計算した。水蒸気の吸収、放出を伴う現象の特徴を Table 2-1 に示す。

水の蒸発は蒸発潜熱の吸収を伴う。水分子は水素結合を行なうためにその蒸発潜熱の値は大きく、298 K で 42 kJ mol^{-1} の値を示す。蒸気圧 p の温度 T に対する依存性は常温近傍で次の Antoine の式でよく近似される (Reid et al., 1988)。

DAYTIME



NIGHT

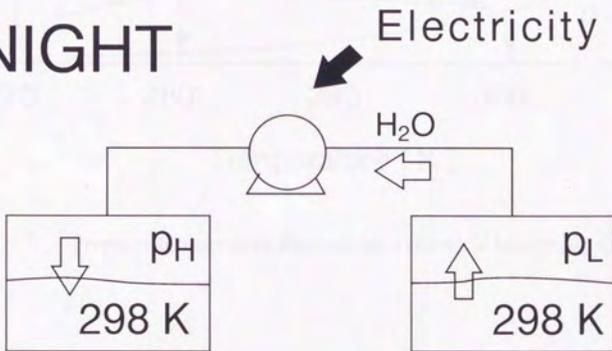


Fig. 2 - 2. Principle of chemical heat pump system with cold heat storage.

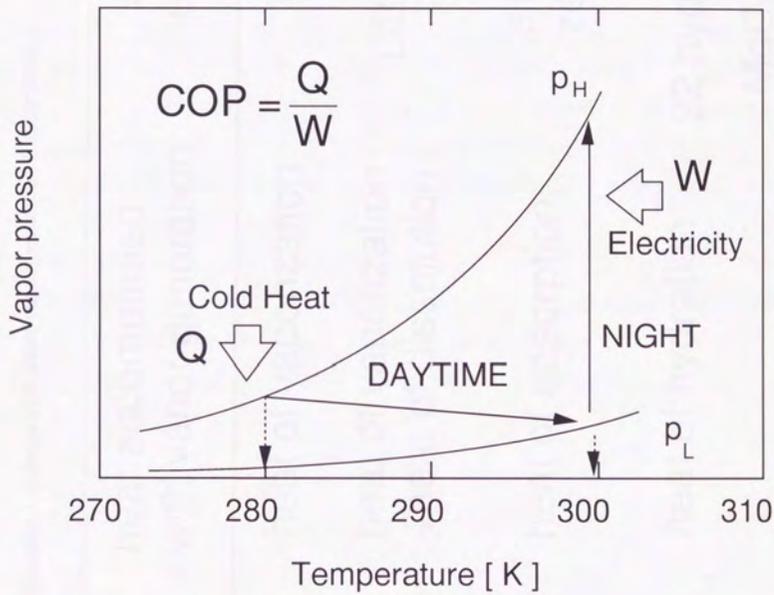


Fig. 2 - 3. Pressure-temperature diagram for a chemical heat pump system.

Table 2 - 1 Examined systems with water vapor generation / absorption

generation of water	heat accompanied with vapor generation	systems examined
vaporization of water	heat of vaporization	water
vaporization from aqueous solution	heat of vaporization + heat of dissolution	LiBr aqueous solution
desorption of water vapor from adsorber	heat of adsorption	silica gel zeolite
dehydration of hydrated salt	heat of hydration	22 hydrated salts
chemical reaction	heat of reaction	MgO/Mg(OH) ₂ CaO/Ca(OH) ₂

$$\log_{10}\left(\frac{P}{Pa}\right) = A - \frac{B}{T/K + C} \quad (2-1)$$

水に他の物質を溶解させることによってその蒸気圧を変化させることができる。この原理を応用して水溶液と水との蒸気圧差を駆動力としたヒートポンプを構成したものが吸収式ヒートポンプである。溶質の種類として様々なものが検討されているが、現在のところ腐食性、価格の点で臭化リチウムに勝る性能のものは見出されていないため、ここでは臭化リチウム水溶液のみを検討した。水溶液からの水の蒸発、水溶液への水の吸収にあたっては、水の蒸発に伴う蒸発潜熱の出入りに加えて溶液濃度が変化することに伴う希釈熱の出入りが観察される。希釈熱については測定値が得られている。水溶液の蒸気圧は温度と濃度によって定められ、蒸気圧線図によって整理される。Fig. 2-4 に臭化リチウム水溶液の蒸気圧線図を示す。

吸着剤としては、シリカゲルとゼオライトを検討した。吸着剤の蒸気圧 p はいくつかの式で整理されているが、水やアルコール類とゼオライト・シリカゲル系の吸着剤との吸着平衡関係は、多くの場合、次のD-A式 (Dubinin, 1967) でよく整理される (迫田と鈴木, 1985)。

$$q^* = q^\infty \exp \left[- (1/E)^n \left\{ RT \ln (p_s / p)^n \right\} \right] \quad (2-2)$$

ここで q^* は平衡吸着量、 q^∞ は飽和蒸気圧 p_s の下での平衡吸着量、 R は気体定数、 T は絶対温度、 E, n は系によって定められる定数である。計算に用いた値を Table 2-2 に示す。吸着剤は空隙率 0.4 の充填層として考えた。

水和塩の吸水、脱水は Gmerin Handbook of Inorganic Chemistry (1928) から適切な蒸気圧データの得られる 22 の水和塩について検討した。これらの実測蒸気圧データを Miller (1963) の方法に従って Antoine の式の形式に式化し、必要な温度での蒸気圧を計算した。これらの Antoine 定数並びに計算に用いた水和熱を Table 2-3 に示す。水和塩についても空隙率 0.4 の充填層として計算を行なった。

水を作動媒体とした化学反応を用いるケミカルヒートポンプには酸化カルシウ

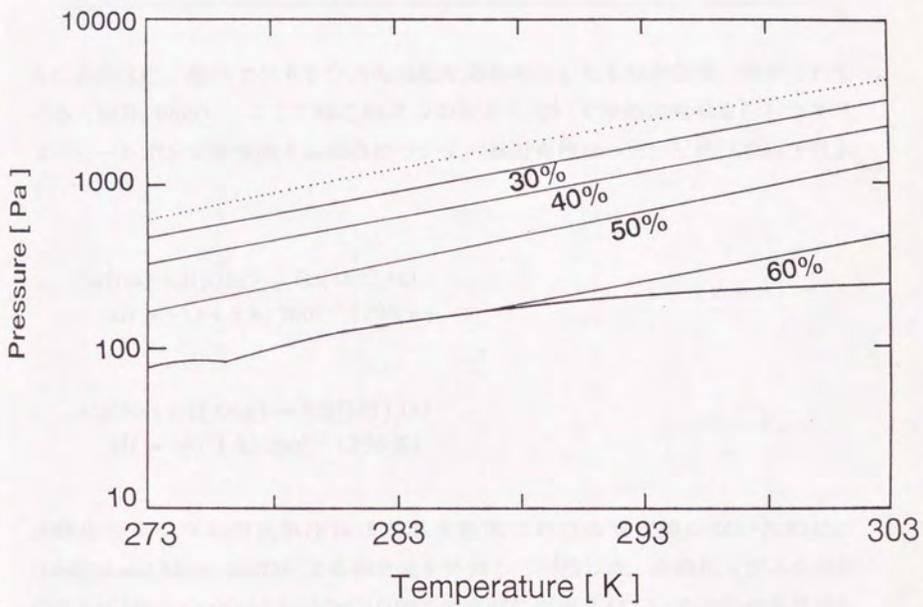
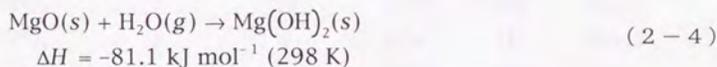
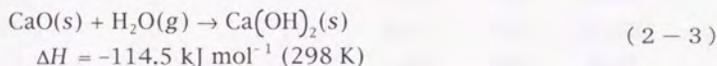


Fig. 2 - 4. Vapor pressure of LiBr aqueous solution.

Table 2-2 Characteristics of adsorbents.

	values in D-A equation			density [kg m ⁻³]
	q° [-]	n [-]	E [kJ mol ⁻¹]	
silica gel	0.372	1.1	3.31	2250
zeolite	0.4	2	26.4	1570

ムの水和反応、酸化マグネシウムの水和反応を利用したものが提案、検討されている（藤井, 1985）。ここではこの2つの反応を用いて冷熱の蓄熱を行なうケミカルヒートポンプを構成する場合についての検討を行なった。反応式を以下に示す。



水酸化カルシウムの蒸気圧は該当温度範囲における測定値がないために、Halstead and Moor(1957)による測定値を外挿して利用した。水酸化マグネシウムの蒸気圧はGiauque and Archibald(1937)の文献に引用されている測定値を外挿して利用した。推算式を次に示す。

水酸化カルシウム

$$\log_{10}(p / \text{Pa}) = \frac{-5163}{T / \text{K}} + 11.592 \quad (2-5)$$

水酸化マグネシウム

Table 2 - 3 Characteristics of hydrated salts.

salts	molar number of hydrated water before hydration [-]	molar number of hydrated water after hydration [-]	values in Antoine equation			heat of hydration [kJ mol-H ₂ O ⁻¹]
			A [-]	B [-]	C [-]	
CuSO ₄	3	5	12.81	2975	6.02	57.59
MgSO ₄	6	7	11.52	1917	-67.77	60.09
CuSO ₄	0	1	22.47	14908	389.92	71.69
Na ₂ CO ₃	1	10	13.93	3638	46.45	52.63
CuSO ₄	1	3	11.14	1931	-66.64	55.84
BaCl ₂	0	2	20.07	9821	273.05	58.59
SrCl ₂	2	6	14.99	4592	80.02	54.56
Na ₂ SO ₄	0	10	14.88	4214	69.14	51.95
Na ₂ HPO ₄	7	12	14.59	3959	55.55	53.32
Na ₂ HPO ₄	2	7	5.08	142	-220.43	53.39
ZnSO ₄	6	7	13.22	2902	-5.27	58.29
ZnSO ₄	1	6	6.93	452	-174.8	53.07
Ba(OH) ₂	1	8	45.31	65726	1253.75	56.97
SrCl ₂	1	2	13.16	3353	13.91	57.99
FeCl ₂	2	4	12.38	2830	0	56.49
FeCl ₂	1	2	11.78	3060	0	-
CuCl ₂	0	2	13.00	3230	0	58.34
CaSO ₄	0	0.5	11.80	3220	0	49.79
(COOH) ₂	0	2	16.92	6322	141.48	54.68
KAl(SO ₄) ₂	6	12	42.44	50086	954.73	54.82
(NH ₄)Al(SO ₄) ₂	6	12	46.87	54867	933.75	54.26
NaCH ₃ COO	0	3	16.84	6027	135.2	54.30

$$\log_{10}(p / \text{Pa}) = \frac{-4896}{T / \text{K}} + 14.183 \quad (2-6)$$

固体反応物は空隙率 0.4 の充填層として計算した。

ヒートポンプの理論効率は、得られる冷熱量 Q をヒートポンプを駆動するのに必要な夜間電力量 W で除して求められる成績係数で与えられる。単位蒸気量の移動に伴って得ることのできる冷熱量は蒸気圧の高い系として採用する物質によって定められる。単位蒸気量を圧縮するための所要電力量 W_m は、温度 T_0 における高圧系と低圧系それぞれの蒸気圧によって定められる。ここではボルトローブ圧縮を仮定し、圧縮機効率 η_E を 0.85 とし、次式によって計算した。

$$W_m = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{R}{M_w} \right) T_0 \left\{ \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{n'} - 1 \right\} \quad (2-7)$$

$$n' = (\gamma - 1) / \gamma \eta_E$$

式中、 γ は水蒸気の断熱指数、 R は気体定数、 M_w は水の分子量、 p_1, p_2 はそれぞれ圧縮前後の蒸気圧である。熱量 Q を蓄熱するのに要する容積は、高圧系の容積と低圧系の容積の和で計算される。熱量 Q を得るために必要な蒸気量は高圧系の反応熱を蒸気 1 mol あたり ΔH とした時 $Q/\Delta H$ であるので、蓄熱容積 V_s は、

$$V_s = \frac{Q}{\Delta H} \frac{1}{v_H} v_{m,H} + \frac{Q}{\Delta H} \frac{1}{v_L} v_{m,L} \quad (2-8)$$

となる。 v_H, v_L はそれぞれ 1 mol の蓄熱物質と反応する水蒸気の本数、 $v_{m,H}, v_{m,L}$ はそれぞれ高圧系および低圧系の蓄熱物質の本数容積である。ここで各物質の本数容積が吸水時、脱水時において異なる場合には、大きい方の値を採用した。

2.3.2.2 検索結果

Table 2-1 に示した系の主要な組み合わせによって構成される冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの成績係数と蓄熱容積の計算結果を Fig. 2-5 に示す。環境温

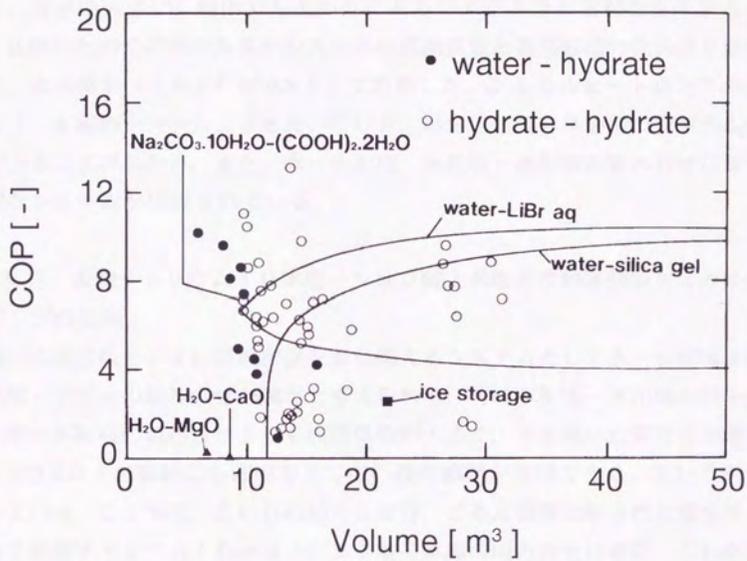


Fig. 2 - 5. COP-volume plot for cold heat storage systems.

度 T_0 は 298 K、冷熱温度 T_L は 280 K とし、蓄熱容積は一般的な中規模ビルの冷房に求められる 5 GJ の冷熱を蓄える場合の容積を計算した。これは冷房面積として 3000 m² 程度を想定したものである。吸収式のヒートポンプ、吸着式のヒートポンプでは、溶液の濃度、水蒸気の吸着量によって水蒸気圧が変化するので操作条件によって値が変化し、図中で成績係数と蓄熱容積を表す部分が帯状に広がって現れる。水和塩-水、水和塩-水和塩、化学反応-水の組み合わせでは水の移動に伴う蒸気圧の変化がないために一つの点によって表される。蓄熱容積が小さく、効率の大きい、図中で左上の方にあるシステムほど有利なシステムとなる。比較のために従来の水蓄熱システムの成績係数と蓄熱容積の代表値を併せて示す。水充填率 (I P F) は 0.5 として計算した。ケミカルヒートポンプの利用により、水蓄熱システムよりも高い COP、小さい所要容積を持つシステムが構成できることがわかる。また、水-水和塩、水和塩-水和塩の組み合わせによって有利なシステムが構成されている。

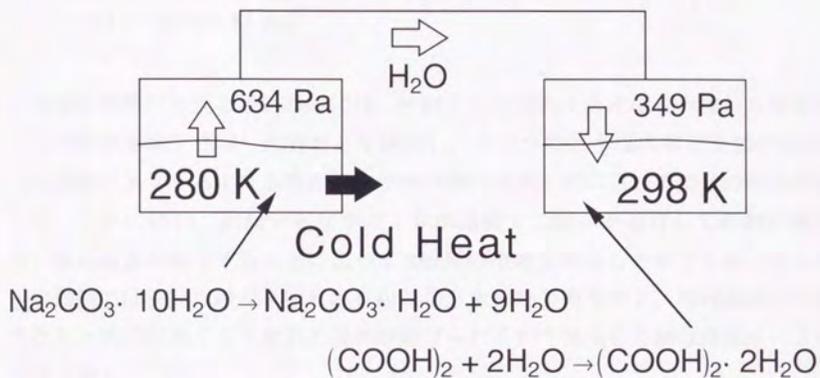
2.3.3 炭酸ナトリウム 10 水塩-シュウ酸 2 水塩系冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの提案

高い成績係数と小さい蓄熱密度を兼ね備えるシステムとして水-水和塩または水和塩-水和塩の組み合わせが適当と考えられる。特に水和塩-水和塩の組み合わせは、水-水和塩の組み合わせよりも成績係数が大きく、水を用いた系では達成できない 273 K 以下の蓄熱にも応用できて広い操作範囲が期待できる、という利点を有している。ここでは、これらの利点に着目、さらに物質の経済性と安全性を考慮して炭酸ナトリウム 10 水塩-シュウ酸 2 水塩の組み合わせに着目、これを用いた冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプを提案する。

提案するシステムの構成を Fig. 2-6 に示す。システムは炭酸ナトリウム容器、シュウ酸容器、水蒸気圧縮用コンプレッサならびにそれらを接続する配管からなる。図中では省略しているが、各容器には熱交換器が設置され、反応に伴う熱の供給、取り出しを行なう。

炭酸ナトリウム 10 水塩の脱水反応、シュウ酸 2 水塩の吸水反応はそれぞれ次式で表される。

DAYTIME



NIGHT

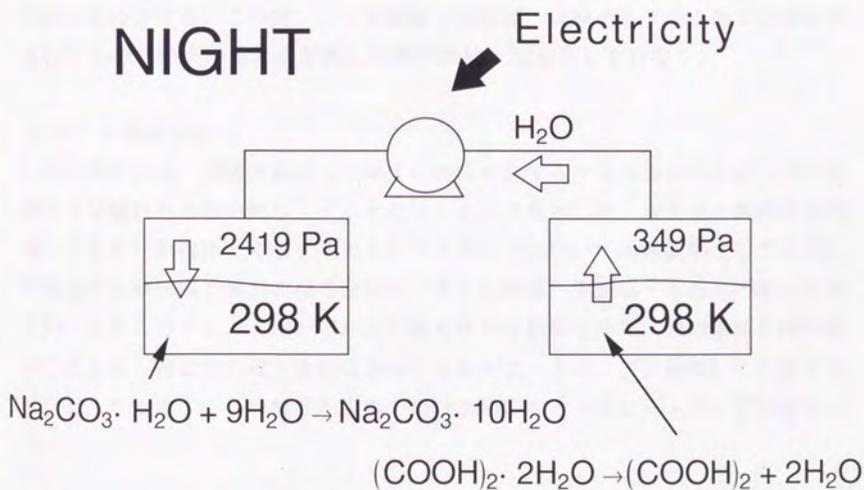
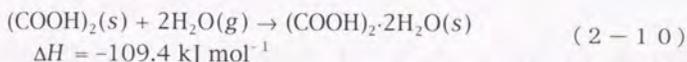
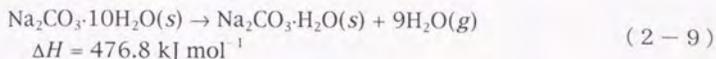


Fig. 2-6. Principle of proposed chemical heat pump system with cold heat storage using sodium carbonate decahydrate and oxalic acid dihydrate.



昼間に冷熱が必要とされる時には、炭酸ナトリウム10水塩を充填した容器とシュウ酸無水塩を充填した容器とを接続し、シュウ酸無水塩の容器を298 Kに保つと炭酸ナトリウム10水塩とシュウ酸の間の蒸気圧差によって蒸気の流れが生じる。これに伴い、炭酸ナトリウム10水塩槽では脱水が進行して吸熱が起こり、槽内温度が低下することによって280 Kの冷熱を得ることができる。シュウ酸容器側ではシュウ酸が水和反応を起こし、水和熱が発生する。槽内温度が上昇すると蒸気圧が高くなり蒸気の流れが妨げられるので発生した熱は冷却水によって取り除く。

夜間には夜間電力を利用して水蒸気コンプレッサを運転、シュウ酸槽側から炭酸ナトリウム側槽へ蒸気を移動させ、シュウ酸2水塩の脱水、炭酸ナトリウムの水和を進行させる。この時、シュウ酸側では吸熱、炭酸ナトリウム側では発熱が進行するので熱交換器に水を流して熱の供給、取り出しを行なう。

2.4 本章の結論

高い蓄熱密度、任意の温度での操作可能性を有するケミカルヒートポンプが氷蓄熱より優れた冷熱蓄熱システムとなりうることを示した。安全性と経済性を考慮して水を作動媒体とするケミカルヒートポンプについて冷熱蓄熱として応用した場合の成績係数と蓄熱容積を比較し、水-水和塩、水和塩-水和塩の組み合わせを用いたケミカルヒートポンプが高性能を有する結果を得た。成績係数と操作範囲の広さから特に水和塩-水和塩系のケミカルヒートポンプに着目し、炭酸ナトリウム10水塩-シュウ酸2水塩系の冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプを提案した。

第3章 炭酸ナトリウム10水塩の 脱水特性の検討

3.1 緒言

炭酸ナトリウム10水塩-シュウ酸2水塩系ケミカルヒートポンプシステムにおいて、冷熱を取り出す部分である炭酸ナトリウム10水塩の脱水速度は冷熱の発生速度を表すため、ヒートポンプの能力を決定する上で重要である。ケミカルヒートポンプを構成して運転するにあたっては、炭酸ナトリウム粒子そのものの脱水特性と脱水を進行させる装置の装置特性によって脱水速度が決定されるので、それぞれの特性を確認することが必要となる。

炭酸ナトリウム10水塩粒子は空気中に放置すると脱水が進行し、透明な結晶から白色の粉末へと変化する。この現象は古くから知られているが、従来の研究はその平衡蒸気圧、生成物などの静的特性を中心に行なわれてきた。

Baxter and Cooper (1924) は、炭酸ナトリウム10水塩の脱水によって7水塩が生成するとして、この変化の平衡蒸気圧を測定した。10水塩と7水塩の混合物の上を乾燥空気と湿った空気のそれぞれを通し、出口空気に含まれる水蒸気を酸化りんに吸収した。流した空気量と酸化りんに吸収された水蒸気量から求められた平衡蒸気圧は、乾燥空気を流した場合と湿った空気を流した場合の両方においてよい一致をみた。温度 T を変えた実験により、平衡蒸気圧 p_{10} は次のAntione型の式で表わされることを示した。

$$\log_{10}(p_{10}/\text{Pa}) = 13.93 - \frac{3634.51}{T/\text{K} + 16.95} \quad (3-1)$$

これに対してWaterfield et al.(1968)は7水塩は不安定であるとして、10水塩と1水塩の間の平衡蒸気圧を求めている。彼らは10水塩と7水塩、7水塩と1水塩の間の蒸気圧の測定も試みているが、10水塩と1水塩との平衡蒸気圧の測定の場合と比べて蒸気圧が安定するまでにかなり長い時間を必要とし、測定値は平均の周りに大きくばらついた。このことから、10水塩の脱水によって1水塩が生成する反応が進行するものとして議論が進められている。

これらの静的特性の研究に対し、脱水速度、吸水速度についての研究は見あたらない。

気固反応を進行させる反応器には充填層、流動層、噴流層などの形式が用いられるが、この中で充填層反応器は最も単純な反応器であり、多くの応用例を持っている。これまでに提案、研究されたケミカルヒートポンプでも気固反応を用いるものはそのほとんどが充填層における固体反応を進行させており、充填層としての反応特性も多く調べられている。

充填層においては、層内の伝熱抵抗、物質移動抵抗の影響があるために、しばしば層内に温度、濃度の分布が生じ、反応速度の低下、反応率の分布などが観察される。その結果、充填層の反応特性は単一球の反応特性から大きく異なる挙動を示す。

これらの充填層における反応特性を確認することはシステムを構築する上で重要である。

3.2 本章の目的

考案した炭酸ナトリウム10水塩-シュウ酸2水塩系ケミカルヒートポンプシステムの中で冷熱を取り出す部分である炭酸ナトリウム10水塩の脱水特性は、従来において静的な平衡蒸気圧の測定研究のみが見られ、動的な脱水速度に関する研究はなされていない。ヒートポンプシステムにおいては、反応の進行速度は冷熱を取り出すことのできる速度に対応し、その能力を定める特性として重要である。そこで本章では、炭酸ナトリウム10水塩の脱水における基本特性として、単一粒子の脱水速度を測定し、その特性ならびに機構を明らかにすることを目的とする。さらに充填層反応器を用いることによって脱水速度は単一粒子の脱水特性に加えて装置特性の影響を受けることになる。実際に充填層を用いて脱水反応を進行させ、脱水速度を測定、冷熱発生能力を検討することを目的とする。

3.3 単一粒子の脱水特性

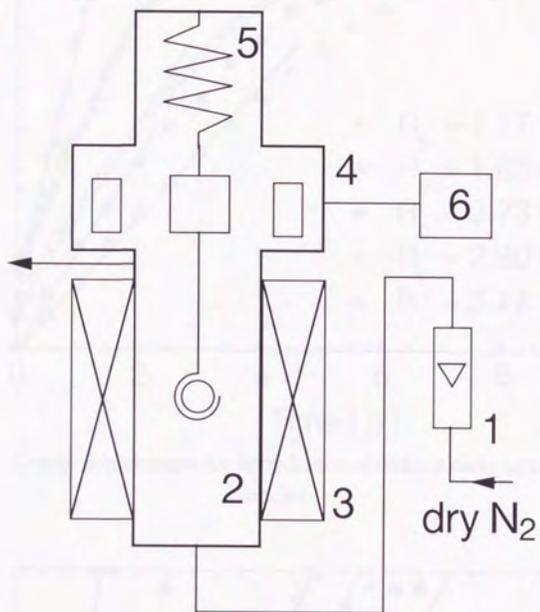
3.3.1 実験装置および方法

脱水の進行を確認し、反応機構を調べるために乾燥窒素雰囲気下で単一粒子の脱水反応を進行させ、その脱水速度を測定した。実験装置を Fig. 3-1 に示す。装置は内径30 mm の反応管を持つ熱天秤であり、石英スプリングの先に吊したかごのなかに反応粒子を入れ、乾燥窒素を反応管下部から導入することによって脱水を進行させる。脱水に伴う重量変化を石英スプリングの伸びから読み取り、差動トランスによってその変化を電気信号として取り出す。反応温度は反応管の周囲に設置した電気炉によって 298 K に設定し、乾燥窒素流量は入口のガス流量計によって測定した。

3.3.2 実験結果および考察

炭酸ナトリウム 10 水塩の単一粒子を乾燥窒素雰囲気下で脱水させた時の反応率経時変化の代表例を Fig. 3-2 に示す。反応の初期において直線的な反応率の増加が確認された。Fig. 3-3 にこのプロットの縦軸を反応率 X の関数 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ としてプロットしなおしたものを示す。反応の後半において良好な直性関係が見られる。Szekely et al. (1976) が整理しているように、気体の流れの中における単一固体粒子の反応においては、未反応核モデルを仮定するとガス境膜拡散律速、灰層内ガス拡散律速、界面反応律速の場合が考えられ、それぞれ横軸に時間を取り、縦軸に反応率 X 、その関数 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 、 $1-(1-X)^{1/3}$ を取った時に直線関係が得られる。Figs. 3-2, 3 の結果から、乾燥窒素中での炭酸ナトリウム 10 水塩の脱水は未反応核モデルで表され、反応初期においてガス境膜拡散律速であり、反応の進行に伴って律速段階が灰層内ガス拡散段階へと移行していくものと考えられる。これは炭酸ナトリウム 10 水塩の脱水が表面から進行し、反応途中では内部に未反応核が見られる観察結果とも一致している。

脱水完了時の重量と初期粒子重量から炭酸ナトリウム 10 水塩は 9 分子の水を失っていると考えられた。確認のため、脱水した粒子の XRD による分析を行った。Fig. 3-4 に XRD による分析結果を示す。市販の炭酸ナトリウム 10 水塩の XRD 分析の結果を併せて示すが、両者は良好な一致をみた。以上から、脱水生成物は 1 水塩であることが示され、ここで進行している反応は、



1. Flowmeter
2. Reactor
3. Electric furnace
4. Differential transformer
5. Quartz spring
6. Recorder

Fig. 3 - 1. Experimental apparatus for measuring dehydration rate of a single particle.

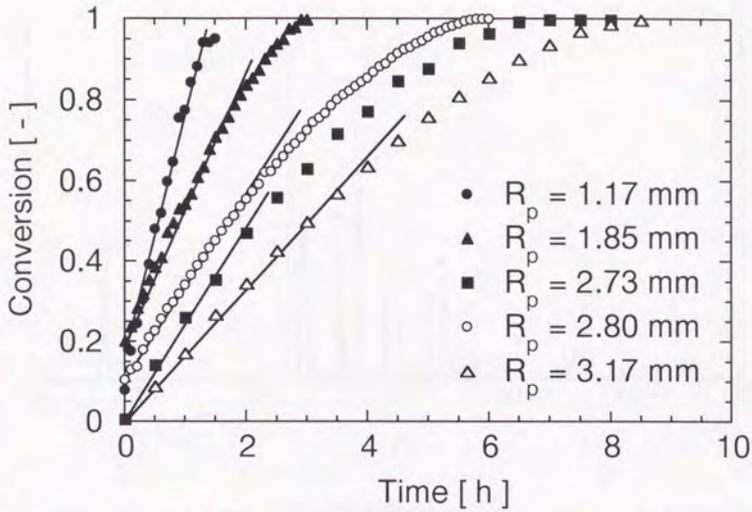


Fig. 3 - 2. Conversion changes for dehydration of sodium carbonate decahydrate particles.

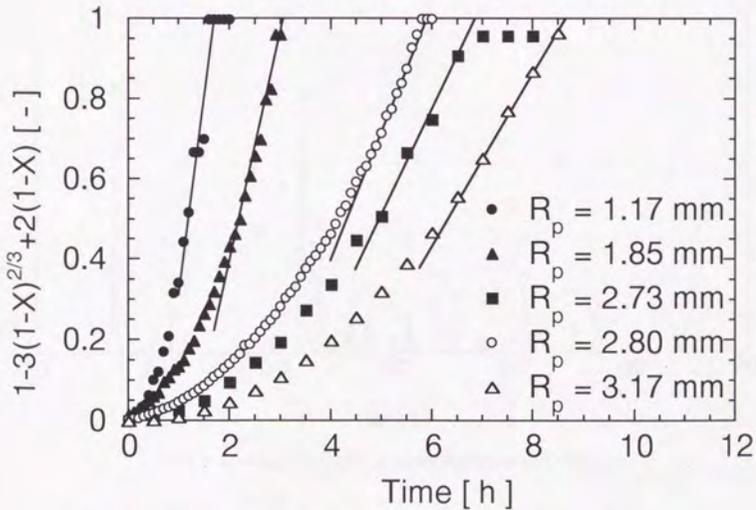
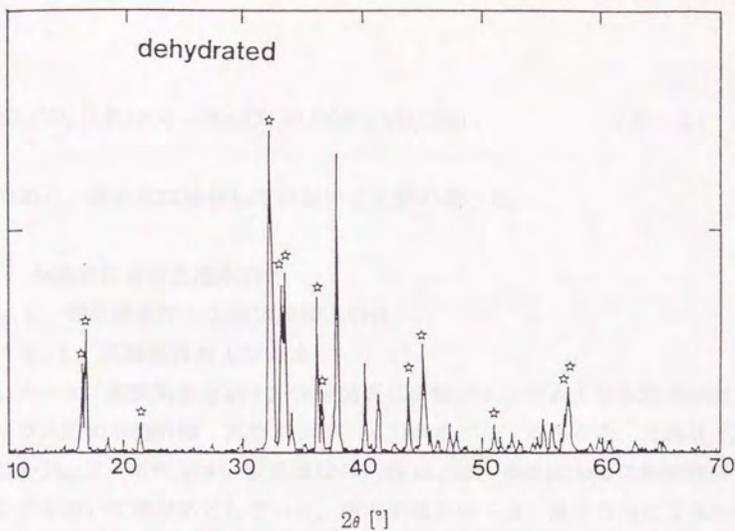
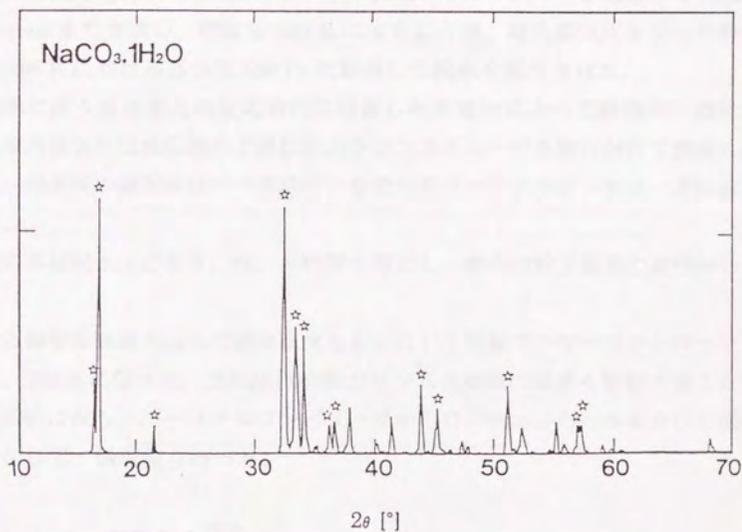


Fig. 3 - 3. $t - 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ plots for dehydration of sodium carbonate decahydrate particles.

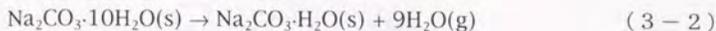


(a) dehydrated particle



(b) sodium carbonate monohydrate (reference)

Fig. 3 - 4. XRD analysis of a dehydrated particle.



のみであり、副反応は進行していないことがわかった。

3.4 充填層における脱水特性

3.4.1 等温壁条件下の充填層脱水特性

3.4.1.1 実験装置および方法

Fig. 3-5 に実験装置を示す。実験装置は炭酸ナトリウム 10 水塩充填層、酢酸カリウム飽和水溶液槽、真空ポンプ、圧力調整バルブからなる。充填層反応器の詳細を Fig. 3-6 に示す。反応器は内径 44 mm、深さ 25 mm の銅製容器で、Oリングを用いて密閉系としている。層内半径方向 3 点、高さ方向に 3 点の位置で 1 mm 径の K 熱電対によって温度を測定している。

充填層反応器の中に 1 mm ふるい下の炭酸ナトリウム 10 水塩粒子を充填層高さ 20 mm まで充填し、壁温を 280 K に設定した後、層内蒸気圧をシュウ酸 2 水塩の 298 K における蒸気圧 350 Pa に制御して脱水を進行させた。

脱水に伴う温度変化は反応器内に設置した熱電対によって経時的に測定される。層内蒸気圧は反応器の上部に圧力トランスデューサを取り付けて測定した。温度、蒸気圧の測定値はデータロガーを介してパーソナルコンピュータに読み込んだ。

反応率は脱水反応を 3、6、9 時間で停止し、層内の粒子重量の変化から求めた。

反応器壁温は読み込んだ測定温度をもとに P I 制御でパワーコントローラを操作し、285 K に保った。蒸気圧は酢酸カリウム水溶液の温度を制御することでほぼ設定値に保ち、パーソナルコンピュータから D/A コンバータを介して電磁弁を操作して、微調整を行った。

3.4.1.2 結果および考察

Figs. 3-7 (a)、(b) に層内の温度変化を示す。層内温度は反応開始とともに急激に低下し、反応の間中ほぼ一定の値に保たれる。このことによって反応に伴う冷熱の発生が確認された。層内温度は、高さ方向よりは半径方向に大き

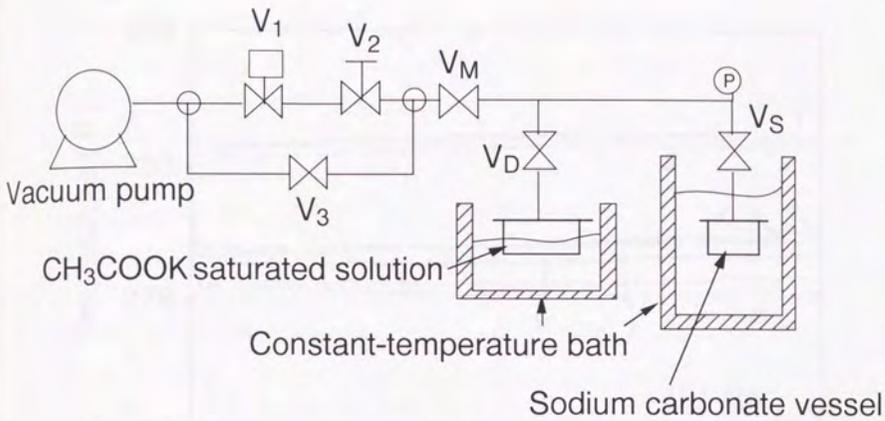


Fig. 3 - 5. Experimental apparatus for measuring dehydration rate in a packed bed reactor under constant wall temperature.

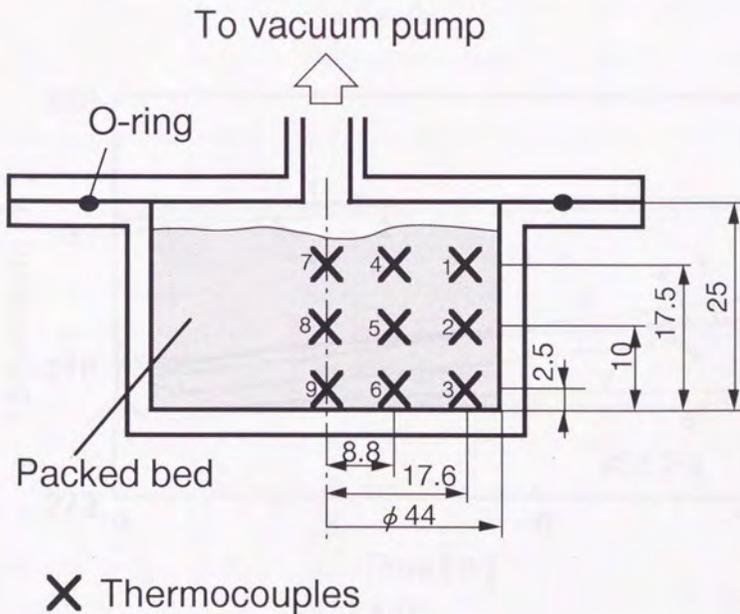
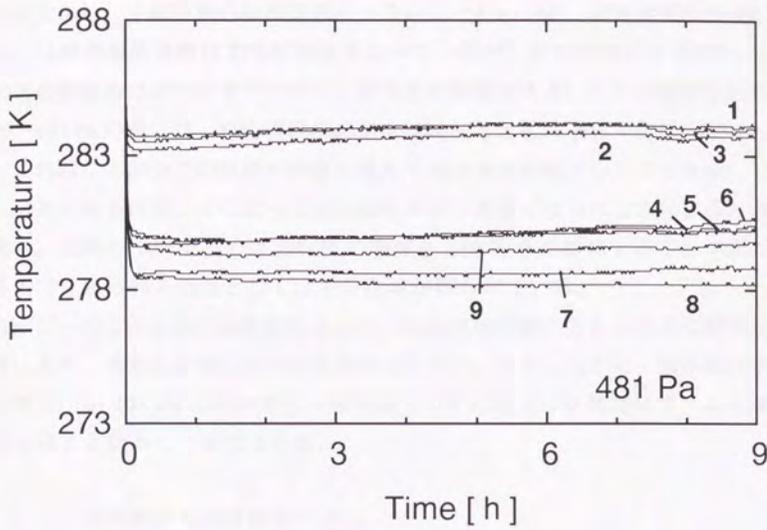
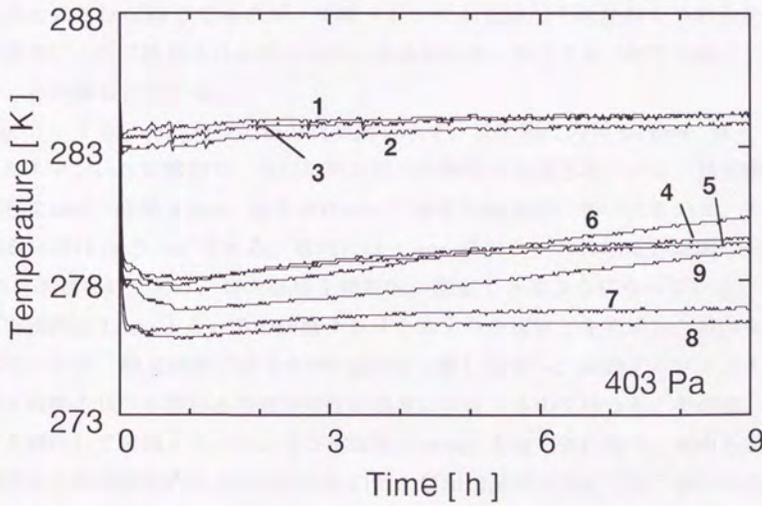


Fig. 3 - 6. Packed bed reactor.



(a) 481 Pa



(b) 403 Pa

Fig. 3 - 7. Temperature change inside packed bed.

な分布を示し、半径方向の伝熱抵抗が大きいことがわかる。設定蒸気圧が481 Paの時には層内最低温度は279 K程度となっているが、設定蒸気圧を403 Paと下げると最低温度は276 Kまで下がり、蒸気圧の影響が大きいことが確認された。また、403 Paの時には、反応器底部の温度は時間とともに上昇する傾向が見られる。これはこの部分での反応がかなり進んで脱水速度が低下したことを示しており、蒸気圧を下げることによって反応速度がより大きくなったことによると考えられる。実際の冷房空調では285 Kの冷媒を280 Kまで冷却することが求められるので、得られる低温としては十分な値が得られている。

Fig. 3-8に反応率の経時変化を示す。反応率は時間とともに単調に増加しており、また、蒸気圧が低いほど反応速度は大きい。しかしながら、脱水転化率は設定蒸気圧が403 Paの場合でも9時間後で0.5にまでしか到達せず、より反応速度を向上させることが望まれる。

3.4.2 充填層からの冷熱取り出し

3.4.2.1 実験装置および方法

Fig. 3-9に実験装置を示す。実験装置は等温壁条件下での脱水特性の測定で用いたものとはほぼ同じであるが、炭酸ナトリウム充填層を断熱材をつめたデュワー瓶に入れて断熱をはかると同時に充填層内部に熱交換用の銅管を通してあるところが異なっている。

Fig. 3-10に充填層反応器の詳細図を示す。反応器は内径44 mm、深さ25 mmのステンレス製容器で、内部に熱交換用の銅管が設置されている。熱交換管は内径2 mm、外径3 mm、長さ600 mmの銅管を螺旋状に巻いたもので、その外側表面積は56.5 cm²である。層内には1 mm径のシースK熱電対が図に示す13点に設置されており、層内温度を経時的に測定できるようになっている。

反応器内に1 mmふるい下の炭酸ナトリウム10水塩粒子を充填し、系内を真空に引いた後、熱交換管に水を0.067 cm³/sで流しながら、炭酸ナトリウム10水塩と酢酸カリウム飽和水溶液が所定の温度に安定するのを待った。その後、バルブを操作して炭酸ナトリウム10水塩層の蒸気圧を設定値に保ち、層内各部の温度変化と熱交換管内を流れる水の入口および出口温度を測定した。層内の蒸気圧は充填層上部に設置した圧力トランスデューサで測定した。温度、蒸気圧の測定値はデータロガーを介してパーソナルコンピュータに読み込んだ。また、水の

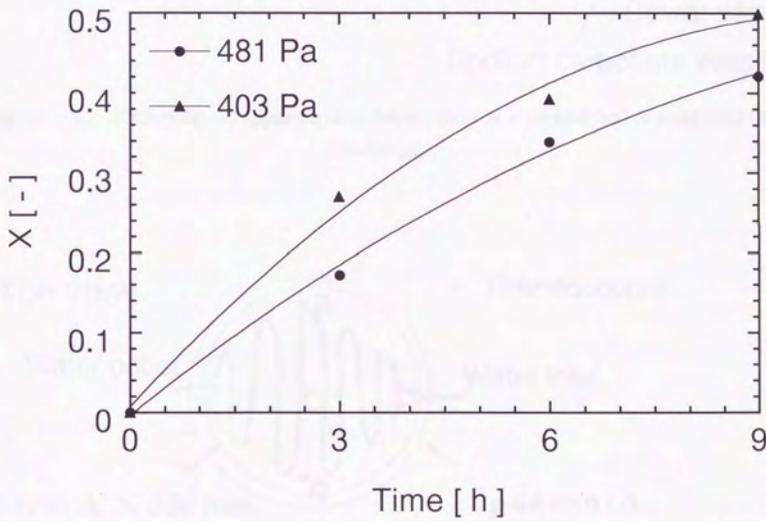


Fig. 3 - 8. Conversion change in packed bed system.

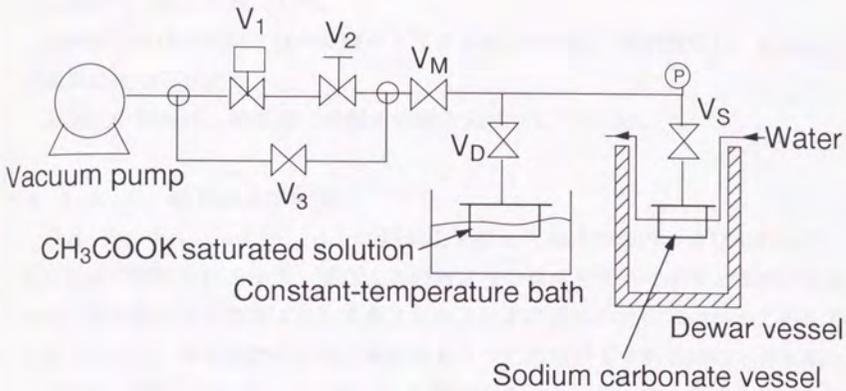


Fig. 3 - 9. Experimental apparatus for dehydration in a packed bed reactor with heat exchanger.

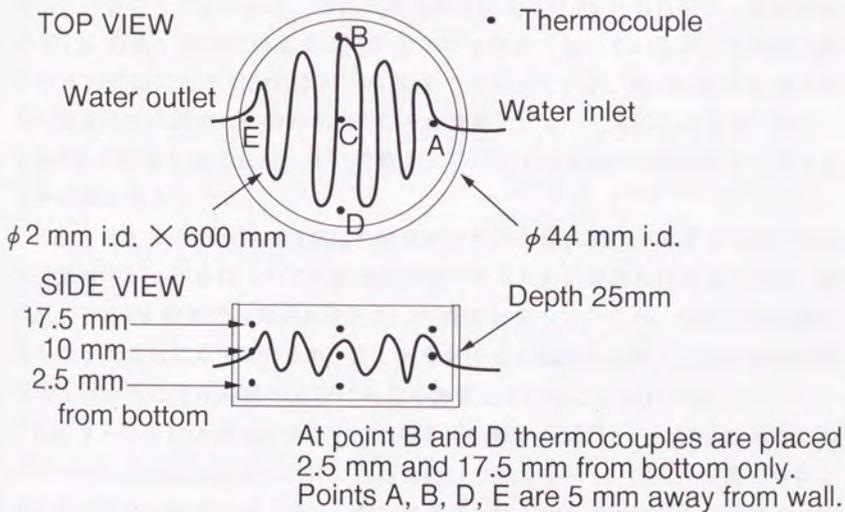


Fig. 3 - 10. Packed bed reactor with heat exchanger.

入口温度は 285 K に設定した。

最終転化率は反応終了後の炭酸ナトリウム粒子を回収、重量測定し、反応前との重量変化から求めた。

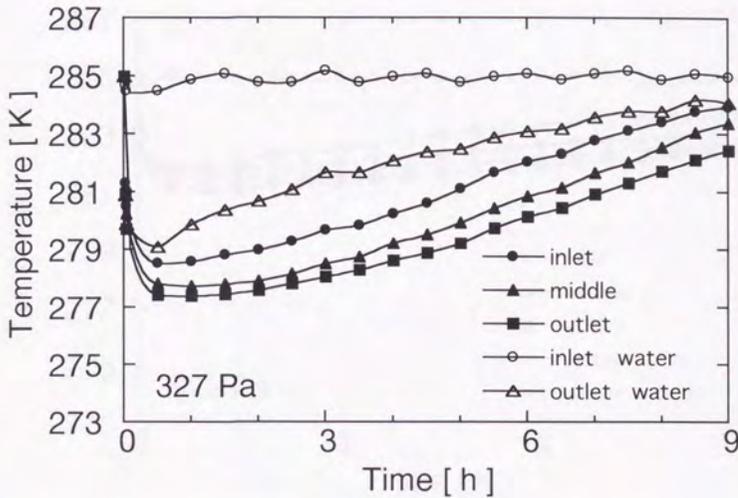
蒸気圧の制御は、等温壁での脱水実験と同様にして行った。

3. 4. 2. 2 結果および考察

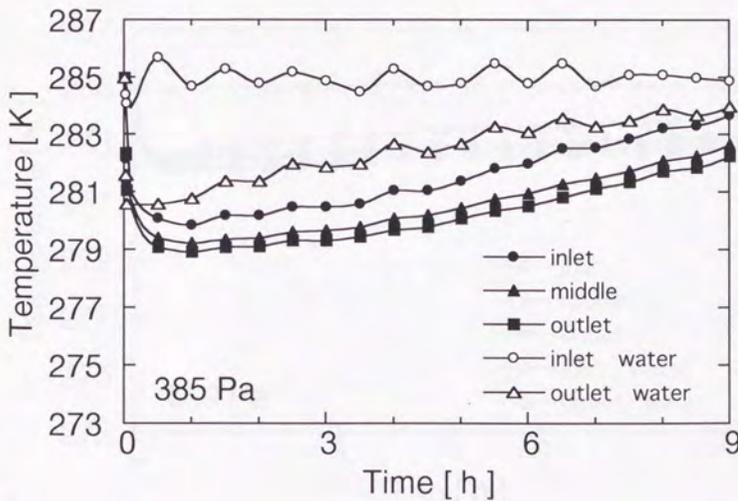
Figs. 3-11 (a) ~ (d) に蒸気圧を変えた場合の層内および水の入口、出口温度の経時変化を示す。層内 13 の測定点の温度をすべて示すと繁雑となるため、層内温度の分布が主として高さ方向より水の流れの方向に向かって生じていたことから、水の流れの方向に測定点を 3 つに分けてそれぞれの平均を取って示した。即ち、Fig. 3-10 に示した測定点を、A、B~D、E の 3 つに分けて各部の測定値の平均を示した。層内温度は壁温度一定の場合と同様に反応開始とともに急激に低下し、反応の進行とともに上昇する。水の出口温度も同様の傾向を示す。層内の温度分布は壁からの伝熱のみが行われた壁温度一定条件の実験結果に比べ小さくなっており、熱交換管の挿入によって層内伝熱抵抗が小さくなっていることが示される。層内温度は蒸気圧を 327 Pa とした場合、最低温度で 277 K 程度、水の出口温度は同条件下で 279 K となっているが、その後上昇し、9 時間後には水出口温度は 283 K まで上がっている。層内温度および水の出口温度は反応速度と伝熱特性および水の流量とによって定められるが、安定して 280 K の低温を得るには、より炭酸ナトリウム 10 水塩の反応特性を上げることが必要と考えられる。

Fig. 3-12 に充填層の蒸気圧を変化させた時の最終転化率の変化の様子を示す。蒸気圧が上がるにつれて反応速度が低下するために最終転化率は下がる。蒸気圧が 350 Pa 前後では最終転化率が 0.9 程度となっているが、壁からの伝熱のみを行った場合に 0.5 程度であったことを考えると伝熱管を挿入して伝熱特性の改善を行ったことが反応の進行に大きく影響していることがわかる。

Fig. 3-13 に各蒸気圧条件下における反応熱から計算した総発生冷熱量と水の入口および出口温度から計算した取り出し冷熱量を示す。蒸気圧が高くなることによって反応速度が遅くなり、発生冷熱量が低下するのに併せて、水によって取り出される冷熱量も低下する。Fig. 3-14 に発生した冷熱量 Q_g に対する取り出された冷熱量 Q_r の比を示す。蒸気圧の影響は小さいが、蒸気圧が低いほど

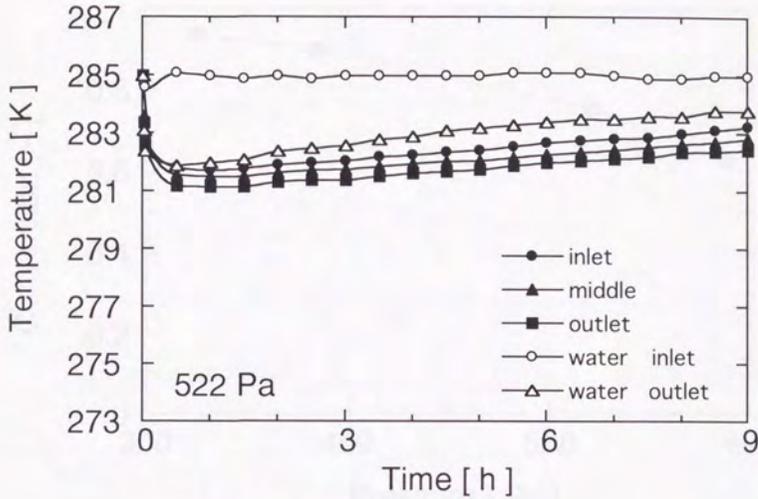


(a) 327 Pa

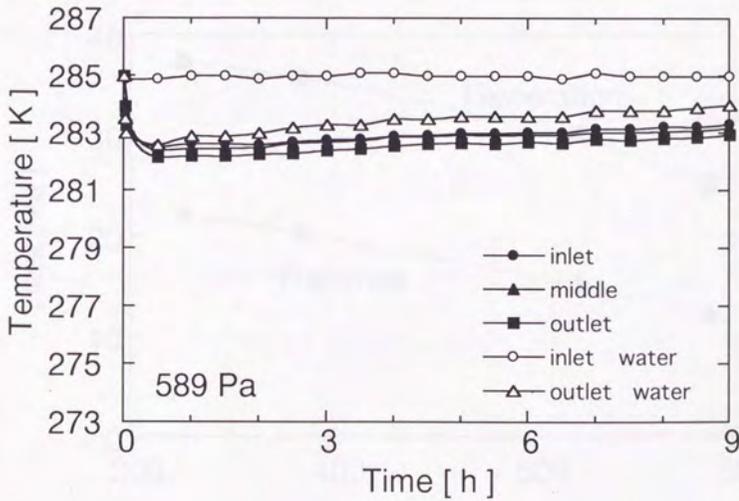


(b) 385 Pa

Fig. 3 - 1 1. Temperature changes in packed bed and those of water
(To Be Continued).



(c) 522 Pa



(d) 589 Pa

Fig. 3 - 1 1. Temperature changes in packed bed and those of water(Contd.).

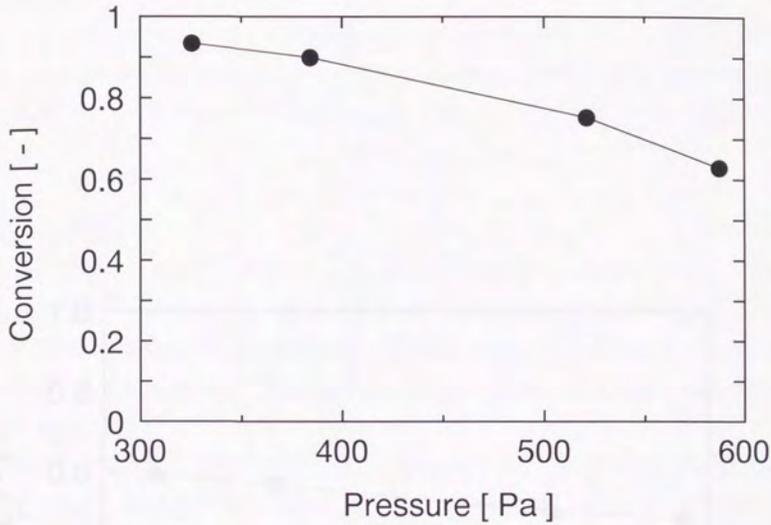


Fig. 3 - 1 2. Influence of vapor pressure on conversion.

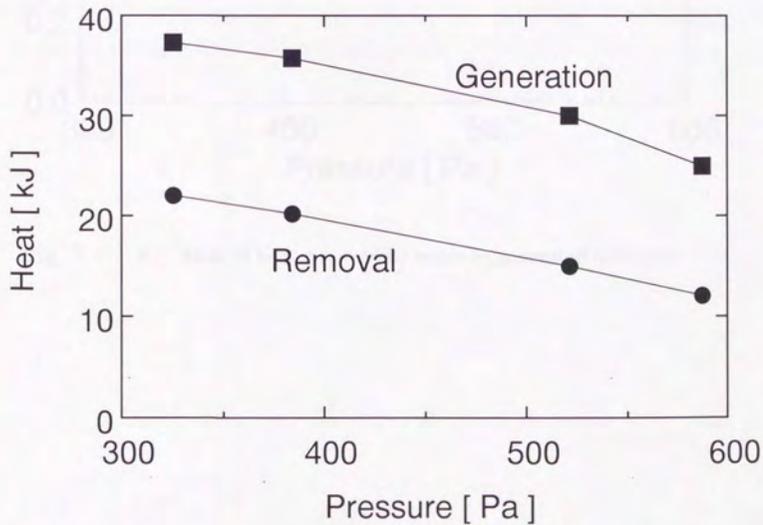


Fig. 3 - 1 3. Generated cold heat and cold heat removed by water.

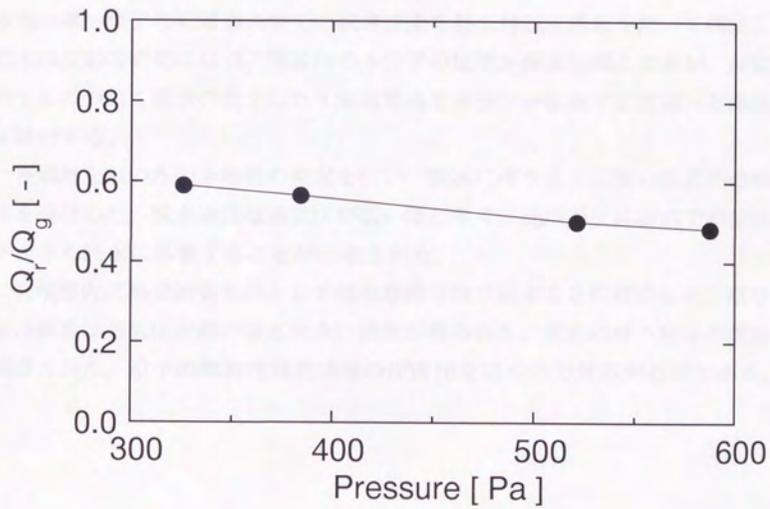


Fig. 3 - 1 4. Ratio of heat removed by water to generated cold heat.

大きい値を示す傾向が見られる。

脱水完了時の炭酸ナトリウム粒子は非常に細かく微粉化していることが観察された。繰り返し反応を行うにあたっては、粒子の微粉化が進行すると層全体の圧密化が進行し、物質移動の妨げになるため、微粉化に対する対応を行う必要がある。

3.5 本章の結論

ケミカルヒートポンプシステムの冷熱発生能力を決定する炭酸ナトリウム10水塩の単一粒子の乾燥窒素中での脱水速度を熱天秤反応装置を用いて測定した。脱水は反応の初期にはガス境膜内の水分子の拡散が律速段階となるが、反応が進行するにつれて脱水の完了した1水塩層内を水分子が拡散する段階へと律速段階が移行する。

充填層を用いた脱水特性の測定を行い、脱水に伴う十分に低い温度の冷熱の発生を確認した。脱水速度は蒸気圧が低いほど早く、充填層反応器内での伝熱特性が大きく脱水に影響することが示唆された。

充填層内に熱交換管を挿入して発生冷熱を取り出すことに成功した。取り出せる冷熱量は蒸気圧が低いほど大きい結果が得られた。反応に伴う粒子の微粉化が確認された。粒子の微粉化は充填層の圧密化を招くので対応が必要である。

第4章 カプセル化粒子の 脱水特性の検討

4.1 緒言

前章の脱水実験において反応生成物は白色の微粉であり、反応が終了してももとの粒子形状を保ってはいたものの、わずかに力を加えるとすぐに形が崩れるほど弱い結合力による結び付きであった。ヒートポンプシステムで充填層として用いることを考えると、繰返し反応の間を通じて粒子の形状を保つことは困難である。粒子の形状が崩れて微粉化が進行すると、充填層自身の圧力による層の圧縮の進行、水和に際しての隣り合った微粉同士の凝集の促進によって充填層全体の圧密化が進み、充填層内の水蒸気の移動が大きく妨げられることになる。そこで、脱水が進行してももとの粒子の形状が保たれるように粒子のマイクロカプセル化を試みる。

4.2 本章の目的

脱水に伴う粒子の微粉化を防止するために粒子のカプセル化を試みる。また、カプセル化を行ったことによる反応特性、反応機構の変化を確認し、充填層での反応についても実験的に検討する。

4.3 粒子のマイクロカプセル化

カプセルに求められる性質には、強靱であること、脱水を妨げないことが挙げられる。これらの点を考慮してカプセル膜にはポリビニルブチラール樹脂を利用した。カプセル化操作の概念図をFig. 4-1に示す。2mmの金網の上に予め重量を測定した炭酸ナトリウム10水塩粒子を置き、上からポリビニルブチラール

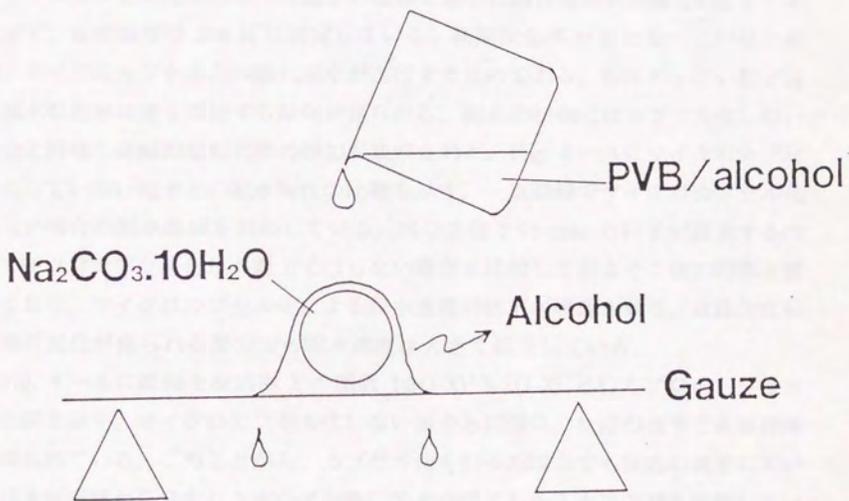


Fig. 4 - 1. Encapsulation of a particle.

のエタノール溶液をかける。しばらく放置してエタノールを乾燥させ、表面が乾燥したら金網からはがす。脱水が進行しないようにサンプル瓶に密封保存する。マイクロカプセル化した粒子は脱水の後にも微粉化は進行せず、粒子形状を保っていた。

4.4. マイクロカプセル化した粒子の脱水特性

4.4.1 脱水機構の検討

4.3.1に示した方法を用いて30 wt%のポリビニルピチラール溶液を用いてマイクロカプセル化を行なった粒子の乾燥窒素中における脱水曲線をFig. 4-2に示す。反応温度は298 Kに設定している。初期反応率が0となっていないのは、マイクロカプセル化の際に脱水が進行するためである。粒径の小さい粒子ほど脱水転化率は速く増加する傾向が見られる。脱水の初期にはカプセル化しない場合と同様に直線的な転化率の増加が観察された。Fig. 4-3にマイクロカプセル化していない粒子との脱水特性の比較を示す。一点鎖線でマイクロカプセル化しない場合の脱水曲線を表わしている。同じ半径2.93 mmの粒子が脱水するのにマイクロカプセル化した粒子ではしない場合と比較しておよそ2倍の時間を要しており、マイクロカプセル化による脱水速度の低下が確認される。直線的な転化率の変化が見られる部分でも脱水速度は大きく低下している。

Fig. 4-4に縦軸を反応率 X の関数 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ としてプロットしなおした図を示す。マイクロカプセル化しない場合と同様に、反応の後半で直線関係が得られている。このことから、カプセル化を行った場合でも反応の後半においては未反応核から発生した水分子が既に脱水の完了した1水塩の層を拡散していく段階が律速段階となっていることがわかる。

Fig. 4-5に脱水途中のマイクロカプセル化した粒子の断面写真を示す。中心に未反応核が存在していることが観察され、脱水が粒子表面から進行していることがわかる。この写真では未反応核をフェノールフタレインで着色して撮影しているが、未反応核モデルの成立を支持するものである。

以上から、マイクロカプセル化した粒子の脱水においては反応の初期においてはカプセル膜の内部を水分子が拡散していく段階が、反応の後期には既に脱水の済んでしまった1水塩層の部分の水分子が拡散していく段階が、それぞれ律速段階となっているものと考えられる。この場合の反応率と時間の関係は球状粒子を

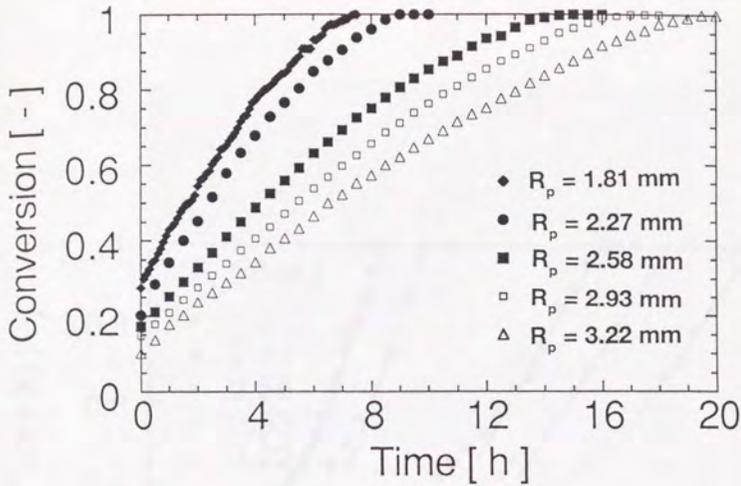


Fig. 4 - 2. Conversion changes of encapsulated particles.

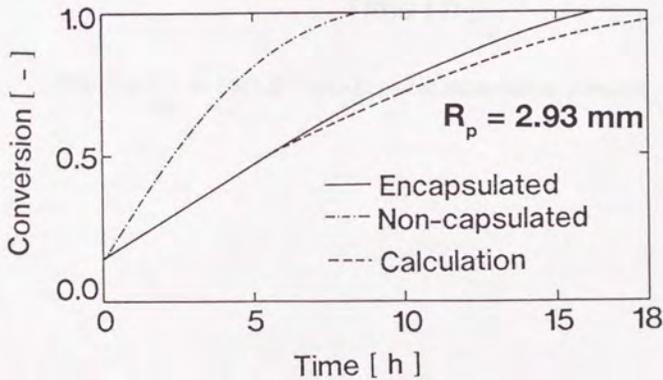


Fig. 4 - 3. Comparison of dehydration characteristics between encapsulated and non-capsulated particles.

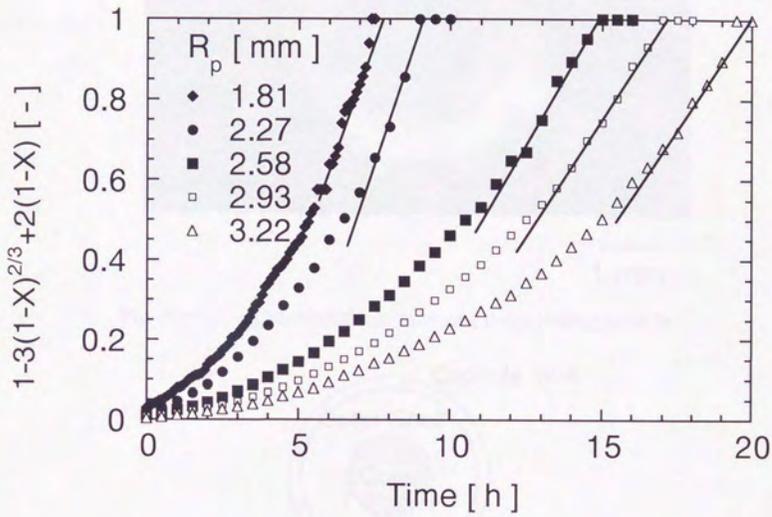
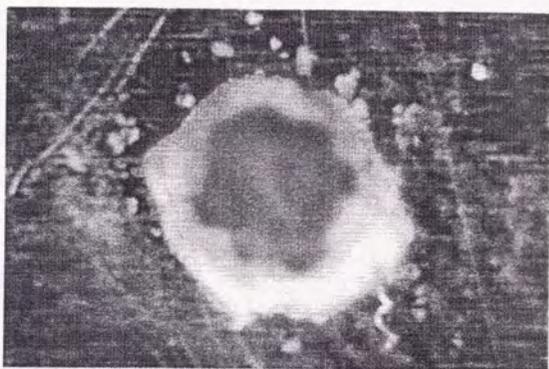


Fig. 4 - 4. $t-1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ plot of encapsulated particles.



1 mm

Fig. 4 - 5. Cross-sectional view of a dehydrating particle.

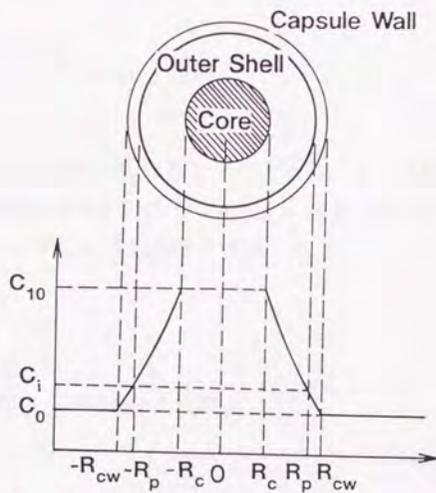


Fig. 4 - 6. Shrinking core model and water vapor concentration.

仮定して次のように式化される。

反応によって生成した水蒸気は1水塩の層を通過して拡散し、次いでカプセル膜の内部を拡散して粒子の外部へ移動する。この時の水分子の濃度変化の様子を Fig. 4-6 に示す。1水塩の層を移動する水蒸気の移動速度 N_{w1} は1水塩の内側と外側の水蒸気濃度差 $C_{10} - C_i$ と1水塩内の拡散係数 D_{e1} によって次のように定められる。

$$N_{w1} = \frac{4\pi R_p R_c}{R_p - R_c} D_{e1} (C_{10} - C_i) \quad (4-1)$$

ここで、 R_p は粒子半径、 R_c は未反応核半径である。カプセル膜の内部を拡散して移動する水蒸気の移動速度 N_{wc} は、カプセル膜内外の水蒸気濃度差 $C_i - C_0$ とカプセル膜内の水蒸気の拡散係数 D_{ec} によって次のように定められる。

$$N_{wc} = \frac{4\pi(R_p + \delta) R_p}{\delta} D_{ec} (C_i - C_0) \quad (4-2)$$

ここで、 δ はカプセル膜厚、 R_p は粒子半径である。今、水蒸気の移動速度は1水塩層内とカプセル膜内で等しいので(4-1)式と(4-2)式を等置しカプセル膜と1水塩層の境界の水蒸気濃度を消去すると、

$$N_w = \left(\frac{R_p - R_c}{4\pi R_p R_c D_{e1}} + \frac{\delta}{4\pi(R_p + \delta) R_p D_{ec}} \right)^{-1} (C_{10} - C_0) \quad (4-3)$$

が得られる。

水蒸気の移動速度は固体側の脱水速度を表すので、10水塩の密度 ρ_{10} 、10水塩の分子量 M_{10} 、10水塩1molから生成する水蒸気のmol数 v を用いて、未反応核の半径 R_c と次式で関連付けられる。

$$N_w = -v \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} R_c^3 \frac{\rho_{10}}{M_{10}} \right) \quad (4-4)$$

(4-3) 式と (4-4) 式から、

$$-v \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} R_c^3 \frac{\rho_{10}}{M_{10}} \right) = \left(\frac{R_p - R_c}{4\pi R_p R_c D_{e1}} + \frac{\delta}{4\pi (R_p + \delta) R_p D_{ec}} \right)^{-1} (C_{10} - C_0) \quad (4-5)$$

が得られ、変数分離して積分することによって、

$$t = \frac{v R_p^2 \rho_{10}}{6 M_{10} (R_p + \delta) D_{e1} D_{ec} (C_{10} - C_0)} \times \left[D_{ec} (R_p + \delta) + 2 D_{e1} \delta - 3 D_{ec} (R_p + \delta) \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^2 + 2 \left\{ D_{ec} (R_p + \delta) - D_{e1} \delta \right\} \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^3 \right] \quad (4-6)$$

を得る。固体の反応率 X は粒子半径を R_p として未反応核の半径 R_c と

$$X = \left(1 - \frac{R_c}{R_p} \right)^3 \quad (4-7)$$

で関連付けられるから、

$$t = \frac{vR_p^2 \rho_{10}}{6M_{10}(R_p + \delta)D_{e1}D_{ec}(C_{10} - C_0)}$$

$$\times \left[D_{ec}(R_p + \delta) + 2D_{e1}\delta - 3D_{ec}(R_p + \delta)(1 - X)^{2/3} + 2\{D_{ec}(R_p + \delta) - D_{e1}\delta\}(1 - X) \right]$$

(4-8)

が得られる。

数個の粒子についてプロットの直線部分の傾きから水蒸気のカプセル膜内の拡散係数、1水塩層内の拡散係数を計算した平均値は、それぞれ $1.04 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $2.04 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ となる。ここでカプセル膜厚はマイクロカプセル化前と脱水完了後の粒子重量から求め、粒径には粒子重量から求めた球相当径を用いた。Fig. 4-3にこれらの値を用いて(4-8)式に従って計算した脱水曲線を破線で示す。良好な一致が得られている。

4.4.2 カプセル膜厚の調整

マイクロカプセル化によって脱水速度は遅くなり、条件によっては十分な速さでの脱水を行なうことができない。脱水速度を速めるためにはカプセルの膜厚と粒径のどちらかあるいは両方を制御する必要がある。280 Kにおいて9時間後に反応率0.9を達成するために粒径とカプセル膜厚の満たすべき条件を(4-8)式に従って計算した結果をFig. 4-7に示す。この図から、半径2 mmの粒子までを利用しようとする膜厚を10 μm 程度まで薄くする必要があることがわかる。

カプセル膜厚を調整するためにポリビニルピチラールのエタノール溶液濃度を変えようとした。溶液濃度を変えてラシヒリングをマイクロカプセル化し、断面を顕微鏡で観察して生成したカプセル膜厚を調べた。溶液濃度とカプセル膜

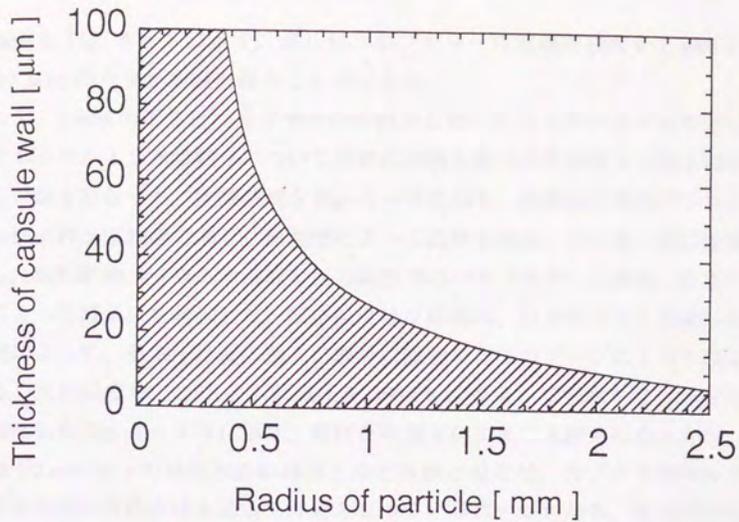


Fig. 4 - 7. Conditions of particle radius and thickness of capsule wall to attain $X > 0.9$ after 9 h.

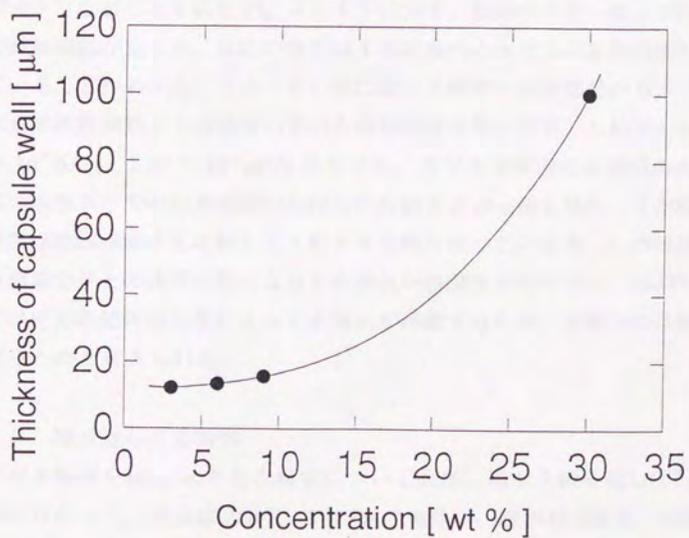


Fig. 4 - 8. Influence of PVB concentration on capsule wall thickness.

厚の関係を Fig. 4-8 に示す。ポリビニルブチラール溶液の濃度を 3 wt% とすれば $10 \mu\text{m}$ のカプセル膜を得ることができる。

そこで、3 wt% のポリビニルブチラール溶液を用いてマイクロカプセル化した炭酸ナトリウム 10 水塩粒子について実際に冷熱を取り出す条件下で脱水特性を調べる実験を行なった。実験装置を Fig. 4-9 に示す。装置は石英スプリングを用いた熱天秤反応装置であり、恒温槽によって温度を制御している。別に温度を制御した飽和酢酸カリウム水溶液と圧力調整用のバルブを介して接続した真空ポンプによって蒸気圧を制御した。反応温度は反応器内、粒子の下方に設置した K 熱電対によって、蒸気圧は反応器入口部分に設置した圧力ゲージによって測定している。反応温度を 280 K、水蒸気圧を 350 Pa に設定して脱水を進行させた。

実験結果を Fig. 4-10 に示す。粒径を 3 通りに変えて実験を行なったが、粒子半径が 2mm 以下では脱水曲線はほとんど直線と見なせ、カプセル膜内の水分子の拡散段階が反応全体を通して律速となっていることがわかる。反応完結時間も粒子半径が 2mm 以下の粒子は 9 時間以下となっており、充分速い脱水が行なわれている。これらの脱水曲線を縦軸を反応率 X の関数 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ にとってプロットしなおしたものを Fig. 4-11 に示す。粒径の大きい粒子では反応の後半で直線関係が見られ、反応の後半は 1 水塩層内の水分子の拡散段階が律速となっていることがわかる。(4-8) 式に従って図中の直線部分からカプセル膜内の水蒸気拡散係数と 1 水塩層の中の水蒸気拡散係数を計算した結果、それぞれ $1.04 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.80 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$ となった。カプセル膜内の水蒸気の有効拡散係数は乾燥窒素中での脱水実験から得られた値とよい一致を見た。1 水塩層内の拡散係数は乾燥窒素中と比較して 1 桁大きな値となっているが、これは乾燥窒素中では窒素分子との相互拡散によって水蒸気が移動するのに対し、350 Pa の水蒸気中では圧力の絶対値の差によって水蒸気が移動するため、水蒸気の移動の機構が異なるためと考えられる。

4.4.3 繰り返し反応特性

カプセル膜厚を $10 \mu\text{m}$ とした粒子について脱水、吸水を繰り返して行なう反応実験を行なった。脱水は 280 K、350 Pa の条件下、吸水は 298 K、3050 Pa の条件下とした。Fig. 4-12 にこの時の脱水曲線、Fig. 4-13 にこの時の吸水曲線を示す。3 サイクルにわたる操作を行なったが、いずれのサイクルにおいて

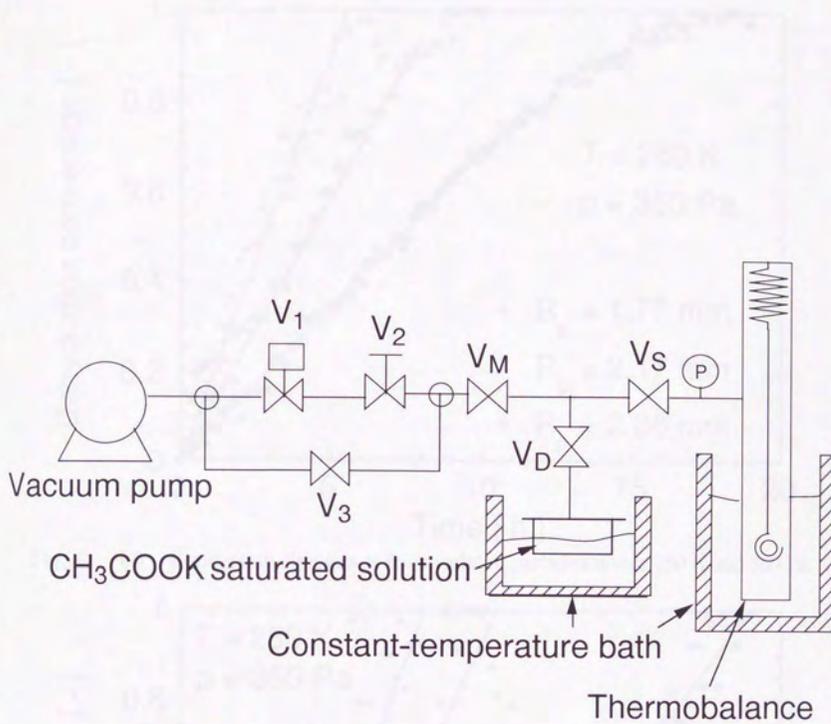


Fig. 4 - 9. Experimental apparatus for dehydration of a single particle.

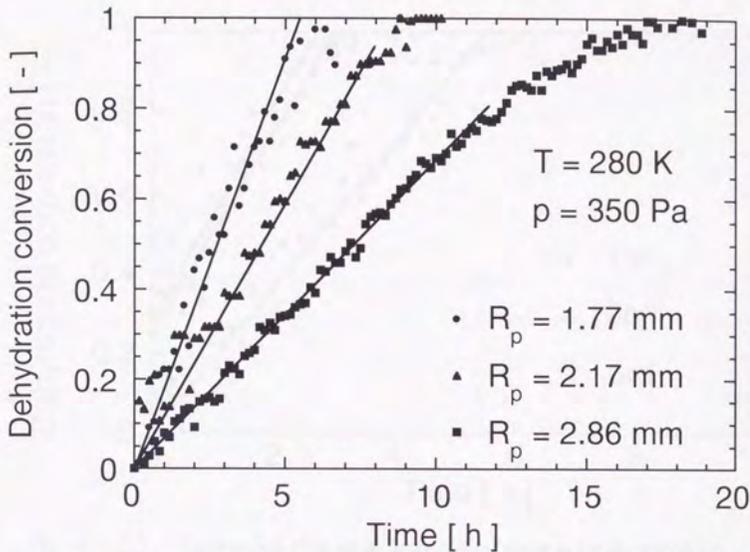


Fig. 4 - 1 0. Conversion changes of encapsulated particles under 280 K and 350 Pa.

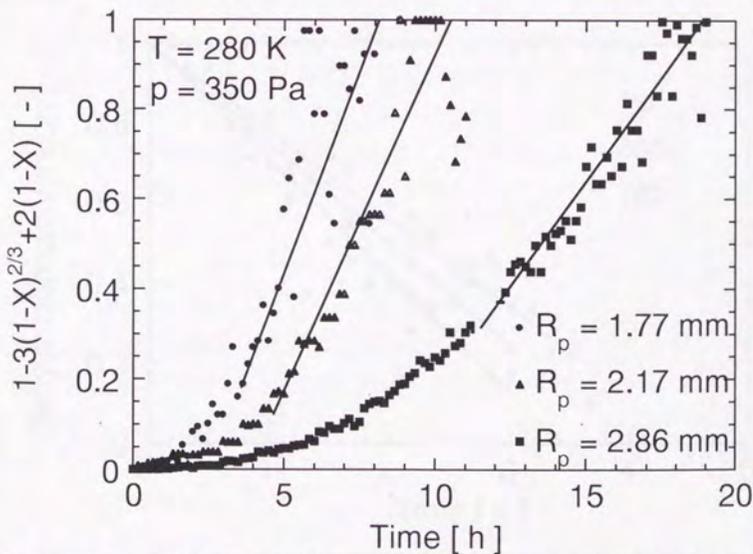


Fig. 4 - 1 1. $t - 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ plot for dehydration under 280 K and 350 Pa.

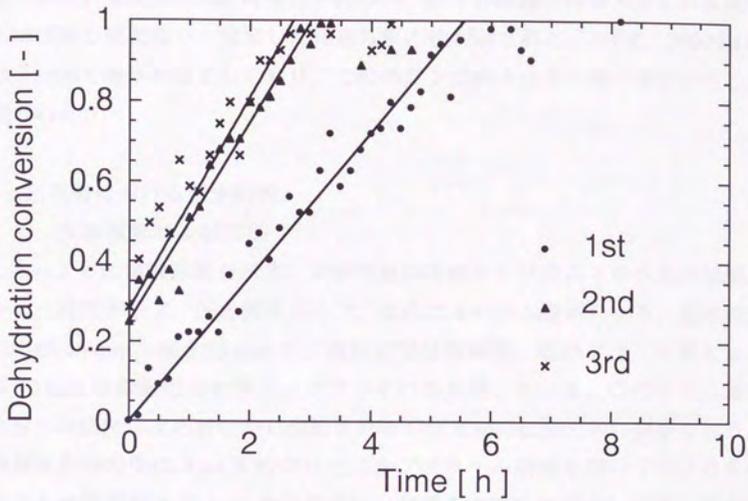


Fig. 4 - 1 2. Conversion change in dehydration steps in cyclic operation.

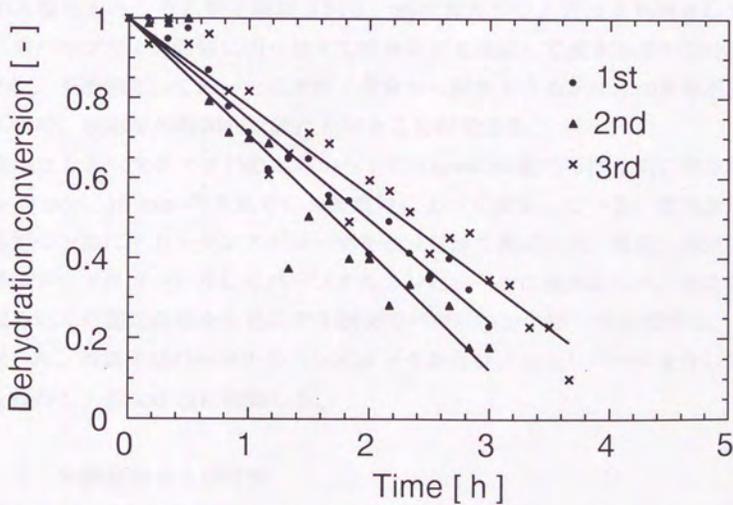


Fig. 4 - 1 3. Conversion change in hydration steps in cyclic operation.

も直線で表される反応率の経時変化が得られ、図中の直線の傾きで示される反応速度もほぼ同じ値となり、安定した繰返し反応性が示された。298 K、3050 Paの下では3時間で吸水が完了しており、この条件下で吸水は充分速く進行することが確認された。

4.5 充填層における脱水特性

4.5.1 実験装置および方法

Fig. 4-14に実験装置を示す。実験装置は炭酸ナトリウム10水塩充填層、パuffア、真空ポンプ、圧力調整バルブ、塩化カルシウム管からなる。充填層反応器は内径46 mm、深さ85 mmで、周囲の壁は黄銅製、底はアクリル製とし、底から40 mmに断熱用のセラミックファイバを充填している。このことによって充填層への伝熱は反応器壁から供給される半径方向の伝熱のみに限定される。

充填層反応器の中に3 wt %のポリビニルピチラール溶液を用いてカプセル化した粒子を充填層高さ10 mmまで充填し、壁温を280 Kに設定した後、層内蒸気圧をシュウ酸2水塩の298 Kにおける蒸気圧349 Pa並びに400 Pa、467 Paに制御して脱水を進行させた。脱水に伴って発生した水分子は真空ポンプの手前に置かれた塩化カルシウム管で吸収される。塩化カルシウム管は2列用意しておき、三方バルブで1時間毎に切り替えて重量変化を測定して脱水水量の経時変化を求めた。予め測定しておいた充填粒子重量から脱水できる水和水の重量が計算されるので、反応率の時間的な変化を知ることができる。

温度はセラミックファイバの上部から上に5 mmの位置で半径方向に中心から0 mm、8 mm、16 mmの3点でC/A熱電対によって測定している。層内蒸気圧は反応器の上部に圧力トランスデューサを取り付けて測定した。温度、蒸気圧の測定値はデータロガーを介してパーソナルコンピュータに読み込んだ。反応器壁温は読み込んだ測定温度をもとにP/I制御でパワーコントローラを操作し、280 Kに保った。蒸気圧はパーソナルコンピュータからD/Aコンバータを介して電磁弁を操作し、設定圧力に制御した。

4.5.2 実験結果および考察

4.5.2.1 実験結果

Fig. 4-15に設定蒸気圧を349 Pa、400 Pa、467 Paと変えた時の充填層内

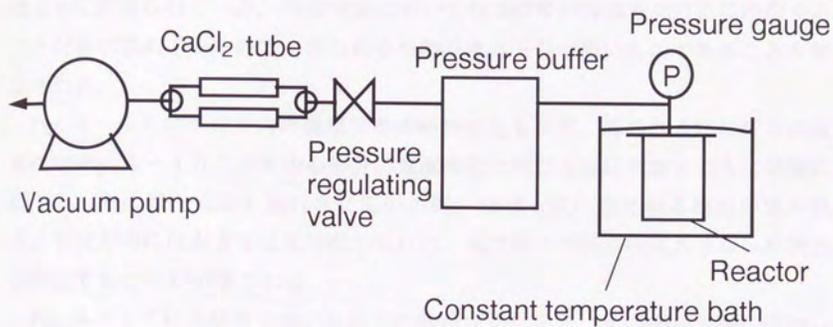


Fig. 4 - 1 4. Experimental apparatus.

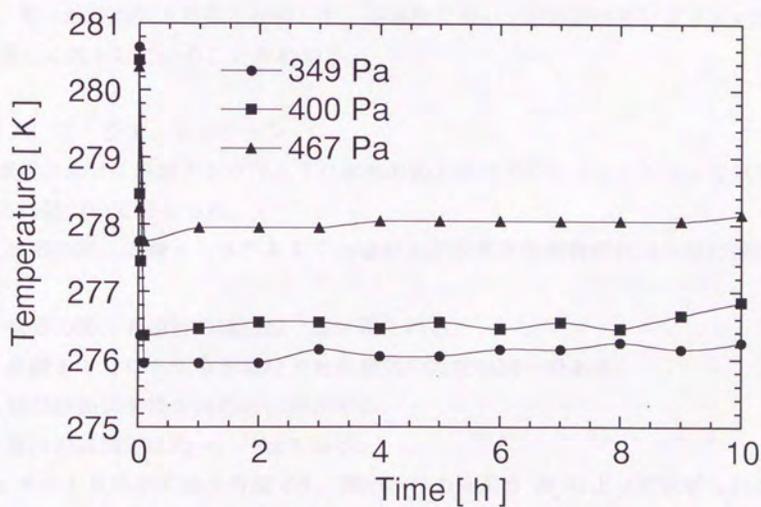


Fig. 4 - 1 5. Time-change of temperature at the center of packed bed reactor.

中心位置における温度の経時変化を示す。層内温度は反応開始とともに急激に低下し、10時間の反応時間の間ほぼ一定に保たれる。設定蒸気圧が低いほど得られる層内温度は低い値となっている。蒸気圧を349 Paに保った時には中心温度は276 Kが得られている。冷房空調においては285 Kの冷媒を280 Kに冷却することが要求されているので、得られる冷熱温度は十分に低いものであることが確認された。

Fig. 4-16に半径方向の温度分布の経時変化を示す。層内各点における温度変化はFig. 4-15に示す中心部分の温度変化と同じく反応開始とともに急激に低下し、その後、反応を進行させている間、ほぼ一定に保たれる傾向が見られる。半径方向には大きな温度勾配が見られ、充填層の半径方向に大きな伝熱抵抗が存在することが示唆される。

Fig. 4-17に充填層全体の反応率の経時変化を示す。反応率は単調に増加している。反応速度は徐々に減少する傾向が見られるものの、その変化は10時間の反応の間ほぼ一定とみなせる。これはFig. 4-16に示した温度分布にほとんど変化がないことに対応していると考えられ、ほぼ系が定常状態にあることを示している。10時間の反応時間の間に反応率0.4程度までしか反応が進行しておらず、単一粒子の脱水特性と比較して、充填層においては装置特性により反応速度が著しく低下していることがわかる。

4.5.2.2 シミュレーション

充填層における炭酸ナトリウム10水塩の脱水特性のシミュレーションを以下の仮定に基づいて行なった。

1. 反応の間、炭酸ナトリウム10水塩および水蒸気の熱物性値は一定に保たれる。
2. 反応の間、充填層の構造は一定に保たれる。
3. 炭酸ナトリウム10水塩粒子と水蒸気の温度は同一である。
4. 熱の移動は半径方向のみに存在する。
5. 層内の蒸気圧は均一、一定である。

Fig. 4-18に示す微小角度 $d\theta$ 、微小半径方向長さ dr_r によって区切られる小部分について微小時間 dt の間の熱の収支を考える。半径方向の伝熱による熱の蓄積 $dQ_{in} - dQ_{out}$ は、充填層の有効熱伝導度 λ と層内温度 T によって、

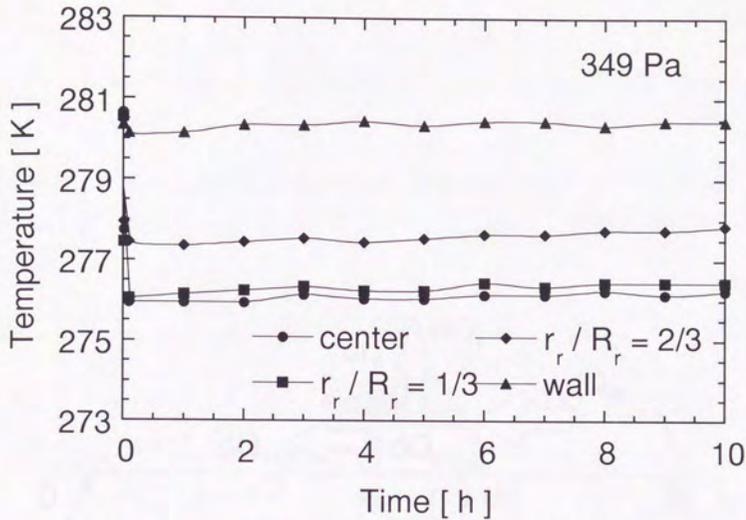


Fig. 4 - 1 6 . Temperature change inside the packed bed reactor.

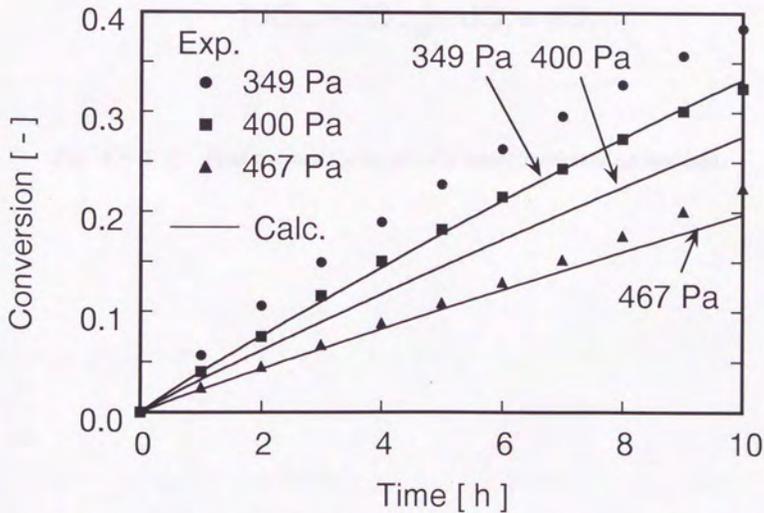
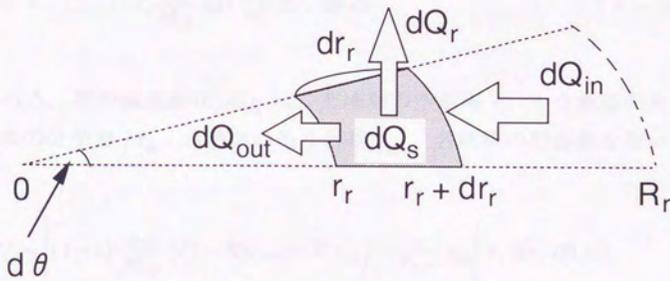


Fig. 4 - 1 7 . Conversion changes of the packed bed of encapsulated particles.



$$(dQ_{in} - dQ_{out}) - dQ_r = dQ_s$$

Fig. 4 - 1 8. Heat balance for an infinitely small fraction of packed bed.

$$dQ_{in} - dQ_{out} = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r_r} + r_r \frac{\partial^2 T}{\partial r_r^2} \right) dr_r d\theta dt \quad (4-9)$$

で表される。反応に伴う熱の吸収 dQ_r は、充填層の空隙率 ε 、10水塩の密度 ρ_{10} 、10水塩の分子量 M_{10} 、脱水反応熱 ΔH と反応速度 $\partial X / \partial t$ を用いて、

$$dQ_r = -(1-\varepsilon) r_r \frac{\rho_{10}}{M_{10}} \Delta H \frac{\partial X}{\partial t} dr_r d\theta dt \quad (4-10)$$

で表される。層の温度変化 dQ_s は、充填層の空隙率 ε 、10水塩の密度 ρ_{10} 、10水塩の分子量 M_{10} 、水蒸気の本容積 $v_{m,w}$ 、各物質の熱容量を用いて、

$$dQ_s = \left[(1-\varepsilon) \frac{\rho_{10}}{M_{10}} \left\{ (1-X)c_{p10} + X c_{p1} \right\} + \frac{\varepsilon}{v_{m,w}} c_{pg} \right] r_r dr_r d\theta dT \quad (4-11)$$

で表される。ここで c_{p10} 、 c_{p1} 、 c_{pg} は、それぞれ10水塩、1水塩、水蒸気の本熱容量である。以上の収支を取って整理すると

$$\begin{aligned} & \lambda \left(\frac{1}{r_r} \frac{\partial T}{\partial r_r} + r_r \frac{\partial^2 T}{\partial r_r^2} \right) - (1-\varepsilon) \frac{\rho_{10}}{M_{10}} \Delta H \frac{\partial X}{\partial t} \\ & = \left[(1-\varepsilon) \frac{\rho_{10}}{M_{10}} \left\{ (1-X)c_{p10} + X c_{p1} \right\} + \frac{\varepsilon}{v_{m,w}} c_{pg} \right] \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4-12) \end{aligned}$$

が得られる。この方程式の初期条件と境界条件は、環境温度を T_0 、充填層壁面温度を T_w 、充填層壁面伝熱係数を h_w として、

$$t = 0, r_r < R_r; T = T_0 \quad (4-13)$$

$$t > 0, r_r = R_r; -\lambda \frac{\partial T}{\partial r_r} = h_w(T_0 - T_w) \quad (4-14)$$

$$t > 0, r_r = 0; \frac{\partial T}{\partial r_r} = 0 \quad (4-15)$$

で与えられる。

(4-12) 式を差分化して計算機による数値計算を行なった。反応速度 $\partial X / \partial t$ は (4-9) 式を微分して得られる次式を用いて計算した。

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{3 D_{ec} D_{e1} (R_p + \delta) M_{10} (C_{10} - C_0)}{\nu \rho_{10} R_p^2 \left\{ D_{ec} (R_p + \delta) (1 - X)^{-1/3} - D_{ec} (R_p + \delta) + D_{e1} \delta \right\}} \quad (4-16)$$

充填層の有効熱伝導度 λ には実測した炭酸ナトリウム 10 水塩の固体熱伝導度を用いて国井 - Smith の式 (Kunii and Smith, 1961) によって計算を行い、 $0.085 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ の値を用いた。充填層壁面における熱伝導度は同様にして Yagi and Kunii (1961) の方法を用いて計算し、 $70.3 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ の値を用いた。

拡散係数の値には 4.4.2 で求めた値を用いた。

シミュレーションによる反応率の計算結果を Fig. 4-17 に併せて示す。シミュレーションの結果は多少低めではあるが、ほぼ実験結果と一致した結果となった。

Fig. 4-19 に層内温度分布の実測値と計算結果の比較を示す。傾向は一致しているが、計算結果の方が低い値となっている。このことが反応率が低めに計算された原因と考えられる。実験において断熱を完全に行うことは難しく、このためにいくらかの熱の漏れ込みが生じ、実験結果と計算結果とにずれが生じたと考えられる。

Fig. 4-20 に充填層内の反応率の分布を計算した結果を示す。反応速度は充填層壁面の近傍で大きく、Fig. 4-19 に示した層内の温度分布に対応した結果

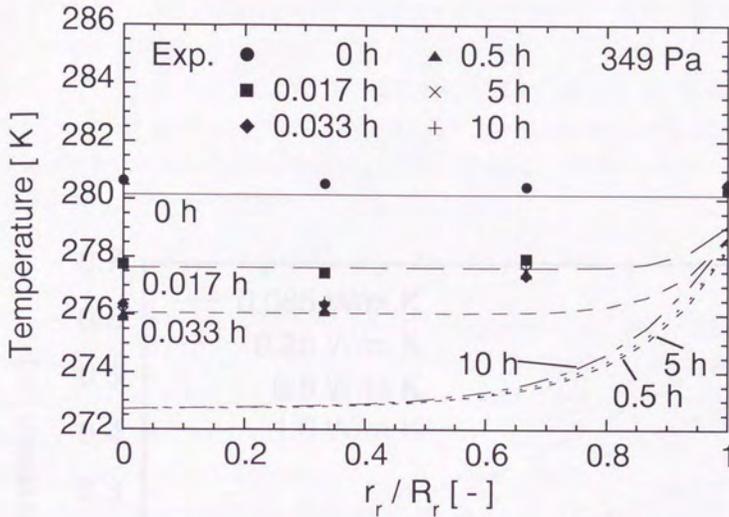


Fig. 4 - 1 9 . Temperature profile in the radial direction.

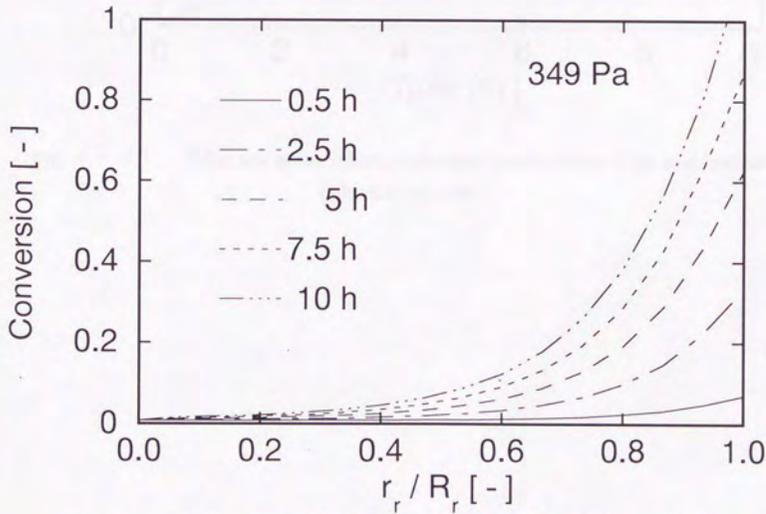


Fig. 4 - 2 0 . Simulated conversion profile in the radial direction.

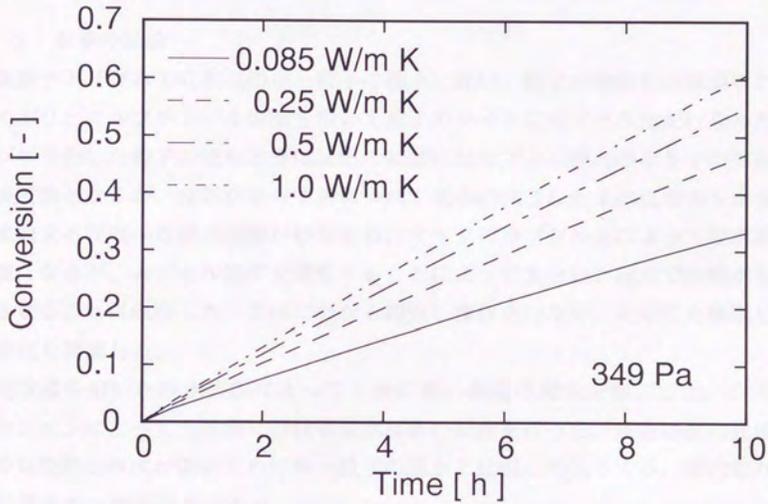


Fig. 4 - 2 1. Influence of the effective thermal conductivity of packed bed on dehydration rate.

となっている。このことから、層内の有効熱伝導度が小さく、伝熱が迅速に行われないために層全体の反応速度が低下していることが見て取れる。

Fig. 4-21 に脱水速度に及ぼす有効熱伝導度の影響を示す。熱伝導度を 0.25、0.5、1.0 W K⁻¹m⁻¹ と増加させて計算を行った。熱伝導度の増大に伴って反応速度は顕著に増大することがわかる。このことから、充填層の有効熱伝導度を向上させることが重要な課題であると言える。

4.6 本章の結論

炭酸ナトリウム 10 水塩の単一粒子の脱水に伴い、粒子の微粉化が観察されたためポリビニルブチラール樹脂を用いて粒子のマイクロカプセル化を行なった。カプセル化した粒子の脱水速度は反応の初期にはカプセル膜内の水分子の拡散が律速段階となるが、反応が進行するにつれて脱水の完了した 1 水塩層内を水分子が拡散する段階へと律速段階が移行する。マイクロカプセル化によって脱水速度は遅くなるが、カプセル膜厚を調整することによって充分速い速度での脱水を進行させることに成功した。3 回にわたる繰返し操作を行ない、安定した繰返し反応特性を確認した。

充填層を用いた脱水実験によって十分に低い低温の発生を確認した。シミュレーションによって充填層における脱水反応の記述を行った。反応速度は充填層内の有効熱伝導度が低いために単一粒子の脱水と比較して低下する。層内の有効熱伝導度の改善が重要である。

第5章 不活性溶媒の添加による 伝熱特性の向上

5.1 緒言

前章において、冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプにおいては、反応器内の伝熱特性の向上が迅速な反応の進行に重要であることが示された。ケミカルヒートポンプにおける反応器内の伝熱は、システムを中心操作である熱の取り出し、取り込みに直接影響するものであり、伝熱特性の低さは出力ならびに効率を大きく低下させる。即ち、伝熱が迅速に行なわれないと、反応によって発生または吸収された熱の除去あるいは供給が不十分なために、反応器内温度は反応平衡的に不利な方向へ大きく変化する。その結果、反応速度は低下してシステムの出力を小さくすることになる。同時に、平衡的に不利な反応を進行させなくてはならないために、その分だけ大きな仕事をするが必要となり、システム効率の低下が生じることになる。システム特性そのものに関わる反応器内の伝熱特性の向上は、ケミカルヒートポンプ開発上の大きな課題である。

反応器内の伝熱特性が悪いために反応速度が低下してしまう現象は、伝熱律速として知られており、既往の研究においても伝熱律速の改善を試みたものが見られる。ベンゼン-シクロヘキサン系ケミカルヒートポンプにおいては、水素化反応の触媒反応器の伝熱特性を向上させる目的で反応器の管壁を触媒化し、熱交換器と一体化させた熱交換型反応器の利用が検討されている(村田ら, 1993; 山関ら, 1991)。これはアルミニウム管の内面を陽極酸化して多孔質アルミナを形成し、その後、熱水中で白金を担持させるもので、管径を2mm程度、触媒層の厚みを $0.3\ \mu\text{m}$ とすることによって伝熱特性を損なわずに充填層型反応器と同等の大きさの反応器の設計が可能となるという計算結果を得ている。シリカゲル-水系の

ヒートポンプにおいては、Watanabe et al.(1993)が銅管の上にシリカゲル粉末を担持させたシリカゲル伝熱面一体構造型モジュールを作成して水の吸着と脱着において最大温度上昇ならびに吸着完了時間を低下させることに成功している。酸化カルシウム-水系では小倉ら(1991, 1992, 1993)による一連の研究がある。ここでは、酸化カルシウム充填層に銅プレートフィンを挿入して、蓄熱密度を下げることなく有効熱伝導度を向上させることによって総括反応速度を増大させており、数値解析も併せて行い、実験結果と良好な一致を得ている。平田と藤岡(1993)は、塩化カルシウム-メチルアミン系の気固反応においてステンレスフィンを挿入した場合の層内温度と反応率の変化の様子をシミュレーションによって計算し、フィンの挿入によって充填層高さを高くできることを示した。これらの研究において問題となっているのは、いかに伝熱特性を反応器容積を増大させることなく向上させるか、ということである。伝熱特性を向上させるために層内にフィンを挿入したり、管壁面を利用した構造とすることは、必然的に所要容積の増大を招く。特に蓄熱を目的とする本システムにおいては、所要容積の増大はできる限り避けられなくてはならない問題である。

そこで本研究では、気固反応系に不活性溶媒を添加することによって伝熱特性を向上させることを検討する。液体は充填層の有効熱伝導度に対して1桁近く大きな熱伝導度を持ち、攪拌、循環等によって流れを生じさせることによって、伝熱特性をさらに向上させることが可能である。また、充填層の空隙を溶媒が浸す形になるために、蓄熱容積の大きな増大も避けることができる。不活性溶媒を気固反応に添加したケミカルヒートポンプについては、Wentworth et al.(1981)が塩化カルシウム-アンモニア系にn-ヘプタノールを添加した系について検討している。実験によってアンモニア化物の生成速度の向上を確認し、その理由を、液相内におけるアンモニア濃度が気相に比較して大きいこと、伝熱・物質移動特性が向上したこと、懸濁粒子表面積が増大したこと、にしている。しかしながら、反応機構の確認ならびに反応速度式の導出には至っていない。

5.2 本章の目的

冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプにおいて、反応器の所要容積を大きく増大させることなく伝熱特性を向上させることを目指し、反応系に不活性溶媒を添加することを検討する。不活性溶媒を添加した系における反応速度を測定し、ケミカ

ルヒートポンプのシステム特性に与える影響を明らかにする。

5.3 不活性溶媒の検討

反応系に添加する不活性溶媒に求められる性質の中で最も重要なものは水との相互溶解度に関する性質である。不活性溶媒中の炭酸ナトリウム 1 水塩あるいはシュウ酸無水塩と水分子との反応は、水分子の不活性溶媒中への溶解と溶解した水分子と反応物との反応の 2 段階によって行われる。逆に炭酸ナトリウム 10 水塩あるいはシュウ酸 2 水塩から水分子が脱離する反応においては、水分子の不活性溶媒相への移動とそれに続く不活性溶媒からの水分子の放出の 2 段階によって行われる。溶媒相中の水濃度は、溶媒中への水和塩の溶解がないとして、熱力学的に、その水和塩の水蒸気圧と平衡にある溶媒中の水濃度として与えられる。水濃度が低すぎると溶解水分子と反応固体との間の反応速度が低下する。このために、不活性溶媒は十分水を溶解するものであることが求められる。しかしながら、水とよく混ざりあう溶媒は理想溶液に近い挙動を示し、Fig. 5-1 に示すように水蒸気圧の変化に対して水濃度が大きく変化する。その結果、吸水ステップと脱水ステップで溶媒の容積が大きく変化することとなり、反応操作が困難となる。以上から、反応系に添加する不活性溶媒としては、水分子を多く溶解するが、理想溶液からはかなりはずれた挙動を示すもの、という相反する条件を満たすものが求められる。更に、水蒸気の移動を妨げないために溶媒そのものの蒸気圧が低いこと、水和・脱水反応に対して不活性であること、安価で毒性の低いことが要求される。本研究では、各種溶媒と水との相互溶解度を検討し、n-ペンタノールを添加溶媒として選択した。n-ペンタノールと水の混合系の蒸気圧線図を Fig. 5-2 に示す。n-ペンタノールと水の混合溶液は理想溶液から大きくはずれた挙動を示し、水のモル分率によっては 2 相に分離するが、水のモル分率が低い部分ではかなりの広さにわたって均一相を形成する。炭酸ナトリウム 10 水塩の蒸気圧に対応する溶液の水分率はこの均一相の部分に含まれており、吸水条件と脱水条件における溶媒相の濃度変化が小さい。溶媒の容積は、n-ペンタノール 1 mol あたり、脱水条件下で 0.105 dm^3 となるのに対し、水和条件下では炭酸ナトリウム 10 水塩の飽和蒸気圧と平衡な水濃度の時 0.107 dm^3 、飽和水濃度の時でも 0.108 dm^3 であり、容積の変化はほとんど見られない。

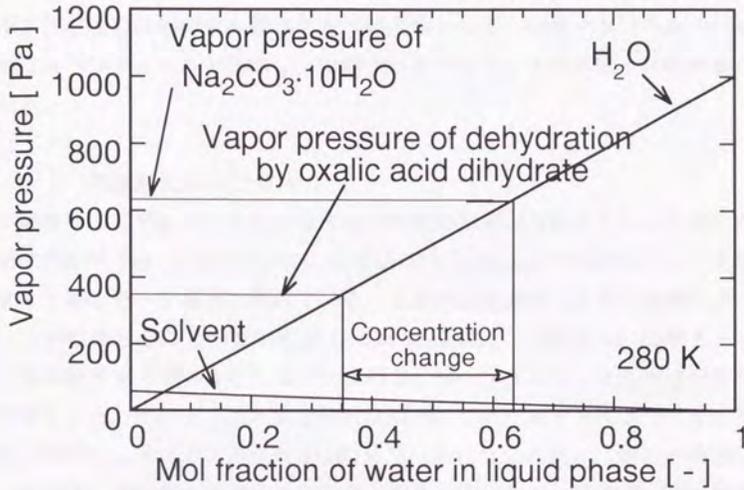


Fig. 5 - 1. Liquid-vapor equilibrium of ideal solution of water and solvent.

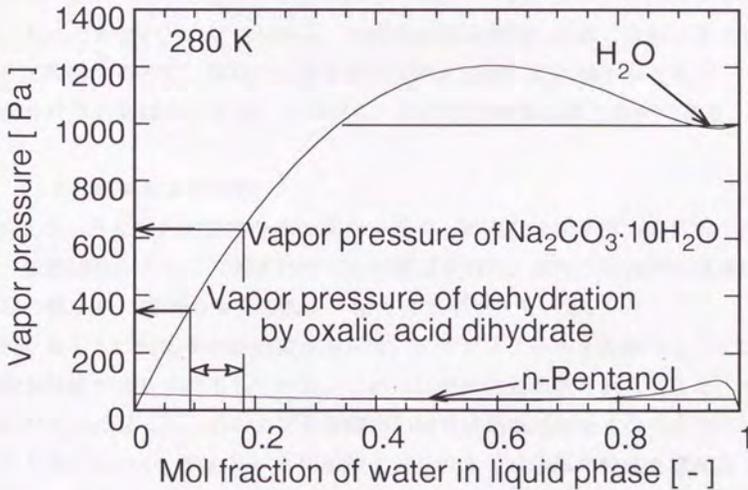


Fig. 5 - 2. Liquid-vapor equilibrium of water - n-pentanol system.

5.4 充填層への不活性溶媒の添加

不活性溶媒の添加効果を確認する予備実験として、炭酸ナトリウム10水塩充填層にn-ペンタノールを添加し、炭酸ナトリウム10水塩の脱水特性の変化を確認した。

5.4.1 実験装置および方法

実験装置にはFig. 4-14に示すものの反応器部分を替えたものを用いた。反応器の詳細をFig. 5-3に示す。反応器は内径46mmの黄銅製とし、上部の反応室と下部のモータ室とに別れている。上部の反応室は、さらに金網によってスターラ回転部とその上の充填層部とに分けられる。金網の上に炭酸ナトリウム10水塩粒子をカプセル化しないで充填し、n-ペンタノールを充填層全体が浸るまで導入した。その後、反応器全体を恒温槽につけ、モータによって反応器内の溶媒を攪拌し、充填層内の温度が280Kで一定になった後に、所定の蒸気圧に設定、経時的に層内の温度変化と反応率の変化を測定した。装置内にはK熱電対を挿入して半径方向4点で温度を測定した。また、脱水に伴って発生した水蒸気を塩化カルシウムに吸収させ、一定時間毎の重量変化から反応率を求めた。

n-ペンタノール中ではPVBは溶解してしまうためにカプセル化粒子を使用することはできない。しかしながら、不活性溶媒を添加した系では粒子をスラリー化して攪拌するので、微粉化による層の圧密化を防ぐことは不要となり、カプセル化を行う必要はなくなる。この点も、不活性溶媒添加系の長所である。

5.4.2 結果および考察

Fig. 5-4に層内の温度分布の変化を示す。層内温度は半径方向に均一に保たれ、伝熱特性が大きく改善されたことが確認された。発生した冷熱は迅速に系外へ取り除かれ、層内の温度の低下を防ぐことができている。

Fig. 5-5に反応率の経時変化を示す。n-ペンタノールを添加することによって脱水特性が大きく向上している。これは伝熱特性が改善されたことと、カプセル化が不要になったためにカプセル膜内の物質移動抵抗がなくなったことによるものと考えられる。Fig. 5-5に炭酸ナトリウム10水塩の粒径を変化させた場合の反応率の変化も併せて示す。粒径を小さくすることによって総括の反応速度の向上が確認される。このことから、粒径をより小さくしてスラリー化すること

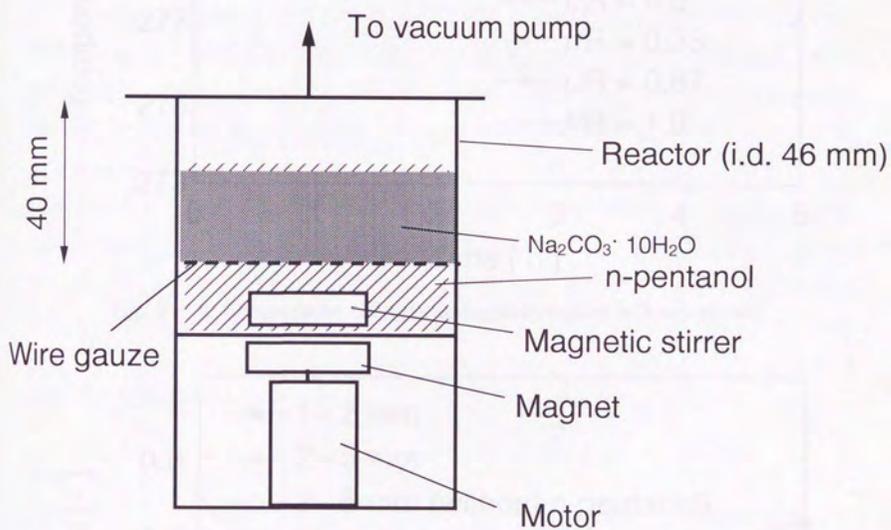


Fig. 5 - 3. Experimental apparatus.

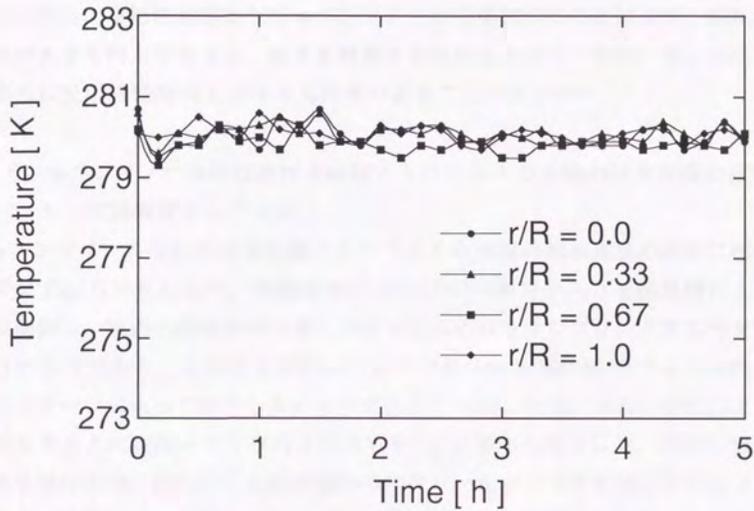


Fig. 5 - 4. Temperature changes during dehydration with n-pentanol.

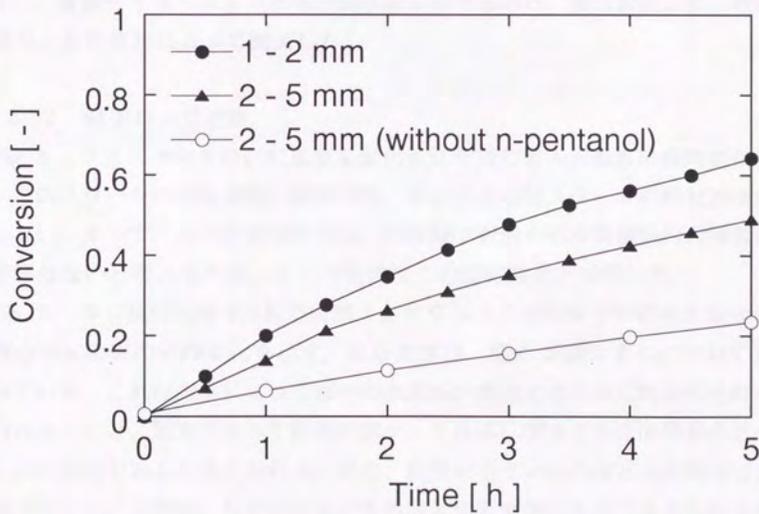


Fig. 5 - 5. Conversion changes during dehydration with n-pentanol.

によって更に良好な脱水特性が得られることが期待される。

以上から、不活性溶媒としてn-ペンタノールを添加することにより、脱水反応特性が大きく向上すること、粒子を懸濁させた反応スラリーを用いることによってさらに反応特性を向上させる可能性のあることが示された。

5.5 n-ペンタノール中における炭酸ナトリウム10水塩の脱水速度の測定

5.5.1 実験装置および方法

n-ペンタノール中における炭酸ナトリウム10水塩の脱水速度の測定に用いた装置を Fig. 5-6 に示す。実験装置は500 mlの三角フラスコを恒温槽に入れて温度制御し、系内へ乾燥窒素を導入する管と反応液をサンプリングする管を取り付けたものである。水濃度を設定したn-ペンタノール500 mlをフラスコ内に入れてスターラによって攪拌しながら所定温度に制御した後、ふるい分けによって粒径をそろえた炭酸ナトリウム10水塩を5g上部から導入した。攪拌しながら脱水を進行させ、経時的に反応容器内のスラリーをフィルタを通してサンプリングした。サンプリングにあたっては、乾燥窒素によって内圧を高め、反応液を押し出すようにした。得られた反応液中の水分濃度をKarl-Fischer水分計によって測定し、炭酸ナトリウム10水塩の脱水反応率を求めた。層内温度は反応液の中心部で、K熱電対によって測定した。

5.5.2 結果および考察

Fig. 5-7 にスターラの回転速度を変化させた時の層内水濃度の経時変化を示す。このスターラの回転速度の範囲では、反応の進行はスターラの回転速度に依存しない。よって、この実験条件では、固体粒子表面の固液間境界膜内の物質移動の影響はないと考えられる。以下の実験はこの回転数の下で行った。

Fig. 5-8 に反応温度298 Kで炭酸ナトリウム10水塩粒子の粒径を変化させた場合の反応率の経時変化を示す。反応速度は、脱水が進行するにつれて遅くなっている。これは脱水によって液中の水濃度が増加するために脱水の進行が妨げられることと、脱水に伴って粒径が減少して反応に関与する表面積が小さくなるのが原因であると考えられる。また、粒径が小さいものほど反応速度は大きくなっている。これは、粒径が小さいものほど比表面積が大きくなるためと考えられる。

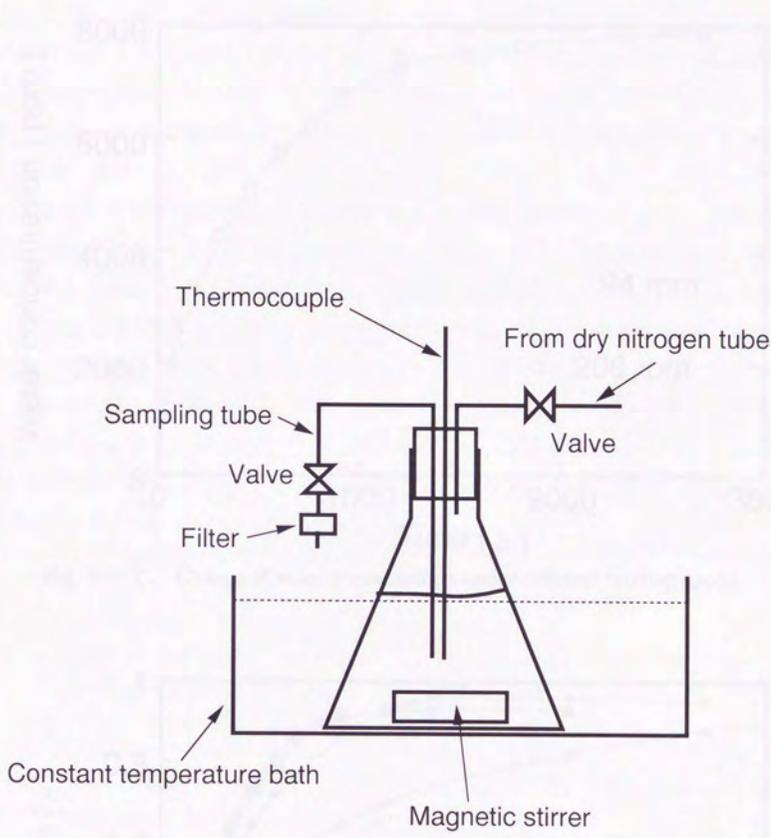


Fig. 5 - 6. Experimental apparatus.

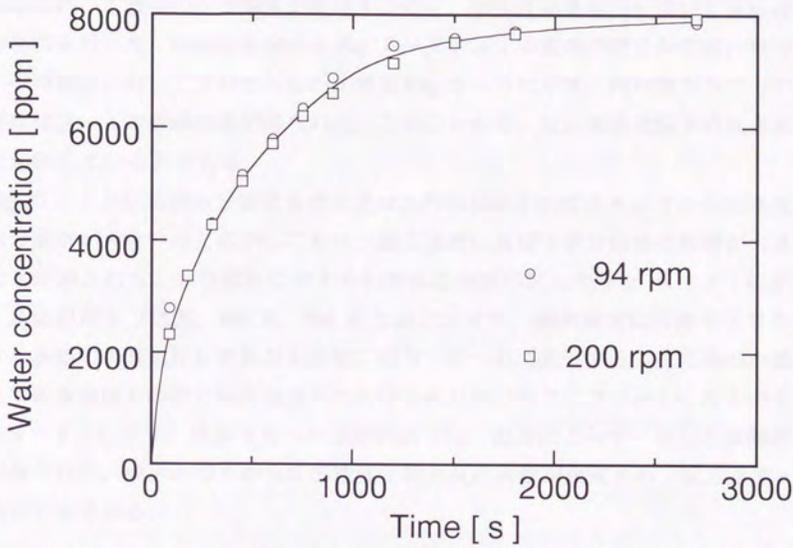


Fig. 5 - 7. Change of water concentration under different rotating speed.

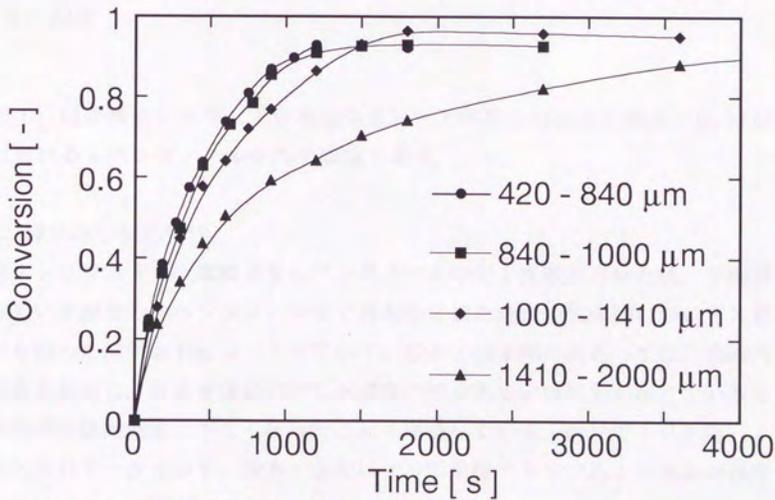


Fig. 5 - 8. Dehydration plot for particles of different diameters.

反応に伴って液中の水分濃度が変化するので、初期反応速度法を用いて反応速度の解析を行った。初期反応速度を Fig. 5-8 の反応率変化の傾きから読み取って、平均粒径に対してプロットした結果を Fig. 5-9 に示す。両対数グラフ上で良好な傾き-1の直線関係が得られた。このことから、反応速度は粒子の比表面積に比例していると言える。

Fig. 5-10 に初期水分濃度を変化させた時の反応率の変化を示す。反応速度は水分濃度が大きいほど低下しており、反応速度に及ぼす水分濃度の影響が大きいことが示された。水分濃度に対する初期反応速度の変化を Fig. 5-11 に示す。反応温度を 278 K、288 K、298 K と変化させた。脱水速度は炭酸ナトリウム 10 水塩の水蒸気圧と平衡な水濃度に近づくにつれて低下する。反応系の水濃度と平衡水濃度との差と反応速度との関係を両対数グラフにプロットしたものを Fig. 5-12 に示す。実験を行った温度範囲では、温度によらず一致した直線関係が得られた。傾きと切片から反応速度定数と反応次数が決定され、反応速度 r_s は次式で表される。

$$\begin{aligned}
 r_s &= k(C_{sc} - C_w)^n \\
 k &= 1.16 \times 10^{-12} \text{ mol}^{1-n} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{3n-2} \\
 n &= 2.68
 \end{aligned}
 \tag{5-1}$$

ここで C_{sc} は炭酸ナトリウム 10 水塩の蒸気圧と平衡な溶液の水濃度、 C_w は反応場における n-ペンタノール中の水濃度である。

5.6 繰り返し反応特性

炭酸ナトリウム 10 水塩粒子を n-ペンタノール中で 1 度脱水させた後、平衡濃度より高い水濃度の n-ペンタノール中で再水和させた場合の生成物について XRD 解析を行った結果を Fig. 5-13 に示す。脱水・再水和にあたっては、溶液内の水濃度を測定し、反応前後において水濃度の減少あるいは増加が起きていること、水濃度の経時的変化がなくなったことを確認している。併せて 10 水塩、1 水塩の XRD データも示す。脱水・水和によって炭酸ナトリウム 10 水塩が再度生成していることが確認された。

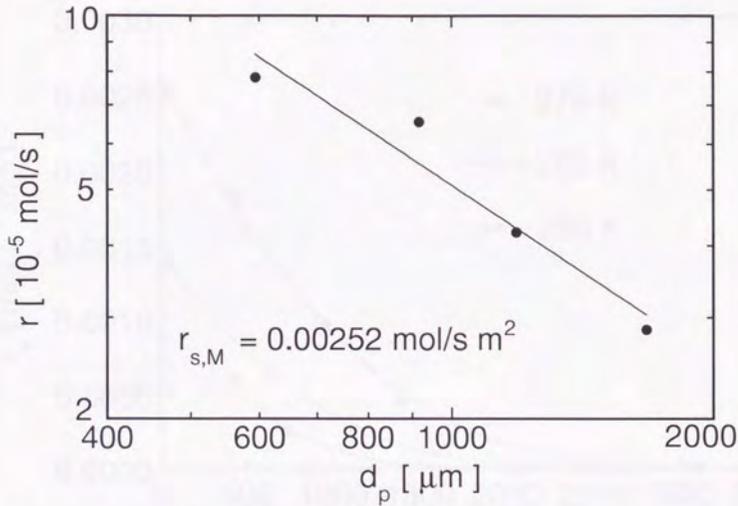


Fig. 5 - 9. Influence of particle size on dehydration rate.

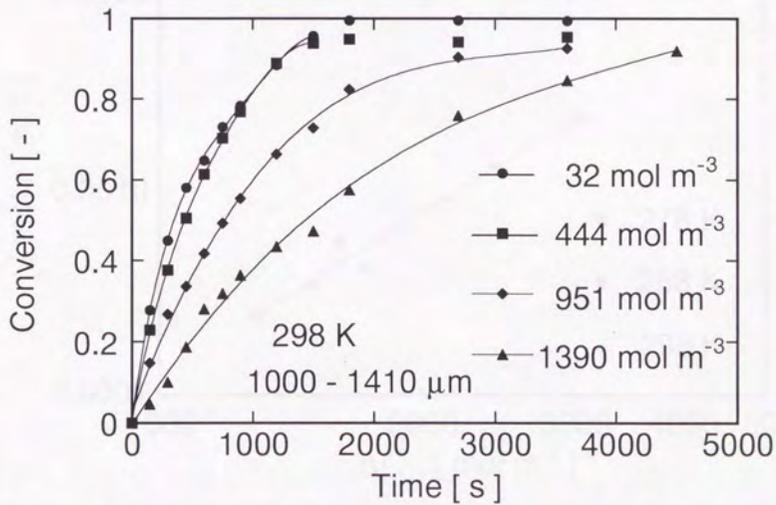


Fig. 5 - 10. Conversion changes of sodium carbonate decahydrate in n-pentanol.

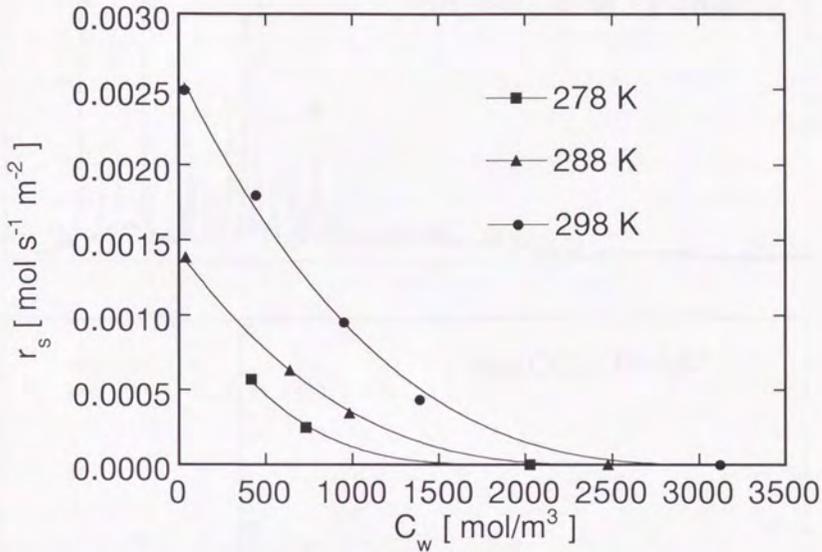


Fig. 5 - 1 1. Influence of water concentration on dehydration rate.

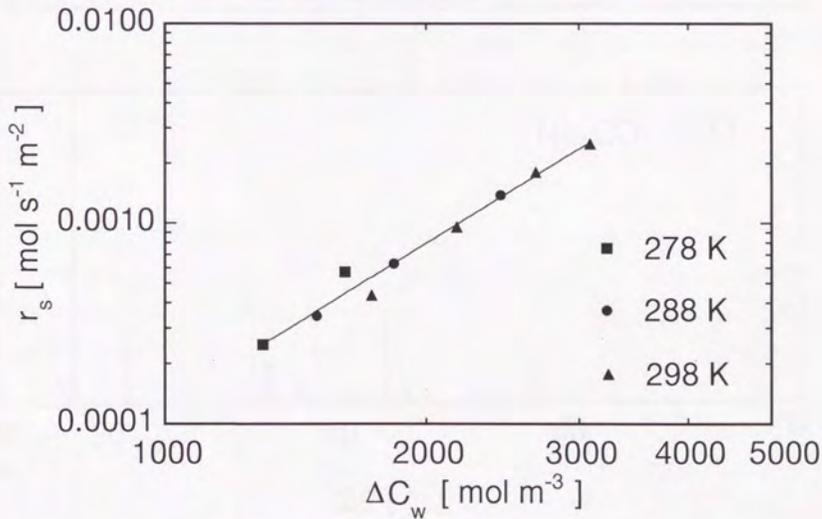


Fig. 5 - 1 2. Relation between ΔC_w and dehydration rate.

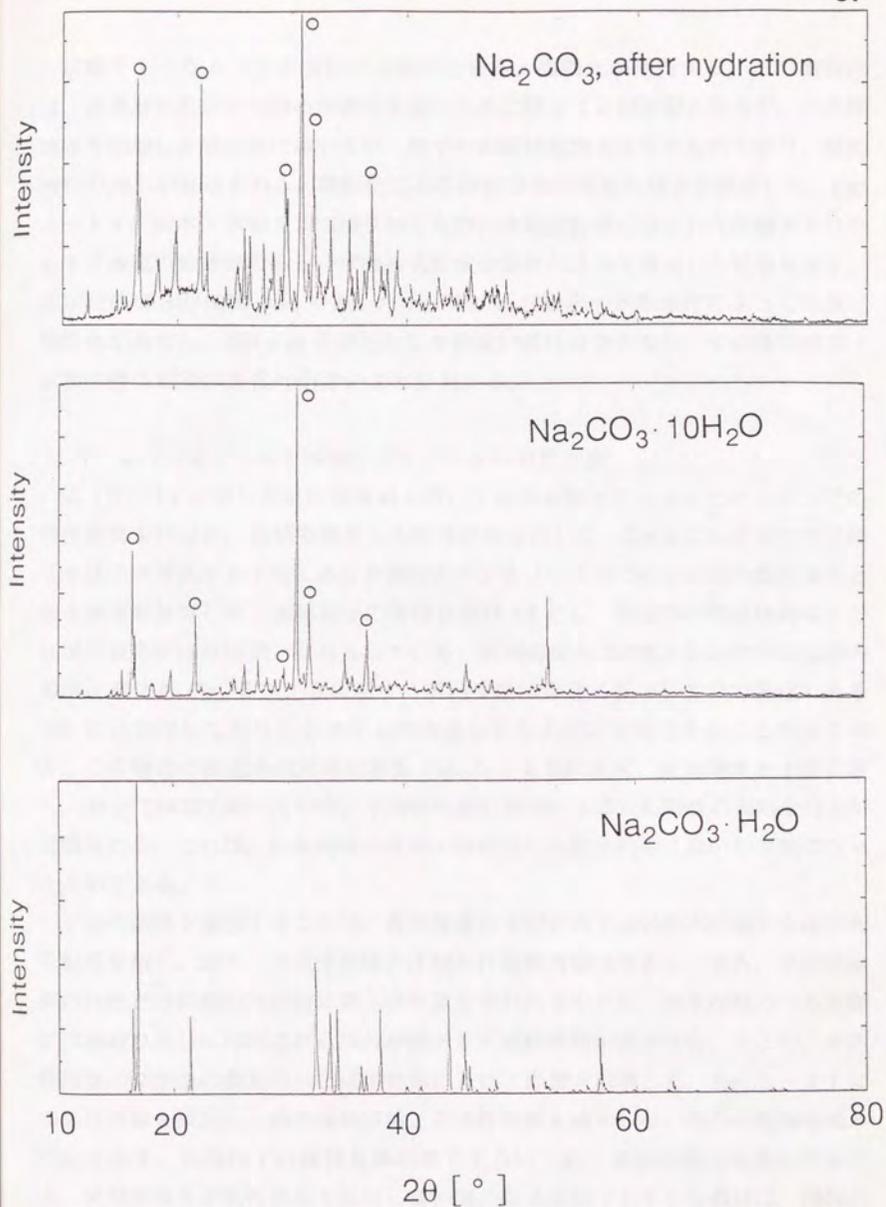


Fig. 5 - 1 3. XRD diagram of (a) rehydrated particles, (b) sodium carbonate decahydrate, and (c) sodium carbonate monohydrate.

炭酸ナトリウム10水塩粒子を脱水させると微粉化が進行する。この微粉化は、充填層においては層の圧密化を招くために防ぐことが必要となるが、不活性溶媒を添加した反応系においては、粒子の表面積を増大させるものであり、反応特性の向上が見込まれる。微粉化による粒径分布の変化の様子を測定した。Fig. 5-14に脱水・水和を3回繰り返した時の水和反応後に得られた炭酸ナトリウム10水塩の粒径分布をレーザ回折式粒度分布計によって測定した結果を示す。初期粒径は840-1000 μm であったが、1回目の脱水・水和操作によって急激に微粉化が進行し、150 μm を中心とした幅広い粒径分布となり、その後の脱水・水和に伴う粒径の変化は小さいことがわかる。

5.7 n-ペンタノールを添加したシステムの特性評価

式(5-1)に示した反応速度式を用いて冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの特性評価を行った。前節で測定した粒径分布を用いて、298 Kにおけるシュウ酸2水塩の水蒸気圧と平衡にある水濃度のペンタノール中での反応器内温度変化と脱水速度を計算した。固体粒子の体積分率は0.4とし、気液間の物質移動は十分に速く反応が律速段階となるとしている。初期温度を298 Kとした時の反応器内の温度変化をFig. 5-15に示す。層内温度は急速に低下して設定温度である280 Kに到達しており、システムの迅速な立ち上げが可能であることが示された。この場合の反応率の計算結果をFig. 5-16に示す。反応速度も十分に速く、20分でほぼ完結している。不活性溶媒の添加による反応特性の大幅な向上が確認される。これは、伝熱特性の改善と微粉化した粒子の取り扱いが可能になったためである。

不活性溶媒を添加することは、蓄熱密度およびシステムの効率の面からは不利な結果を招く。即ち、不活性溶媒の体積だけ蓄熱容積は増大し、また、不活性溶媒の比熱だけ初期の冷却時に発生冷熱量を奪われるために、発生冷熱のうち実際に冷熱取り出しに利用される部分が減少して成績係数が低下する。そこで、不活性溶媒の添加量の蓄熱容積と成績係数に及ぼす影響を計算した。Fig. 5-17に不活性溶媒を添加した時の蓄熱容積と不活性溶媒を添加しない場合の蓄熱容積との比を示す。固体粒子の体積分率が低下するにつれて蓄熱容積は急激に増加する。蓄熱容積を不活性溶媒を添加しない場合の2倍以下とするためには、固体の体積分率を0.3以上にする必要がある。Fig. 5-18に不活性溶媒を添加した時

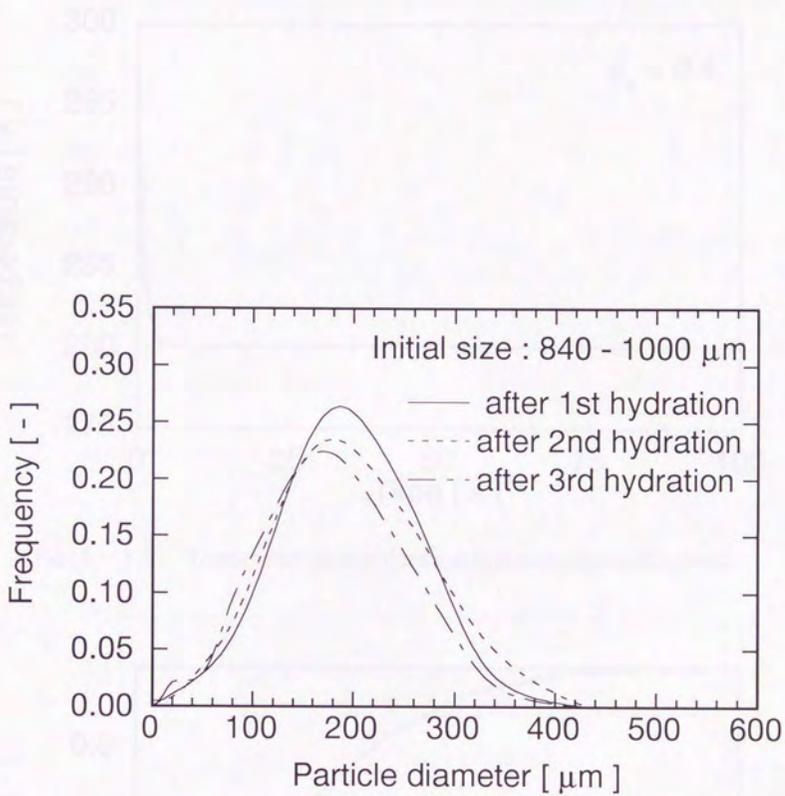


Fig. 5 - 1 4. Change of particle size distribution in cyclic operation.

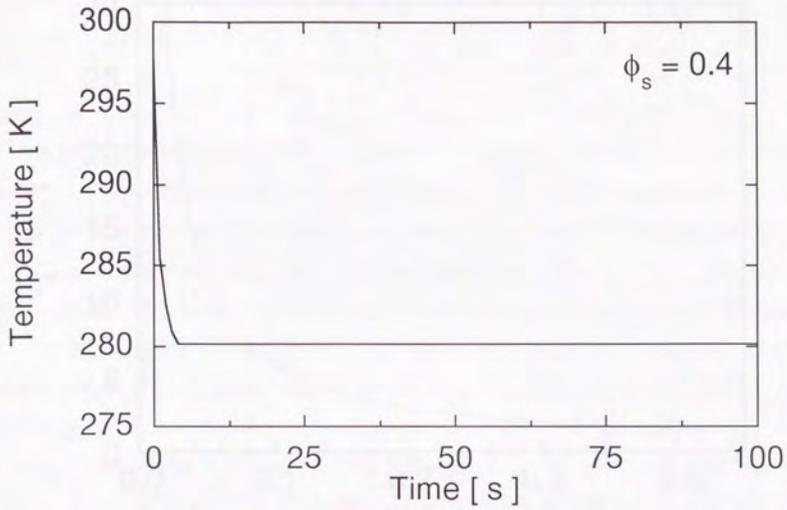


Fig. 5 - 1 5. Temperature change during dehydration with inert solvent.

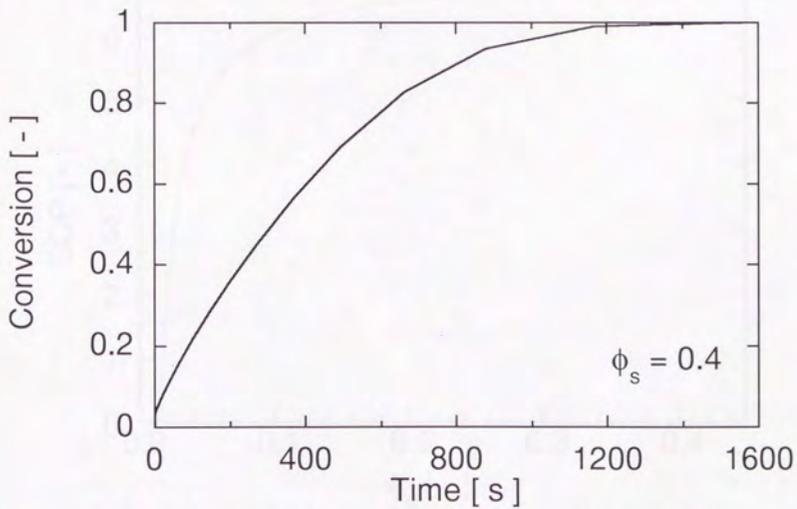


Fig. 5 - 1 6. Conversion change for dehydration with inert solvent.

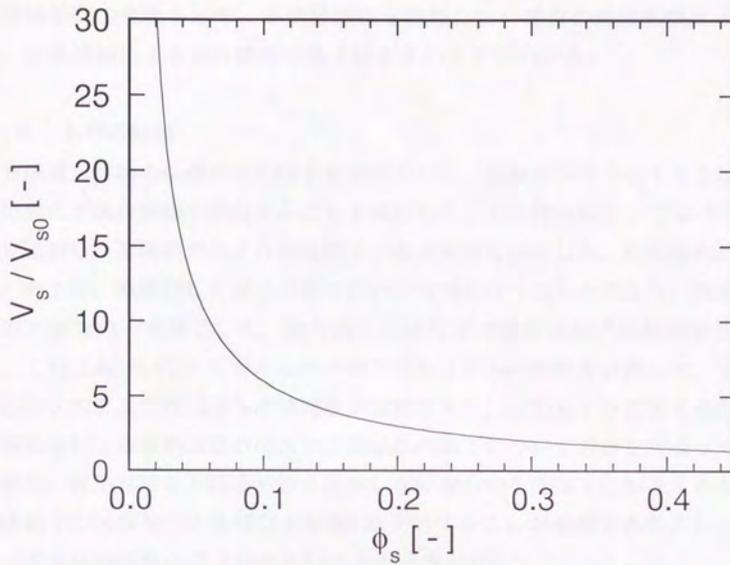


Fig. 5 - 1 7. Increase in storage volume by adding inert solvent.

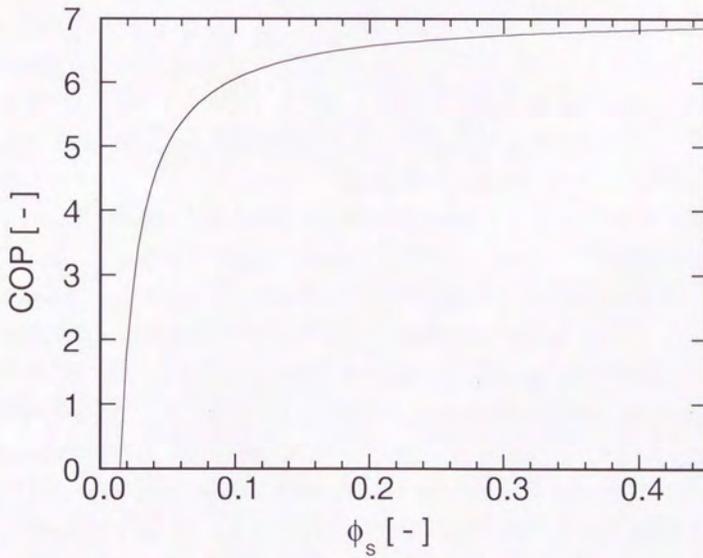


Fig. 5 - 1 8. Change of COP by adding inert solvent.

の成績係数の変化を示す。不活性溶媒を添加しない場合の成績係数は 7.1 であり、溶媒添加による成績係数の低下は小さいことがわかる。

5.8 本章の結論

充填層反応器の伝熱特性の向上を目的として、炭酸ナトリウム 10 水塩の脱水反応場に不活性溶媒を添加することを検討した。不活性溶媒として n-ペンタノールを選択し、溶媒中での 10 水塩粒子の脱水速度を測定した。反応器内の伝熱特性の向上と、微粉化した粒子の取り扱いが可能となったことにより、脱水反応速度の大幅な向上を確認した。繰り返し反応による微粉化粒子の粒径分布を測定し、これに基づいてケミカルヒートポンプシステムの特性を計算した。不活性溶媒添加システムでは迅速な冷熱発生が可能であり、反応も十分に速く進行する。溶媒添加による蓄熱容積の増大と成績係数の低下について計算を行なって検討した結果、蓄熱容積を不活性溶媒を添加しない場合の 2 倍以下におさえるためには固体粒子のスラリー中体積分率を 0.3 以上にすることが必要であること、溶媒添加による成績係数の低下は小さいことが示された。

第6章 昇温型ケミカルヒートポンプ の検討

6.1 緒言

ケミカルヒートポンプの応用が期待されている分野として、排熱を昇温して利用可能な熱として再利用する熱回収システムがある。特に 423 K 以下の排熱を 523 K 以上に昇温することができれば、蒸気タービンを運転して排熱から電気を取り出すことができる。昇温を行うヒートポンプには、電力を駆動力とする圧縮式ヒートポンプとケミカルヒートポンプがあるが、ケミカルヒートポンプは駆動力として電力を利用しないこと、昇温幅を大きくできること、騒音が少ないことなどの特長を持っている。

このような昇温型ケミカルヒートポンプにおいては、高温における発熱反応が利用されるが、やはり反応系からの熱の取り出しが律速段階となってヒートポンプ性能の低下を招いている（小倉ら, 1992, 1993; 渡辺ら, 1993）。前章で確認された不活性溶媒添加による反応器内の伝熱特性の向上を、本章では昇温型ケミカルヒートポンプに応用することを検討する。特に反応器として三相反応器を用い、伝熱特性と物質移動特性の両者の向上を実現することを提案する。

三相反応器は、液体と固体を入れた反応器の底部から気体を送り、反応器内を上昇する気泡によって系内の攪拌を行うと同時に反応を進行させるものであり、良好な伝熱特性を示す。また、気体、液体、固体の三相の接触を行わせるために有効な反応器である。伝熱特性がシステム構成上の問題となっている気固反応において、反応系に不活性溶媒を添加して反応気体を反応器底部から送り込み、三相反応器を形成することによって、伝熱特性、反応特性に優れたシステムを構成できることが期待される。しかしながら、従来、三相反応器をケミカルヒートポ

ンプに応用しようとする例はない。

6.2 本章の目的

伝熱特性の大きな向上を目指して、三相反応器を用いた昇温型ケミカルヒートポンプを提案する。反応系として酸化マグネシウムの水和・脱水反応を用い、昇温した熱を取り出す反応である酸化マグネシウムの不活性溶媒中での水和反応速度を測定する。更に、システム特性の検討を行う。

6.3 三相反応器を用いた昇温型ケミカルヒートポンプシステムの提案

ここでは、423 Kの排熱を523 K以上に昇温することを考え、水蒸気を作動媒体としたケミカルヒートポンプを考える。反応系としては、酸化マグネシウムの水和・脱水、シリカゲルへの水蒸気の吸着・脱着、水の蒸発・凝縮の3反応を組み合わせる。

それぞれの反応式を以下に示す。

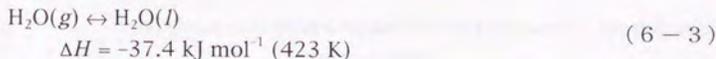
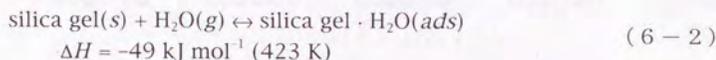
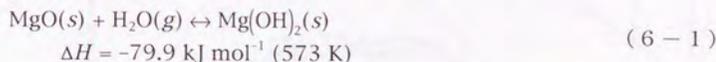


Fig. 6-1にこれらの反応の蒸気圧線図を示す。熱力学的には、本ヒートポンプシステムはこれらの反応間で水蒸気の移動を行う3ステップによって423 Kで吸熱、573 Kで発熱を行って昇温を行うことが可能である。

Fig. 6-2にシステムの概念図を示す。システムは酸化マグネシウム反応器(M)、シリカゲル槽(S)、水槽(W)、コンプレッサ(C)およびバルブ(V1~V6)よりなる。酸化マグネシウム反応器には酸化マグネシウム粒子と

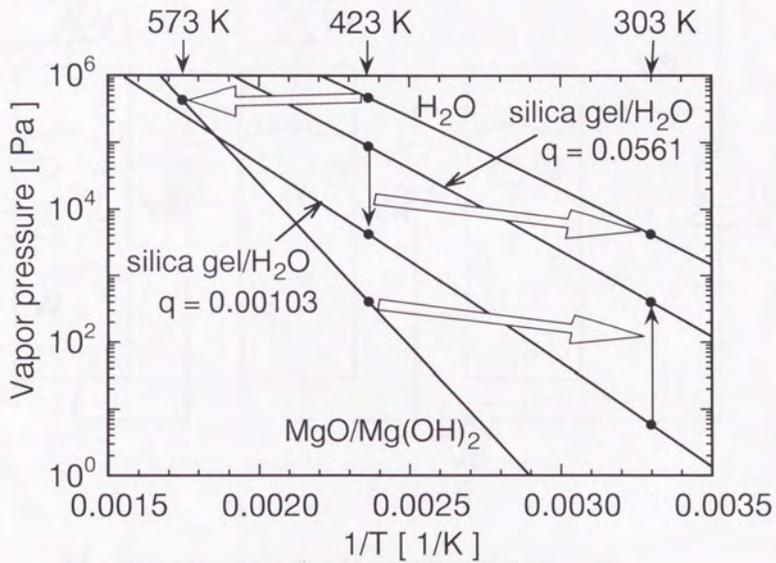
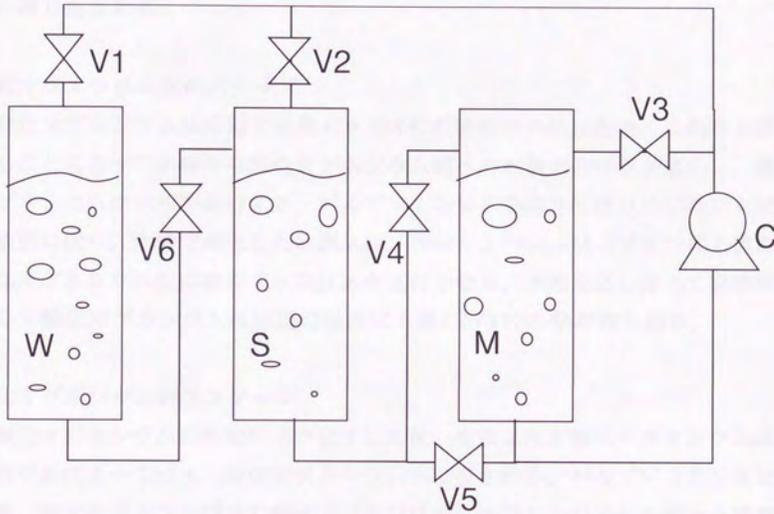


Fig. 6 - 1. Temperature-pressure diagram for reactions used in the proposed heat pump system.



M : magnesium oxide/hydroxide vessel
 S : silica gel vessel
 W : water vessel
 C : compressor
 V1 - V6 : valves

Fig. 6 - 2. Proposed heat pump system using three-phase reactors.

不活性溶媒、シリカゲル槽にはシリカゲル粒子と不活性溶媒、水槽には水をそれぞれ封入する。反応系内の空間には窒素を充填する。コンプレッサは窒素ならびに反応によって発生する水蒸気を圧縮輸送することにより三相反応器を形成するものである。各槽を接続するバルブの切り替え操作によって以下の3ステップが順に繰り返される。

酸化マグネシウム水和ステップ

酸化マグネシウム反応器と水槽とを423 Kの排熱で予熱した後、これらを接続することによって水槽から酸化マグネシウム槽への水蒸気の移動が進行し、酸化マグネシウムの水和が進行する。バルブV1とV3を開き、残りのバルブを閉じた状態に保つ。水槽で発生した水蒸気は、 $W \rightarrow V1 \rightarrow C \rightarrow M \rightarrow V3 \rightarrow C$ と流れ、酸化マグネシウム反応器中で水和反応を進行させる。水和反応に伴って発熱が進行し、酸化マグネシウム反応器の温度は上昇、573 Kの熱が得られる。

酸化マグネシウム再生ステップ

酸化マグネシウムの水和反応が完了した後、生成した水酸化マグネシウムはシリカゲルによって脱水、酸化マグネシウムへと戻される。バルブV2とV4とを開き、残りのバルブを閉じて酸化マグネシウム反応器とシリカゲル槽とを接続する。コンプレッサによって系内の窒素と水蒸気とは、 $M \rightarrow V4 \rightarrow S \rightarrow V2 \rightarrow C \rightarrow M$ と流れる。酸化マグネシウム反応器内ではシリカゲルによって乾燥された窒素によって水酸化マグネシウムの脱水反応が進行し、脱水反応によって生成した水蒸気はシリカゲル槽でシリカゲルによって吸着される。酸化マグネシウム反応器では脱水による吸熱のために温度が低下するが、排熱を利用して反応器内温度を423 Kに保ち、シリカゲル槽を305 Kに保つことによって水酸化マグネシウムの脱水反応を完了させることができる。シリカゲルの水蒸気圧は水蒸気の吸着によって上昇し、Fig. 6-1の蒸気圧曲線は上方へ移動する。脱水完了時のシリカゲルへの水蒸気吸着量は重量比で5.6 wt%以下であることが必要である。

シリカゲル再生ステップ

水蒸気を吸着したシリカゲルを排熱によって473 Kに加熱し、305 Kに保った水槽と接続することによってシリカゲルからの水の脱着が進行する。バルブV

1、V5、V6を開いて残りのバルブを閉じることによって、シリカゲルから脱着した水蒸気と窒素とは、 $S \rightarrow V6 \rightarrow W \rightarrow V1 \rightarrow C \rightarrow V5 \rightarrow S$ と循環する。水蒸気は水槽で凝縮する。脱着が進行するにつれてシリカゲルの水蒸気圧は低下し、Fig. 6-1の蒸気圧曲線は下方へ移動する。熱力学的には水蒸気の吸着量が0.1 wt%まで脱着を進めることができる。

システムに用いる不活性溶媒は、反応に不活性であること、ヒートポンプの操作条件下で熱分解を起こさないこと、水がよく溶解して粘度が低く、毒性がなく低価格であることが求められる。これらの観点からここではトリエチレングリコール(3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジオール)を不活性溶媒として用いる。トリエチレングリコールは酸化マグネシウムの水和反応に対して不活性であり、酸素が共存しなければ高温でも安定である。水とは任意の割合で混じり合い、毒性もなく安価であり、このシステムに適当な溶媒である。

6.4 既往の研究

酸化マグネシウムの水和反応をケミカルヒートポンプに応用することは既にいくつかの提案があり(藤井, 1985; 山下ら, 1992)、酸化マグネシウムの水蒸気あるいは水との反応に関する研究も多くなされている。

水酸化マグネシウムの平衡蒸気圧は初め Johnston(1908)によって測定されたが、後に Giauque and Archibald(1937)は独立に蒸気圧を測定してより低い値を得た。熱力学的な検討も加えて彼らは、Johnstonの測定した蒸気圧は酸化マグネシウム表面への水蒸気の吸着蒸気圧であると結論づけている。Giauque and Archibaldの測定した蒸気圧 p_M は次式によって表わされる。

$$\log_{10}(p_M/\text{Pa}) = 14.1832 - \frac{4896}{T/\text{K}} \quad (6-4)$$

水蒸気による酸化マグネシウムの水和反応速度は、Layden and Brindley(1963)、Bratton and Brindley(1965)、Chown and Deacon(1964)、Feiktnecht and Braun(1967)、Glasson(1963)によって測定されている。液相の水による酸化マグネシウムの水和反応速度は、Glasson(1963)、Smithson and Bakhshi(1969)、

Kitahara and Furuta(1976)によって測定されている。水和反応速度は酸化マグネシウムの調製履歴によって大きく影響される。原料である炭酸マグネシウムあるいは水酸化マグネシウムの焼成温度が高いほど焼結による比表面積の減少によって反応性が低下することが認められている。Layden and Brindley(1963)は水和反応がJohnstonの測定した吸着蒸気圧より低いところでは進行しないことを見出し、水蒸気による酸化マグネシウムの水和反応は、酸化マグネシウム表面への水蒸気の吸着とそれに続く吸着水蒸気の水酸化マグネシウムへの転化の2段階による反応であると結論づけている。Bratton and Brindley(1965)はこの結果をBrunauer(1945)のタイプIIIの吸着が起こっており、1層以上に吸着した水分子のみが反応に関与するとして説明した。石川と佐野(1932)は酸化マグネシウムへの水分子の吸着を研究し、吸着、反応の2段階の水和反応機構を提案している。Chown and Deacon(1964)は酸化マグネシウムと水蒸気の反応は酸化マグネシウムの細孔内に凝縮した液相の水との液相反応であるとして凝縮、反応の2段階の反応機構を提出している。Feiktnecht and Braun(1967)は次の4段階に分けて水和反応の機構を説明した。即ち、1. 固体表面への物理吸着ならびに化学吸着、2. 吸着水と酸化マグネシウムとの反応、3. 生成した水酸化マグネシウムの吸着水への溶解、4. 飽和した吸着水からの水酸化マグネシウムの析出、である。液相の水による水和反応については同じ反応機構がSmithson and Bakhshi(1969)によって提案されている。

反応に伴う固体粒子の変化については、未反応核モデルによる整理が多くなされている。Layden and Brindley(1963)とBratton and Brindley(1965)は水蒸気による水和反応の進行を未反応核表面の反応律速として説明している。Glasson(1963)は反応速度が未反応の酸化マグネシウム量の $2/3$ 乗に比例する結果を得ている。これは同じく未反応核の表面反応律速によって説明される。Smithson and Bakhshi(1969)は液相中での水和反応において個々の酸化マグネシウム粒子の粒径が減少していることを確認した。

酸化マグネシウムの水和反応における活性化エネルギーの測定値は水蒸気による反応においても液相の水による反応においてもほぼ $56 \sim 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ の一定値が得られている(Layden and Brindley, 1963; Bratton and Brindley, 1965; Kitahara and Furuta, 1976; Smithson and Bakhshi, 1969)。

以上の研究結果から、水蒸気による水和反応においても液相の水による水和反

応においてもその反応機構は、水の固体表面への吸着あるいは凝縮による酸化マグネシウムとの接触とそれに続く水酸化マグネシウムへの変化という同一の2段階で進行していると考えられる。不活性溶媒を添加した場合の水和反応においても、同様の反応機構の成立が期待される。

6.5 実験装置および方法

実験装置を Fig. 6-3 に示す。反応器は内径160 mm、深さ 300 mm のステンレス製で、攪拌翼とシースヒータとを内部に有する。反応器内に 2 dm³ のトリエチレングリコールと所定量の水を仕込み、攪拌翼で攪拌する。溶媒の酸化を防ぐために反応器内の空気を真空ポンプで除去した後、所定の温度への昇温を行った。定常状態への到達を確認して、サンプリング口から 10 cm³ のトリエチレングリコールをサンプルし、Karl-Fischer 水分計によって溶媒中に含まれる水の濃度を測定した。その後、20 g の酸化マグネシウムを 100 g のトリエチレングリコールに懸濁させたスラリーを反応器に導入して反応を開始させた。反応器内のスラリーを経時的にサンプリングして水酸化マグネシウムへの転化率を測定した。反応器内の温度は反応器内のK熱電対によって測定し、温度調節器で制御した。反応器内の蒸気圧は反応器上部の圧力変換器によって測定している。

酸化マグネシウムの転化率は、サンプルした粒子を焼成して水和水を脱水させ、その重量変化から求めた。浜野(1963)は水酸化マグネシウムは物理的に吸着した水分子を 423 K~473 K で失い、化学的に反応した水分子を 703 K 以上で失うことを確認している。また、Smithson and Bakhshi(1969)は水によって水和反応を進行させた水酸化マグネシウム粒子を 458 K で1時間処理し、熱分析によって物理吸着水が完全に除去されたことを確認している。これらの結果を考慮して、以下の手順によって反応率を求めた。まず、反応器内のスラリーを 10 cm³ サンプルした後、30 cm³ のエタノールを添加して反応を停止、70 cm³ のエタノールで洗いながら吸引ろ過を行ってトリエチレングリコールを除去した。次いで、固体粒子を 453 K で1時間加熱し物理吸着水とエタノールとを飛ばした後、秤量した。その後、固体粒子を 1173 K で1時間加熱して水酸化マグネシウムを完全に酸化マグネシウムに変化させた。このサンプルをデシケータ中で冷却した後、再度秤量を行った。焼成前後の重量変化から反応率を計算した。

反応温度は 383 K から 523 K まで変化させた。トリエチレングリコール中の

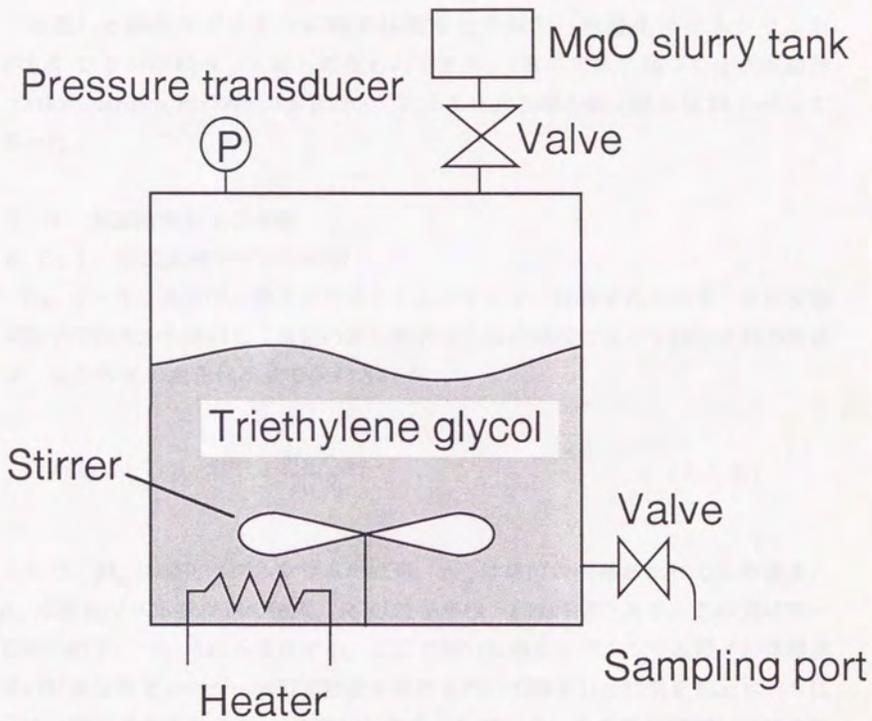


Fig. 6 - 3. Experimental apparatus.

水濃度は 0.4 wt % から 20 wt % まで変化させた。各実験条件において仕込んだ水のモル数は添加する酸化マグネシウムのモル数より大過剰とし、反応中においては水濃度は一定とみなせるようにした。XRD 測定の結果、反応生成物は水酸化マグネシウムのみであり、副反応は進行していないことが確認された。

使用した酸化マグネシウム粒子は関東化学製で、水酸化マグネシウムを 923 K で 2 時間焼成して得られたものである。BET 式に基づく比表面積計 (Micromeritics, FLOWSORB II 2300) による比表面積の測定結果は $34.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

6. 6 実験結果および考察

6. 6. 1 未反応核モデルの検討

Fig. 6-4 に典型的な酸化マグネシウムの反応率の経時変化を示す。水和反応が粒子の表面から進行し、反応の進行が界面反応の速度によって決定される時には、反応率 X の変化は次式で表わされる。

$$R(X) \equiv 1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{M_M r_{sM}}{\rho_M R_p} t \quad (6-5)$$

ここで、 M_M は酸化マグネシウムの式量、 r_{sM} は単位表面積あたりの反応速度、 ρ_M は酸化マグネシウムの密度、 R_p は粒子半径、 t は時間である。この式は均一粒径の粒子についてのみ成立する。ここで用いた酸化マグネシウム粒子の体積基準の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計を用いて測定した結果を Fig. 6-5 に示す。粒子は平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の狭い分布を示している。ある粒径範囲における粒子 1 個あたりの反応率は粒子の比表面積に比例するため、その代表径に反比例する。一方、粒子の物質量は粒子の体積に比例するため、その代表径の 3 乗に比例する。今、この粒径範囲の粒子の、全体の反応率に対する寄与は、粒子 1 個あたりの反応率とその物質量の積で表わされるため、代表径の 2 乗に比例する。よって粒径分布を持つ粒子の反応率の変化を考えるにあたっては、代表径の 2 乗の重みをかけた平均径である体面積平均径を用いるべきである。ここで用いた粒子の体面積平均径は $4.06 \mu\text{m}$ であった。ここで用いた粒子と $4.06 \mu\text{m}$ の均一粒径を持つ粒子の反応率の経時変化を比較した結果を Fig. 6-6 に示す。横軸に 4.06

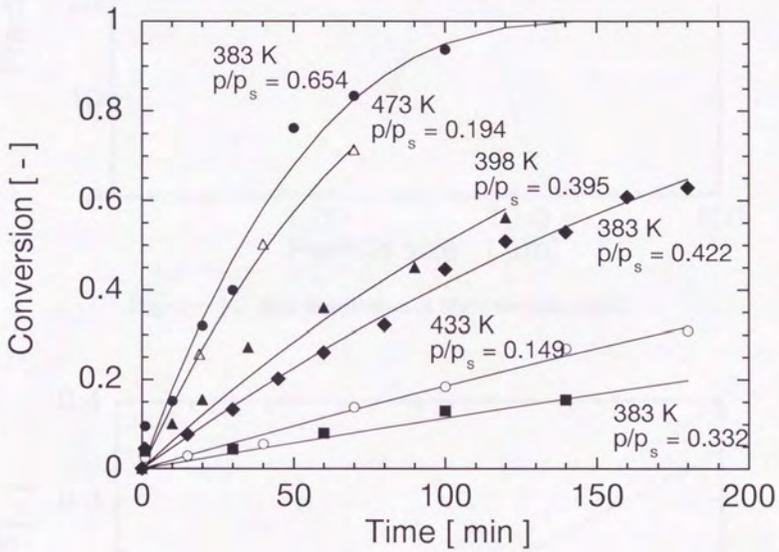


Fig. 6 - 4. Conversion changes of MgO particles in triethylene glycol.

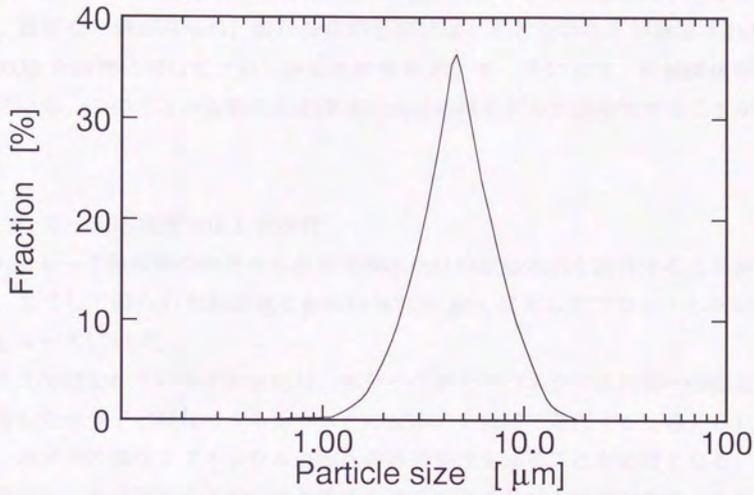


Fig. 6 - 5. Size distribution of MgO particles used.

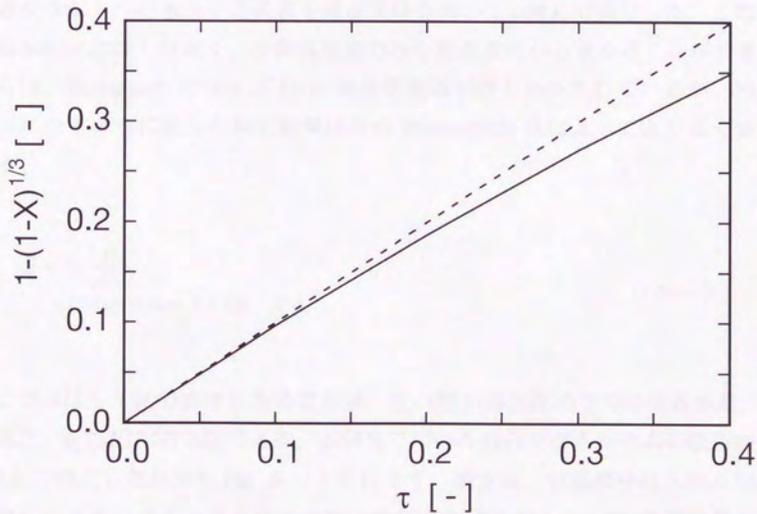


Fig. 6 - 6. Effect of particle size distribution on time vs. $R(X)$ plot.

μm の粒子が反応を完了するのに必要な時間に対する無次元時間 τ をとっている。良好な一致がみられ、粒径分布の影響はほとんどないことが確認された。

$R(X)$ を時間に対してプロットした結果を Fig. 6-7 に示す。直線関係が得られている。このことから界面反応律速の未反応核モデルが適用できることがわかる。

6.6.2 反応速度の圧力依存性

Fig. 6-7 の直線の傾きから単位面積あたりの反応速度を計算することができる。こうして得られた反応速度を相対蒸気圧 p/p_s に対してプロットした結果を Fig. 6-8 に示す。

ここで検討している水和反応は、水分子の酸化マグネシウム表面への吸着と、吸着した水分子と酸化マグネシウムとの反応の2段階で進行すると考えられるため、水分子の酸化マグネシウム表面への吸着特性を知ることが必要となる。しかしながら、本実験条件下での吸着速度を測定することは不可能である。これは、383 K ~ 523 K という高温では、吸着した水分子は即座に酸化マグネシウムと反応して水酸化物となってしまうためである。Razouk and Mikhail(1958) は酸化マグネシウム上への水分子の吸着を吸着天秤を用いて 308 K で測定した。この温度では水和反応は十分遅く、平衡吸着量のみを重量変化から求めることができた。彼らは、Brunauer のタイプ III の吸着等温線が得られたとしているが、Fig. 6-9 に示すように彼らの測定結果は次の Freundlich 式によってより良く表わされる。

$$S = S_0 \left(\frac{p}{p_s} \right)^n \quad (6-6)$$

(where $n = 3.78$)

ここで S はモル比で表された吸着水量、 S_0 は飽和蒸気圧の下での吸着水量、 p は蒸気圧、 p_s は飽和蒸気圧である。本研究で用いた酸化マグネシウムの吸着特性を 303 K で測定した結果を Fig. 6-10 に示す。測定は、恒温槽中に入れた反応器に酸化マグネシウムと蒸気圧設定用の飽和水溶液を封入し、24 時間放置したあと、酸化マグネシウム試料を取り出して 453 K で 1 時間加熱、その前後の重量

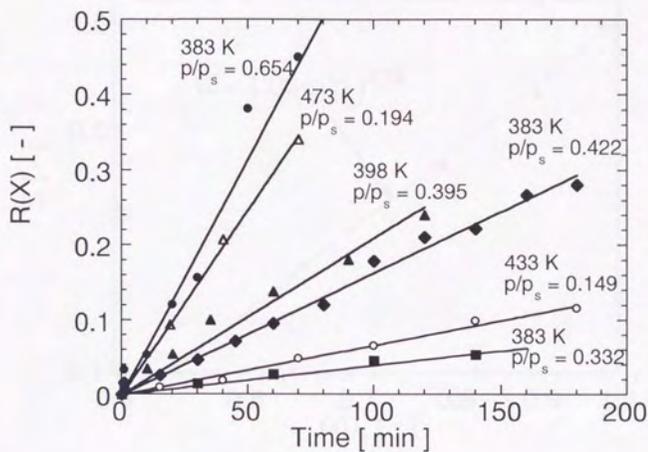
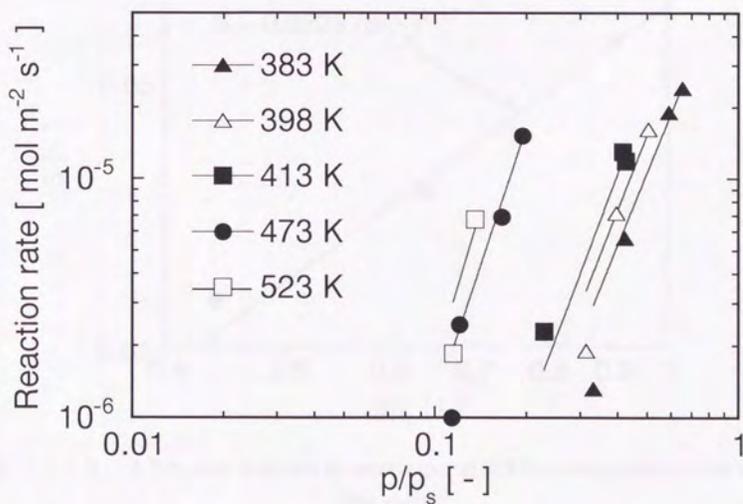
Fig. 6 - 7. Time vs. $R(X)$ plot.

Fig. 6 - 8. Effect of vapor pressure on reaction rate.

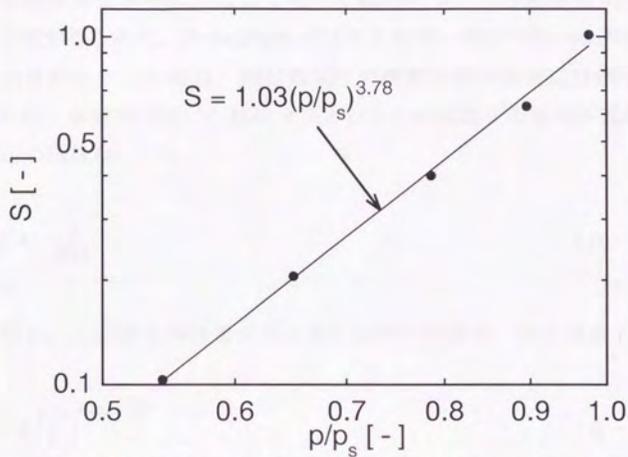


Fig. 6 - 9. Adsorption isotherm of water vapor at 308 K on magnesium oxide prepared by heating hydroxide at 773 K (after Razouk and Mikhail, 1958).

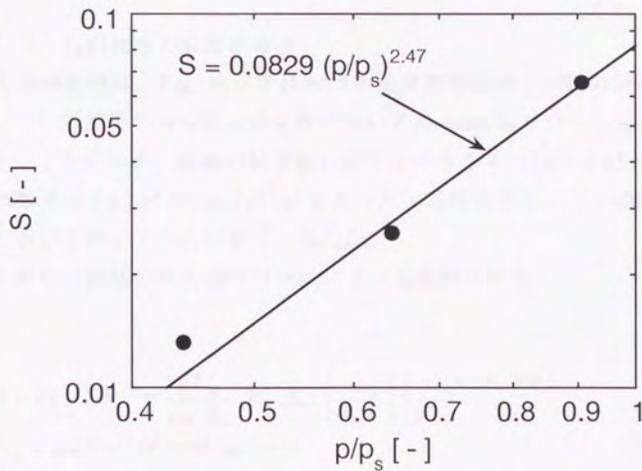


Fig. 6 - 10. Adsorption isotherm of water vapor at 303 K on magnesium oxide used in this study.

変化から吸着水量を求めた。ここで用いた試料については相対蒸気圧の指数は 2.47 という値が得られた。Freundlich 式はエネルギー的に不均一な表面への吸着として説明される。この場合、相対蒸気圧の指数は絶対温度に比例して変化する。このため、本研究で用いた酸化マグネシウムの温度 T の吸着等温線における相対蒸気圧の指数は

$$n = 2.47 \frac{T}{303} \quad (6-7)$$

で与えられる。反応速度が吸着水蒸気量に比例する場合、反応速度 $r_{s,M}$ は、

$$r_{s,M} = k \left(\frac{P}{P_s} \right)^{2.47T/303} \quad (6-8)$$

で表わされる。Fig. 6-8 に示した実線はこの指数に基づいた傾きを持つ。実験結果は (6-8) 式によってよく整理された。

6.6.3 反応速度の温度依存性

反応速度定数は、Fig. 6-8 における相対蒸気圧が 1 の時の値から求められる。こうした得られた反応速度定数について Arrhenius プロットを行った結果を Fig. 6-11 に示す。直線の傾きから活性化エネルギーは 74.2 kJ mol^{-1} 、切片から前指数項は $8.87 \times 10^5 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった。活性化エネルギーの値は、既往の研究において測定された結果と一致した。

以上から、総括の反応速度は次式によって表わされる。

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{M_M}{\rho_M R_p} k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{R T} \right) \left(\frac{P}{P_s} \right)^{2.47 T / 303}$$

$$k_0 = 8.87 \times 10^5 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (6-9)$$

$$E_a = 74.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.7 ヒートポンプ性能の評価

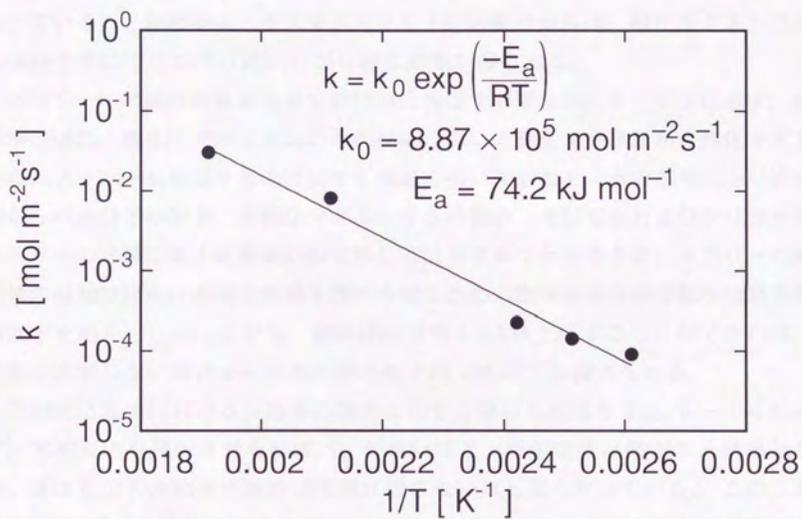


Fig. 6 - 1 1 . Arrhenius plot of MgO hydration in triethylene glycol.

得られた反応速度式を用いてシステム立ち上げ時における酸化マグネシウム反応器内の温度変化を計算した。排熱によって生成された水蒸気は反応器の底部から送り込まれ、酸化マグネシウム粒子と反応して発熱する。反応器内の温度は、この発熱と反応スラリーの熱容量の間の熱収支によって決定される。酸化マグネシウムのスラリー中における体積分率を変化させた場合の層内温度変化を Fig. 6-12 に示す。酸化マグネシウムの体積分率が小さいと、添加されるトリエチレングリコールの量が大きくなるため、系の熱容量は大きくなり、昇温速度が遅くなっていることがわかる。システムの立ち上げの観点からは、酸化マグネシウムの体積分率はできるだけ高い方が有利な結果が得られる。

スラリー中の固体の体積分率が熱効率に及ぼす影響を Fig. 6-13 に示す。熱効率の値は、酸化マグネシウムの水和反応において発生する熱量から酸化マグネシウムスラリーを昇温するのに要する熱量を引いたものを、水の蒸発、シリカゲルからの水分子の脱着、水酸化マグネシウムの脱水、そして水およびシリカゲルスラリーの昇温に要する熱量の和で除して計算することができる。スラリーの熱容量の増加は昇温に必要な熱量を増大させるため、固体体積分率の低下は熱効率の低下を招く。しかしながら、固体体積分率を0.3以上にすることができれば、溶媒を添加しない場合からの熱効率の低下は10%以下に抑えられる。

三相反応器内における反応率の経時変化を計算した結果を Fig. 6-14 に示す。水和反応を進行させる温度 T_{II} が高いほど、反応速度は低下する結果となる。573 Kでの水和反応速度は実用に適さないほど遅くなっている。このことから、573 Kへの昇温を考える場合、より反応速度を向上させることが必要であると言える。

操作温度の熱効率に及ぼす影響を Fig. 6-15 に示す。排熱温度 T_L が高いほど熱効率の値も大きな値が得られている。これは主に必要とされるシリカゲルの量が減少するためである。水和反応温度の熱効率に及ぼす影響は小さいことがわかる。

今後、繰り返し反応特性、三相反応器を用いた反応特性を確認していくことが求められる。

6.8 本章の結論

気固反応における伝熱特性の向上を目指して、三相反応器を用いたケミカル

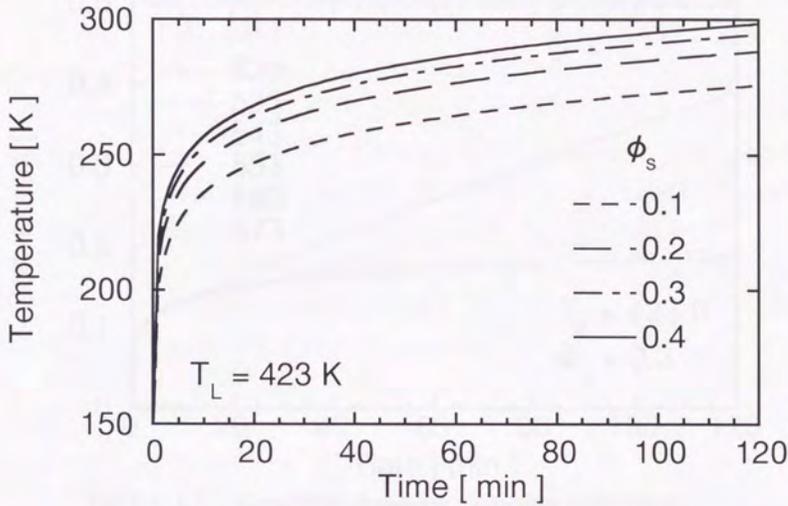


Fig. 6 - 1 2 . Temperature changes in magnesium oxide vessel.

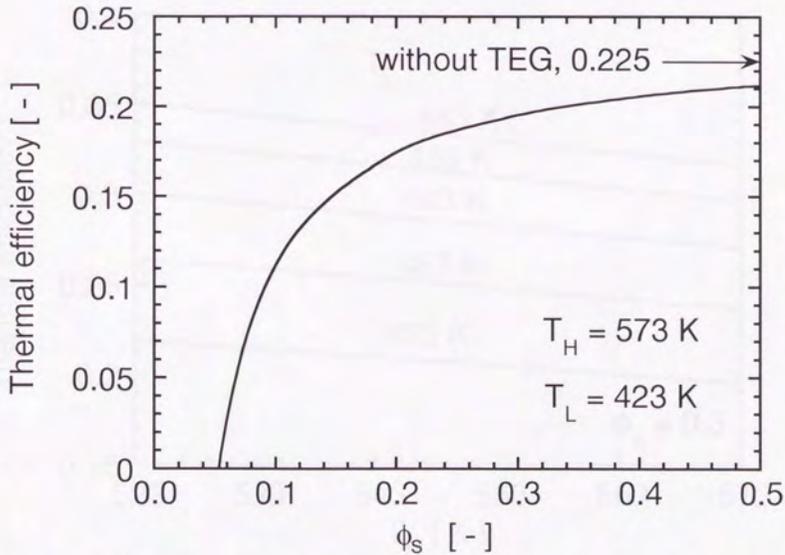


Fig. 6 - 1 3 . Influence of solid concentration on thermal efficiency.

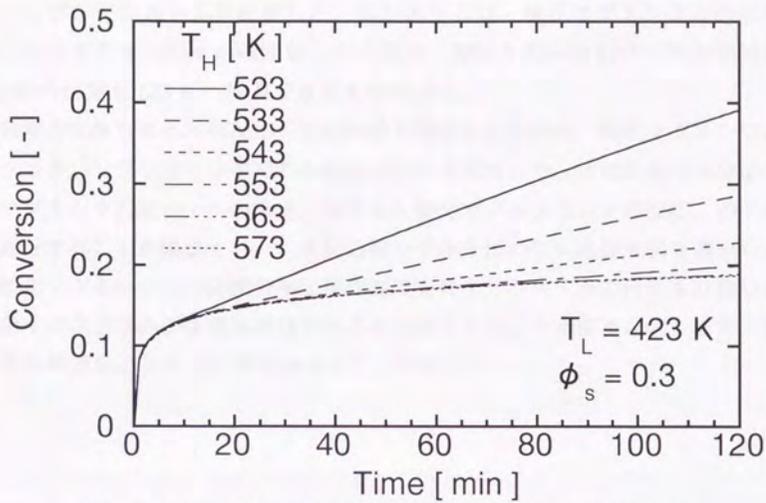


Fig. 6 - 1 4. Conversion changes in magnesium oxide vessel.

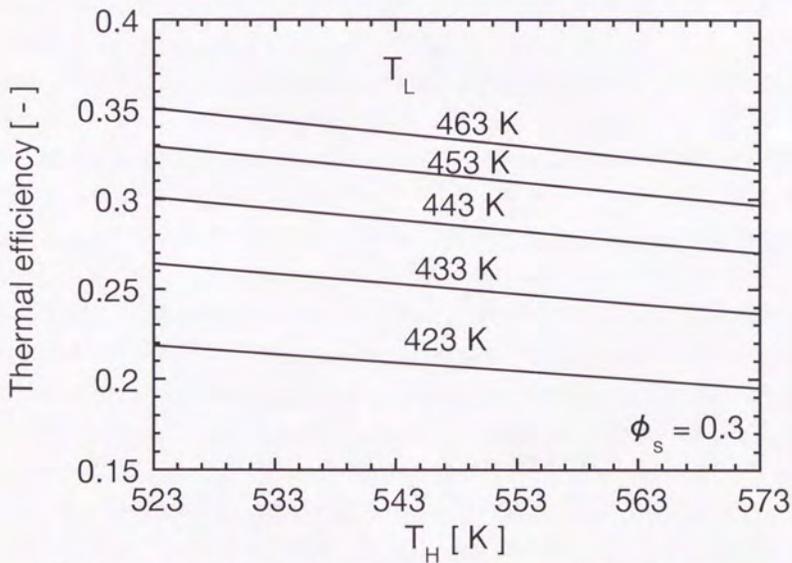


Fig. 6 - 1 5. Influence of operating temperatures on thermal efficiency.

ヒートポンプシステムを提案した。本システムは、酸化マグネシウムの水和反応、シリカゲルへの水の吸脱着、水の蒸発・凝縮を組み合わせることで熱力学的には423 Kの排熱を573 Kへ昇温できるものである。

発熱の主体となる水和反応の反応特性を確認するために、酸化マグネシウムのトリエチレングリコール中での水和反応速度を測定した。水和反応は水分子の酸化マグネシウム粒子上への吸着、吸着水と酸化マグネシウムとの反応、の2段階で進行することが確認された。未反応核モデルを用いて反応速度式を導出した。

酸化マグネシウムの体積分率と操作温度を変えてシステムの特性を計算した。酸化マグネシウムの体積分率はできるだけ高くすることが望ましい。また、排熱温度の熱効率に与える影響は大きいことが示された。

終章

1. 総括

ケミカルヒートポンプは化学的な吸熱・発熱現象を利用して昇温、冷凍、増熱を行うシステムであり、大きな昇温幅、熱のみによる運転、蓄熱機能などの利点を有している。本論文では、ケミカルヒートポンプを夜間電力を駆動力とする蓄熱型冷熱発生システムならびに排熱昇温システムに応用することを提案、実験的検討を行った。さらに、その過程を通じてケミカルヒートポンプの性能に及ぼす伝熱特性の影響を明らかにし、不活性溶媒添加による伝熱特性の改善を提案した。

以下に総括をする。

序章では、本論文の目的と構成を示した。

第1章では、ケミカルヒートポンプ開発の現状と課題を展望した。そして、ケミカルヒートポンプの開発は各反応系によってそれぞれ個別に進められているが、反応器の伝熱特性の向上はどの系においても共通に検討を要している課題であることを示した。

第2章から第5章にかけては電力負荷の平滑化を目的とした冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプについて検討を行った。

第2章では、電力負荷の平滑化を目的として夜間電力を駆動力とする冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの概念を提案し、適当な反応系の検索を行った。即ち、蒸気圧の異なる化合物を組み合わせることにより、夜間電力による化学的な仕事の蓄積、蓄積された化学の仕事による冷熱の発生の2つのステップを繰り返して、夜間電力を用いて昼間の冷房空調を行うシステムを考案した。さらに、このシステムの蓄熱容積と成績係数が利用する化学物質の組み合わせによって決定されることを示し、作動媒体の蒸発、吸収、吸着、媒体和、化学反応の各現象を組み合わせた場合についてシステムの性能を評価した。その結果、炭酸ナトリウム

10水塩とシュウ酸2水塩の脱水・水和を組み合わせることで高性能のシステムが実現できることを見出した。

第3章では、前章で提案したシステムにおいて冷熱取り出しの中心となる炭酸ナトリウム10水塩の脱水特性を調べた。まず、熱天秤を用いた脱水実験によって炭酸ナトリウム10水塩の脱水反応は未反応核モデルで表わされることを確認した。次いで、充填層反応器を用いた脱水実験を行い、空調に利用できる十分低温の冷熱の発生を確認した。また、充填層内に熱交換管を挿入して発生した冷熱を取り出した。充填層上部の水蒸気圧が低いほど単位時間に取り出せる冷熱量は大きく、冷熱温度も低いことが確認された。しかしながら、脱水が進行するにつれて粒子が微粉化することが確認された。ケミカルヒートポンプにおいては反応を繰り返し行うため、粒子の微粉化は充填層の圧密化を招くことになる。脱水に伴う粒子の微粉化を防ぐ工夫が必要であることを指摘した。

第4章では、粒子の微粉化を防止するために、ポリビニルブチラール樹脂を用いて炭酸ナトリウム10水塩粒子のマイクロカプセル化を行い、カプセル化した粒子の脱水特性を測定した。脱水はカプセル化しない場合と同様、未反応核モデルによって表わされるが、律速段階は、脱水の初期においてカプセル膜内の水分子の拡散であり、脱水が進行するにつれて脱水の完了した1水塩層内の拡散となることを見出した。カプセル化によって脱水速度の低下が確認されたので、モデルに基づいてカプセル膜厚の調整を行い、十分に速い速度で脱水を完了させることに成功した。また、脱水・水和の繰り返し操作を行い、安定した繰り返し反応性を確認した。このカプセル化粒子を壁温を一定に保った充填層反応器で脱水させ、充填層における脱水特性を確認した。充填層内部における伝熱と、層内の温度変化、脱水反応に伴って出入りする熱の収支を取って層内の反応の進行を表わすシミュレーションを行って実験結果を説明し、充填層内の伝熱特性が脱水速度に大きく影響していることを示した。

第5章では、伝熱特性の改善を目的として反応系に不活性溶媒を添加し、反応特性を測定した。添加する溶媒は、反応に不活性であり、作動媒体をよく吸収するが、作動媒体の蒸気圧変化に対して濃度が大きく変化しないことが望まれる。これらの条件を検討して、炭酸ナトリウム10水塩にn-ペンタノールを添加することを提案し、この条件下における反応特性の変化を測定した。充填層にn-ペンタノールを添加して溶媒の攪拌を行った結果、半径方向の温度勾配が解消され、

反応速度の大幅な向上を見た。そこで、炭酸ナトリウム10水塩粒子をn-ペンタノール中に懸濁させてスラリー化し、反応させることを検討した。炭酸ナトリウム10水塩のn-ペンタノール中での反応速度を測定し、脱水速度式を提出した。微粉懸濁化することによって反応速度は大きく向上し、ケミカルヒートポンプの性能の改善が確認された。

第6章では、不活性溶媒の添加による伝熱特性の改善を昇温型のケミカルヒートポンプに応用することを提案、実験的な検討を行った。酸化マグネシウムの水和・脱水反応、シリカゲル上への水の吸着・脱着、水の蒸発・凝縮を組み合わせ、423 Kの熱を523 K以上に昇温するシステムを提案した。反応器には三相反応器を用い、不活性溶媒としてはトリエチレングリコールを選択した。溶媒中での反応の機構を明らかにするために、酸化マグネシウム水和反応のトリエチレングリコール中における反応速度を測定した。その結果、水和反応は界面反応律速の未反応核モデルで表わされることが示された。反応速度は酸化マグネシウム表面へ吸着した水分子の量に比例しており、液相の水または水蒸気と酸化マグネシウムとの反応と同様に、まず水分子の酸化マグネシウムへの吸着が進行し、次いで吸着した水分子が酸化マグネシウムと反応するという機構によって水和反応の進行が説明された。総括の反応速度を提出し、これに基づいてヒートポンプの性能の評価を行った。添加するトリエチレングリコールの量を少なくし、できるだけ高い酸化マグネシウム分率で操作することが望ましいという結果を得た。

2. 今後の展望

本研究では、電力負荷平滑化を目的とした冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプと廃熱有効利用を目的とした昇温型ケミカルヒートポンプについて検討を行い、伝熱特性の改善のために不活性溶媒の添加を提案した。主として不活性溶媒の添加が反応速度に及ぼす影響を検討したが、今後、実際にヒートポンプシステムを組んで繰り返し操作を行い、より実用化へ向けての評価を進めていくことが必要であろう。

更に、反応系、添加溶媒を変えて測定データを増やし、気固反応系に不活性溶媒を添加した時の反応速度の変化を定量的に確認することにより、任意の気固反応の伝熱特性ならびに反応特性を向上させるのに適切な不活性溶媒の条件を明らかにしていくことが必要だと考える。

《発表論文》

松村幸彦、吉田邦夫："水和塩を用いたケミカルヒートポンプ", ケミカル・エンジニアリング, 37(8), 22-25 (1992)

松村幸彦、吉田邦夫："炭酸ナトリウム10水塩-シュウ酸2水塩を用いた冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの基礎的検討", 化学工学論文集, 19(4), 695-698 (1993)

Yukihiko MATSUMURA and Kunio YOSHIDA, "Heat Pump Characteristics of Sodium Carbonate Dehydration/Hydration System", submitted to *International Journal of Energy Research*

Yukihiko MATSUMURA, Yuji NAKAHARA, Hideki MORITA and Kunio YOSHIDA, "A Chemical Heat Pump Using Hydration of MgO Particles in Three-Phase Reactor", submitted to *International Journal of Energy Research*

《学会発表 (国際)》

Yukihiko MATSUMURA and Kunio YOSHIDA, "Chemical Heat Pump Using Sodium Carbonate Decahydrate with Cold Heat Storage", Proc. of 1st International Thermal Energy Congress, Vol.2, 519-522, Morocco (1993)

《学会発表 (国内)》

松村幸彦、吉田邦夫："冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの開発", 化学工学会第55年会 (1990, 名古屋)

松村幸彦、吉田邦夫："冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの開発", 化学工学会第23回秋季大会 (1990, 金沢)

松村幸彦、吉田邦夫:"冷熱蓄熱を目的とした水和塩-水和塩系ケミカルヒートポンプの開発", 化学工学会第56年会 (1991, 東京)

松村幸彦、吉田邦夫:"冷熱蓄熱を目的とした水和塩-水和塩系ケミカルヒートポンプの開発", 化学工学会第57年会 (1992, 堺)

松村幸彦、吉田邦夫:"冷熱蓄熱を目的とした水和塩-水和塩系ケミカルヒートポンプにおけるエクセルギー的考察", 化学工学会第25回秋季大会 (1992, 東京)

松村幸彦、吉田邦夫:"炭酸ナトリウム 10 水塩を用いた冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプにおける溶媒添加効果", 化学工学会第58年会 (1993, 鹿児島)

中原雄司、松村幸彦、吉田邦夫:"三相反応器を用いた $\text{MgO} / \text{Mg}(\text{OH})_2$ 系ケミカルヒートポンプシステムの開発", 化学工学会第26回秋季大会 (1993, 京都)

《謝辞》

本研究は、東京大学工学部化学工学科吉田研究室で行われたものです。指導教官である吉田邦夫教授には、研究の進行にあたって適切な指導を頂いたのみならず、多くの機会、援助を与えて頂きました。心から感謝の意を表します。

同研究室の山崎量平元助教、堤敦司講師には、研究上の助言のみならず、生活面においても多くの援助を頂きました。深く感謝します。

峯尾英章元助手、相原雅彦元助手には研究、実験を進める上で多くのことを教えて頂きました。小屋敏行元技官、山根一夫元技官、峯尾知子技官、教授秘書の伊藤真紀さん、日笠由利さん、澤田環さん、市川晴美さん、小林優子さん、後口香織さん、鷺尾愛美さん、戸塚ひとみさんには様々なご協力を頂きました。心から感謝の意を表します。

吉田研究室で同室となり、研究・生活両面で協力を頂いた皆様に感謝します。北原博幸さんには、本当に多くの励ましと援助を頂きました。研究室で生活を共にした金谷河さん、加藤之貴さん、藤村貴史さん、海田博之さん、田中竜郎さん、田村仁郎さん、Nowak Wojciek さん、上坊和弥君、岡村紀明君、柴野伸之君、土山佳彦君、山口勝洋君、Tawatchai Charinpanitkul 君、内田俊介君、香川博文君、桜井誠君、堀川佳宏君、池田聡君、江頭祐司君、京藤正浩君、成山謙一君、松野泰也君、Wilai Luewisuthichat さん、浅野隆君、稲垣一郎君、佐々木章亘君、津野剛君、細島拓郎君、三宅直人君、安田謙太郎君、亀山寛達君、菊地隆司君、小宮山知成君、鞠文軍さん、須澤健太郎君、伊達信吾君、馮燕さん、河野健太郎君、中原雄司君、鎗目雅君、横田雅志君、飯塚慶至君、菊池俊彦君、中本彰一君、野沢将胤君、森田英基君、H. J. Anil de Silva さん、研究生の榎本和光さん、峯岸希一さん、佐久間一泰さん、山本仁さん、菊地政一さん、佐藤将さん、渋谷義彦さん、出村満さん、中村宏昭先生に感謝します。特に中原雄司君、森田英基君には共同研究者として協力して頂きました。

実験を行うにあたっては、試作室の黒木影康さん、内藤科学工業の内藤勝美さん、大成理科工業の荒木良吉さん、曾田広明さん、ダウケミカルの矢倉秀紀さんにお世話になりました。感謝の意を表します。研究上の問題が生じた時にディスカッションをしていただいたダイキン工業の泉谷様、鳥越様に感謝します。

また、折に触れて研究室の壁を越えた励ましの言葉をいただいた西村肇先生、小宮山宏先生、斉藤恭一先生に感謝します。

同じ応用化学系でともに研究に励んだ倉田博之君、山口猛夫君、野崎隆生君に感謝します。

文献資料を集めるにあたっては、応化系図書室の長谷川佐一さん、竹内伶子さん、阿部裕子さん、寺尾まどかさんにお世話になりました。感謝の意を表します。

長年にわたって励まして頂いたJBSの小浦雅裕様、ミドリ化学の堀江正一郎様に感謝いたします。

最後に、終始暖かな理解と協力を頂いた両親そして弟妹に心から感謝の意を表します。

【使用記号】

A	: 式 (1-1) 中の定数	[-]
B	: 式 (1-1) 中の定数	[-]
C	: 式 (1-1) 中の定数	[K]
C_0	: カプセル外表面における水蒸気濃度	[mol m ³]
C_{10}	: 炭酸ナトリウム 10 水塩の飽和蒸気圧における水蒸気濃度	[mol m ³]
C_i	: カプセル内表面における水蒸気濃度	[mol m ³]
C_{sc}	: 炭酸ナトリウム 10 水塩の水蒸気圧と平衡にある n-ペンタノール中水濃度	[mol m ³]
C_w	: n-ペンタノール中の水濃度	[mol m ³]
ΔC_w	: $C_{sc} - C_w$	[mol m ³]
c_{pl}	: 炭酸ナトリウム 1 水塩のモル比熱	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
c_{p10}	: 炭酸ナトリウム 10 水塩のモル比熱	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
D_{el}	: 炭酸ナトリウム 1 水塩層内における水蒸気の拡散係数	[m ² s ⁻¹]
D_{ec}	: カプセル内の水分子の拡散係数	[m ² s ⁻¹]
E	: 式 (1-2) 中の定数	[J mol ⁻¹]
E_a	: 活性化エネルギー	[J mol ⁻¹]
ΔH	: 反応熱	[J mol ⁻¹]
h_w	: 充填層壁面における伝熱係数	[W m ⁻² K ⁻¹]
k	: n 次反応速度定数 (第 4 章)	[mol ⁿ s ⁻¹ m ³ⁿ⁻²]
k	: 反応速度定数 (第 5 章)	[mol m ⁻² s ⁻¹]
k_0	: 前指数項	[mol m ⁻² s ⁻¹]
M_{10}	: 炭酸ナトリウム 10 水塩の分子量	[kg mol ⁻¹]
M_M	: 酸化マグネシウムの分子量	[kg mol ⁻¹]
M_w	: 水の分子量	[kg mol ⁻¹]
N_w	: 水蒸気の移動量	[mol s ⁻¹]

N_{w1}	: 1 水塩層内を拡散移動する水蒸気の移動量	[mol s ⁻¹]
N_{wc}	: カプセル膜内を拡散移動する水蒸気の移動量	[mol s ⁻¹]
n	: 式 (1 - 2) 中の定数 (第 1 章)	[-]
n	: 反応次数 (第 4 章)	[-]
n	: Freundlich 式の指数 (第 5 章)	[-]
n'	: 式 (1 - 7) 中の定数	[-]
p	: 蒸気圧	[Pa]
p_1	: 圧縮前の圧力	[Pa]
p_{10}	: 炭酸ナトリウム 10 水塩の飽和水蒸気圧	[Pa]
p_2	: 圧縮後の圧力	[Pa]
p_H	: 高蒸気圧物質の蒸気圧	[Pa]
p_L	: 低蒸気圧物質の蒸気圧	[Pa]
p_{MgO}	: 水酸化マグネシウムの水蒸気圧	[Pa]
p_s	: 飽和蒸気圧	[Pa]
Q	: 冷熱量	[J]
Q_g	: 発生冷熱量	[J]
Q_{in}	: 反応器内微小部分に流れ込む熱量	[J]
Q_{out}	: 反応器内微小部分から流れ出す熱量	[J]
Q_r	: 取り出し冷熱量 (第 2 章)	[J]
Q_r	: 反応器内微小部分で反応によって吸収される熱量 (第 3 章)	[J]
Q_s	: 反応器内微小部分に蓄積される熱量	[J]
q^∞	: 飽和蒸気圧における重量比で表した吸着量	[-]
q^*	: 重量比で表した吸着量	[-]
R	: 気体定数	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
R_c	: 未反応核半径	[m]
R_{cw}	: カプセル化した粒子の半径	[m]
R_p	: 粒子半径	[m]
R_r	: 反応器内半径	[m]
$R(X)$: 式 (5 - 5) で定義される関数	[-]
r	: 炭酸ナトリウム 10 水塩の脱水速度	[mol s ⁻¹]
r_r	: 反応器内半径方向位置	[m]

r_s	: 単位表面積当たりの炭酸ナトリウム 10 水塩の脱水速度	[mol m ² s ⁻¹]
$r_{s,M}$: 単位表面積当たりの酸化マグネシウムの水和反応速度	[mol m ² s ⁻¹]
S	: 酸化マグネシウム上へのモル比で表された吸着水蒸気量	[-]
S_0	: 飽和蒸気圧の下で酸化マグネシウム上に吸着するモル比で表された水蒸気量	[-]
T	: 絶対温度	[K]
T_0	: 環境温度	[K]
T_H	: 高温熱源温度	[K]
T_L	: 冷熱温度、低温熱源温度	[K]
t	: 時間	[s]
V_s	: 蓄熱容積	[m ³]
V_{s0}	: 不活性溶媒を添加しない場合の蓄熱容積	[m ³]
v_g	: 乾燥窒素流量	[m ³ s ⁻¹]
$v_{m,H}$: 高蒸気圧物質のモル容積	[m ³ mol ⁻¹]
$v_{m,L}$: 低蒸気圧物質のモル容積	[m ³ mol ⁻¹]
$v_{m,w}$: 水蒸気のモル容積	[m ³ mol ⁻¹]
W	: 電気的工作	[J]
W_m	: 単位蒸気量を圧縮するのに要する電力量	[J kg ⁻¹]
X	: 反応率	[-]

<ギリシャ文字>

γ	: 定圧比熱と定積比熱の比	[-]
δ	: カプセル膜厚	[m]
ϵ	: 空隙率	[-]
η_E	: 圧縮機効率	[-]
θ	: 角度	[rad]
λ	: 充填層の有効熱伝導度	[W m ⁻¹ K ⁻¹]

v	: 炭酸ナトリウム 10 水塩 1 モルの脱水に伴って発生する水分子のモル数	[-]
v_H	: 高蒸気圧物質 1 モルと反応する作動媒体のモル数	[-]
v_L	: 低蒸気圧物質 1 モルと反応する作動媒体のモル数	[-]
π	: 円周率	[-]
ρ_{10}	: 炭酸ナトリウム 10 水塩の密度	[kg m ⁻³]
ρ_M	: 酸化マグネシウムの密度	[kg m ⁻³]
τ	: 体面積平均径の粒子の反応完結時間を基準とした無次元時間	[-]
ϕ_s	: スラリー中の固体の体積分率	[-]

《引用文献》

- Baxter, G. P. and W. C. Cooper, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 923 - 933 (1924)
- Bratton, R. J. and G. W. Brindley: *Trans. Faraday Soc.*, 61(509), 1017 - 1025 (1965)
- Brunauer, S.: "The adsorption of gases and vapors", Vol.1: Physical adsorption, Oxford Univ. Press, (1945)
- Cacciola, G., L. Czepirski, G. Restuccia and N. Giordano: *Adsorpt. Sci. Technol.*, 7(3), 163 - 171 (1990)
- Choi, H. and A. F. Mills: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 33(6), 1281 - 1288 (1990)
- Chown, J. and R. F. Deacon: *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63(2), 91 - 102 (1964)
- Douss, N.: *Pompes a Chaleur Chimiques de Hautes Performances*, 2(5), 192 - 201 (1988)
- Dubinin, M. M.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 23, 487 - 499 (1967)
- Feitknecht, W. and H. Braun: *Helv. Chim. Acta*, 50(7), 2040 - 2053 (1967)
- Fujiwara, I., K. Suzuki, S. Shin and M. Sato: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 23(6), 738 - 744 (1990)
- Fujiwara, I. and M. Sato: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 25(5), 609 - 611 (1992)
- Gastauer, P. and M. Prevost: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 26(5), 580 - 583 (1993)
- Giauque, W. F. and R. C. Archibald: *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 561 - 569 (1937)
- Glasson, D. R.: *J. Appl. Chem.*, 13(3), 119 - 123 (1963)
- Gopal, M. R. and S. S. Murthy: *Int. J. Hydrogen Energy*, 18(1), 31 - 37 (1993)
- "Gumerin Handbook of Inorganic Chemistry": Springer-Verlag, (1928-)
- Hajji, A. and W. M. Worek: *Energy (Oxford)*, 16, 643 - 654 (1991)
- Halstead, P. E. and A. E. Moore: *J. Chem. Soc.*, 1957, 3873 - 3875 (1957)
- Ishikawa, H., K. Ogura, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii: *Z. Phys. Chem. (Munich)*, 164(2), 1409 - 1414 (1989)
- Itoh, N., Y. Shindo, K. Haraya and T. Hakuta: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 21(4), 399 - 404 (1988)
- Jank, R., G. Jauschkowetz, T. Mierke and B. Voigt: *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 22nd (Vol.3), 1324 - 1327 (1987)

- Johnston, J.: *Z. phys. Chem.*, **62**, 330 - 358 (1908)
- Kameyama, H., M. Yamasita, K. Yamamoto and T. Kabe: World Cong. III of Chem. Eng., 649 - 652 (1986)
- Kunii, D. and J. M. Smith: *AIChE J.*, **6**, 71 - 78 (1960)
- Layden, G. K. and G. W. Brindley: *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(11), 518 - 522 (1963)
- Machielsen, C. H. M., C. Z. Zhuo, P. J. van Ekeren and A. C. G. van Genderen: Proc. 1st Int. Thermal Energy Cong., Vol. 2, A. Mir, Z. Zrikem, El Bilgen and P. Vasseur eds., 555 - 558 (1993)
- Miller, D. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**, 68 - 73 (1963)
- Murthy, S. S. and M. V. C. Sastri: *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**(9), 731 - 735 (1992)
- Razouk, R. I. and R. Sh. Mikhail: *J. Phys. Chem.*, **62**, 920 - 925 (1958)
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling: "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill (1988)
- Saito, Y., H. Kameyama and K. Yoshida: *Int. J. Energy Res.*, **11**, 549 - 558 (1987)
- Sakoda, A. and M. Suzuki: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**(1), 52 - 57 (1984a)
- Sakoda, A. and M. Suzuki: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**(3), 316 - 324 (1984b)
- Sakoda, A. and M. Suzuki: *J. Sol. Energy Eng.*, **108**(3), 239 - 245 (1986)
- Schwarzer, B. P. and P. Le Goff: Proc. 1st Int. Thermal Energy Cong., Vol. 2, A. Mir, Z. Zrikem, El Bilgen and P. Vasseur eds., 535 - 538 (1993)
- Smithson, G. L. and N. N. Bakhshi: *Can. J. Chem. Eng.*, **47**(5), 508 - 513 (1969)
- Stephan, K. and R. Hengerer: *Int. J. Refrig.*, **16**(2), 120 - 128 (1993)
- Supper, W., U. Mayer and M. Groll: *Adv. Hydrogen Energy* (Hydrogen Energy Prog. 6, Vol. 2), **5**, 848 - 857 (1986)
- Szekely, J., J. W. Evans and H. Y. Sohn: "Gas-solid reactions", Academic Press (1976)
- Valkov, V.: Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., 27th(3), 3.245 - 3.250 (1992)
- Watanabe, F., M. Kumita, J. Ozaki, J. Kozuka and M. Hasatani: Proc. 1st Int. Thermal Energy Cong., Vol. 2, A. Mir, Z. Zrikem, El Bilgen and P. Vasseur eds., 559 - 562 (1993)
- Waterfield, C. G., R. G. Linford, B. B. Goalby, T. R. Bates, C. A. Elyard and L. A. K.

- Staveley: *Trans. Faraday Soc.*, 64(4), 868 - 874 (1968)
- Wentworth, W. E., D. W. Johnston and W. M. Raldow: *Solar Energy*, 26, 141 - 146 (1981)
- Yagi, S. and D. Kunii: *Int. Development in Heat Transfer*, ASME, IME, 750 - 759 (1961)
- Yamashita, M., T. Kawamura, M. Suzuki and Y. Saito: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 64(1), 272 - 278 (1991)
- 石福昭: *IBEC*, 8(7), 3 - 4 (1987)
- 伊藤えり、山下勝、一戸裕司、大瀧倫卓、戸嶋直樹、斉藤泰和: 1989年触媒学会討論会予稿, 4C05 (1989)
- 伊藤寛: 省エネルギー, 39(11), 51 - 54 (1987)
- 伊藤直次、田辺英昭、進藤勇治、白田利勝: *石油学会誌*, 28(4), 323 - 327 (1985)
- 井上修行: *冷凍*, 64(742), 903 - 908 (1989)
- 射場本忠彦: *IBEC*, 8(7), 5 - 9 (1987)
- 射場本忠彦: *空気調和・衛生工学*, 64(6), 433 - 441 (1990)
- 伊与木茂樹、植村正: *冷凍*, 62(711), 38 - 47 (1987)
- 大角泰章: *ケミカルエンジニアリング*, 32(1), 76 - 81 (1987)
- 小倉裕直、宮崎光俊、松田仁樹、架谷昌信、梁取美智雄、平松正義: *化学工学論文集*, 17(5), 916 - 923 (1991)
- 小倉裕直、宮崎光俊、松田仁樹、架谷昌信、梁取美智雄、平松正義: *化学工学論文集*, 18(5), 669 - 76 (1992)
- 小倉裕直、金森道人、松田仁樹、架谷昌信、梁取美智雄、平松正義: *化学工学論文集*, 19(3), 553 - 557 (1993)
- 小沢丈夫: *日本金属学会会報*, 26(1), 38 - 43 (1987)
- 柏木孝夫: *冷凍*, 62(711), 3 - 11 (1987)
- 柏木孝夫、亀山秀雄、迫田章義: "高性能ケミカルヒートポンプ応用事例集", サイエンスフォーラム (1991)
- 加藤之貴、本多卓也、神沢淳: *化学工学論文集*, 17(1), 135 - 142 (1991)
- 神本正行: *電気学会誌*, 108(6), 515 - 517 (1988)
- 亀山秀雄: *エネルギー・資源*, 5(6), 551-560 (1984)
- 亀山秀雄: *エネルギー・資源*, 10(6), 10-18 (1989)

- 亀山秀雄: 化学工学会第26回秋季大会予稿集 Vol. 1, 373 - 375 (1993)
- 韓正燮、劉方潔、須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71, 91 - 100 (1991)
- 北原重登、古田直子: 福岡教育大学紀要第3分冊, 26, 69 - 75 (1976)
- 楠本望: 省エネルギー, 39(11), 26 - 29 (1987)
- 国眼孝雄: ケミカルエンジニアリング, 36(3), 203 - 206 (1991)
- 駒崎良夫: 冷凍, 65(754), 797 - 804 (1990)
- 駒崎良夫、須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71, 111 - 118 (1991)
- 島田謙児: 省エネルギー, 39(11), 12 - 17 (1987)
- 陶昇: 建築設備と配管工事, 1986(12), 133 - 137 (1986)
- 高田秋一: 冷凍, 64(735), 40 - 48 (1989a)
- 高田秋一: "吸収式冷凍機とヒートポンプ", 日本冷凍協会 (1989b)
- 谷野正幸、白石裕紀、林利雄、小此木時雄、岡田孝夫: 空気調和・衛生工学, 64(7), 559 - 563 (1990)
- 坪倉久: 空気調和・衛生工学, 64(6), 427 - 432 (1990)
- 土井全、中尾一成、池内正毅、藤田尊志: 化学工学論文集, 18(1), 44 - 50 (1992)
- 東京電力営業開発部: カタログ (1990)
- 中原信生: IBEC, 8(7), 53 - 57 (1987)
- 中原信生: 混相流, 7(2), 121 - 131 (1993)
- 奈良崎弘、駒崎良夫、内田雅樹、須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71, 119 - 126 (1991)
- 西村辰朗: 冷凍, 60(696), 26 - 37 (1985)
- 蜂須賀舜治: 空気調和・衛生工学, 64(7), 553 - 557 (1990)
- パヌット・ムルヨノ、本多卓也、神沢淳: 化学工学会第24回秋季大会予稿集 Vol. 1, 529 (1991)
- 浜野健也: 窯業協会誌, 71, 61 - 65 (1963)
- 平田雄志、藤岡恵子: 化学工学会第26回秋季大会予稿集 Vol. 1, 378 - 378 (1993a)
- 平田雄志、藤岡恵子、岡崎多佳志、土井全: 化学工学論文集, 19(2), 338 - 344 (1993b)
- 平松紀夫、中山砂舗: OHM, 1988(7), 59 - 65 (1988)
- 平松正義、井上俊夫、牧原正泰、安藤喜昌、川田章広、株根浩男: 化学工学会第25回秋季大会予稿集 Vol.1, 290 (1992)

- 藤井石根: 冷凍, 60(687), 48 - 54 (1985)
- 藤原一郎、江部正紀、佐藤真士: 化学工学, 51(4), 302 - 304 (1987)
- 朴粲教、須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71, 57 - 70 (1991a)
- 朴粲教、駒崎良夫、須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71, 71 - 79 (1991b)
- 朴粲教、駒崎良夫、須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71, 81 - 90 (1991c)
- 松下昌生: 日本冷凍協会学術講演会講演論文集, 1989, Nov. 24, 25, Osaka, 247 - 256 (1989)
- 松田仁樹、宮崎光俊、架谷昌信、梁取美智雄: 化学工学論文集, 14(6), 769 - 778 (1988a)
- 松田仁樹、小倉裕直、架谷昌信、梁取美智雄、江崎義美、井上俊夫: 化学工学
会第21回秋季大会予稿集, 658 (1988b)
- 村上吉繁: エネルギー・資源, 4(4), 364 - 370 (1983)
- 村田究、山本協子、亀山秀雄: 化学工学論文集, 19(5), 849 - 855 (1993)
- 森脇道雄、木多卓也、神沢淳: 化学工学会第24回秋季大会予稿集 Vol. 1, 531 (1991)
- 柳原隆司: 省エネルギー, 39(11), 2 - 11 (1987)
- 山下理道、渡辺佳則、小林敬、加藤之貴、吉澤善男: 化学工学会第25回秋季大会予稿集 Vol. 1, 297 (1992)
- 山関憲一、仲安智、山本協子、亀山秀雄: 化学工学論文集, 17(2), 267 - 272 (1991)
- 山本協子、亀山秀雄: 化学工学論文集, 17(2), 273 - 280 (1991a)
- 山本協子、亀山秀雄: 化学工学論文集, 17(6), 1209 - 1217 (1991b)
- 山本将人、牧正一: エネルギー・資源, 4(4), 371 - 375 (1983)
- 吉田邦夫、斉藤泰和監修: "ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック", サイエンスフォーラム (1985)
- 劉方潔、須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71, 91 - 100 (1991)
- 渡辺藤雄、杉浦俊史、架谷昌信、丸茂千郷: 化学工学論文集, 15(1), 38 - 43 (1989)
- 渡辺藤雄、渡部義人、勝山仁之、小塚淳、架谷昌信、丸茂千郷: 化学工学論文集, 19(1), 83 - 90 (1993)

A 炭酸ナトリウム10水塩充填層の 熱物性の推算 付録

A-1 材料

本項で用いた実験データは、その測定方法に詳細を添付するよりも、その性質を簡明に示す。充填層の組成成分にも多く影響を及ぼす、充填層の組成成分のデータを、下表に示す。なお、本項では、炭酸ナトリウム10水塩の充填層の組成成分は、実験データに基づいて推算された。

A-2 推算対象物の性質

A-2.1 充填層の熱物性の推算

熱物性の推算は、充填層の組成成分の性質と、式(1)～(3)の形式の式を用いて行われる。ただし、式(1)～(3)は、充填層の組成成分の性質、すなわち、式(1)～(3)の形式の式を用いて行われる。式(1)～(3)は、充填層の組成成分の性質、すなわち、式(1)～(3)の形式の式を用いて行われる。式(1)～(3)は、充填層の組成成分の性質、すなわち、式(1)～(3)の形式の式を用いて行われる。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} + \dots + \frac{1}{\rho_n} \quad (A-1)$$

ここで、 ρ は混合物の密度、 $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ は各成分の密度、 V_1, V_2, \dots, V_n は各成分の体積、 V は混合物の体積、 m_1, m_2, \dots, m_n は各成分の質量、 m は混合物の質量、 n は成分の数である。式(1)～(3)は、式(1)～(3)の形式の式を用いて行われる。

A 炭酸ナトリウム 10 水塩充填層の熱物性の推算

A. 1 目的

充填層における炭酸ナトリウムの脱水反応速度は、炭酸ナトリウム粒子の脱水特性のみならず、充填層の伝熱特性に大きく影響される。充填層における反応のシミュレーションにあたって必要となる炭酸ナトリウム 10 水塩の充填層の伝熱特性の推算法を示す。

A. 2 充填層熱物性の推算

A. 2. 1 充填層有効熱伝導度の推算

流れを伴わない充填層の有効熱伝導度の推算には、国井-Smith の理論式が有効である。Kunii and Smith (1960) は、充填層中における伝熱が、空隙の部分を通しての伝導あるいは放射伝熱、粒子接触面を通しての伝熱、接触面近傍の流体を通しての伝導伝熱、固体表面間の間の放射伝熱、固体粒子内を通っての伝導伝熱、からなっていると考えて有効熱伝導度 λ_e に関する次の理論式を提出した。

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_g} = \epsilon \left(\frac{1 + h_{rv} d_p}{\lambda_g} \right) + \frac{1 - \epsilon}{\frac{1}{\phi + \frac{h_{rs} d_p}{\lambda_g}} + \frac{2}{3} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} \right)} \quad (A-1)$$

ここで、 h_{rv} 、 h_{rs} は放射伝熱係数、 λ_g 、 λ_s はそれぞれ気体および固体の熱伝導度、 ϕ は気体と固体の熱伝導度から決まる定数、 ϵ は空隙率、 d_p は固体粒子径である。特に温度が十分低く、放射伝熱の影響を無視できる場合には、式 (A-1)

は次のように簡略化される。

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_g} = \varepsilon + \frac{1 - \varepsilon}{\phi + \frac{2}{3} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} \right)} \quad (\text{A-2})$$

即ち、固体の熱伝導度と気体の熱伝導度および充填層の空隙率から充填層の有効熱伝導度を推算することができる。

A. 2. 2 充填層壁面部における見かけの伝熱係数の推算

壁面近傍においては粒子の充填がゆるやかになるために有効熱伝導度が層内部の有効熱伝導度から変化する。この効果を評価するために壁面の見かけの伝熱係数を用いる。壁面の伝熱係数 h_w は、厚さが充填粒子半径の壁近傍の層の有効熱伝導度 λ_{ew} および充填層内部の熱伝導度 λ_e と次式によって関係づけられる。

$$\frac{\lambda_g}{h_w d_p} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_{ew}} - \frac{\lambda_g}{\lambda_e} \right) \quad (\text{A-3})$$

ここで λ_g は気体の熱伝導度、 d_p は粒子径である。充填層内部の熱伝導度 λ_e は前節によって求められる。壁近傍の有効熱伝導度 λ_{ew} については、Yagi and Kunii (1961) による次式の提出がある。

$$\frac{\lambda_{ew}}{\lambda_g} = \varepsilon_w \left(1 + \frac{h_{rv} d_p}{2\lambda_g} \right) + \frac{1 - \varepsilon_w}{\frac{1}{\phi_w + \frac{h_{rs} d_p}{2\lambda_g}} + \frac{1}{3} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} \right)} \quad (\text{A-4})$$

ここで、 ε_w は壁近傍の平均空隙率で球形粒子の場合ほぼ 0.7、 ϕ_w は固体粒子の熱伝導度と気体の熱伝導度の比から Yagi and Kunii (1961) の線図を用いて求められる定数である。この場合も放射伝熱が無視できる十分な低温においては放射

の効果は無視できて、式 (A-4) は次のように簡略化される。

$$\frac{\lambda_{cw}}{\lambda_g} = \epsilon_w + \frac{1 - \epsilon_w}{\phi_w + \frac{1}{3} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} \right)} \quad (\text{A-5})$$

A. 3 固体の熱伝導度の測定

充填層の特性を決める上で、充填層に充填された固体粒子の物性が必要となる。ここでは、JISA 1412 の熱伝導度の測定法の原理に基づいた方法によって固体粒子の熱伝導度を求めた。実験装置を Fig. A-1 に示す。実験装置は温度を制御したホットプレート上に熱伝導度が既知の物質と実験装置が未知の物質をのせ、各部の温度を測定できるようにしたものであり、測定部の周囲はセラミックウールで断熱した。温度が定常状態となった時の各部の温度を測定し、その値から熱伝導度を測定した。

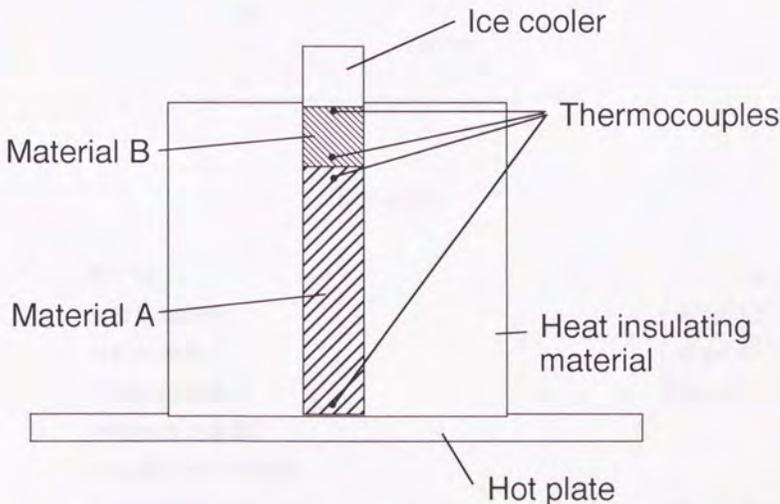


Fig. A-1. Experimental apparatus for determining thermal conductivity of materials.

参照物質として銅を用い、ステンレス、セメントを介して炭酸ナトリウム10水塩の熱伝導度を測定した結果、炭酸ナトリウム10水塩の熱伝導度は $1.35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値が得られた。

A. 4 推算結果

炭酸ナトリウム10水塩の熱伝導度を $1.35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ として式 (A-2) および式 (A-3) によって計算を行った結果、充填層の有効熱伝導度は $0.085 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、壁面における伝熱係数は $70.3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ という値が得られた。計算に用いた数値を Table A-1 に示す。

Table A-1 Parameters used in calculation of thermal properties of packed bed

λ_g	$0.017 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
λ_s	$1.32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ε	0.523
ε_w	0.7
ϕ	0.0979
ϕ_w	0.147

【使用記号】

d_p	: 粒子径	[m]
h_{rs}	: 放射伝熱係数	[$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$]
h_{rv}	: 放射伝熱係数	[$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$]
h_w	: 壁面の伝熱係数	[$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$]
ε	: 充填層の空隙率	[-]
ε_w	: 壁近傍の平均空隙率	[-]
λ_e	: 充填層の有効熱伝導度	[$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
λ_{ew}	: 壁近傍の有効熱伝導度	[$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

λ_g	: 気体の熱伝導度	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
λ_s	: 固体粒子の熱伝導度	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
ϕ	: 式 (A-1)、(A-2) 中の定数	[-]
ϕ_w	: 式 (A-4)、(A-5) 中の定数	[-]

《引用文献》

Kunii, D. and J. M. Smith: *AIChE J.*, **6**, 71 - 78 (1960)

Yagi, S. and D. Kunii: *Int. Development in Heat Transfer*, ASME, IME, 750 - 759 (1961)

B n-ペンタノール - 水系の 気液平衡の推算

B. 1 目的

本研究においては、冷熱蓄熱型ケミカルヒートポンプの伝熱特性を向上させるためにn-ペンタノールを反応系に添加することを考えた。システムの挙動を検討する上で、炭酸ナトリウム10水塩、シュウ酸2水塩の各平衡蒸気圧における溶液濃度を決定することが必要となる。n-ペンタノールと水の混合物における蒸気圧と溶液濃度の関係は、この系の気液平衡によって表される。ここでは、n-ペンタノール - 水系における気液平衡を推算する手法ならびに推算結果を示す。

B. 2 気液平衡の推算式

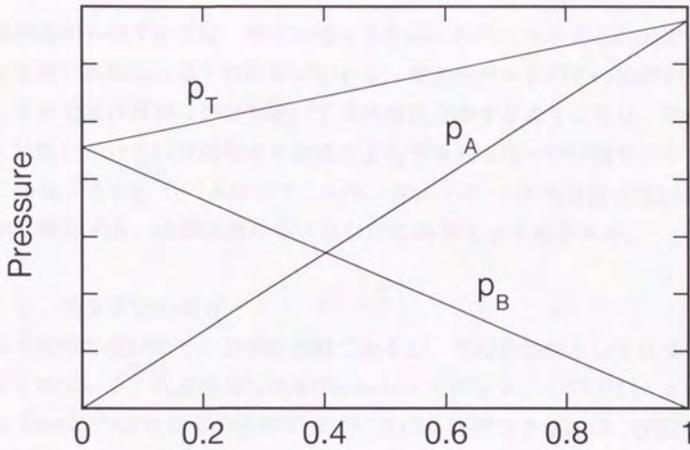
B. 2. 1 溶液の蒸気圧

Raoultの法則によれば、2種類の液体を混合した溶液上の一方の液体の蒸気圧 p_i は、その純粋な液体の持つ蒸気圧 p_i^* にその液体の溶液中のモル分率 x_i をかけたものによって表される。

$$p_i = x_i p_i^* \quad (\text{B-1})$$

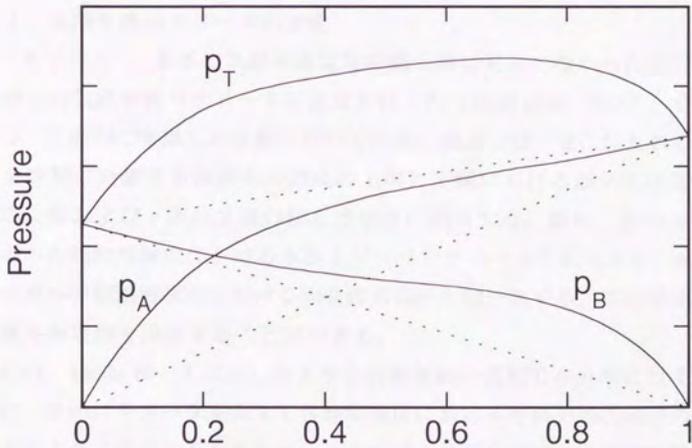
この法則はすべての希薄な溶液の多量成分について成立するものであるが、溶液が希薄な場合のみならず全混合組成において Raoult の法則が成立する溶液を理想溶液と呼び、Fig. B-1 に示すような蒸気圧を示す。一般の溶液では、Fig. B-2 に示すような Raoult の法則からのずれを示し、このずれを表すために活量係数 γ_i を導入する。即ち、溶液上の蒸気圧は次式で表される。

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^* \quad (\text{B-2})$$



Mol fraction of component A in liquid phase [-]

Fig. B - 1. Vapor pressures of ideal system.



Mol fraction of component A in liquid phase [-]

Fig. B - 2. Vapor pressures of real system.

理想溶液からのずれには、理想溶液よりも高い蒸気圧を示す正の偏倚と理想溶液よりも低い蒸気圧を示す負の偏倚がある。理想溶液からの正の偏倚が十分に大きくなると溶液は希薄な部分を除いて2液相に分離するようになり、2液相に分離した状態においては液相のモル濃度によらず蒸気圧は一定の値を示すようになる。この様子を Fig. B-3 に示す。n-ペンタノール-水系は混合比によっては2液相分離をする、理想溶液から大きな正の偏倚を示す系である。

B. 2. 2 活量係数の推算

活量係数は溶液中のモル分率の関数であるが、その関数形としては多くのものが提案されている。代表的なものを Table B-1 に示す。この中で、2液相を形成する Raoult の法則からの偏倚が大きい系にも適用できるのは、NRTL 式および UNIQUAC 式である。特に UNIQUAC 式はパラメータが2つですむこと、2成分系によって決定されたパラメータを用いて多成分系の気液平衡をも推算できることから、現在広く用いられている。

B. 3 n-ペンタノール-水系の気液平衡の計算

B. 3. 1 気液平衡パラメータの決定

n-ペンタノール-水系の気液平衡定数の測定例は見出せなかったため、相互溶解度からの気液平衡パラメータの決定を行った (Reid et al., 1988)。Gibbs の相律から、2液相に分離した状態においては常に蒸気圧は一定に保たれる。そのため2液相に分離する液相モル濃度の上限と下限における蒸気圧は等しくなる。この上限および下限は2液の相互溶解度に相当する。即ち、水の n-ペンタノール中への飽和溶解度における水および n-ペンタノールの蒸気圧と、n-ペンタノールの水への飽和溶解度における両者の蒸気圧とは一致する。この事実を利用して気液平衡定数を決定することができる。

実際には、Table B-1 に示したような活量係数の液相モル分率に対する関数形を定め、そのパラメータを変えて各飽和濃度におけるそれぞれの成分の蒸気圧が一致するように定めることを行う。ここでは、2液分離系にも適用可能で最も広く用いられている UNIQUAC 式を用いる。相互溶解度のデータとしては、Stephenson et al. (1984) の測定データを用い、最小2乗法によってパラメータを決

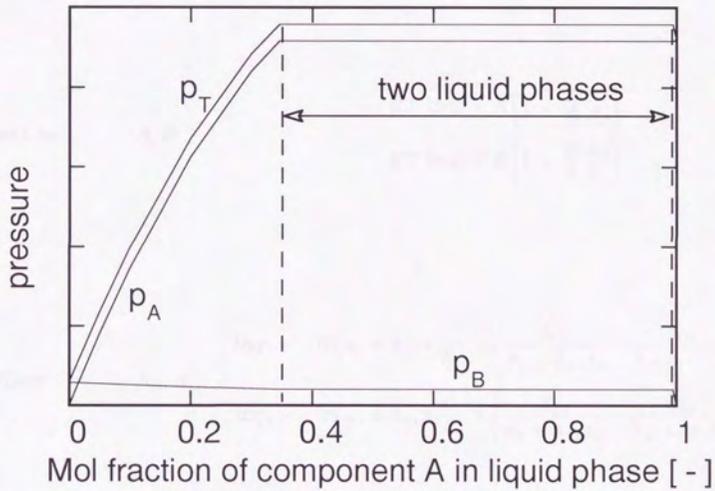


Fig. B - 3. Vapor pressures of the system where two liquid phases exist.

Table B - 1 Models for calculating activity coefficients for binary systems
(To Be Continued).

Name	Binary parameters	$\ln \gamma_1$ and $\ln \gamma_2$
Margules	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
van Laar	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2} \right)^2$ $RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1} \right)^2$
Wilson	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
NRTL	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right\}$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right\}$ <p>where $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$ $\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12}$ $\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21}$</p>

Table B - 1 Models for calculating activity coefficients for binary systems(Contd.).

Name	Binary parameters	$\ln \gamma_1$ and $\ln \gamma_2$
UNIQUAC	$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$	$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{X_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(I_1 - \frac{r_1}{r_2} I_2 \right)$ $- q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})$ $+ \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$ $\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{X_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(I_2 - \frac{r_2}{r_1} I_1 \right)$ $- q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$ $+ \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$

$$\text{where } \phi_1 = \frac{X_1 r_1}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \quad \phi_2 = \frac{X_2 r_2}{X_1 r_1 + X_2 r_2}$$

$$\theta_1 = \frac{X_1 q_1}{X_1 q_1 + X_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{X_2 q_2}{X_1 q_1 + X_2 q_2}$$

$$I_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$I_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad z = 10$$

$$\tau_{12} = \exp \left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT} \right) \quad \tau_{21} = \exp \left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT} \right)$$

r_i = (van der Waals volume of component i)/15.17

q_i = (van der Waals surface area of component i)/ 2.5×10^9

定した。

B. 3. 2 気液平衡の推算結果

Fig. B-4 に推算された 280 K における蒸気圧線図を示す。用いた活量係数の推算式におけるパラメータを Table B-2 に示す。水と n-ペンタノールの相互溶解度を越えたところで蒸気圧線は極大値ならびに極小値を示すが、実際には蒸気圧は、この範囲で飽和溶解度における蒸気圧と一致した一定値を示す。2 液相に分離した場合の蒸気圧は水が 885 Pa、n-ペンタノールが 34 Pa となり、この温度における炭酸ナトリウム 10 水塩の蒸気圧 636 Pa ならびに脱水条件である 298 K のシュウ酸 2 水塩の蒸気圧 349 Pa は共に水の n-ペンタノール中への飽和溶解度より低い溶解度で実現されることが示されている。

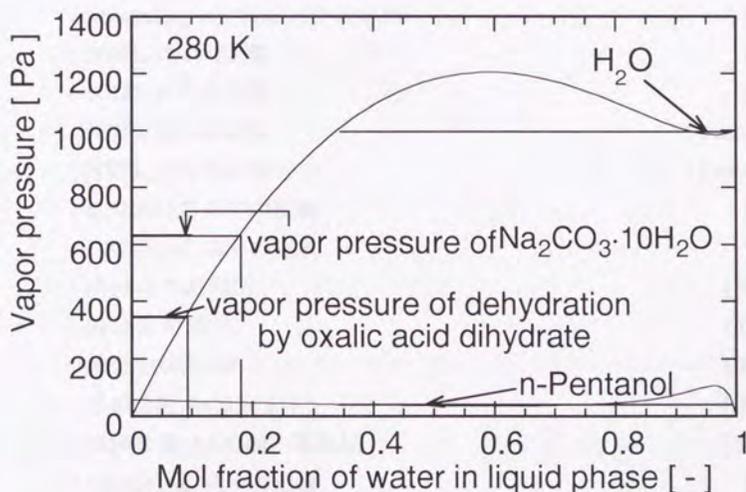


Fig. B-4. Vapor pressures of water - n-pentanol system.

Table B-2. Parameters used in estimation of activity coefficient for water - n-pentanol system.

Δu_{12}	1286 J mol ⁻¹
Δu_{21}	1456 J mol ⁻¹
r_1	4.60
r_2	0.92
q_1	4.21
q_2	1.40

1: n-pentanol 2: water

【使用記号】

A	: Margules, van Laar 式中の定数	[-]
B	: Margules, van Laar 式中の定数	[-]
G_{12}	: NRTL 式中の定数	[-]
G_{21}	: NRTL 式中の定数	[-]
Δg_{12}	: NRTL 式中の定数	[J mol ⁻¹]
Δg_{21}	: NRTL 式中の定数	[J mol ⁻¹]
l_1	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
l_2	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
p_A	: 成分 A の蒸気圧	[Pa]
p_B	: 成分 B の蒸気圧	[Pa]
p_i	: 成分 i の蒸気圧	[Pa]
p_T	: 系の全圧 (= $p_A + p_B$)	[Pa]
p_i^*	: 純粋な成分 i の飽和蒸気圧	[Pa]
q_1	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
q_2	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
R	: 気体定数	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
r_1	: UNIQUAC 式中の定数	[-]

r_2	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
T	: 絶対温度	[K]
Δu_{12}	: UNIQUAC 式中の定数	[J mol ⁻¹]
Δu_{21}	: UNIQUAC 式中の定数	[J mol ⁻¹]
x_1	: 第 1 成分の液相中のモル分率	[-]
x_2	: 第 2 成分の液相中のモル分率 (= 1 - x_1)	[-]
x_i	: 成分 i の液相中のモル分率	[-]
z	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
α_{12}	: NRTL 式中の定数	[-]
γ_1	: 第 1 成分の活量係数	[-]
γ_2	: 第 2 成分の活量係数	[-]
γ_i	: 成分 i の活量係数	[-]
θ_1	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
θ_2	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
Λ_{12}	: Wilson 式中の定数	[-]
Λ_{21}	: Wilson 式中の定数	[-]
τ_{12}	: NRTL, UNIQUAC 式中の定数	[-]
τ_{21}	: NRTL, UNIQUAC 式中の定数	[-]
ϕ_1	: UNIQUAC 式中の定数	[-]
ϕ_2	: UNIQUAC 式中の定数	[-]

《引用文献》

Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling: "The properties of gases and liquids", 4th Ed., p.309, McGraw Hill (1988)

Stephenson, R., J. Stuart and M. Tabak: *J. Chem. Eng. Data*, 29, 287 - 290 (1984)

C トリエチレングリコール - 水系の 気液平衡の推算

C. 1 目的

本研究においては、昇温型ケミカルヒートポンプの酸化マグネシウムの水和反応をトリエチレングリコール中で進行させることを提案した。反応機構はトリエチレングリコール中の水濃度と平衡にある吸着水分子量に比例する形で整理されたが、平衡吸着水分子量を知るためには、その条件における平衡水蒸気圧を知る必要がある。ここでは、トリエチレングリコールと水の混合溶液系における気液平衡の推算手法ならびに推算結果について述べる。

C. 2 推算方法

トリエチレングリコールと水の気液平衡データは Polderman (1957) による水濃度と温度を変えた条件下での全圧の測定値しかない。本研究では、気相における水蒸気分圧が必要であるため、Baker の方法 (Reid et al., 1987) を用いて気液平衡の計算を行った。

トリエチレングリコールと水とはよく混合しあうので、活量係数を表すモデルとしては次に示す Wilson の式を用いた。

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= -\ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln (x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)\end{aligned}\quad (C-1)$$

ここで、 Λ_{12} および Λ_{21} の温度依存性は、次式によって表される。

$$\Lambda_{12} = \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (\text{C}-2)$$

式中、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $v_{m,1}$, $v_{m,2}$ はそれぞれ第1成分、第2成分の純粋な液体についてのモル容積である。従つて、 $\lambda_{12} - \lambda_{11}$, $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ の2つのパラメータを定めることによって気液平衡を計算することができる。パラメータの決定には試行錯誤法および最小2乗法を用いた。即ち、 $\lambda_{12} - \lambda_{11}$, $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ の値を仮定して式(C-1)、(C-2)より活量係数 γ_1 , γ_2 を計算、それぞれの物質の蒸気圧を計算し、それらの和として全圧を求め、Polderman (1957)の測定値と比較した。計算値と測定値の差の2乗の和が最小となるように $\lambda_{12} - \lambda_{11}$, $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ の値を定めた。

C. 3 推算結果

求めた Wilson パラメータの値は、トリエチレングリコールを第1成分、水を第2成分として、 $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ の値が7519 J mol⁻¹、 $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ の値が2560 J mol⁻¹であった。このパラメータを用いて計算を行った結果と Polderman (1957)の測定結果との比較を Fig. C-1 に示す。良好な一致が得られている。このパラメータを用いて各温度における水を含んだトリエチレングリコール上の水蒸気圧を計算した結果を Fig. C-2 に示す。第6章で用いた平衡吸着量の値の計算にはここに示す値を用いている。

【使用記号】

R	: 気体定数	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
T	: 絶対温度	[K]
$v_{m,1}$: 第1成分の純粋な液体のモル容積	[m ³ mol ⁻¹]
$v_{m,2}$: 第2成分の純粋な液体のモル容積	[m ³ mol ⁻¹]

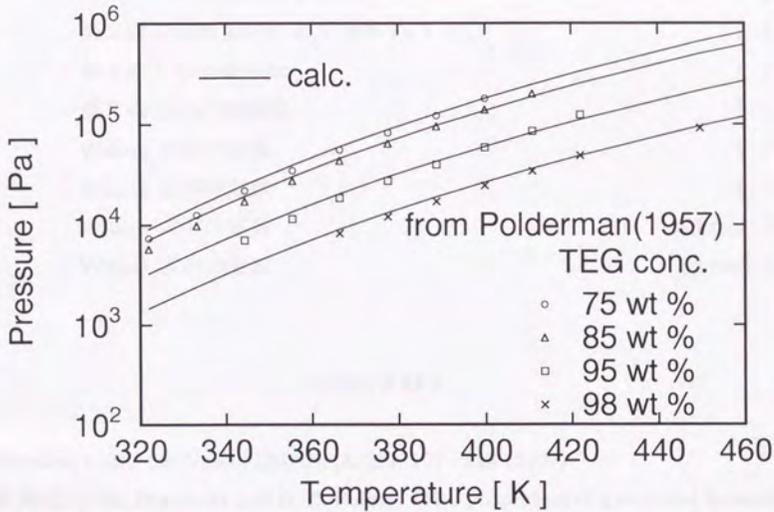


Fig. C - 1 . Comparison between measured total pressure and calculated total pressure.

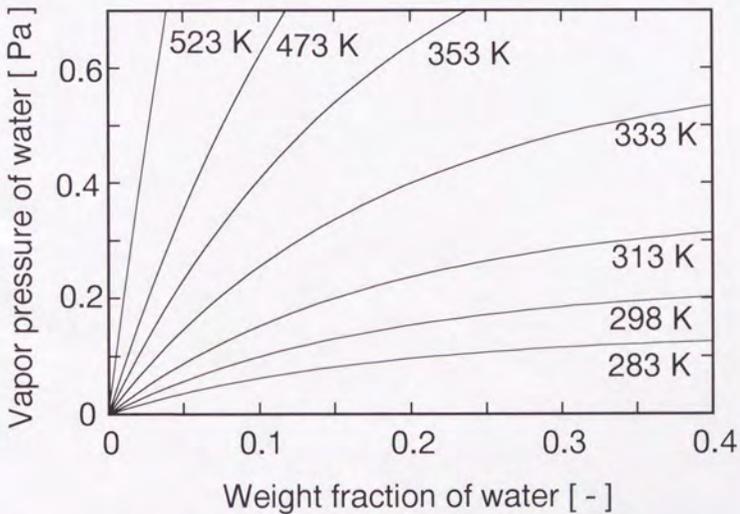
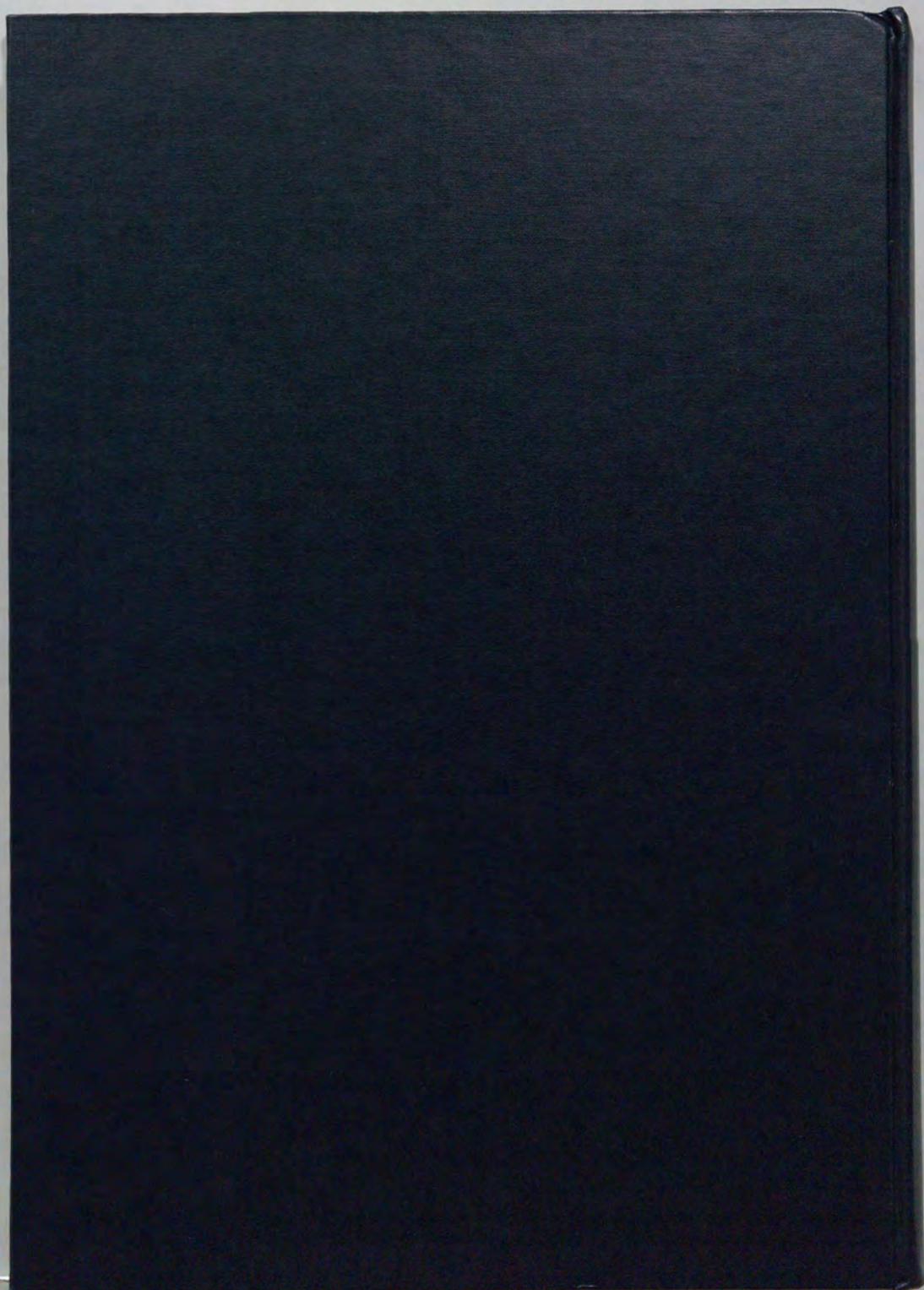


Fig. C - 2 . Water vapor pressure of mixture of water and triethylene glycol.

x_1	: 第1成分の液相中のモル分率	[-]
x_2	: 第2成分の液相中のモル分率 (= 1 - x_1)	[-]
γ_1	: 第1成分の活量係数	[-]
γ_2	: 第2成分の活量係数	[-]
Λ_{12}	: Wilson 式中の定数	[-]
Λ_{21}	: Wilson 式中の定数	[-]
$\lambda_{12} - \lambda_{11}$: Wilson 式中の定数	[J mol ⁻¹]
$\lambda_{21} - \lambda_{22}$: Wilson 式中の定数	[J mol ⁻¹]

《引用文献》

- Polderman, L. D.: *Oil Gas J.*, 1857(Sept. 23), 107 - 112 (1957)
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling: "The properties of gases and liquids", 4th Ed., p.272, McGraw Hill (1988)



inches
1 2 3 4 5 6 7 8
cm
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

