

# 特集 化学蓄熱を用いた自動車排熱の貯蔵・利用技術\*

## Chemical Heat Storage for Utilization of Automotive Exhaust Heat

岡村 徹 Toru OKAMURA      志満津孝 Takashi SHIMAZU      小嶋芳行 Yoshiyuki KOJIMA

Recently, heat storage technology has attracted a lot of attention as one of the feasible methods of exhaust heat recovery. In the heat storage technology field, it is considered that the chemical heat storage system using CaO/H<sub>2</sub>O has greater potential because of its large heat output and heat storage density. However, it has seldom been put to practical use due to the problem of its high heat storage reaction temperature of over about 450 °C. In order to solve the high reaction temperature, in this study, the authors present a mechanism to make the reaction temperature lower, and the analysis results of the relation between reaction temperature and material composition when hygroscopic metal salt is added to Ca(OH)<sub>2</sub> based on the hypothesis of decreasing vapor pressure around Ca(OH)<sub>2</sub> particles. To verify the hypothesis, we have conducted two experiments; (1) X-ray analysis of the interface between Ca(OH)<sub>2</sub> body and metal salt deposition layer, and (2) thermogravimetry tests of both materials of (a) only Ca(OH)<sub>2</sub> and (b) a composite of Ca(OH)<sub>2</sub> and metal salt. Consequently, the investigation result has shown that the heat storage reaction temperature of Ca(OH)<sub>2</sub> uniformly mixed with LiCl decreased by 33 °C compared with that of only Ca(OH)<sub>2</sub>.

**Key words :** Chemical Heat Storage, Exhaust Heat Recovery, Reaction Temperature

### 1. はじめに

今日、運輸や電力、産業などについて省エネルギー化、エネルギーの高効率利用の必要性が叫ばれて久しい。この先、新興国における経済発展、人口増加にもなって世界のエネルギー消費量は増大していくと予測されているためである。一方、現状ではエネルギー消費の大半を化石燃料に依存しており、限られたエネルギーをいかにして棄てずに使い切ることがますます重要となってきている。また、地球温暖化の観点から、化石燃料由来の二酸化炭素排出量削減も大きな課題となっており、エネルギーの高効率利用は地球環境の保全、ならびに持続可能な社会の実現のために不可欠である。

Fig. 1に世界における二酸化炭素排出量の分野ごとの内訳を示す<sup>1)</sup>。世界全体の二酸化炭素排出量の中でも運輸部門は23%と、発電部門に次ぐ大きな割合を占めており、運輸部門、とりわけ自動車のエネルギー利用効率向上が求められている。

Fig. 2に乗用車におけるエネルギー消費の内訳を示す。燃料のもつエネルギーのうち、動力として取り出されるのは20%に過ぎず、その他は有効に使用される

ことなく機械摩擦損失や排気管、ラジエータから熱として大気に放出されている。一方で、始動時にはエンジンや排気浄化用触媒、変速機などの暖機や、冬場にキャビンを早期に暖房するために燃料を消費しており、燃費悪化の一要因となっている。よって、走行中に余剰となる熱を回収して蓄熱し、次の始動時に利用して熱需給のアンバランスを解消することで、暖機や暖房に必要な燃料消費を削減し、燃費向上が可能であると考えられる。

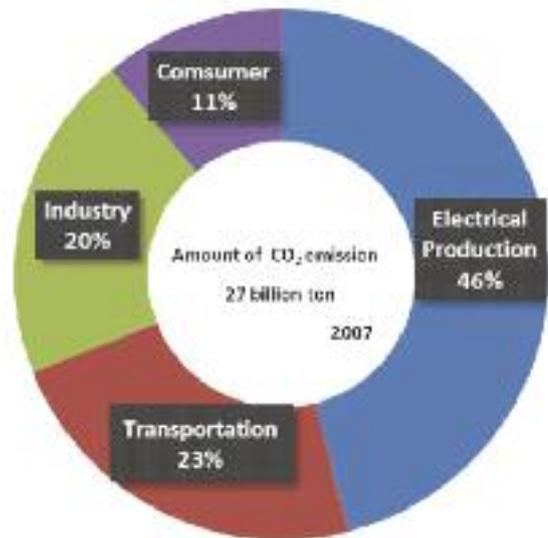


Fig. 1 Breakdown of the amount of CO<sub>2</sub> emission in the world<sup>1)</sup>.

\*2014年8月8日 原稿受理

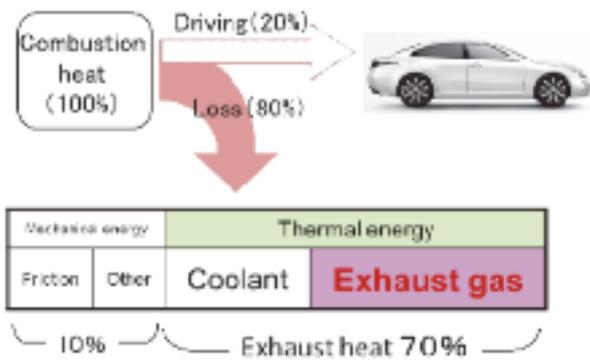


Fig. 2 Overview of energy loss in a conventional automobile

## 2. 化学蓄熱の特徴と基本構成

Fig. 3に蓄熱技術に用いられる代表的な材料の使用温度と蓄熱密度を示す。蓄熱技術はその物理化学現象により顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学蓄熱の3つの方式に大別される<sup>2)</sup>。

顕熱蓄熱は、材料の熱容量によって温度差を与えることで熱エネルギーを蓄える方式である。水、レンガ、コンクリートなど用いて広く実用化されているものの、比較的蓄熱密度が小さく、小型化が要求される自動車用途には不向きである。潜熱蓄熱は材料が相変化する際の熱エネルギーの出入りを用いて蓄熱する方式で、顕熱蓄熱と比較して大きな蓄熱密度をもち、保冷剤、床暖房の保温材などに使用されている。しかしながら、潜熱蓄熱、顕熱蓄熱ともにその原理上、仮に断熱構造をもたせたとしても、時間とともに外部に熱が放出されるため、長期間蓄熱状態を維持することは難しい。

一方で化学蓄熱は反応媒体と蓄熱材が触れ合うときに起こる化学反応熱を利用して蓄熱・放熱を実現する方式であり、反応媒体と蓄熱材を物理的に分離しておき、化学反応を進行させないことで長期間に渡って蓄熱状態を維持することが可能である。またFig. 3に示すように、化学蓄熱は潜熱蓄熱と比べて約2~8倍程度の蓄熱密度をもつことから、顕熱蓄熱や潜熱蓄熱と比較して、大幅に小型化できる可能性がある。化学蓄熱の中でも、蓄熱密度の他に、反応速度や可逆反応性、コストポテンシャルに秀でていることから、本研究ではCaO/H<sub>2</sub>O系を対象とした。

化学蓄熱の基本構成をCaO/H<sub>2</sub>O系を例に、Fig. 4で説明する。CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱はCaO+H<sub>2</sub>O(g)⇌Ca(OH)<sub>2</sub>+109kJ/molで示される可逆吸熱・発熱反応を利用して蓄熱・放熱を実現する。Fig. 4に示すように、化学蓄熱はCaO/Ca(OH)<sub>2</sub>が充てんされた反応器、水を外部との熱交換により蒸発・凝縮させる蒸発/凝縮器、それらを連結する配管とバルブから構成される。

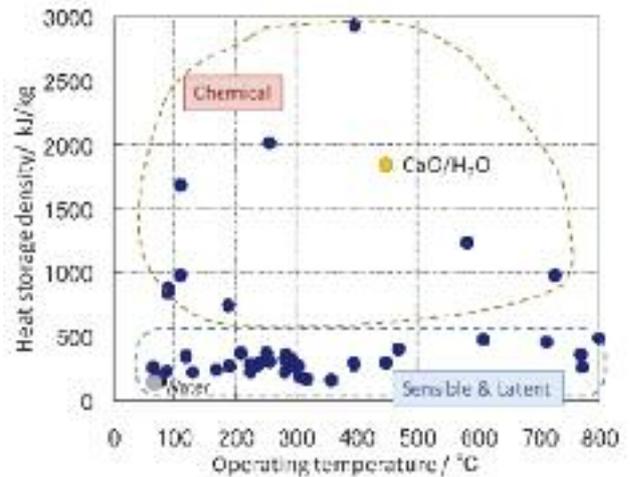
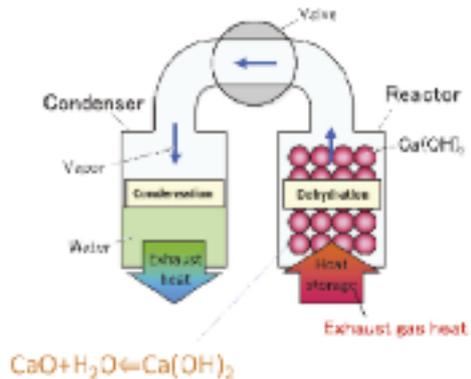


Fig.3 Relationship between operating temperature and heat storage density of heat storage material.

### Heat storage mode



### Heat release mode

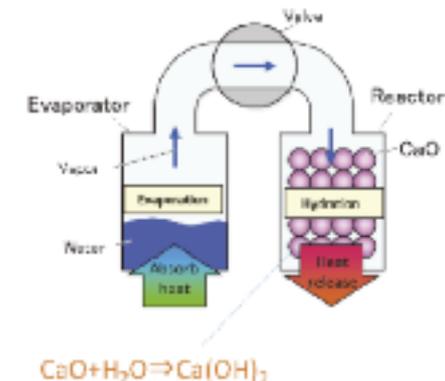


Fig.4 Basic configuration of chemical heat storage system.

## 2.1 蓄熱作動

Fig. 4の左図にあるように、蓄熱開始前において、反応器にはCa(OH)<sub>2</sub>状態の蓄熱材が充てんされている。この反応器に外部から排熱を与え、Ca(OH)<sub>2</sub>をCaOとH<sub>2</sub>Oに分離する脱水反応 (Ca(OH)<sub>2</sub>+109kJ/mol→CaO + H<sub>2</sub>O(g)) を進行させる。分離したH<sub>2</sub>Oは配管を通り凝縮器へと移動し、そこで凝縮させられ液水として蓄えられる。脱水反応が完了するまで排気熱を反応器に与え続け、脱水反応完了時にバルブを閉じることでH<sub>2</sub>OとCaOが物理的に分離され、蓄熱状態を維持することができる。

## 2.2 放熱作動

Fig. 4の右図にあるように、放熱開始前において、反応器にはCaO状態の蓄熱材が充てんされている。放熱開始時は配管のバルブを開き、反応器と蒸発器を連通させる。蒸発器では外部の熱源により水蒸気を発生させ、それを反応器へ供給し、水蒸気とCaOが結合する水和反応 (CaO+H<sub>2</sub>O(g)→Ca(OH)<sub>2</sub>+109kJ/mol) を進行させることで温熱を発生させる。この温熱を取り出し、熱が不足する箇所へ供給する。上記のプロセスを繰り返すことで可逆的な蓄熱・放熱を実現する。

## 3. CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の課題と解決へのポイント

### 3.1 CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の課題

前述したように、CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱は蓄熱密度、反応速度、可逆反応性に優れたものの、脱水温度が450℃以上と比較的高い。そのため、自動車利用を想定すると、蓄熱作動のために450℃以上の排気熱が必要となることから、高温のエンジン排ガスでも蓄熱可能な時間が限定される。よって、この脱水温度を低下させることで、より排ガスからの熱を蓄えられる時間が増加し、棄てられている熱エネルギーをより有効に蓄熱できる。

### 3.2 脱水温度低下の着眼点

上記の脱水温度は、化学反応の進行する向きが脱水反応と水和反応に入れ替わる反応平衡温度を目安として用いる。平衡温度  $T$  (K)は熱力学的にその化学反応過程におけるギブス自由エネルギー変化 $\Delta S$  (J/(mol・K)), エンタルピー変化 $\Delta H$  (J/mol), および場の圧力 $P$  (atm)に依存するクラウジウス・クラペイロンの式で表される<sup>3)</sup>。

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

ここで、 $R$  気体定数 (J/(mol・K))

Fig. 5にクラウジウス・クラペイロンの式で表されるCaO/H<sub>2</sub>Oの平衡温度の逆数と場の圧力の関係を示す。この系では場の圧力が低いと平衡温度が低下する。したがって水和反応後の蓄熱材Ca(OH)<sub>2</sub>まわりの圧力(今回の場合は水蒸気圧)を低下させることができれば、低い温度で脱水反応を進行させうると考えられる。

本稿ではCa(OH)<sub>2</sub>まわりの水蒸気圧力を低下させるためのアプローチとして、Ca(OH)<sub>2</sub>に吸湿性の強い無機塩を添加した。Ca(OH)<sub>2</sub>と吸湿性の無機塩が触れあうことでCa(OH)<sub>2</sub>まわりの水蒸気圧の低下をねらったものである。吸湿性無機塩は吸湿性の強さ、高温での耐久性、またMgO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱において脱水温度低下効果が確認されているという点から、LiClを選定した<sup>4)</sup>。

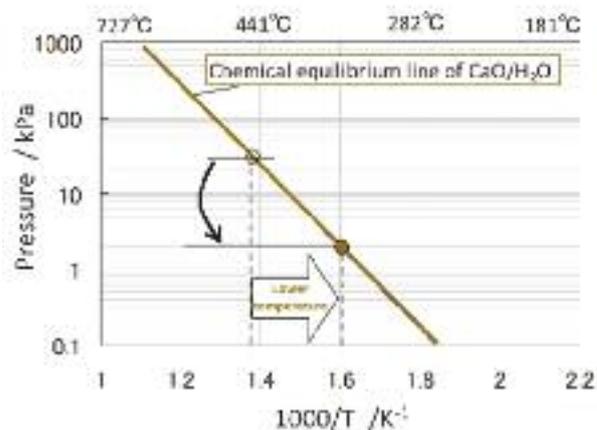


Fig. 5 Chemical equilibrium line of CaO/H<sub>2</sub>O

## 4. 脱水温度低下効果の実験的検証

次に前述の仮説を実験的に検証するための実験フローをFig. 6に示す。Ca(OH)<sub>2</sub>を円柱型タブレットに成形し、その表面にLiClを添加したサンプルをX線解析にかけ、反応ピークの相違から脱水反応性促進の効果を明らかにすることとした。この手法により、添加物による脱水反応への寄与を複雑な装置を構築することなく、容易に取得することができる。

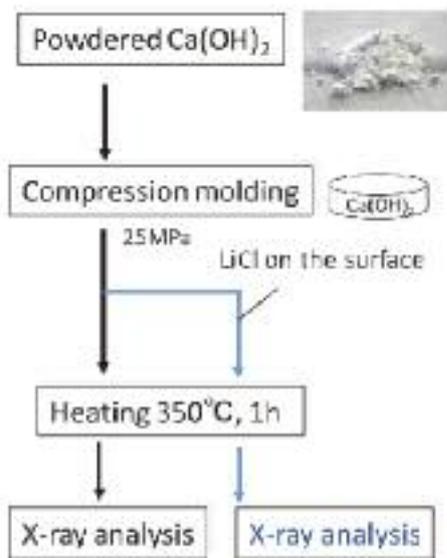


Fig. 6 Validation test flow for the addition effect of hygroscopic metal salt on dehydration temperature

Fig. 7にタブレットを真空雰囲気下で350°C, 1h加熱した後のX線解析の結果を示す。LiClを表面に添加したタブレットの内部, およびLiClを添加しないサンプルのほとんどがCa(OH)<sub>2</sub>で存在しており, 脱水反応の進行は確認できない。一方でLiClを添加したサンプルの表面ではCaOの存在が確認でき, 同一温度で加熱したサンプルでもLiClとCa(OH)<sub>2</sub>が触れ合う界面においてのみ, 脱水反応が進行していることがわかる。したがってCa(OH)<sub>2</sub>に吸湿性物質を接触させて, 脱水温度を低下させることを確認できた。

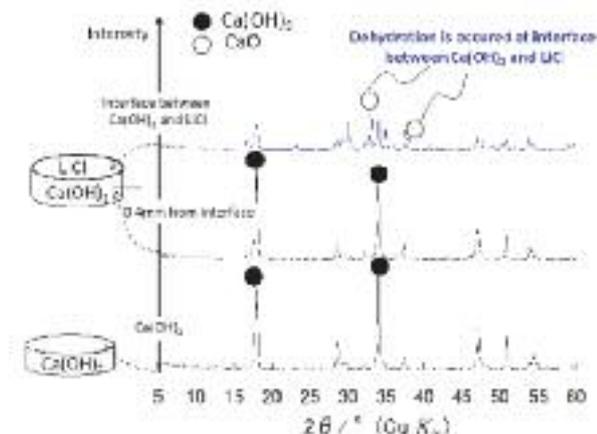


Fig. 7 Composition change at interface between Ca(OH)<sub>2</sub> compact body and LiCl added layer after being heated

### 5. バルクスケールでのサンプルの脱水温度低下効果の確認

次に上述の結果を踏まえ, Ca(OH)<sub>2</sub>粉末にLiClを均一に混合させ, Ca(OH)<sub>2</sub>とLiClの界面をサンプル全体に設

けたものについて, 脱水温度低下効果を実験的に確かめた。Ca(OH)<sub>2</sub>試薬とCa(OH)<sub>2</sub>にLiCl重量比6.8wt%加えて乾式混合したものを熱重量分析 (TG: Thermogravimetry) により比較した。結果をFig. 8に示す。Fig. 8からLiClを乾式混合したサンプルはCa(OH)<sub>2</sub>と比べて, 重量減少が開始する温度が33°C低いことが分かった。このことは, 脱水開始温度が33°C低下することと同義であり, 吸湿性塩を蓄熱材に乾式混合するという簡便な手法により脱水温度の低下が可能であることを示している。

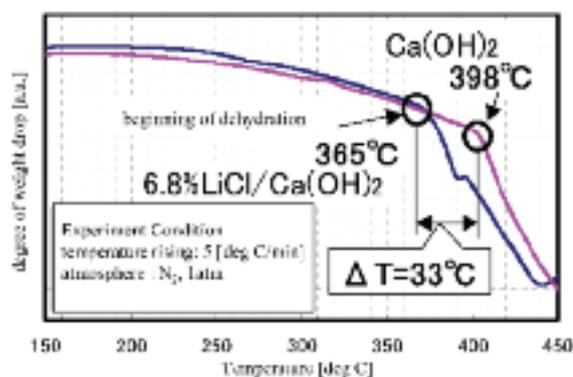


Fig. 8 Change of dehydration characteristic by addition of LiCl

### 6. おわりに

本研究ではCaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の課題である脱水温度の低温化に取り組んできた。X線解析により, Ca(OH)<sub>2</sub>に吸湿性塩を添加し, 水蒸気圧を下げることで脱水温度を低下させることを明らかにした。また, 熱重量分析により, Ca(OH)<sub>2</sub>にLiClを6.8wt%乾式混合することで, 33°C脱水温度を低下することを実験的に示した。これらの結果から, 脱水温度の低下にCa(OH)<sub>2</sub>まわりの水蒸気圧を低下させる手法が有効であると考えられる。今後, 最適な吸湿塩の探索, および最適な配合比, 混合手法の検討を継続し, 排気に適する温度まで脱水温度低下に取り組んでいく。

本稿に記載した研究は共同研究者である日本大学理工学部・小嶋教授と豊田中央研究所・志満津孝氏の多大な協力のもと進められました。ここに記して謝意を表します。

<参考文献>

- 1) International Energy Agency, World Energy Outlook 2009.
- 2) 関 伸弘, 蓄熱工学1 基礎編.
- 3) 窪田光宏, 二酸化炭素を作動媒体とする高温ケミカルヒートポンプに関する基礎工学的研究.
- 4) 劉 醇一, 排熱利用に有効な新規化学蓄熱材, 2009. 7. 24キャンパスイノベーションセンター 新技術説明会

<著者>



岡村 徹  
(おかむら とおる)  
研究開発2部エネルギー開発室  
蓄熱技術の開発に従事



小嶋 芳行  
(こじま よしゆき)  
日本大学理工学部 教授  
博士 (工学)  
カルシウム化合物のキャラクター  
制御に従事



志満津 孝  
(しまず たかし)  
豊田中央研究所 機械1部  
熱制御研究室 室長  
車両・機能要素を対象とした熱  
マネージメント研究に従事