研究論文

水素液化用 4 駆動型 AMR サイクル

—室温での実証試験結果—

沼澤 健則^{*1,†}Four AMR Unit Driving Cycle for Hydrogen Liquefaction
- Test Results at Room Temperatures -Takenori NUMAZAWA^{*1,†}

Synopsis: A new Active Magnetic Regenerator (AMR) cycle has been proposed and tested. We developed a four-unit AMR (f-AMR) driving cycle consisting of four AMR units and two magnets. f-AMR operates a pair of magnetization and demagnetization processes in an AMR cycle simultaneously, and as a result, four AMR cycles can be continuously operated. The merits of the f-AMR cycle are: four times larger cooling capacity, reducing the thermal loss of heat transfer fluid, a simple mechanism to provide a larger temperature span, feasibility as a thermal device, and expandability of the AMR unit number. Experimental results at room temperatures showed unique properties of f-AMR. Using a weak 0.75 T permanent magnet, the largest temperature span reached to 20 deg. using Gd spheres with a 0.4 mm diameter and COP was larger than 1.0 for a temperature span of 10 deg. We have started to use the f-AMR cycle for a hydrogen re-condensation system at 20 K. A hybrid cooling system using f-AMR and GM cycles will be able to pursue a target of 15% Carnot for hydrogen re-condensation liquefiers.

Keywords: magnetic refrigeration, AMR cycle, hydrogen liquefaction

(Some figures in this article may appear in color only in the electronic version.)

1. はじめに

2017 年 12 月に関係閣僚会議で策定された水素基本戦略によれば、日本における水素の消費量は 2030 年には約 30 万トン、2050 年には 1,000 万トン規模にまで急激に増加するものと予測されている¹⁾。これらの消費の大部分は水素自動車などのモビリティや水素を燃料とする発電であり、今後、水素が日本におけるエネルギー消費の一翼を担ってゆくものと考えられる。このような水素の大量消費には、輸送や貯蔵におけるインフラの整備が必須となる。水素の輸送や貯蔵には圧縮ガスに比べて密度の高い、液体水素、アンモニアおよび有機ハイドライド等が有利とされているが²⁾、それぞれには一長一短があり、並行して技術開発が進行するものと考えられる。

液体水素に関しては、気体水素の 1/800 の体積をもち、かつ高純度という特性から、輸送や貯蔵には理想的な媒体といえる。しかし、液体水素は約 20K の極低温液体であり、LNG と比べると液化エネルギーや断熱性能でより高い技術的難易度が要求される。特に、液体水素生成のために所定の液化エネルギーが必要であることは、液体水素の利用を阻害する大きな要因の一つである。現状における水素の船上引き渡し価格（約 100 円/N-m³）において、水素液化のコストは約 3 割を占めると報告されている³⁾。日本では将来、水素の価格を LNG と同等レベルまで引き下げることが必須であり、このためには水素液化コストの低減、換言すれば、冷凍機製造コストの低減や冷凍効率の向上が技術的開発課題となっている。

既存のクロードサイクル等を用いた水素液化冷凍機における FOM(%)は 20~30%と報告されているが、スケールメリットや液体窒素予冷をより高効率な冷凍プロセスに置き換える等の概念設計により、45%程度まで達成する可能性が指摘されている³⁾。

一方、磁気冷凍サイクルは極低温領域で高い冷凍効率をもつことが知られており、水素の液化磁気冷凍機において

Received October 15, 2019

^{*1} 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

〒305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

National Institute for Materials Science, 3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan

[†] E-mail: Numazawa.takenori@nims.go.jp

DOI: 10.2221/jcsj.55.53

も 50%を超える FOM を目指した開発が進められている。米国 DOE では、室温から水素液化までを一貫して磁気冷凍でカバーする冷凍サイクルが提案されており⁴⁾、日本では液体窒素温度から水素液化までを磁気冷凍で行うハイブリッド型冷凍サイクルが提案されている⁵⁾。これらはいずれも FOM として 50%以上を目指しており、水素の液化量は 10~100 kg/day である。水素液化磁気冷凍に関する開発の経緯は Barclay 氏の最新の論文に詳述されている⁶⁾。

磁気冷凍はカルノーサイクルなど高効率な冷凍サイクルを運転できることを特長としている。特に 4 K 以下の温度領域では、磁性材料の格子比熱が無視できるようになり、比較的ゆっくりとした冷凍周波数での運転条件により、カルノーサイクルの高効率性を活かせることが知られている。一方、液体水素の生成で要求される広い冷凍温度幅や大きな冷凍能力の観点からは、カルノーサイクルの適用は困難である。これに対しては、AMRR (Active Magnetic Regenerative Refrigeration、略して AMR)サイクルが、格子比熱が無視できなくなるような温度領域において提案されている⁷⁾。

AMR サイクルは Fig. 1 に示すように、AMR 容器内に収納された磁性材料の磁化・消磁にあわせて適切に熱交換流体を移動させることを特徴としている。このような冷凍サイクルは理想的な場合、微小なカルノーサイクルが熱交換流体を通してカスケード結合をしているように解釈できるので、2 つの等磁場過程から構成されるエリクソンサイクルと考えられる。エリクソンサイクルはカルノー効率を満足するが、AMR サイクルの等磁場過程における温度変化は断熱ではなく、まわりの熱交換流体と熱のやり取りを介

Fig. 1 Operation of AMR cycle consisting of two process; magnetization and demagnetization with heat exchange flows.

して温度勾配が形成されるため、2 つの等磁場過程における熱バランスが重要となる。これは、蓄冷器における放熱と冷熱の回収バランスに相当するが、AMR サイクルでは磁性材料のエントロピー線図が並行にならないと、サイクルの収支が合わなくなる。このような特性を持つ磁性材料は実際には存在しないため、使用する温度領域を限定するか、複数の磁性材料のエントロピー変化を合成する等の手法が必要となる。従って、AMR サイクルでは磁性材料の特性によってその冷凍効率が制約を受けることを留意しなくてはならない。AMR サイクルはすでに室温領域で広く使用されており、その有用性は実証されているが、冷凍サイクルの高速化や冷凍温度幅の生成等に依然として課題が存在する。

本研究では室温領域で新しく考案された AMR サイクルの性能を検証し、水素磁気冷凍への応用可能性を示すことを目的とする。

2. 4 駆動型 AMR サイクル

2.1 AMR サイクルの課題

AMR サイクルの実際の操作には、Fig. 2 のように磁性材料に対してゼロ磁場と有限磁場を印加するための磁石と熱交換流体を駆動する装置（例えばピストン）があればよく、単純な構造となっている。このような方法によって室温では AMR 容器内に 80 度もの大きな温度差を発生できることが実証されているが、容器内に発生した温度勾配からどのように外部へ熱を取り出すのかには大きな課題が存在する。

最も単純な方法は AMR 容器の両端に熱交換器を設置することである。しかしこの方法では単発の断熱消磁と同様に、熱の移動が一方の繰り返しになるため、寒冷の発生が間欠的になる欠点がある。これに対して、磁性材料を回転させ、励磁と消磁側にそれぞれ排熱用と吸熱用の流体移動装置を設け、AMR サイクルを駆動する方法が広く知られている。この方法の利点は回転動作のためサイクルの高速化が容易であること、磁気力の発生が最小限に抑えられることや連続的に寒冷が発生できることである。しかし、高温側と低温側の熱交換流体の一部が AMR 容器内に留まるため、両者の混合を完全に分離することは困難である。このような効果は極低温の磁気冷凍では「抱え込み効果」として知られている。極低温ではヘリウム等の熱交換流体

Fig. 2 Single AMR system consisting of AMR bed with magnetic material, piston for heat exchange fluid and magnet. Arrow shows direction of heat exchange fluid.

Fig. 3 Dual opposed AMR cycle consisting of 2AMR beds with magnetic material, piston for heat exchange fluid and one magnet.

Fig. 4 Alternate configuration of a dual-opposed AMR cycle consisting of 2AMR beds with magnetic material, piston for heat exchange fluid and two magnets

の比熱が相対的に大きくなるため、高温部と低温部との熱交換流体の混合は冷凍能力を大きく損ねることになる。また、回転する AMR 容器内での熱交換流体の湾曲した流路構造は、室温磁気冷凍で温度勾配の形成において障害となる。

2.2 4 駆動 AMR サイクルの提案

以上のような課題を解決するために、まず、2 つの AMR の組み合わせを考察する。**Fig. 3** には 2 つの AMR 容器を単純に直列結合し、熱交換流体を同方向に移動させた構造を示す。それぞれの励・消磁サイクルの位相は反転しているため、結合の中心部には連続して寒冷が発生する。すなわち、間欠的な寒冷の発生課題を解決した構造である。しかし、この方法では 1 回の磁場操作に対して 1 つの AMR サイクルによる冷凍効果しか得られないため、冷凍能力の増加において限定的な構造となっている。もし 2 つの AMR 容器を同位相で操作できれば冷凍能力は倍増する。

Fig. 4 には **Fig. 3** と同様に 2 つの AMR 容器を直列結合し熱交換流体を逆方向に移動させる構造を示す。この場合、2 つの磁石が必要となるが、同時に 2 つの AMR サイクルが同位相で駆動できるため冷凍能力は倍増する。しかし、この方法では間欠性の問題が依然として残る。

Fig. 5 には、上記の問題を解決した構造を示す。すなわち、対向配置した AMR 容器からなる 2 つのユニットを結合し、同位相で駆動された AMR ユニットの熱交換流体をもう一つの反転した位相で駆動される AMR ユニットへ移動させるものである。これを 4 駆動型 AMR サイクル (four driving AMR cycle = f-AMR cycle) と名付ける。4 駆動

Fig. 5 Four-unit AMR (f-AMR) driving cycle consisting of four AMR units and two magnets.

Fig. 6 Conceptual diagram of a 8 AMR system extended by two 4-AMR cycles.

型 AMR サイクルでは 2 つの磁石が必要となるが、以下のようなメリットが得られる。

1. 熱交換流体の移動量は AMR 内部で最小限に留まるため、圧力損失や配管での熱損失が少ない。
2. AMR 内部の流体と排熱・吸熱用流体の流れが完全に分離できる。すなわち、4 駆動型 AMR 構造が一つの独立した冷凍デバイスとして考えることができるので、様々な用途に適合しやすい。
3. AMR の構造が単純であるため、温度勾配の形成に優れる。
4. 4 駆動型 AMR を単位として、8 駆動や 12 駆動へ拡張することが容易であり、冷凍能力が増強できる。
5. 磁場あるいは磁性材料が回転する構造をもつため、サイクルの高速化にも優れる。

Fig. 6 には、4 駆動型 AMR サイクルを 8 駆動まで拡張した構成概念図を示す。左は直上図、右は断面図である。8 つの AMR 容器が対象に配置され、4 つの磁石の回転と同期した熱交換流体の移動によって 2 つの 4 駆動型 AMR サ

イクルを運転する。寒冷は中央部に、排熱は外周部に集められる。それぞれに外部から熱交換器が取り付けられる構造となっている。なお、逆位相のサイクルを駆動すれば、中央部に排熱を、外周部に寒冷を集めることもできる。

3. 実験結果と解析

3.1 実験装置

以上のような 4 駆動型 AMR サイクルを検証するため、実験条件が容易な室温での磁気冷凍装置を作製した。その設計にあたり、特に以下の点が留意された。

1. 室温磁気冷凍機としての実用性にも留意する。
2. 永久磁石の低コスト化をはかるため、ハルバツハ配列型磁石は使用しない。
3. 磁石の駆動には、制御の容易なステッピングモーターを用いる。
4. シミュレーションによって、実験パラメーターを可能な限り特定しておく。

Fig. 7 には、試作された 4 駆動型磁気冷凍試験装置の構造、Fig. 8 には、AMR 主要部の構造を示した。Fig. 8 で示された AMR 主要部の構造は 16 個の AMR 容器から構成されているが、これは AMR サイクルの拡張を容易とするために準備されたものである。すなわち、16 個の AMR 容器の中で 4 個のみを使用し、他の流路を閉じれば 4 駆動型

Fig. 7 Test apparatus of eight AMR cycles consisting of eight AMR units and four magnets.

Fig. 8 Configuration of AMR units for various AMR cycle tests. Four driving AMR cycles use a 4-fold symmetric units, where the others are void without fluid flow.

AMR サイクルの実験が可能となる。実際の研究プロセスでは、Fig. 3 のような対向配置型 AMR サイクルから始まり、Fig. 4 を経て Fig. 5 の 4 駆動型に組み上げ、最終的には Fig. 7 の 8 駆動型に至っている。この場合、残りの 8 個の AMR 容器は磁気力のバランサーとして使用されている。

磁性材料には平均粒径 0.4 mm の球形 Gd を使用し、これをアクリル製の容器 (12 cc) に納めた。実際に収納された Gd の質量は 64 g であった。熱交換流体には、蒸留水に約 20 vol% のエチレングリコールを加えた混合液体を使用した。永久磁石はネオジウム磁石で、2 つの磁極をヨークで結合したコ字 (対向配置) 型である。ギャップは 15 mm で平均磁場は 0.75 T であった。各 AMR の低温端は Fig. 8 に示すように相互に結合されており、円環の中を寒冷が流れる構造となっている。ここにヒーターを埋め込んで冷凍能力を測定した。高温端は外周の排熱用リングに固定されており、高温端の一部およびリングはアルミ製で相互に強く圧着する構造とした。リングの裏側には排熱用流体を流す銅製パイプが設置され、高温端温度の増加を抑制している。装置本体部の直径は約 50cm、容積は約 40 L であったが、これは磁性材料や AMR 容器を取り替えやすくするために、かなり余裕をもたせた値である。最適化によって主要部の容積は 20 L 程度まで減少できることが予想されている。温度は低温端、高温端ともに熱電対を AMR 容器内に挿入し、流体の温度を直接計測している。

8 駆動型は 2 つの 4 駆動型を独立して操作することと等価であり、磁石の回転駆動に要する消費電力は同一である。熱交換流体の移動には、外部に設置した流体ピストンを使用している。これは熱交換流体の制御を容易にするために採用された。サイクルシミュレーションでは、熱交換流体の最適化された移動量は AMR 容器の 15% 程度であったため、低温部と高温部の容積をバッファーとして調整し、熱交換流体そのものは大部分が磁気冷凍装置の内部に留まっている。流体ピストンはアクチュエーターによって駆動されるが、4 駆動と 8 駆動では必要な動力が 2 倍になるため、消費電力もこれに比例する。しかし、全体の消費電力に占める割合は 5% 以下であった。

3.2 実験結果

Fig. 9 には、4 駆動における低温端と高温端における温度変化を示した。環境温度は約 20°C、運転周波数は 1Hz、低温部に設置されたヒーター入力ゼロである。サイクルの駆動開始から直ちに温度勾配の形成が始まり、約 5 分後には定常状態に達している。高温端と低温端で温度の変動幅が大きく異なっている。これは、低温端の温度計が構造上、磁場変動の影響を受ける場所に設置されており、誘導起電力によるノイズが発生していることに起因する。一方、高温端の温度計は磁石の外にあるため、ノイズの発生はほとんど見られない。従って、高温端の温度変化は実際

Fig. 9 Experimental results on four driving AMR cycle.

の AMR サイクルの高温端での温度変動を反映していると考えられる。

本結果で生成された約 20 度の温度勾配は外部からの熱侵入に抗して発生したものであるが、これまでの実験装置と比べてきわめて弱い磁場（平均 0.75 T）でありながら短時間に安定した AMR サイクルが形成されている。これは 1 回の励・消磁操作で 4 つの AMR サイクルが駆動されるメリットを端的に表している。すなわち、各 AMR 容器の冷凍出力は小さいものの、対向する AMR 容器が同位相で連続的にサイクルを運転できるため、サイクルの安定性が高くなり、負荷変動に強い特性を示している。

Fig.10 には、8 駆動 AMR サイクルに場合について、冷凍能力と冷凍温度幅の相関を示した。冷凍温度幅 10 度以下の領域において 80 W を上回る冷凍出力が得られている。また、冷凍周波数 1.0 Hz の方が 1.2 Hz を上回っており、これは AMR 容器内の伝熱量が律速しているものと考えられる。

Fig. 11 には、Fig. 10 の結果を COP に換算したものを示した。ここでの COP の定義は、冷凍能力を装置全体の消費電力で割ったものである。装置の消費電力はそのほとんどが永久磁石を回転させるモーターと熱交換流体を移動させるピストンから構成されており、合計で約 67 W であった。冷凍温度幅が 10 度以下の領域において 1 を上回る COP が得られている。これは実用的な見地からは十分な値ではないが、装置の改善によって 2 倍程度までの増加は見込めることがわかっている。その理由は、最適化されたモーターと減速機によって、消費電力を半分程度まで下げられることが設計値として予想されるためである。

以上の結果を総合すると、低コストの代償として弱磁場の汎用永久磁石を使用したにもかかわらず、4 駆動型 AMR サイクルは安定に動作し、また、冷凍温度幅と冷凍能力を両立させる実用的な方法であることが結論できる。

4. おわりに

磁気冷凍では、狭い温度範囲でゆっくりとした冷凍サイ

Fig. 10 Cooling power of an eight driving AMR cycle.

Fig. 11 COP of eight driving AMR cycle.

クルを駆動すれば高い冷凍効率が得られるものの、実用的な冷凍温度幅で冷凍能力や冷凍効率を満足させることは、磁気冷凍技術を高度に実用化する上で避けることの出来ない課題である。新しい高性能磁性材料の開発も進行しているが、それらを使いこなす冷凍サイクルの研究開発は未だ十分ではない。また、冷凍能力を上げるためにはサイクル周波数の増加が効果的であるが、室温領域では熱交換流体として水やエチレングリコールを使用している限り、粘性や圧力損失の点で 2 Hz を超える周波数は現実的ではないと筆者は考える。4 駆動型 AMR サイクルでは熱交換流体の周波数を上げるのではなく、AMR 容器のユニット数を増やし、これを回転動作させることにより、見かけの冷凍周波数を上げることができる。また構造が単純であることも特長としてあげられる。

このような 4 駆動 AMR サイクルは室温のみならず、適切な磁場と磁性材料を用いれば、広い温度領域で活用できる汎用技術である。本方式を極低温に応用する場合、断熱技術や磁場あるいは磁性材料の駆動に対する課題があるものの、高効率化にはきわめて効果的である。現在、2 つの設計が進行中である。第 1 は永久磁石を使用するシステム

Fig. 12 Concept of a hybrid system using f-AMR and GM cycles for a hydrogen re-condensation system.

である。この場合、磁石の駆動は容易であるが高磁場が使用できないことから4駆動AMRサイクルは20 K~40 K領域に限定し、40 KでGM冷凍機に結合したハイブリッドサイクルを考案している。これを**Fig. 12**に示した。このような極低温冷凍機はボイルオフガスの再液化に最適であり、コンパクトで省電力な冷凍システムの実現に貢献するものである。第2は超電導磁石を用いた水素液化システムである。超電導磁石の駆動方法や消費電力など多くの課題が山積しているが、水素液化の大容量化には有効な方法であり、本方式に適合する超電導磁石の開発を進めている。

本研究の一部は、JST 未来社会創造事業革新的水素液化技術（JPMJMI18A3）によって実施された。

参考文献

- 1) 水素基本戦略 – 経済産業省：
<https://www.meti.go.jp/press/2017/12/20171226002/20171226002-1.pdf>（参照 2017-12-26）
- 2) 水素の製造、輸送・貯蔵について – 経済産業省：
https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchisuiso_nenryodenchis_wg/pdf/005_02_00.pdf（参照 2014-4-14）
- 3) D. O.Berstat, et.al: “Comparison criteria for large-scale hydrogen liquefaction processes,” *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (2009) 1560-1568
- 4) J. Holladay, et al.: “MagnetoCaloric hydrogen liquefaction,” DOE Annual Merit Review, PD131 (2017) Tech report
- 5) 未来社会創造事業大規模プロジェクト型、磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発：
https://www.jst.go.jp/mirai/jp/uploads/saitaku2018/JPMJMI18A3_nishimiya.pdf
- 6) J. Barclay, et al.: “Propane liquefaction with an active magnetic regenerative liquefier,” *Cryogenics* **100** (2019), 69-76
- 7) J.A. Barclay and W.A. Steyert, Jr: “Active magnetic regenerator,” U.S. Patent 4,332,135, June 1, 1982

沼澤 健 則

ロー。工学博士。

1956年4月生。1985年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。1986年科学技術庁金属材料技術研究所研究官、2001年物質・材料研究機構強磁場ステーション主幹研究員、主席研究員等を経て、現在 NIMS 特別研究員、名誉研究員。JST 未来社会創造事業革新的水素液化技術・水素液化システムグループ長。低温工学・超電導学会会員、フェ