Ca(OH)₂/CaO系可逆反応を用いる高温化学ヒートポンプの固体層温度応答[†]

松田仁樹・宮崎光俊・架谷昌信

名古屋大学工学部 化学工学科^{††}

梁取美智雄

(株)日立製作所 機械研究所^{†††}

Ca(OH)₂/CaO系可逆熱化学反応と水の蒸発/凝縮を組合わせた高温化学ヒートポンプを試作し、本装置の放熱ならびに蓄熱特性を固体層の温度応答に着目して検討した。

その結果、放熱期間においては、反応器内のCaO粒子層温度は、蒸発器から水蒸気を導入すると同時に、CaOの水和発熱反応によって、瞬間的に一定の反応平衡温度にまで上昇し、水和反応期間の大半、この一定温度に保たれることを認めた。また、圧力142 kPa以上の加圧水蒸気を用いることによって、反応器は800 K以上の比較的高温にまで容易に昇温しうることが認められた。

蓄熱期間においては、凝縮器内の水蒸気圧を反応器内の反応平衡圧力以下に保つことによってCaO粒子層を加熱・再生(蓄熱)することができた。また、蓄熱期間において、Ca(OH)₂粒子層温度はほぼ一定の反応温度に保たれるが、本実験の場合、脱水温度は凝縮器内水蒸気圧に対する反応平衡温度よりも数10 K以上高温側にずれることが認められた。さらに、本実験では、蓄熱温度700 K以上では、再生用低温熱源としては常温水で十分と考えられた。

緒 言

最近、ヒートポンプが省エネルギーの中心技術の1つとして多くの注目を集めている。ところで、一般に、従来より用いられている圧縮式あるいは吸収式ヒートポンプはおもに空調を対象としており、作動温度域も現在のところ423 Kが上限になっている。一方、各種産業プロセスからの排熱、さらに将来的には燃料電池、コジェネレーションシステムなどからの排出熱を対象とした、より高温度レベルの熱エネルギーの高度利用のためには、既存の温度域を超えた、より高温度域において各種温度レベルに対応しうる高効率蓄熱、昇温技術の開発が基本的に重要になると思われる。

このような背景に基づき、最近、化学反応を利用した蓄熱、昇温技術が注目され、現在、各国においてケミカル

ル方式による蓄熱およびヒートポンプの開発が精力的に進められている。この理由としては、ケミカル方式による蓄熱・昇温は、一般に、顕熱、潜熱蓄熱方式に比べて蓄熱密度が大きいこと、長期間にわたる熱貯蔵が行えること、反応の選択によってさまざまな温度域で作動しうること、さらにはケミカルヒートポンプは従来のヒートポンプに比べ、機械的動力をほとんど必要としないこと、などが挙げられる。これに関連して、現在、ケミカルヒートポンプに適用可能と思われる種々の反応候補として金属水素化物^{8,13,16)}、吸着剤^{2,12)}、アンモニア化物^{3,11)}、水和物^{5,15)}、水酸化物^{1,6,9,10)}、有機化学物質^{7,14)}などがおもに検討されている。

筆者らは、先にCa(OH)₂/CaO系可逆熱化学反応を化学蓄熱に応用する立場から、CaOの水和反応およびCa(OH)₂の脱水反応に対して、マイクロ熱天秤を用いた基礎反応工学的検討を行った⁹⁾。さらに、水蒸気流通式の充填層型蓄熱装置を用いて、CaO粒子充填層の水和発熱反応による水蒸気の直接過熱時における充填層内非定常温度変化と総括反応速度との相関などについて基礎的観点から検討した¹⁰⁾。また、従来、本反応系を用いた蓄熱

[†] 1988年1月20日受理；化学工学協会群馬大会（水上，1986年7月）および第24回日本伝熱シンポジウム（松山，1987年5月）にて発表

^{††} 〒464 名古屋市千種区不老町

^{†††} 〒300 土浦市神立町502

Fig. 1 Operation lines of the proposed chemical heat-pump

に関する研究としては、藤井ら¹⁾による蓄熱実証試験、あるいは神沢ら⁶⁾による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子層の伝熱促進による蓄熱速度促進効果、などが報告されている。ところで、これらはいずれも開放系の化学蓄熱に関する研究であり、本反応系を用いた化学ヒートポンプを対象とする研究は、現在のところほとんど見受けられない。そこで、本研究では、これらの研究をさらに進めて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaO 系反応を水の蒸発/凝縮と密閉系において組合せることによって比較的高温域で作動する化学ヒートポンプを試作し、研究の第1段階として、それぞれ CaO の水和発熱反応および生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水吸熱反応に基づく本装置の放熱および蓄熱特性を反応器内固体粒子層の非定常温度応答に着目して検討し、おもに放熱および蓄熱過程における粒子層内温度分布、ならびに装置内水蒸気圧力と昇温効果および総括反応速度との関係などについて検討した。

1. 実験装置および実験方法

1.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaO 系反応を用いる化学ヒートポンプの作動原理

本研究で対象とする化学ヒートポンプは、以下に示す $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaO 系可逆反応と水の蒸発/凝縮による相変化を異なる二種類の容器から構成された密閉系内で、各容器に種々の温度の熱エネルギーを付加することによって作動する。

Fundamental Principle of Chemical Heat Pump Operation

Fig. 2 Fundamental principle of the present chemical heat-pump operation

すなわち、本ヒートポンプの作動原理は、Fig. 1 に示すように Eq.(1) の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaO 系反応に対する平衡水蒸

*1) 293~640 K の平均蒸発潜熱

Fig. 3 Schematic diagram of the chemical heat-pump apparatus employed

気圧 P_s と、Eq. (2) の水の蒸発 / 凝縮に対する飽和水蒸気圧 P_s の温度との関係に基づいて以下のように各モードごとに表わされる。

1.1.1 放熱 (昇温) モード Fig. 2 に示すように、はじめ反応器内には CaO が、蒸発器内には水が入っており、両容器は連結バルブを介して連結されているものとする。いま、連結バルブを閉じた状態で、蒸発器と反応器をそれぞれ常温から加熱 (Q_M) して両容器を T_M とすると、蒸発器内の水は Fig. 1 の飽和水蒸気圧線 (P_s 線) 上の (3) の状態において高圧水蒸気となる。つぎに、この状態で連結バルブを開けると、蒸発器内の水蒸気は反応器との圧力差 ($P_s - P_r$) に基づいて反応器側へ移動し、 CaO と水和発熱反応を行う。このとき、反応熱の放出によって反応器内の CaO は最終的には Fig. 1 中、 P_s 線上を温度 T_H (この温度で $P_r = P_s$) にまで温度上昇し、この温度において放熱 (Q_H) が行える。なお、Fig. 1 の関係より、 $T_M = 641\text{K}$ 、 $P_s = 27.5\text{MPa}$ の亜臨界水蒸気を用いたとすると、原理的には、 CaO は $T_M = 641\text{K}$ から $T_H = 1205\text{K}$ にまで昇温できることとなる。

1.1.2 蓄熱 (再生) モード 放熱モードの完了によって生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はつぎのようにして CaO に再生できる。すなわち、Fig. 1 において、反応器内 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を温度 T_M で加熱 (Q_M) すると同時に、凝縮器を冷却して温度 T_L 以下に保つと、放熱の場合とは逆に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は反応器と凝縮器内の水蒸気圧力差 ($P_r - P_s$) に基づいて脱水吸熱反応を行い、 CaO となる。また、このとき反応によって生成した水蒸気は凝縮器側へ移動し、ここで凝縮熱 (Q_L) を放出して凝縮水となる。この後、

反応器と凝縮器を連結バルブによって切離しておけば反応熱は化学エネルギーの形で貯蔵できる。

1.2 実験装置

Fig. 3 に、本実験で用いたケミカルヒートポンプの概略を示す。本装置は 2 組の同一寸法のステンレス鋼 (SUS 304) 製の円筒形压力容器から成っており、蒸発器 / 凝縮器 (図中、①) および反応器 (同、②) は連結バルブ V_2 を介してステンレス配管によって連結されている。なお、本装置は蒸発器 / 凝縮器には水が、反応器には CaO 粒子が装填されている。

Fig. 4 に反応器の詳細を示す。反応器は外径 165.2mm、内径 157.2mm、高さ 150mm のフランジ付円筒形压力容器であり、内部には下部フランジ面に垂直に、熱電対挿入プローブ (内径 3mm、外径 5mm) がそれぞれ $r = 0$ (中心)、 $r = 30$ 、 $r = 58\text{mm}$ の 3ヶ所に取付けられており、各プローブ内には直径 1mm の C.A. シース熱電対が軸方向に 2~3 本挿入されている。また、同フランジには、外径 12mm のヒータープローブがそれぞれ中心から $r = 22$ および $r = 58\text{mm}$ の円周位置に 3 本および 6 本取付けられており、各プローブ内には 600W 棒状ヒーターが挿入されている。さらに、中心から 40、72.5mm の各円周位置には外径 7mm のジャケットコイルが 1 組ずつ取付けられている。これらの内部挿入物を除いた反応器の正味の内容積はおよそ $2.57 \times 10^{-3}\text{m}^3$ であった。なお、反応器外周には、反応器の温度設定のためのニクロム線補助ヒーターが巻かれており、さらにその外周は断熱保温材で被覆されている。また、各部配管経路には、水蒸気の凝縮を防止するために保温ヒーターが巻かれている。

- ① Coil heat exchanger
 ② Rod heater
 ③ Thermocouple lead
 X Thermocouple

Fig. 4 Detail drawing of the reactor

蒸発器 / 凝縮器は、基本的には反応器と同一構造となっているが、さらに液面計ならびにドレインバルブが設けられている。

1.3 実験方法

本実験装置を用いた放熱（昇温）および蓄熱（再生）モードに対する実験方法を、以下に各モードごとに示す。なお、CaO 粒子としては、前報^{9,10)}で用いたものと同じ広島産寒水石（CaCO₃ 純度 99%，平均粒径 1 mm）をあらかじめ電気炉にて 1223 K で焼成したものを使用した。また、本実験では、反応器内 CaO 粒子層の上、下端部に厚さ約 30 mm の断熱材を敷いて、層軸方向への熱損失をできるだけ防いだ。

1.3.1 放熱（昇温）実験 実験に先立ち、まず蒸発器内部の空気を純水蒸気で置換した後、連結バルブ V₂ を閉じた状態で、棒状ヒーター（Fig. 3, ⑥）への供給電力を調節して、蒸発器温度を所定の温度に設定する。反応器は、真空ポンプ（Fig. 3, ③）によって真空排気しながら、棒状ヒーターおよび補助ヒーター（同, ⑨）による電気加熱によって所定の温度に加熱し、その後、バルブ V₁ を閉じて密閉する。

*2) 蓄熱実験では、 $r=22$ mm の位置の内部ヒーターは使用しなかった。

*3) 反応器内の平衡圧力 P_0 が凝縮器内の水蒸気圧 P よりも大きくなる ($P_0 > P$) 任意の反応器温度。

実験は、蒸発器および反応器内 CaO 粒子層がそれぞれ所定の温度に均一に保たれていることを確認したのち、連結バルブ V₂ を徐々に開いて蒸発器から水蒸気を反応器へ導入した時点で開始した。実験期間中、蒸発器内の水蒸気圧はヒーターへの供給電力を調節することによってできるだけ初期設定値に保った。CaO と水蒸気との水和発熱反応によって生ずる CaO 粒子層の非定常温度変化は、反応器内部の各位置に設置した熱電対によって測定し、これらのデータは CaO の水和反応が終了するまで、高速打点温度記録計（横河北辰電機，3088-23E）で連続記録した。また、CaO の水和反応の進行状況は、蒸発器の液面計（Fig. 3, ⑧）の水位変化の目視観察によって調べた。

なお、本実験では、反応器内部に取り付けられている伝熱コイルを用いた熱交換実験は行わなかった。

1.3.2 蓄熱（再生）実験 放熱実験終了後、蓄熱（CaO の再生）実験は、以下の 2 種類の方法、ステップ実験（Case 1）と連続実験（Case 2）によって行った。

ステップ実験（Case 1）は、放熱実験終了後、連結バルブ V₂ を閉じ、反応器を内^{*2)}、外部ヒーターによる電気加熱によって任意の一定温度^{*3)}に均一に保つ。一方、蒸発器はヒーター電源を切った後、内部ジャケットコイルへ恒温水を流して凝縮水とする。実験は、反応器および凝縮器内がいずれも一定温度となっていることを確認したのち、バルブ V₂ をステップ状に開いて開始した。実験開始後、反応器は、内、外部ヒーターによって一定加熱され、これに伴う Ca(OH)₂ の脱水吸熱反応過程における反応器内部の温度変化は自動温度記録計によって連続記録した。また、Ca(OH)₂ の脱水反応の進行状況は、放熱実験のときと同様、凝縮器の液面計の水位変化によって調べた。

連続実験（Case 2）は、放熱実験終了後、連結バルブ V₂ を開いたままの状態では、反応器を内、外部ヒーターによって連続加熱するとともに、凝縮器は内部ジャケットコイルへ恒温水を流しながら一定温度に保って、Ca(OH)₂ の脱水反応を行わせた。

2. 実験結果ならびに考察

2.1 放熱（昇温）特性

Fig. 5 に、CaO の水和反応に伴う放熱過程における反応器内部 CaO 粒子層中心部 ($r/R=0$, $z/Z=0.5$) の温度変化の様子を、蒸発器内水蒸気圧力（または蒸発器温度 T_{Ev} ）をパラメータとして示した。CaO の水和反応の応答性はきわめて速く、本図より、CaO 粒子層は水蒸気の導入と同時に、ほぼ瞬間的に初期設定温度 465 K から最高温度にまで到達し、その後、約 40～60 分間にわたってこの一定最高温度に保たれて、反応完結とともに初期温度

Fig. 5 Time-change of the temperature at the center of the CaO packed bed unit during the heat-release step

Fig. 6 Relation between the reaction temperature and the steam pressure

に戻っている様子が認められる。このとき、層の最高到達温度は水蒸気圧力が高いほど高くなっており、逆に、反応持続時間は短くなっている。本実験条件下では、水蒸気圧力 $P = 0.13, 0.32, 0.53 \text{ MPa}$ に対して、層最高到達温度はそれぞれ約 796, 845, 874 K であった。

これらの温度と水蒸気圧との関係を Fig. 6 に示した。なお、Fig. 6 には、参考のために Halstead & Moore⁴⁾ による $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2$ 反応平衡の～常圧域までの測定結果の外挿値も示されている。本図より、本実験結果は、Halstead & Moore の平衡データと比較的良好に一致してい

Fig. 7 Temperature profiles in the radial direction of the CaO packed bed unit with time during the heat-release step

Fig. 8 Time-change of the overall conversion of the CaO packed bed unit with time during the heat-release step

ることが認められる。Fig. 6 には、後述する Ca(OH)_2 の脱水反応に対する実験結果も併示されている。

つぎに、Fig. 7 に、 $P = 0.142 \text{ MPa}$ の水蒸気を用いた場合の CaO の水和反応過程における反応器内 CaO 粒子層（層高さ位置、 $z/Z = 0.5$ ）の半径方向の温度分布の経時変化を示す。図には、前報⁹⁾ で決定した CaO の水和反応速度式を用いて Appendix に示した理論計算によって求めた計算結果も示されている。本図においても、Fig. 5 の場合とはほぼ同様な層温度変化が認められ、CaO 粒子層は反応初期には、水蒸気圧 $P = 0.142 \text{ MPa}$ に対応する反応平衡温度の約 800 K に、ほぼ層全体にわたって均一的に一定期間保たれ、その後、反応器からの放熱にしたがって、この部分から徐々に温度降下している様子が認められている。Fig. 8 にこのときの蒸発器内の液面水位変化に基づく CaO 粒子層の反応率、 X の経時変化を示す。

Fig. 9 Temperature and conversion profiles in the radial direction in the CaO packed bed unit during the heat-release step

本図より、水和反応開始とともに、CaO粒子層の反応率はほとんど瞬間的に $X=0.0$ から $X=0.3\sim 0.4$ に達しており、この反応初期における急激な反応の進行はFig. 7で示される反応開始時の瞬間的な層温度上昇に対応している。この反応初期のCaOの水和反応挙動は以下のようにして説明できるとと思われる。すなわち、反応開始時における蒸発器内水蒸気圧 P と反応平衡圧力 P_e の差($P-P_e$)は最大である。ところで、CaOの水和反応速度は、前報⁹⁾によれば、水蒸気圧力差($P-P_e$)に比例しており、このことから反応開始時において水和反応速度は最大となる。なお、本実験は非断熱系で行われているため、CaOの水和反応によって生成した反応熱は反応器全体を昇温するのに用いられる熱量と、反応期間中、反応器壁を通して放熱される熱量の合計であるが、本実験条件においては、前者の反応熱に対する割合を見積ると約28%^{*)}となり、この値は反応開始と同時に、CaO粒子層が反応平衡温度に到達するまでの反応の進行割合、 $X=0.3\sim 0.4$ に概略、対応しているものと思われる。

Fig. 9に、このときのCaO粒子層内の半径方向の温度分布(図、左半分)ならびに反応率分布の計算結果(図、右半分)を示す。本図より、本実験では、CaOの水和反応によって生成する反応熱はおもに反応器壁を通して大気中へ自然放熱されているため、反応開始直後から約25分までは、層内は放熱面である反応器壁近傍を除いて、ほぼ層全体にわたって均一に反応平衡温度に保たれている様子がわかる。また、反応器壁近傍の比較的大きな温度勾配から、本実験で用いたCaO粒子層の伝熱抵抗の大きさがうかがえるが、この点が今後、本ヒートポンプの性能向上のための重要な検討課題となる。さらに、反応

*4) CaOおよび H_2O の等モルが初期温度444 Kから800 Kまで温度上昇するのに必要な顕熱の合計量の反応熱に対する割合として求め、反応器の顕熱は含まれていない。

Fig. 10 Temperature profiles of the $Ca(OH)_2$ packed bed unit during the heat-storage step (Case 1)

率分布に対する計算結果と温度分布の結果とから、本実験では、水和反応は反応器壁からの放熱速度とバランスしつつ、反応層が反応器壁部から逐次、層中心部へ移動しながら行われている様子がうかがえる。

2.2 蓄熱(再生)特性

Fig. 10に、蓄熱実験(Case 1)によって得られた $Ca(OH)_2$ 粒子層の脱水吸熱反応過程における層内温度分布の経時変化の一例を示す。本図は、放熱実験によって生成した $Ca(OH)_2$ 粒子層を860~880 K(平均870 K)に保ったのち、反応器を一定温度(277.5 K)に保たれた凝縮器とステップ状に連結して得られたときの結果を示す。本図より、実験開始と同時に、 $Ca(OH)_2$ は脱水反応を開始し、比較的大きな吸熱反応熱のため、 $Ca(OH)_2$ 粒子層は、ほぼ全体にわたって初期設定温度から約690 Kにまで急激に温度降下した後、比較的最長時間にわたって約690~730 Kのはほぼ一定反応温度に保たれながら脱水反応を行っている様子が認められる。また、この場合、層温度分布より、 $Ca(OH)_2$ 粒子層は総体的に反応器壁部から中心部に向かってCaOに再生されており、これに伴って層温度は、反応の終了した位置から逐次、温度上昇を開始している様子がうかがえる。なお、本実験条件では、CaO粒子層の再生には、層中心部の温度上昇が認められる約4時間を要している。

Figs. 11および12に、蓄熱実験(Case 2)によって得られた $Ca(OH)_2$ 粒子層内の温度変化の一例を示す。これらの結果は、放熱実験によって得られた $Ca(OH)_2$ 粒子層を凝縮器(297.7 K)と連結したまま、脱水反応開始温度以下の約560 Kから一定電力供給のもとで連続加熱してCaOを再生したときの層内温度変化の様子を示している。これら両図より、 $Ca(OH)_2$ 粒子層は電気加熱によって初期温度から温度上昇しているが、700 K近傍で $Ca(OH)_2$

Fig.11 Temperature profiles of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ packed bed unit during the heat-storage step (Case2)

Fig.12 Temperature distributions in the radial direction in the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ packed bed unit during the heat-storage step (Case2)

の脱水反応のため温度上昇が止まり、実験開始後約1～3時間の間、層全体はほぼこの一定温度に保たれ、その後、反応終了とともに、層温度は反応器壁部から逐次、層中心部に向けて温度上昇を再開している。Fig.13に、このときの凝縮器内の水位変化に基づく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子層の反応率の経時変化を示す。本図より、 CaO は実験開始後、約6時間で完全に再生されているが、この結果は、Fig.11の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子層の中心温度が反応温度に保たれた後、再び温度上昇を認める時間と大略、一致している。

以上、蓄熱実験 (Case1およびCase2) によって得られた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子層の脱水反応温度 (脱水反応期間中、層全体がほぼ一定に保たれる平均温度) と凝縮器内水蒸気圧力との関係を前出、Fig.6に示した。本図より、本

Fig.13 Time-change of the overall conversion in the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ packed bed unit with time during the heat-storage step (Case2)

Fig.14 Effect of the temperature of the condenser on the completion time of the heat-storage step

実験条件下では、脱水反応温度は反応平衡温度から最大で約80K、高温側にずれていることが認められた。この脱水反応温度と反応平衡温度の相違は前報⁹⁾でも認められており、定性的には伝熱速度と脱水反応速度とのアンバランスによって生じたものと推察される (平衡温度近傍では、脱水反応速度はきわめて小さく、伝熱速度とバランスするために、反応は平衡より高温側において起こる)。

最後に、Fig.14に、蓄熱実験 (Case2) によって得られた CaO 粒子層の再生所要時間 (実験開始時から再生終了時までの時間) と凝縮器温度との関係を示す。本図より、 CaO の再生所要時間は凝縮器温度を下げることによって短縮できることがわかるが、本実験範囲内では、概してその効果はあまり大きくなく、凝縮器熱源としては常温水で十分と思われる。

結 言

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 系可逆反応と水の蒸発 / 凝縮を組合せたケミカルヒートポンプを試作し、本装置の放熱ならびに蓄熱特性を固体反応層の温度応答に着目して検討した。

その結果、放熱時間においては、反応器内 CaO 粒子層

は、実験開始と同時に蒸発器内水蒸気圧に対応する反応平衡温度にまで急速に温度上昇した後、反応期間の大半、この一定温度に保たれることが認められた。さらに、本実験では、142kPa 以上の水蒸気を用いることによって、約 800K 以上の高温熱を比較的容易に発生させることができた。また、本実験条件下では、CaO の水和反応は、反応器壁からの放熱速度とバランスしつつ固体反応層が反応器壁部から層中心部へ移動しながら行われることが認められた。

蓄熱期間においては、凝縮器内の水蒸気圧を反応器内の平衡圧力以下に保つことによって、Ca(OH)₂ 粒子層を加熱することにより、CaO 粒子層を再生（蓄熱）することができた。蓄熱期間において、Ca(OH)₂ 粒子層はほぼ一定の反応温度に保たれるが、本実験の場合、脱水温度は平衡温度よりも数 10K 以上、高い値を示すことが認められた。また、CaO 再生所要時間は凝縮器温度を下げることによって短縮できるが、本実験条件下では概して、その効果はあまり大きくなく、蓄熱温度 700K 以上では、再生用低温熱源としては常温水で十分と考えられた。

Appendix

放熱過程における本装置内 CaO 粒子層の基本的な反応ならびに伝熱特性を検討するに当り、以下の仮定のもとで簡単な理論計算を行った。

- 仮定：1) CaO および水蒸気の熱物性値は一定である。
2) 反応期間中、CaO 粒子層の層構造は一定である。
3) CaO 粒子と水蒸気温度は同一である。
4) CaO 粒子層内の熱移動は半径方向のみである。
5) 水蒸気圧は層内で均一、一定である。
6) CaO の水和反応速度に関しては、前報⁷⁾の比較的低水蒸気圧下で決定された化学反応速度式が適用できる。

○ 反応器内の水蒸気の物質収支；

$$\frac{\partial M}{\partial \theta} = \frac{Pm_s}{R_g} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\rho_p (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} \frac{m_s}{m_p} \frac{\partial X}{\partial \theta} \quad (\text{A-1})$$

○ CaO 粒子層内半径方向熱収支；

$$\{ \varepsilon_B c_s M' + (1 - \varepsilon_B) c_p \rho_p \} \frac{\partial T}{\partial \theta} = \lambda_p \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_p (1 - \varepsilon_B) H \frac{\partial X}{\partial \theta} - \varepsilon_B c_s \frac{\partial M}{\partial \theta} (T - T_{s0}) - U_i (T) \quad (\text{A-2})$$

ここに、 T , T_{s0} はそれぞれ CaO 粒子層温度、反応器入口水蒸気温度、 M' は層内水蒸気濃度、 $\partial M / \partial \theta$ は層内水蒸気流入速度、 $\partial X / \partial \theta$ は CaO の水和反応速度を表す。 m_s , m_p はそれぞれ水蒸気と CaO の分子量である。 $U_i (T)$ は反応器からの内部コイルジャケット、熱電対プローブ、ヒータープローブを通しての熱損失量である。

初期および境界条件は、

$$\theta = 0, 0 \leq r \leq R; T = T_0, X = 0, \frac{\partial M}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{A-3})$$

$$\theta > 0, r = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{A-4})$$

$$\theta > 0, r = R; -\lambda_p \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) = U_e (T_w) + c_w \rho_w t \left(\frac{\partial T_w}{\partial \theta} \right) \quad (\text{A-5})$$

Table 1 Values of the parameters in Eqs.(A-1) to (A-5)

m_s [kg·mol ⁻¹]	18.02 × 10 ⁻³
m_p [kg·mol ⁻¹]	56.08 × 10 ⁻³
c_s [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	2.0
c_p [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	1.05
ρ_p [kg·m ⁻³]	1192
λ_p [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0.92
H [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	1.86 × 10 ³
c_w [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	0.46
ρ_w [kg·m ⁻³]	7800

Subscripts s; steam, p; CaO
w; reactor wall (SUS 304)

Eq.(A-5) の右辺第 1 項は反応器壁からの放熱量、第 2 項は反応器壁の顕熱蓄熱項を表す。

以上、本研究では Eqs.(A-1)～(A-5) を有限差分化し、これらを数値的に解き、CaO 粒子層内の温度分布、反応率分布を求めた。なお、計算に当り、各基礎式に含まれるパラメータは、Table 1 に示した。また、 U_i , U_e は、便宜上、非反応系の冷却実験によって求めた次の実験式によって与えた。

$$U_i = 0.189 (T - T_0) \quad (\text{A-6})$$

$$U_e = 1.4 (T_w - T_{w0}) \quad (\text{A-7})$$

Nomenclature

c	= specific heat	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
H	= reaction heat	[J·kg ⁻¹]
M, M'	= steam concentration	[kg·m ⁻³]
m	= molecular weight	[kg·mol ⁻¹]
P	= steam pressure	[kPa]
P_e	= steam pressure at the reaction equilibrium	[kPa]
R	= radius of the reactor	[m]
R_g	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
r	= radial distance in the cylindrical coordinate	[m]
T	= temperature	[K]
t	= thickness of the reactor wall	[m]
U_e	= flux of heat loss from the reactor wall	[J·m ⁻² ·s ⁻¹]
U_i	= flux of heat loss from the reactor inside thwagh coil jackets, theunoconple probes and heater probes	[J·m ⁻³ ·s ⁻¹]
X	= conversion of the hydration of CaO	[-]
Z	= bed height	[m]
z	= axial distance in the bed	[m]
ε_B	= void fraction in the bed	[-]
λ_p	= effective thermal conductivity of the bed	

ρ	= density	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
θ	= time	$[kg \cdot m^{-3}]$
<Subscripts>		[s]
C	= condenser	
EV	= evaporator	
e	= external	
i	= internal	
p	= particle	
s	= steam	
T	= total	
w	= wall	
0	= initial	

Literature cited

- 1) Fjii, I., K. Tsuchiya, M. Higano and J. Yamada: *Solar Energy*, **34**, 367 (1985)
- 2) Fujiwara, I. and S. Sato : *Preprints of the 20th Autumn Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, p.642 Himeji (1987)
- 3) Goto, T. and I. Fujiwara: *Kagaku Kōgaku*, **46**, 345 (1982)
- 4) Halstead, P.E. and A.E. Moore: *J. Chem. Soc.*, 3873 (1957)
- 5) Hirose, K. and T. Saitoh: *Trans. JSME*, **B**, 51-469, 3060 (1985)
- 6) Kanzawa, A. and Y. Arai: *Solar Energy*, **27**, 289 (1981)
- 7) Kato, Y., T. Tsuda, K. Yamamoto and H. Kameyama: *Preprints of the 52th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, p.174 Nagoya, (1987)
- 8) Kawamura, M., S. Ono and Y. Mizuno: *J. Less-Common Metals*, **89**, 365 (1983)
- 9) Matsuda, H., T. Ishizu, S.K. Lee and M. Hasatani : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 365 (1983)
- 10) Matsuda, H., S.K. Lee, T. Ishizu and M. Hasatani : *ibid.*, **13**, 20 (1987)
- 11) Ochiai, J., M. Toyoyama, I. Nikai, O. Saida and T. Nishimoto: *Preprints of the 20th Autumn Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, p.639 Himeji, (1987)
- 12) Sakota, A. and M. Suzuki: *Preprints of the 17th Autumn Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, p.114 Sendai, (1983)
- 13) Suda, S.: *J. Less-Common Metals*, **104**, 211 (1984)
- 14) Taoda, H., K. Hayakawa and K. Kawase: *J. Chem. Eng., Japan*, **20**, 335 (1987)
- 15) Wakiyama, Y., K. Harada and K. Yasuda: *Preprints of the 19th Autumn Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, p.661 Nagoya, (1985)
- 16) Yano, A., R. Nitta, K. Okuda and M. Yoneda : *Proc. of the 5th Symposium on Thermal Energy Storage*, Tsukuba, p.32 (1986)

Temperature Response of the Solid Particle Bed in a High-Temperature Chemical Heat Pump Using Ca (OH)₂/CaO Reversible Thermochemical Reaction

Hitoki Matsuda, Mitsutoshi Miyazaki and Masanobu Hasatani

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464

Michio Yanadori

Mechanical Eng. Res. Lab., Hitachi Ltd., Tsuchiura 300

Key Words : Calcium Hydroxide, Calcium Oxide, Chemical Heat Pump, Heat Pump, Heat Storage, Packed Bed, Reversible Chemical Reaction, Temperature Response

A high-temperature chemical heat pump was manufactured on laboratory scale by combining a Ca(OH)₂/CaO reversible thermochemical reaction with the evaporation/condensation of water in two hermetic cylindrical vessels connected with each other. Both the heat-release and heat-storage characteristics of this apparatus were tested in terms of the temperature response of the solid particle bed in the reactor.

In the heat-release mode, it was found that no sooner had the steam from the evaporator been introduced into the reactor than the CaO particle bed in the reactor

was heated up to a certain constant temperature which corresponds to the temperature at the reaction equilibrium, and that the CaO particle bed remained at this constant temperature for the greater part of the reaction period. Thus the CaO particle bed could be easily heated up above 800 K when pressurized steam higher than 142 kPa in pressure was employed.

After the heat-release mode, the CaO particle bed could be regenerated by heating the produced Ca(OH)_2 particle bed above the temperature at which the equilibrium pressure in the reactor is greater than the water vapor pressure in the condenser. In this heat-storage mode, the Ca(OH)_2 particle bed was kept at another constant temperature higher by several tens of degrees, than the reaction equilibrium at the pressure of the condenser. Under the conditions of the present experiment, when the Ca(OH)_2 particle bed was kept above 700 K, it was recognized that water at room temperature was sufficient for the regeneration of CaO as a low-temperature heat source.

~~~~~