

## 熱化学法とエネルギーの有効利用

吉田邦夫\*, 亀山秀雄\*

## 1. はじめに

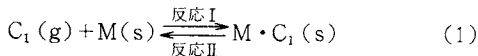
エネルギーには多くの種類があり、輸送、貯蔵、利用にあたっては、その目的に合致したエネルギー形態としなければならないので、各種の変換が行われる。その変換に際して、エンタルピーやエクセルギーの損失を伴うのが普通であるが、必要とする外部仕事を、熱機関を用いることなく、直接に熱エネルギーのエクセルギーで行えるようにできればエネルギー有効利用の面から望ましいと考えられる。

近年、水から水素を取り出す方法として注目されている熱化学分解法は、熱エネルギーから必要な外部仕事を獲得するために、吸熱反応と発熱反応の組合せより成る化学反応サイクルを用いるものであり、化学熱機関とも言うべき特性を有している。

そこで、まず熱化学反応サイクルの熱機関としての機能を明らかにし、ついで熱エネルギーの有用利用を目指した幾つかの適用例を述べる。

## 2. 化学熱機関

温度  $T_1$ 、全圧  $P$  の  $n$  成分混合理想気体から可逆反応を用いて気体分離を行うプロセスを考える。各成分を  $C_i$  ( $i=1\sim n$ ) とし、その分圧を  $p_i$  とする。そして、次の反応を取り上げる。



ここで、 $M$  は  $C_1$  以外の物質に対しては反応しない。低温では発熱反応 I、高温では吸熱反応 II が進行する。

成分  $C_1$  を分離し、温度  $T_1$ 、圧力  $P$  とするために Fig. 1 に示す分離機関を考えて、反応 (1) を用いる。

二つのシリンダーに反応物質  $M$  が充填され、はじめシリンダー①内は  $T_1$  に、シリンダー②内は  $T_2$  に保たれている。①ではバルブ④、⑤は閉じている。②では成分  $C_1$  の気体と  $M$  とは圧力  $P$  で平衡状態にあり、バルブ⑥、⑦は閉じている。

第 1 ステップで、バルブ④を開き、混合気体が①内の  $M$  と接触する。混合気体量は反応量に比較して多く、成

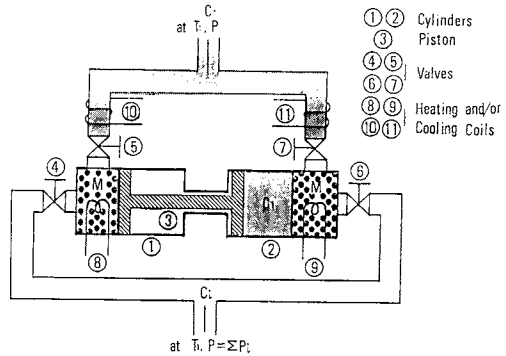


Fig. 1 Schematic diagram for the separation process using a thermochemical reaction

分  $C_1$  の濃度は変化せず、準静的に反応は進行する。反応 I が進行して  $M$  が  $M \cdot C_1$  になる。

第 2 ステップで、バルブ④を閉め、加熱コイル⑧により、 $M \cdot C_1$  を  $T_1$  から  $T_2$  に定圧加熱する。

第 3 ステップで、バルブ⑦を開き、 $M \cdot C_1$  の分解反応、すなわち吸熱反応 II を準静的に進行させると、二つのシリンダーを結ぶピストンは右へと移動し、これにともない、②内の気体  $C_1$  はバルブ⑦を通して、シリンダー外へ出る。このとき①内でも反応 II が進行する。

第 4 ステップで、シリンダー②の外に出た気体  $C_1$  と、内部の固体  $M$  を温度  $T_2$  から  $T_1$  に定圧冷却する。

この四つのステップを終えた段階で、二つのシリンダー内の状態は、第 1 ステップをはじめる前のその逆になっている。したがって、シリンダー②について、同様に 4 ステップを行えば完全に元に戻る。

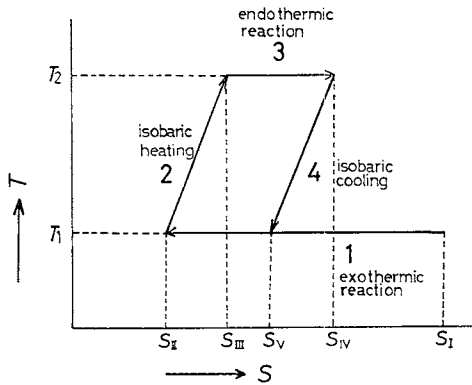
これら四つのステップ操作を  $T$ - $S$  線図に示したものが Fig. 2 である。1 サイクルの変化により、この分離機関がなした仕事  $W$  は、この図で太線の囲む面積に等しい。詳細な式の導出は文献<sup>1)</sup>にゆずるが、

$$W = RT_1 \ln P/p_1 \quad (2)$$

で、温度  $T_1$  における気体の分離仕事に相当する。

また、この時の熱収支を調べると、高温  $T_2$  から熱を吸熱反応によって吸収し、低温  $T_1$  でエンタルピーとして同量の熱を発熱反応で放出するが、その間のエクセルギー差を (2) 式の分離仕事に変換していることがわかる。

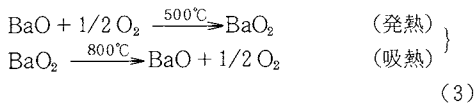
\* 東京大学工学部総合試験所：東京都文京区弥生 2-11

Fig. 2  $T$ - $S$  diagram for the separation process

### 3. 古典的な応用例

#### 3.1 酸素製造

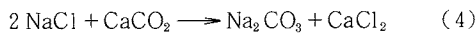
空気の深冷分離法による酸素製造プロセスが確立される以前にBrinの特許による酸素製造法が用いられた。



800℃で約19 kcalの熱を吸収し、500℃で同量の熱を放出する反応サイクルであり、エクセルギーとしては22%が分離に使用されている計算になる。

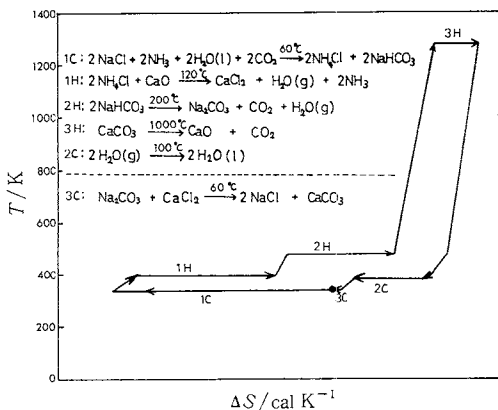
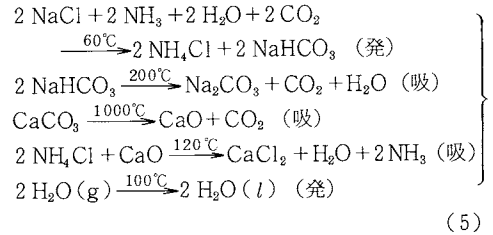
#### 3.2 ソーダ合成

ソルベーの発明したアンモニア・ソーダ法は下記の反応を熱化学サイクルで進行させている。



上記の反応の標準ギブズエネルギー変化は正であり、反応の進行には、それに相当する外部仕事を必要とする。

ソルベー法は、それを二つの発熱反応と、三つの吸熱反応で進行させていると見なすことができる。

Fig. 3  $T$ - $S$  diagram for the Solvay method

五つの反応方程式を合わせると、反応(4)になる。全サイクルの $T$ - $S$ 線図をFig. 3に示す。

### 4. 新しい応用例

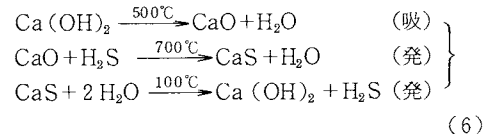
#### 4.1 水素製造

多目的の高温ガス炉から排出されるヘリウムの持つ熱エネルギーを用いて、水を分解して水素を得る熱化学分解サイクルは既に世界中で約70発表されている。水を常温で分解して1気圧の水素を得るには、56.7 kcalの外部仕事を必要とする。この仕事を化学反応で与えるものが熱化学分解法である。筆者らもUTサイクルと称するものを提出しているが詳細は文献にゆずる<sup>2)</sup>。

#### 4.2 ヒート・ポンプ

筆者らは一つの吸熱反応と二つの発熱反応を組合せた反応サイクルを構成し、吸熱反応によって低温の熱を吸収して、それより高温で進行する発熱反応から熱を取り出す方法を提案して、ケミカル・ヒートポンプと名づけた<sup>3)</sup>。

一例を示すと、



500℃で吸収した26.1 kcalの反応熱中、14.9 kcalが700℃の熱として得られ、残りの11.2 kcalが100℃で進行する反応によって、同温度で放出されることになる。700℃の熱14.9 kcalを500℃の熱源から得るには3.1 kcalの外部仕事を必要とするが、それを熱サイクルが与えていることが計算から得られる。

#### 4.3 その他の例

太陽熱貯蔵<sup>4)</sup>:  $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

ヒートポンプ<sup>5)</sup>:  $\text{LaNi}_5 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LaNi}_5\text{H}_6$

などが文献にみられる代表的な応用例であるが、この他にも、蓄熱、アルミニウム精錬、脱硫など応用例をいくつか挙げる事ができる。

### 5. むすび

以上、熱化学法を一つの化学熱機関という観点から見ると、エネルギーの有効利用技術として大きな可能

性を有していることを示そうと試みた。参考となれば幸いである。

文 献

1) H. Kameyama, K. Yoshida, 化学工学論文集投稿中

- 2) H. Kameyama, K. Yoshida, "Hydrogen Energy System", 2, 829, Academic Press (1978)
- 3) S. Fujii, H. Kameyama, K. Yoshida, D. Kunii, J. Chem. Eng. Japan, 10, 224 (1977)
- 4) T. A. Chubb, Chemtech, 6, Oct., 654 (1976)
- 5) S. Ono, Denki Kagaku, 46, 388 (1978)

---

〈新刊紹介〉

**"JANAF Thermochemical Tables. 1978 Supplement."**

(Reprint No. 120, J. Phys. Chem. Ref. Data)

Price (\$ 8.00) + Postage (\$ 1.50) = \$ 9.50

購入を希望される方は、上記金額の check (または money order) を同封の上、下記までお申し込み下さい。

Business Operations American Chemical Society  
1155 16th Street, N.W. Washington, D.C. 20036 U.S.A.

なお、本 Supplement は 1974 Supplement および 1975 Supplement に続くものである。

---

入 会 案 内

日本熱測学会では、(i) 会誌「熱測定」の発行(年4回、会員無料配布)、(ii) 熱測定討論会の開催(年1回、参加費の会員割引)、(iii) 「熱・温度測定と熱分析」の発行(年1回、会員特価販売)、(iv) 熱測定セミナー、講習会の開催(会員割引)、(v) アメリカ、ソ連、フランス、イギリス、ドイツ、北欧、北米、オーストラリア、イタリア、インド、チェコ等の学会および国

際学会組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)との交流を事業として行っておりますほか、電算機利用研究グループ、BTI情報収集作業グループ、熱分析共同測定作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますので御利用下さい。

会 費(会計年度は10月1日より翌年9月30日)

正 会 員(個人) 年額 3,000 円

維持会員(法人) " 20,000 円(1口)以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル内

電話 03-815-3988

振替東京110303