

# メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系 化学蓄熱・昇温システムとエクセルギー解析

丸山 裕子・ 斉藤 泰和

東京理科大学 工学部  
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

## Chemical Heat Storage and Temperature Upgrading with a Methylcyclohexane / Toluene / Hydrogen System and It's Exergy Analysis

Yuko Maruyama & Yasukazu Saito

Faculty of Engineering, Tokyo University of Science  
1-3 Kagurazaka, Shinzuyuku-ku, Tokyo 162-8601

The catalyst-assisted chemical heat pump (CHP) system for temperature upgrading, constituted with reversible endothermic methylcyclohexane and exothermic toluene hydrogenation reactions together with the functions of separation and heat storage, was presented. According to Aspen Plus process simulation, the system thermal efficiencies from 200°C to 250°C and 300°C, were estimated as 72.3% and 68.2% respectively. Exergy analysis on this CHP system was performed in terms of exergy loss due to heat dissipation and of exergy gain from evaluated to be null in exergy.

**Kew words :** Catalyst-assisted Chemical Heat Storage / Pump Systems, Reversible Endothermic Dehydrogenation/Exothermic Hydrogenation Reaction Pair, Thermal/Exergy Efficiency

### 1. 緒 言

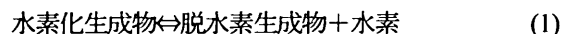
現在、我が国の全エネルギー消費量の 50%以上は熱エネルギーで、供給一次エネルギーの約 66%が損失・廃棄され、そのほとんどは低温度の排熱である。この低品位熱を有効利用すれば、省エネルギー水村、エネルギー需要の長期安定化につなげることができる[1]。

熱エネルギーの回収・貯蔵・輸送・利用技術の高効率化は、低レベルの産業排熱回収、遠隔都市・居住地域での利用、民生需要に幅広く対応する新規熱利用システムの構築を通して、実現される[2]。

ケミカルヒートポンプは機械エネルギーの介在なしに、物質変化や状態変化だけで熱エネルギーの変換操作をする。与えた温度水準は、化学変化に伴う熱の出入りを利用した熱エネルギー⇔化学エネルギー変換の過程で高められる。

水素化脱水素反応対に用いる有機化合物の沸点は、水素だけが突出して低い。そのため、熱エネルギー⇔化学

エネルギー変換に伴う熱駆動昇温モードのケミカルヒートポンプを、吸熱的液相脱水素反応(低品位熱温度)、凝縮に伴う水素の分離(室温冷却)、発熱的気相水素化反応(昇温温度)からなるシステムで組み上げることができる (Fig.1)。



このシステムの特徴は、作動物質の分離が環境温度での除熱によって遂行され、その分のエクセルギー損失は

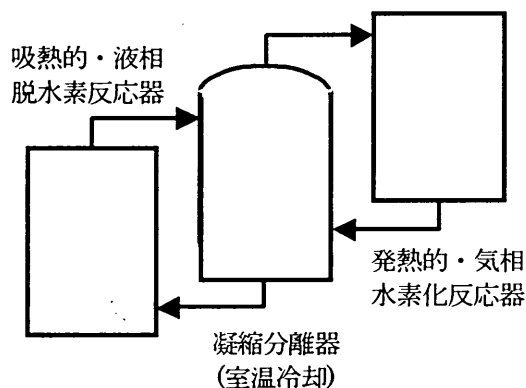


Fig.1 昇温モード熱駆動ケミカルヒートポンプ模式図

考慮しなくてよいことである。また、このシステムは循環型であるから、作動物質に付随するエクセルギーはサイクル毎に必ずはじめの値に戻る。すなわち、システムとしては物質流れに関するエクセルギーを考えなくてよく、エクセルギー損失は温度勾配を駆動力とする熱流などの不可逆過程がもたらす。そこに留意してヒートポンプシステムの要素機器を設計・選定すればよいことになる。

一般に、有機化合物の気相標準生成エンタルピーには、反応原系・生成系それぞれでの気相分子としての並進・回転・振動自由度の寄与が含まれる。そのうち特性温度が十分に低い並進・回転運動は温度によらず一定値をとる。他方、水素分子が出入りするだけの水素化脱水素反応対においては、振動の内部自由度はほとんど相殺される。そのため、結果的にどの寄与分についても、温度依存性を考えなくてよい[3]。低温域で化学物質に蓄えられた反応熱を同じ大きさのまま外部に高温で放出できる理由はここにあり、それこそが化学エネルギーの特質、ケミカルヒートポンプの利点といってよい。

水素化脱水素反応対の化学平衡とその温度依存性から、昇温温度の大きさとヒートポンプ熱効率はトレードオフの関係にある。しかし、化学物質の持つ輸送・貯蔵性と本系で可能な昇温を伴う蓄熱性を生かせば、ヒートポンプの作動媒体としてさらに優れた特徴を発揮させることができる。

温度・圧力・濃度・触媒など多くの制御因子をもつケミカルヒートポンプは、省エネルギー・エクセルギー有

効利用の観点から、一層の開発が望まれる。実際、今後ますます注目される技術となるであろう。

## 2. メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートポンプシステム

ケミカルヒートポンプは、何らかの仕事を外から投入しつつ、定常的に低温側で吸熱、高温側で発熱的に正逆反応対を進めることで成立する。実際、機械エネルギーを投入し圧縮仕事を与えて、逆反応を可能にするヒートポンプの提案[4]がある。しかし、メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートポンプ(Fig. 2)では、環境温度(25°C)冷却の分離操作で混合エントロピーを低下させ、ケミカルポテンシャルの反転をもたらすことによって昇温が可能となる。

水素化脱水素反応対のギブスエネルギー変化と温度の関係[5]にみるように、熱力学的優位性は転換温度を境として脱水素反応は高温側、水素化反応は低温側が有利である。しかしながら、反応分離の条件を課すなら、水素・トルエン生成(脱水素)の吸熱反応を転換温度より低温域で定常的に進行させることができる。すなわち、反応は標準ギブスエネルギー変化( $\Delta G_0$ )が正の温度領域であっても反応は進行可能で[6]、トルエン水素化熱を化学平衡の許す限り高い温度で別途回収することによって、ケミカルヒートポンプが構成されるのである。

メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートポンプシステムのエンタルピー収支(Fig. 2)はヘスの熱

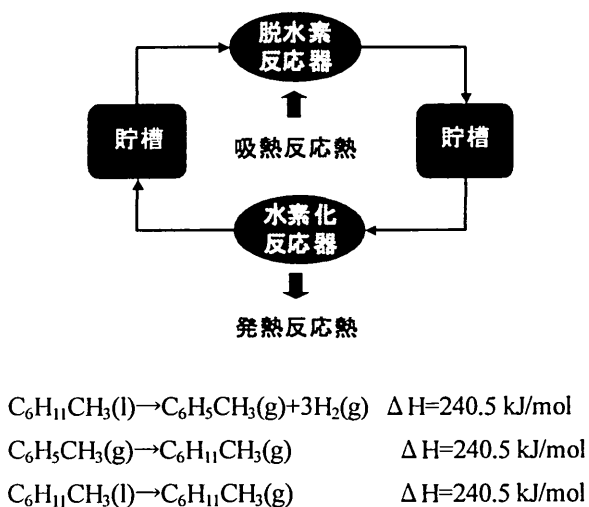


Fig. 2 触媒支援によるケミカルヒートポンプ

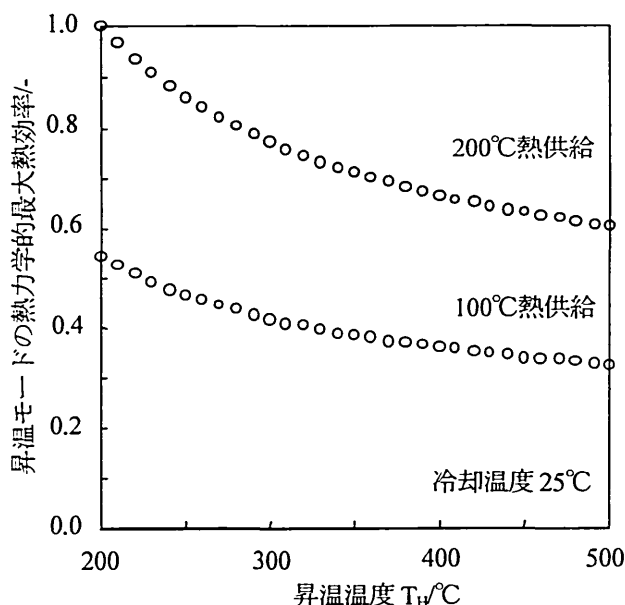


Fig. 3 熱駆動型ヒートポンプの最大熱効率

化学方程式を満足している。反応熱と蒸発熱の供給を温度  $T_L$  で受ける液相脱水素反応器では吸熱反応が進行し、気相高温反応器からは水素化発熱反応により、温度  $T_H$  で反応熱  $Q_H$  が回収される。一方、メチルシクロヘキサントルエン/水素系混合気体は温度  $T_C$  で冷却での凝縮熱  $Q_C$  を除去し、メチルシクロヘキサントルエンを凝縮水素から分離する。本ヒートポンプシステムの駆動力は分縮器温度  $T_C$  がもたらす分離仕事であり、これら3つの温度水準は  $T_H > T_L > T_C$  の関係にある。

3. ケミカルヒートポンプシステムの評価

熱駆動型昇温モード・ケミカルヒートポンプのエネルギー効率  $\eta$  は式(2)で評価される。なお、機械式(圧力・電力)のヒートポンプでは、分母が汲み上げに要した動力となる(COP)。

$$\eta = [\text{高温熱量}] / [\text{汲み上げに要したエネルギー量}] \quad (2)$$

熱駆動型ヒートポンプシステムでは、液相反応温度  $T_L$  で供給熱量  $Q_L$  を与えて吸熱反応を進め、冷却温度  $T_C$  で冷却熱量  $Q_C$  を奪って分離仕事を行い、高温の気相反応温度  $T_H$  で発熱量  $Q_H$  を回収する。エンタルピーの保存(第一法則)とエントロピーの保存(第二法則)から

$$Q_L = Q_H + Q_C \quad (3)$$

$$Q_L / T_L = Q_H / T_H + Q_C / T_C \quad (4)$$

最大熱効率値  $\eta_H(\max)$  はヒートポンプ熱効率の定義(昇温モード) [ $\eta_H = Q_H / Q_L$ ] から、

$$\eta_H(\max) = (1 - T_C / T_L) / (1 - T_C / T_H) \quad (5)$$

例えば、供給熱温度  $T_L$  を  $200^\circ\text{C}$ 、冷却温度  $T_C$  を  $25^\circ\text{C}$ 、昇温熱温度  $T_H$  を  $300^\circ\text{C}$  とすると、最大熱効率は  $77.1\%$  と算出される(Fig. 3)。

一方、ケミカルヒートポンプをエクセルギーの観点から評価する場合は、温度  $T$  の熱量  $Q$  をエクセルギー  $E = Q(1 - T_0 / T)$  ( $T_0$  は標準温度)に置き換え、機械・電気エネルギーはエクセルギー  $E$  に等値して式(6)で定義されるエクセルギー利得率を用いる。

$$E = Q_H(1 - T_0 / T_H) / Q_H(1 - T_0 / T_L) \quad (6)$$

ケミカルヒートポンプの作動物質はシステム内を循環し繰り返し化学反応に寄与するので、システム全体としては、投入前と投入後の物質に付随するエクセルギーはどこで前後をとっても相等しい。しかし、システムを構成する要素機器は、ユーティリティ流れとしてみると、それぞれについて供給・回収・損失という変化がある(Fig. 4)。

4. ケミカルヒートポンプのエクセルギー解析

4-1 エクセルギー解析の方法

アスペンプラス・プログラムの化学物性データバンクを使ってフィードストリームの成分流量を決め、熱力学的条件を指定して、本ケミカルヒートポンププロセスフローシートに適用し、エクセルギー流れを解析した。

ヒートポンプのような熱エネルギーの質的変換操作はエクセルギー損失を避けられず、熱効率の低下がある。化学プロセス内で発生するエクセルギー損失は、操作の不可逆性(エントロピーの生成)に起因していて、主なものは次の5項目とされる[7]。①化学反応の不可逆性により生ずる損失②混合や拡散の不可逆性により生ずる損失③伝熱の不可逆性による損失④流動の不可逆性による損失⑤異なるエネルギー形態間の不可逆変換により生ずる損失。システムを構成する要素機器のそれぞれがもたらすエクセルギー損失の評価は、全エクセルギー損失の低減に最も効果的な装置・プロセスの改良、システム改善の目標を与える[7]。

エネルギー利用の有効性をエクセルギーで評価する場合、エクセルギー損失と並んで重要な基準となるのは、システムに投入するエクセルギーとシステムで回収されるエクセルギーの比：エクセルギー利得率である。熱駆動式ケミカルヒートポンプはエネルギー物質併産システムの一つなので、物質流れに付随するエクセルギー ( $E = H - T\Delta S$ ) とユーティリティ流れに付随するエクセルギー

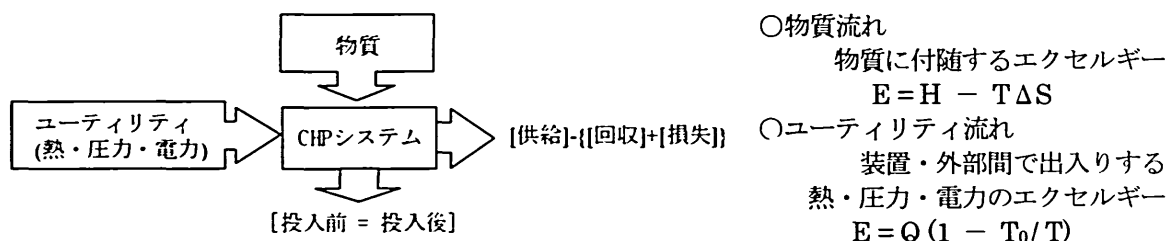


Fig. 4 ケミカルヒートポンプにおけるエクセルギー流れ

(熱出入りなら  $E = Q(1 - T_0/T)$ ) は分けて評価するのがよい (Fig. 4)。物質循環システムのエクセルギー利得率評価は、ユーティリティ流れのみに着目し、投入エクセルギーと回収エクセルギーの比から算出する。

4-2 メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートポンプの解析

メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートポンプに関する物質収支、熱収支、プロセス全体の最適操作条件、システム熱効率ならびにエクセルギー利得率

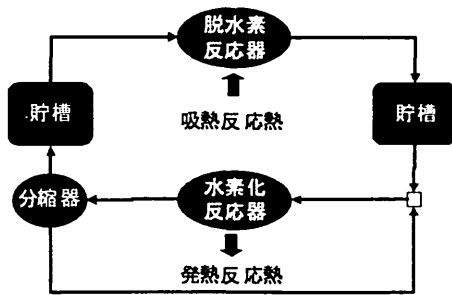


Fig. 5-1 分縮器付設型

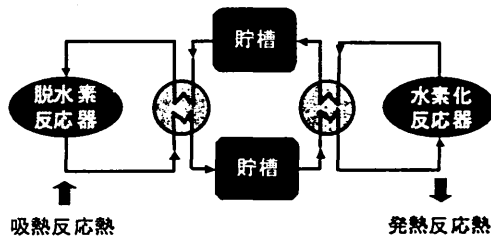


Fig. 5-2 熱交換器付設型

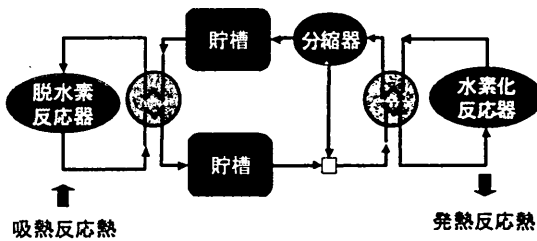
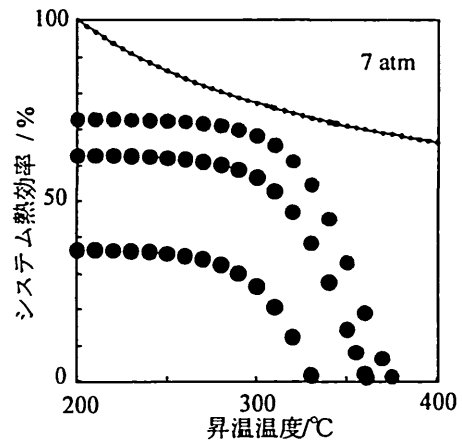
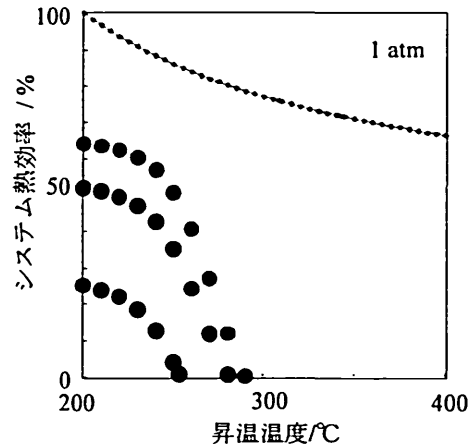


Fig. 5-3 熱交換器分縮器付設型

の算出は、4 タイプのシステム(①基本型(Fig. 2)②分縮器付設型(Fig. 5-1)③熱交換器付設型(Fig. 5-2)④熱交換器分縮器付設型(Fig.5-3))について、脱水素転化率、水素化反応器温度、基質供給温度、分縮器温度、全圧をシュミレーション操作変数に選び、Redlich-Kwong-Soave 方程式[8]を用いた状態量推算を基盤に、アスペンプラスプロセスシュミレータを用いて行った。



脱水素反応温度：200℃、  
脱水素転化率：●50%、●30%、●10%、  
.....熱力学的限界値

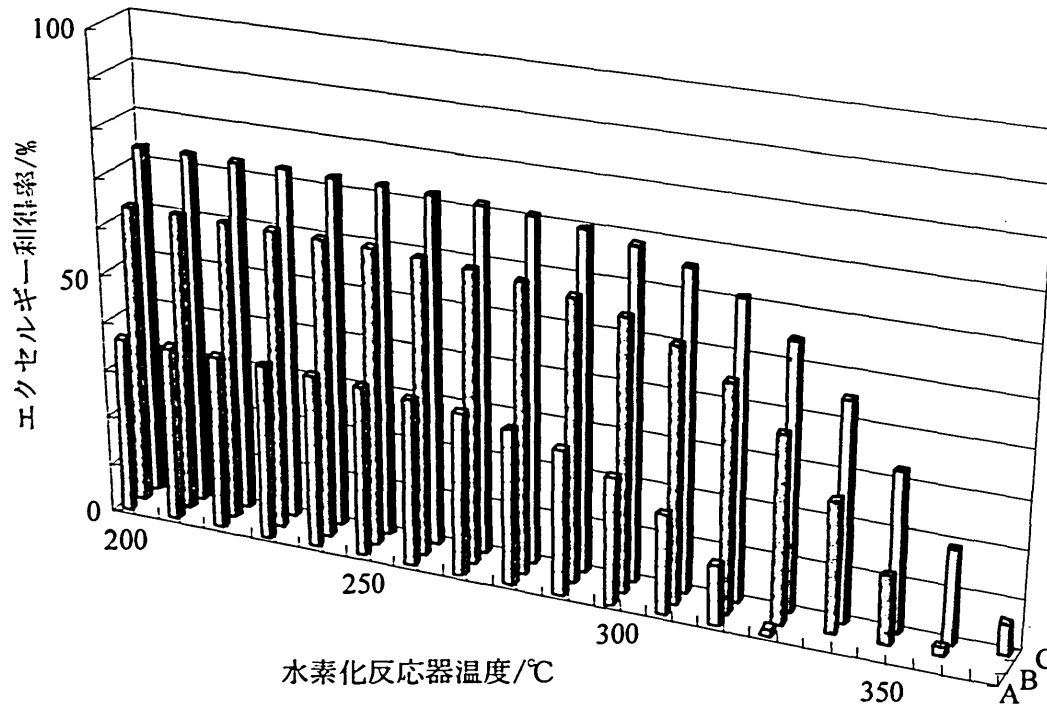
Fig. 6 メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系熱交換器分縮器付設型・蓄熱昇温システムの熱効率

Table 1 熱交換器分縮器付設ケミカルヒートポンプシステムにおけるエクセルギーの出入り

操作 パラメータ	加熱温度/°C	200	200	200	299
	脱水素転化率/%	10	50	50	50
	圧力/atm	7	7	1	7
	昇温温度/°C	250	250	250	300
エクセルギーE	吸熱反応器/MW	1.3	3.4	3.2	3.2
	発熱反応器/MW	0.5	2.5	1.7	2.3
	利得率/%	36.5	74.3	52.2	71.4

Table2 前表最右欄と同一フローでのシステム要素機器出入口における温度・流速とエクセルギー

要素機器		脱水素反応器	水素化反応器	熱交換器		分縮器	貯相 吸熱→発熱
				吸熱側	発熱側		
温度/K	入口	445	554	473	573	303	396
	出口	473	573	396	303	298	298
	入口	-	-	298	298	-	-
	出口	-	-	445	554	298	-
流速 /kmolh <sup>-1</sup>	入口	101	481	242	346	346	242
	出口	242	346	242	346	245	242
	入口	-	-	101	481	-	-
	出口	-	-	101	481	101	-
エクセルギー /kW	入口	3.3	5.4	4.2	5.4	1.2	2.1
	出口	4.2	5.4	3.4	1.2	0.3	3.4
	入口	-	-	0.7	2.4	-	-
	出口	-	-	3.3	5.4	0.8	-



設定条件：加熱温度 200°C、圧力 7atm、脱水素転化率 A 10% B 30% C 50%

Fig. 6 熱交換器分縮器付設型ヒートポンプシステムにおけるエクセルギー利得率

脱水素反応器、水素化反応器、分縮器および2種の熱交換器を組み合わせた熱交換器付設型(Fig. 5-3)については、さらに詳しくシステム熱効率を検討した(Fig. 6)。熱交換器をつけると反応器に入る基質保有の顕熱が増え、分縮器をつけると反応器に入る基質組成が化学平衡上有利となり、また、脱水素転化率が高いほどシステム熱効率は向上することが示された。脱水素転化率が大きくなると、脱水素反応に必要な熱量が増える分、式(5)の分母は大きくなるけれども、同時にトルエン・水素の量が増えるので、水素化反応による発熱量が増大し、システム熱効率を向上させる事情にあることがわかった。

エクセルギーの投入/回収比から算出されるエクセルギー利得率は、同じシステムでも、脱水素転化率と圧力が高いほど顕著に大きくなる(Table 1)。250°Cと300°Cの比較にみるように、式(5)における分子は昇温温度を上げるとカルノー係数項では増大するものの、回収熱量が化学平衡の制約で回収熱量が低減するため、エクセルギー利得率は若干低下する。エクセルギー利得率を向上させるには、脱水素転化率10%から50%へと増大させ、供給熱をそれだけ多く反応熱に振り向けたとき、圧力を1 atmから200°Cが沸点となる7 atmに上げ、脱水素反応器での沸騰条件は維持しつつ水素化反応器平衡転化率を高めたときに、実現することが確かめられた。

エクセルギー損失を作動物質流れのエクセルギー出入りに限定するなら、その値は伝熱の不可逆性により生ずる要因のみが考慮され表2と表1を比べれば明らかかなように、極めて小さい。

## 6. 結 言

メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートポンプは、200°C程度の低品位排熱に適合した蓄熱昇温システムである。不安定な供給温度水準あるいは供給時間であっても、また需要にあわせた熱供給でも、化学エネルギーの特質を生かした対応が考えられる。スタートアップの過渡応答に別として、貯槽と分縮器の操作温度が室温である限り、エクセルギー利得率からみた利点は大きいと言えよう。

## 7. 参考文献

1. 小高有二、資源エネルギー年鑑1999/2000、通産省資料調査会(2001)、巻頭言。
2. 柏木孝夫、エネルギーと地球環境、平田賢、岡本史紀(編)、日刊工業新聞社(1996)、83-155頁。
3. 小島和夫、入門化学統計熱力学、講談社サイエンスフィック(1990)、111-136頁。
4. M.Prevost, R.Bugarel, Theoretical and technical aspects of a chemical heat pump, Proc. 2nd World Congr Chem. Eng., Vol.2(1981), pp. 585-590.
5. D.R.Stull, E.F.Westrum, Jr., G.C.Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York (1969), pp15-20.
6. 丸山裕子、程島真哉、斉藤泰一、水素エネルギーシステム、26(2)、(2001)、38-43頁。
7. 亀山秀雄、エクセルギー工学、(編)吉田邦夫、共立出版(2000)、71-74頁