

令和元年6月18日現在

機関番号：50101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14923

研究課題名(和文) 外気の冷熱を利用するガスハイドレート発電システムの熱源温度条件の緩和に関する研究

研究課題名(英文) Research on the rise of the heat sink temperature of the gas hydrate power generation system using the cold energy of the outside air

研究代表者

川合 政人 (Kawai, Masahito)

函館工業高等専門学校・生産システム工学科・助教

研究者番号：70511278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、常温付近のわずかな温度差によって生成・解離し、多量の二酸化炭素を吸収・放出するという、二酸化炭素ハイドレートの特異な特性を利用した発電システムに関する調査を行った。本研究では特に、生成促進剤が生成条件を高温・低圧側にシフトする効果が発電システムのエネルギー貯蔵速度とエネルギー貯蔵量に及ぼす影響について、実験と数値解析による調査を行った。実験の結果から、生成促進剤を用いた場合、ハイドレートの生成速度が7倍に増加することが明らかになった。また、戸建て住宅に本発電システムを導入した場合の解析結果から、生成促進剤を用いた場合、購入電力量の削減量が1.8倍に増加することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素ハイドレートに生成促進剤を加えると相平衡圧力が高温かつ低圧力側にシフトすることは既に知られていたが、生成速度への影響は不明だった。本研究では、生成速度が増加することを実験的に明らかにした点で学術的意義がある。また、生成速度の増加が発電システムに及ぼす影響を解析的に明らかにした。これは未利用エネルギーを活用した新たな発電システムの実現性を高めた点で社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, a carbon dioxide hydrate power generation system was investigated. The hydrate has a unique property which formation and dissociation is occurred due to a slight temperature difference around normal temperature and a large amount of carbon dioxide is absorbed and released.

In this study, I carried out experiments and numerical analysis on the effect of Cyclopentan as a formation promotor on the energy storage rate and energy storage capacity of the power generation system.

As a result of the experiment, it was revealed that the rate of hydrate formation was increased seven times when the formation promotor was used. In addition, as a result of analysis on a detached houses introduced the power generation system, it was revealed that the reduction amount of purchased electricity is increased by 1.8 times when using the formation promotor.

研究分野：熱工学

キーワード：ガスハイドレート 二酸化炭素 発電システム

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

・常温付近の未利用エネルギーの活用:有機ランキンサイクルやカーナサイクルが競合する技術と考えられる。有機ランキンサイクルは 350 K 以上での利用実績が多く、カーナサイクルは機器構成がランキンサイクルに比べて複雑で MW 級の大規模発電に適している(Lecompte, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 47, 2015)。それに対して、本研究で提案している CO₂ ハイドレート発電システム(以下、CO₂-H 発電システムとする)は、273 K 付近のわずか数十 K 程度の温度差で運転可能であり、発電規模は生成する CO₂ ハイドレートの量で変更可能である。

・CO₂ ハイドレートの活用:海底のメタンハイドレート層に CO₂ ガスを注入して CO₂ ハイドレートを生成し、その反応熱によってメタンハイドレートを分解してメタンガスを回収する方法(Kang et al., The Journal of Physical, 2015)や、CO₂ ハイドレートの潜熱の大きさに着目し、冷凍サイクルへの応用を試みている例がある(Jerbi, et al., International Journal of Refrigeration, 33, 2010)が、研究代表者以外の研究グループによる CO₂ ハイドレートによる発電の試みは見当たらない。

(2) 研究代表者のこれまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯と、これまでの研究成果について発展させる内容

図 1 に研究代表者が提案している従来の CO₂-H 発電システムの概要と先行研究での課題を示す。これまでの研究代表者の研究によって、冷熱源と温熱源の温度がそれぞれ 253 K と 313 K の場合に、水 1 m³ 当たり 1.4 kWh の正味電力を得られることが数値解析によって明らかにされている(川合他, 日本機械学会論文集, Vol. 82, No.835, 2016)。寒冷地において外気の温度が 253 K 以下となる時間は限られるので、より高い温度の冷熱源でエネルギーの貯蔵を可能とする必要がある。冷熱源の温度の上昇は、ハイドレートの生成速度を低下させてエネルギー貯蔵に要する時間の増大を招く。生成速度はハイドレートの生成圧力と相平衡圧力との圧力差に比例する。一方、相平衡圧力は、純粋な CO₂ ハイドレートにシクロペンタン、またはその誘導体(c-C5H10, c-C5H8O, c-C5H9F)を生成促進剤として加えることで高温・低圧側へ移動することが松本らによって報告されている(Matsumoto et al., Fluid Phase Equilibria, Vol. 362, 2014)。従って、これらの促進剤を用いれば、生成速度が向上し冷熱源の温度が 253 K 以上でのエネルギー貯蔵速度の低下が改善されるとの着想に至った。

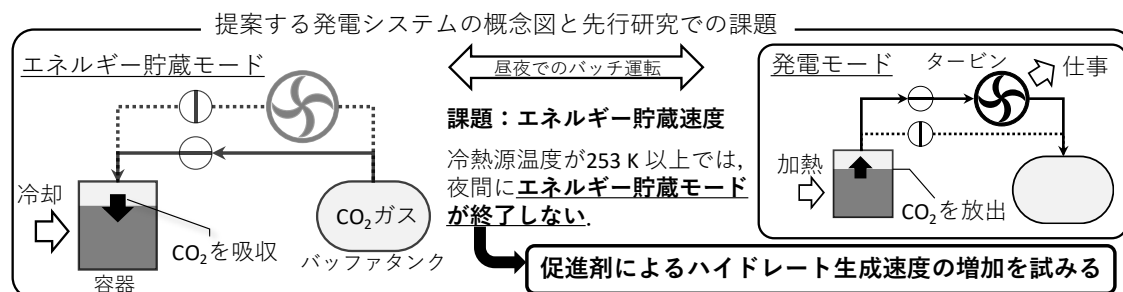


図 1 提案する CO₂-H 発電システムの概要と先行研究での課題

松本らの研究では相平衡圧力は報告されているが、生成速度については議論されておらず、促進剤を用いた生成反応での総合速度定数は明らかになっていない。また、これらの促進剤を加えた CO₂ ハイドレートでは、同一容積に充填可能な水の質量、ハイドレートが生成する際の CO₂ 分子と水分子の物質質量の比(水和数)が変化するので、促進剤も含めた単位容積あたりの CO₂ の吸収量が低下すると考えられる。CO₂ の吸収量はエネルギー貯蔵量に影響するので、生成速度とともに重要な特性である。

2. 研究の目的

生成条件を高温・低圧側にシフトする作用をもつ生成促進剤の効果が、CO₂-H 発電システムのエネルギー貯蔵速度とエネルギー貯蔵量に及ぼす影響について、実験と数値解析の結果をもとに検討を行い、CO₂-H 発電システムの導入効果の向上を目指す。

3. 研究の方法

(1) 相平衡圧力の測定

本研究で使用する実験装置での計測結果の妥当性を確認するため、ガスハイドレートの相平衡圧力の測定を行い、文献値との比較を行った。ハイドレートの系は、純水と二酸化炭素(以降、Simple と記す)、純水とシクロペンタンと二酸化炭素(以降、C₅H₁₀ と記す)の二種類と

した。実験装置の反応容器は内容積 100 ml の SUS304 製で、容器内に 50ml の純水、または、25ml の純水と 25ml の促進剤を充填した。容器の周囲に熱媒体を供給して 30℃に保ち、容器内に 3MPa の二酸化炭素を充填し十分に溶解させた。ついで、熱媒体の温度を調節して容器内温度を 0℃まで冷却してハイドレートを生成させた。ハイドレートの生成完了は、容器内へ流入する二酸化炭素の量が時間とともに低下し、流入がなくなることで判断した。生成完了後、出口側バルブを開いて、容器内圧力が 0℃での相平衡圧力となるまで容器内の二酸化炭素を放出した。その後、容器内を 1℃に昇温してから、相平衡となった際の圧力を計測した。以後、1℃ずつ温度を上昇させて計測を繰り返した。

(2) 生成速度と生成量の計測

(1) の実験と同様の装置を使用して、生成速度と生成量の計測を行った。(1)での測定と同様に、純水または純水とシクロペンタンを充填したのち、容器内に 3MPa の二酸化炭素を充填し、十分に溶解させた。溶解後、入口側のバルブを閉じて反応容器内を密閉した。その後、熱媒体の温度を調節して反応容器内を 0℃まで冷却した。ハイドレートの生成による、二酸化炭素の充填物への吸収量 $\Delta n_{\text{CO}_2,t}[\text{mol}]$ は以下の式で計算した。

$$\Delta n_{\text{CO}_2,t} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{R} \left(\frac{P_0}{Z_0 T_0} - \frac{P_t}{Z_t T_t} \right) \quad (1)$$

ここで、 $V_{\text{CO}_2}[\text{m}^3]$ は反応容器内の充填物を除いた容積、 $R[\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}]$ は一般気体定数、 $P[\text{MPa}]$ 、 $T[\text{K}]$ 、 Z はそれぞれ、反応容器内の圧力、温度、その圧力と温度条件下での二酸化炭素の圧縮係数である。添え字 0 は生成開始時刻、 t は計測から t 秒後を示す。

(3) CO₂-H 発電システムの動作解析

先行研究で作成したシミュレーションモデルを用いて CO₂-H 発電システムの冬季間での動作解析を行った。先行研究では Simple での解析しか行われていなかったが、本研究ではシクロペンタン、シクロペンタノン、フルオロシクロペンタンに関する解析を行った。上で述べた各ハイドレート系を用いた CO₂-H 発電システムについて、低温熱源とする寒冷大気のを 253 K から 273 K とした場合の発電電力量 (エネルギー貯蔵量)、エネルギー貯蔵速度を解析モデルで計算した。発電モードでは、高温熱源からハイドレートが充填されている反応容器内へと熱を取り込み、解離による高圧の CO₂ ガスを発生させる。CO₂ ガスはアクチュエータで機械仕事に変換されたのちバッファタンクに貯蔵される。次いで、エネルギー貯蔵モードでは、低温熱源から反応容器内へと冷熱を取り込み、ハイドレートを再び生成して 1 サイクルを終了する。各モードにおいて、反応容器内に熱を取り込むために、ラジエータと反応容器の間で熱媒体を循環させるポンプを駆動するために電力を消費する。従って、CO₂-H 発電システムで得られる正味の発電電力量 $W_{\text{g,net}}[\text{Wh}]$ は、発電機端での電力量 $W_{\text{g}}[\text{Wh}]$ と循環ポンプで消費される電力量 $W_{\text{p,g}}[\text{Wh}]$ の差で計算される。

エネルギー貯蔵速度 $\dot{E}_{\text{es}}[W]$ は式 (2) で計算した。式 (2) において、 $W_{\text{g,net}}[\text{Wh}]$ は発電モード終了時の正味の発電電力量でありエネルギー貯蔵量と等しい。また、 $t_{\text{es}}[\text{h}]$ はエネルギー貯蔵モードに要した時間である。

$$\dot{E}_{\text{es}} = \frac{W_{\text{g,net}}}{t_{\text{es}}} = \frac{W_{\text{g}} - W_{\text{p,g}}}{t_{\text{es}}} \quad (2)$$

エネルギー貯蔵モードでの消費電力 $P_{\text{es}}[W]$ は式 (3) で計算した。式 (3) において、 $W_{\text{p,es}}[\text{Wh}]$ はエネルギー貯蔵モード中にポンプを駆動するために消費した電力量である。

$$P_{\text{es}} = \frac{W_{\text{p,es}}}{t_{\text{es}}} \quad (3)$$

上に述べた手順で得た CO₂-H 発電システムのエネルギー貯蔵速度と消費電力の解析結果をもとにして、戸建て住宅の電力収支に関する解析を行った。本解析では、電力需要と寒冷大気のが 1 時間ごとに変化するものとした。電力需要については、北海道の札幌市の戸建て住宅の 1 月の代表日における電力需要の 1 時間ごとの計測値 $P_{\text{d,t}}[W]$ を使用した。寒冷大気の温度については、北海道の札幌市と北見市の 2016 年 1 月の外気温度の 1 時間ごとの計測値を使用した。

買電電力 $P_{c,t}$ [W] は式 (4) で計算した. 式 (4) の $P_{d,t}$, $P_{es,t}$ はそれぞれ, 上に述べた電力需要の計測値, エネルギー貯蔵モードで消費する電力 (式 (3)) である. $P_{g,t}$ [W] は CO₂-H 発電システムの発電電力であり, 電力需要に応じて任意に調整できると仮定し, その上限は定格出力である 700 W とした.

$$P_{c,t} = P_{d,t} + P_{es,t} - P_{g,t} \quad (4)$$

CO₂-H 発電システムの貯蔵エネルギー E_t [Wh] は式 (5) で計算した. ここで, $\dot{E}_{es,t}$ はエネルギー貯蔵速度であり, 式 (2) で計算した. Δt はサンプリング時間で, 電力需要と外気温度のデータ時間間隔に合わせて 1 時間とした.

$$E_t = E_{t-1} + \dot{E}_{es,t}\Delta t - P_{g,t}\Delta t \quad (5)$$

本解析では, 式 (6) で計算される買電電力の低減量 δ [Wh] で CHEG を導入する効果の評価した. ここで, W_d [Wh] と W_c [Wh] は, 電力需要と買電電力の積算値 (1 月 1 日から 1 月 31 日まで) である. CO₂-H 発電システムが導入されない場合に δ は 0 となり, 値が大きいほど導入効果が高いことを示す.

$$\delta = W_d - W_c \quad (6)$$

4. 研究成果

(1) 相平衡圧力の測定

結果を図 2 に示す. 横軸と縦軸はそれぞれ, 容器内の温度と圧力である. 四角と三角のマーカーはそれぞれ, Simple と C₅H₁₀ を示しており, 白抜きは文献値, 黒の塗潰しは計測値である. 図より, いずれの系でも文献値と同様の測定結果となっており, 本研究で使用する実験装置での計測結果の妥当性が確認された.

(2) 生成速度と生成量の計測

図 3 は生成量の時間変化であり, 横軸は生成開始からの時刻, 縦軸は充填された水量あたりの二酸化炭素の吸収量である. 図より, Simple の最終的な吸収量がおよそ 10 ml/g であるのに対して, C₅H₁₀ では 27 ml/g となっており, 大幅にハイドレートの生成量が増加していることがわかる. 図 4 は生成量の時間変化から計算した生成速度を示しており, 横軸は生成開始からの時間, 縦軸は充填水量あたりの生成速度である. 図より, 最大値と比較すると C₅H₁₀ は Simple の 7 倍程度の値を示している. また, 生成開始から 1 時間経過した時点で 2 つ目のピークがみられる. この現象の機構については, 今後さらなる調査が必要である.

(3) CO₂-H 発電システムの動作解析

図 5 は熱源温度とエネルギー貯蔵速度の関係を解析した結果である. 縦軸はエネルギー貯蔵速度, 横軸は低温熱源の温度であり, Simple と各促進剤を加えた系の結果を示した. 図 5 より, いずれの系でも熱源温度の上昇によりエネルギー貯蔵速度が減少しており, Simple でその傾向が顕著である. 図 6 はエネルギー貯蔵モード

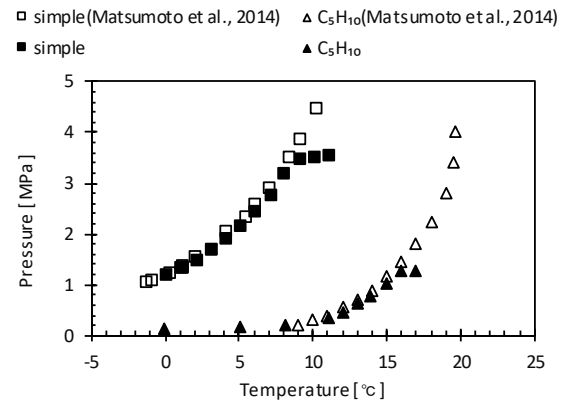


図 2 本研究で使用した実験装置での相平衡圧力の測定結果と文献値との比較

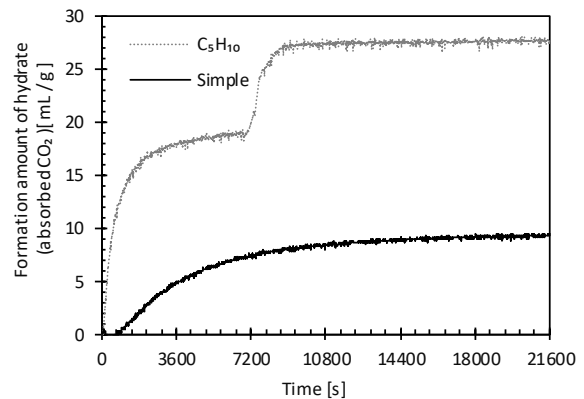


図 3 生成量の時間変化

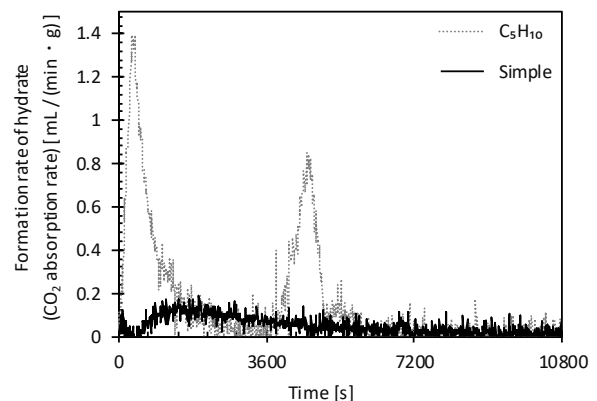


図 4 生成速度の計算結果

での消費電力の解析結果である。縦軸はエネルギー消費量であり、横軸およびプロットした項目は図5と同様である。図6より Simple の電力消費は熱源温度にあまり依存せず、他の系に比べて高い値を示している。

戸建て住宅の電力収支に関する解析で使用するため、図5と図6に示した各ハイドレート系の解析結果に対して多項式で近似関数を作成した。以降の解析では、エネルギー貯蔵速度 \dot{E}_{es} とエネルギー貯蔵モードでの消費電力 P_{es} は、時刻 t での寒冷大気温度から計算した。

図7は北見市の1月1日の解析結果であり、横軸に時刻、左の縦軸に電力をとり、需要電力 $P_{d,t}$ 、買電電力 $P_{c,t}$ 、CO₂-H 発電システムの発電電力 $P_{g,t}$ 、エネルギー貯蔵モードでのポンプ消費電力 $P_{es,t}$ の時間変化を示している。また、右の縦軸には温度をとり、寒冷大気温度 $\theta_{c,t}$ の時間変化を示している。開始から10時までエネルギー貯蔵が行われており、電力需要にポンプ消費電力が上乗せされて買電電力がわずかに増加している。11時から18時までCO₂-H 発電システムの発電による電力の供給が行われて、この時間帯の買電電力は0となっている。図5の場合では、エネルギー貯蔵時の買電電力の増加分は390 Wh、発電による買電電力の低減分は2380 Whで、正味の買電電力の1日での低減量 δ は1.99 kWhと計算される。

図8は、図7と同様の方法で札幌市と北見市の1月1日から1月31日までの外気温度を使用して解析を行い、買電電力の低減量を計算した結果である。札幌市と北見市の解析期間の平均温度はそれぞれ、269 Kと263 Kである。図8より、平均温度の低い北見市では、ハイドレート系の違いによる低減量の差異は小さく、40 kWhから50 kWhとなった。一方、札幌市では、純粋なハイドレートに対して、CO₂+c-C₅H₁₀系は低減量が1.8倍程度に増している。このことから、本解析で対象とした促進剤の中で、c-C₅H₁₀は、寒冷大気温度が比較的高い環境下において、CO₂-H 発電システムの導入効果の向上にもっとも効果的であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

①川合政人, 小原伸哉, 奥田学, 清水良平, 菊池祥庸, 石川恭介, 川合僚, 高島正光, 三河大祐, 寒冷大気を熱源とするCO₂ハイドレート発電システムによる戸建て住宅のエネルギー消費量削減に関

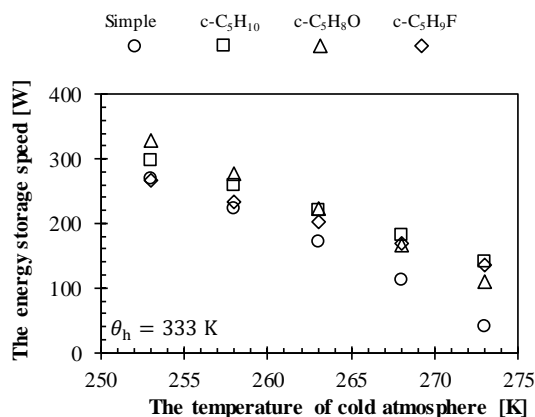


図5 熱源温度とエネルギー貯蔵速度の関係

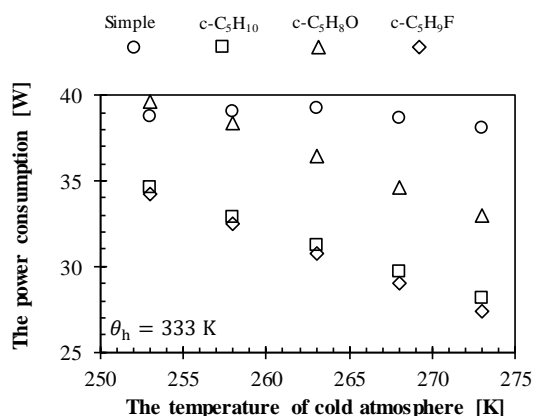


図6 熱源温度と消費電力の関係

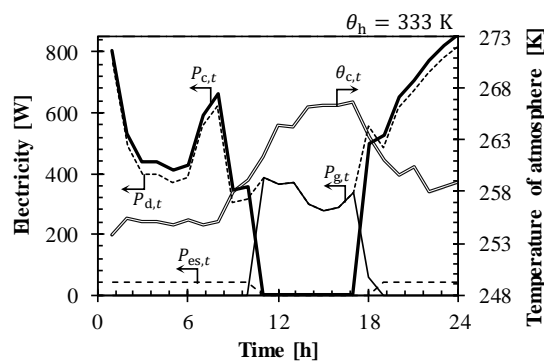


図7 CO₂-H 発電システムを導入した戸建て住宅での電力需給解析の一例

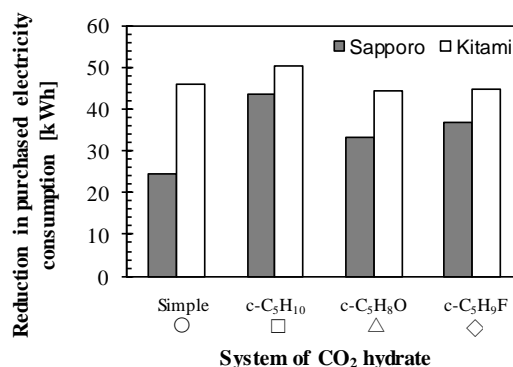


図8 CO₂-H 発電システムを導入した戸建て住宅での購入電力削減量の解析結果

する研究, 第 51 回空気調和・冷凍連合講演会, 第 51 回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集 (2017), pp. 40-43, 2017. 4. 19, 東京海洋大学 (東京都・江東区) .

②川合政人, 小原伸哉, CO₂ハイドレート発電システムの熱源温度条件に対する生成反応促進剤の影響に関する研究, 日本機械学会 2017 年度年次大会, 日本機械学会 2017 年度年次大会講演論文集 (2017), pp. J0610205, 2017. 9. 4, 埼玉大学 (埼玉県・さいたま市) .

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等: なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: なし

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8 桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 小原伸哉

ローマ字氏名: Obara Shin'ya

※科研費による研究は, 研究者の自覚と責任において実施するものです. そのため, 研究の実施や研究成果の公表等については, 国の要請等に基づくものではなく, その研究成果に関する見解や責任は, 研究者個人に帰属されます.