

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710081

研究課題名（和文） CO<sub>2</sub>ハイドレート蓄熱システムの開発に向けた基礎研究研究課題名（英文） Fundamental Study on the Thermal Energy Storage by using the CO<sub>2</sub> Hydrate

研究代表者

牧野 貴至（MAKINO TAKASHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・研究員

研究者番号：70455153

研究成果の概要（和文）：

CO<sub>2</sub>ハイドレートを利用する蓄熱システムに要求されるエネルギー量を低減するため、製造圧力の緩和と製造時の過冷却の抑制に取り組んだ。炭化水素を添加することで、CO<sub>2</sub>ハイドレートの製造圧力を最大 20 %以下まで低下できることを見いだした。CO<sub>2</sub>ハイドレートの融解エンタルピーは、CO<sub>2</sub>の分圧と補助剤に依存する。また、界面活性剤やイオン液体が、CO<sub>2</sub>ハイドレート製造時の過冷却抑制に有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

The CO<sub>2</sub> hydrate is a potential phase change material for the thermal energy storage. High-pressure conditions are generally required for the production of the simple CO<sub>2</sub> hydrate, while CO<sub>2</sub> + hydrocarbon hydrates can generate under moderate pressure conditions. The enthalpy of fusion depends on the partial pressure of CO<sub>2</sub> and hydrocarbons. Some surfactants and ionic liquids are effective in the suppression of supercooling during the CO<sub>2</sub> hydrate production.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：ガスハイドレート・二酸化炭素・蓄熱技術・省エネルギー・平衡物性

## 1. 研究開始当初の背景

蓄熱は電力平準化に有効な技術であり、一般に熱エネルギーを熱媒に貯蔵する。潜熱蓄熱材（Phase Change Material; PCM）は大きな融解エンタルピーを持つ物質であり、冷却水のように相転移を伴わない物質より多くの熱エネルギーを貯蔵できる。氷は代表的な PCM である。氷蓄熱システムにおける成績係

数 (COP) 向上の足枷は、氷製造のために要求される氷点以下の操作環境である。氷、つまり潜熱蓄熱材 (PCM) の製造環境を改善できれば COP の大幅な向上が期待できるため、氷に代わる PCM の開発が望まれている。

ガスハイドレートもまた PCM として利用できる物質であり、その融解エンタルピーはパラフィンや無機塩水和物と同等以上であり、

蓄熱密度に優れた PCM として期待できる。これまでに PCM として検討されたガスハイドレートは CFC、HCFC、HFC ハイドレートである。しかし、CFC と HCFC はオゾン層破壊物質であるため利用が禁止されており、HFC は温暖化ガス削減目標を考慮すると利用しないことが望ましい。そこで、本研究課題では、安価、低環境負荷、不燃な物質である CO<sub>2</sub> のハイドレートに注目する。Figure 1 に示すように、その融解潜熱量は氷をも上回っているため、氷蓄熱システムよりも省エネルギー (COP 向上)・省スペースな蓄熱システムの実現が期待できる。

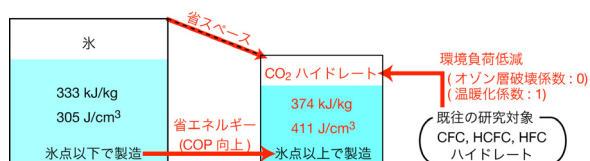


Fig. 1 CO<sub>2</sub> ハイドレートを利用する蓄熱システムの優位点.

## 2. 研究の目的

一般に、ガスハイドレートの製造にあたっては、低温高圧条件が求められる。CO<sub>2</sub> ハイドレートについても同様であり、CO<sub>2</sub> ハイドレートを利用する蓄熱技術を開発するにあたり、省エネルギーの観点から、製造圧力の緩和は重要な課題の一つである。そこで、ガスハイドレートに包接されて平衡圧力を低下させる補助剤に注目した。これら補助剤が、CO<sub>2</sub> ハイドレートの製造圧力をどの程度低下させるか、相平衡測定から明らかにする。また、補助剤は、ガスハイドレートの融解エンタルピーに影響すると予想されるため、CO<sub>2</sub>+補助剤ハイドレートの融解エンタルピーを推算して議論する。

もう一つのガスハイドレート製造時の課題として、大きな過冷却が挙げられる。一方で、過冷却幅を小さくすると、ガスハイドレートの生成に長時間を要し、一日以上生成しないケースもある。蓄熱プロセスでガスハイドレートを利用する際、その迅速な生成と省エネルギーが求められるため、こうした課題を解決することが望まれている。本研究では、界面活性剤やイオン液体に注目した。これらの物質を添加したことによる影響を、過冷却度や生成誘導時間を指標として、議論する。

## 3. 研究の方法

### (1) 四相平衡関係の測定

補助剤の製造圧力緩和を議論するため、CO<sub>2</sub>+補助剤ハイドレート系の四相平衡関係を測定した。サファイア窓付きの高圧セルに蒸留水と補助剤を仕込んだ後、高圧セルを恒温水槽に浸けた。恒温水槽の温調は Taitec

CL-80R (温調精度  $\pm 0.03$  K) にて行った。セル内部の脱気と CO<sub>2</sub> によるバブリングを数回繰り返して、セル内部に存在する空気を取り除いた。続いて、目標圧力まで CO<sub>2</sub> にて昇圧し、系を冷却・攪拌してガスハイドレートを生成させた。攪拌は攪拌翼を上下振動させることで行った。四相 (ガス相+水相+補助剤相+ガスハイドレート相) が共存する状態まで昇温した後、温度を一定に保った。圧力変化が  $0.001 \text{ MPa h}^{-1}$  以下となった点を平衡と見なし、この時点の温度と圧力を四相平衡条件とした。温度はサーミスター温度計 (Takara D642) で、圧力はダイヤフラム式圧力計 (Druck IDOS UPM) で測定した。温度と圧力の不確かさはそれぞれ  $0.02 \text{ K}$ ,  $0.02 \text{ MPa}$  である。

### (2) 過冷却度の測定

氷をモデル物質として、界面活性剤の添加による過冷却度の変化を測定した。測定には、示差走査熱量計 (DSC、セイコーインスツルメンツ製、DSC220) を用いた。20 mg の水溶液をアルミニウム製パンに仕込み、基準パンは空とした。ヒステリシスの影響を避けるため、水溶液はフレッシュなものを使用した。いずれのパンも  $278 \text{ K}$  で 30 分維持した後、 $1 \text{ K min}^{-1}$  の速度で  $248 \text{ K}$  まで冷却した。その後、各パンを同じ速度で  $283 \text{ K}$  まで昇温した。冷却時にピークが検出された温度と  $273.15 \text{ K}$  の差を過冷却度とした。測定を 10 回繰り返して、その平均を用い、過冷却度に及ぼす界面活性剤の影響を議論した。相転移温度の不確かさは  $0.05 \text{ K}$  である。

### (3) 生成誘導時間の測定

3-(1) の相平衡測定と同じ装置を用いて、CO<sub>2</sub> ハイドレートの生成誘導時間に及ぼすイオン液体の影響を測定した。温度と圧力は、1 s ごとにデータロガー (横河電機、MX100) で取得した。イオン液体水溶液を高圧セルに仕込み、 $280.65 \text{ K}$  に制御した恒温水槽に浸けた。ヒステリシスの影響を避けるため、水溶液はフレッシュなものを使用した。2 h 温度を維持して熱平衡に到達させた後、CO<sub>2</sub> をバブリングして内部を脱気した。直ちに  $3.90 \text{ MPa}$  まで CO<sub>2</sub> で加圧し、攪拌と計測を開始した。攪拌翼は  $107 \text{ rpm}$  の一定速度で上下振動させた。CO<sub>2</sub> ハイドレートの生成は発熱反応であるため、その生成に伴い、セル内部の温度がステップ状に変化した。この時間と攪拌開始時間の差を生成誘導時間とした。各サンプルについて 5 回測定を繰り返して、いずれの測定でも CO<sub>2</sub> ハイドレートが生成した。

## 4. 研究成果

### (1) 四相平衡関係

Figure 2 に、CO<sub>2</sub>+炭化水素ハイドレート系

の四相平衡関係を示す。プロモシクロペンタンを添加した系では、CO<sub>2</sub>ハイドレート系と同じ相平衡関係を示す。したがって、プロモシクロペンタンはガスハイドレートに包接されない。一方、CO<sub>2</sub>ハイドレート系と比較して、CO<sub>2</sub>+シクロペンタン系、CO<sub>2</sub>+シクロペンタノン系は、平衡曲線が高温低圧側へシフトしている。これは、各炭化水素が、ガスハイドレートに包接されることを示す。以上より、シクロペンタンとシクロペンタノンは製造圧力の緩和に有効であり、緩和幅の大きさから、シクロペンタンがより優れた補助剤である。

Figure 3 に、CO<sub>2</sub>+補助剤ハイドレート系の融解エンタルピーの圧力依存性を示す。なお、CO<sub>2</sub>ハイドレートの融解エンタルピーは、CO<sub>2</sub>+

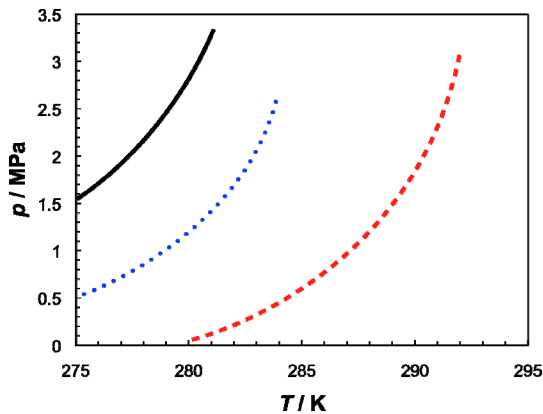


Fig. 2 CO<sub>2</sub>+補助剤ハイドレート系の四相平衡関係. 赤 CO<sub>2</sub>+シクロペンタン系; 青 CO<sub>2</sub>+シクロペンタノン系; 黒 CO<sub>2</sub>+プロモシクロペンタン系.

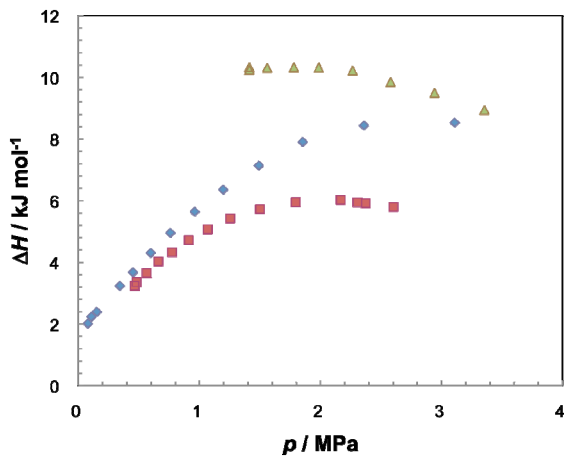


Fig. 3 CO<sub>2</sub>+補助剤ハイドレート系の融解エンタルピーの圧力依存性. ◆ CO<sub>2</sub>+シクロペンタン系; ■ CO<sub>2</sub>+シクロペンタノン系; ▲ CO<sub>2</sub>+プロモシクロペンタン系.

プロモシクロペンタンハイドレートと同等である。補助剤の種類に依存して、融解エンタルピーが変化している。また、プロモシクロペンタン系以外では、CO<sub>2</sub>分圧に依存して融解エンタルピーが大きくなる。等圧条件下では、シクロペンタノン、シクロペンタン、プロモシクロペンタンの順に融解エンタルピーが大きい。補助剤の包接により、CO<sub>2</sub>ハイドレートの融解エンタルピーが低下することが示唆される。したがって、製造圧力の緩和効果と合わせて考慮し、補助剤を決定する必要がある。

## (2) 過冷却度と界面活性剤

本研究で使用した界面活性剤はアニオン性の SDS、カチオン性の DTAB、非イオン性の F-127 であり、分子構造をそれぞれ Fig. 4 に示す。Figure 5 に界面活性剤水溶液の濃度と凝固点の関係をまとめた。蒸留水の凝固点が 251-254 K であるのに対し、SDS、DTAB、F-127 水溶液ではそれぞれ、260.1 K、260.1 K、258.4 K であり、界面活性剤が過冷却の改善に有効であることがわかる。界面活性剤の添加により、不均一核発生が促進されたため、過冷却幅が小さくなったと推測される。

Figure 5 から明らかなように、界面活性剤

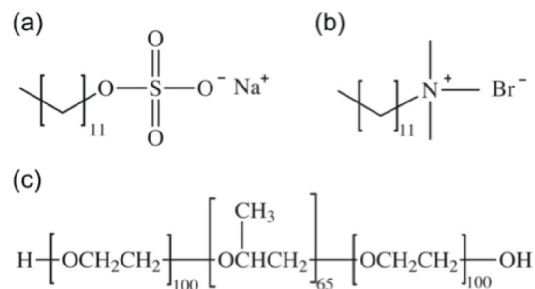


Fig. 4 界面活性剤の分子構造. (a) SDS; (b) DTAB; (c) F-127.

のモル分率も凝固点に影響しており、界面活性剤の種類ごとに挙動が異なる。SDS 系と DTAB 系はある組成で過冷却度が急に小さくなる。一方、F-127 系のみ、 $2.0 \times 10^{-5}$  の組成で最も高い凝固点を示した後、凝固点が再び低下する。この組成域付近から、F-127 水溶液の粘度が急激に上昇する。粘度が高いために結晶発生が抑制されたものと考えられる。SDS 水溶液と DTAB 水溶液の粘度はほとんど変化せず、水と同程度である。

SDS 水溶液と DTAB 水溶液の過冷却度と、各水溶液の表面張力の関係を Fig. 6 に示す。いずれの系においても、一定の表面張力に到達するまで過冷却度はほとんど変化しない。一方、表面張力が一定の値に到達すると、過冷却度は急激に小さくなる。これらの表面張力の値は、臨界ミセル濃度 (Critical

Micellar Concentration; CMC) 到達後の表面張力とほぼ合致している。したがって、界面活性剤分子により気液界面が完全に覆われることが、過冷却の抑制に重要であると考

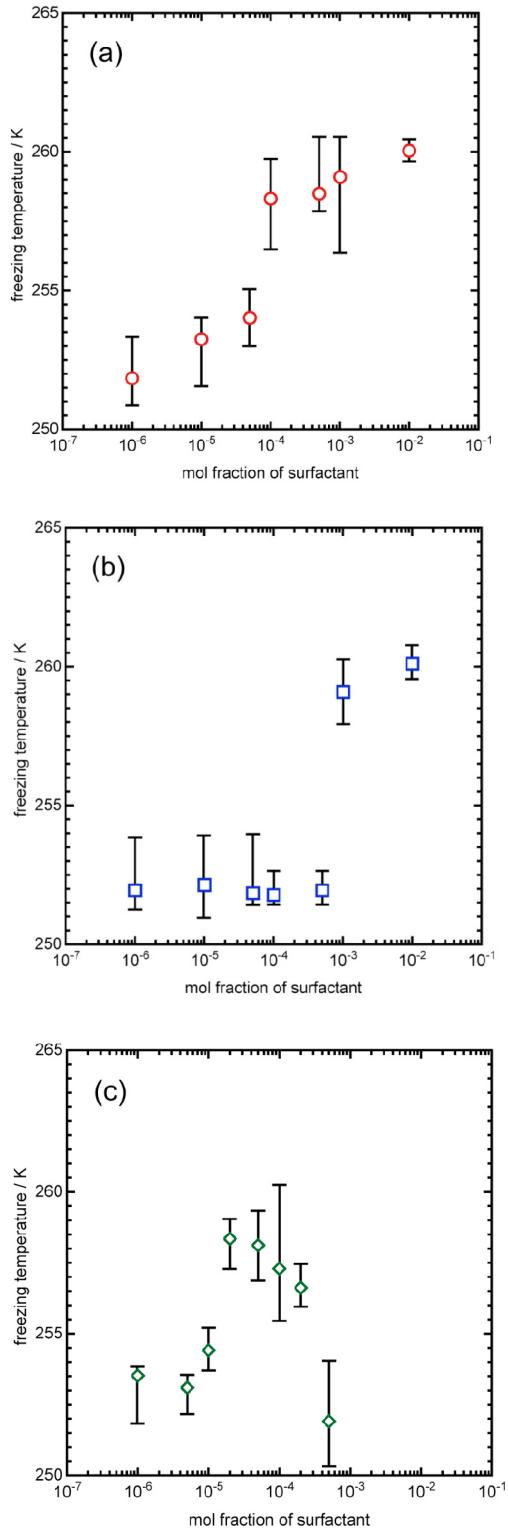


Fig. 5 界面活性剤の濃度と凝固点の関係。  
(a) SDS 系; (b) DTAB 系; (c) F-127 系.

えられる。また、以上の事実は、分子量の大きい非イオン性界面活性剤よりも、分子量が小さく、CMC が小さいイオン性界面活性剤が、過冷却の抑制に有効であることを示唆している。

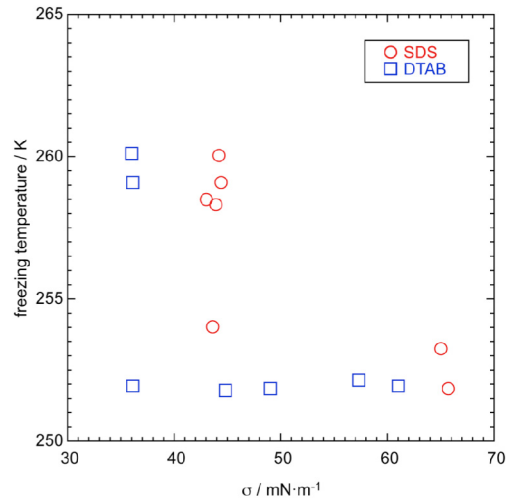


Fig. 6 界面活性剤水溶液の表面張力と凝固点. ○ SDS 系; □ DTAB 系.

### (3) 生成誘導時間とイオン液体

先の研究で、分子量の小さい界面活性物質が有効であることが明らかになった。そこで、同様の界面活性効果を有し、さらに、CO<sub>2</sub>との親和性も期待できるイオン液体に注目した。本研究で使用したイオン液体の分子構造を Fig. 7 にまとめた。

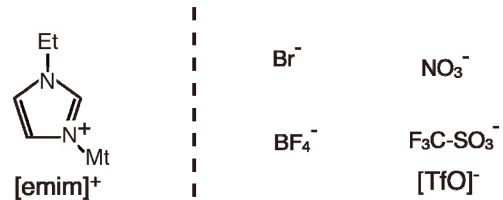


Fig. 7 イオン液体の分子構造.

まず、イオン液体が CO<sub>2</sub> ハイドレートの平衡圧力に及ぼす影響が不明であったため、まず、相平衡測定を行った。Figure 8 に、イオン液体水溶液から調製した CO<sub>2</sub> ハイドレートの相平衡条件を示す。イオン液体濃度が 0.10 mol% の場合、三相平衡条件は蒸留水から調製した場合と有意の差は認められなかった。一方、イオン液体の濃度を 1.04 mol% とすると、蒸留水系と比較して、相平衡曲線が低温高圧側へシフトした。すなわち、高濃度のイオン液体は、ガスハイドレートの熱力学的な生成阻害剤として機能する。本研究では、0.10 mol% イオン液体水溶液系で、CO<sub>2</sub> ハイドレートの生成誘導時間を測定することとした。

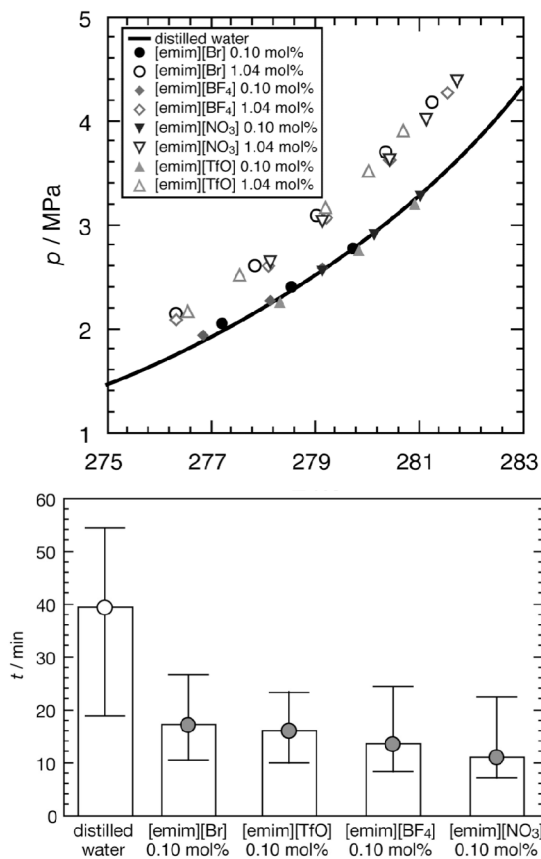


Fig. 9 CO<sub>2</sub>ハイドレートの生成誘導時間  
(生成温度 280.15 K, 初期圧力 3.90 MPa).

Figure 9 に CO<sub>2</sub>ハイドレートの生成誘導時間を示す。蒸留水の場合、CO<sub>2</sub>ハイドレートは 39 min 後に生成する。一方、イオン液体を添加した場合、いずれも 20 min 以内にイオン液体が生成している。[emim][Br]系、[emim][TfO]系、[emim][BF<sub>4</sub>]系、[emim][NO<sub>3</sub>]系の生成誘導時間はそれぞれ、17 min、16 min、13 min、11 min であった。[emim][NO<sub>3</sub>]水溶液では、蒸留水の 3 分の 1 以下の時間で CO<sub>2</sub>ハイドレートが生成する。生成誘導時間はイ

オン液体の種類に依存しているが、そのメカニズムについては今後の研究で明らかにする必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Takashi Makino, Yuuki Matsumoto, Takeshi Sugahara, Kazunari Ohgaki, Hiroki Masuda, “EFFECT OF IONIC LIQUID ON HYDRATE FORMATION RATE IN CARBON DIOXIDE HYDRATES”, Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, 査読無, 2011, USB.  
<http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00554.pdf>
- ② Takashi Makino, Tatsuya Sakamoto, “Ionic and nonionic surfactant effects on the degree of supercooling of water”, Physics and Chemistry of Ice, 査読有, 2011, pp. 57-62.  
DOI: なし

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① Takashi Makino, Yuuki Matsumoto, Takeshi Sugahara, Kazunari Ohgaki, Hiroki Masuda, “EFFECT OF IONIC LIQUID ON HYDRATE FORMATION RATE IN CARBON DIOXIDE HYDRATES”, 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011.7.18, Edinburgh (U.K.).
- ② Takashi Makino, Tatsuya Sakamoto, “Ionic and nonionic surfactant effects on the degree of supercooling of water”, 12th Int. Conf. on the Physics and Chemistry of Ice, 2010.9.6, Sapporo.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

牧野 貴至 (MAKINO TAKASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・研究員

研究者番号: 70455153