研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 元 年 6 月 1 8 日現在

機関番号: 10106

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2016~2018

課題番号: 16H04642

研究課題名(和文)三相界面構造の最適化によるガスハイドレート生成速度の大幅増加に関する研究

研究課題名(英文)Study on the increase in gas-hydrate generation speed by optimization of three phase interface structure

研究代表者

小原 伸哉 (Obara, Shinya)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号:10342437

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 11,300,000円

研究成果の概要(和文):二酸化炭素ガスハイドレートの温度 - 圧力状態図を実験で確認し、この図から得られる理論熱サイクルを明らかにした。また、上で述べた熱サイクルでは相変化の応答時間が不明確なため、反応速度を実験により明らかにした。ガスハイドレートの相変化は解離反応と生成反応で構成されるが、これまでの研究成果から、長い時間を要する生成反応の速度を安定して高速化することができた。

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よるエネルギー貯蔵密度とエネルギー輸送量の実験を行い、エネルギー貯蔵密度が見 積もりできるようになった。この結果、十数度の温度差で得られる二酸化炭素ハイドレートによるエネルギー貯 蔵量と、ガスハイドレート熱サイクルを示すことができるようになった。大気の熱と未利用廃熱で駆動する電力 変換システムは、これまでにないエネルギー変換経路である。

研究成果の概要(英文): Temperature-pressure phase diagram of carbon dioxide gas-hydrate is confirmed by experiment, the theoretical heat cycle obtained from this diagram was clarified. Moreover, in the heat cycle described in the top, the response time of phase change is indefinite. Therefore, it clarified by experiment also about reaction velocity. Although the phase change of gas-hydrate consists of dissociative reaction and generation reaction, this result of study has realized improvement in the speed of the generation response that requires long time.

研究分野:エネルギー工学

キーワード: ガスハイドレート 未利用エネルギー 発電システム 低温排熱 廃熱利用 熱サイクル

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

ガスハイドレートの工業利用では、メタンなどの可燃ガスの貯蔵や輸送以外に、生成時と解離時の圧力差を用いた高圧アクチュエータによる発電技術などがある。ガスハイドレートによるエネルギー輸送や貯蔵では気液相の微視的な接触確率の増大が重要であるが、攪拌に要するエネルギー消費と反応速度の低さが課題であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下のとおりである。

- (1) ガスハイドレートの生成に活性を示す酸化鉄 炭素混合ミリング触媒に着目し、触媒層の三相界面でのガスハイドレート生成特性を実験で解明した上でモデリングを行い、三相界面の最適構造を明らかにする。
- (2) 外部仕事を要さないガスハイドレートの高速生成機構が明らかとなり、ガスハイドレートを媒体とする小温度差発電や、革新的なエネルギー高密度貯蔵および輸送の基本特性を得る。

3. 研究の方法

本研究の方法は以下のとおりである。

- (1) 触媒層を担持した炭素繊維を充填した伝熱プレート上でガスハイドレートの生成・解離性能と生成・解離速度の実験を行い、その際のガスハイドレートの生成量および解離量から、触媒層の三相界面の状態と活性化エネルギーの関係を明らかにする。
- (2) 上で述べた(1)の結果から、触媒層の界面構造とガスハイドレートの生成反応および解離反応についてモデリングし、ガスハイドレートの生成および解離過程の状態変化を伝熱解析と共に高い精度で予測できるようにする。
- (3) さらに、ガスハイドレートの理論熱サイクル性能とエネルギー貯蔵密度の実験を行って、モデリングの妥当性を評価する。

4. 研究成果

本研究により以下の成果を得た。

- (1) ガスハイドレートの生成速度を活性化する触媒層の界面構造と、ガスハイドレートの生成反応および解離反応についてフガシティモデル(Englezos et al, Che. Eng. Sci, 75, 1997)、物質移動モデル (Matthew et al, Che. Eng. Sci, 60, 2005)、野尻・佐藤(東京大学修士論文, 2014)のモデルに基づいてモデリングした。
- (2) この結果、ガスハイドレートの生成および解離過程の状態変化を一定の精度で予測できるようにした。しかしながら、未知のパラメータの存在があるものと予想され、この扱いについて多くの時間を使って調査した。
- (3) ガスハイドレートの生成は氷点近傍の水中で大きく成長し、この生成反応は発熱を伴うことから、三相界面(図 1 中の紫色の曲線上)での温度場に伝熱制御を導入して管理した。三相界面での伝熱制御方法を解明するために、高精度の赤外線サーモグラフィーにより触媒層の熱の状態を把握できるように工夫した。温度場が低温であるため、熱電対などの他の温度測定結果と比較することで試験を繰り返した。

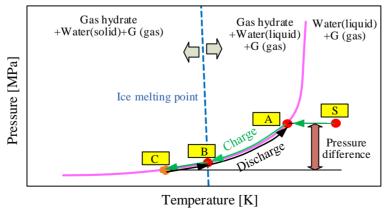
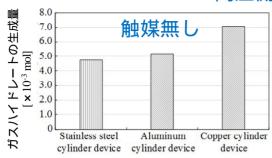


図1 ガスハイドレートの状態図

- (4) ガスハイドレートを媒体とする理論熱サイクルおよびエネルギー貯蔵の性能を実験により得た。
- (5) ガスハイドレートによるエネルギー貯蔵密度を増加させるため、カーボン繊維に酸化鉄系触媒を塗

布して生成過程の速度増加を確認した。図 2 は触媒の有無とガスハイドレートの生成量の試験結果で、 反応容器の熱伝導率の影響を調査するために、ステンレスのほかにアルミと銅の容器材料について得 られた結果である。

高圧側3MPaの実験



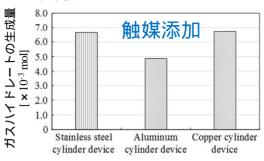


図2 カーボン繊維塗布触媒の効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Shin'ya Obara, Daisuke Mikawa, Electric power control of a power generator using dissociation expansion of a gas hydrate, Applied Energy, 査 読 有, No. 222, 2018, 704 - 716, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.031

[学会発表](計 19件)

小原伸哉 他、ガスハイドレート発電システムにおける熱サイクル運転の基礎研究、日本機械学会第 48 回学生員卒業研究発表講演会、2019

小原伸哉 他、生成環境の変更に伴う CO2 ハイドレートの解離効率の調査、平成 30 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会、2018

小原伸哉 他、ガスハイドレートのエネルギー貯蔵特性を利用した低環境負荷発電システムの開発、 平成 30 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会、2018

Yuta Uemura, <u>Shin'ya Obara</u>, Toshiyuki Kawasaki, Development of a gas hydrate power generation system for cold district using low temperature heat emission, IEEE Electrical Power and Energy Conference 2018

Toshiyuki Kawasaki, <u>Shin'ya Obara</u>, Yuta Uemura, Investigation of CO₂ hydrate generation characteristics based on the development of a power generation system using atmospheric heat, IEEE Electrical Power and Energy Conference 2018

小原伸哉 他、CO2 ハイドレートの解離膨張圧力差による発電システム流量制御特性、第 28 回環 境工学総合シンポジウム 2018、2018

小原伸哉 他、ガスハイドレートの解離膨張特性を利用した試作発電シテム効率調査、第 28 回環境工学総合シンポジウム 2018、2018

小原伸哉 他、CO₂ガスハイドレートの解離膨張特性を利用した試作発電システムの開発、第23回動力・エネルギー技術シンポジウム、2018

小原伸哉 他、CO₂ガスハイドレートの生成速度の高速化、空気調和衛生工学会北海道支部第 52 回学術講演会、2018

小原伸哉 他、CO2 ハイドレートの生成速度及び解離膨張特性調査、第 55 回日本伝熱シンポジウム、2018

Toshiyuki Kawasaki, <u>Shin'ya Obara</u>, Yuta Uemura, Investigation of CO₂ hydrate production and dissociation efficiency, China International Conference on Electricity Distribution (CICED 2018), 2018.

小原伸哉 他、冬期の外気を冷熱源とした CO2 ハイドレートの生成特性の調査、2018 年度日本機械学会年次大会、2018

小原伸哉 他、ガスハイドレート熱サイクルの高圧解離ガスを用いた試作発電システムの開発、第1報 試作システムのガスハイドレート生成量の調査、空気調和衛生工学会北海道支部第52回学術講演会、2018

小原伸哉 他、ガスハイドレート熱サイクルの高圧解離ガスを用いた試作発電システムの開発、第2報 試作システムの発電効率の調査、空気調和衛生工学会北海道支部第52回学術講演会、2018

小原伸哉 他、ガスハイドレート熱サイクルの小温度差高圧解離ガスによるスクロール式アクチュエータの発電特性、空気調和衛生工学会北海道支部第52回学術講演会、2018

小原伸哉 他、スクロール式膨張機を用いた小温度差ガスハイドレート発電システムの開発、2018 年度日本機械学会年次大会、2018 小原伸哉 他、ガスハイドレート発電システムの高圧ガス発電機の効率評価、平成 29 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会、2017

小原伸哉 他、CO₂ ハイドレートの熱サイクル効率の調査、平成 29 年度電気・情報関係学会北海 道支部連合大会、2017

小原伸哉 他、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、2017 年度日本機械学会年次大会、2017

[図書](計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

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

http://www.kit-power-engineering-lab.jp/index.html

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:

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: 高畠 正光、三河 大祐、植村 勇太、川崎 利敬

ローマ字氏名: (TAKABATAKE, masamitsu, MIKAWA, daisuke, UEMURA, yuta, KAWASAKI, toshiyuki)

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。