

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007年～2008年
 課題番号：19760625
 研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を含む自然混合流体を用いた給熱システムの実用化
 研究課題名(英文) Practical application of heat supply system using environmentally benign fluids containing supercritical CO₂
 研究代表者
 松田 弘幸 (MATSUDA HIROYUKI)
 日本大学・理工学部・講師
 研究者番号：50339256

研究成果の概要：本研究は二酸化炭素(CO₂)の臨界点近傍でCO₂とジエチルカーボネート(DEC)とを混合させたときに現れる大きな発熱に着目し、この熱効果を利用した環境対応型の給熱システムの実用化を目的として着手したものである。

本研究は大きく分けて次の(1), (2)から構成されており、いかにその成果を示す。

- (1) 現有の給熱システムの試料供給部の改良，ならびに高流量の流体に対しても恒常的に混合熱を回収可能な給熱システムの製作

本システムの安定稼働を目的として、試料供給部に吐き出し空気量の大きなコンプレッサーを導入した。新規コンプレッサー導入後に混合熱回収実験を行った。その結果、最大回収熱量およびCOP(成績係数)ともにこれまでのシステムにおける結果と比較して上昇し、流体の高流量における給熱システムの安定稼働が可能となった。

- (2) CO₂+環境負荷低減物質系の混合熱の測定

CO₂と組み合わせる流体としてDEC以外に大きな熱効果が得られるかどうかの検索を、混合熱の測定を通して行った。今回はMTBEならびにγ-ブチラクトンに着目し、CO₂+MTBE、+γ-ブチラクトン系の混合熱の測定を行った。その結果、2系の発熱の最大値は約7.8または8.0 kJ mol⁻¹であり、CO₂+DEC系の発熱の最大値約9 kJ mol⁻¹に比較してやや小さい値となった。しかし、既往のCO₂+溶剤系の最大値約5 kJ mol⁻¹に比較して約1.6倍に達しており、溶剤検索の有用な成果であると考えられる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,500,000	150,000	1,650,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：超臨界二酸化炭素・混合熱・給熱システム

1. 研究開始当初の背景

近年、これまで空調・冷凍分野において冷媒として用いられてきた特定フロンや代替フロンに代わって、CO₂が地球環境に優しい自然冷媒として注目を浴びており、CO₂を用いた給熱システムが実用化されている。しかし、CO₂を冷媒に用いる際にはサイクルの高圧側が臨界点近傍の遷臨界システムとなるため、従来の蒸発および凝縮といった相変化を伴う過程が利用できず、運転作動圧力が約10 MPaと高くなる。このことから、CO₂の圧縮には高い運動動作圧力による高効率化や安全性の確保が課題であると考えられる。一方、申請者らはこれまでにCO₂の超臨界領域において混合熱の精密測定を行い、次の成果を得た。

- ・CO₂とアルコール（メタノール、2-プロパノールなど）をCO₂の臨界点近傍である308 K（常温に近い）、7.5 MPaにおいて混合させると、通常の液体混合物ではたかだか1 kJ/mol程度であったものを、その5倍である最大約4.5 kJ/molの大きな熱効果が生じることを確認した。

- ・CO₂に環境負荷の小さいジメチルカーボネートならびにジエチルカーボネート(DEC)をそれぞれ組み合わせると、温度298 - 303 K、圧力5.0 - 6.0 MPaにおいてCO₂+アルコール系の約2倍以上（約9 kJ/mol）におよぶ非常に大きな発熱効果を示すことを明らかにした。この結果は混合熱の検索の大きな成果である。

さて、これらの結果において着目すべき点は以下の2点である。

- A. 二酸化炭素と有機溶剤を利用すれば常温付近での混合操作で大きな熱が得られる
- B. 両流体は圧力をわずかに変化させるだけで容易に分離可能であり、混合・分離のサイクルが組み立てやすい

そこで、この熱効果を有効に利用できる給熱システムの開発を目的として、これまでに平成14年度および17年度科研費基盤研究(C)において、CO₂の臨界点近傍におけるCO₂+有機溶剤系の発熱量を有効に確保でき、かつ、両流体をリサイクルさせることができるヒートシステムの試作を行った。その結果、システム中の水冷式熱交換器による熱回収率は約70%、また昇温の度合いは約20°C（温度30°Cから約50°Cに上昇）となり、本給熱システム開発に向けて重要な結果を得ることができた。しかし、最初の試作機では圧力制御に係わる機器の性能に予算的な限界があったので、流量を極めて少量（毎分約0.2 mol程度）に限定せざるを得なかった。そこで、この問題を克服するために、流体の総流量のアップ（毎分約0.3~0.5 mol）とそれらを有効に混合させることをねらいとして混

合部の改良を行った。現在のところ、試料供給部の限界によりCO₂の供給圧力がうまく上昇しなかったことにより、昇温の度合いに著しい改良が見られていない。

2. 研究の目的

以上の成果を踏まえて、本研究は試作ヒートサイクルシステムを発展させた実機の開発を目的とするものである。具体的には「1. 研究開始当初の背景」を踏まえて以下の(1)~(2)の事項を行い、本給熱システムの実用化を目指す。

- (1) 現有の給熱システムの試料供給部であるブースターを改良し、高流量の流体に対しても恒常的に混合熱を回収可能な給熱システムを製作する。製作した給熱システムを用いて混合熱の回収実験を行い、本給熱システムの性能評価を行う。
- (2) CO₂+環境負荷低減物質系の混合熱の測定をCO₂の臨界領域において行い、これまでに確認された流体の熱効果に比較してより大きな発熱がえられる新規溶剤の検索を行う。

3. 研究の方法

(1) 給熱システム試料供給部・混合部の改良

給熱システムは、既に平成14年度および17年度科研費基盤研究Cにて設計したものをを用いる。また、本システムに使用する流体は、これまでと同様にCO₂・DEC混合流体である。

本システム中のコンプレッサーにおいて、これまでの研究では流体の総流量を増加させた場合にCO₂を測定に必要な圧力(5.0 MPa)まで昇圧させることが困難であった。そこで今回は本システムのCO₂圧力を所定の圧力まで昇圧させてシステムを安定に稼働させることを目的として、吐き出し空気量の大きなコンプレッサーを新規に導入した。新規コンプレッサーの導入後、流体の総流量0.5 mol/minにて混合熱回収実験を行った。

また本研究では、混合により発生した熱量のさらなる回収効率向上を目指して、混合部を、これまで検討した六方多管式に加えてミキサーを2つ直列に連結した直方式ミキサーについても検討を行った。

(2) CO₂+環境負荷低減物質系の混合熱の測定

CO₂と組み合わせる流体としてDEC以外に大きな熱効果が得られるかどうかの検索を、混合熱の測定を通して行った。今回はエーテル結合を有するMTBEならびにγ-ブチルラ

クトンに着目し、CO₂+MTBE、+ γ -ブチロラクトン系の 298-303 K, 6.0-6.5 MPa, ならびに 308 K, 5.0-7.5 MPaにおける混合熱の測定を、精密熱量計を用いて行った。混合熱の測定は、既存の精密熱量計を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 給熱システム試料供給部・混合部の改良

今回新規に導入したコンプレッサーを用いた場合の混合熱回収実験ならびに COP の結果を図 1, 2 に示す。図中には①旧コンプレッサー+六方多管式ミキサー, ②新コンプレッサー+六方多管式ミキサー, ③新コンプレッサー+直方式ミキサーの3つの組み合わせについての回収熱量の実測値を示す。なお、回収熱量は混合部の後に設置した水冷式熱交換器によって回収したものである。また、COP は回収熱量の実測値に基づいて算出したものである。

①と②の結果を比較すると、②の最大回収熱量が①に比較して約 1100 J/mol, COP (成績係数)では約 0.5 上昇した。この結果より、新規コンプレッサー導入により流体の供給量が安定し、混合部において測定に必要な圧力(5.0 MPa)まで昇圧が可能となった。したがって、流体の高流量における給熱システムの安定稼働が可能となった。

また②と③の比較においては、最大回収熱量で約 800 J/mol, COP では約 0.3 増加した。したがって、直方式ミキサーの導入は有用であった。

なお本研究では、CO₂とDECの混合による発熱のみならず、流体の圧縮による発熱を給熱システムに活用することを目的として、ブースターによる流体の圧縮後に熱交換器を設置した。既存の流体混合後の発熱を捕捉する熱交換器に今回新たに設置した本熱交換器を組み合わせる熱回収実験ならびに水温の測定を現在行っており、操作条件を検討している。本システムが完成して高温水が供給できれば環境対応型給熱システムとして大きく前進するものと考えられる。

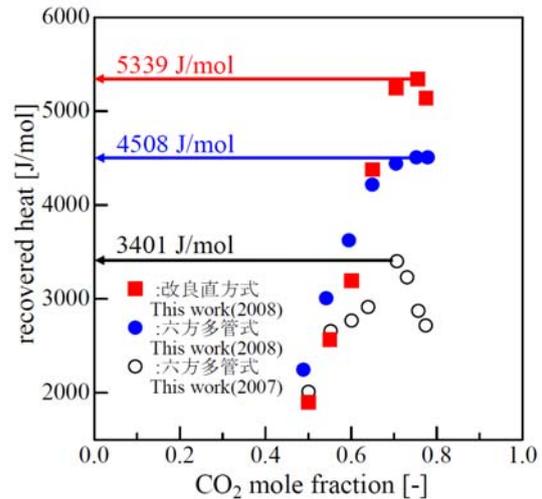


図1 CO₂ + DEC系の混合熱による回収熱量測定結果

- : ①旧コンプレッサー+六方多管式ミキサー
- : ②新コンプレッサー+六方多管式ミキサー
- : ③新コンプレッサー+直方式ミキサー

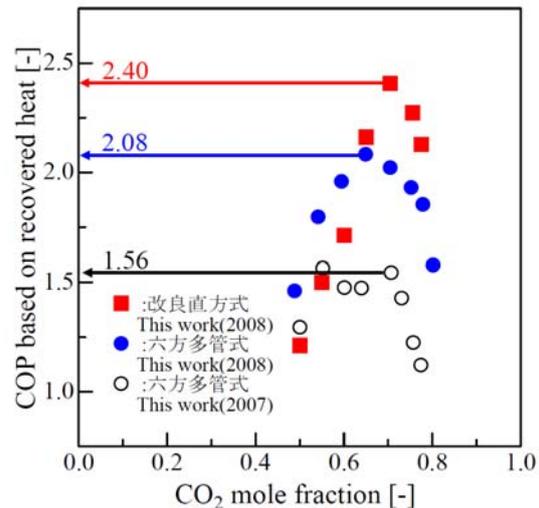


図2 CO₂ + DEC系の混合熱によるCOP測定結果

- : ①旧コンプレッサー+六方多管式ミキサー
- : ②新コンプレッサー+六方多管式ミキサー
- : ③新コンプレッサー+直方式ミキサー

(2) CO₂+環境負荷低減物質系の混合熱の測定

混合熱の測定は、CO₂+DIPE, +MTBE, + γ -ブチロラクトンの3系ともに温度についてはCO₂の臨界温度近傍の 298.15, 303.15, 308.15 K一定下で、また圧力は 5.0 - 7.5 MPaに変化させて行った。以下に各系の測定結果を示す。

① CO₂+ MTBE系

CO₂+ MTBE系の混合熱の測定結果の一例として、298 Kにおける結果を図3に示す。

本系は測定を行った全温度・圧力において発熱の挙動を示した。発熱の最大値は圧力の上昇とともにCO₂リッチ側にシフトすることを確認した。本系の発熱の最大値は298 K, 5.0 MPaにおいて約8.0 kJ mol⁻¹であり、大きな熱効果がえられた。また、3 温度ともにCO₂リッチ側の組成領域において混合熱が組成に対して直線的に変化していることが見てとれる。これは、この組成領域でCO₂とMTBEが相分離を生じているためであると考えられる。

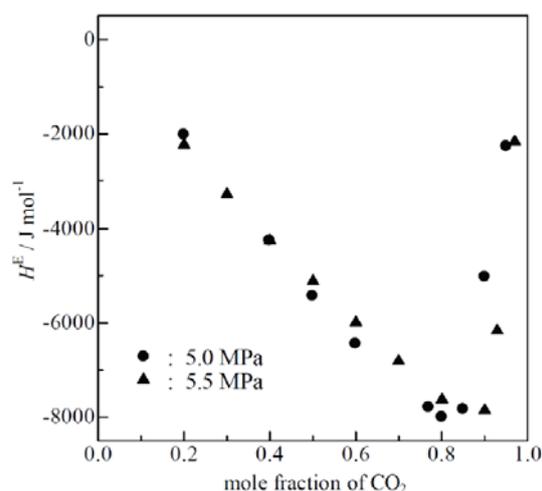


図3 CO₂ + MTBE系の298 Kにおける混合熱測定結果

②CO₂+γ-ブチロラクトン系

本系の混合熱の測定結果を図4に示す。本系もCO₂+MTBE系と同様にCO₂リッチ側の組成領域において混合熱がCO₂組成の増加とともに直線的に増加する傾向を示した。本系の発熱の最大値は298 K, 6.0 MPaにおいて約7.8 kJ mol⁻¹におよんだ。

以上、今回の測定により確認した2系の発熱の最大値はいずれも約7.8 または8.0 kJ mol⁻¹であり、この値は、これまで著者らによって測定を行ったCO₂+ジアルキルカーボネート (DMC, DEC) 系の発熱の最大値約9 kJ mol⁻¹に比較してやや小さい値となった。しかし、今回の測定により確認した発熱の最大値約8.0 kJ mol⁻¹は、既往のCO₂+溶剤系の最大値約5 kJ mol⁻¹に比較して約1.6倍に達しており、溶剤検索の有用な成果であると考えられる。

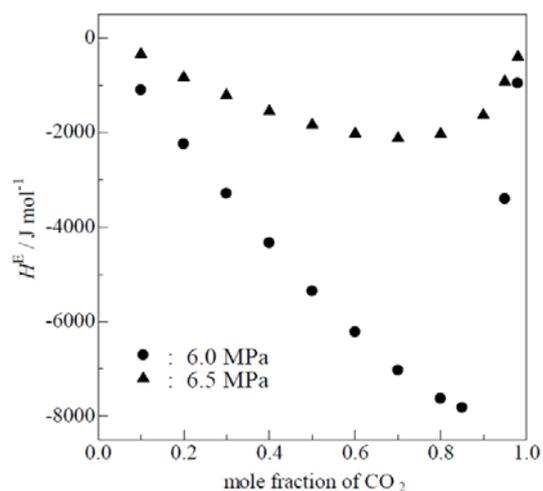


図4 CO₂ + γ-ブチロラクトン系の298 Kにおける混合熱測定結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Hiroiyuki Matsuda, Erina Machida, Yusuke Yamanaka, Kiyofumi Kurihara, and Kenji Ochi, Determination and Correlation of Excess Molar Enthalpies of Binary Carbon Dioxide + Diisopropyl Ether (DIPE) System at the Temperatures (298.15 to 308.15) K and the Pressures (5.0 to 7.5) MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, Vol. 53, No. 7, pp. 1612-1617, 2008

[学会発表] (計 3 件)

Hiroiyuki Matsuda, Tomohiro Hirano, Erina Machida, Kiyofumi Kurihara, Kenji Ochi, and Kazuo Kojima, Development of Environmentally Benign Heat Supply System Using Heats of Mixing in Critical Region of Carbon Dioxide, R'07 World Congress, 平成19年9月3日~5日, ダボス (スイス)

Kiyofumi Kurihara, Hiroiyuki Matsuda, Shigetaka Yoshii, and Kenji Ochi, Heats of Mixing in Critical Region of CO₂ and Their Application to Heat Supply System, 20th International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT2008), 平成20年8月3~8日, ワルシャワ (ポーランド)

Daiya Ikegami, Erina Machida, Kiyofumi Kurihara, Hiroiyuki Matsuda, and Kenji Ochi, Determination and Correlation of Excess Molar Enthalpies of the Binary Carbon Dioxide + tert-Butyl Methyl Ether (TBME) System at Temperatures from (298.15 to 308.15) K and

Pressures from (5.0 to 7.5) MPa, The 8th International Conference on Separation Science and Technology, 平成20年10月2~4日, 日本大学軽井沢研修所 (軽井沢)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 弘幸 (MATSUDA HIROYUKI)
日本大学・理工学部・講師
研究者番号：50339256

(2) 研究協力者

栗原 清文 (KURIHARA KIYOFUMI)
日本大学短期大学部・応用化学科・教授
研究者番号：50186508

越智 健二 (OCHI KENJI)
日本大学・名誉教授
研究者番号：10059389