

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 5月30日現在

機関番号：14401
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22760581
 研究課題名（和文） 冷媒利用に向けたハイドレートスラリーの平衡・輸送物性測定と
 実用性評価
 研究課題名（英文） Measurements of Equilibrium and Transportation Property on Hydrate
 Slurries for Application to Refrigerant and Its Utility Evaluation
 研究代表者
 橋本 俊輔 (SHUNSUKE HASHIMOTO)
 大阪大学・基礎工学研究科・助教
 研究者番号：00506446

研究成果の概要（和文）：潜熱蓄熱材料として包接水和物（ハイドレート）に着目し、種々の純粋・混合ハイドレートの平衡・熱物性を測定した。また、それらのハイドレートスラリーの流動抵抗を測定し、冷媒としての実用性を評価した。その結果、条件によっては、通常のガスや氷などと比較して、ハイドレートスラリーがエネルギー的に有利な冷媒となり得ることがわかった。

研究成果の概要（英文）：I focused on clathrate hydrates as a phase change material, and their equilibrium and heat properties were measured and investigated. Additionally, the flow property of hydrate slurries was also measured, and their utility for the application as a refrigerant was evaluated. As a result, it was found that compared with general gaseous refrigerants and ice slurries, hydrate slurries could become an effective refrigerant with the view of energy, which depended on conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2011年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：平衡・輸送物性

1. 研究開始当初の背景

1990年代以降、民生部門における空調用エネルギーの消費量は年々増加傾向にあり、二酸化炭素排出量削減の観点からも、より一層の省エネルギー対策が不可避である。加えて、冷房負荷が日中に集中することから、負荷平準化や夜間電力の有効利用に対する技術開発も望まれる。そこで、水蓄熱や氷蓄熱などの蓄熱式空調システムが発案された(図1)。冷水による蓄熱は、冷凍機の成績係数が高い状態での運転が可能である反面、同じ蓄熱槽

容積では氷蓄熱と比較して蓄熱量が小さい。一方、氷蓄熱の場合冷凍機の成績係数が低く、消費電力が大きくなる。冷房で使用される温度域(約5～12℃)で冷水よりも高密度の熱を保有し、かつ蓄熱・輸送が可能な冷媒を用いることで、空調システムにおいて大きな省エネルギー効果が期待できる。

クラスレートハイドレート(以降、CH)は、水分子が水素結合して構築した籠の中に、ゲスト分子が包接された固体結晶であり、一般的に低温・高圧条件で安定に存在する。主な

特徴として、「ゲスト分子の大きさの差異が安定性を左右する」、「既存の潜熱蓄熱材と比較して大きな生成熱を保有する」点が挙げられる。CH を冷媒として利用する場合、その安定境界や生成熱に関する情報が不可欠となるが、特に後者についての報告は少ない。多くの CH は高圧力条件下で存在し、直接的な CH 生成熱の測定が困難であるためである。加えて、CH の輸送性を評価する場合、スラリーの粘性や流動性に関する情報が不可欠であるが、系統的な報告はほとんど見受けられない。以上のことから、相平衡関係や生成熱といった熱力学的知見に基づいて、冷媒利用に適した CH 系を選定し、冷媒循環技術に必要な要素技術を含む一連の実験装置を構築することで、冷媒としての CH スラリーの平衡・輸送物性、さらには流動特性といった化学工学的知見を明らかにすることができるとの着想に至った。

2. 研究の目的

研究の全体構想として、蓄熱効率の高い CH 系を選定し、それらのスラリーを冷媒として循環させる省エネルギー・高効率な技術の確立がある。その中で本研究の目的は、CH スラリーを実験対象とし、冷媒として利用する上で必要となる平衡・輸送物性(スラリーの熱力学的安定性と蓄熱性、粘性)に関する情報を収集することである。さらに、それらに基づく実験室スケールの模擬冷媒循環系を作成し、スラリーの流動特性を測定・評価することである。最後に、CH スラリー冷媒技術の実現可能性について試算・検討する。

3. 研究の方法

CH の熱力学的特性: 真空に引いた高圧セル(内容積: 150 cm³, 最高使用圧力: 10 MPa)内に、蒸留水とゲスト分子を導入した。その後、攪拌しながらハイドレートを調製した。絶えず攪拌を続けながら気相、水相およびハイドレート相の三相平衡状態を確立した後、圧力・温度を測定した。また、得られた相平衡曲線より、クラペイロン式を用いて理論的に CH の分解熱を算出した。混合系の CH の場合、少量の気相サンプルを取り出し、TCD ガスクロマトグラフを用いて組成分析を行った。

CH スラリーの流動抵抗: 臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)からなる水和物を選定した。実験装置を図 1 に示す。冷却攪拌槽内で TBAB 水溶液を冷却しながら攪拌して、水和物スラリーを生成した。この水和物スラリーをスラリーポンプにより流量を変化させながら系内を循環させて、圧力損失を測定した。今回はさらに流量を増加させて乱流域において、圧力損失を測定した。水和物スラリーの調製には 20 wt%の TBAB 水溶液を用いた。

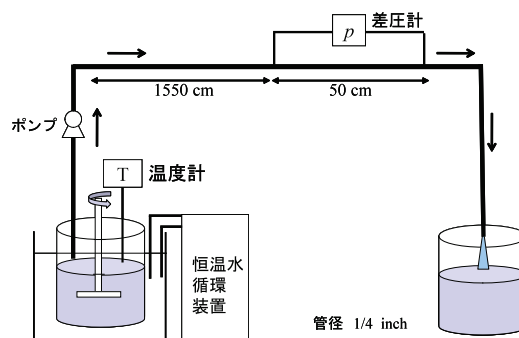


図 1 流動抵抗測定装置の概略図

4. 研究成果

CH の熱力学的特性: 種々のハイドロフルオロカーボン(HFC)系の純粋 CH について、系統的に相平衡測定を行い、熱力学的安定性を決定した(発表論文[1, 2, 5])。理論的に算出した CH の分解熱を図 2 に示す。CH の分解熱は、系によらず CH の単位格子構造に依存することがわかる。

種々の HFC 混合系についても同様に、相平衡測定を行った。図 3 は、HFC-32 + -134 混合系の CH を含む 283.1 K における相平衡関係である。気相の HFC-32 組成が、0.92 付近で相平衡曲線が不連続となっており、構造 II 型から I 型への相転移が示唆される。また、気相の HFC-32 組成が、283.1 K では 0.47 付近でそれぞれ平衡圧力が最小となる最高共沸に類似した現象を呈することがわかる。これは、HFC 系ハイドレートスラリーの冷媒利用に非常に有用であると考えられる。なお、水フリーの条件であるため、水相組成は共沸点において気相組成と一致していない(発表論文[6]、特許出願済)。

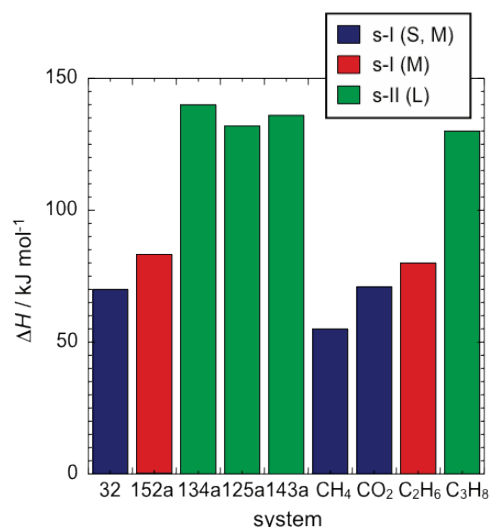


図 2 種々の HFC 系 CH における分解熱

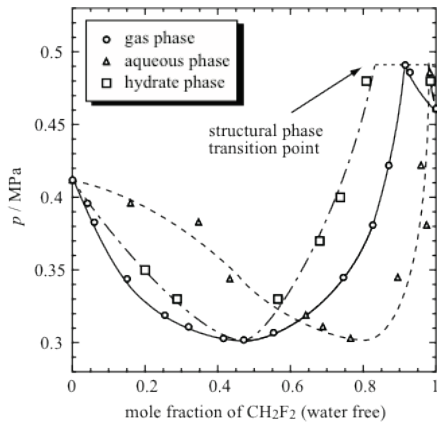


図3 HFC-32 + -134a 混合 CH 系の等温相平衡関係 (283.1 K)

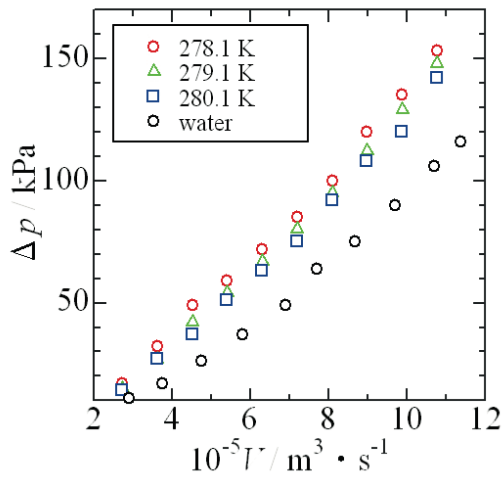


図4 TBAB 水和物スラリーにおける円管内圧力損失と流速の関係

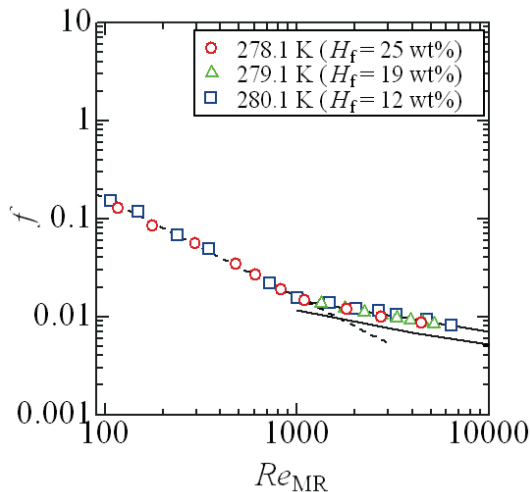


図5 TBAB 水和物スラリーにおける摩擦係数とレイノルズ数の関係 (H_f : 固相率)

CH スラリーの流動抵抗: 水と水和物スラリーの圧力損失の測定結果を図 4 に示す。同じ TBAB 濃度において比較をすると、流量が多くなり、温度が低くなるほど圧力損失が大きくなっていることがわかる。これは温度が低下したことにより水和物スラリー中の固相率が増加したことによるものと考えられる。また、流量が小さい領域ではハイドレートスラリー間でも水和物スラリーと水の間でも圧力損失の値に大きな差は見られなかった。

図 5 に摩擦係数とレイノルズ数の関係を示す。摩擦係数の値は式 (1) を用いて算出した。レイノルズ数 (Re_{MR}) は Metzner-Reed の式 (3) を用いて算出した。式 (3) における K , n は、予め測定した TBAB 水和物スラリーの粘性値 (発表論文 [4]) と、せん断応力とせん断速度の関係 (式 (2)) から決定した。乱流域において非ニュートン流体に用いられる Dodge-Metzner の相関式 (4) を用いた。

$$f = \frac{D}{L} \frac{\Delta p}{2\rho v^2} \quad (1) \quad \tau = K \cdot \gamma^n \quad (2)$$

$$Re_{MR} = \frac{Dv\rho}{K} \left(\frac{4n}{3n+1} \right)^n \left(\frac{8v}{D} \right)^{1-n} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = \frac{4.0}{n^{0.75}} \log(Re_{MR} f^{1-n/2}) - \frac{0.4}{n^{1.2}} \quad (4)$$

層流域では、 f は理論式 ($f = 16/Re$) とほぼ一致する。一方、乱流域においては、式 (4) に近い値をとることがわかる。

さらに、実験により測定した値を用いて水和物スラリーと水の輸送動力 (W) の比較を行った。動力は式 (5) により算出した。

$$W = \Delta p \times Q \quad (5)$$

水の流量、差圧は図 4 に示した流量が最大ときの値を定数として使い、ハイドレートスラリーの流量を変化させた場合の水に対する輸送動力の比 (水和物スラリー/水) を求めた。水に対する水和物スラリーの輸送動力の比と水に対する水和物スラリーの流量の比を図 6 に示す。 $Q_{hs}/Q < 1$ のとき水和物スラリーの流量は水より小さく、 $W_{hs}/W < 1$ のとき水和物スラリーの輸送動力は水よりも小さくなる。280 K の場合、同じ温度の水と比較して約 2 倍の冷熱を保有できるため、 $W_{hs}/W < 1$ の範囲において流量を約 40 % (流量比 = 0.4) に低下させても、冷水と同等の冷熱を得ることができ、輸送動力も冷水の約 60 % (動力比 = 0.6) に低下することがわかる (横軸の水の流量は冷熱の輸送量を考慮し 2 倍とした)。これより、水よりも少ない動力で輸送でき、かつ冷熱的にも有利な条件が存在することがわかる。

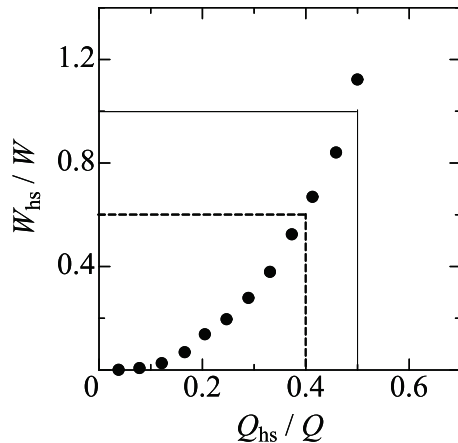


図6 動力比と流量比の関係

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6件)

1. Hiroshi Miyauchi, Kenjiro Yasuda, Yuuki Matsumoto, Shunsuke Hashimoto, Takeshi Sugahara, Kazunari Ohgaki: Isothermal Phase Equilibria for the HFC-32+HFC-134a Mixed-Gas Hydrate System, Journal of Chemical Thermodynamics, 査読有, 47C, 1 (2012)
2. Takeshi Sugahara, Aki Endo, Hiroshi Miyauchi, S. A. Choi, Yuuki Matsumoto, Kenjiro Yasuda, Shunsuke Hashimoto, Kazunari Ohgaki: High-Pressure Phase Equilibrium and Raman Spectroscopic Studies on the 1,1-Difluoroethane (HFC-152a) Hydrate System, Journal of Chemical & Engineering Data, 査読有, 56, 4592 (2011)
3. Shunsuke Hashimoto, Kazushi Kawamura, Hiroyuki Ito, Kazunari Ohgaki, Yoshiro Inoue: Rheological Characteristics of Slurry Containing Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Crystal and Solution, Physics & Chemistry of Ice, 査読有, 2010, 203 (2011)
4. Motoi Oshima, Wataru Shimada, Shunsuke Hashimoto, Atsushi Tani, Kazunari Ohgaki: Memory Effect on Semi-clathrate Hydrate Formation – A Case Study of Tetragonal Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Hydrate –, Chemical Engineering Science, 査読有, 65, 5442 (2010)
5. Shunsuke Hashimoto, Takashi Makino, Yoshiro Inoue, Kazunari Ohgaki:

Three-Phase Equilibrium Relations and Hydrate Dissociation Enthalpies for Hydrofluorocarbon Hydrate Systems: HFC-134a, -125, and -143a Hydrates, Journal of Chemical & Engineering Data, 査読有, 55, 4951 (2010)

6. Shunsuke Hashimoto, Hiroshi Miyauchi, Yoshiro Inoue, Kazunari Ohgaki: Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Difluoromethane (HFC-32) + Water Binary System, Journal of Chemical & Engineering Data, 査読有, 55, 2764 (2010)

[学会発表] (計6件)

1. 川村和司, 橋本俊輔, 大垣一成, 井上義朗: 臭化テトラブチルアンモニウム水和物スラリーの流動特性, 化学工学会 第77年会, 2012年3月15日, 工学院大学新宿キャンパス
2. 橋本俊輔, 川村和司, 井上義朗: 潜熱蓄熱冷媒利用に向けたテトラブチルアンモニウム塩水和物スラリーの粘性・流動性測定, 第4回化学工学会3支部合同福井大会, 2011年12月9日, ホテルフジタ福井
3. S. Hashimoto, K. Kawamura, H. Ito, M. Nobeoka, K. Ohgaki, Y. Inoue: Rheological Study on Tetra-*n*-butyl Ammonium Salt Semi-Clathrate Hydrate Slurries, The 7th International Congerence on Gas Hydrates (ICGH2011), 2011.7.21, Edinburgh, Scotland
4. S. Hashimoto, H. Ito, K. Ohgaki, Y. Inoue: Effect of Impeller Agitation on Preparation of Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Slurries, The 7th International Congerence on Gas Hydrates (ICGH2011), 2011.7.21, Edinburgh, Scotland
5. 橋本俊輔, 伊藤寛之, 井上義朗: 回転翼攪拌による水和物スラリー中における結晶粒子径・形状制御, 化学工学会 第76年会, 2011年3月22日, 東京農工大学、小金井キャンパス
6. Shunsuke Hashimoto, Kazushi Kawamura, Hiroyuki Ito, Kazunari Ohgaki, Yoshiro Inoue: Rheological Characteristics of Slurry Containing Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Crystal and Solution, 12th International Conference on Physics and Chemistry of Ice (PCI2010), 2010.9.9, Conference Hall, Hokkaido University, Japan

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：ハイドロフルオロカーボン混合物のクラスレート水和物
発明者：大垣一成、菅原 武、橋本俊輔、木戸照雄、牧野至洋
権利者：大阪大学 (50 %)、ダイキン工業 (株) (50 %)
種類：特許
番号：特願 2011-231821
出願年月日：2011 年 10 月 21 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 俊輔 (SHUNSUKE HASHIMOTO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：00506446

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし