

# シクロペンタン促進剤を用いたCO<sub>2</sub> ハイドレートの生成実験 Formation test of CO<sub>2</sub> hydrate using the cyclopentane accelerator

学生会員 ○秦 基友 (北見工大) 正会員 小原 伸哉 (北見工大)  
正会員 川合 政人 (函館高専)

Jiyou QIN\*<sup>1</sup> Shin'ya OBARA\*<sup>1</sup> Masahito KAWAYI\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>Kitami Institute of Technolog \*<sup>2</sup>National Institute of Technology, Hakodate College

A lot of heating equipment by fossil fuel is introduced in cold regions, energy saving and discharge of greenhouse gas are huge issues. So, there is an urgent need to develop clean distributed power sources that can be installed in cold regions. As a distributed power source, this system takes advantage of the special state change of CO<sub>2</sub> hydrate (hereinafter referred to as CHR), and convert it into pressure difference through unused energy to generate electricity. The system is closed and uses only water and CO<sub>2</sub>. The system uses only external heating energy for generation and dissociation. In this study, the effect of accelerator on CHR generate was investigated.

## はじめに

冬季の寒冷地の生活では化石燃料を大量に使用するため、排出される排気ガスの削減が問題である。そのため、寒冷地に導入できるクリーンな電源の開発が急務である[1]。本研究では、CO<sub>2</sub>ハイドレート(以下、CHRと略記)の特異な状態変化を用い、未利用なエネルギーを圧力差に変換して発電できるシステムの開発を目的としている。本システムでは、CHRの生成に冬季の外気温、解離には工場や家庭等の低温排熱を利用する。また、促進剤による、CHR生成量を使用すると、上で述べた熱源温度のシフトが可能である[3]。そこで本研究では、シクロペンタン促進剤を添加した際の、CHRの生成特性について調査する。

## 1. 実験内容

### 1.1 ガスハイドレート発電システムの概要

図-1にCO<sub>2</sub>ハイドレートの解離膨張特性を用いた発電システムの概要図を示す。提案システムは、CO<sub>2</sub>ハイドレートを生成および解離するためのReactorとCO<sub>2</sub>ガスを出し入れするBuffer tank、熱源から熱を受け取るRadiator、解離ガスにより作動するActuator、Actuatorから動力を得て発電するGeneratorにより構成される。また、Reactorの内部には熱交換器が設置されている。提案システムの発電サイクルは、CO<sub>2</sub>ハイドレートの生成及び貯蔵によるエネルギーを貯蔵するエネルギー貯蔵動作と、CO<sub>2</sub>ハイドレートの解離ガスによりActuatorおよびGeneratorを駆動させて発電させる発電動作からなる。

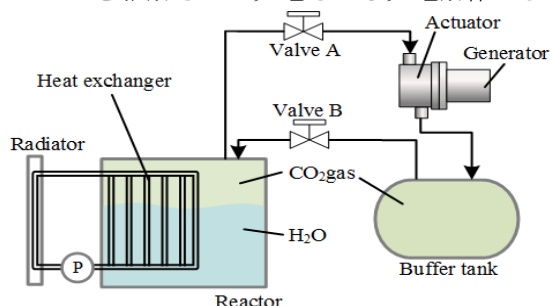


図-1 提案発電システム<sup>(2)</sup>

### 1.2 CO<sub>2</sub>ハイドレートと促進剤

ガスハイドレートは、水分子が水素結合によりかご構造となり、かご構造の内部に何らかのガス分子(CO<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>など)が包接されることで生成される。図-2に純粋なCO<sub>2</sub>ハイドレート、促進剤としてシクロペンタン(c-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)またはその誘導体であるシクロペンタノン(c-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O)、フルオロシクロペンタン(c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>F)を加えたCO<sub>2</sub>ハイドレートの相平衡圧力-温度特性[3]を示す。以降の説明では、上に述べた各ハイドレートを、それぞれ純粋なCO<sub>2</sub>系及びCO<sub>2</sub>+c-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>系と呼ぶ。促進剤を用いると、純粋なCO<sub>2</sub>系に対して、状態AからB除くシフトすることができる。また、生成温度 $\theta_B$ での相平衡圧力(純粋なCO<sub>2</sub>系ではC点、CO<sub>2</sub>+c-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>系ではC'点)まで圧力は低下する。生成速度は図中の圧力差 $\Delta p$ 、 $\Delta p'$ に比例するので、CO<sub>2</sub>+c-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>系の方が生成速度は高いことが予想される[3]。

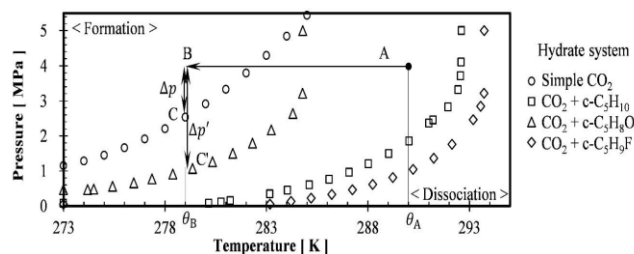


図-2 CO<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>+c-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>の相図

## 2. 実験方法

本実験ではCHRの生成実験を行い、CHRの生成量、及びCHRの生成速度を測定する。図-3に本実験装置の概要図を示す。CHRの生成反応容器として銅円筒装置を用いる。反応容器は内径16mm、外径19mm、容積35cm<sup>3</sup>である。初期条件として、反応容器内のCO<sub>2</sub>ガス圧力を3MPa、純水とシクロペンタンの充填量が各8.75cm<sup>3</sup>、反応容器内温度を25°Cとする。すべての実験は複数回行う。また、CO<sub>2</sub>ガスの純水への溶解量を考慮して、実験開始前にCO<sub>2</sub>ガスを十分に溶解させる。CHRの生成、及び解離実験一定温度に設定した熱媒体循環装置内のエチレングリコール

に装置を沈めることで行う。冷却（エネルギー貯蔵動作（生成過程））は-3°Cで24時間、加熱（発電動作（解離過程））は25°Cで6時間行う。

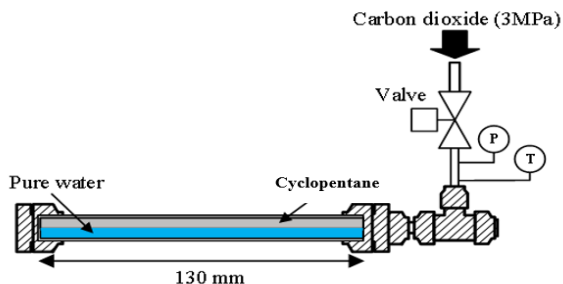


図-3 実験装置の構成

CHRの生成実験では、反応容器内の圧力低下分のみCHRが生成されたとして、生成量を評価する。CHRの生成量は式(1)より得る。また、CHRの生成速度は、冷却中のCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度として、式(2)より計算する。

$$n_{CO_2} = \frac{V_{gas}}{R} \left( \frac{P_0}{T_0} - \frac{P_t}{T_t} \right) \quad (1)$$

$$v_{gen} = \frac{n_{CO_2,gen}}{24 * 3600} \quad (2)$$

また、促進剤（シクロペンタン）を用いたCHRの生成実験における促進剤の添加量、文献[2]を参考とし、より、CHRが生成される純水とシクロペンタンの体積比率は1:1とする。

### 3. 実験結果

表-1にCHRの生成量と生成速度の実験結果を示す。促進剤無添加時とは促進剤添加時の平均生成量の差は20.8%であった。一方、促進剤無添加剤と促進剤添加時の平均生成速度の差は16.1%であった。この結果から、促進剤の有無はCHRの生成に影響を与えており、促進剤を添加させると、CHRが生成されやすい環境であることがわかる。

表 1 CHRの生成速度と生成量

		促進剤無添加	促進剤添加
生成量	1回目	6.718×10 <sup>-3</sup> mol	7.641×10 <sup>-3</sup> mol
	2回目	6.145×10 <sup>-3</sup> mol	7.896×10 <sup>-3</sup> mol
	平均値	6.431×10 <sup>-3</sup> mol	7.769×10 <sup>-3</sup> mol
生成速度	1回目	7.778×10 <sup>-5</sup> mol/s	8.844×10 <sup>-5</sup> mol/s
	2回目	7.711×10 <sup>-5</sup> mol/s	9.139×10 <sup>-5</sup> mol/s
	平均値	7.745×10 <sup>-5</sup> mol/s	8.992×10 <sup>-5</sup> mol/s

### 4. まとめ

シクロペンタンを促進剤として使用した際の、CHRの生成・解離実験から、本稿の条件では以下の結論が得られた。

1) 促進剤を添加の際のCHRの平均生成量は6.43×10<sup>-3</sup>mol

であるのに対し、添加すると平均生成量は7.77×10<sup>-3</sup>molであった。

2) 本稿の結果に基づいて計算すると、CO<sub>2</sub>+c-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>系の促進剤を導入すると、およそ8分の1の時間でエネルギー貯蔵モードが完了する。また、生成過程を6時間行った場合には、CO<sub>2</sub>+c-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>系の促進剤を導入すると、1.21倍のハイドレートを生成できる。CHRの熱サイクルで、運転での場合に得られる電力量が1.21倍増加することを意味する。

シクロペンタンを混ぜることで、生成量と生成速度どちらも向上することがわかった。シクロペンタンは疎水性物質で水より密度が小さいため、反応容器内の水とCO<sub>2</sub>の間に位置することになる。よって、シクロペンタンは水とCO<sub>2</sub>の結びつきを強める働きがあると思われる。

今後の課題は、生成温度をより高い温度に変化させた場合、生成速度と生成量への影響を明らかにすることである。

### Nomenclature

$n$	: Substance quantity [mol]	$R$	: Gas constant [J/(K·mol)]
$V$	: Volume [m <sup>3</sup> ]	$T$	: Temperature [K]
$P$	: Pressure [Pa]	$v$	: Velocity [mol/s]

### Subscript

$0$	: Initial state
$CO_2$	: Absorbed carbon dioxide
$t$	: State after time
$gen$	: Gas absorption state of CHR
$CO_2,gen$	: Absorption of gas after generation heat generation

### 参考文献

1. Shin'ya Obara, "Development of a compound energy system for cold region houses using small-scale natural gas cogeneration and a gas hydrate battery", Energy, Volume 85, Pages 280-295, 1 June 2015.
2. Ryo Kawai, "Study on the influence of formation reaction promoters on energy storage characteristics of a CO<sub>2</sub> hydrate power generation system", Japan Society of Mechanical Engineers, S06102,8-11 September 2019
3. Masahito Kawai, Shin'ya Obara "Study on the influence of formation reaction promoters on energy storage characteristics of a CO<sub>2</sub> hydrate power generation system" Proceedings of JSME Annual Meeting 2019, [No.19-1]