

水和物による高効率蓄熱技術の開発

High-Efficient Thermal Energy Storage Technique with a Clathrate Hydrate

中 島 雅 祐 技術開発本部基盤技術研究所熱・流体研究部 主査
平 田 淳 技術開発本部基盤技術研究所熱・流体研究部 部長

シクロペンタン水和物（クラスレートハイドレート）を利用した冷房空調温度の蓄熱技術を開発している。冷凍機運転温度が空調温度にマッチするため、従来の氷蓄熱よりも高効率となる。シクロペンタンと水の水和反応を促進するために、シクロペンタン液滴を水中に分散させたエマルジョン蓄熱材を採用した。ベンチ規模の蓄熱試験を実施し、夜間電力利用時間で蓄熱槽のコンパクト化が図れる蓄熱密度と、昼間電力ピークカットに必要な放熱速度の目標に対して実用的な能力があることを確認した。

Cyclopentane is known to form a clathrate hydrate with water at about 7°C under atmospheric pressure. Using this cyclopentane hydrate, a thermal energy storage system for air-conditioning use was investigated. As refrigeration temperature of this system could be matched with air-conditioning temperature better than conventional ice storage systems, coefficient of performance (COP) of a refrigerator working in this system was higher. A cyclopentane-in-water emulsion, cyclopentane was dispersed in bulky water with the aid of surfactant mixture, was used to increase hydrate formation rate. Through bench scale examinations, thermal energy storage density and thermal energy release rate of this system both showed enough value for practically use.

1. 緒 言

近年、地球温暖化防止を促進するために二酸化炭素排出削減と省エネルギーに貢献する技術革新が求められている。民生・産業分野にまたがって冷房空調用電力の需要は増加する一方であり、昼間の電力ピークカットを行うために夜間電力を利用した蓄熱技術の開発が進められてきた。氷蓄熱システムは昼間の電力ピークカットに貢献するが、冷房空調に必要な温度（7～12°C）に対して0°Cで蓄熱（製氷）するために冷凍機運転温度を-5～-12°Cとする必要がある。そのため本来冷房空調に必要な温度よりも7°C以上も低く、冷凍機効率が下がってしまう。

そこで冷房空調温度に合致し、かつ蓄熱密度が大きなPCM (Phase Change Material) 蓄熱材の研究開発が進められている。7°Cで蓄熱することができれば物質の凝固に必要な過冷却を考慮しても冷凍機温度を2°C以上とすることができ、氷蓄熱よりも冷凍機負荷を低減することができる。また、大きな蓄熱密度を得るためには、固液相変化の潜熱を利用するものが一般的であるが、包接水和物（以下、水和物と呼ぶ）の水和反応エネルギーを利用するものも検討されている。後者については、例えばTBAB (Terta-*n*-butylammonium bromide, (C₄H₉)₄ NBr) 水和物を蓄熱材とする蓄熱システムが実用化されている⁽¹⁾。

シクロペンタン (Cyclopentane, C₅H₁₀) は水和物を形成

することが知られており、その平衡条件は大気圧下で約7°Cであると報告されている^{(2),(3)}。筆者らは、冷房空調温度に合致した蓄熱に対してシクロペンタン水和物の分解熱量を利用する観点から、その熱物性評価を実施してシクロペンタン水和物の分解温度が6.8°C、その分解熱量が284 kJ/kgであることを確認した。また、数種類の界面活性剤調合をパラメータとした蓄熱材試料の見かけの蓄熱密度（固相率：IPF (Ice Packing Factor) ）の比較を行い、シクロペンタンをあらかじめ水中に均質分散させた分散液蓄熱材にすることで、ピーク規模においてIPFが93%まで到達することを確認した⁽⁴⁾。

本研究の開発目標は、100 m³規模の蓄熱槽を設置することによって1 MW×3時間の昼間電力ピークカットを可能にすることから、蓄熱密度135 MJ/m³（IPF 50%相当）、放熱密度10 kW/m³とし、ピーク規模から実用規模へのスケールアップによる蓄熱性能の変化および蓄熱・放熱過程における伝熱特性を評価する中間段階として100 l級の蓄熱槽におけるシクロペンタン水和物の蓄熱・放熱性能を実験的に取得した。性能評価の結果、伝熱促進の改良を行うことによって目標性能に到達する見込みを得た。さらにこの結果を受けて、オフィスビルの熱供給を想定した200 kW冷凍機を用いた蓄熱システムの経済性検討を実施し、ブラインを利用した氷蓄熱システムに対して優位となる条件をまとめた。

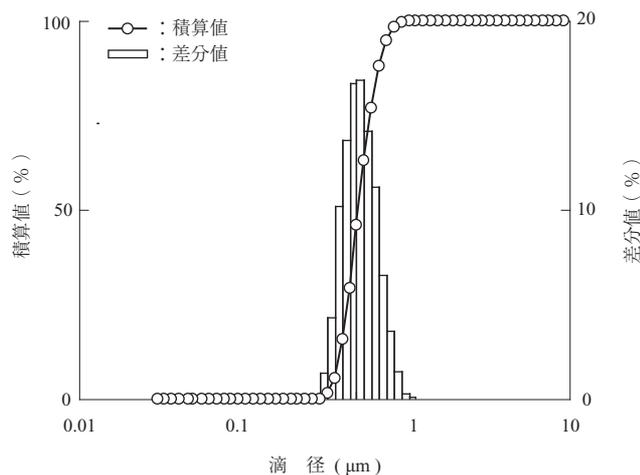
2. 試 験

2.1 シクロペンタン分散液蓄熱材

界面活性剤を用いてあらかじめ水中にシクロペンタンを分散させたシクロペンタン分散液を蓄熱材とした。シクロペンタン分散液蓄熱材を第1図に、シクロペンタン分散液中のシクロペンタン滴径分布を第2図にそれぞれ示す。分散液の外観は白色一様であり、シクロペンタンの平均滴径は0.5 μmである。シクロペンタンは水と結合することによって構造Ⅱ型（プロパンハイドレートと同じ構造、12個の五面体と4個の六面体による16面体格子8個から成る水分子136個の籠構造にシクロペンタン（ゲスト分子）が8個包接された構造）の包接水和物を形成することが知られており、その化学当量比は、シクロペンタン：水＝1：17 molである。本試験では分散液中のシクロペンタン濃度を当量比としたもの、およびこれを蒸留水



第1図 シクロペンタン分散液蓄熱材
Fig. 1 Cyclopentane-in-water emulsion



第2図 シクロペンタン分散液中の滴径分布
Fig. 2 Size distribution of cyclopentane droplets in the emulsion sample

で45%に希釈したものを試験体（以下、当量比液・希釈液と呼ぶ）とした。用いた界面活性剤は3種類の混合物であり、分散液製造過程において所定の手順で添加した。混合比は、ポリオキシアルキレン6デシルエーテル：ソルビタンモノ脂肪酸エステル：アルキル硫酸ナトリウム＝79.3：19.8：0.9 wt%である。シクロペンタン分散液の成分比を第1表に示す。

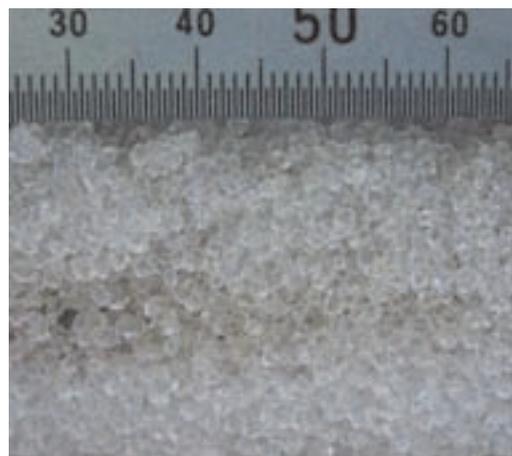
ピーカ試験で製造したシクロペンタン水和物の外観を第3図に示す。氷結晶と類似した外観をもち、当量比の分散液から生成された水和物はほとんど水分を含まず、投下式熱量計測によってIPF 93%（熱量265 kJ/kg）の特性を示した⁽⁴⁾。

2.2 試験装置

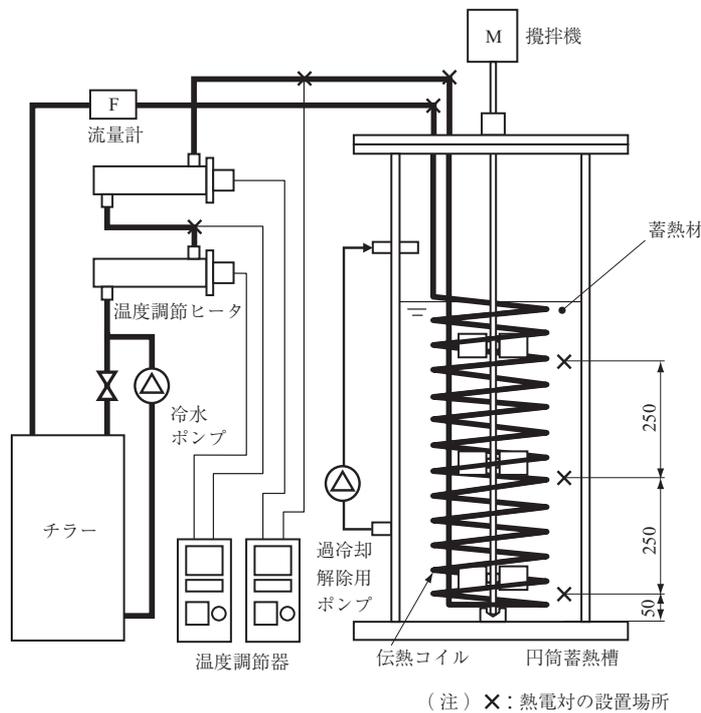
第3図で示したシクロペンタン水和物結晶の大きさが伝熱特性を評価するための代表長さに対して無視できるバルク規模として、100 l級の円筒容器を用いたシクロペンタン水和物蓄熱材の蓄熱・放熱特性を取得した。第4図に蓄熱試験装置を示す。蓄熱槽寸法は内径400 mm×高さ1000 mmであり、80 lの蓄熱材を充てんした。蓄熱槽内部に銅製の伝熱コイル（コイル単体の外径12.7 mm×肉厚1 mm×コイルの巻径φ250 mm×25巻、外表面積0.78 m²）を設置し、蓄熱材に冷熱・温熱を供給した。冷媒供給温度は蓄熱・放熱試験でそれぞれ2，12℃とした。蓄熱槽に板状の攪拌羽根（幅150 mm×高さ50 mm×4枚×3段）を設置し、一方向に200 rpmで槽内攪拌を行った。

第1表 シクロペンタン分散液の成分比
Table 1 Specification of emulsion samples

試験体	成分比 (wt%)		
	シクロペンタン	水	界面活性剤
当量比液	17.4	76.7	5.9
45%希釈液	7.8	89.5	2.7



第3図 シクロペンタン水和物の外観（単位：mm）
Fig. 3 Cyclopentane hydrate particles (unit: mm)



第4図 蓄熱試験装置 (単位: mm)
Fig. 4 Schematic of experimental apparatus (unit: mm)

水和物を形成する際には水の結晶成長と同様な過冷却が生じ、平衡温度で速やかに水和反応が開始しないことが分かっている。そこで過冷却を解除するために、蓄熱試験において蓄熱材温度が 3℃程度になった時点で蓄熱材循環ポンプを起動し、蓄熱材液面に落下流によって衝撃を発生させて過冷却を解除した。過冷却解除を確認した段階で循環ポンプを停止した。循環流量は 5 l/min とした。

蓄熱槽内の底面から 50, 300, 550 mm の位置で冷媒出入口に T 型シース熱電対を設置して温度計測を実施した。また、冷媒ラインに電磁流量計を設置して冷媒流量を測定し、蓄熱槽への侵入熱量を評価するために外気温を測定した。

3. 結 果

3.1 温度変化

当量比液の蓄熱・放熱試験における冷媒および蓄熱材の温度経過を第5図および第6図にそれぞれ示す。蓄熱材温度は高さ方向で大きな温度分布をもたずほぼ一様となる。蓄熱試験では蓄熱材温度 3℃程度で解除用ポンプを起動すると速やかに過冷却が解除し、水和物生成が開始すると 7℃で安定する。冷媒供給温度が 2℃で過冷却解除ができることから、冷媒に冷水を用いたシステム化が可能であることが確認された。当量比液の場合、蓄熱時間が 20 時間を経過しても一定温度を保持したままであり、蓄熱完了

に至らなかった。放熱試験は IPF 40%まで蓄熱した後の試験結果を示すが、蓄熱材温度は 7℃程度を保持した後、冷媒入口温度に向かって上昇して放熱を完了した。冷媒出口温度は水和物分解過程で 8 ~ 9℃であり、冷房空調に必要な温度を維持することが確認された。

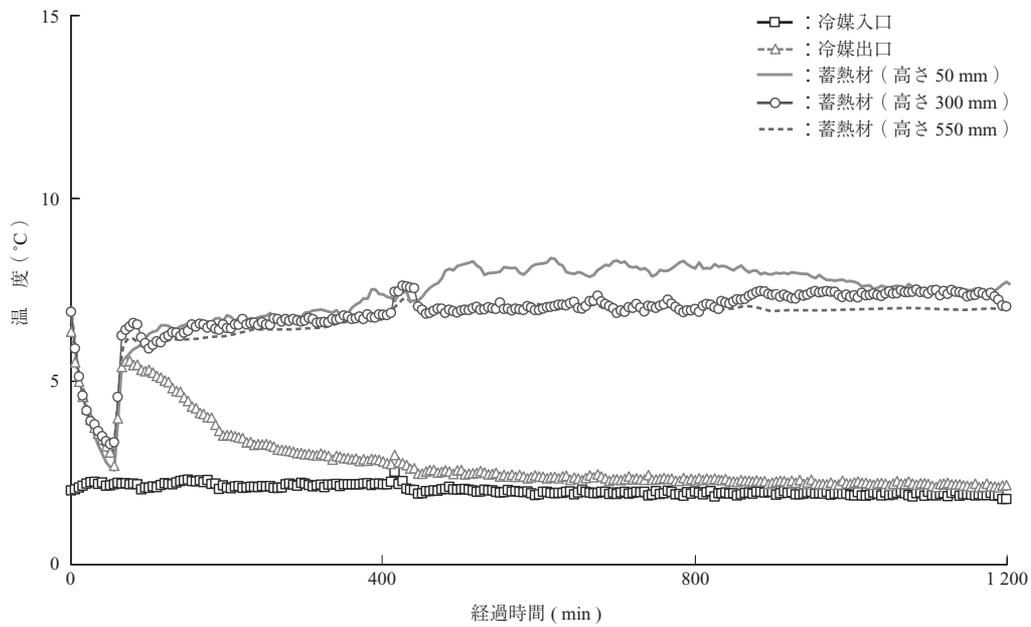
3.2 蓄熱・放熱量

冷媒入出口温度差と流量を用いて伝熱量および蓄熱量を算出した。算出式を(1)式と(2)式に示す。各試験の相対評価を行うために、各量は蓄熱材単位体積当たりの密度量で評価した。

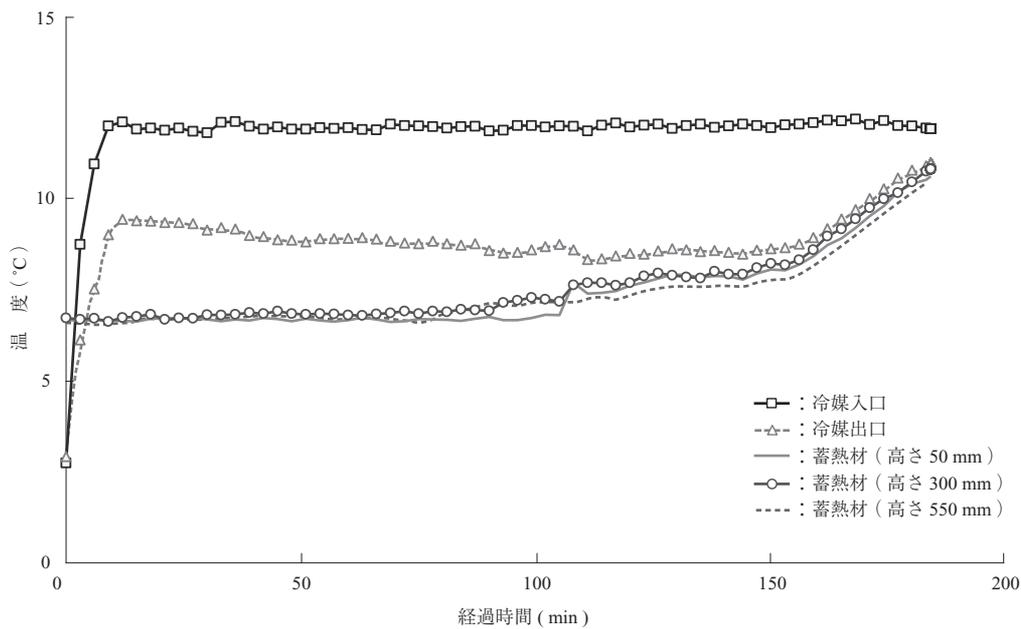
$$\bar{q}(t) = \begin{cases} \pm \frac{\dot{m}_w c_{p,w}}{V_{PCM}} (T_{out} - T_{in}) & \text{(heat storage)} \\ & \text{(heat release)} \end{cases} \dots\dots\dots (1)$$

$$\bar{Q}(t) = \sum_{t=0}^t \bar{q}(t) dt \dots\dots\dots (2)$$

- $c_{p,w}$: 冷水の定圧比熱 (kJ/(kg·K))
- \dot{m}_w : 冷水流量 (kg/s)
- $\bar{q}(t)$: 伝熱量密度 (W/m³)
- $\bar{Q}(t)$: 蓄熱量密度 (J/m³)
- T_{in} : 冷水入口温度 (℃)
- T_{out} : 冷水出口温度 (℃)
- V_{PCM} : 蓄熱材体積 (m³)
- t : 経過時間 (s)



第 5 図 蓄熱試験における温度経過 (当量比液)
 Fig. 5 Temperature history in thermal energy storage (stoichiometric sample)



第 6 図 放熱試験における温度経過 (当量比液)
 Fig. 6 Temperature history in thermal energy release (stoichiometric sample)

得られた蓄熱量中の水和物生成による正味蓄熱量を評価するために、シクロペンタン水和物の水和熱蓄熱量とシクロペンタン分散液の顕熱蓄熱量とに分離評価した。算出に際して蓄熱槽底面から 50, 300, 550 mm の位置の平均温度を蓄熱材温度に採用した。顕熱の基準は水和物平衡温度とした。蓄熱材の比熱はシクロペンタン分散液の比熱を採用し、シクロペンタン水和物スラリの比熱は分散液の比熱で代替した。顕熱蓄熱量と水和熱蓄熱量の算出式を (3)

式と (4) 式にそれぞれ示す。さらに、これまでに取得した水和物分解熱量⁽⁴⁾を用いて蓄熱材の IPF を算出した。算出式を (5) 式に示す。

$$\begin{cases} \bar{q}_s(t) = \rho_{PCM} c_{p,PCM-l} \frac{\Delta T_{PCM}}{\Delta t} \\ \bar{Q}_s(t) = \sum_{t=0}^t \bar{q}_s(t) dt \end{cases} \dots\dots\dots (3)$$

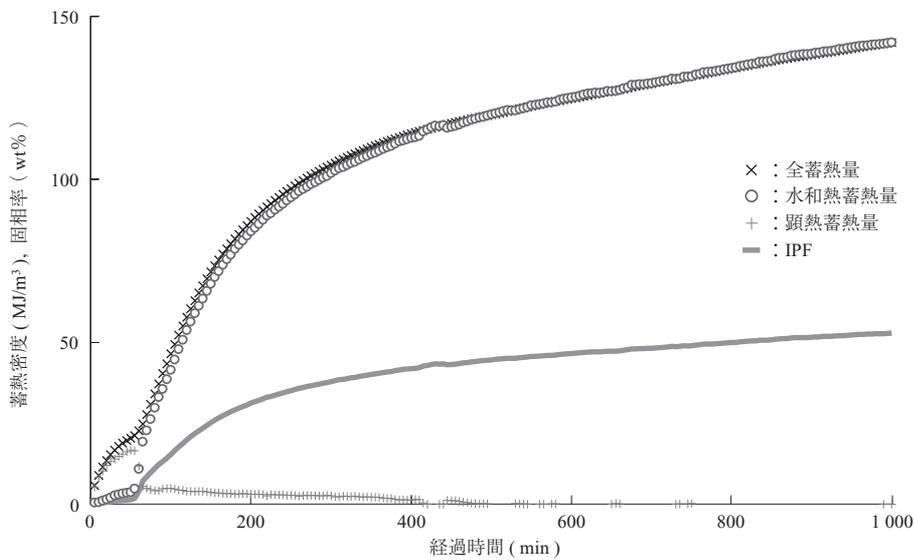
$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{q}_h(t) = \bar{q}(t) - \bar{q}_s(t) \\ \bar{Q}_h(t) = \sum_{t=0}^t \bar{q}_h(t) dt \end{array} \right. \dots\dots\dots (4)$$

$$\alpha = \frac{\bar{Q}_h(t)}{\rho_{PCM} \Delta h_h} \dots\dots\dots (5)$$

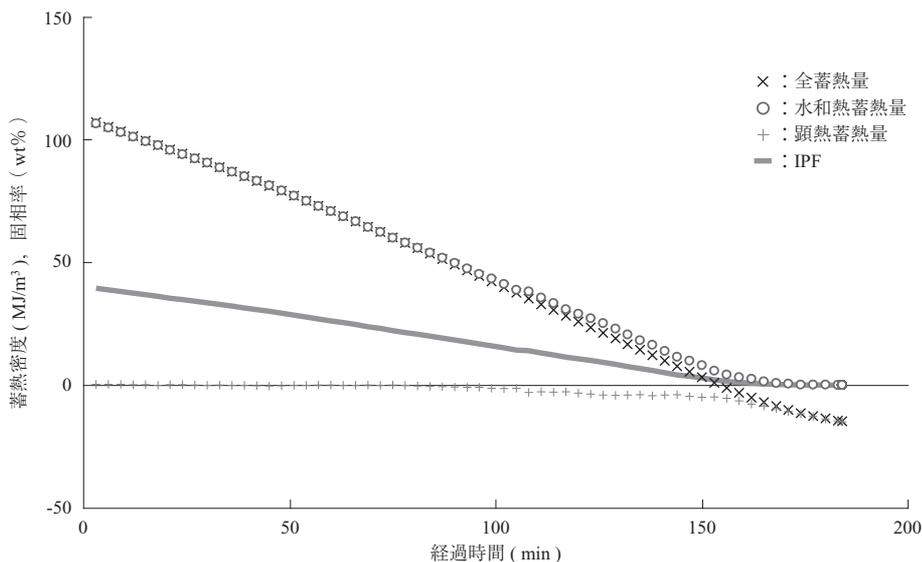
- $\bar{q}_h(t)$: 水和物生成に寄与した伝熱量密度 (W/m³)
- $\bar{q}_s(t)$: 蓄熱材温度変化に寄与した伝熱量密度 (W/m³)
- $\bar{Q}_h(t)$: 水和熱蓄熱量密度 (J/m³)

- $\bar{Q}_s(t)$: 顕熱蓄熱量密度 (J/m³)
- ρ_{PCM} : 蓄熱材の密度 (kg/m³)
- $c_{p,PCM-l}$: 分散液蓄熱材の定圧比熱 (kJ/(kg·K))
- $\Delta T_{PCM}/\Delta t$: 蓄熱材の温度変化率 (°C/s)
- α : 蓄熱材の固相率 = IPF (-)
- Δh_h : シクロペンタン水和物の分解熱量 (kJ/kg)

当量比液の試験結果である第5図と第6図から得られた蓄熱・放熱量およびIPFの経時変化を第7図と第8図にそれぞれ示す。夜間電力利用を想定した実用的な蓄熱時間である10時間で蓄熱量は125 MJ/m³ (IPF 46%) に到



第7図 蓄熱試験における蓄熱量経過 (当量比液)
Fig. 7 Progress of thermal energy storage density (stoichiometric sample)



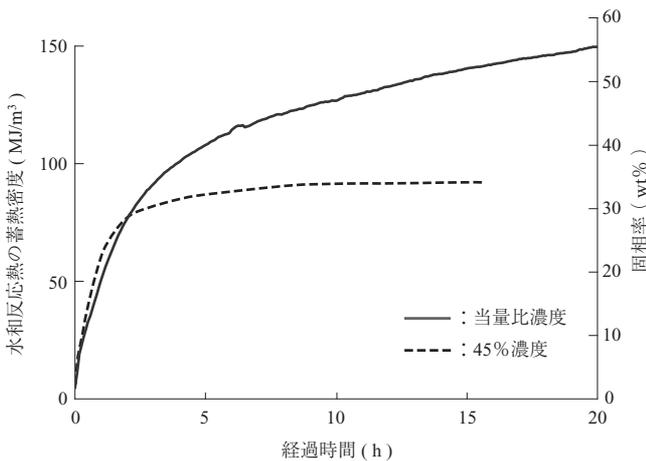
第8図 放熱試験における放熱量経過 (当量比液)
Fig. 8 Progress of thermal energy release density (stoichiometric sample)

達し、20時間で150 MJ/m³に至った。10時間での蓄熱密度は目標の93%であり、さらに増加過程にあることから、熱伝達の改良による目標到達の見込みを得た。

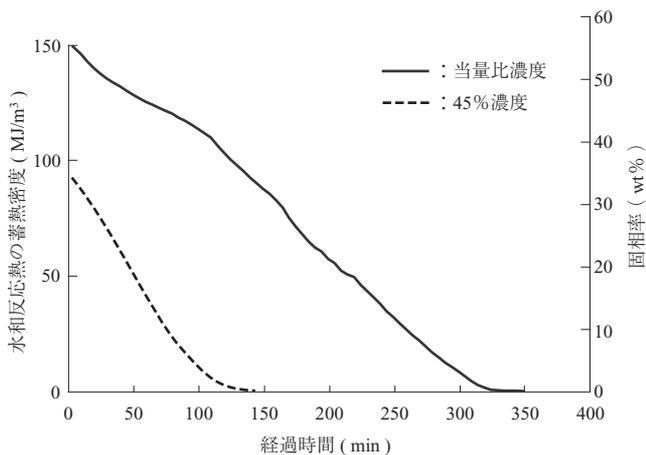
蓄熱材の過冷却解除前は顕熱蓄熱量が全蓄熱量となるが、過冷却が解除すると顕熱蓄熱量は水和物蓄熱量に転換してほぼ0になり、全蓄熱量は水和熱蓄熱量に等しくなる。

第8図の放熱試験は、限界蓄熱量を評価した第7図の蓄熱試験とは別に実運用に近いIPF 40%からの放熱試験結果であるが、蓄熱量は単調に減少して熱量放出は160分で完了した。IPFが15%程度に低下すると顕熱放出が始まり、水和熱量放出の減少とともに顕熱放出量が増加する。水和熱量を完全に放出するまでに放出された顕熱量は全放出熱量の8%と小さく、第6図の温度安定性も併せて、安定な冷熱供給が可能である。

当量比液および希釈液試験体の蓄熱量・放熱量比較をそれぞれ第9図および第10図に示す。希釈液は10時間で



第9図 当量比液と希釈液の蓄熱量の比較
Fig. 9 Comparison of thermal energy storage density with samples



第10図 当量比液と希釈液の放熱量の比較
Fig. 10 Comparison of thermal energy release density with samples

蓄熱量が飽和し、その到達蓄熱量は92 MJ/m³ (IPF 33%)であった。希釈液の最大到達IPFは希釈濃度に等しい45%であるので、シクロペンタン水和物への到達転換率は73%と評価される。放熱量変化は当量比液と希釈液で同様に単調減少する。

3.3 伝熱量

蓄熱システムの主目的である昼間電力ピークカット能力を放熱試験の伝熱量で評価した。第11図に当量比液と希釈液の放熱伝熱量の比較を示す。比較を容易にするために横軸をIPFで示した。希釈液の場合にはIPFが10%に減少するまで15 kW/m³以上の高い放熱量をもつ。当量比液の場合には蓄熱完了時のIPFによって、20~40%のIPF域では同様な特性を示すが、20%以下のIPF域で放熱量が異なる。すなわちIPF 56%まで蓄熱したケースではIPF 56%から15%までは変動が大きく平均的に10 kW/m³を維持した後になだらかに低下するが、IPF 40%まで蓄熱したケースではIPFがほぼ0になるまで安定して10~12 kW/m³の放熱量を維持する。

3.4 総括熱伝達率

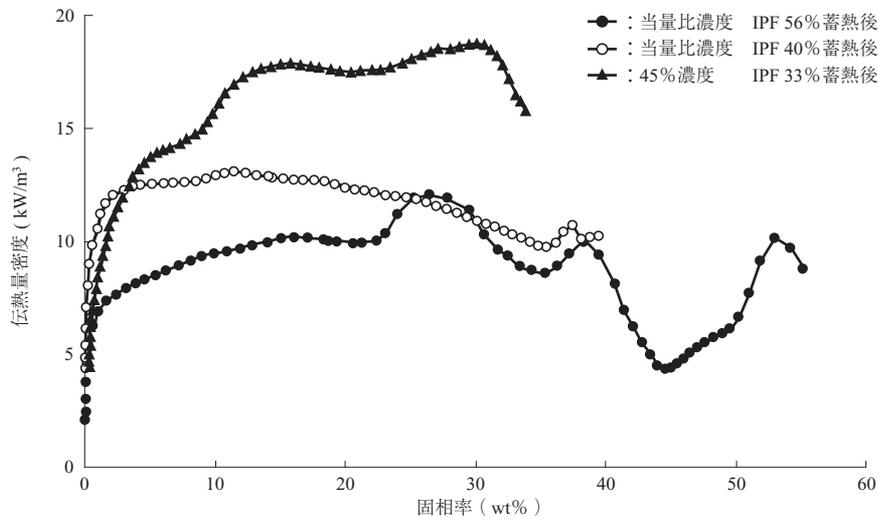
取得した伝熱量、蓄熱材と冷媒の対数平均温度差(ΔT_m)、および伝熱面積を用いて総括熱伝達率(h_{all})を算出した。算出式を(6)式に示す。

$$h_{all}(t) = \frac{\bar{q}(t) \cdot V_{PCM}}{A_{coil} \cdot \Delta T_m} \dots\dots\dots (6)$$

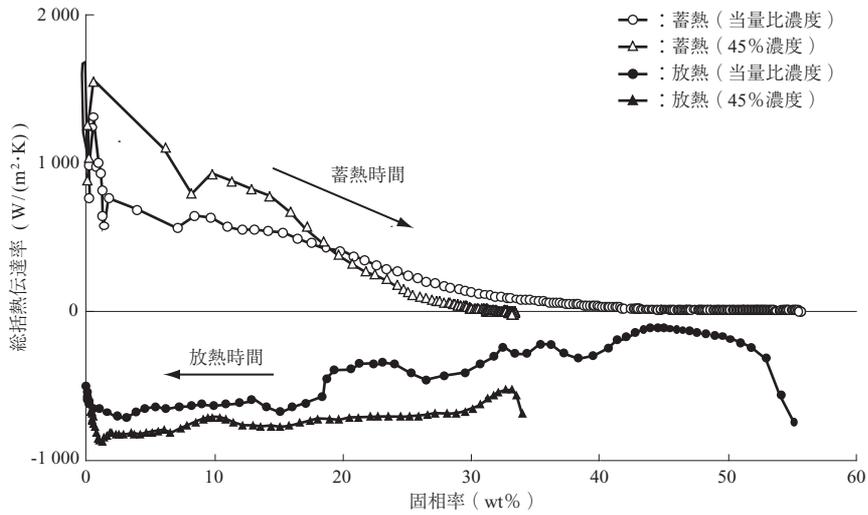
ここで A_{coil} は伝熱コイルの伝熱面積を表す。得られた総括熱伝達率のIPFによる変化を第12図に示す。図中の縦軸の正值は蓄熱試験を、負値は放熱試験を示す。蓄熱試験で当量比液と希釈液とを比較すると、IPFの増加に伴う右下がり傾向は同様であるが、開始時の伝熱係数は希釈液の方が2倍程度大きく、途中で大小が逆転する。放熱試験では希釈液の方が当量比液よりも20%高い値を示し、両者の大小はIPFの変化で逆転しない。

3.5 開発目標の達成度

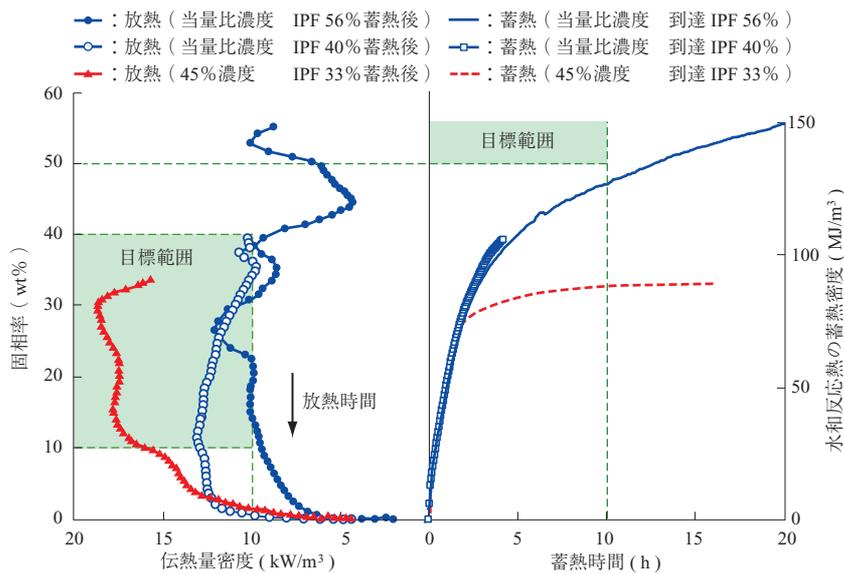
本研究の蓄熱・放熱性能に関する開発目標の達成度を第13図にまとめる。本図は第7図と第11図を組み合わせたものである。図中右半分は蓄熱試験を、左半分は放熱試験を表す。縦軸は両者に共通で蓄熱量(IPF)を示し、横軸に蓄熱試験ではその蓄熱時間を、放熱試験では伝熱量をそれぞれ示す。蓄熱試験では当量比液を用いることによって、10時間以内に蓄熱密度135 MJ/m³を達成する目標に対して93%の達成度であり、伝熱促進によって目標到



第 11 図 当量比濃度と希釈液の放熱伝熱量の比較
 Fig. 11 Comparison of heat flow density in thermal energy release with samples



第 12 図 試験条件における総括熱伝達率
 Fig. 12 Overall heat transfer coefficient in experimental conditions



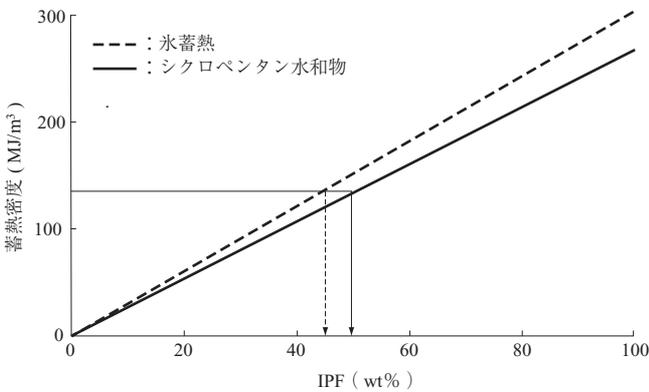
第 13 図 80 l 蓄熱試験の性能評価
 Fig. 13 A summary of 80 l -examinations with the cyclopentane hydrate

達の見込みが示された。放熱試験では水和物結晶の凝集によって伝熱速度が低下した場合（当量比液 IPF 56%蓄熱後）でも IPF が 10 ~ 40 wt%の範囲で放熱速度 10 kW/m³以上が達成され、実運用に近い条件である当量比液 IPF 40%蓄熱後の放熱ではさらに高い伝熱量が確保できることを確認した。

4. システム検討

4.1 スケールアップによる性能推移

本研究で得られた蓄熱密度は第 14 図に示すとおり氷蓄熱システムの IPF 45%に相当し、実用化されているオフ



第 14 図 氷蓄熱との蓄熱密度の比較

Fig. 14 Comparison of thermal energy storage density with ice storage system

イスビル向け蓄熱規模の氷蓄熱システムの運用値と比較しても十分な数値である。

この前提を踏まえて、熱分析およびピーカ規模に加えて本研究では 100 l 規模の蓄熱量が評価された。蓄熱材体積と蓄熱量のスケール効果を第 2 表にまとめる。熱分析からピーカ規模までのスケールアップに対して 100 l 規模へのスケールアップによる到達蓄熱量の低下が大きいため、実用化のためには実機サブスケール機による検証が重要であることが分かる。希釈液試験結果を基に 100 l 規模の到達 IPF は 70%超の見込みが得られた。

4.2 経済性評価

現在広く利用されているブライン（不凍液）を用いた氷蓄熱システムと本シクロペンタン水和物蓄熱システムとの経済性比較を実施した。検討した両システムの概要を第 15 図に示す。検討システムは本試験検討と同様の槽内

第 2 表 蓄熱量のスケール効果
Table 2 Scale effect of thermal energy storage performance

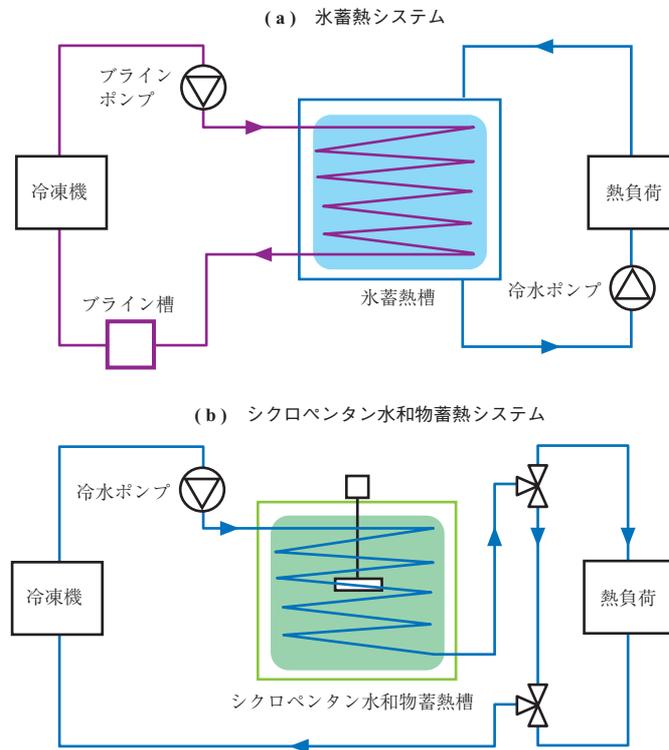
試験規模	蓄熱材体積 (l)	蓄熱密度 (MJ/m ³)	到達固相率 (%)
熱分析 (DSC *1)	1 × 10 ⁻⁵	268	100
ピーカ容器	2 × 10 ⁻¹	250	93
小型容器 (本試験)	8 × 10 ¹	125 *2 (196 *3)	46 (73 *4)

(注) *1: Differential Scanning Calorimetry

*2: 10 h 経過後の蓄熱密度

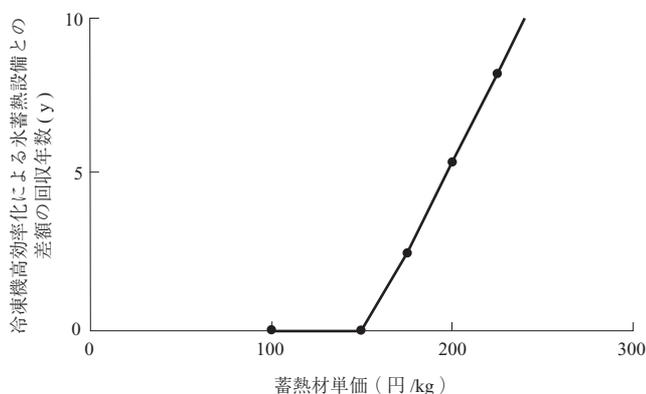
*3: 45%希釈液と同じ到達固相率を仮定した値

*4: 45%希釈液の到達固相率



第 15 図 経済性検討のためのシステム概要

Fig. 15 Diagram of typical thermal energy storage systems for cost study



第16図 経済性検討結果
Fig. 16 Result for cost study

伝熱コイル設置式とした。図に示すシステムは昼間の追掛運転に対応した例であるが、比較を簡便にするために両システムで冷凍機運転温度が共通している昼間の追掛運転は省略し、夜間蓄熱量を昼間放熱する切替運転とした。氷蓄熱システム（第15図-(a)）にはブライン循環システムが必要であるが、本シクロペンタン水和物蓄熱システム（-(b)）では不要となり、熱負荷への冷水系統と共通化できる。また、本水和物蓄熱システムは蓄熱材コストが別途かかるが、一方で、冷凍機運転温度が高いため冷凍機効率がよく、冷凍機電力、すなわちランニングコストが低減される。

本検討では、モデルケースとして200 kWの冷凍能力で夜間10時間蓄熱するものとし、冷凍機効率は氷蓄熱との平均温度差を7℃として13%向上するものとした。また、ブライン設備費は冷凍機設備の20%と仮定した。検討結果を第16図に示す。

蓄熱材単価が150円/kg以下の場合には初年度から氷蓄熱システムよりもコストメリットがあること、200円/kgの場合でも回収年数は5年強に収まることから経済的な優位性があることが分かった。

5. 結 言

冷房空調用の高効率蓄熱システムが期待されるシクロペンタン分散液蓄熱材を用いたシクロペンタン水和物の蓄熱性能を評価した。この結果、①10時間での蓄熱量が125 MJ/m³（IPF 46%、目標到達率93%）であること、②水和物スラリの放熱量はIPF 10～40%で10 kW/m³以上あること、が確認され、本蓄熱材が氷蓄熱と同等な性能をもつことが示された。経済性比較に対しても蓄熱材単価を抑えることで氷蓄熱システムに対して優位性をもつことが分かった。

今後の検討課題は、伝熱特性評価に影響を与える攪拌速度や冷凍機運転温度などのパラメータ試験によって、システム効率の最適化を進めることが重要である。また、スケールアップによる到達蓄熱量限界の見極めも重要となる。これらの解決に向け、引き続き取り組んでいく。

— 謝 辞 —

本研究の実施に当たり、東京電力株式会社、IHIプラント建設株式会社および慶應義塾大学から有益な議論をいただきました。ここに記し、深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) H. Ogoshi and S. Takao : Air-Conditioning System Using Clathrate Hydrate Slurry JFE Technical Report No.3 (2004) pp. 1 - 5
- (2) H. A. Palmer : Characterization of hydrocarbon-type hydrates Ph. D. Thesis, University of Oklahoma (1950)
- (3) S. S. Fan, D. Q. Liang and K. H. Guo : Hydrate Equilibrium Conditions for Cyclopentane and a Quaternary Cyclopentane-Rich Mixture Journal of Chemical and Engineering Data Vol.46 No.4 (2001) pp. 930 - 932
- (4) M. Nakajima, R. Ohmura and Y. H. Mori : Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions Industrial & Engineering Chemistry Research Vol. 47 No. 22 (2008) pp. 8 933 - 8 939