

多成分系脂肪酸を利用した新しい潜熱蓄熱材の開発

松井 務* 山崎 裕** 吉田昌弘*** 上村芳三***

幡手泰雄*** 秋吉久士****

THERMAL PERFORMANCE INVESTIGATION OF MULTICOMPONENTS FATTY ACID FOR UTILIZING SOLID-LIQUID PHASE CHANGE MATERIAL

Tsutomu MATSUI, Hiroshi YAMASAKI, Masahiro YOSHIDA, Yoshimitsu UEMURA,
Yasuo HATATE and Hisashi AKIYOSHI

We developed the low-temperature thermal energy storage using fatty acids. Fatty acids such as capric and lauric acids were used as solid-liquid phase change materials (PCMs) possible to use between 0 and 7°C. The thermodynamic properties of PCMs were investigated in detail by utilizing a differential scanning calorimeter (DSC). We found that the solid-liquid phase change temperature is freely able to control on the mixture of two-component system. Furthermore, we researched the additive effect of surfactants equipped with a fatty acid property (sodium oleate or sodium laurate). In particular, the addition of 23wt% sodium oleate towards the capric and lauric acids was much effective to suppress the supercooling temperature and to control the solid-liquid phase change temperature between 0 and 7°C. The physicochemical degradation of the capric and lauric acids containing 23wt% sodium oleate was not able to confirm in the 50 recycling tests by means of the DSC analysis.

Keywords : latent heat storage, phase change material, multicomponents fatty acid, surfactant

1. 緒言

近年の都市部における冷熱需要増大に伴い、熱エネルギーの有効利用の一環として、ビル内の蓄熱システム等の技術開発が各方面で研究されてい

る。現在の空調設備では、一般に冷房時には 7°C の送水、暖房時には 35°C 送水によって行われている。現在、液相-固相と相変化する物質(Phase Change Material: PCM)を用いて、熱エネルギーを相変化物質の潜熱として蓄熱する蓄熱方式が、エネルギーの有効利用法として有力視されている。PCM として、水及び水に対して添加物を加えたものが、一部冷蓄熱材として実用化されている。これらの冷蓄熱材は大規模ビルや地域冷暖房システムで用いられている。しかし、これらの冷蓄熱材

2002 年 8 月 31 日受理

* 博士後期課程物質生産工学専攻

** 博士前期課程応用化学工学専攻

*** 応用化学工学科

**** 九州電力株式会社

は、液体から固体へと相変化させるためには、 -15°C 程度まで冷却する必要がある。この冷却温度は、冷房使用における送水温度との温度差が非常に大きく、冷却を行う際大きな動力源を必要とし、熱源機の効率が非常に悪いという欠点を有する。そのため、 0°C より高く 7°C 程度で相変化し、かつ過冷却を伴わない冷蓄熱材を利用することにより熱源機の負荷低減につながる。このような条件を満たした冷蓄熱材の模索が必要と考えられる^{1,4)}。

そこで本研究では、多成分系飽和脂肪酸を利用し、 0°C より高く 7°C で利用可能な冷蓄熱材の開発を行った。飽和脂肪酸は、食用油としても使用されることから安全であり、配管や機械の腐食などの問題点も解消される。さらに、2成分以上の混合物（多成分系脂肪酸）とすることにより、相変化温度を自由に变化させることが可能である^{5,6)}。

潜熱蓄熱材として利用する相変化物質として、飽和脂肪酸であるカプリン酸とラウリン酸の2成分混合系及びその系に対し界面活性剤を添加した系について、詳細な熱的特性の評価を行った。具体的には、それぞれの系に対して相変化温度の挙動、過冷却の抑制効果、ならびに相変化に伴う熱量の同定を詳細に検討した。さらに、飽和脂肪酸の2成分系混合物に対して界面活性剤を添加した系における、繰り返し使用に伴う潜熱蓄熱材の劣化についての検討も行ったので報告する。

2. 実験

2.1 示差走査熱量計による潜熱蓄熱材の物性評価

飽和脂肪酸の2成分系混合物はカプリン酸とラウリン酸をモル比で混合した。混合系とした相変化物質の物性評価を示差走査熱量計（DSC、島津製作所 DSC-60）を用いて行った。測定法はリファレンス試料として α -アルミナを使用し、試料重

量は $8.0\text{-}10\text{mg}$ 、昇降温速度は $5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として窒素雰囲気下にて測定を行った。 α -アルミナ及び試料はアルミニウムシールセルによりシールして測定した。ここで、試料の混合割合の変化に伴う相変化温度、熱量および過冷却についての検討を定量的に行った。得られたすべてのデータは、各10回測定しその平均値として算出した。DSCチャートにおける凝固点開始温度および融解開始温度の読み取りは、ピークの最大勾配線とベースラインとの交点を読み取った。ここで、過冷却(ΔT)=融解開始温度-凝固開始温度と定義した。

2.2 界面活性剤の添加効果

飽和脂肪酸を2成分系混合物とした相変化物質の過冷却を抑制するため、ノニオン性界面活性剤である Span20-80、Tween20-80、アニオン性界面活性剤であるジ-2-スルホコハク酸ナトリウム(AOT)、脂肪酸由来の界面活性剤であるオレイン酸ナトリウムまたはラウリン酸ナトリウムを添加し、その過冷却抑制効果について検討を行った。各界面活性剤は、2成分系脂肪酸混合物の重量に対し $5\text{-}20\text{wt}\%$ の範囲で添加した。界面活性剤を添加した系の物性評価は、2.1と同様にDSCを使用して測定を行った。測定条件においても2.1と同様に行った。

2.3 DSCによる熱サイクル測定

飽和脂肪酸の2成分系混合物に対して、界面活性剤を添加した系での劣化を確認するため、DSCにより凝固、融解を50回繰り返し測定した。

測定法はリファレンス試料として α -アルミナを使用し、試料重量は 40mg 、昇降温速度は $5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として測定を行った。

2.4 大スケールによる相変化温度測定

DSC を用いて選定を行った固-液相変化物質において、スケールの変化に伴う相変化挙動の検討を行った。測定を行った装置図を図 1 に示す。測定を行った試料は、飽和脂肪酸の 2 成分系混合物であるカプリン酸とラウリン酸(7:3)の系、飽和脂肪酸の 2 成分系混合物に対して界面活性剤であるオレイン酸ナトリウムを 23wt% 添加した系および、比較として既往の研究において最も利用されているテトラデカンの測定を行った。測定法は相変化物質重量を 300ml 使用し、相変化物質の凝固開始温度は温度計により読み取った。使用した温度計は測定温度範囲 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ の高精度温度計を使用し小数点以下 1 桁まで読み取った。降温速度は $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として測定を行った。この降温速度は、現在実用化されている氷蓄熱空調により、夜間に冷却を行う際の冷却速度を基準とした。ここで、DSC を用いて行った小スケールでの測定結果と恒温槽を用いた大スケールでの測定結果についての比較検討を行った。

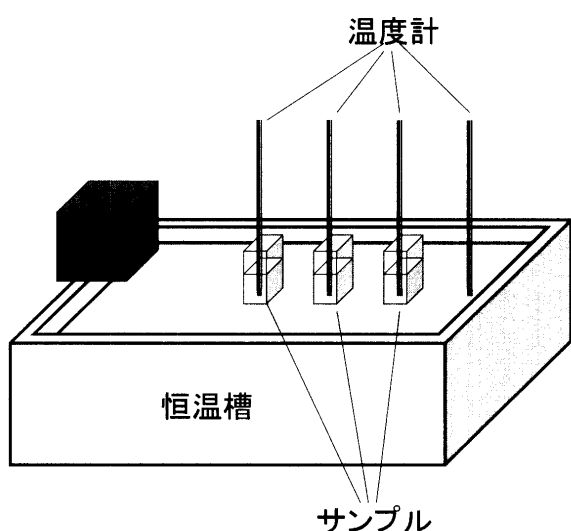


図 1 恒温槽を用いた相変化温度の測定

3. 結果および考察

3.1 2 成分系の飽和脂肪酸による相変化温度測定

飽和脂肪酸であるカプリン酸とラウリン酸を使用し、2 成分系混合物として DSC により測定を行った。ラウリン酸とカプリン酸はモル比により混合を行った。図 2 に測定結果を示す。この結果より、カプリン酸の単一物質では融解開始温度 28.9°C 、凝固開始温度 23.6°C を示した。ラウリン酸の単一物質においては融解開始温度 42.1°C 、凝固開始温度 39.4°C を示した。この測定結果より得られた単一物質における相変化温度は、文献による物性値とほぼ一致していることを確認した⁷⁻⁹⁾。さらに、ラウリン酸に対してカプリン酸の混合量を増加するに伴い、融解開始温度及び凝固開始温度は低下し、カプリン酸、ラウリン酸の混合比 7:3 (モル比) の系において最も低い相変化温度である 13.9°C で凝固が開始していることを確認した。これはカプリン酸とラウリン酸を混合したことにより、固溶体を形成したため相変化温度が著しく低下したと考えられる。しかし、冷蓄熱を使用対象とした場合、 0°C より高く 7°C 程度までで相変化温度することが理想であり、カプリン酸、ラウリン酸の 2 成分系脂肪酸では凝固開始温度が目的とする温度範囲よりも若干高かった。そこで、脂肪酸系の界面活性剤であるオレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムを任意量添加し、2 成分系飽和脂肪酸の相変化温度の低下と過冷却抑制について検討した。

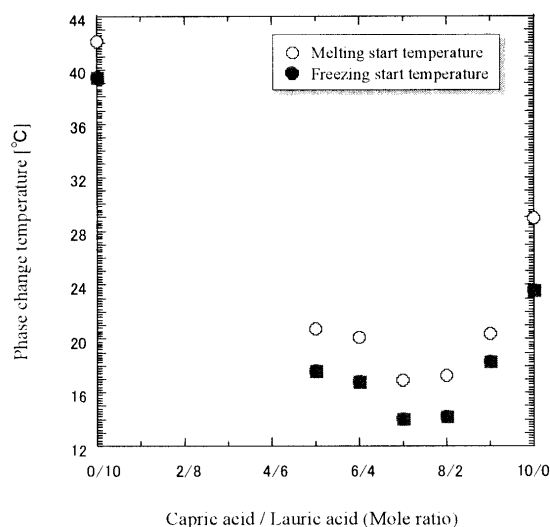


図2 カプリン酸、ラウリン酸混合結果

3.2 界面活性剤添加による相変化温度測定、過冷却抑制効果および熱量測定

これまで検討を行ったカプリン酸、ラウリン酸を7:3（モル比）の割合で混合した系において脂肪酸型の界面活性剤であるオレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムを任意量添加することにより、凝固開始温度測定と過冷却抑制効果を評価した。

DSC 測定結果を図3.4に示す。オレイン酸ナトリウムを添加した系の過冷却は抑制され、23wt%添加した系における凝固開始温度は0.9°Cまで低下することができた。ラウリン酸ナトリウムを添加した系に関しても同様に過冷却は抑制され、凝固開始温度を6.0°Cまで低下させることができた。脂肪酸と界面活性剤の両方の特性を有する化合物を20wt%以上添加することにより、冷蓄熱に最適とされる0-7°Cの温度範囲にあることがわかった。

表1にオレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムを添加した系における、過冷却及び相変化に伴う熱量測定結果を示す。界面活性能を有するオレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムを添加することにより、1.0°C以下まで過冷却を抑制

することが可能であった。過冷却現象とは脂肪酸混合物中の結晶核生成速度が遅いことから起こる現象であり、界面活性剤を添加することにより、これが凝固における多数の核となるため過冷却がより抑制されたと考察される。また、相変化に伴う熱量に関しても、120J/g以上の熱量を有することを確認した。相変化に伴う熱量が増加した原因として、共存塩となるナトリウムを含む脂肪酸を添加したことにより、熱量が増加したものと考えられる。

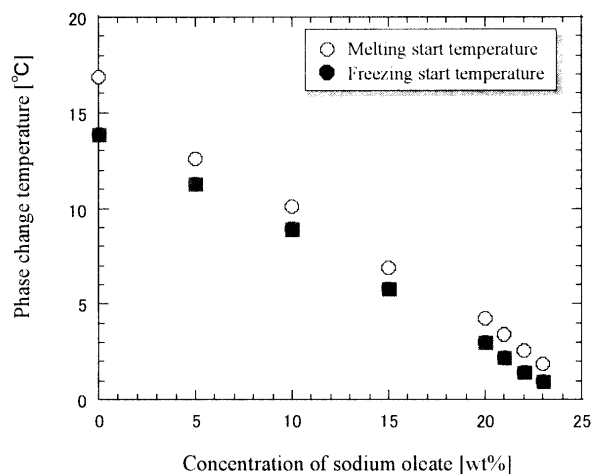


図3 オレイン酸ナトリウム添加結果
(カプリン酸:ラウリン酸(7:3))

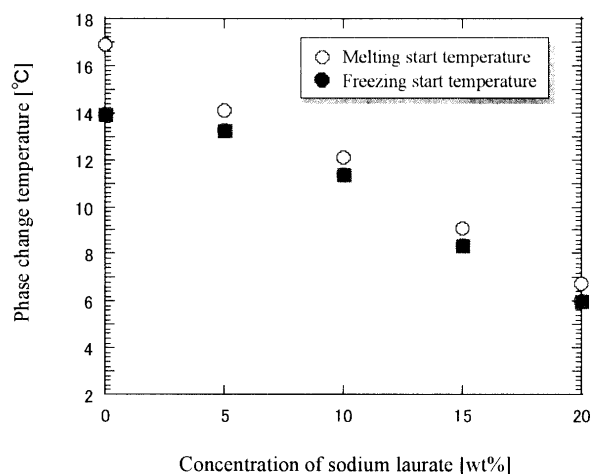


図4 ラウリン酸ナトリウム添加結果
(カプリン酸:ラウリン酸(7:3))

表 1 過冷却及び相変化に伴う熱量結果

Phase change material	Supercooling ΔT [°C]	Phase change energy [J/g]
Capric Lauric acid (7:3)	3.0	102
Capric Lauric acid (7:3), Sodium oleate 5wt%	1.0	119
Capric Lauric acid (7:3), Sodium oleate 10wt%	0.6	118
Capric Lauric acid (7:3), Sodium oleate 15wt%	0.7	118
Capric Lauric acid (7:3), Sodium oleate 20wt%	0.5	121
Capric Lauric acid (7:3), Sodium laurate 5wt%	0.6	128
Capric Lauric acid (7:3), Sodium laurate 10wt%	0.3	125
Capric Lauric acid (7:3), Sodium laurate 15wt%	0.4	125
Capric Lauric acid (7:3), Sodium laurate 20wt%	0.6	129

3.3 脂肪酸の熱サイクル測定結果

図 5 に DSC による熱サイクル測定結果を示す。カプリン酸、ラウリン酸の 2 成分系混合物に対して、オレイン酸ナトリウムを 20wt% 添加した系において、凝固及び融解を繰り返し行い DSC により測定した。測定回数は 50 回行った。1 回から 50 回まで、凝固に伴う DSC ピークに変化は見られず、凝固における熱量は全ての回数において 124J/g 前後とほぼ一定の値を示した。この結果より多成分系脂肪酸の凝固開始温度の内挿処理法の違いにも起因して

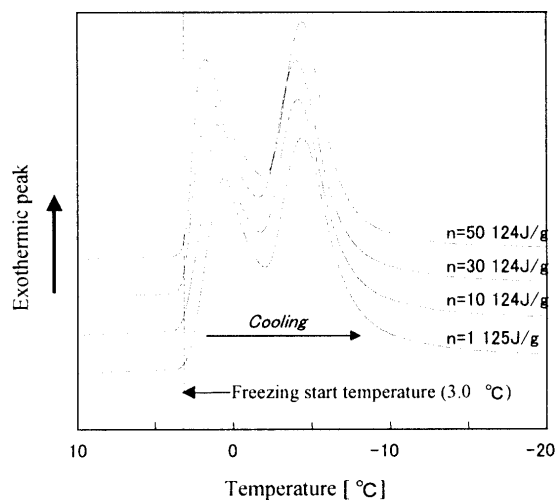


図 5 熱サイクル測定結果

3.4 スケールアップによる相変化温度の測定結果

恒温槽を用いて、DSC により測定を行った相変化物質の凝固温度測定を行った。測定結果を図 6 に示す。ここで、相変化物質は凝固の際に発熱を

伴うため、凝固開始点においては温度が上昇する。そのため、グラフ内に示した相変化物質のプロットが、恒温槽内温度のプロットからはずれた点を凝固開始点とした。この結果より、飽和脂肪酸の 2 成分系混合物であるカプリン酸：ラウリン酸 (7:3(モル比))の系においては、約 17.5°C が凝固開始点であることを確認した。さらに、飽和脂肪酸の 2 成分系混合物に対してオレイン酸ナトリウムを添加した系においては約 6.5°C、既往の研究において最も利用されているテトラデカンには約 4.5°C が凝固開始点であることを確認した。全ての系において、凝固開始温度は DSC により測定を行った凝固開始温度よりも 4°C 程度高い温度を示した。これは、降温速度が DSC 測定と比較して極端に遅いためと考えられる。また、DSC チャートにおけるものと考えられる。

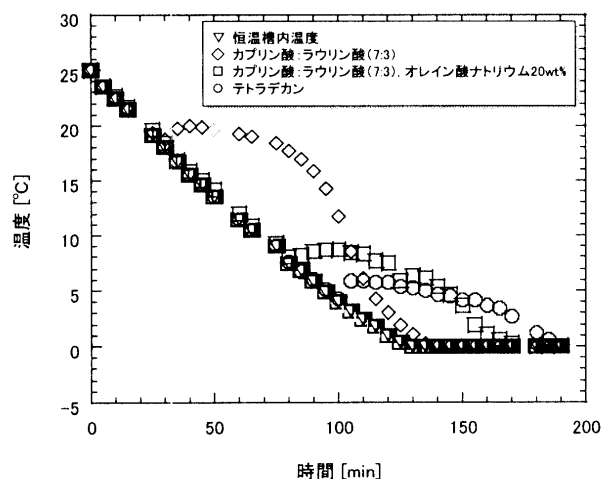


図 6 スケールアップにおける多成分系脂肪酸の相変化温度測定結果

4. 結言

多成分系脂肪酸を利用した固-液相変化物質の熱的特性評価において、以下の知見が得られた。

1. カプリン酸とラウリン酸の 2 成分からなる飽和脂肪酸をあるモル比で混合調整することにより、相変化温度を自由自在にコントロール可能となった。
2. カプリン酸とラウリン酸の 2 成分系飽和脂肪酸に対して、脂肪酸の性質と界面活性を有するオレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムを 20wt%添加することにより、凝固開始温度を更に 7.0°C以下まで低下させると同時に、凝固に伴う過冷却においても 1.0°C以下まで抑制することを可能とした。
3. 熱サイクル測定において凝固及び融解を 50 回繰り返したが、本研究において検討を行った多成分系脂肪酸では劣化は確認されなかった。
4. 大スケールによる相変化温度測定を行った結果、多成分系脂肪酸の相変化温度、過冷却はスケールに大きく依存しないことを確認した。
- 7) M. N. R. Dimaano, T. Watanabe, *Solar Energy*, **72** (3), 205-215 (2002).
- 8) M. N. R. Dimaano, T. Watanabe, *Applied Thermal Engineering*, **22** (4), 365-277 (2002).
- 9) M. N. R. Dimaano, T. Watanabe, *Acta Manilana*, **48**, 1-10 (2000.12).

参考文献

- 1) Y. Yamagishi, H. Takeuchi, A. T. Pyatenko, *AIChE Journal*, **45** (4), 696-707 (1999).
- 2) K. A. R. Ismail, M. M. Goncalves, *Energy Conversion & Management*, **40**, 115-138 (1999).
- 3) 山岸康志, 菅野智久, 武内 洋, *ピアンコ A.T. Netsu Bussei*, **12** (1), 10-17 (1998).
- 4) Y. Yamagishi, T. Sugeno, T. Ishige, *Proc. IECEC*, **96** (1996).
- 5) 松井 務, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 上村芳三, 河野恵宣, 特願 2001-341457.
- 6) 松井 務, 吉田昌弘, 上村芳三, 幡手泰雄, 秋吉久士, *化学工学論文集*, **28** (4), 451-455 (2002).