

補助事業名 平成30年度 ハイドレートの生成分解を用いた低質熱源からの動力発生
技術開発 補助事業
補助事業者名 慶應義塾大学 理工学部 教授 大村亮

1 研究の概要

本事業は 100°C以下の低質熱源活用技術としてのハイドレートを作動媒体とするハイドレートエンジンの研究開発である。未利用低温熱源温度域に相平衡条件を持つハイドレートの生成・分解に伴う体積変化を利用し機械仕事に変換する。本事業では概念設計において必要なゲスト物質の選定に必要な性能評価に関する熱力学的理論解析と熱物性測定、装置設計の基盤的知識取得のための動特性解明実験を行った。理論解析ではエンジン運転時の熱効率に関する理論を定式化し、得られた数値と理論値の照合・解析に基づきハイドレートの物性が熱効率に与える影響を考察した。物性測定では相平衡条件測定及び結晶構造解析を行いハイドレートエンジンに適した物性を有するハイドレートを実機に用いるデザインを進めた。上記の実験で得られた結果を基にエンジンへの利用が有望視されるハイドレート生成系において、エンジン主要部となるハイドレート生成器の設計のための結晶ダイナミクスを解明する実験を行った。これらの研究成果は国際学術論文として刊行および国際会議において世界に公表した。本事業を通じ低質熱源利用の飛躍的拡大に向けたハイドレートエンジン開発の基盤となり得る知見を得た。

2 研究の目的と背景

資源弱小国である我が国にとって効率的なエネルギー利用は重要な課題である。この解決策の一つとして未利用熱源活用技術がある。近年では発電所やプラントの廃熱を動力に変換し、発電する技術が進展しているが、100°C以下の未利用低温熱源を有効に活用するには至っていない。またフルオロカーボンや炭化水素、あるいはアンモニアを作動流体とするランキンサイクルの研究開発も進められているが、作動流体の可燃性や毒性および大きな温暖化係数などの根源的な課題が懸念されている。

これらの課題解決のために、低環境負荷と高効率を実現する新規の動力発生技術が求められている。ハイドレートは水とゲスト物質のみから成る包接化合物のため環境親和性に優れており、ハイドレートエンジンの熱効率は既存技術であるランキンサイクルの熱効率と同程度である。本研究ではクラスレートハイドレートを作動流体として、100°C以下の低質熱源を利用したハイドレートエンジンの技術開発を目的とする。様々なゲスト物質から生成したハイドレートの熱物性を測定し、エンジンの応用に最適なゲスト物質の選定およびハイドレートの結晶成長に関する実験を実施する。実験によって得られた知見からハイドレートエンジンの実機概念設計を行い、低質熱源の有効利用を実現する。

3 研究内容

(1) 理論的性能評価に関する研究 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

ハイドレートエンジンのサイクルモデルから運転時の熱効率に関する理論を定式化した。異なる結晶構造においても対応できるように理論を完成させ、複数種のハイドレートを用いてその性能評価を行った。具体的にはエンジンの効率、ゲスト物質の環境適応性、運転圧力、コストといった点で比較検討を行った。この結果は Energy に掲載されている。

(2) 結晶学的物性測定に関する研究 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

ハイドレートの結晶構造はその熱力学的物性に大きな影響を及ぼす因子である。実際にハイドレートを生成して結晶サンプルを採取し、粉末 X 線解析測定による結晶構造の特定とその物性を実験的に測定した。この結果は New Journal of Chemistry に掲載されている。



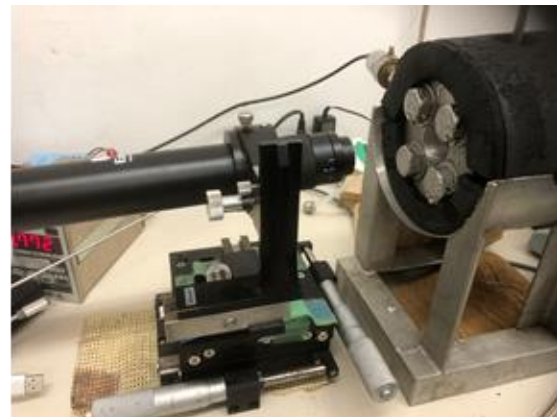
解析用サンプルハイドレート採取の様子

(3) 生成・分解の動的特性解明に関する研究 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

先行研究により解明されたハイドレートの相平衡条件に基づきハイドレートの結晶成長挙動およびモルフォロジーの観察を行った。ハイドレート生成・分解に関する動的特性の解明はハイドレートエンジンの実機考案および設計に有効な知見になると考えられる。これらの結果は Crystal Growth Design に掲載されている。



結晶学的動特性観察装置 1



結晶学的動特性観察装置 2

(4) 熱力学的物性測定に関する研究 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

ハイドレートの相平衡条件，分解熱を実験により測定した。相平衡条件とはハイドレートが液相と気相とで共存できる温度 - 圧力条件のことを指す。相平衡条件はいわばハイドレートの生成条件であり将来的な実用化に向けて重要な物性値である。分解熱は示差走査熱量測定によりサンプルハイドレートの分解熱を測定した。これらの結果は Journal of Power Sources 等に掲載されている。



相平衡条件測定装置

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本研究ではハイドレートエンジンを用いることで，30℃程度という非常に低質な熱源からも動力あるいは電力を従来技術より効率的に発生させることができることを示した。従来エネルギー源とは見なされなかった低質な熱源の活用が可能となる。また太陽熱や温泉熱など自然エネルギーも動力源として活用可能となり，ハイドレートエンジンは持続可能な社会の実現に貢献する技術といえる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究は，研究代表者が長年研究対象としてきたクラスレートハイドレートの物性研究とエンジンの効率を解析する工業熱力学的理論の融合によって成果を得たものと言える。工業熱力学はいわゆるエンジンや蒸気機関の発展とともに成長してきた学術であり，機械工学や化学工学の基板をなす学術であり，これらの学科の教育の主要部である。工業熱力学はすでに成熟した学術であるため先端的な研究課題が見いだされない分野であるが，研究代表者は長年大学において工業熱力学の講義を担当してきた。この講義・教育の経験と研究の先端的な知見の融合によって新規な技術開発の初期段階を完成させたと言える。本研究によって成熟した学術分野であっても新たな視点との融合によって新規な学術，技術開発に貢献しうる

ことが示された。すなわち、研究代表者は大学が教育機関でありかつ研究機関であることの意義を本研究によって示すことができたのではないかと考えている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. Yuta Arai, Satoshi Takeya, Saman Alavi, Yuji Yamauchi, Ryo Ohmura, "Effect of Non-Spherical Encapsulated Guests on the Volumetric behavior of Structure H Clathrate Hydrates", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 122, 2018, pp27631-27639; DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09923.
2. Yuta Arai, Ryo Koyama, Fuyuki Endo, Atushi Hotta, Ryo Ohmura, "Thermophysical property measurements on tetrabutylphosphonium sulfate ionic semiclathrate hydrate consisting of the bivalent anion", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 131, 2019, pp330-335; DOI: 10.1016/j.jct.2018.11.017.
3. 166. Kazuya Ozawa, Ryo Ohmura, "Crystal Growth of Clathrate Hydrate with Methane plus Partially Water Soluble Large-Molecule Guest Compound", *Crystal Growth & Design*, Vol. 19, 2019, pp1689-1694; DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01625.
4. Ryo Koyama, Yuta Arai, Yuji Yamauchi, Satoshi Takeya, Fuyuki Endo, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, "Thermophysical Properties of Trimethylolethane (TME) Hydrate as Phase Change Material for Cooling Lithium-ion Battery in Electric Vehicle", *Journal of Power Sources*, Vol. 427, 2019, pp70-76; DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.055.
5. Kotaro Nemoto, Takumi Ikeda, Hiroyuki Mori, Saman Alavi, Satoshi Takeya and Ryo Ohmura, "Stability and Characterization of the Structure II Binary Clathrate Hydrate of the Refrigerant Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene + Methane", *New Journal of Chemistry*, Vol.43, 2019, pp13068-13074; DOI: 10.1039/C9NJ02605C.
6. Riku Matsuura, Shunsuke Horii, Saman Alavi, Ryo Ohmura "Diversity in Crystal Growth Dynamics and Crystal Morphology of Structure-H Hydrate", *Crystal Growth & Design*, Available online 3 October 2019, DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00870
7. Masamichi Koderu, Kosuke Watanabe, Maxence Lassiège, Saman Alavi, Ryo Ohmura, "Interfacial tension between decane saturated with methane and water from 283.2 K to 298.2 K under pressures upto 10 MPa", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Available online 21 September 2019, DOI: 10.1016/j.jiec.2019.09.026

8. Ryo Koyama, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, “Equilibrium temperature and dissociation heat of tetrabutylphosphonium acrylate (TBPAC) ionic semi-clathrate hydrate as a medium for the hydrate-based thermal energy storage system”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol.144, 2020, 106088; DOI: 10.1016/j.jct.2020.106088
9. Yuri Kondo, Saman Alavi, Kotaro Murayama, Ahmad Ruiz, Satoshi Takeya, Ryo Ohmura, “Effect of Help-Guest Size and Hydrogen Bonding on the Stability of N-Methylpiperidine Structure H Clathrate Hydrate”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.124, 2020, pp5978-5986, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11910
10. Ryo Koyama, Li-Jen Chen, Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Improving thermal efficiency of hydrate-based heat engine generating renewable energy from low-grade heat sources using a crystal engineering approach”, *Energy*, Vol.198, 2020, 117403; DOI: 10.1016/j.energy.2020.117403

7 補助事業に係る成果物

- (1) 補助事業により作成したもの
なし
- (2) (1) 以外で当事業において作成したもの
なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 慶應義塾大学理工学部大村研究室（ケイオウギジユクダイガクリコウ
ガクブオオムラケンキュウシツ）

住 所： 〒223-8522

神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

担 当 者： 教授 大村亮（オオムラリョウ）

担 当 部 署： 学術研究支援課（ガクジュツケンキュウシエンカ）

E-mail: rohamura@mech.keio.ac.jp

URL: <http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>