

補助事業番号 2020M-195

補助事業名 2020年度 次世代型複合発電のための水素+CO₂分離技術開発 補助事業

補助事業者名 慶應義塾大学 理工学部 機械工学課 大村研究室 大村亮

1 研究の概要

次世代型複合発電として50%に迫る高い熱効率を実現する石炭ガス化発電では石炭のガス化後、H₂+CO₂混合ガスからCO₂を分離する必要がある。ハイドレートを用いたガス分離技術(ハイドレート法)は競合技術であるアミン法に比べ低環境負荷であり、膜分離・多孔質法に比べ堅牢かつ低コストである。本事業ではハイドレートの基礎物性研究から連続分離実験まで取り組み、ハイドレート法の性能評価を行う。ハイドレートは一般に高圧・低温で熱力学的に安定な物質であり、高密度にガスを包蔵する、包蔵ガスの選択性を有するなどの物性を持つ。ハイドレート法ではハイドレートのガス選択性を利用し、目的のガスのみ(本事業ではCO₂)をゲストとしてハイドレートに取り込ませることによって混合ガスからガスを分離する。ハイドレート法の性能はハイドレート生成速度とガス包蔵量によって決定され、それらはハイドレートの相平衡条件、温度・圧力条件、ゲスト物質の種類などが極めて複雑に絡まりあい決定される。そのためハイドレートの基礎物性測定から行い、そこから得られた結果を基に連続分離実験を行った。これらの研究成果の一部は国際学術論文として世界に公表した。本事業を通じ脱炭素社会実現に向けたハイドレートを用いたガス分離技術開発の基盤となり得る知見を得た。

2 研究の目的と背景

地球温暖化が深刻化する現在、二酸化炭素排出量削減は急務である。一方情報革命の時代でもありIoT化の進展と共に電力の安定供給は社会全体の最重要基盤となりつつある。石炭ガス化発電は次世代型複合発電として50%に迫る高い熱効率を実現し、これまで利用が限られていた低品位の石炭も利用できる。そのため火力発電の抱える化石燃料の枯渇と二酸化炭素排出という二つの大きな課題を改善できると期待されている。石炭ガス化発電では石炭のガス化後、H₂+CO₂混合ガスからCO₂を分離する必要があるが現在考案されているアミン法、膜分離法ではそれぞれ環境親和性、堅牢性が問題となってしまう。一方ハイドレート法が低環境負荷かつアミン法と同等のコストであることがこれまでの研究で分かっているが、実際のプラントにおける連続的な分離過程を想定した実験は行われていない。そこで本事業ではより実用に近い実証実験、性能評価を行いハイドレート法によるH₂+CO₂ガスの分離技術の実用化を目標とする。

3 研究内容

(1) ゲスト物質の選定 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

ハイドレート法による二酸化炭素分離の実証実験に際して、過去に本研究室で行った実験及びハイドレート結晶構造に関する先行研究により常温常圧で使用可能な物質を選定した。シクロペンタンを用いたCO₂ハイドレートは構造Ⅱを生成するCO₂ハイドレートの中でも相平衡条件が最も常温常圧に近い条件となる。よって本研究ではシクロペンタンをゲスト物質として選定した。

(2) 熱力学的物性測定 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

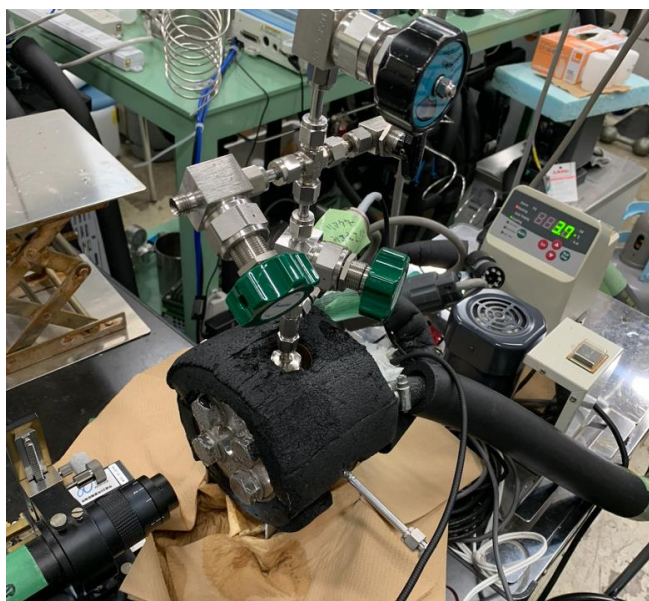
ハイドレート法による二酸化炭素分離技術の実用化のために、より常温常圧側で生成するハイドレートを探索するために相平衡条件を測定した。相平衡条件とはハイドレートが液相と気相とで共存できる温度-圧力条件のことを指す。ハイドレートの相平衡条件を実験により測定した。



相平衡条件測定用装置

(3) 結晶学的物性測定 (<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熱力学的安定条件に基づきハイドレートの結晶成長挙動および結晶の形状やサイズの観察を行った。ハイドレートを用いたCO₂分離技術の工業利用に向け、効率的なハイドレート生成方法の設計のために結晶成長挙動の解明が必要であると考えられている。これらの結果は Scientific Reports に掲載されている。



結晶成長観察用装置

(4)ガス分離実験 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>)

シクロペンタンを用いたハイドレート法による二酸化炭素の連続分離実験を行った。実験では生成されたハイドレートが包蔵するガスの組成に着目し分離性能を評価した。実験の結果、気相中の水素の比率を60%から90%に増加させることができ、二酸化炭素分離の手段としてハイドレート法の有用性が示された。



連続ガス分離実験用装置

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本事業では既存のCO₂分離技術に比べてコスト及び環境負荷面でメリットがあるハイドレート法によりCO₂分離が可能であることが示された。再生可能エネルギーの導入余地が乏しい日本では火力発電が発電手段の大きな役割を担っていくと考えられているが、ハイドレート法によるCO₂分離技術により火力発電での脱炭素化に貢献できる。従ってハイドレート法は持続可能な社会の実現に資する技術であるといえる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本事業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を応用することでハイドレート法によるガス分離技術の実装基盤を確立する知見を得られたものである。これまで研究代表者は環境・エネルギー問題の解決に向けて研究に取り組んできた。CO₂分離技術はこれら問題の解決に大きく貢献する技術である。本事業ではハイドレート法を用いたCO₂分離技術の実用化に向けて分離に適するハイドレートの熱物性や結晶成長挙動、動的特性を明らかにした。ゲスト物質によってハイドレートの物性は変化するため応用先に応じたゲスト物質の選択をすることが必要であり、物性測定データの蓄積が不可欠である。すなわち、研究代表者はこれまで長年取り組んできたクラスレートハイドレートの物性研究によって環境・エネルギー問題の解決に資するガス分離技術開発の初期段階を完成させたといえる。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. Masamichi Kodera, Satoshi Takeya, Maxence Lassiège, Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Characterization of clathrate hydrate formed in H₂ + CO₂ + tetrahydropyran + water system as carbon capture materials” *Fuel*, Vol.295, 2021, Paper ID: 120593; DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120593.
2. Meku Maruyama, Riku Matsuura, Ryo Ohmura, “Crystal growth of clathrate hydrate formed with H₂ + CO₂ mixed gas and tetrahydropyran” *Scientific Reports*, Vol.11, 2021, Paper ID: 11315; DOI: 10.1038/s41598-021-90802-6.
3. Hitoshi Kiyokawa, Hiroki Tokutomi, Shinichi Ishida, Hiroaki Nishi, Ryo Ohmura, “Thermal Energy Storage Performance of Tetrabutylammonium Acrylate Hydrate as Phase Change Materials” *Applied Sciences*, Vol.11, 2021, Paper ID: 4848; DOI: 10.3390/app11114848.
4. Sota Shigehara and Ryo Ohmura, “Investigation of Crystal Growth of CO₂ Hydrate in Aqueous Fructose Solution for the potential application in Carbonated Solid Foods”, *Food Chemistry*, Vol.371, 2021, Paper ID: 131369; DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131369.
5. Hitoshi Kiyokawa, Masamichi Kodera, Maxence Lassiège, Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Measurement and analysis of interfacial tension of decane/water system pressurized with methane + ethane + propane gas mixture”, accepted for publication in *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, Paper ID: 104333; DOI: 10.1016/j.jngse.2021.104333.

6. Takashi Miyamoto, Naruki Kurokawa, Iku Ota, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, "Synthesis and thermophysical property evaluation of ionic semicltrahrate hydrate formed with tetrabutylphosphonium glycine as a chilling temperature phase change material", *Journal of Energy Storage*, Vol.45, 2022, Paper ID: 103773; DOI: 10.1016/j.est.2021.103773.
7. Meku Maruyama, Ryo Ohmura, "Equilibrium properties and crystal growth of D₂O + cyclopentane hydrate for sustainable tritium separation", accepted for publication in *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, MSID: CJCE-21-0754.R1.
8. Hitoshi Kiyokawa, Yuri Kondo, Ryo Koyama, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta, Saman Alavi, Iku Ota, Ryo Ohmura, "Pinacol Hydrate as A Novel Thermal Energy Storage", *Journal of Energy Storage*, Vol.51, 2022, Paper ID: 104404, DOI: 10.1016/j.est.2022.104404.
9. Hitoshi Kiyokawa, Takashi Miyamoto, Satoshi Takeya, Iku Ota, Taro Iwai, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, "Thermodynamic Properties of Hydrates as Cooling Phase Change Materials for the Implementation on Electric Vehicles", *New Journal of Chemistry*, DOI: 10.1039/d2nj00097k.
10. Taro Iwai, Takashi Miyamoto, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, "Synthesis and evaluation of green phase change materials for efficient air conditioning by tetrabutylphosphonium phosphate ionic semicltrahrate hydrate", *Journal of Energy Storage*, Vol.52, 2022, Paper ID: 104801, DOI: 10.1016/j.est.2022.104801.

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: rohmura@mech.keio.ac.jp

U R L: <http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>