

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04332

研究課題名（和文）熱力学諸性質の定式化とプロセスの新規設計による水素キャリア候補物質の最適選定

研究課題名（英文）Optimal selection of hydrogen carrier candidate substances by the modeling of various thermodynamic properties and new design of processes

研究代表者

宮本 泰行 (Hiroyuki, Miyamoto)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：80348820

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：有機系水素キャリアの候補物質について、未解明の熱力学諸性質を広い温度・圧力範囲で実測し、高精度なHelmholtz関数型状態方程式を開発した。現時点で式はほぼ完成し、アメリカ合衆国商務省・NISTで開発されている熱物性計算ソフト REFPROPの次期標準モデルとしての採用が内定している。一方で、プロセスシミュレータを用いて、メチルシクロヘキサン、システカリン、およびビスシクロヘキシルなどの水素化プロセスのフローシートを完成させるとともに、プロセスの更なる最適化や、熱および仕事の需要量についての感度解析を、実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蒸気発電などの大型のエネルギー変換プロセスの設計には、Helmholtz関数型状態方程式の開発が不可欠である。高精度な実測値を拡充し、多くの有機系水素キャリアに関する、世界最高精度のHelmholtz関数型状態方程式を、国際協力体制で開発した。さらにREFPROPへの実装が内定し、水素や水などとの混合系に関する熱物性の推算が容易になった点が、学術的意義である。

研究成果の社会的意義は、上記の熱物性を活用し、様々な有機系水素キャリアの反応プロセスのフローシート計算および感度解析が可能となったことで、有機系水素キャリアの選択肢の拡充および水素輸送技術の開発が、大いに促進され得る点である。

研究成果の概要（英文）： We have measured the thermodynamic properties of candidate organic hydrogen carriers over a wide temperature and pressure ranges, and I also have developed a highly accurate Helmholtz free energy type equations of state. These equations of state are almost completed, and they have been accepted as the next standard model for REFPROP, a thermophysical property calculation software developed at NIST in the United States.

On the other hand, using a process simulator, we have completed flowsheets of hydrogenation processes for methylcyclohexane, cis-decalin, and bicyclohexyl, and have conducted sensitivity analyses for further process optimization and heat and work demands.

研究分野：熱工学

キーワード：状態方程式 有機系水素キャリア P T性質 高精度測定 プロセスシミュレーション

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラル実現に不可欠となる水素の海上・陸上における大量輸送技術として、メチルシクロヘキサン (MCH) などの芳香族炭化水素を有機系水素キャリアとして利用する水素貯蔵・輸送技術が、将来の水素輸送技術の本命として期待されている。芳香族炭化水素には沢山の候補物質が挙げられており、各系について体系的かつ高精度な熱力学性質に立脚したプロセス解析、および最適物質の選定は急務であるものの、各物質系の熱力学諸性質の実測とモデル化が為されておらず、開発を律速していた。

2. 研究の目的

有機系水素キャリアの候補物質系の中でも、有力なメチルシクロヘキサン、シスデカリン、ギ酸、およびピシクロヘキシル等について、熱物性の新たな実測と、Helmholtz 関数型状態方程式の開発を行う。また、プロセスシミュレータを用いて、水素化および脱水素化のフローシート計算を、各物質系について進める。物性計算法としては、少ない実測値でも熱物性推算が限定した精度ながら可能な、3 次関数型状態方程式を用いてモデル化を行い、要素機器内の温度・圧力・水素組成などと熱効率などの感度計算結果から、追加実験の必要性の検討や Helmholtz 関数型状態方程式の修正、およびプロセスの最適設計等を進め、水素キャリアとしての最適物質の選定の一助をなすことを、目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、精密熱物性測定および状態方程式の開発を、並行して行った。測定では、本研究室現有の装置 (計 4 台) を活用して、水素の吸収量が多く、テストプラントの開発が始まっているメチルシクロヘキサンや *cis*-デカリンなどから、熱物性の高精度測定を順次行くとともに、今日国際標準として多くの物資に活用されている、Helmholtz 関数型状態方程式の開発が可能な申請者の研究環境を活用して、国際標準クラスの状態方程式の開発を、順次精力的に進めた。得られた式は、国内外の学会にて順次発表した。一方、プロセスシミュレーションソフト ASPEN PLUS ver. 10.0 を用いて、水素および水素キャリアの混合系の簡易モデルの作成および化学反応や蒸留を含んだプロセスのフローシート計算を行い、反応器や蒸留塔等のパラメータを振った感度計算を通じて、最適な運転条件でのエネルギー効率を、各物質系について解明した。

4. 研究成果

本研究課題である、有機系水素キャリア候補物質の最適選定では、熱力学諸性質の高精度測定、熱力学モデルの開発、およびプロセスシミュレーション用のフローシートの作成が、不可欠であるが、いずれも、期間内に達成することができた。以下に詳細を、報告する。

(1) 熱力学諸性質の精密測定においては、温度範囲 600 K までの温調の自動化・迅速化を達成し、メチルシクロヘキサン、*cis*-デカリン、およびピシクロヘキシルなどの測定を、順次開始し、それまで未解明だった高温域における実測値を得た。図 1 に、一例として *cis*-デカリンの実測値の分布図を示す。

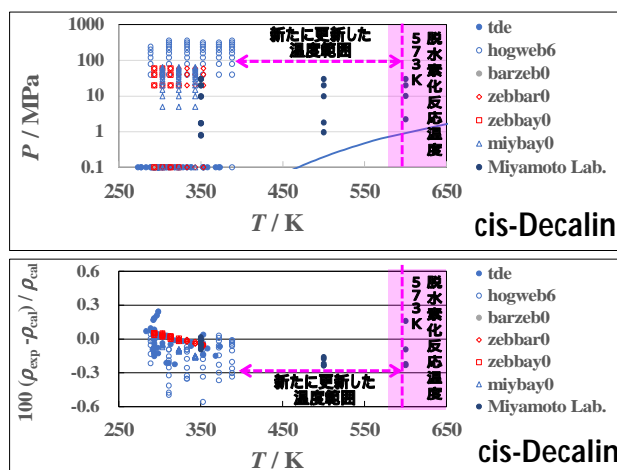


図 1 $P\rho T$ 性質測定結果 (例: *cis*-デカリン)

(2) アメリカ合衆国商務省・NIST の研究者であり、熱物性計算ソフト REFPROP の開発者でもある、Lemmon 博士とともに実施中である、Helmholtz 関数型状態方程式の開発に、これらのデータを入力値として活用した。現時点で式は図 2 に示すような関数形を有している。式はほぼ完成しており、REFPROP の次期標準モデルとしての採用が内定している。また、図 3 に示すとおり、本研究で開発した状態方程式は、気相、液相、飽和状態、および超臨界域も含めた全流体域において、全ての熱力学諸性質を高精度に再現することが可能である。これらの成果は順次国際会議で報告するとともに、英文論文を、現在準備中である。完成後、この状態方程式が REFPROP に実装されることで、水素や水などの複雑な多成分系混合物の熱物性の

$$\alpha(T, \rho) / RT = \alpha(\tau, \delta) = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^\gamma(\tau, \delta)$$

Ideal gas term $\alpha^0 = \ln \delta + n_4^0 + n_5^0 \tau + (n_0^0 - 1) \ln \tau + \sum_{i=1}^3 n_i^0 \ln [1 - \exp(-m_i^0 / T)]$

Real fluid term $\alpha^\gamma(\delta, \tau) = \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\eta_k (\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k (\tau - \gamma_k)^2)$

図 2 Helmholtz 関数型状態方程式 (*cis*-デカリン)

計算が、一気に可能となるのが、期待できる。

(3) 商用のプロセスシミュレータ ASPEN PLUS を用いて、メチルシクロヘキサン、*cis*-デカリン、およびピシクロヘキシルなどの水素化プロセスのフローシートを完成させた。図4に、例としてメチルシクロヘキサンの生成プロセス(水素化反応)を再現したフローシート(左図)と、反応率を変化させた際の熱・電力需要への感度解析の結果(右図)を示す。これらの成果の一部は、国内学会にて報告することができた。

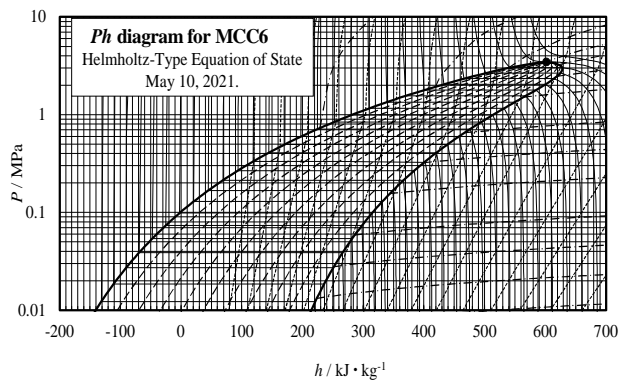


図3 メチルシクロヘキサンの Ph 線図

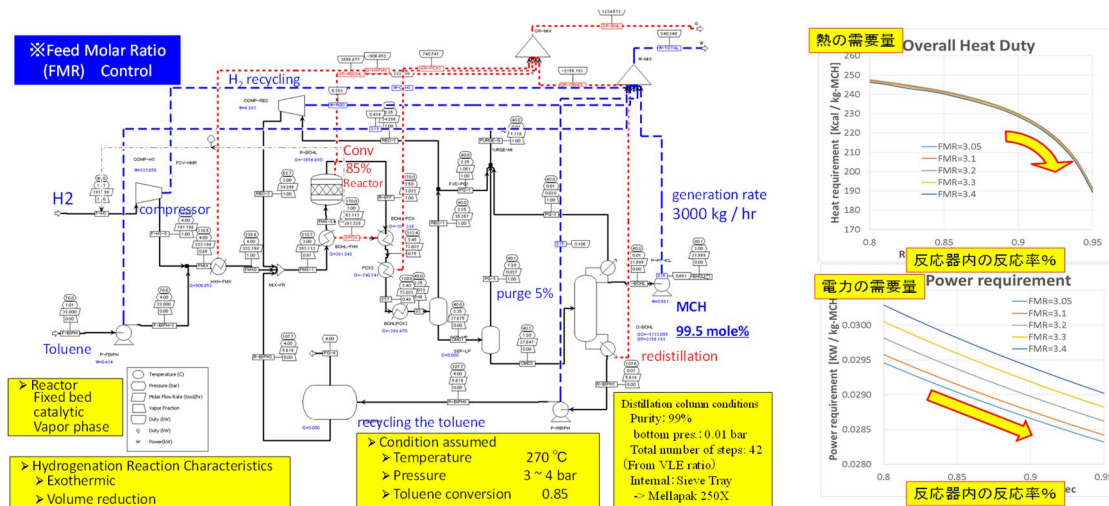


図4 メチルシクロヘキサンの精製プロセス(水素化反応)のフローシートと感度解析結果

(4) 本研究を通じて、NIST・Lemmon 博士との協力関係は強固なものとなり、今日では、毎週オンラインにて、数時間の研究討論会を実施継続中である。コロナ禍が収まりつつある2023年には、数年振りに富山県立大学にて、対面での研究討論会を実施する計画である。今後もより広い分野を対象とした共同研究を、継続していく予定である。

有機系水素キャリアには、他にも様々な候補物質が国内外で提案されつつあり、一方で、プロセス設計や要素機器の開発の分野においても、技術の進歩が急速に進んでいる。このたびの科研費の助成によって完成出来た上記の高精度測定、モデル化、およびプロセスシミュレーションの一連の研究環境を有効に活用し、我が国における、水素の大量輸送技術の進展に、今後も効果的に貢献して行きたいと、考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Miyamoto, M. Nishida, T. Saito	4. 巻 158
2. 論文標題 Measurement of the vapor-liquid equilibrium properties of binary mixtures of the low-GWP refrigerants R1123 and R1234yf	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Thermodynamics	6. 最初と最後の頁 106456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2022.113440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Miyamoto, Y. Nakamura, K. Minai, T. Yamada	4. 巻 558
2. 論文標題 Measurements and Modeling of the Vapor-Liquid Equilibrium Properties of Low-Global-Warming-Potential Refrigerant R32/R1234yf/R1123 Ternary Mixtures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 113440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jct.2021.106456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Miyamoto, T. Saito, N. Sakoda, U. Perera, T. Ishii, K. Thu, Y. Higashi	4. 巻 119
2. 論文標題 Measurement of the vapor-liquid equilibrium properties of the binary low GWP refrigerant R32/R1123	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 340-348
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrefrig.2020.07.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Yamada, H. Miyamoto, N. Sakoda, Y. Higashi	4. 巻 41
2. 論文標題 Vapor-liquid equilibrium property measurements for R32/R1234yf binary mixtures in low R32 concentration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10765-020-02752-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 T. Yamada, H. Miyamoto
2. 発表標題 Precise Measurements of Isothermal PVTx and Vapor Liquid Equilibrium Properties for Low GWP refrigerant R1123/R1234yf/R32 Ternary Mixture
3. 学会等名 21th STP: Twenty-first symposium on thermophysical properties, Boulder, CO, USA (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Miyamoto, K. Suzuki, S. Nakamura, R. Akasaka, E. W. Lemmon
2. 発表標題 Measurement and Modeling of Thermodynamic Properties for Various Hydrogen Carriers
3. 学会等名 21th STP: Twenty-first symposium on thermophysical properties, Boulder, CO, USA (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本泰行
2. 発表標題 エネルギーの活用に関連する流体熱物性
3. 学会等名 日本冷凍空調学会 調査研究プロジェクト「地球温暖化に対応するための先進熱交換技術に関する調査研究」 第5回委員会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本泰行、山田哲誠
2. 発表標題 3成分系混合冷媒HF0-1123/HF0-1234yf/HFC-32の気液平衡性質測定に関する研究
3. 学会等名 日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 T. Yamada, Y. Nakamura, K. Minai, H. Miyamoto
2 . 発表標題 Measurements and Modeling of Vapor-Liquid Equilibrium Properties for Low GWP refrigerants R1123/R1234yf/R32 Ternary Mixtures
3 . 学会等名 MTMS'21: 9th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 K. Ikeda, T. Yasoyama, H. Miyamoto, S. Muromachi
2 . 発表標題 Gas Separation of Semiclathrate Hydrates for CH ₄ /CO ₂ Mixed Gas
3 . 学会等名 MTMS'21: 9th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 H. Miyamoto
2 . 発表標題 Precise PVT _x and VLE property measurement for Low-GWP refrigerant mixtures
3 . 学会等名 Thermam, 10th Rostocker International Conference: Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics, University of Rostock, Germany (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 H. Miyamoto, E. W. Lemmon
2 . 発表標題 Measurements and modeling of thermodynamic properties for the cycloalkanes
3 . 学会等名 Thermam, 10th Rostocker International Conference: Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics, University of Rostock, Germany (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1. 発表者名 西田理彦、山田哲誠、宮本泰行
2. 発表標題 低GWP系3成分系混合冷媒の熱力学モデル評価のための気液平衡性質精密測定
3. 学会等名 2020年度 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田光佑、宮本泰行、室町実大
2. 発表標題 セミクラスレートハイドレートにおけるCH ₄ + CO ₂ 混合ガスの分離特性
3. 学会等名 2020年度 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

このたびの科研費の助成によって完成出来た上記の高精度測定、モデル化、およびプロセスシミュレーションの一連の研究環境を有効に活用し、我が国における、水素の大量輸送技術の進展に、今後も効果的に貢献して行きたいと、考えている。

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	NIST			