

平成30年 6月27日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18276

研究課題名(和文) 地産地消型バイオガス利用に向けたハイドレートスラリー流動型ガス分離プロセスの構築

研究課題名(英文) Rheological characteristics and CO₂ separation behavior in semi-clathrate hydrate slurries for fluidized gas separation process

研究代表者

小松 博幸 (Komatsu, Hiroyuki)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：30738076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セミクラスレートハイドレートスラリーの性状に及ぼす影響因子を解明し、流動性を維持し効率的なガス分離が行える条件を明らかにすることを目的とした。電気伝導度法を用いてCO₂吸収による固形分率変化を測定した結果、高温ほど増大した。Polyvinyl alcohol (PVA)は低重合度で適切な添加濃度により凝集緩和効果を得られることが示唆された。また、PVAはCO₂吸収速度を低下させたが、スラリーの分散状態を維持させることで吸収量を増大させた。気泡塔型装置の場合、分離効率を向上させるためには気泡径を小さくするなどし、スラリーとの接触時間を長くすることが重要であった。

研究成果の概要(英文)：In this work, the objective was to investigate rheological characteristics and CO₂ separation behavior in tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) semi-clathrate hydrate (SCH) slurries with dispersants. The solid fraction of the SCH slurries increased through CO₂ absorption by using a method based on electrical conductivity. Dispersibility of SCH slurries with 0.86 wt% polyvinyl alcohol (PVA) (mean degree of polymerization of 2000) was the highest among the PVA concentrations examined. CO₂ absorption rate in SCH slurries with 0.86 wt% PVA was lower than that in SCH slurry without PVA. However, CO₂ absorption amount in SCH slurries with 0.86 wt% PVA was higher than that in SCH slurry without PVA due to keeping the dispersed state of SCH slurry through CO₂ absorption. In a bubble column reactor, it is important that the contact time is increased by reducing the bubbles to improve gas separation factor.

研究分野：化学工学，環境化学，分離工学

キーワード：ハイドレート ガス分離 ガス吸収 流動特性 固形分率 スラリー

1. 研究開始当初の背景

家畜糞尿や下水汚泥などのバイオマスから生成されるバイオガス(メタン、CO₂など)は、地域への波及効果が大きい再生可能エネルギーとして気体されている。しかし、メタン濃度が不安定かつ飽和水分量や硫化水素等の腐食性の不純物が多いため、利用するためには不純物を取り除き、メタン濃度を調整する必要がある。その際、安価かつ地産地消型に適した小規模分離プロセスの開発が望まれる。

このような背景を受けて、安価かつ安全な新規分離媒体としてセミクラスレートハイドレート(SCH)に着目している。このSCHは水分子と少量のイオンから構成されており、その結晶内部にガス分子を選択的に取り込むことが可能である。また、大気圧でも安定な物質であり、圧力操作のみで再生可能であることから、省エネルギーかつメンテナンスが容易な分離媒体として期待されている。しかし、従来のSCHガス分離法では、分離時間が長い半回分式の多段プロセスの検討が多く、またガスの取り込み量を増やすために高圧条件(6 MPa等)で行われており、この状況を打開する方法論の確立が求められる。

その解決策として分離媒体を流動型にすることで、分離プロセスと再生プロセスを並行して行う方法を検討している。その際、高効率で分離させるためには3相(気固液)の接触状態を向上させる必要があるため、SCHの性状(固形分率や凝集性)とガスの取り込み挙動との関連性は非常に重要となる。

2. 研究の目的

本研究ではSCHスラリーを用いたガス分離プロセスを構築するための基礎研究として、分散剤やガス分子の取り込みがSCHスラリーの性状に及ぼす影響のメカニズムを解明し、流動性を維持し効率的なガス分離が行える条件を明らかにすることを目的とした。SCHスラリーの固形分率は流動性や分離効率に大きく影響を及ぼすため、適切に制御する必要がある。そこで、まず固形分率を簡便に実測する方法として電気伝導率法を検討した。その際、ガス取り込み量が最も大きい構造のSCHを形成するtetra-*n*-butyl ammonium bromide (TBAB)ハイドレートを対象とした。続いて流動性を維持する手法として高分子分散剤の適用を検討した。高分子分散剤の添加条件がSCHスラリーの凝集性に及ぼす影響を明らかにし、分散機構の解明を試みた。高分子分散剤としてpolyvinyl alcohol (PVA)を用いた。さらに3相(気固液)の混合状態が吸収やガス分離挙動に及ぼす影響を評価することで、高効率な分離条件の検討を行った。

3. 研究の方法

本研究は固形分率測定法の開発に関する研究とSCHスラリーの凝集性に関する研究、ガス吸収・分離に関する研究より構成される。以下に各項目の方法や成果を報告する。

(1) 固形分率測定法の開発

TBAB濃度7.0 wt% - 15 wt%の水溶液を調整し、273 K付近にてSCHスラリーを形成させた後、速やかに所定温度(273.6 K - 280.2 K)にてSCHスラリーを均した。この時のスラリーの温度と電気伝導率を測定した。その後、フィルターを用いて固液分離を行い、液相の温度と電気伝導率を測定した。またSCHスラリーを形成させた後にCO₂を通気させたスラリーに対しても同様の実験を行った。

(2) SCHスラリーの凝集性

分散剤がSCHスラリーの凝集性に及ぼす影響は回転式粘度計を用いた実験より評価した。始めに273 KにてSCHスラリーを形成させた。そのスラリーを277.5 Kに冷却された回転式粘度計の測定セルに仕込み、200 rpmで30分間せん断をかけた後、回転を下げながら粘度測定を行った。その際、TBAB濃度は9.0 wt%とした。高分子分散剤としてpolyvinyl alcohol (PVA)を用い、濃度は0.43 wt% - 1.72 wt%とした。また、PVAについては重合度500 - 2000において同条件で測定し、比較を行った。得られた結果に対してHershel-Bulkley式(1式)より相関を行った。その際、ビンガム流体と仮定し、粘性指数 n を1とした。降伏応力 τ_0 は粒子同士の凝集性に関係するパラメータであるので、これよりSCHスラリーの凝集性を評価した。

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

CO₂吸収がSCHスラリーの流動性に及ぼす影響はループ管型流通装置(図1)を用いて評価した。攪拌槽内にTBAB濃度11 wt%の水溶液を仕込み、冷却しながらスラリーを形成させた。そのスラリーをループ管内に循環させ、温度が安定した後に流速と圧力損失を測定した。なお、SCHスラリーの温度が276 K - 280 Kとなるように冷却した。この時の理論固形分率は12 - 23 vol%であった。

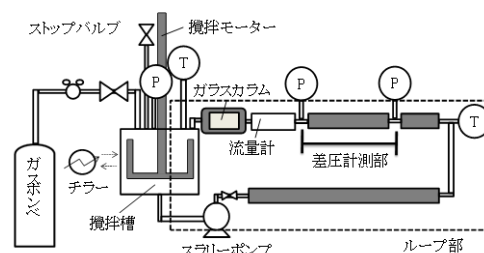


図1 流通装置の概要図

(3) CO₂ 吸収およびガス分離

CO₂ 吸収量は気泡塔型装置 (図 2) を用いて測定した。277.2 K に冷却された吸収カラムに TBAB 濃度 9.0 wt%, 温度 273.2 K 付近で形成させた SCH スラリーを約 50 g 充填し, He を 0.200 L/min で流通させた。カラム内が所定圧に到達した後, 流通ガスを CO₂/He 混合ガス(CO₂:19.9%)に切り替え, 0.200 L/min で流通させた。CO₂ 吸収量は組成や流量, 密度変化を基に物質収支より算出した。その際, 出口ガスの CO₂ 組成は Thermal Conductivity Detector (TCD) より分析した。CO₂/N₂ の分離効率は N₂ および CO₂/He 混合ガス (CO₂:19.9%) を流量 0.10-0.25 L/min で流通させ測定した。その際, 供給ガス組成 CO₂:N₂ を 4:6 に設定した。所定の時間に気相ガスのサンプリングを行い, ガスクロマトグラフィーにより分析した。実験終了後, 大気圧まで圧力を下げ, He を流通させてカラム内をパージした。282 K まで温度を上昇させることでハイドレートを分解させ, 分解ガスのサンプリングを行い分析した。得られた分析結果より各相(Hy:ハイドレート相, gas:気相)の CO₂ 濃度および分離効率 *S.F.* を 2 式より算出し, 分離性能を評価した。

$$S.F. = \frac{x_{CO_2,Hy} \times x_{N_2,gas}}{x_{CO_2,gas} \times x_{N_2,Hy}} \quad (2)$$

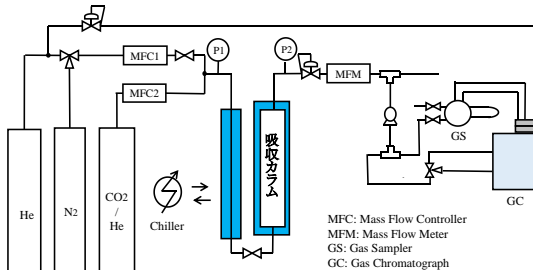


図 2 気泡塔型ガス吸収装置の概要図

4. 研究成果

(1) 固形分率測定法の開発

図 3 に SCH スラリーにおける液相とスラリーの電気伝導率の比と実際の固形分率の関係を示す。なお, 実際の固形分率は液相の電気伝導率から算出した。この実験点に対して 3 式で表現したモデルにより相関した結果, 実験係数 *a* は 1.4117 であった。

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_s} = a \times \left\{ \frac{1+0.5\phi}{1-\phi} - 1 \right\} + 1 \quad (3)$$

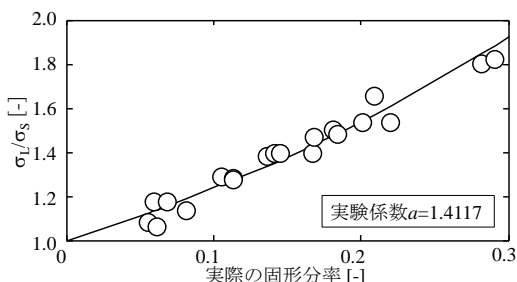


図 3 電気伝導率比と固形分率の関係

液相 TBAB 質量分率は, 本モデルを用いることでスラリーの電気伝導率から推算可能である。そこで本モデルの妥当性を TBAB ハイドレートの相平衡 (*T_x* 線図) 測定を行うことで評価した。図 4 にその結果を示す。文献値の分解温度[1]に対する測定値の誤差の平均値は 0.2 K と, 概ね一致した。これより本手法の妥当性を確認した。

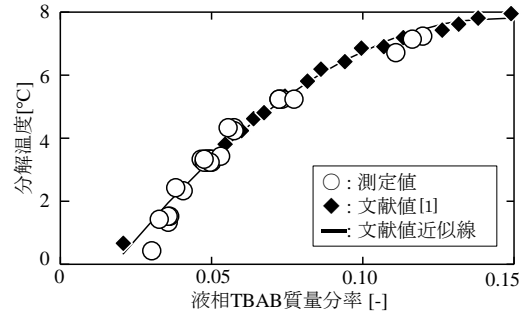


図 4 TBAB ハイドレートの *T_x* 線図

表 1 に CO₂ 通気前後の SCH スラリーの固形分率を示す。なお, CO₂ を通気させることで TBAB 水溶液の電気伝導率は低下することを確認しており, その影響を反映させたモデル式により解析を行った。いずれの条件においても CO₂ 通気により固形分率が增大した。これは CO₂ を SCH が取り込むことで熱力学的安定性が增大したことに起因していると考えられる。また, 固形分率増加率の温度依存性は大きいことが明らかになった。

表 1 CO₂ が固形分率に及ぼす影響

添加濃度 [wt%]	温度 [°C]	固形分率		増加率 [%]
		通気前[-]	通気後[-]	
9.0	3.2	0.143	0.147	2.47
9.0	3.3	0.150	0.156	4.09
9.0	4.3	0.125	0.140	12.69
9.1	5.2	0.052	0.066	26.48
15.0	6.7	0.177	0.240	35.46

以上の結果より, これまで実測することが困難であった固形分率を簡便に評価することを可能とし, CO₂ が SCH スラリーの固形分率に及ぼす影響を世界で初めて実測により明らかにした。今後は CO₂ 加圧条件下での固形分率測定法の確立を行う。

(2) SCH スラリーの凝集性

図 5 に種々の PVA 添加濃度における SCH スラリー粘度のせん断速度依存性を示す。また, 表 2, 3 に Hershel-Bulkley 式の相関によって得られたパラメータの PVA 濃度依存性と PVA 重合度依存性をまとめる。PVA 添加濃度が 0.43 wt% の時に降伏応力が最も高くなった。これは架橋凝集が生じ, 凝集性が增大したことを示唆している。添加濃度を 1.72 wt% まで増大させると分散剤同士の絡み合いによっての凝集性が增大してしまうことが示唆された。重合度 500 や 1000 における

降伏応力は重合度 2000 のときよりも低い値であったことから、分子鎖長が短くなることで同じ添加濃度でも架橋効果が起こらないことを確認した。以上のことから低い重合度かつ架橋凝集が起こらない低添加量において最も凝集性緩和効果が得られると考えられる。

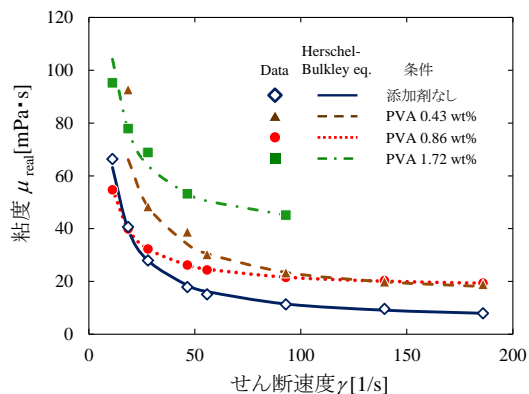


図 5 SCH スラリー粘度のせん断速度依存性

表 2 PVA 濃度が流動特性に及ぼす影響

重合度	-	2000	2000	2000
添加濃度 [wt%]	-	0.43	0.86	1.72
τ_0 [Pa]	0.656	0.993	0.425	0.749
k [mPa·s]	4.42	12.8	17.1	37.1

表 3 PVA 重合度が流動特性に及ぼす影響

重合度	-	500	1000	2000
添加濃度 [wt%]	-	0.43	0.43	0.43
τ_0 [Pa]	0.656	0.511	0.476	0.993
k [mPa·s]	4.42	8.90	9.60	12.8

図 6 にループ管流動装置を用いた際の SCH スラリーの流動挙動を示す。表 4 に解析結果をまとめる。固形分率 12–19 vol% の時は回転式粘度計の結果（無添加, 14 vol%, 表 2）と同等であったことから、妥当な測定結果が得られたことを確認した。固形分率 20–23 vol% の時は降伏応力が 0 付近と小さくなり、ニュートン流体の挙動となった。このとき、壁面に SCH が凝集していたことから、流体中の SCH が減少したことが要因として考えられる。これより固形分率 20 vol% を超える場合は凝集性を緩和させる必要性を確認した。CO₂ 雰囲気下で行ったときは降伏応力が大きく増大し、凝集性が増すことを確認した。しかし、その挙動は固形分率 20 vol% 以上のときとは異なっており、分散剤を用いた際の凝集緩和機構も異なる可能性が示唆された。CO₂ 雰囲気下の凝集の要因は固形分率増大以外にも考えられるため、今後、分散剤添加時に大気圧条件下と同様に機能するかを確認を行う。

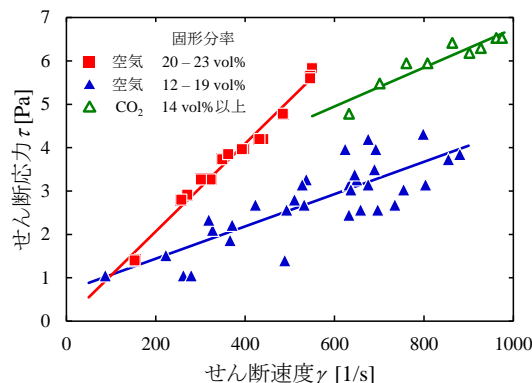


図 6 ループ管装置における流動曲線

表 4 ループ管装置における流動特性

気相雰囲気	空気	空気	CO ₂
固形分率 [vol%]	12–19	20–23	14以上
τ_0 [Pa]	0.696	0.004	2.257
k [mPa·s]	3.70	10.1	4.50

(3) CO₂ 吸収およびガス分離

図 7 に各条件におけるスラリー CO₂ 吸収量に対するハイドレート相 CO₂ 吸収量の割合を示す。Babu らの攪拌槽型装置[2]は 5 % 程度であるのに対し、本実験では 20 % と高い値を示し、CO₂ 接触効率が改善されたことを確認した。さらに TBAB ハイドレートスラリーに PVA を添加することで、吸収量割合は 25% 以上に増大した。図 8 に SCH スラリーの CO₂ 吸収速度の経時変化を示す。なお、CO₂ 分圧 0.14 MPa のみ混合ガス流量は 0.100 L/min とした。混合ガス（流量 0.200 L/min）に切り替えてから 2 分ほどで混合ガスが吸収カラムへと到達し、スラリーと CO₂ が接触し始めた。PVA 無添加条件では接触開始直後から CO₂ 吸収速度が急激に上昇し、約 10 分後にはほとんど吸収が完了した。これより SCH スラリーへの CO₂ 吸収はガス接触後速やかに開始されることが明らかになった。最大吸収速度は無添加時の方が大きい、PVA 添加時の方が CO₂ の吸収持続時間は長かった。これより、PVA は CO₂ 吸収を阻害するが、SCH スラリーの凝集を抑えることを示唆した。また、高圧条件(0.20 MPa)では最大吸収速度は同程度あったが、CO₂ 吸収持続時間は長かったことから、スラリーの分散状態を維持できていることを確認した。低流量条件(0.14 MPa, 0.100 L/min)では最大吸収速度は低下するが、その分吸収持続時間が長くなることを確認した。

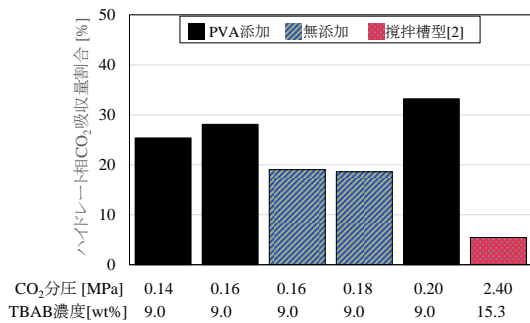


図7 SCH スラリーのCO₂吸収量に対する
ハイドレート相への吸収量割合

図9に混合ガス(CO₂/N₂/He)を用いたガス分離実験を行った際の分離効率の経時変化を示す。Heから混合ガスに切り替えた時間を0分とした。また流量によって出口到達時間が異なるため、同じガス流通量に達する時間にてサンプルを行った。排出ガスのCO₂濃度はHeを除くN₂およびCO₂の2成分系として算出した。ハイドレート相におけるそれぞれの組成は、いずれの流量でも同程度であったため平均を取りN₂が19.4%、CO₂が80.6%とした。いずれの流量においても分離効率は同様な傾向を示した。供給ガスの接触初期はスラリーへのCO₂吸収が良好なために高い値となった。その後は平衡に近づくことで吸収速度が小さくなるため、分離効率も時間と共に低下していった。また同じガス流通量時の分離効率は同程度であったことより、本装置の分離性能は流量に依存していないことが明らかになった。これはいずれの流量においても同程度の気泡径だったことから、気液の接触時間が変わらなかったためだと考えられる。したがって分離効率を上げるためには気泡径を小さくするなど気液の接触時間を増大させる必要がある。

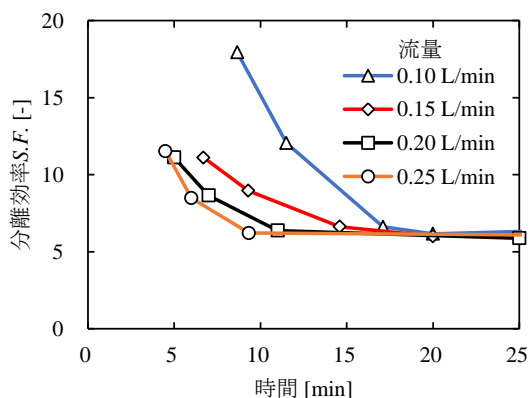


図9 CO₂/N₂分離効率の経時変化

【記号】 τ : せん断応力[Pa], ω : 降伏応力[Pa], k : 粘性係数[mPa·s], γ : せん断速度[1/s], n : 粘性指数[-], $S.F.$: 分離効率[-], x : モル分率[-], σ : 電気伝導率[mS/m], a : 実験係数[-], ϕ : 固形分率[-] (添字) Hy: ハイドレート相, gas: 気相, S: スラリー, L: 液相。

【引用文献】

- [1] H. Oyama et al., *Fluid Phase Equilib.*, **234**, 131 (2005).
 [2] P. Babu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 4878 (2014).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計7件)

- ① 渡邊隼輔, 多島秀男, 山際和明, 小松博幸, 気泡塔型装置におけるTBABセミクラスレートスラリーのCO₂吸収挙動, 化学工学会第49回秋季大会, 2017
- ② 管慎太郎, 多島秀男, 山際和明, 小松博幸, 電気伝導度法によるセミクラスレートハイドレートスラリーの相平衡測定, 化学工学会第49回秋季大会, 2017
- ③ 阿部智大, 多島秀男, 山際和明, 小松博幸, セミクラスレートハイドレートスラリーの分散状態に与えるpolyvinyl alcoholの影響, 化学工学会第49回秋季大会, 2017
- ④ Hiroyuki Komatsu, Shintaro Kan, Syunsuke Watanabe, Hideo Tajima, Kazuaki Yamagiwa, Absorption of CO₂ with tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate slurries, 9th International Conference on Gas Hydrate, 2017
- ⑤ Hiroyuki Komatsu, Tomohiro Abe, Takeshi Kobayashi, Hideo Tajima, Kazuaki Yamagiwa, Aggregation and flow characteristics of semi-clathrate hydrate slurries with dispersants, 9th International Conference on Gas Hydrate, 2017
- ⑥ 小林健志, 多島秀男, 山際和明, 小松博幸, セミクラスレートハイドレートスラリーの凝集性に与える高分子分散剤の影響, 化学工学会福島大会 2016, 2016
- ⑦ 小松博幸, 小林健志, 渡邊隼輔, セミクラスレートハイドレートスラリーの流動特性およびCO₂収着量に与える分散剤の影響, 第25回日本エネルギー学会大会, 2016

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 博幸 (KOMATSU, Hiroyuki)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号: 30738076