

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04748

研究課題名(和文) フッ素系ガスの効率的なハイドレート化ガス分離プロセスの性能評価

研究課題名(英文) Performance of effective hydrate-based gas separation process for fluorinated gases

研究代表者

多島 秀男 (Tajima, Hideo)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：90456351

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)：管型ハイドレート装置を利用してハイドレート化ガス分離によるフッ素系ガスの物質移動特性をガス-スラリー疑似二相系として解析し、物質移動に関する工学的無次元式を提案した。ハイドレート粒子の凝集抑制と流動性評価をループフッ素系ガスハイドレートスラリーは、低固形分率ではニュートン性、高固形分率になると擬塑性を示し、粒子間の凝集性が抑制されるとニュートン性が高まることがわかった。平衡理論計算により、フッ素系ガスを窒素との混合ガスから定圧昇温操作で90%以上に濃縮できることがわかった。また、共沸混合様の相図を示す混合フロンの場合も、条件をシフトするための変温変圧操作を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既往のフッ素系ガスハイドレート研究において、形成・分解プロセスを工学的視点から検討した例は少ない。また、ガス相-ハイドレート固相(ハイドレートスラリー)の生成および分解過程の工学的無次元式や流動様相遷移速度式の提案はほとんど見られず、本研究の成果の学術的意義もここにある。本研究は多成分系ガスハイドレート形成・再ガス化プロセスの制御および設計開発手法の確立に寄与するのみならず、今後のハイドレート利用分野の技術的進展を促す効果があり、環境負荷低減対策、ゼロカーボン対策などの推進に資すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The mass transfer characteristics of fluorinated gases in a hydrate-based gas separation were investigated under the assumption of a gas-slurry pseudo-two-phase system. The engineering dimensionless equation for a mass transfer was suggested. The rheological properties of hydrate slurries exhibited Newtonian at low solid fractions and pseudoplastic tendencies at high solid fractions. It was found from the theoretical calculation of the gas hydrate pressure-gas composition equilibrium conditions that fluorinated gases were enriched in hydrate solid to 90% by multiple-isobaric and rising temperature operation.

研究分野：分離工学，化学工学

キーワード：ハイドレート ガス分離 気液固三相 物質移動 流動

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2015年に第21回締約国会議(COP21)でパリ協定が成立し、わが国では2030年までに2013年度比で26%の温室効果ガス削減目標が立てられた。二酸化炭素だけでなく、フロン類や六フッ化硫黄など種々のフッ素系ガスのさらなる削減や様々な分離・回収技術の開発が早急に求められている。その一つとしてガスハイドレート形成を利用したガス分離法が注目されている。ガスハイドレート利用はSDGsに掲げる「12. つくる責任, つかう責任」や「13. 気候変動に具体的な対策を」に貢献できる技術である。

ガスハイドレートとは、適当な温度・圧力条件下において水分子が水素結合により大小の籠状構造(ケージ)を作る内部に様々なガス分子を包摂して安定化した氷状の固体結晶である。ガスハイドレートは水のみで骨格構造を形成することやゲスト分子種によってその熱力学的安定条件が異なるなどの性質をもつ。このことから、クリーンで安価なガス分離材として、ハイドレート形成・分解を積極的に利用するプロセスが提案され、基礎研究が盛んである。ガスハイドレート形成に関する研究は古くから盛んで、ガスの種類やその組み合わせによってはかなり多くの知見が集積されているが、相平衡や吸着平衡に限られるものがほとんどである。実際には気体・液体・固体の三相を伴う複雑な機構であるにも関わらず、ハイドレート粒子形成・分解を伴う物質移動現象解析や気体を含むスラリー状態に関するプロセス工学的研究は多くなく、具体的な分離操作として工学的な解析が強く望まれる。

ガスハイドレート研究と利用を困難にしているもう一つ重要な点は、ガスハイドレートが非化学量論的化合物であるということである。すなわち、相変化の際に水分子で構成される籠状構造を安定化するには籠をすべてガス分子で占有される必要はなく、生成条件によってこのガス占有率が変化してしまう。このため、ガス分離材として一般的な反応吸収では表現しにくく、むしろ吸着や収着に近い。また、分離材として形成されるハイドレート固体量、すなわち流体中の固形分率も生成条件によって変化することがガス分離特性や流動性の評価を一層難しくしている。このため、ハイドレート固体形成・分解を伴う分離操作に関する工学的な理論は構築されているとは言い難い現状がある。

申請者らのグループはこれまでに、ガスハイドレート形成・分解過程の解明と制御を目指したさまざまな基礎研究を続けている。これらの成果の中で、ハイドレートスラリーの形成と流動のために考案した鉛直型静止攪拌器を装備したセミバッチ系実験装置において、低圧モデルガスとしてフッ素系ガスを用いて検討し、ハイドレート形成とともに温暖化ガスがハイドレート中に濃縮回収できることを示した(引用文献)。また、実プロセスの設計手法開発の手段として、供給ガスとハイドレートスラリーのガス吸収装置として、見かけの物質移動容量係数の算出を試みた。高濃度フッ素系ガスによる結果、フッ素系ガスの液相基準総括物質移動容量係数は約 $0.1\text{ s}^{-1}$ と見積もることができ、プロセス工学における塔型プロセス設計方法を応用すれば、見かけの物質移動容量係数を用いて実験装置性能の評価と設計手法の開発をできる可能性を見いだすことができている(引用文献)。しかし、ガスホールドアップや上述したようなガスハイドレート特有の性質、すなわち固形分率(粒子ホールドアップ)や占有率変化を考慮した解析により、より詳細に物質移動係数とガス分離性能との関係性を明らかにすべきである。また、現有装置内での流動状態との整合性やハイドレート分解過程の解析と評価するには至っていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、管型ハイドレート形成・分解装置を利用してハイドレート化ガス分離プロセスでの物質移動特性を明らかにすることを目的とする。この目的達成に向けて特に、(1)ハイドレート生成・分解を伴うガス分離での物質移動特性、(2)ハイドレート粒子の凝集抑制と流動性評価の2点から検討した。また、推進力の推定や分離性評価のため、(3)ハイドレート平衡理論計算による分離性評価、についても検討した。本研究は多成分系ガスハイドレート形成・再ガス化プロセスの制御および設計開発手法の確立に寄与するのみならず、今後のハイドレート利用分野の技術的進展を促す効果があり、環境負荷低減対策、省エネルギー対策などの推進に資すると考えられる。

### 3. 研究の方法

本研究では、温暖化ガスでありかつハイドレート化の低圧モデルガスとして主に純R134a、純R32、純六フッ化硫黄、およびこれらフッ素系ガスと窒素との混合ガス、ハイドレート形成条件に近いフロンの混合ガス、R410A(R32とR125の混合)を検討項目に応じて用いた。

#### (1)ハイドレート形成・分解を伴うガス分離での物質移動特性

申請者らが所有するスタティックミキサーを導入した管型ハイドレート形成・分解装置を改良し、スラリー流動性・粒子回収を改善したのち実験を行った。本装置におけるハイドレート生成によるガス吸収実験は主にR134a-N<sub>2</sub>混合ガスにて0.325 MPa、278 K、ガス流量150 ml/minで一定のもと水流量を変化させて行った。生成したハイドレート粒子を回収器に回収した後、恒温槽の設定温度を313 Kに上げ、回分操作によって大気圧下でハイドレート分解を行った。初期

ガス、生成出口ガス、回収ガスの組成はガスクロマトグラフで測定した。ハイドレート形成時および分解時の R134a 基準の平均速度  $N_A$  [mol/s] を算出した。飽和フロン濃度の差を総括推進力とし、液側総括物質移動容量係数  $K_{La}$  [ $s^{-1}$ ] を算出し、算出した  $K_{La}$  と気液または固液比表面積  $a$  [ $m^2/m^3$ ] から液側物質移動係数  $k_L$  [m/s] を求めた。

#### (2) ハイドレート粒子の凝集抑制と流動性評価

モデルガスに  $SF_6$ , R32, R134a を用いて実験を行った。現有するループ管型流通装置でそれぞれのハイドレートを一定の温度圧力条件で生成した。固形分率を 0~13 vol.%, 流量を 0.25~1.5 L/min の範囲でハイドレートスラリー流動時の圧力損失 [Pa] を測定した。測定した流量と圧力損失の結果から Rabinowitsch and Mooney の式を用いて、それぞれのガスハイドレートスラリーのせん断速度  $\gamma$  [ $s^{-1}$ ], せん断応力  $\tau$  [Pa], 見かけの粘度  $\mu_{app}$  [Pa·s] を算出し比較した。また、ループ管内のハイドレート粒子の流動の様子を差圧測定部出口で撮影し、固形分率や流速による流動様式の変化を明らかにした。ハイドレート凝集抑制効果を検証するため  $SF_6$  ハイドレートスラリーにドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を 100 ppm 添加して同様の実験を行い、比較した。

#### (3) ハイドレート平衡計算に基づく分離性評価

理論計算は、液相における水の化学ポテンシャル差とハイドレート(H)相における水の化学ポテンシャル差が等しくなることを相平衡状態とした。R32 は純ガスで I 型ハイドレート R134a,  $SF_6$ , R125 は II 型ハイドレートを形成するとし、混合ガスの場合も主に II 型ハイドレートを形成するとした。理論計算で求めた結果から多回操作によって高濃度に分離する方法の条件を決定した。理論上の実験条件の妥当性を確認するためにバッチ反応器を用いてハイドレート形成・分解実験を行い、ガス組成を求めた。

### 4. 研究成果

#### (1) ハイドレート形成・分解を伴うガス分離での物質移動特性

##### ハイドレート形成過程

申請者らがこれまでに明らかにしてきたハイドレート化装置の気液分離部改良とスラリーポンプ交換を行った。これまでよりもスラリー流動性・粒子回収を改善することができた。実験可能流量範囲が限られたため、さらに反応器部分からの改良を進め同様の整理を進めた。ハイドレート生成時には供給ガスによる上昇気泡の表面積から比表面積  $a$  [ $m^2/m^3$ ] を算出した。見かけの物質移動係数  $k_L$  が  $10^{-5}$  m/s オーダーになり、水への溶解に比べて小さくなることがわかった。装置スケールアップにより、微細気泡の影響が観察され、比表面積の評価に重要であることが確かめられた。ハイドレート化ガス吸収の物質移動特性に影響を与える因子を明らかにするため、工学的な無次元数での整理を試みた。気液系や気液固系の物質移動については、さまざまな無次元式が提案されているが、ガス-ハイドレートスラリー系と類似した系として、ガスを分散相とするスラリー気泡塔による整理に注目した(引用文献)。すなわち、シャーウッド数、シュミット数、ガリレイ数、ボンズ数、で整理するものである。シュミット数は物質拡散と運動量拡散の関係を示した無次元数、ガリレイ数は粘性力と重力、ボンズ数は気泡における浮力と表面張力の関係を示したものである。これらの無次元数による整理をした結果、装置改良前後のデータに関係なく、一定の相関関係があることが示唆された。スラリー気泡塔との差異は、気泡表面にハイドレート膜による阻害を考慮すべきことを提案し、この阻害は界面活性剤の添加により小さくなり、界面活性剤により気液界面の更新が生じていることが示唆された。

以上のように、ハイドレート形成中の物質移動係数が工学的無次元式で整理できる可能性を示した。本結果の一部は、学会発表 4 および 5 (いずれも PCI-2023) にて成果報告が行われている。

##### ハイドレート分解過程

水溶液からのガス放散は回収器内温度が上昇しても  $K_{La}$  はほぼ一定の値となった。一方、ハイドレート粒子を伴うガス放散での  $K_{La}$  は低温時に水溶液と同程度であるが、温度が上昇するほど上昇した。温度上昇によりハイドレート分解が進行するためである。このように、ハイドレートの存在はフッ素系ガスの回収を促進しており、 $K_{La}$  の観点から装置全体としてのガス回収性能が優れているということが示された。ハイドレート粒子の表面積から比表面積  $a$  [ $m^2/m^3$ ] を算出した。回収器内に存在するフッ素系ガスの濃度と平衡時のフッ素系ガス濃度の差を総括推進力とし、液側物質移動係数  $k_L$  [m/s] を求めた。一般に物質移動に関してシャーウッド数はレイノルズ数とシュミット数との関係が示されているが、レイノルズ数をエネルギー散逸率で表すと、一定の関係性があることがわかった。また、ハイドレート分解中の粒子の沈澱・分散状態を考慮するために、発生ガスに由来するガスホールドアップと分解中のハイドレート粒子ホールドアップとの関係性を与えると、新たな相関が得られる可能性を示した。このように、ハイドレート粒子の保管と分解によるガス放散に関して、工学的無次元式で整理できる可能性を示した。本結果の一部は、学会発表 1 (化学工学会第 54 秋季大会) および 8 (化学工学会第 53 秋季大会) にて成果報告が行われている。

#### (2) ハイドレート粒子の凝集抑制と流動性評価

ハイドレートスラリーの流速が高い時は、粒子が均質に分布する「均質流れ」であるが、流速を低くしていくと粒子が凝集し始め非均質に分布する「非均質流れ」へと変化し、さらに流速を

低くすると粒子が凝集し沈降して堆積した層が形成され流動する「移動層流れ」へと変化した(図1)。これらの流動様式遷移速度の実験式を提案した。

それぞれのフッ素系ガスハイドレートスラリーの見かけの粘度とせん断速度の関係からレオロジー特性を評価した。まず、非均質流れや移動層流れの状態では、流体がダイラタント性を見かけ上示すことがわかった。そのため、均質流れを示す条件についてさらに検討した。低固形分率(約3 vol.%)では、スラリー中の粒子濃度が低く、粒子同士の影響が小さいため、どのフッ素系ガスハイドレートスラリーもせん断速度によらず見かけ粘度は一定の値であり、ニュートン性を示した。見かけの粘度はガスの種類によってあまり違いが見られなかった。固形分率が増加すると、せん断速度の増加に伴って見かけ粘度が減少する擬塑性の傾向を示した。高固形分率ではスラリー中の粒子濃度が高く、粒子凝集等の影響が無視できなくなるためと考えられる。見かけの粘度は SF<sub>6</sub>, R32, R134a の順に高くなった。

SF<sub>6</sub> ハイドレートスラリーに SDS を添加すると、粒子間の相互作用を阻害して粒子凝集が抑制され、非均質流れおよび均質流れへの遷移速度はどちらも大幅に低下した。粒子分散性が向上することにより、ニュートン性を示す固形分率の範囲が拡大することがわかった。

これらの結果より、ハイドレートスラリーの流動性を明らかにすることができ、分離装置やスラリー輸送に有用な情報を得ることができた。本結果の一部は、雑誌論文1や学会発表3(PCI-2023)および6(化学工学会第53秋季大会)にて成果報告が行われている。

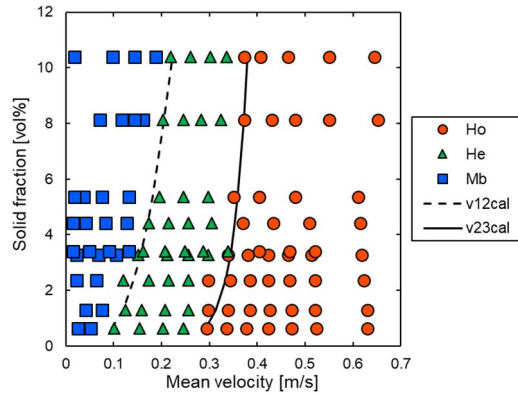


図1 SF<sub>6</sub> ハイドレートスラリー流動様式の遷移速度評価(雑誌論文1)

### (3) ハイドレート平衡計算に基づく分離性評価

#### R134a-N<sub>2</sub>系

R134a-N<sub>2</sub>系ガスハイドレートの P-x 図推算における 278K での文献値との平均絶対相対誤差は 3.76%、281K では 2.48%であった。今回使用した熱力学モデルで R134a-N<sub>2</sub>系ガスハイドレートの相平衡推算が十分可能であることが確認できた。50% R134a の混合ガスを 90%まで濃縮するためには、0.25 MPa 下で1回の昇温操作(274K から 277.8K)が必要であることが解析から分かった。確認実験結果は理論値とほぼ一致し、定圧昇温操作にて原料ガスが濃縮できていることが確認できた。

#### SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>系

SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>系ガスハイドレートの P-x 図推算における文献値との平均絶対相対誤差は 274K で 2.26%、275K で 4.03%、276K で 7.90%、281K で 6.78%であった。やや温度上昇に伴って絶対相対誤差が大きくなるものの、今回使用した熱力学モデルで SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>系ガスハイドレートの相平衡推算も十分可能であることが確認できた。50% SF<sub>6</sub> 混合ガスから 0.5 MPa 定圧下で3回の昇温操作で90%まで濃縮できることが分かった。確認実験結果も理論値とほぼ一致し(図2)、定圧昇温操作にて原料ガスが濃縮できていることが確認できた。

#### 混合フロン R410A (R32-R134a)系

R32-R134a 混合系ガスハイドレートの P-x 図推算における本計算仮定では圧力の相対誤差は気相側では 13.7%以内、ハイドレート相側では 17.2%以内で状態図の表現が可能であることが分かった。この混合系では共沸混合様の状態図となるが、これらの表現も確認できた。R410A から R32 を 0.9、R125 を 0.8 の高濃度で分離する温度圧力条件を、共沸混合様の条件をシフトするため変温変圧操作を仮定して計算したところ、6段で R32 の回収率 0.936、R125 の回収率 0.712 となった。計算結果に基づいた1段目と2段目の確認実験結果も含め、混合フッ素系ガスについてもハイドレート化ガス分離法による高濃度化が有効であることが確認できた。

以上のように、様々なフッ素系混合ガスからの分離方法としてハイドレート化ガス分離が有効であることが確かめられ、これらの平衡値によって物質移動解析等の計算に有効な平衡濃度を求めることが可能となった。本結果の一部は、雑誌論文2や学会発表2(化学工学会第54秋

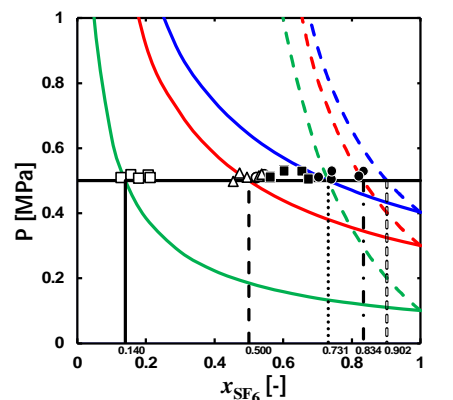


図2 SF<sub>6</sub> ガス濃縮操作の計算と実験の評価(雑誌論文2)

季大会), 7 (化学工学会第 53 秋季大会) および 9 (化学工学会新潟大会) にて成果報告が行われている。

本研究を総括すると, 次のように要約できる。管型ハイドレート形成・分解装置を利用してハイドレート生成および分解によるフッ素系ガス分離での物質移動特性を解析することによって, 物質移動に関する工学的無次元式を提案することができた。ハイドレート粒子の凝集抑制と流動性評価をループ管型流動装置によってフッ素系ガスハイドレートスラリーで検討し, 低固形分率ではニュートン性, 高固形分率になると擬塑性を示すことがわかった。界面活性剤を加えると, 粒子間の凝集性が抑制され, ニュートン性を維持する固形分率の範囲が広がる可能性があることがわかった。ハイドレート平衡理論計算による分離性評価についても検討し, フッ素系ガスと窒素との混合ガスでは, 定圧昇温操作で 90% 以上に濃縮できることがわかった。共沸混合様の相図を示す混合フロンの場合も, 条件をシフトするため変温変圧操作によってハイドレート化ガス分離法で高濃度に濃縮できる可能性があることがわかった。なお, これらの成果やさらなる検討については, 投稿論文準備中である。

#### < 引用文献 >

Tajima et. al., Chem. Eng. Res. Des. 92, 2770-2774 (2014)

Ezure et. Al., Chem. Eng. Res. Des. 156, 131-137 (2020)

Fukuma et. al., J. Chem. Eng. Japan, 20, 321-324 (1987).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Sagawa Tomoya, Ezure Ryosuke, Komatsu Hiroyuki, Tajima Hideo	4. 巻 194
2. 論文標題 Assessment of flow pattern and rheological properties of SF6 hydrate slurry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Research and Design	6. 最初と最後の頁 77 ~ 86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cherd.2023.04.043	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 Ezure Ryosuke, Arai Yuma, Nakano Daiki, Komatsu Hiroyuki, Tajima Hideo	4. 巻 305
2. 論文標題 Novel SF6 gas concentration method using hydrate-based gas uptake and sweating process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 122441 ~ 122441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2022.122441	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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 中野大輝, 関諒夏, 江連涼友, 小松博幸, 多島秀男
2. 発表標題 ハイドレート化ガス放散における物質移動特性の無次元数での評価
3. 学会等名 化学工学会第54秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島村遼史, 小松博幸, 多島秀男
2. 発表標題 ハイドレート相平衡モデルによるR410A精製条件の検討
3. 学会等名 化学工学会第54秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hideo Tajima, Tomoya Sagawa, Ryosuke Ezure, Hiroyuki Komatsu
2. 発表標題 Rheological Properties of SF6 Gas Hydrate Slurry with Surfactant in Horizontal Circular Pipe
3. 学会等名 15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryoka Seki, Ryosuke Ezure, Hiroyuki Komatsu, Hideo Tajima
2. 発表標題 Effect of Gas and Water Flow Velocities on Flow Patterns and Gas Uptake of Hydrate Slurries in a Scaled-up Vertical Plug Flow Reactor
3. 学会等名 15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryosuke Ezure, Hiroyuki Komatsu, Hideo Tajima
2. 発表標題 Evaluation of Mass Transfer during Clathrate Gas Hydrates Formation by Using Dimensionless Number
3. 学会等名 15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐川智哉, 江連涼友, 小松博幸, 多島秀男
2. 発表標題 フッ素系ガスハイドレートスラリーの流動特性と様式の比較
3. 学会等名 化学工学会第53秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 江連涼友, 小松博幸, 多島秀男
2. 発表標題 ガスハイドレートをを用いた発汗操作によるガス濃縮プロセスの検討
3. 学会等名 化学工学会第53秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野大輝, 江連涼友, 小松博幸, 多島秀男
2. 発表標題 ハイドレート化ガス放散における物質移動特性の評価
3. 学会等名 化学工学会第53秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島村遼史, 江連涼友, 小松博幸, 多島秀男
2. 発表標題 R410A系でのハイドレート相平衡モデリングと測定
3. 学会等名 化学工学会新潟大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	小松 博幸  (Komatsu Hiroyuki)		



6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	江連 涼友  (Ezure Ryosuke)		

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