

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289045

研究課題名(和文) クラスレートハイドレートを用いた高効率・低環境負荷二酸化炭素分離技術の開発

研究課題名(英文) Development of efficient, environment-friendly CO2 capture technology using clathrate hydrate

研究代表者

大村 亮 (Ohmura, Ryo)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：70356666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素を含むガスと水との接触によって生成するクラスレートハイドレートを利用した低環境負荷・高効率な二酸化炭素連続分離技術の実現に向けて、動的な特性に関する実験・シミュレーションを実施した。その結果、熱力学的条件に依存した結晶成長挙動および熱力学シミュレーションは連続分離実験における各組成の変化を再現することが可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To develop efficient and environment-friendly carbon dioxide capture technology using clathrate hydrate, optical observation experiments and thermodynamic simulations were performed. The optical observation revealed that the crystal growth behavior depends on the thermodynamic conditions of the system. The reliability of thermodynamic simulations was confirmed.

研究分野：熱工学

キーワード：二酸化炭素分離 クラスレートハイドレート 相平衡 CCS 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー需要の増加とともに、大気への二酸化炭素排出量も増加し、地球温暖化の進行が確認されている。二酸化炭素を分離・回収し、地中や海底に貯留する Carbon Capture and Storage (CCS)が注目されている。この技術にクラスレートハイドレート(以下ハイドレート)を用いる方法が検討されている。またハイドレート技術の実用化・高度化に向けて、ハイドレートの動的な特性についての理解も求められる。

2. 研究の目的

ハイドレートによる低環境負荷・高効率なCO₂連続分離技術の実現に向けて、CO₂を含む混合ガスを原料ガスとした連続分離実験によるハイドレートの生成・分解を利用したガス分離技術の分離性能の評価、ならびに、熱力学シミュレーションと実験との整合性の確認する。また、水との流体相界面に形成されるハイドレートの結晶成長を視覚的に観察し、系の熱力学的条件に依存した結晶モルフォロジーの多様性を理解する。以上の結果から生成、分解に必要な反応容器の数や分離プロセスの段数などプロセス工学的な条件も明確化してハイドレートによるCO₂分離プラントの概念設計案を提示する

3. 研究の方法

(1) 熱力学シミュレーションおよび連続分離実験

本研究では、CH₄+CO₂混合ガスを原料ガスとした、連続分離実験によるハイドレートの生成・分解を利用したガス分離技術の分離性能の評価、ならびに、熱力学シミュレーションと実験との整合性の確認、以上2点を目的とした。ハイドレート法ガス分離プロセスの例を図1に示す。生成容器内を任意の温度・圧力に設定し、原料ガスと水からハイドレートを生成する。その後、ハイドレートスラリーの一部を分解槽へ排出し、分解を行うと共に、生成容器内から気相の一部を精製ガスとして排出する。ハイドレート分解および液相排出で生じた水はポンプで生成容器内に補給される。また、排出した各相に含まれるガス成分の総物質質量と同量の物質質量の原料ガスを供給した。このプロセスにおいて、各相の組成は物質収支が釣り合うまで変化する。

熱力学シミュレーションは、上記のプロセスのような生成容器内の状態変化を定圧下における三相平衡状態の準静的変化と見なし、その変化は、時間軸上において、微量の物質の出入りに伴って平衡状態が僅かずつ推移していくと想定した計算手法である。この熱力学シミュレーションでは、相平衡状態を推算するために相平衡計算プログラム CSMGemを使用する。圧力・原料ガス組成・気液の物質質量比を入力することで、各相の化学ポテンシャルが等しくなるような平衡温度と相平衡状態における気相・液相のモル比および各相

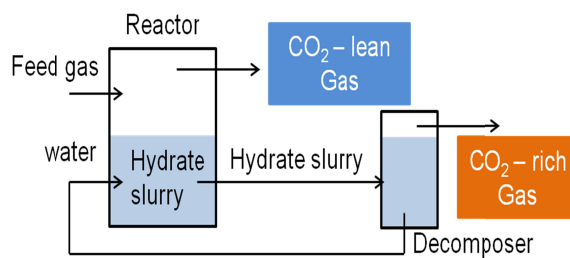


図1 ハイドレート法ガス分離プロセスの例

の組成を推算する。次に、ハイドレート生成および各相の流入・流出による生成容器内ガス成分の物質収支を式(I)に示す。

$$\sum_{j=1}^m N_{j,i+1} = (1 - \delta_{gas,i}) \sum_{j=1}^m N_{j,gas,i} + (1 - \delta_{liq,i}) \sum_{j=1}^m N_{j,liq,i} - \sum_{j=1}^m N_{j,hyd,i} + \sum_{j=1}^m N_{j,in,i} = const. \quad (I)$$

式(I)で原料ガスの成分は(1, 2, ..., j, ..., m)成分あるとし、i番目の平衡状態からi+1番目の平衡状態へと移るとする。左辺の $\sum_{j=1}^m N_{j,i+1}$ はi+1番目における気相各成分の物質質量の和、右辺の $(1 - \delta_{gas,i}) \sum_{j=1}^m N_{j,gas,i}$ および $(1 - \delta_{liq,i}) \sum_{j=1}^m N_{j,liq,i}$ はそれぞれ気・液相の排出後における総物質質量、 $\sum_{j=1}^m N_{j,hyd,i}$ は排出されたハイドレートの総物質質量、 $\sum_{j=1}^m N_{j,in,i}$ は加えられる原料ガスの総物質質量を示している。相平衡計算プログラムでは、ハイドレートの生成量を推算しないため、計算上は相平衡状態において気相の原料ガス成分の一部が一定の割合でハイドレートに取り込まれると仮定する。また、生成されたハイドレートは全て生成容器から排出し、任意の気・液・ハイドレート相の排出比となるように気・液相の一部を排出する。その後、排出した原料ガス成分の総物質質量と等しい物質質量の原料ガスを供給する。この物質収支の計算を行った後、i+1回目の相平衡状態をCSMGemによって計算する。これを各組成が定常化するまで繰り返し計算する。

ここで、熱力学シミュレーションで定義する条件を示す。原料ガスの組成をモル比でCH₄:CO₂=40:60として、圧力を2.2MPa、気液比をモル比で3:97とする。気相の物質質量の1%がハイドレートに取り込まれると仮定し、気液ハイドレート相の排出比をモル比で0.2:99:1.0とした。

図2に実験装置の概略を示す。中央の生成容器(容積:808cm³)内に、水(300cm³)とCH₄+CO₂混合ガス(モル比CH₄:CO₂=40:60)を注入し、ハイドレートを生成する。生成容器はジャケットで覆われ、ジャケット内に冷媒を循環させることで生成容器内の温度(T=273-274K)を制御し、生成容器側面から白金測温抵抗体を挿入することで測定の不確かさ±0.5Kの範囲内で液相の温度を測定する。第二ゲスト物質を加えた系では上記温度条件よりも3-12K高温域で実験を実施した。

生成容器側面には生成容器内を観察するためのガラス窓を設けている。また、生成容器内の気・液相を攪拌するために、攪拌機を生成容器内底面から高さ 25 mm と 78 mm と 190 mm の位置に設置している。

実験中、生成容器内の圧力はゲージ式圧力センサーを用いて不確かさ ± 0.05 MPa の範囲で測定し、圧力を 2.2 MPa に保つため、ガスボンベから連続的にガスを供給し、供給されるガスの量を流量計で測定した。ガラス窓からハイドレート生成を確認できた時刻を $t = 0$ とし、1 時間毎にハイドレートスラリーおよび、生成容器内のガスを取り出した。ハイドレートを分解させるためにスラリー容器を室温で 5 分程度おき、その後、ガスクロマトグラフでガスとスラリーの組成をそれぞれ測定した。取り出した水と同量の水をポンプで生成容器内に供給した。

(2) 結晶観察実験

気・液界面に形成される水和物結晶のモルフォロジーの多様性を実験的に解明し、生成時の熱力学的条件（温度・圧力条件）に依存した結晶モルフォロジーの多様性を系統的に整理した。

図 3 に本研究での観察実験に用いた実験装置の概略と試験部を示す。装置の主要部分は内部に試料流体及びハイドレート結晶を保持する空間（テストセクション）を有するステンレス鋼製の円筒型試験容器（内径 25 mm, 奥行 20 mm）であり、観察のために一对のガラス窓が設けられている。試験容器内部の温度は試験容器を覆う真鍮製のジャケット内に冷媒を循環させることで制御し、試験容器下面から温度計（白金測温抵抗体）をステージ直下まで挿入することにより測定した。温度測定の不確かさは 0.2 K である。試験容器内部の圧力は減圧弁を介してポンプからゲストガスを供給することで所定の値に設定し、ひずみゲージ式圧力センサーにより測定した。圧力測定の不確かさは 0.02 MPa である。

試験容器内部には直径 6 mm のテフロン製の捨てステージを設置し、この上面に水滴を保持した。水滴の周囲の空間はゲストガスで満たされる。ハイドレート結晶はステージ上の水滴と周囲のゲストガスとの気液界面である水滴表面に生成・成長する。この結晶成長過程を CCD カメラと顕微鏡を用いて観察した。各実験は試験部に水滴を形成することから始める。その後ゲストガスをポンプから供給して、圧力を設定する。試験容器内の温度を一旦 -15 程度まで低下させ、水滴表面にハイドレートを生成させた。その後、温度をゲストガス + 水 + ハイドレートの三相平衡温度より 1 K 程度高いレベルまで上昇させ、ハイドレートを一度分解させた。視覚的観察からハイドレートが全て分解したと判断された後、系の温度を所定の値まで下げ、水滴表面に再びハイドレートを生成させ、その結晶成長を観察した。一旦生成したハイドレートを分解し、

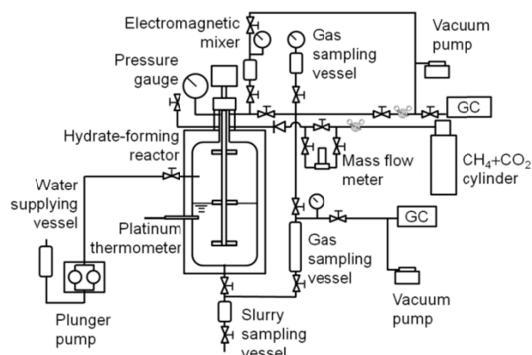


図 2 連続分離実験装置

再び生成させたのは水の記憶効果により誘導時間を短くするためである。実験系の温度は三相平衡温度よりも 0.9 K – 8.0 K 程度低い値に設定した。

本研究では各圧力におけるハイドレートの平衡温度 T_{eq} と実験系の温度 T_{ex} の差をサブクール度 ΔT_{sub} と定義して、ハイドレートの結晶成長の駆動力の指標として用いた。

4. 研究成果

(1) 熱力学シミュレーションおよび連続分離実験

熱力学シミュレーションおよび連続分離実験から得られた生成容器内の気相組成とスラリー組成の経時変化を図 3 に示す。縦軸に各相内の CH_4 と CO_2 のモル分率、横軸に無次元化した精製ガス量 $n_{gas,out} / n_{gas,0}$ を示している。この無次元数は、容器内初期ガス物質量に対する精製ガス物質量の比であり、経過時間に相当する値である。+、× はシミュレーション、○ は 1 回目、△ は 2 回目の実験による CO_2 と CH_4 のモル分率を示す。2 回目の実験では、気相の CH_4 モル分率が 0.52 から徐々に上昇していき、無次元数 1.0 付近、実験開始から約 15 時間経過したところで、0.60 程度で定常化した。スラリー組成は、 CO_2 モル分率が 0.80 から徐々に減少していき、0.75 まで低下した。第二ゲスト物質を加えより高温域で実施した実験においても上記と同様の結果が得られた。シミュレーションでは、気相組成の CH_4 モル分率が 0.56 から徐々に上昇していき、0.62 程度で定常化した。スラリー組成は CO_2 モル分率が 0.79 から徐々に減少していき、0.74 程度で定常化した。

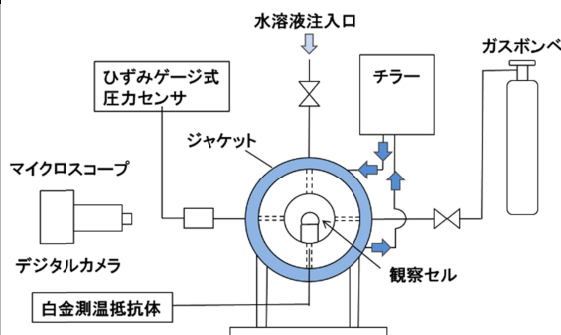


図 3 結晶観察実験装置の概略図

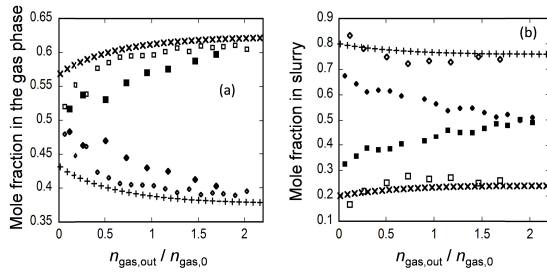


図4 実験およびシミュレーションによる各相組成の経時変化。

- (a) 気相組成の経時変化
- (b) ハイドレートスラリー相組成の経時変化(補正值)

図4 (a) より、実験開始から1時間でCH₄のモル分率が0.52となり、原料ガスのCH₄モル分率から0.12高くなった。これには二つの要因があると考えられ、一つはCO₂がCH₄に比べて多くハイドレートに取り込まれていること。もう一つはCO₂が水に溶解しやすいことである。ハイドレートスラリーの組成変化について説明すると、1回目では定常化を確認できなかったが、2回目では実験開始15時間以降、CO₂モル分率が0.75程度で定常化することが確認できた。

実験の1回目と2回目でモル分率が大きく異なる理由は、スラリー組成の測定方法を改善したためである。また2回目の実験ではスラリー測定時に水へ溶解しているガスを考慮し、補正している。本研究では熱力学シミュレーションにより分離実験を再現するため、スラリー中のハイドレート質量分率は実験での各相における組成の経時変化とシミュレーション結果が一致するようにして決定した。結果気相組成が定常状態に達しているときのハイドレート質量分率が0.06と推算され、このハイドレート質量分率をシミュレーション条件に組み込むことで、シミュレーションによって実験の定常状態における気相組成を±0.01の範囲、スラリー組成を±0.04の範囲で再現できることが明らかになった。

容器内圧力2.2 MPa、CH₄:CO₂=40:60の原料ガス組成を用いた場合、CH₄モル分率を原料ガス組成40%から61%まで高めることが可能である。第二ゲスト物質を加えた系でも同様にCH₄モル分率を増加させることができる。また熱力学シミュレーションは連続分離実験における各組成の変化を再現することが可能である。

上記の結果から、図5のような多段式の分離プロセスを利用することでより高純度のCH₄を精製することが可能であると言える。

(2) 結晶観察実験

図2にCH₄+CO₂混合ガス(モル比40:60)のP=3.3 MPaにおける、混合ガス雰囲気中で水滴表面に生成したハイドレートの結晶成長過程の観察画像を示す。画像下部に示し

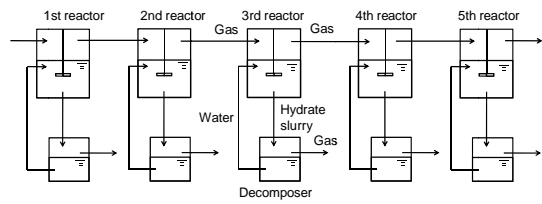


図5 多段分離プロセスの例

た時間はハイドレートの初生を確認できた時刻t=0からの経過時間である。核生成は液滴表面で生じ、液滴を覆うようにハイドレートが成長し、ハイドレートが液滴を覆いきると成長が止まった。ハイドレートが界面を覆いきる時間は ΔT_{sub} が大きくなるにつれて短くなった。この傾向は他のモル比のCH₄+CO₂混合ガス系においても観察された。

図にCH₄+CO₂混合ガスの結晶モルフォロジーを示した。赤い枠線はハイドレート膜を構成する代表的な個々の結晶である。いずれの圧力、ガス組成条件においても、 ΔT_{sub} が小さいと結晶が大きく多角形状に、 ΔT_{sub} が大きいと結晶が小さく剣状になることがわかった。圧力P=3.3 MPa付近で、 ΔT_{sub} が1.1-3.5 Kの場合は0.05 mm-0.3 mm程度の剣状または細長い多角形状、 ΔT_{sub} が1.1 Kより小さい場合は0.5 mm程度の大きな多角形状の結晶が生成した。

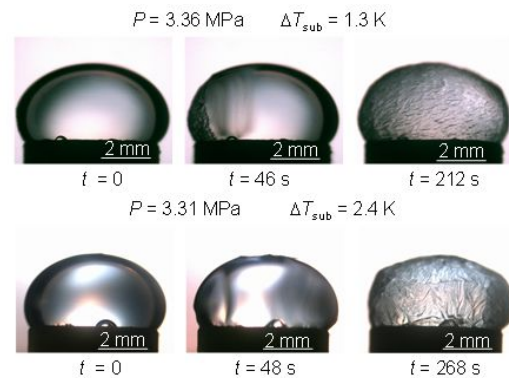


図6 CH₄+CO₂混合ガス(モル比40:60)における結晶成長過程

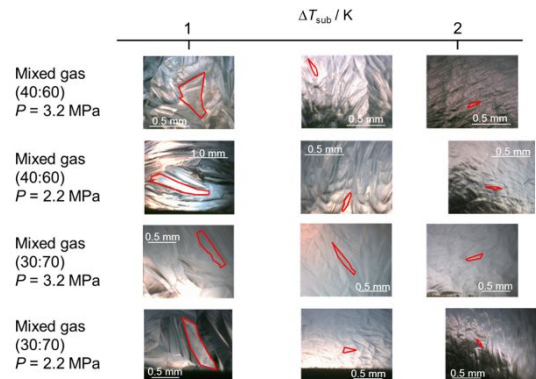


図7 ΔT_{sub} によって整理した結晶モルフォロジーの比較

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3件)

- (1) Shuhei Tomita, Satoru Akatsu, Ryo Ohmura, Experiments and thermodynamic simulations for continuous separation of CO₂ from CH₄+CO₂ gas mixture utilizing hydrate formation, *Applied Energy*, 査読有, Vol. 146, Issue 15, 2015, pp.104-110; DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.01.088
- (2) Hiroki Ueno, Hotaka Akiba, Satoru Akatsu and Ryo Ohmura, Crystal Growth of Clathrate Hydrates Formed with Methane + Carbon Dioxide Mixed Gas at Gas/Liquid Interface and in Liquid Water, *New Journal of Chemistry*, 査読有, Vol. 39, Issue 11, 2015, pp8254-8262; DOI: 10.1039/C5NJ01080B.
- (3) Thaner Malai Narayanan, Ryo Ohmura, Influence of hydrate structure on continuous separation of coal bed methane gas: A thermodynamic simulation study, *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 査読有, available online, DOI: 10.1016/j.jngse.2016.03.063.

〔学会発表〕(計2件)

- (1) Ryo Ohmura, Thermodynamic simulations for continuous separation of coal bed methane gas mixture using structure H hydrates, 65th Canadian Chemical Engineering Conference, Calgary (Canada), invited, 2015年10月4日
- (2) Ryo Ohmura, Crystal engineering and crystal-shape engineering of clathrate hydrates formed with carbon dioxide, 13th International Conference on Carbon Dioxide Utilization Singapore (Singapore), invited, 2015年7月7日

6. 研究組織

(1)研究代表者

大村 亮(OHMURA RYO)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：70356666

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし