

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15073

研究課題名（和文）流通式ガス分離・再生プロセス時に発現するハイドレート内の非平衡ガス濃縮現象の解明

研究課題名（英文）Gas absorption mechanisms and aggregation behavior during semi-clathrate hydrate slurries formation in a 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(SCH)スラリーへのガス吸収機構の解明と、再生プロセスを含めた3塔式連続ガス分離システムにおいて凝集性スラリーを管内閉塞することなく流動させるシステムの構築を目的とした。

CO₂は一時的に温度を低下させたり、吸収時に形成されるSCH量を増大させたりすることで、スラリー全体が凝集したとしても吸収量が理論値に近づいたことから、SCH形成時に主に吸収されることを明らかにした。一方、N₂はSCH形成後も継続して吸収され、理論値相当の吸収量になった。SCHスラリーは連続的に流動させ、短時間で回収することで高固形分率でも凝集しないことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はセミクラスレートハイドレート(SCH)スラリーを用いた非平衡条件下におけるガス分離現象を解明するために、in-situ固形分率測定法を開発し、SCH形成時のガス吸収機構を明らかにした。加えて、凝集性スラリーの適切な運用方法の指針を明らかにしたことで、理論的なガス選択度以上の効率でCO₂を分離回収する可能性を見出した。

今後はCO₂の分離回収の実証研究を行い、安価かつ小規模なガス分離プロセスに適用した際の有益性を示すことで、バイオガスを利用したネガティブエミッション技術開発の促進に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In this work, the objective was to investigate gas absorption mechanisms and how to flow semi-clathrate hydrate (SCH) slurries so as not to block the inside of the pipe in 3 tower continuous gas separation system.

It was indicated that CO₂ gas was mainly absorbed during SCH formation because CO₂ absorption amount closed to theoretical value even though whole the slurry was aggregate when temperature during gas flow temporarily decreased or SCH formation amount during gas flow increased. On the other hand, N₂ gas was continuously absorbed after SCH formation and N₂ absorption amount was about theoretical value. It was guessed that SCH slurries do not block the inside of the flow pipe even if solid fraction is high when the slurries continuously flow and are recovered for short time.

研究分野：移動現象および単位操作

キーワード：セミクラスレートハイドレート ガス吸収 ガス分離 熱力学的相平衡 固体形成 スラリー流動

1. 研究開始当初の背景

深刻化する気候変動への対策としてネガティブエミッション技術の開発が求められている。その1つとしてカーボンニュートラルの特性を持つバイオマスを生質をバイオガス化して利用する際にCO₂を回収する方法がある。さらに、バイオガスはエネルギー自給率の増大や地域活性などの効果も期待されている。多種多様な地域の状況に柔軟に対応できるエネルギーシステム構築には、安価かつ小規模なガス分離プロセスの開発が必須となる。バイオガスに適用されている主なガス分離法は高圧水吸収法であるが、大規模な水処理設備が必要となるため、適用可能な場所は限定される。

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、SCHは室温付近にてCO₂の吸収・放出可能であるため、省エネルギーな分離媒体として期待されている。しかし、ハイドレートは高圧ほどガス取込量が增大することや凝集性を有しているという特徴から、報告事例は1 MPa以上の高圧条件下における回分式ガス分離プロセスであり、装置コストや分解(再生)プロセスへの移行が課題であった。

その解決策として分離媒体であるハイドレートをスラリー化し、従来検討されてこなかった再生プロセスまでを流通式にすることで、SCHを繰り返し利用した連続ガス分離システムを検討している。本システムにおけるSCHスラリーへのガス吸収挙動のガス種依存性を明らかにすることは効率的なプロセス設計を行う上で重要となる。その際、凝集性スラリーを装置内で管内閉塞を生じさせることなく流動させるシステムを構築することが求められる。

2. 研究の目的

本研究では再生プロセスを含めた新規3塔式連続ガス分離システムを開発する。その際、ガス流通時に形成されるSCH粒子内の非平衡ガス濃縮現象を解明し、その現象を効果的に発現させるSCHの形成および分解操作条件を検討することで、CO₂回収率およびCO₂選択度の向上を目的とした。具体的には、ガス流通時におけるSCHの形成挙動とガス吸収挙動の関係を明らかにする。加えて、3塔式連続ガス分離装置におけるSCHスラリーとガスの流動条件がガス濃縮現象に及ぼす影響を明らかにする。その際、tetra-*n*-butyl ammonium bromide (TBAB)やtetra-*n*-butyl phosphonium bromide (TBPB)を用いたSCHを対象とした。このSCHは高いガス吸収量とガス選択性を有するため、ガス分離媒体として適している。また、安全性の観点からメタンの代わりにN₂を用いてCO₂のガス濃縮現象解明を試みた。SCHスラリーの凝集性やガス吸収挙動に大きく影響を及ぼす因子として固形分率(スラリー中のSCHの存在割合)がある。従来は大気圧の相平衡データを利用して算出されていたが、この方法では動的な固形分率に対応できない。そこで、電気伝導率法を用いた非平衡条件下におけるSCHスラリーの固形分率測定法を検討し、SCH形成挙動とガス吸収挙動の関係性の調査を試みた。その際、導電率センサー部への気泡の混入を防ぐため、エアリフトリアクター型の固形分率測定装置の開発を行った。

3. 研究の方法

本研究は気泡塔や回分式装置を用いたガス吸収挙動に関する研究と電気伝導率法を用いたSCHスラリーの形成挙動や流動様相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) ガス吸収挙動

ガス吸収量は気泡塔型装置(図1)を用いて測定した。所定温度に冷却された吸収カラム(内径20 mm, 高さ300 mm)に添加塩濃度9.0-17 wt%, 温度272 K付近で形成させたSCHスラリーを約50 g充填し、Heを0.20 L/minでカラム下部から流通させた。カラム内が0.7 MPaに到達した後、流通ガスをCO₂またはN₂とHeの混合ガス(CO₂またはN₂組成:0.2)に切り替え、0.20 L/minで流通させた。ガス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、出口ガスのガス組成はThermal Conductivity Detector (TCD)より分析した。添加塩はtetra-*n*-butyl

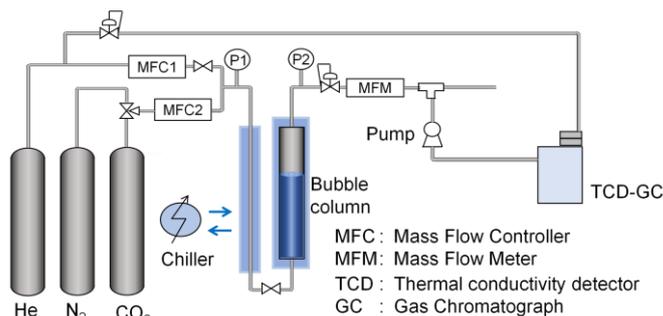


図1 気泡塔型ガス吸収装置の概要図

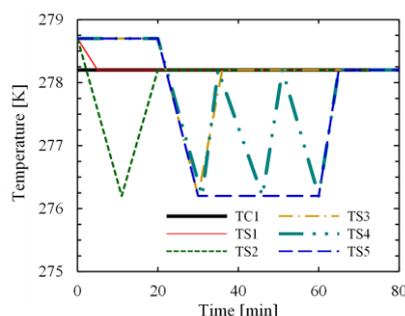


図2 CO₂吸収実験の温度変化条件

ammonium bromide (TBAB)や tetra-*n*-butyl phosphonium bromide (TBPB)を用いた。CO₂ 吸収時に温度変化させる際は図2のように行い、それぞれ TS1–TS5 と定義した。SCH スラリーの液相 CO₂ 吸収量は、TBAB 水溶液における CO₂ 溶解度より推算し、スラリーの CO₂ 吸収量との差を取ることで SCH 相の CO₂ 吸収量を推算した。また、SCH 相の CO₂ 吸収量の理論値や SCH スラリー中の理論固形分率はギブズエネルギー型の熱力学的相平衡モデル¹⁾より算出した。なお、TBPB 添加系における相平衡計算は行われていないため、TBAB 添加系¹⁾を基にモデルを構築した。

高圧条件におけるガス吸収実験は回分式の装置を用いて行った。10 wt%に調整した TBAB 水溶液を攪拌子とともに反応セル内に仕込み、その反応セルを 277 K に冷却された水槽内に設置した。2時間以上冷却した後、実験装置の系内の脱気と吸収ガスによるバージを3回以上行った。その後、所定圧まで圧入し、圧力変化を記録した。攪拌速度は 360 rpm とした。スラリーへのガス吸収量は圧力低下量と物質収支より推算した。ハイドレートが形成したタイミングは圧力変化が不連続となった点とした。

(2) SCH スラリーの形成挙動と流動様相

改良前後の 2 塔式エアリフトリアクター型の SCH 形成量測定装置を図3に示す。気泡塔型ガス吸収実験と同様に形成させた SCH スラリーを、インキュベーター内で約 278 K に冷却された装置に約 150 g 仕込み、窒素ガスを流通させた。電気伝導率は 4 極式の導電率センサーを用いて測定した。電気伝導率が安定した後、供給ガスを CO₂ に切り替えた。供給ガス流量は、装置改良前はスラリーが気相出口に流出しないように 0.07 – 0.17 L/min とし、改良後は 0.20 L/min とした。

4. 研究成果

(1) ガス吸収挙動

図4に TBAB ハイドレートスラリーにおける平衡 CO₂ 吸収量 (混合ガス接触開始から 80–120 min 経過時) に及ぼす温度変化の影響を示す。表1に種々の条件における理論固形分率と SCH スラリーへの理論 CO₂ 吸収量を示す。定温条件(278.2 K)における SCH 相の CO₂ 吸収量は理論値の 50%であった。CO₂ 吸収によって理論固形分率は 7.0 vol% から 12.5 vol% となり、この増加分は 12.5 vol% の 44% を占めることから、成長した SCH 相に CO₂ が主に吸収されたことが示唆された。これより初期 SCH 粒子内部に CO₂ は拡散されないことが明らかとなった。そこで、温度スイングの仕方が CO₂ 吸収量に及ぼす影響を固形分率の変化の観点から検討した。その際、固形分率の変化量を大きくするために He 流通時の温度を 278.7 K とした。初期温度のみを高温にした条件 TS1 の CO₂ 吸収量は定温時 (条件 TC1) より若干低下し、固形分率増大の影響はなかった。一方、短期間だけ 276.2 K に冷却した条件 TS2 と TS3 では吸収量が增大したが、低温(276.2 K)にするタイミングの影響はなかった。条件 TS4 と TS5 のように低温にする時間が長くなるほど CO₂ 吸収量は増大した。条件 TC1 に比べ条件 TS5 における SCH 相の CO₂ 吸収量は 0.54 mmol-CO₂/mol-water 増大しており、これは 278.2 K と 276.2 K における SCH 相の理論 CO₂ 吸収量の差に相当した。このことから 278.2 K よりも低温に一定時間にすることで成長した SCH には理論値相当の CO₂ が吸収されることが示唆された。

図5に TBPB ハイドレートスラリーにおける平衡 CO₂ 吸収量に及ぼす実験温度の影響を示す。実験条件および理論固形分率と SCH スラリーへの理論 CO₂ 吸収量を表1にまとめる。278 K における SCH 相の CO₂ 吸収量は理論値の 51%であった。CO₂ 吸収によって理論固形分率は 5.9 vol% から 13.3 vol% となり、この増加分は 13.3 vol% の 56% を占めた。TBPB においても TBAB と同様の吸収挙動を示した。279 K では CO₂ 吸収による理論固形分率の増加率を 92%にした結果、SCH 相の CO₂ 吸収量は理論値の 71%と増大した。固形分率増加分と同程度の CO₂ 吸収量が得られなかったのは He ガス流通時にもスラリーが凝集したためだと考えられる。280 K では CO₂ 吸収による理論固形分率の増加率を 50%であったが、

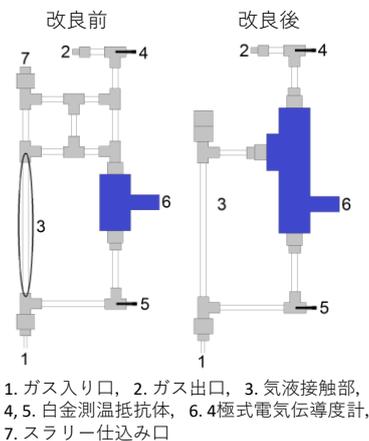


図3 エアリフトリアクター型の SCH 形成量測定装置の概要図

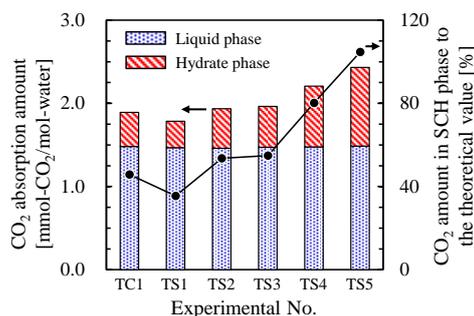


図4 各相への CO₂ 吸収量および SCH 相における理論平衡吸収量に対する測定値の比 (TBAB SCH) の温度変化依存性

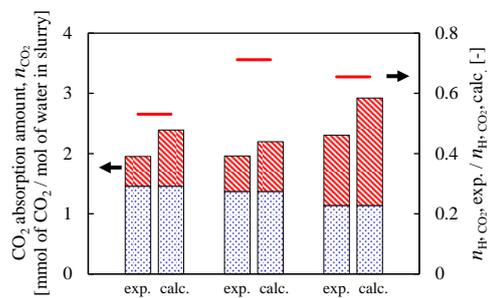


図5 各相への CO₂ 吸収量および SCH 相における理論平衡吸収量に対する測定値の比 (TBPB SCH) の実験温度依存性

SCH 相の CO₂ 吸収量は理論値の 65%と増大した。他の条件と異なり、スラリー全体が凝集したことから、これは高温による粘性低下により局所的な凝集が阻害されたためだと考えられる。また、CO₂ 吸収により形成した SCH はスラリーが凝集する前に理論値相当の CO₂ を吸収したことを確認した。これより、CO₂ 吸収により高固形分率になったとしても凝集する前にスラリーを回収できることが明らかとなり、より高い CO₂ 回収率となる条件においても流通式の連続運用が可能であることが示唆された。

表 1 理論固形分率とスラリーへの理論 CO₂ 吸収量

Salt	Conc. [wt%]	Temp. [K]	Solid fraction [vol%]		CO ₂ amount in SCH [mmol-CO ₂ /mol-water]
			ガスなし	CO ₂ 0.14 MPa	
TBAB	9.0	276.2	14.3	17.9	1.33
	9.0	278.2	7.0	12.5	0.82
	9.0	278.7	4.3	10.6	0.67
TBPB	11.0	278.2	5.9	13.3	0.94
	12.2	279.2	1.0	12.7	0.83
	17.2	280.2	13.8	27.6	1.78

図 6 に 278.2 K, N₂ 分圧 0.14 MPa における TBAB ハイドレートスラリーへの平衡 N₂ 吸収量と SCH 相への理論平衡 N₂ 吸収量を示す。実験値は 0.16 mmol-N₂/mol-water となり、理論値の 0.12 mmol-N₂/mol-water 以上の値となり、解析手法の改善の必要性が示唆された。一方、理論固形分率は N₂ 吸収によって 7.0 vol% から 8.3 vol% となり、この増加分は 8.3 vol% のわずか 16% しか占めないにも関わらず、理論値相当の N₂ 吸収量が得られた。これより、CO₂ と異なり N₂ は SCH 粒子の中心部まで吸収されることが示唆された。そこで、ガス吸収量の確度を高めるために回分式装置を用いて高圧条件にてガス吸収実験を行った。図 7 に TBAB 水溶液から SCH 形成した後のガス吸収量の経時変化を示す。この時の実験条件およびガス吸収挙動は表 2 にまとめる。なお、CO₂ および N₂ の平衡理論吸収量が同程度となるように実験条件は設定した。N₂ の平衡吸収量は気泡塔型装置と同様に理論値より高い値となった。SCH 形成時に液相への溶解が平衡値に到達していない可能性があるが、N₂ 吸収量が低いことを考慮すると、熱力学的相平衡モデルより推算される理論値は実際の平衡値よりも低い可能性が示唆された。SCH 形成から 20 分間のガス吸収速度を比較すると N₂ よりも CO₂ よりも速いことが確認された。しかし、ガス吸収の持続時間は N₂ の方が大幅に長い結果となった。このことから、CO₂ は SCH 形成時にのみ吸収されるのに対して、N₂ は SCH 形成後も継続して吸収されることが明らかとなった。この傾向は気泡塔型のガス吸収実験の傾向とも整合性がとれたため、CO₂ と N₂ は異なるガス吸収機構であることが明らかとなった。以上のことから、SCH 形成の推進力を形成温度や圧力、塩濃度により増大させ、短時間で形成される SCH 量を増大させ、ガス吸収時間を短くすることで、SCH に CO₂ が理論値以上に濃縮され、ガス選択度が増大すると考えられる。

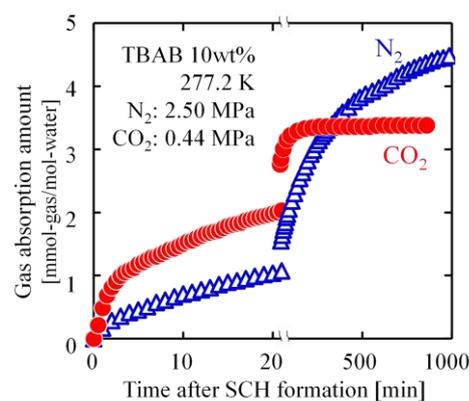
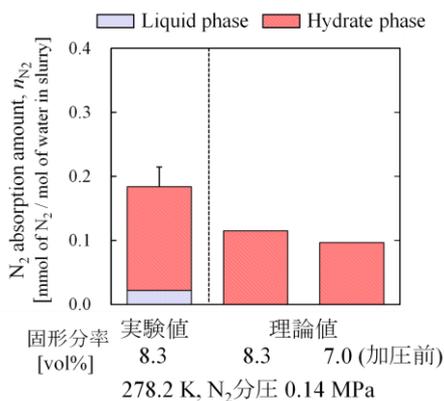


図 6 平衡 N₂ 吸収量の理論値との比較 図 7 回分式装置における CO₂ と N₂ 吸収量の経時変化

表 2 回分式装置における実験条件およびガス吸収挙動 (温度 277.2 K, 仕込み TBAB 濃度 10wt%)

Gas	圧力 [MPa]		理論 SCH 固形分率 [vol%]	平衡吸収量の 90% 到達時間 [min]	平衡吸収量 (理論値) [mmol-gas/mol-water]
	形成時	平衡時			
CO ₂	0.73	0.44	24	69	3.4 (4.3)
N ₂	3.01	2.50	24	920	4.9 (4.6)

(2) SCH スラリーの形成挙動と流動様相

図 8 に CO₂ 流通時における 2 塔式エアリフトリアクター型の SCH スラリーの固形分率の経時変化を示す。また、表 3 に実験条件と理論固形分率への到達率をまとめる。実験装置を改良する前のデータでは、不規則な変化を示す点が多く確認された。この挙動は SCH スラリーが凝集した際にも確認されたことから、凝集体が何度も導電率センサーの設置セル部に流入したと考えられる。実際に、実験終了時に多くの凝集した SCH 粒子が確認された。計測された固形分率は

理論値相当であったが、局所的にセンサーの設置セル部に凝集粒子が溜まったためであり、スラリー全体における平均固形分率は計測値より低いことが示唆された。凝集体が多く形成した要因として、気液分離部の配管にスラリーが不連続に流入することにより、スラリーの塩濃度が不均一になった結果、一時的に取り残されたスラリー内で粗大な SCH 粒子に成長したことが考えられる。これにより気液接触部のスラリーの塩濃度が相平衡条件の塩濃度より低下したため、CO₂ を 0.2 MPa に加圧したことで新たに形成する SCH の量は理論値よりも低下したことが示唆された。そこで不連続にスラリーが流入する配管がなくなるように装置を改良した。その結果、固形分率が不規則に変化することがなくなり、凝集体も確認されなかった。一方で、計測された固形分率の値は理論値よりも大幅に低い結果となった。窒素流通時のスラリーの固形分率の計測値は 0.6 vol% であったが、観測されたスラリーは白濁していたことから、実際の固形分率との誤差が大きいことが示唆された。以上のことから、2 塔式エアリフトリアクターを用いることで SCH 形成の傾向を把握することは可能となった。今後は固形分率測定の高められるために測定法の改善を行っていく。

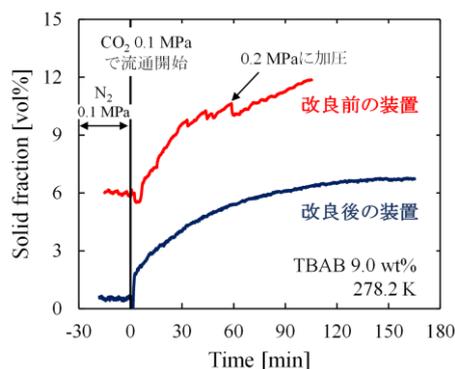


図 8 CO₂ 流通時の固形分率の経時変化

表 3 エアリフトリアクター型装置における
実験条件および理論 SCH 固形分率への到達率
(温度 278.2 K, 仕込み TBAB 濃度 9 wt%)

Gas	圧力 [MPa]	理論 SCH 固形分率 [vol%]	理論値への到達率	
			改良前	改良後
N ₂	0.1	7.9	76%	8%
CO ₂	0.1	11.2	95%	65%
	0.2	14.1	84%	

続いて、2 塔式エアリフトリアクター型の CO₂ 分離塔に SCH スラリー再生塔を組み合わせた連続 CO₂ ガス分離装置を製作した。その概略図を図 9 に示す。再生塔は回収したスラリーを壁面に垂らすことで、スラリー全体に短時間で熱が伝わり、SCH の分解および気液分離が行われる設計とした。しかし、ポンプの稼働状況に応じてポンプの下流と上流の圧力関係を制御しない場合、送液流量を制御できないことが明らかとなった。図 10 に送液流量が液相の温度に及ぼす影響を示す。気泡塔型ガス吸収装置においてガス吸収開始の 3 分後に最大吸収速度に達したため、全てのスラリーが 3 分で入れ替わるような流量を算出した結果、60 ml/min となった。その送液流量では 5 分で温度が 8 K 上昇した。また、7 ml/min では約 282 K で定常となり、分離塔の温度を約 278 K に保つためには 4 ml/min にする必要があることが判明した。この流量では 45 分かけてスラリー全体が入れ替わる。理論値以上のガス選択度で CO₂ を SCH 内に濃縮させ、スラリーを凝集させないように連続運転させるためには、短時間で CO₂ の分離回収を行う必要がある。そのため、再生塔から分離塔に送液する液体を冷却する必要性が示唆された。以上のことから、ポンプ下流の圧力制御を可能とし、かつ再生塔下部の液体を冷却できる装置への改良を進めている。今後は、改良後の装置を用いて、圧力や送液流量により分離塔内の SCH 形成速度を適切に制御し、理論値以上のガス選択度で CO₂ を SCH 内に濃縮するための研究を継続して実施する。

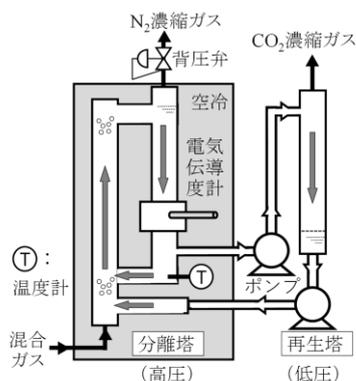


図 9 連続 CO₂ 分離装置の概略図

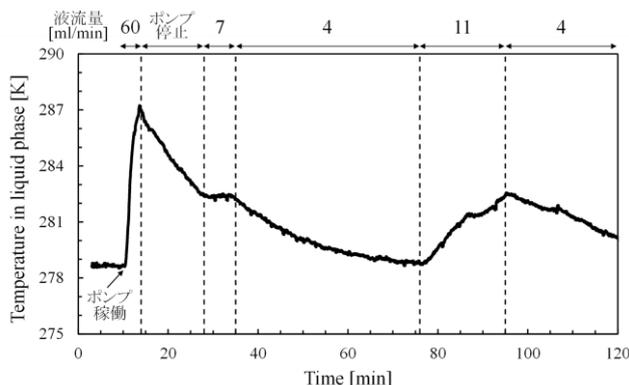


図 10 液相の温度に及ぼす液流量の影響

【引用文献】

- 1) H. Komatsu et al., *Chem. Eng. Res. Des.*, **150**, 289-298 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小松博幸, 大越英紀, 多島秀男, 山際和明
2. 発表標題 温度スイング条件下におけるTBAB ハイドレートスラリーのCO2吸収現象の解析
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Komatsu
2. 発表標題 Prediction of CO2 absorption behavior in semi-clathrate hydrate slurries using fundamental physical properties
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八木貴大, 小松博幸, 多島秀男, 山際和明
2. 発表標題 CO2流通時におけるCO2 TBABセミクラスレートハイドレートの形成挙動
3. 学会等名 化学工学会秋田大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小松博幸
2. 発表標題 セミクラスレートハイドレートスラリーのガス吸収挙動と分離特性
3. 学会等名 第59回GH研究会 (招待講演)
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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------