

機関番号：13101

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710074

研究課題名 (和文) 多成分系ガスハイドレート生成・分解速度に対する包摂ガス成分の影響

研究課題名 (英文) Effects of included gas component on multiple gas hydrate formation and decomposition rates

研究代表者

多島 秀男 (TAJIMA HIDEO)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：90456351

研究成果の概要 (和文)：混合ガスと水から形成できるガスハイドレートは、混合ガスの分離材料として期待されるが生成速度が低い。本研究では、フローリアクターでの機械的・化学的操作による生成速度改善手法を提案した。混合ガス系では、目的ガス含有率減少に比例して生成速度が減少することがわかった。目的ガスの分離効率・回収率を検討したところ、回収率20%で、約54%のフロンガスを99%以上に濃縮できる高い分離効率の手法であることが示された。

研究成果の概要 (英文)：Gas hydrates formed from gaseous mixture and water are expected to use for gas separation material, but the hydrate formation rate is very low. This study proposed improvement methods of gas hydrate formation rate in flow reactor. Target gas hydrate formation rate decreased in direct proportion to target gas mole fraction. It was demonstrated in the continuous hydrate formation and recovery system that the separation factor S.F. and recovery ratio R_f of target gas were about 49 and 20% respectively, and that about 54% of freon in initial gas was concentrated to more than 99% in recovery gas.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：ガスハイドレート，ガス分離，生成速度，多成分系，フロン，六フッ化硫黄

1. 研究開始当初の背景

(1) ガスハイドレートは、多成分系から形成できること、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から、環境負荷低減・エネルギー対策として、天然ガス輸送・貯蔵材や水素ガス貯蔵材、混合ガス分離材などへの応用が期待されている。様々なガスハイドレート技術を工業化へ押し進めるためには、多成分系からのガスハイドレ

ト形成・分解に関する知見が重要となる。

(2) ガス分離を目的として2成分・多成分系に関しても研究が行われてきているが、平衡に基づく熱力学的安定条件の測定を主としており、非平衡時の安定性や生成・分解過程でのハイドレート中の包摂ガス成分変化に着目した研究は希である。最近になって、ガス回収を目的としてガスハイドレートを形

成させると、混合ハイドレート生成速度によって回収性能が異なる可能性があることが見いだされた。このことから、非平衡時のハイドレート生成・分解過程を制御することにより、回収時のガス成分を調節できる可能性があると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 混合ガス分離材としてガスハイドレートを利用することを念頭に置き、特にフッ素系ガスと窒素との多成分系ガスハイドレート生成・分解速度に対する包摂ガス成分の影響を明らかにする。

(2) 単成分系での検討結果ののちこれを発展させ、特に2成分系ガスハイドレート生成および分解過程での包摂ガス成分の変化を定量的に評価し、包摂成分制御のための知見を得ることを目標とする。

3. 研究の方法

(1) 研究は主に、連続的なガスハイドレート生成・分解過程における包摂ガス成分の定量的な分析から成る。申請者らが提案する連続ガスハイドレート生成装置を用いて種々の生成条件を検討することにより、ガスハイドレート生成速度と包摂ガス成分変化の関係を評価する。

(2) 対象のフッ素系ガスには、R-134aとR-22、SF₆を選択する。それぞれのガスについて評価し、ガスハイドレート構造（R-134aおよびSF₆はII型、R-22はI型のハイドレート構造をとることが知られている）の影響についても考察する。ガスハイドレート生成速度と包摂ガス成分変化の関係を総合的に評価する。

4. 研究成果

(1) それぞれの対象ガスでの単成分系におけるガスハイドレート生成速度定数 aK^* を以下の式に基づき、実験結果から算出した。

$$r_{hy} = aK^* RT \ln(P_g/P_{eq})$$

ここで、 aK^* は生成速度定数 [mol²/(s·J)]、 a は界面積 [m²]、 K^* は総括速度定数 [mol²/(m²·s·J)]、 R は気体定数 [J/(K·mol)]、 T は温度 [K]、 P_g はガス相の操作圧力 [Pa]、 P_{eq} は平衡圧力 [Pa] である。例えば、HFC-134a ハイドレートは $1.6 \times 10^{-8} \sim 2.3 \times 10^{-8}$ mol²/(s·J)、HCFC-22 ハイドレートは $10^{-7} \sim 10^{-8}$ mol²/(s·J)、SF₆ ハイドレートは $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mol²/(s·J) であった。HFC-134a と HCFC-22 では相異なるガスハイドレート構造を有するが、 aK^* は近い値をとった。SF₆ は HFC-134a と同じハイドレート構造を有するが、一桁小さい aK^* となった。これは、むしろ CH₄ ハイドレートと同等であった。こ

のことから、速度定数はガスハイドレート結晶構造よりも対象ガスの溶解度に大きく影響されることが示唆された。

(2) 単成分系ハイドレート生成速度における熱力学的条件の影響について調査した。いずれの対象ガスにおいても、圧力 P_g が高くなる、および温度 T が低くなるほど、速度 r_{hy} は増加するが速度定数 aK^* は低下した。特に温度の低下によりある一定値に漸近するような傾向が見られた。これは、ハイドレート生成様相と関係づけて説明できる。主なハイドレート生成様相を図1に示す。ハイドレート生成様相は、スラリーとプラグに分けることができる。低温・高圧により生成速度が高まると、ハイドレートプラグが生成する。これはハイドレート自体がさらなる生成を阻害するため、一定の aK^* に近づくと考えられる。一方、ハイドレートスラリーでは、気液界面がスムーズに更新されるため、結果として高い aK^* 値を取ることとなる。したがって、連続的なハイドレート生成を実現するためには、ハイドレート生成を阻害することのない熱力学的条件を選択する必要がある。また、別な方途としては、プラグ生成を抑制するような機械的および化学的な方法を提案する必要がある。

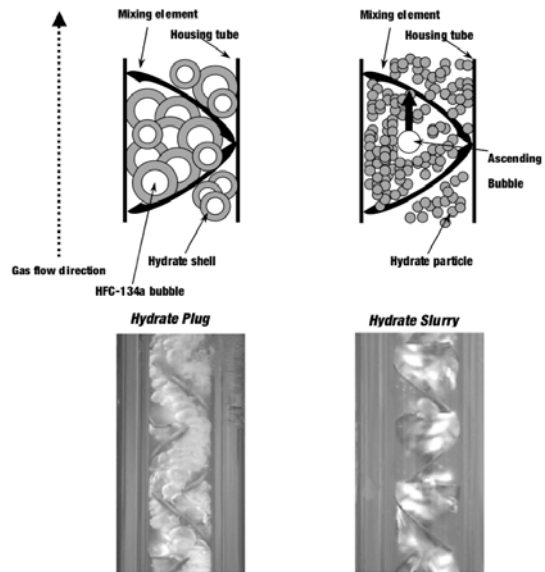


図1 ハイドレート生成様相
(上段：模式図、下段：実験結果)

(3) 単成分系ハイドレート生成速度における機械的条件の影響について調査した。本研究で用いた連続ハイドレート生成装置には、スタティックミキサーを装備している。これは、内部流体流速によって攪拌効果を得る静止型攪拌器である。機械的因子として水相流量を選択し、ハイドレート生成速度への攪拌効果を検討した。結果を図2に示す。低圧条件

によるスラリー形成の場合には効果が小さいが、ガス流れに対して水相を並行（+側）に流動しても対向（-側）に流動しても速度定数 aK^* は2倍程度まで増加した。水の流動により気液界面に乱れが生じ、気泡の分裂や生成ハイドレートの剥離によって界面積 a が増加したことが主因子と考えられる。

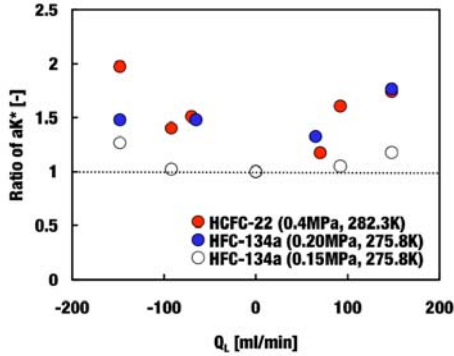


図2 速度定数に対する水流量の影響

(4) 単成分系ハイドレート生成速度における化学的条件の影響について調査した。化学的条件の因子として、いわゆる促進物の効果について検討した。促進物には、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), テトラヒドロフラン (THF), アセトン, 臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) の4つ水に可溶性物質を使用した。THF, アセトン, TBABは自身もハイドレートを形成することが知られているが、見かけ速度に対する影響を評価するため、ハイドレート構造転移や平衡条件変化は無視した。HCFC-22 ガスでの結果を図3に示す。いずれの物質においても低濃度で見かけ速度の向上が見られたが、濃度高くなるにつれて、むしろ生成速度の低下が見られ、至適濃度が存在することがわかった。ある一定濃度以上での速度低下は、THF やアセトン, TBAB では自己のハイドレート生成が起因しており、界面活性剤 SDS は SDS 分子吸着量の増加による阻害が起因していると推測される。速度向上方法として用いるためには、今後さらなる知見が必要である。

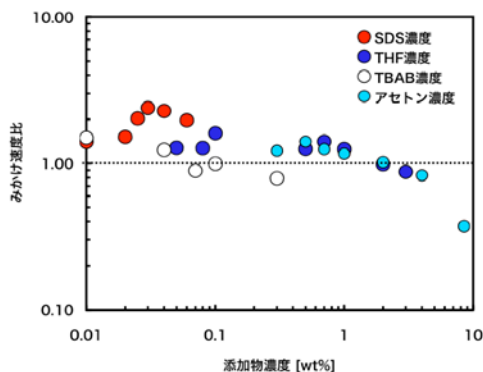


図3 速度定数に対する添加剤の効果

(5) ガスハイドレート連続生成回収システムの構築を目指し、水相流動におけるハイドレート回収操作を試みた。HFC-134a ハイドレートにおける結果を図4に示す。上部反応管で生成したハイドレートが時間とともに下部回収容器に沈降・蓄積していくことが観察された。同様の現象は HCFC-22 および SF₆ においても観察された。これは、ガスハイドレート結晶の密度が水密度よりも大きいことに起因する。このように、高密度ハイドレートの生成が達成できれば、水相流動によりスラリー回収できることがわかった。今後のガスハイドレート利用技術を開発する上で、重要な知見である。



図4 ハイドレートスラリー回収の様子

(6) 単成分系におけるガスハイドレート生成速度実験をもとに、N₂との混合2成分系におけるフロンハイドレート生成速度を調査した。生成速度が観察しやすい HFC-134a および HCFC-22 の2成分について検討した。

表1 ガス濃度と速度定数

No.	ガス	入口 モル分率	回収 モル分率	aK^* $\times 10^8$
1	HFC134a	1.000	---	2.00
2	HFC134a	0.785	0.962	1.55
3	HFC134a	0.612	0.928	1.10
4	HFC134a	0.427	0.833	0.734
5	HCFC22	1.000	---	10.67
6	HCFC22	0.897	0.985	4.48
7	HCFC22	0.791	0.992	3.98
8	HCFC22	0.537	0.992	2.74

条件: HFC134a, $P_g = 0.15\text{MPa}$, $T = 275.6\text{K}$, $Q_L = 0$; HCFC22, $P_g = 0.40\text{MPa}$, $T = 282.0\text{K}$, $Q_L = -148\text{ ml/min}$.

結果の一例を表1に示す。HFC-134a ガスでは、N₂混合割合が増加するとともに、ほぼ直線的に速度定数が低下した。これは、どちらのガスも II 型ハイドレートを形成するため、フロンガス生成速度定数 aK^* がフロンガス濃度に単純に比例したといえる。一方、HCFC-22 では、1割程度の N₂ 混合により速度定数が約 1/2 に低下した (No. 5 と 6 の比較)。これは、生成するハイドレート結晶構造が I 型から II 型へ変化したことが大きな要因と推定される。N₂ 混合状態では、ほぼ濃度

に比例している (No.6~8) ことから、この濃度範囲での結晶構造に大きな変化はないといえる。

(7) N₂ との混合 2 成分系を用いた混合ハイドレート生成によるガス回収性能の評価指標として、分離効率 S.F. および回収率 R_f を算出した。結果を表 2 に示す。HFC-134a では、S.F. 値が 5~8, R_f 値が 24%~36% 程度で濃度 90% 前後の HFC-134a ガスが回収できることが明らかとなった。この回収ガス濃度の値は、報告されている N₂-HFC-134a 混合系での平衡ハイドレート相組成とほぼ一致する。この濃度は、II 型ハイドレートを形成しているとすれば、N₂ 分子 1 に対して HFC-134a 分子が 8 存在することに相当し、ハイドレート中の 16 個のスマールケージ (N₂ 分子のみ入ることが可能) の 94% が空隙である計算になる。一方、HCFC-22 では、S.F. 値が最大 50 程度、R_f 値が 25% 程度で濃度 99% 前後の HCFC-22 ガスが回収できることがわかった。N₂-HCFC-22 混合系では、平衡ハイドレート相組成の HCFC-22 濃度が非常に高く、N₂ 分子 1 に対して HCFC-22 分子が 99 存在することになる。これは、II 型ハイドレートが形成されていると仮定する場合、スマールケージの実に 99.5% で空隙である計算となる。

表 2.1 HFC-134a ガス回収操作

No.	入口 モル分率	回収 モル分率	S.F.	R _f
1	1.000	---	---	0.140
9	1.000	---	---	0.263
10	1.000	---	---	0.372
11	0.487	0.885	8.1	0.248
12	0.537	0.887	6.8	0.306
13	0.550	0.867	5.3	0.292
14	0.659	0.940	8.1	0.358

条件: No.9 P_g = 0.20MPa, T = 276.3K, Q_L = -148ml/min; No.10, P_g = 0.20MPa, T = 276.3K, Q_L = 148 ml/min; No.11, P_g = 0.32MPa, T = 275.6K, Q_L = 65 ml/min; No.12, P_g = 0.32MPa, T = 274.2K, Q_L = -148 ml/min; No.13, P_g = 0.34MPa, T = 275.5K, Q_L = 148 ml/min; No.14, P_g = 0.25MPa, T = 274.8K, Q_L = 148 ml/min.

表 2.2 HCFC-22 ガス回収操作

No.	入口 モル分率	回収 モル分率	S.F.	R _f
5	1.000	---	---	0.422
6	0.897	0.985	7.1	0.266
7	0.791	0.992	32.8	0.260
8	0.537	0.992	49.9	0.206

(8) 本研究期間において、混合ガスハイドレート分解時のガス成分と分解速度の関係を明らかにすることはできていない。ただし、一つの知見として、ガスハイドレート分解中

に回収ガス成分が経時変化していることがわかった。表 3 に結果の一例を示す。このことより、混合ガスハイドレートを形成している場合には、分解条件下で不安定にあるガス成分のハイドレートが先に分解されやすいことが示唆される。分解速度および分解操作を制御することにより、回収ガス組成中の目的ガスを濃縮できる可能性がある。今後さらなる検討を要する。

表 3 回収ガス組成変化

No.	ガス種	回収初期 モル分率	回収中期 モル分率	回収後期 モル分率
15	HFC134a	0.755	0.903	0.940
16	HFC134a	0.662	0.893	0.882
17	HCFC-22	0.536	0.685	0.892
18	HCFC-22	0.743	0.855	0.908

条件: No.15 P_g = 0.30MPa, T = 275.0K, Q_L = -148ml/min; No.16, P_g = 0.30MPa, T = 274.5K, Q_L = -148 ml/min; No.17, P_g = 0.40MPa, T = 277.6K, Q_L = 0 ml/min; No.18, P_g = 0.40MPa, T = 274.4K, Q_L = 0 ml/min.

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 1 件)

① 多島秀男, 永田徹, 阿部豊, 山崎章弘, 清野文雄, 山際和明, ガス分離のためのケニックススタティックミキサーを用いた連続ハイドレート生成中での HFC134a ハイドレート生成速度, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有, Vol. 49, 2010, 2525-2532

[学会発表] (計 3 件)

① 多島秀男, 太田康裕, 山際和明, Effects of "Promoter" on Structure I Hydrate Formation Kinetics, 12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, 2010 年 9 月 7 日, 北海道大学 (札幌)

② 太田康裕, 多島秀男, 山際和明, ガスハイドレート生成速度に及ぼす種々の生成促進剤添加の効果, 化学工学会米沢大会, 2010 年 8 月 22 日, 山形大学 (米沢)

③ 太田康裕, 多島秀男, 山際和明, ガスハイドレート生成速度定数に対する生成促進剤添加の影響, 日本エネルギー学会, 2010 年 8 月 3 日, 工学院大学 (東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多島 秀男 (TAJIMA HIDEO)
新潟大学・自然科学系・助教
研究者番号: 90456351