

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03920

研究課題名（和文）TBAB-CO₂ダブルハイドレートのCO₂ガス包蔵性の解明研究課題名（英文）Study on CO₂ gas storage properties of TBAB-CO₂ double hydrate

研究代表者

熊野 寛之（Kumano, Hiroyuki）

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：30262299

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）：TBAB-CO₂ダブルハイドレートを工業的に利用する際、ハイドレートの生成速度は、ハイドレートへのCO₂包蔵量を決定づけると予想されることから、TBAB-CO₂ダブルハイドレート生成時における、ハイドレート生成速度に対するCO₂包蔵特性を明らかとした。圧力容器内にTBAB水溶液とCO₂ガスを封入し、TBAB-CO₂ダブルハイドレートを生成し、その際のCO₂ガス圧力、水溶液温度、TBAB水溶液濃度の同時計測を行い、これらの計測により、ハイドレート生成量とCO₂包蔵量を関連付けて定量的に評価した。その結果、生成時の攪拌速度、冷却速度は、CO₂包蔵量に大きな影響を及ぼすことがないことを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダブルハイドレートを蓄熱材やガス分離に利用する場合には、ハイドレートの生成速度がシステムの性能を決定づけることになり、大きな生成速度が望ましい。一方、ハイドレートの生成速度が大きくなると、CO₂の包蔵量は変化することが予想された。検討の結果、攪拌速度や生成速度は、CO₂包蔵性能に大きな影響を及ぼさない可能性が考えられ、ダブルハイドレートの工業的利用の可能性を示せた点については、大きな社会的意義があるものと思われる。

研究成果の概要（英文）：It is revealed that mixing TBAB to CO₂ hydrate is effective to decrease the hydrate formation pressure and it is called TBAB-CO₂ double hydrate. In order to use TBAB-CO₂ double hydrate as a latent heat storage-media, it is necessary to define the decomposition heat of TBAB-CO₂ hydrate. The effects in the different formation condition were not taken into account in previous research. Therefore, the purpose of this study is to evaluate the effects of stirring rate and cooling rate on CO₂ uptake and composition of TBAB-CO₂ double hydrate by simultaneously measuring changes in three parameters: temperature and pressure before and after formation, and TBAB concentration in aqueous solution during the formation of TBAB-CO₂ hydrate and composition. As the results, the stirring rate and cooling rate do not affect of the composition of the double hydrate.

研究分野：熱工学

キーワード：ハイドレート TBAB CO₂

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) 水溶液を大気圧下で冷却すると、セミクラスレート水和物 (以下、TBAB ハイドレート) を生成する。TBAB ハイドレートは、複数の水分子で形成されたカゴ状構造に TBAB 分子 (ゲスト分子) が内包された化合物である。さらに、TBAB 水溶液に CO₂ ガスを接触させて冷却してハイドレートを形成すると、ハイドレートのゲスト分子を含んでいないカゴ状構造にガスが取り込まれる、TBAB-CO₂ ダブルクラスレート水和物 (以下、ダブルハイドレート) が生成することが知られている。TBAB ハイドレートが大気圧下、CO₂ ハイドレートが 15 気圧以上で生成されるのに対し、このダブルハイドレートは、5 気圧程度で生成が可能であり、空調用蓄熱材として最適な 10 程度で生成、分解する。しかしながら、TBAB-CO₂ ダブルハイドレートが生成する際には、ハイドレート内に、TBAB 分子と CO₂ 分子の両方が取り込まれることとなる。そのため、CO₂ ガス圧力、水溶液温度、TBAB 水溶液の濃度が同時に変化することになり、ハイドレートが生成する条件を示す相図や、ゲスト分子に対するカゴ状構造を形成する水分子の数である水和数など、正確な値が得られていない。

また、蓄熱材やガス分離などのダブルハイドレートの工業的な利用を考えた時、ハイドレートの生成速度がシステムの性能を決定づけ、生成速度の大きな状態でのハイドレート生成が望ましい。この場合、ハイドレートの生成速度によって、CO₂ 分子の包蔵量は大きく変化するものと思われるが、生成速度と CO₂ 包蔵量の関係について、十分な知見が得られていない。さらには、CO₂ の包蔵量によってハイドレートの分解熱なども変化すると思われる、CO₂ の包蔵特性の理解が待たれている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、TBAB-CO₂ ダブルハイドレートに対する、CO₂ 包蔵特性を解明することである。この解明のためには、まず TBAB-CO₂ ダブルハイドレートが生成する際の CO₂ ガス圧力、TBAB 水溶液温度、TBAB 水溶液濃度を同時に計測することにより、生成条件を明らかにするとともに、ダブルハイドレートの生成速度と CO₂ 包蔵量の関係をする必要がある。

TBAB-CO₂ ダブルハイドレートの生成条件に関する研究では、ハイドレート生成に伴う TBAB 水溶液濃度の変化を考慮せず、ハイドレート生成時の CO₂ ガス圧力と水溶液温度の関係についての検討がなされてきた。ここでは、CO₂ を含まない条件で生成された TBAB ハイドレートの構造に基づいて、CO₂ ガスの包蔵量を推定し、ダブルハイドレートを構成する TBAB、CO₂ および水分子の質量割合を決定している。しかしながら、TBAB ハイドレートは、生成される TBAB 水溶液濃度や温度などによって、組成が異なる特徴を有しているため、ダブルハイドレートの構造を決定するためには、ダブルハイドレートの生成に伴う水溶液濃度の変化を捉える必要があるものの、CO₂ ガス圧力、TBAB 水溶液温度、水溶液濃度を同時計測して、これら进行评估した検討は皆無である。

そこで、本研究では、TBAB-CO₂ ダブルハイドレート生成時の、ガス圧力、水溶液温度、水溶液濃度の同時計測を行うことにより、ハイドレート中に取り込まれる CO₂ の量を測定し、CO₂ の包蔵特性を明らかとすることを目的としている。これまでの取り組みによる、TBAB ハイドレートが TBAB 水溶液中に大気圧下で存在する場合の、温度と濃度の関係を測定し、相平衡図を得た。その結果、組成の異なる 2 種類のハイドレートが形成されること、それらの分解熱に大きな違いが無いことなどを明らかとしてきた。また、TBAB 水溶液濃度が変化することにより、ハイドレート生成時の温度も変化する事となる。ダブルハイドレート生成時には、これらに加えて CO₂ ガス圧力も変化するため、ハイドレートの生成量と CO₂ 包蔵量を関連付けて定量的に評価するためには、3 つの同時計測が不可欠である。具体的には、TBAB-CO₂ ハイドレートの CO₂ 取り込み量に影響を及ぼす因子であると考えられる攪拌速度、冷却速度について、ハイドレート生成過程における温度、圧力、水溶液中の TBAB 濃度の 3 つのパラメータの変化を同時に測定することで、CO₂ 取り込み量に及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

研究の方法の概要は、以下の通りである。

TBAB-CO₂ ダブルハイドレート生成時の CO₂ ガス圧力、水溶液温度、濃度の同時計測のための圧力容器を設計・制作を行う。圧力および温度は、圧力容器に設置した圧力計と熱電対を用いて計測を行う。濃度については、容器内の溶液を微量、抽出することにより、濃度を計測できる圧力容器を設計し、制作を行う。

次に、制作した圧力容器内に、大気圧下で TBAB 水溶液を封入して冷却し、TBAB ハイドレートを形成する。その際、温度と導電率を同時に計測することにより、液相の濃度の計測が可能かの検証を行う。TBAB 水溶液と TBAB ハイドレートの共存状態では、相図のように濃度と温度が変化することから、この相図を再現できるかを検証する。

その後、圧力容器内に TBAB 水溶液を封入し、脱気した後に CO₂ を充填し、TBAB-CO₂ ダブルハイドレートを生成する。所定の濃度となる TBAB 水溶液を作成し、水溶液を攪拌しながら

ら、1K/hour 程度の十分に小さな冷却速度で冷却して、十分に CO₂ を取り込んだハイドレートを生成する。この際の CO₂ ガス圧力、水溶液温度、濃度の変化から、平衡状態でダブルハイドレートが生成する際の CO₂ の包蔵量を測定する。水溶液濃度、初期 CO₂ ガス圧力も変化させて計測を行う。

最後に、ダブルハイドレート生成時の冷却速度を変化させてダブルハイドレートの生成を行い、この際の CO₂ ガス圧力、温度、水溶液濃度の変化から CO₂ 包蔵量を測定する。

具体的な実験装置、実験方法は、以下のとおりである。

実験装置全体の概略図を図 1 に示す。圧力容器の寸法は内径 97 mm、深さ 135 mm、厚さ 6 mm、容積 0.9 L、耐久圧力は 5.0 MPa である。圧力容器の周りは冷却用の循環水を流すためジャケット構造になっている。圧力容器内には、攪拌子、熱電対が付いており、実験中は試料が入っている。攪拌子で攪拌することで溶液の濃度を均一に保ち、ハイドレートの生成を促進する仕様となっている。また圧力容器の側面には 1/16 inch のステンレスチューブと微量流量調整用バルブを用いたサンプリング部があり、圧力容器内の圧力を保持したまま内部の溶液をサンプリングすることが可能である。熱電対は圧力容器内部に 1 つ、恒温槽の出入り口に 1 つずつ設置しており、それぞれ圧力容器内の温度計測、冷却速度の制御に使用している。

TBAB-CO₂ ハイドレートの生成はステンレス製の圧力容器内で行った。圧力容器には真空ポンプ、圧力計、CO₂ ガスボンベ、圧力弁が接続されている。圧力容器は恒温室内にあり、圧力容器周辺に、恒温槽によってラインを循環させることで、圧力容器内の温度を所定の温度で一定に保った。なお、恒温槽内には投げ込み式の冷凍機とヒーターが設置されており、リレー制御による冷却速度の調節が可能となっている。また、実験には液化炭酸ガスを使用した。

表 1 に攪拌速度を変化させた際の TBAB-CO₂ ハイドレート生成実験の実験条件、表 2 に冷却速度を変化させた際の TBAB-CO₂ ハイドレート生成実験の実験条件を示す。本研究では液化 CO₂ 生成域より圧力が低い条件下で TBAB-CO₂ ハイドレートを生成することで、容器内で発生した反応はハイドレートの生成および CO₂ の水への溶解のみとした。

実験手順は次のとおりである。図 2 に TBAB-CO₂ ハイドレート生成実験の CO₂ 封入後から計測終了までの温度-圧力の時間履歴の例(生成速度 0.016 K/min)を示す。TBAB 水溶液は 300g 用意し、初期濃度は 10 mass%とした。図 2 中の は CO₂ 封入直後から、攪拌を開始するまでである。攪拌により TBAB 水溶液への CO₂ の溶解が促進され、急激な圧力の低下が起こる。十分に攪拌した後、恒温槽の設定温度を下げ、圧力容器を冷却することにより TBAB-CO₂ ハイドレートの生成を促す。十分に冷却されるとハイドレートが生成され()、温度上昇を伴い急激に圧力が減少する()。の温度をある一定の時間維持することで生成されたハイドレートは温度と圧力において定常状態であり、新たな CO₂ の取り込みもないと判断した。その後恒温槽の設定温度を上げることにより、圧力容器を加熱しハイドレートの分解を促す()。ここでハイドレートを完全に分解させない温度まで分解させることにより、再び冷却すると残った微小のハイドレートを種結晶として、生成速度をコントロールすることが可能となる。したがってハイドレートが完全に分解されない温度まで上げた後、恒温槽の設定温度をリレー制御を用いて再び下げ、圧力容器を冷却する。では生成速度をコントロールされた TBAB-CO₂ ハイドレートが再生成していると考えられる。圧力容器内の水溶液が測定する温度に達したで計測を終了とした。また、TBAB-CO₂ ハイドレートを再生成化前後で圧力容器内の溶液を取

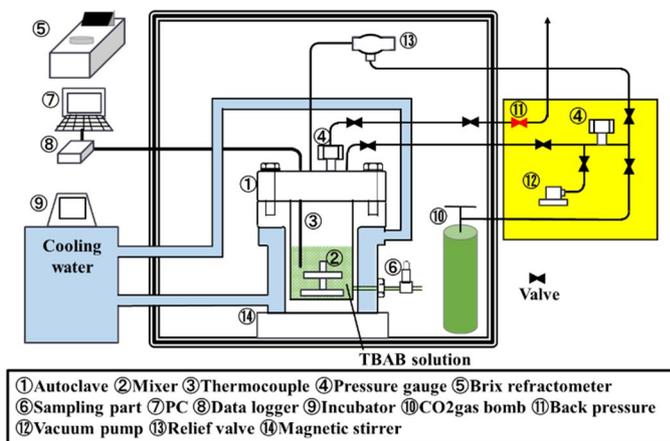


Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1 Experimental condition

Pressure [MPa]	1.6
Temperature [K]	277.2-288.2
Stirring speed [rpm]	200,400,600
Concentration of aqueous solution [mass%]	10.0
Cooling speed [K/min]	0.016

Table 2 Experimental condition

Pressure [MPa]	1.6
Temperature [K]	277.2-288.2
Concentration of aqueous solution [mass%]	10.0
Stirring speed [rpm]	200
Cooling speed [K/min]	0.016, 0.033, 0.1

り出したサンプリングした溶液を Brix 糖度計によって Brix 値を計測し、TBAB 水溶液の濃度決定式を用いて濃度に変換した。

得られたデータから、TBAB-CO₂ ハイドレートの組成式の算出を行った。TBAB-CO₂ ハイドレートの構成比率は $a\text{CO}_2 : \text{TBAB} : 38\text{H}_2\text{O}$ と仮定した。

構成比率 a は CO₂ 取り込み量をハイドレートになった TBAB の量で割ったものと考えられるので式(1)で算出した。

$$a = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{DH}}}{n_{\text{TBAB}}^{\text{DH}}} \quad (1)$$

$n_{\text{CO}_2}^{\text{DH}}$ [mol] は TBAB-CO₂ ハイドレート

に取り込まれた CO₂ の量 $n_{\text{TBAB}}^{\text{DH}}$ [mol] は TBAB-CO₂ ハイドレートになった TBAB の量である。

$n_{\text{CO}_2}^{\text{DH}}$ は生成前後の気相の CO₂ の変化量 $\Delta n_{\text{CO}_2}^{\text{G}}$ [mol] と、CO₂ の TBAB 水溶液への溶解度 $n_{\text{CO}_2}^{\text{L}}$ [mol] の二つに分けられる。 $\Delta n_{\text{CO}_2}^{\text{G}}$ は実在気体の状態方程式を用いて、 $n_{\text{CO}_2}^{\text{L}}$ とそれぞれ以下の式で算出した。

$$\Delta n_{\text{CO}_2}^{\text{G}} = \frac{\Delta P(\Delta V - A)}{R\Delta T} \quad (2)$$

$$n_{\text{CO}_2}^{\text{L}} = \frac{S_{\text{CO}_2}}{1 - S_{\text{CO}_2}} \times (n_{\text{W}}^{\text{L}} + n_{\text{TBAB}}^{\text{L}}) \quad (3)$$

S_{CO_2} [mol%] は Lin et al[2] によって計測された TBAB 水溶液の相平衡時の温度圧力溶解度の実験データを用いて算出した溶解度、 n_{W}^{L} 、 $n_{\text{TBAB}}^{\text{L}}$ [mol] はそれぞれ TBAB 水溶液中の H₂O と TBAB の物質数である。また、 $n_{\text{TBAB}}^{\text{DH}}$ は水溶液中の TBAB の変化量 $\Delta n_{\text{TBAB}}^{\text{L}}$ と考えることができる。

4. 研究成果

まずは、TBAB-CO₂ ハイドレートの組成に対して、生成時の攪拌速度の影響について検討した。図 3 に各攪拌速度における TBAB-CO₂ ハイドレートの TBAB 1 mol に対する CO₂ の構成比率の関係、表 3 に TBAB-CO₂ ハイドレート中の TBAB の量 [g]、TBAB-CO₂ ハイドレートに取り込まれた CO₂ の量 [g]、構成比率 a [-] のそれぞれ 2 回行った実験結果の平均を示す。表 4 において、各攪拌速度に対して TBAB-CO₂ ハイドレート中の TBAB の量、TBAB-CO₂ ハイドレート中の CO₂ の取り込み量に差異はないと考えられる。また、攪拌速度を変えた際の TBAB-CO₂ ハイドレートの構成比率は、2 に近い値で一定であると考えられる。これより、攪拌速度は TBAB-CO₂ ハイドレートの、CO₂ 取り込み量および組成に大きな影響はないと考えられる。

次に、生成速度を変化させたときの TBAB-CO₂ ハイドレートの組成について検討した。図 4 に各生成速度

における、TBAB-CO₂ ハイドレートの構成比率の関係、図 5 に各生成速度における温度-圧力履歴、図 6 に各生成速度における温度-濃度履歴、表 4 に TBAB-CO₂ ハイドレート中の TBAB の量 [g]、TBAB-CO₂ ハイドレートに取り込まれた CO₂ の量 [g]、構成比率 a [-] の計算結果を示す。表 4 より TBAB-CO₂ ハイドレート中の TBAB の量 [g]、TBAB-CO₂ ハイドレートに取り込まれた CO₂ の量 [g] は生成速度 0.033 [K/min] の時に比較的小さい値となったが、構成比率 a [-] に大きな差異はなかった。これは図 5、図 6 に示すように生成速度 0.033 [K/min] のときは TBAB-

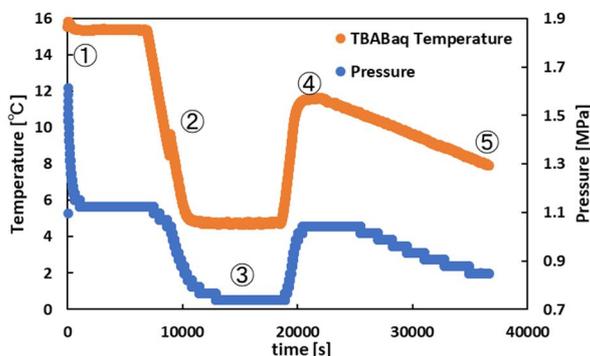


Fig.2 Time history of temperature and pressure of TBAB-CO₂ hydrate (Cooling speed : 0.016K/min)

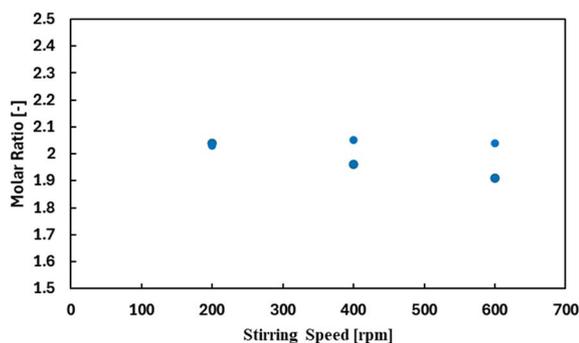


Fig.3. Relationship between Stirring speed and molar ratio of TBAB-CO₂ hydrate.

Table 3 TBAB-CO₂ hydrate formation conditions when stirring speed is changed.

	200	400	600
Stirring speed [rpm]	200	400	600
Amount of TBAB in TBAB-CO ₂ hydrate [g]	17.16	15.63	16.77
Amount of captured CO ₂ [g]	4.76	4.30	4.53
a ($a\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$)	2.03	2.01	1.98

CO₂ ハイドレートの生成過程の温度に対する圧力変化、水溶液中の TBAB 濃度の変化も比較的小さいことが分かる、また図 4 より各生成速度における TBAB-CO₂ ハイドレートの TBAB 1 mol に対する構成比率はある一定の値であると考えられる。これは生成過程における CO₂ 変化量の差異がハイドレートに取り込まれる分だけではなく、残った TBAB 水溶液に溶解する分に起因しているからだと考えられる。

以上より、生成速度は TBAB-CO₂ ハイドレートの CO₂ の取り込みに多少の差異をもたらすが、組成に大きな影響はないと考えられる。

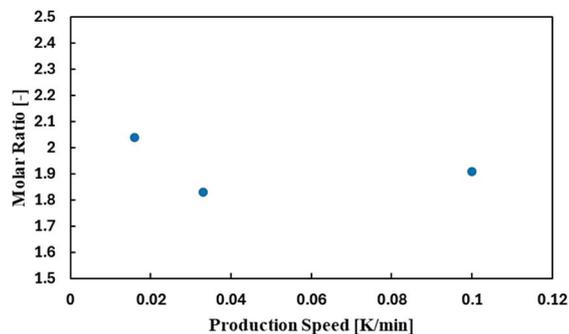


Fig.4. Relationship between Production speed and molar ratio of TBAB-CO₂ hydrate

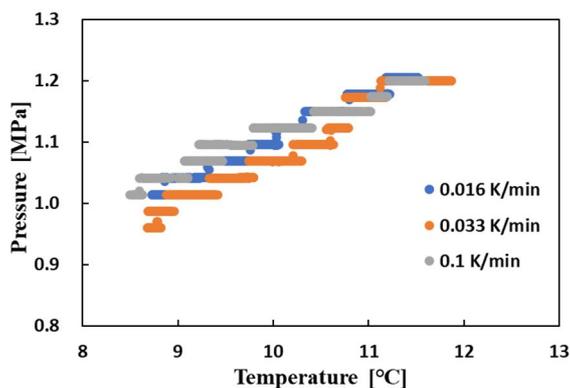


Fig.5. Relationship between temperature and pressure of TBAB-CO₂ hydrate at each cooling speed.

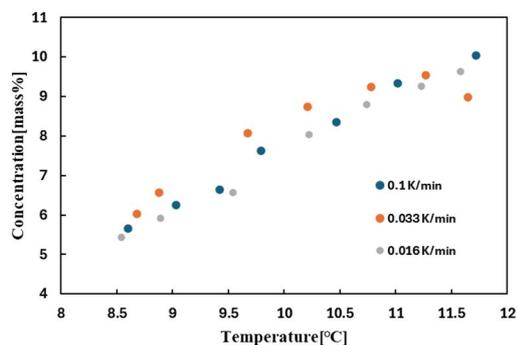


Fig.6. Relationship between temperature and concentration of aqueous solution of TBAB-CO₂ hydrate at each cooling speed.

Table 4 TBAB-CO₂ hydrate formation conditions when production speed is changed.

Production speed [K/min]	0.016	0.033	0.100
Amount of TBAB in TBAB-CO ₂ hydrate [g]	16.11	12.73	13.31
Amount of captured CO ₂ [g]	4.46	3.17	3.46
α (α CO ₂ : TBAB·38 H ₂ O)	2.03	1.83	1.91

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋大智, 高村和希, 森本崇志, 熊野寛之
2. 発表標題 TBAB-CO2ハイドレートの生成条件がCO2の取り込みに及ぼす影響
3. 学会等名 第33回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2024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
研究分担者	森本 崇志 (Morimoto Takashi) (30803259)	青山学院大学・理工学部・助教 (32601)	

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