

ハイドレートスラリーを用いた環境調和型の CO₂分離回収プロセス

(新潟大学工学部) 小松博幸

E-mail: h-komatsu@eng.niigata-u.ac.jp



第2回新潟大学研究シーズプレゼンテーション

NIIGATA
UNIVERSITY

2024年1月26日 (発表15:40-16:15)



これまでの研究トピックス

環境調和型の技術開発に向けた ハイドレートの基礎物性に関する研究

2011年4月 – 2014年3月：東北大学（JSPS 特別研究員）

- 混合ガスハイドレートの相平衡測定と熱力学的モデルによる相関
- ハイドレート粒子における H_2 や CO_2 吸着挙動
- 吸着速度論モデルの構築による吸着拡散挙動の解析
- H_2/CO_2 ガス分離測定とシミュレーション

2014年4月 – 現在：新潟大学（助教）*

- ハイドレートスラリーにおける CO_2 や N_2 吸収挙動
- ハイドレートスラリーの流動特性
- CO_2/N_2 ガス分離測定とプロセス開発

*2015年4月 – 2019年3月：東北大学（CREST共同研究員）

- メタンハイドレートの解離機構の解析



アウトライン

1. 研究背景

- ✓ CO₂ 回収技術の必要性
- ✓ セミクラスレートハイドレート (SCH)の特性と課題

2. 熱力学的モデルによる理論計算

- ✓ 相平衡推算、理論ガス吸収量、理論選択度

3. ガス吸収機構と分離特性

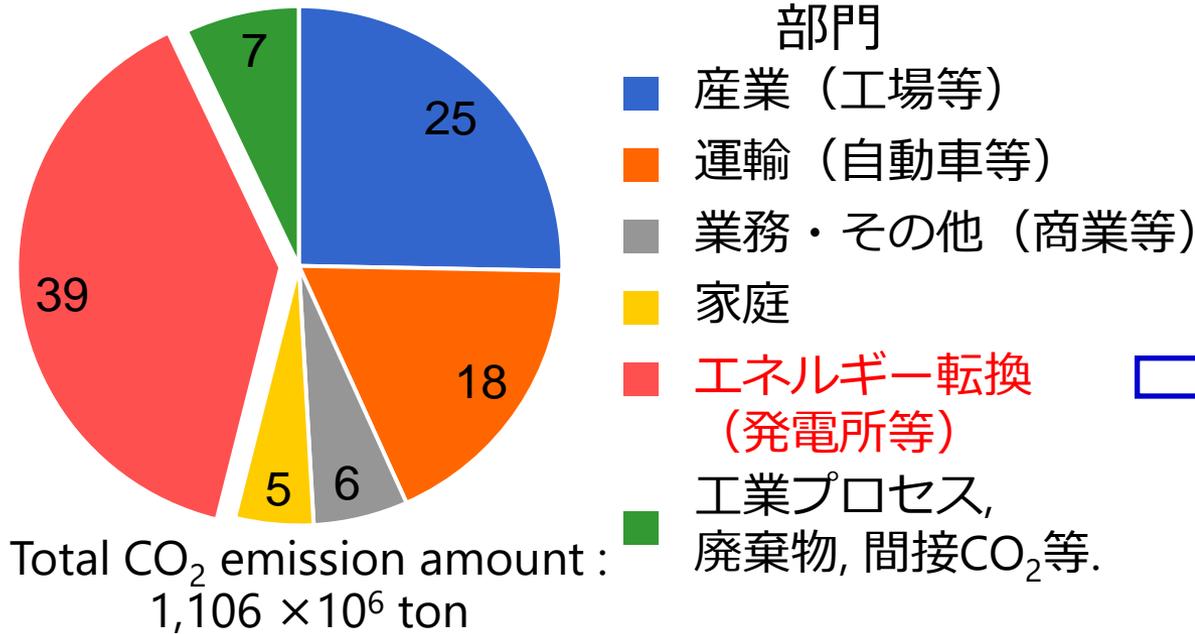
- ✓ CO₂とN₂のガス吸収挙動
- ✓ CO₂-N₂混合ガス流通時のガス分離挙動
- ✓ 流通式ガス分離シミュレーション

3. 流動特性

4. まとめ

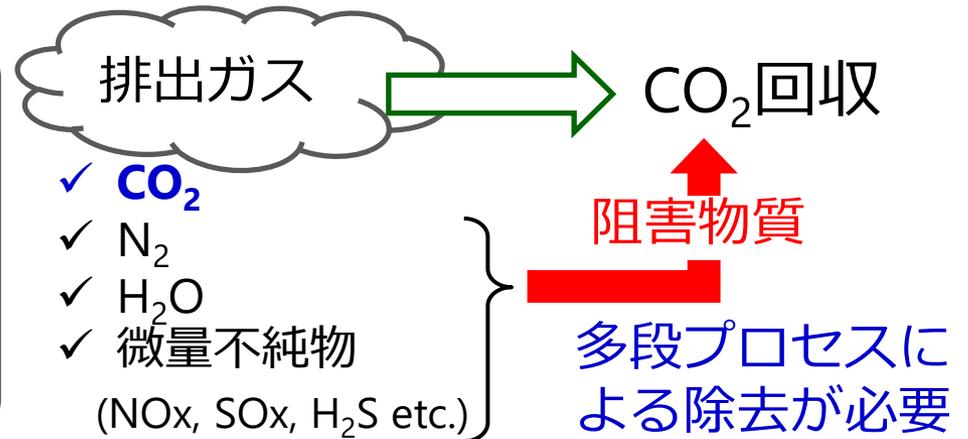
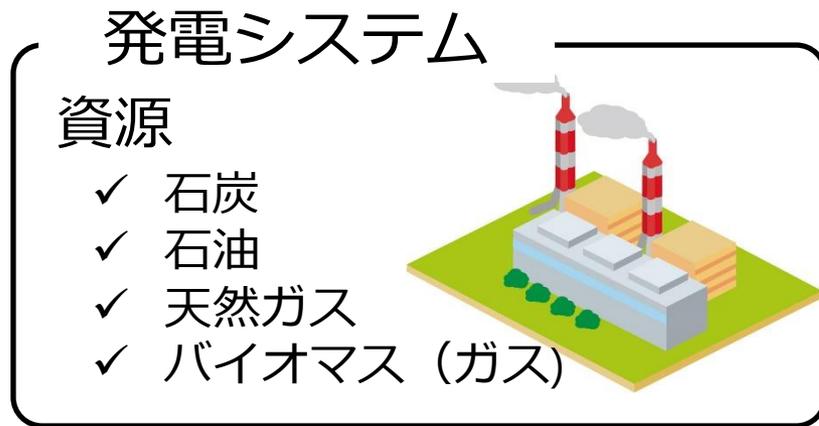


エネルギー生産プロセスにおけるCO₂排出



⇒ CO₂回収の必要性

日本における部門別CO₂ 排出量のシェア[%] (2019)¹⁾

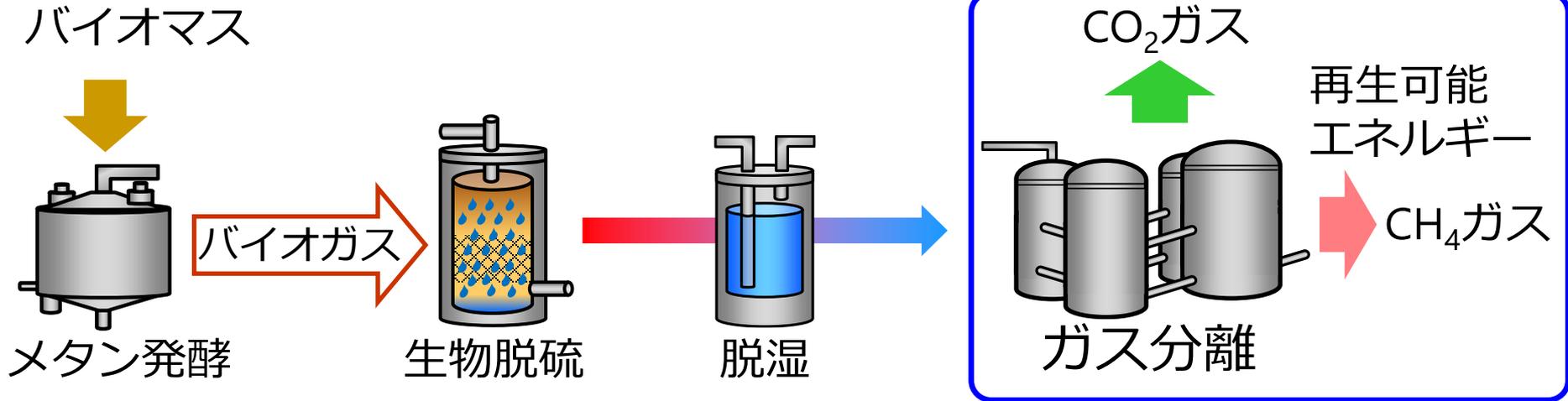


1) Review meeting material, Ministry of the Environment Government of Japan (2021)



バイオガス活用で求められる分離特性

地産地消型エネルギー：バイオガス、自然エネルギー等



多段プロセス ➡ 前処理コストの増大

バイオガスの主成分

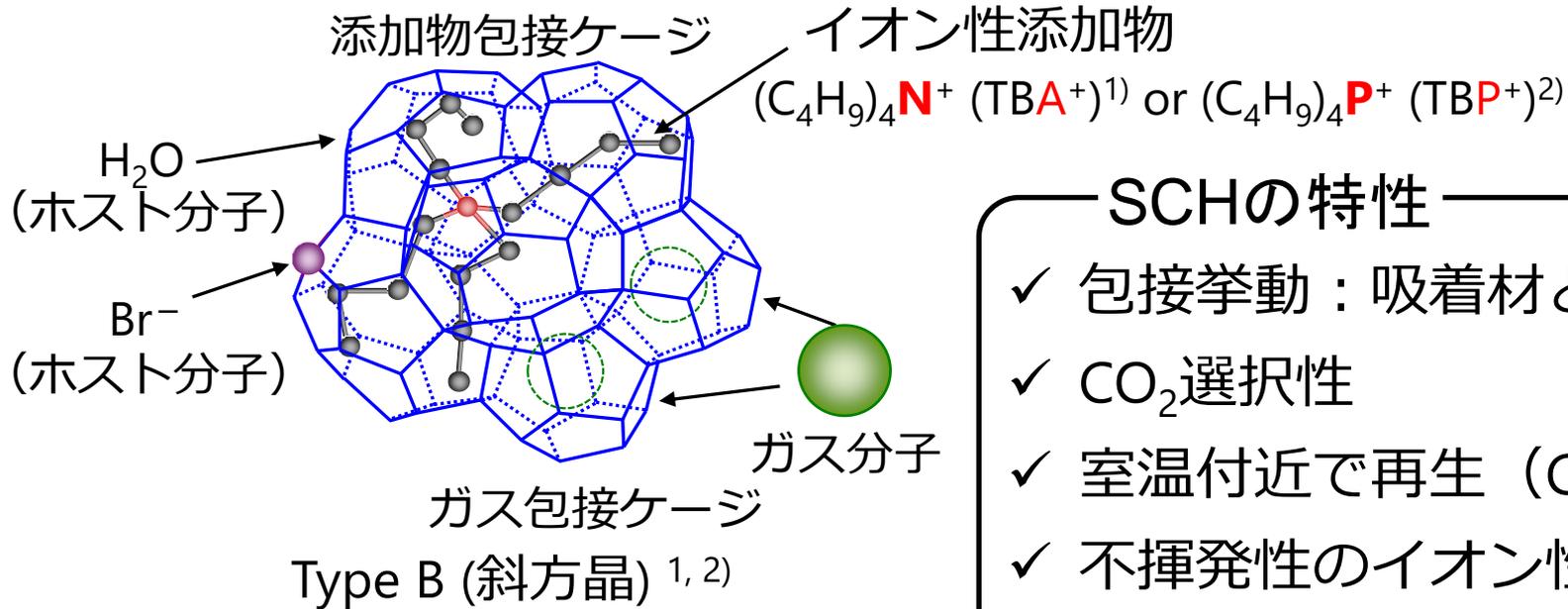
- ✓ CH₄ (ca. 60%)
- ✓ CO₂ (ca. 40%)
- ✓ H₂S (ca. 500 – 3000 ppm)
- ✓ 飽和水蒸気 (ca. 310 K – 330 K)
(大気圧に対して5 – 20%)

ガス分離プロセスに 望まれる特性

- ✓ シンプルなシステム
- ✓ 温和な条件
- ✓ メンテナンスの容易さ



セミクラスレートハイドレート(SCH)の特徴



Semi-clathrate hydrate (SCH) 構造

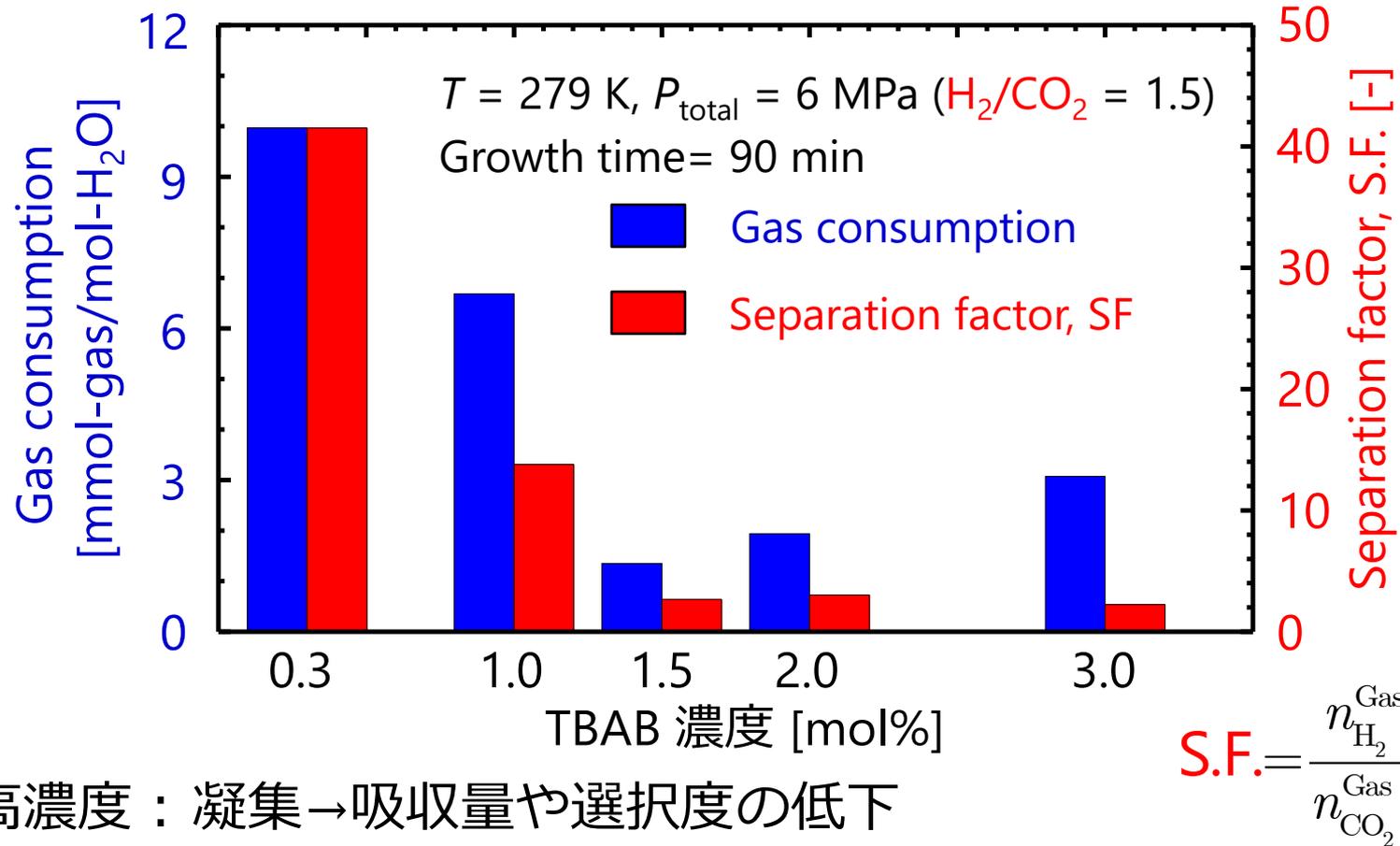
- SCHの特性
- ✓ 包接挙動：吸着材と同様
 - ✓ CO₂選択性
 - ✓ 室温付近で再生 (CO₂回収)
 - ✓ 不揮発性のイオン性添加物
 - ✓ 再利用が容易

- 環境調和型のガス分離媒体
- CO₂排出プロセスへの幅広い適用性

1) W. Shimada *et al.*, *Acta Crystallogr. C*, **61**, o65 (2005), 2) S. Muromachi *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **16**, 2056 (2014).



セミクラスレートハイドレートの分離特性¹⁾



TBAB高濃度：凝集→吸収量や選択度の低下

高固形分率→吸収量増大。選択度は同等

TBAB濃度によってSCH形成時のガス吸収挙動が異なる

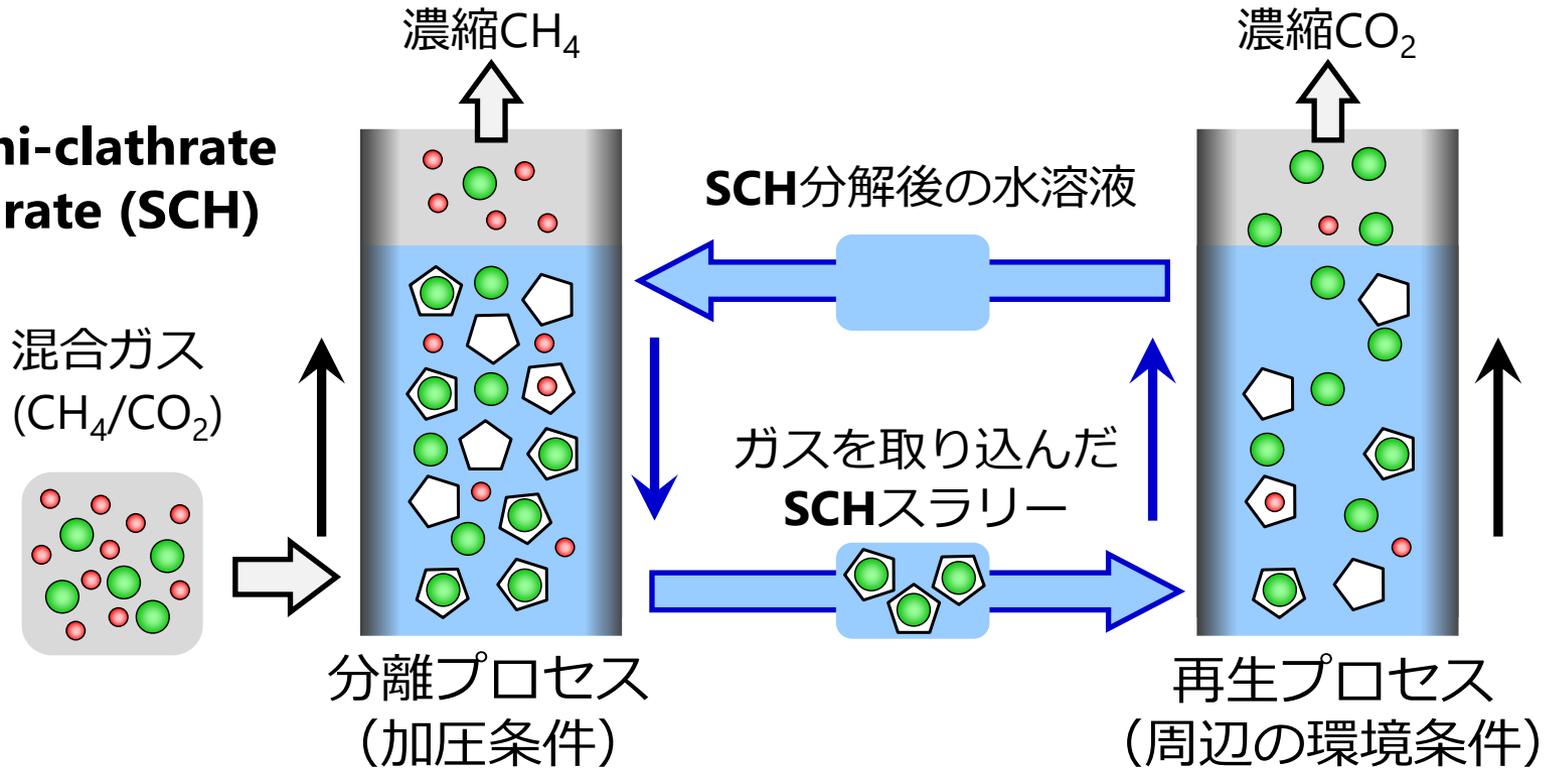
TBAB: tetra-n-butyl ammonium bromide

¹⁾ P. Babu *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 4878 (2014),



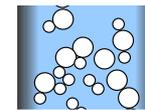
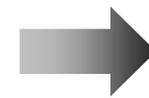
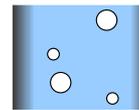
SCHスラリーを用いた連続ガス分離プロセス

Semi-clathrate hydrate (SCH)



SCH質量分率の影響

低



高

➤ ガス吸収挙動

: 理論的な挙動

高い CO_2 回収率

➤ 流動特性 (凝集性)

: 低い凝集性

分離効率の低下



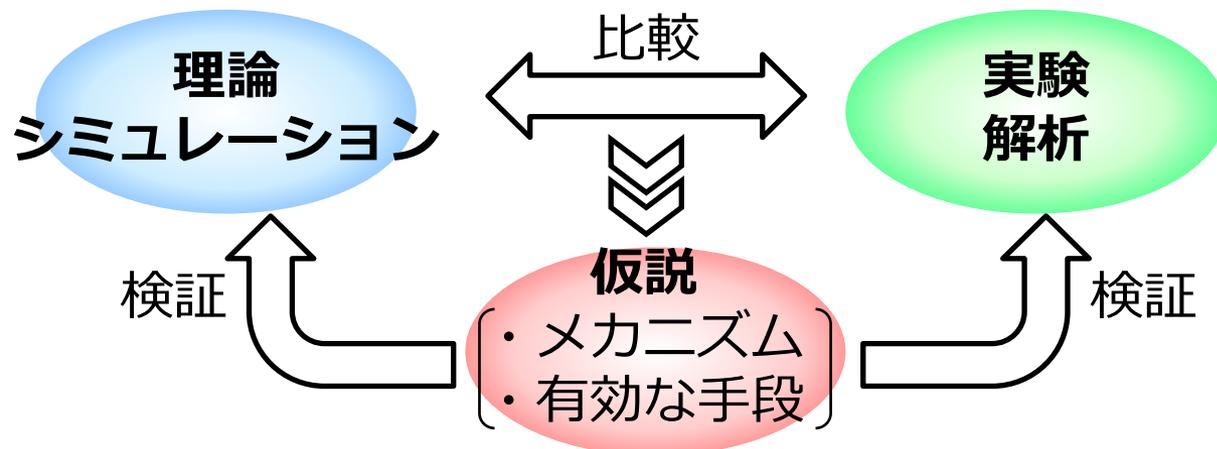
研究内容とアプローチ法

CO₂分離回収プロセス開発にむけた研究

ハイドレートスラリーの凝集を抑え、流通させつつ効果的にCO₂を分離回収する手法の開発

➤ 現在取り組んでいる研究

- ✓ 熱力学的モデルによる相平衡推算とガス吸収の理論計算
- ✓ スラリーへのガス吸収量やガス選択度の測定
- ✓ スラリーの粘度測定と流動特性の評価





アウトライン

1. 研究背景

- ✓ CO₂ 回収技術の必要性
- ✓ セミクラスレートハイドレート (SCH)の特性と課題

2. 熱力学的モデルによる理論計算

- ✓ 相平衡推算、理論ガス吸収量、理論選択度

3. ガス吸収機構と分離特性

- ✓ CO₂とN₂のガス吸収挙動
- ✓ CO₂-N₂混合ガス流通時のガス分離挙動
- ✓ 流通式ガス分離シミュレーション

3. 流動特性

4. まとめ



混合ガス相平衡推算に用いる熱力学的モデル

- van der Waals-Platteeuwモデル¹⁾を
基にしたギブスエネルギー型モデル

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\text{dis}} G^0(T)}{RT} &= \frac{\Delta_{\text{dis}} G^0(T_0)}{RT_0} + \frac{\Delta_{\text{dis}} H^0(T_0)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \frac{\Delta_{\text{dis}} V^0(T_0, P^0)}{RT} (P - P^0) \\ &+ \nu_w \ln(x_w^L \gamma_w^L) + \nu_c \ln(x_c^L \gamma_c^L) + \nu_a \ln(x_a^L \gamma_a^L) \\ &- \eta_s \ln\left(1 - \sum_j \theta_{S,j}\right) = 0 \end{aligned}$$

$\Delta_{\text{dis}} H^0, \gamma_w^L$: パラメータ (TBPBのみ)⁵⁾
(TBPBにおける大気圧の T - x 線図と浸透係数³⁾)

- S-cage占有率

$$\theta_{S,k} = \frac{C_{S,k} f_k}{1 + \sum_j C_{S,j} f_j}$$

- Langmuir定数²⁾

$$C_{S,k} = \frac{a_k}{T} \exp\left(\frac{b_k}{T}\right)$$

a_k, b_k : パラメータ^{4, 5)}
(TBABとTBPBにおける
 P - T 線図)

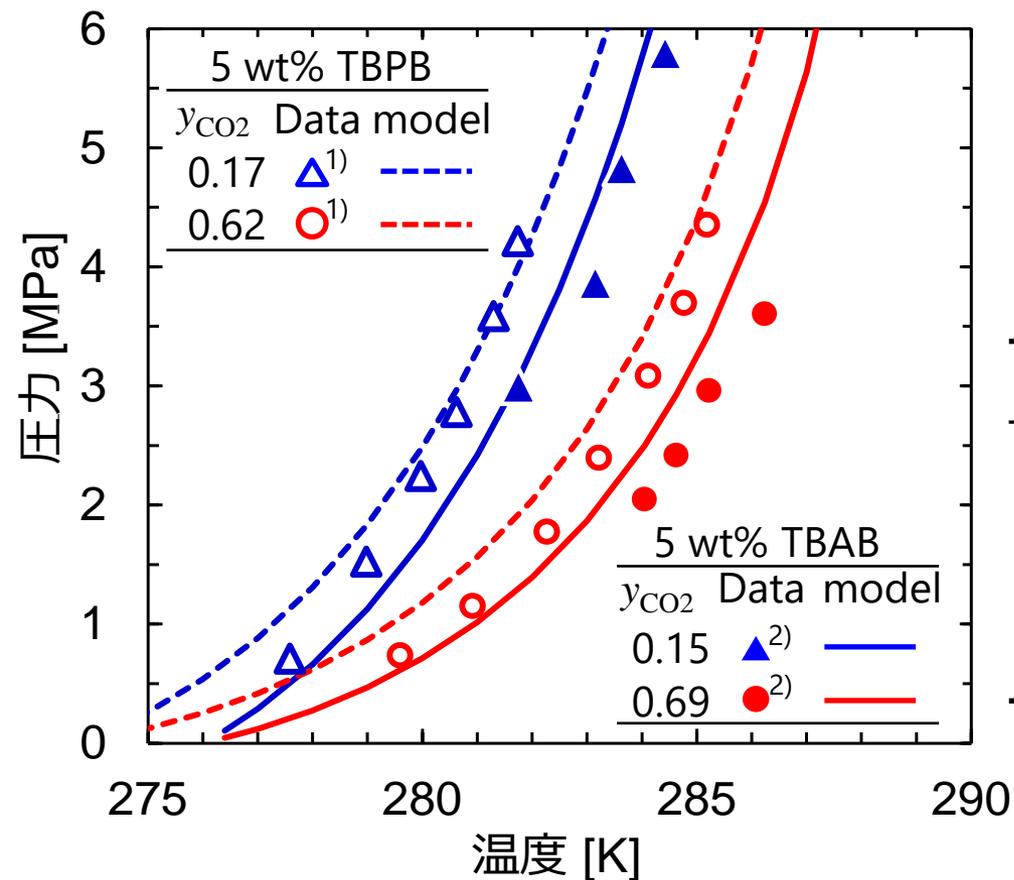
TBAB (tetra-*n*-butylammonium Bromide), TBPB (tetra-*n*-butylphosphonium Bromide)

[Notation] $\Delta_{\text{dis}} G^0$: standard Gibbs energy of dissociation [J/mol], $\Delta_{\text{dis}} H^0$: change in enthalpy accompanying the dissociation reaction [J/mol], R : universal gas constant [J/(mol K)], T : temperature [K], T_0 : congruent melting point [K], P : pressure [Pa], P^0 : atmospheric pressure [Pa], ν : number per unit cell [-], x : mole fraction [-], γ : activity coefficient in liquid phase [-], η_s : number of S-cage per a TBAB molecule [-], θ_s : occupancy in S-cage [-], C_S : Langmuir constant of S-cage [1/Pa], f : gas fugacity [Pa].

[Sub-/Super- scripts] w: water, c: cation, a: anion, L: liquid phase, j, k : gas species. **[References]** 1) M. Garcia *et al.*, *Int. Eng. Chem.*, **55**, 777 (2016), 2) W. R. Parrich and J. M. Prausnitz, *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, **11**, 26 (1972), 3) T. Wakabayashi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1749 (1983), 4) H. Komatsu *et al.*, *Chem. Eng. Res. Design*, **150**, 289 (2019), 5) H. Komatsu, *ICChES* (2021) B224.



混合ガス系の相平衡推算 (P-T 線図)



P-T 線図

(CO₂ + N₂ + TBAB/TBPB + water systems)

Langmuir定数

$$C_{S,k} = \frac{a_k}{T} \exp\left(\frac{b_k}{T}\right)$$

Langmuir定数近似式のパラメータ

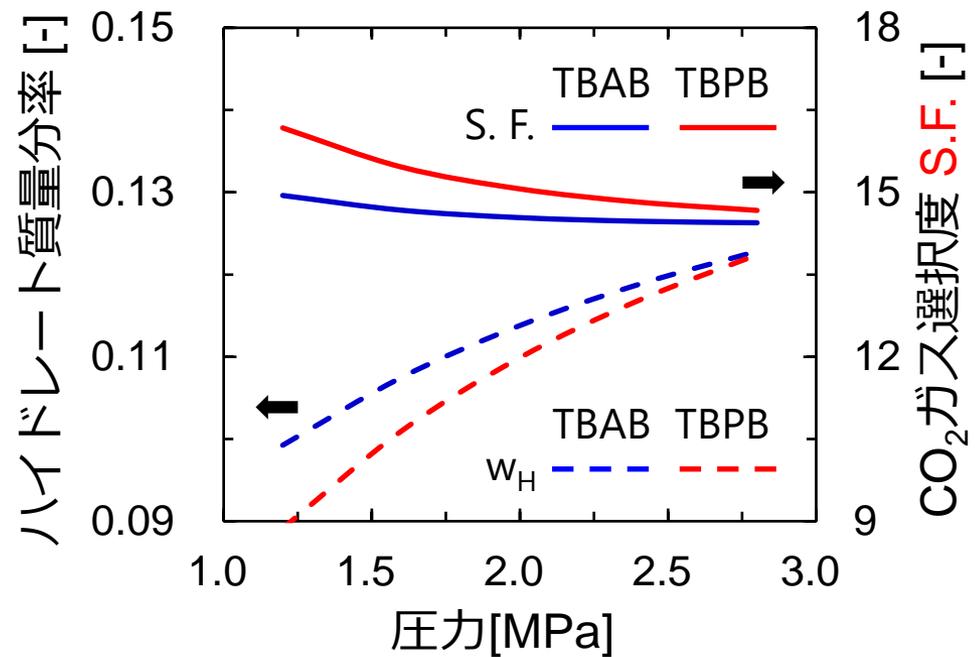
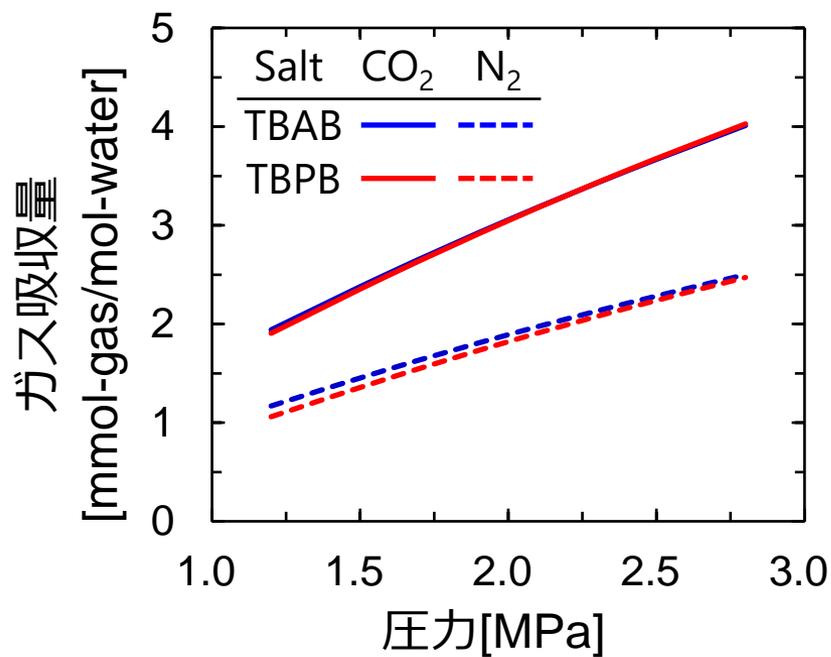
Salt	Gas	a [10^{-13} K/Pa]	b [K]
TBAB ³⁾	CO ₂	9.418	5398
	N ₂	10.24	4911
TBPB ⁴⁾	CO ₂	5.163	5575
	N ₂	2.570	5302

- ✓ TBAB/TBPB添加系におけるCO₂ + N₂混合ガスの相平衡データ^{1, 2)}の傾向を再現
- ✓ TBPB添加系の1 MPa以下の偏差：大

1) N. Ye and P. Zhang, *J. Chem. Eng. Data*, **59**, 2920 (2014), 2) P. Meysel *et al.*, *J. Chem. Thermodynamics*, **43**, 1475 (2011), 3) H. Komatsu *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **150**, 289 (2019), 4) H. Komatsu, IChES (2021) B224.



理論ガス吸収量と理論選択度(CO₂/N₂)の圧力依存性



温度 : 274 K, 気相CO₂組成 0.1, 仕込み濃度 : TBAB 5 wt%, TBPB 5.5 wt%

➤ ガス吸収量

- ✓ CO₂ : TBABとTBPBとで同等
- ✓ N₂ : TBABがTBPBより若干多い

➤ ガス選択度

- ✓ TBPBがTBABより高い
- ✓ 低固形分率の方が選択度が高い

$$S.F. = \frac{n_{CO_2}^{Hyd.} / n_{CO_2}^{Gas}}{n_{N_2}^{Hyd.} / n_{N_2}^{Gas}}$$



アウトライン

1. 研究背景

- ✓ CO₂ 回収技術の必要性
- ✓ セミクラスレートハイドレート (SCH)の特性と課題

2. 熱力学的モデルによる理論計算

- ✓ 相平衡推算、理論ガス吸収量、理論選択度

3. ガス吸収機構と分離特性

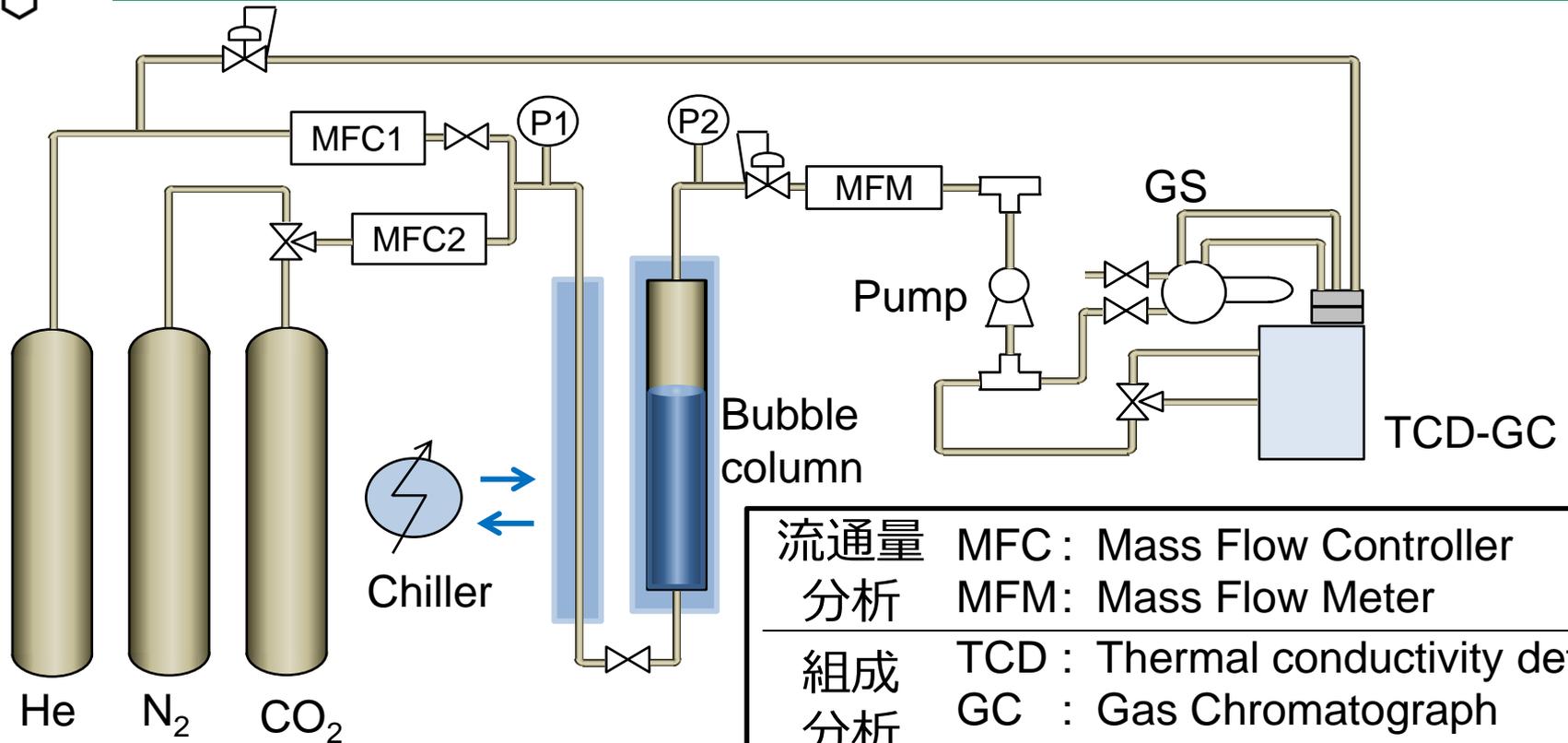
- ✓ CO₂とN₂のガス吸収挙動
- ✓ CO₂-N₂混合ガス流通時のガス分離挙動
- ✓ 流通式ガス分離シミュレーション

3. 流動特性

4. まとめ



ガス吸収・分離の気泡塔型装置



流通量	MFC : Mass Flow Controller
分析	MFM : Mass Flow Meter
組成	TCD : Thermal conductivity detector
分析	GC : Gas Chromatograph
	GS : Gas Sampler

➤ イオン性添加物

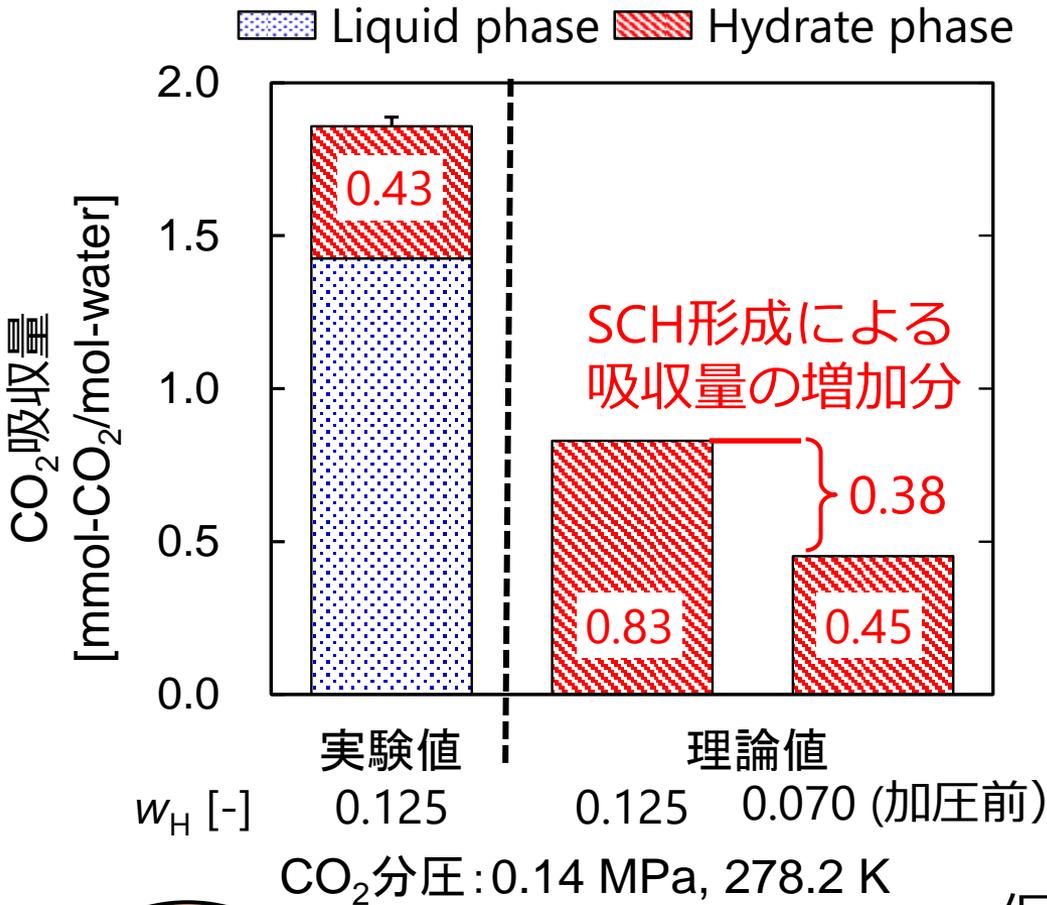
- ✓ TBAB
(tetra-*n*-butylammonium Bromide)

➤ 実験条件

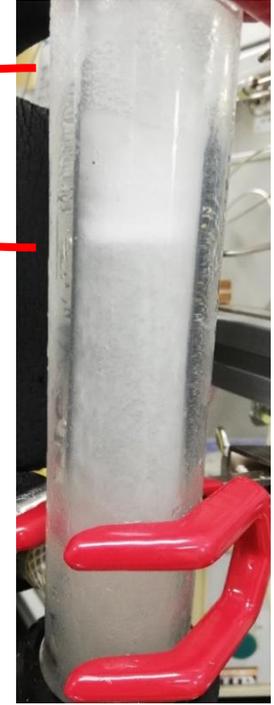
- ✓ 添加塩濃度 : 9.0 – 17 wt%
- ✓ 温度 : 278.2 – 280.2 K
- ✓ CO₂/N₂分圧 : 0.14 MPa
(CO₂/N₂: He = 1 : 4, P_{tot} : 0.7 MPa)
- ✓ ガス流量 : 0.20 L/min



CO₂吸収挙動 (TBABハイドレートスラリー)

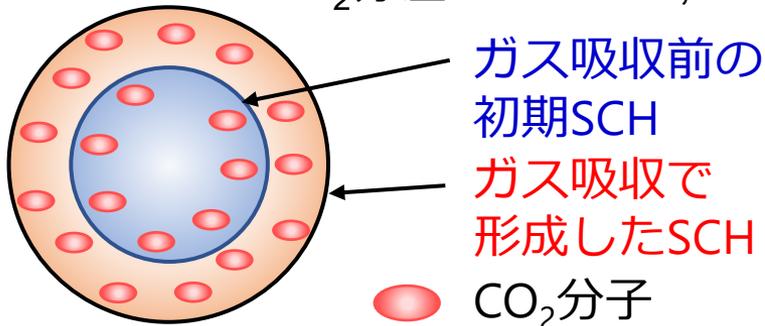


凝集
約10分後



ハイドレート質量分率
0.070 → 0.125

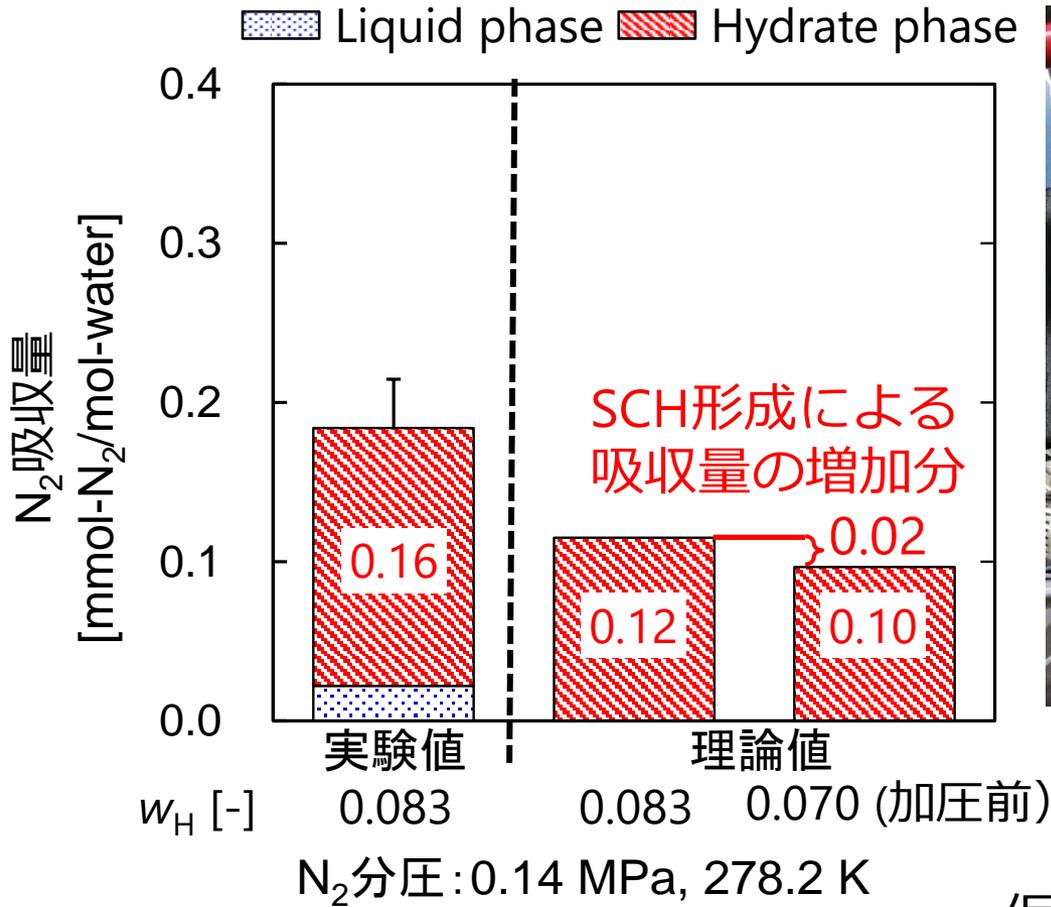
仮定: 形成SCHに理論通り吸収
初期SCH粒子 : 12±7%
の吸収率



CO₂: 中心部まで吸収されない



N₂吸収挙動 (TBABハイドレートスラリー)



60分後



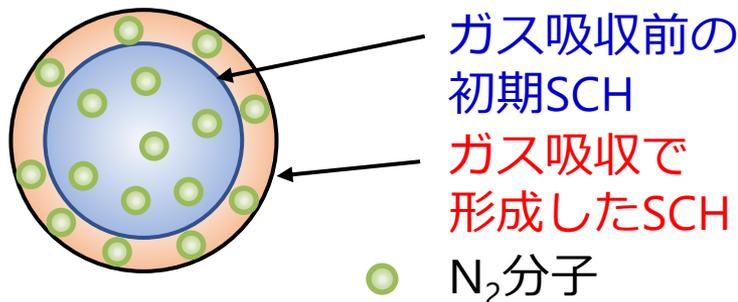
ハイドレート質量分率

0.070

0.083

仮定: 形成SCHに理論通り吸収

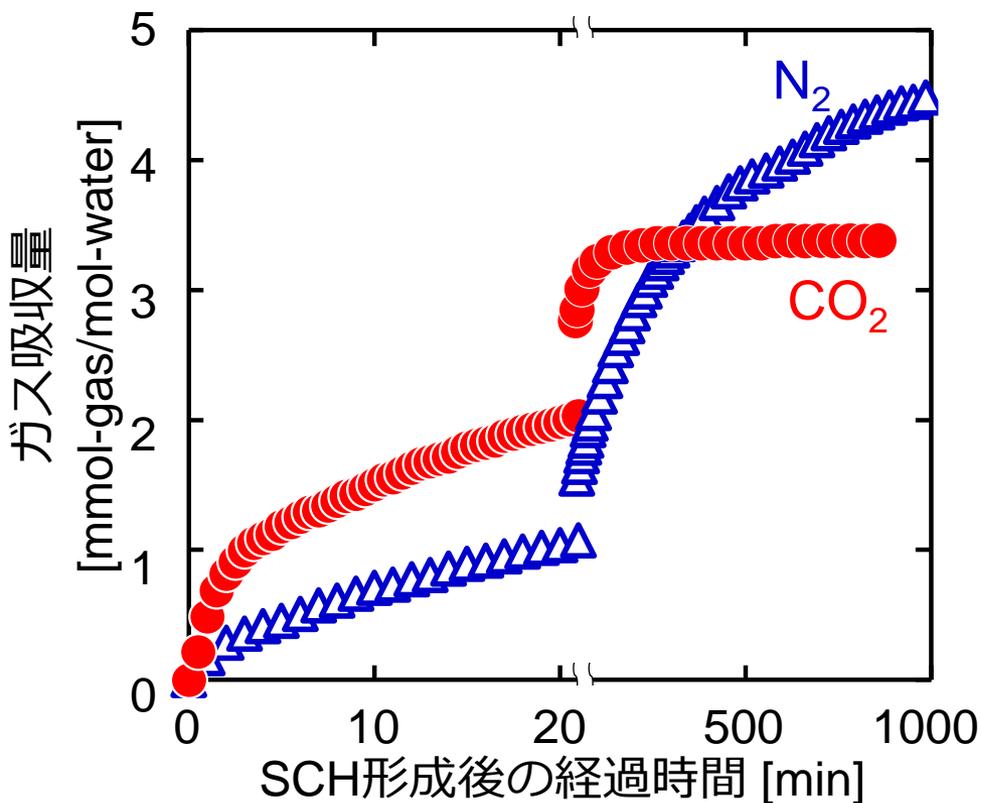
初期SCH粒子 : 148 ± 45%
の吸収率



N₂: 中心部まで吸収



回分装置におけるCO₂とN₂吸収量の経時変化



実験条件

($T = 277$ K, TBAB仕込み濃度 10wt%)

Gas	圧力 [MPa]		理論SCH 質量分率
	形成時	平衡時	
CO ₂	0.73	0.44	0.24
N ₂	3.01	2.50	0.24

ガス吸収挙動

Gas	t_{90}^* [min]	NGCR ₂₀ ^{**} [mmol-gas/ (mol-H ₂ O·h)]	平衡吸収量
			実験値 (理論値) [mmol-gas/mol-H ₂ O]
CO ₂	69	6.0	3.4 (4.3)
N ₂	920	3.1	4.9 (4.6)

- ✓ SCH形成初期の吸収速度 : CO₂ > N₂
- ✓ ガス吸収持続時間 : CO₂ << N₂
- ✓ 理論値に対する平衡吸収量 : CO₂は低い, N₂は同等

* 平衡吸収量の90%到達時間

** SCH形成20分間のガス吸収速度

ガス吸収機構 : CO₂は形成時のみ、N₂は形成後も継続



アウトライン

1. 研究背景

- ✓ CO₂ 回収技術の必要性
- ✓ セミクラスレートハイドレート (SCH)の特性と課題

2. 熱力学的モデルによる理論計算

- ✓ 相平衡推算、理論ガス吸収量、理論選択度

3. ガス吸収機構と分離特性

- ✓ CO₂とN₂のガス吸収挙動
- ✓ CO₂-N₂混合ガス流通時のガス分離挙動
- ✓ 流通式ガス分離シミュレーション

3. 流動特性

4. まとめ



排出ガス組成に及ぼす流量依存性

温度：278 K, 40%CO₂+N₂混合ガス分圧：0.26MPa, TBAB仕込み濃度 9 wt%

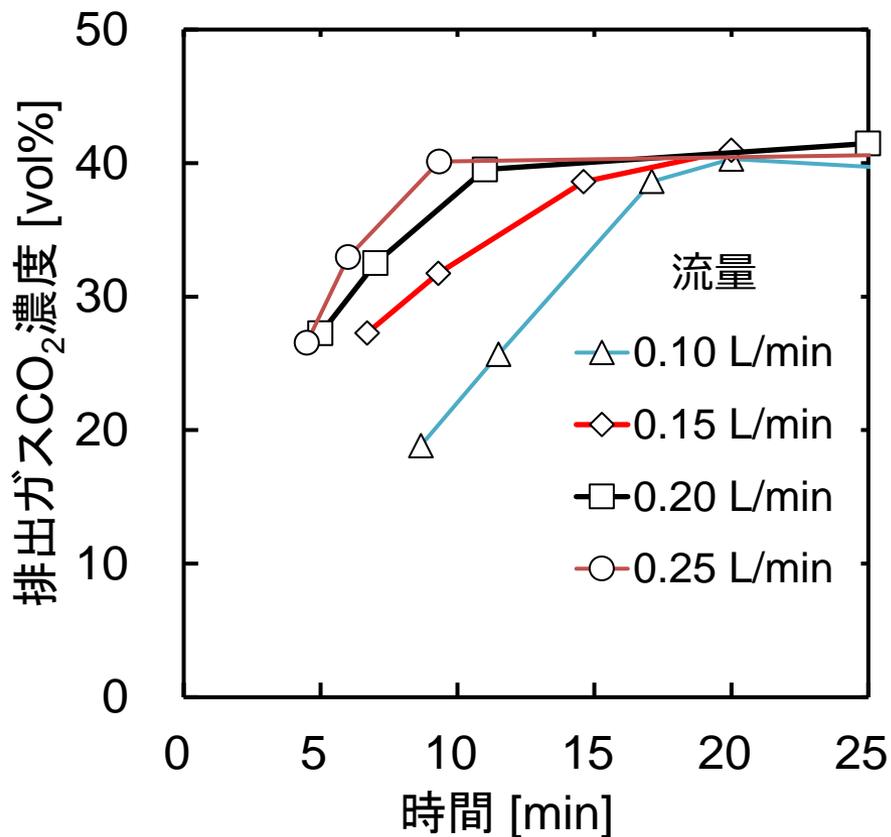


Fig1. CO₂濃度の経時変化

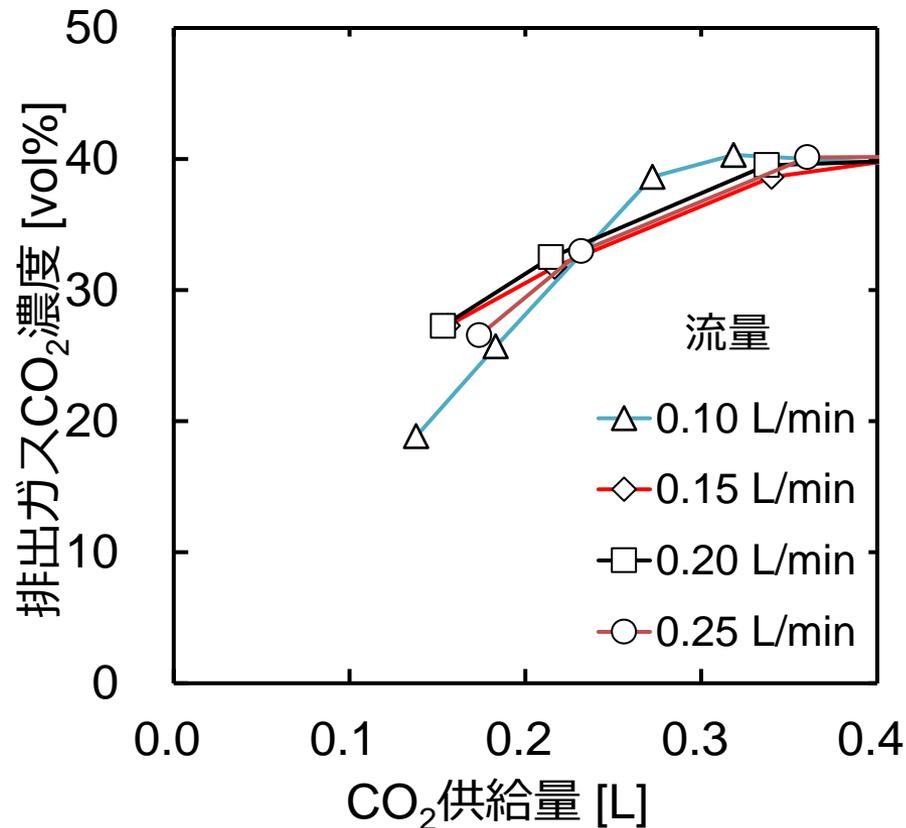


Fig2. CO₂供給量に対するCO₂濃度

排出ガスCO₂濃度：いずれの流量においてもCO₂供給量に依存

- ✓ ガス流通時に形成したSCHは平衡値相当のCO₂を吸収
- ✓ SCH形成量（速度）は吸収後の気相CO₂組成に依存



混合ガス流通時のハイドレート(H)相ガス分離機構

温度：278 K, 40%CO₂+N₂混合ガス分圧：0.26MPa, TBAB仕込み濃度 9 wt%

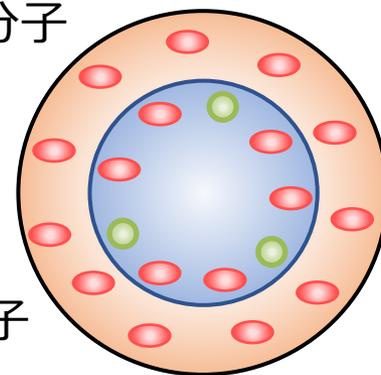
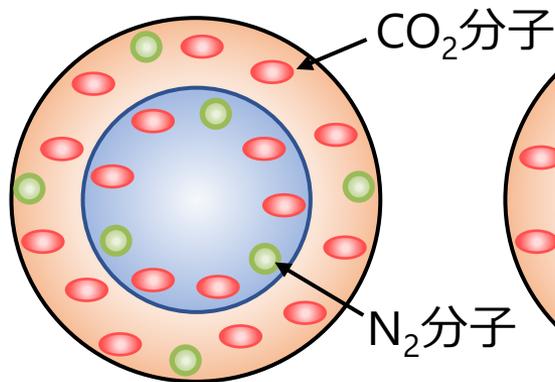
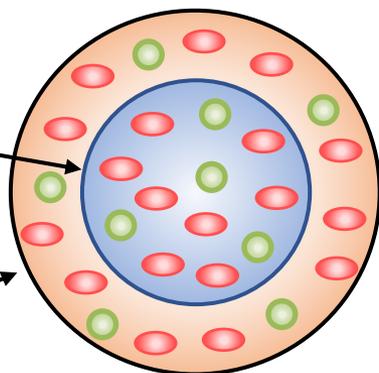
平衡吸収後ハイドレートの分解ガス濃度
(実験値) CO₂ : 81 mol% N₂ : 19 mol%

ハイドレート 質量分率 : 0.12	仮定A	仮定B (実験値相当)	仮定C
	理論的な吸収 (吸収率100%)	初期H相 : 吸収率10% 形成H相 : N ₂ 吸収率80%	初期H相 : 吸収率10% 形成H相 : CO ₂ のみ吸収
H相CO ₂ 濃度[mol%]	78	81	97
S相CO ₂ 濃度[mol%]	89	94	98
CO ₂ 選択度[-]	13	22	60

H : ハイドレート
S : スラリー

ガス吸収前の
初期H相

ガス吸収で
形成したH相

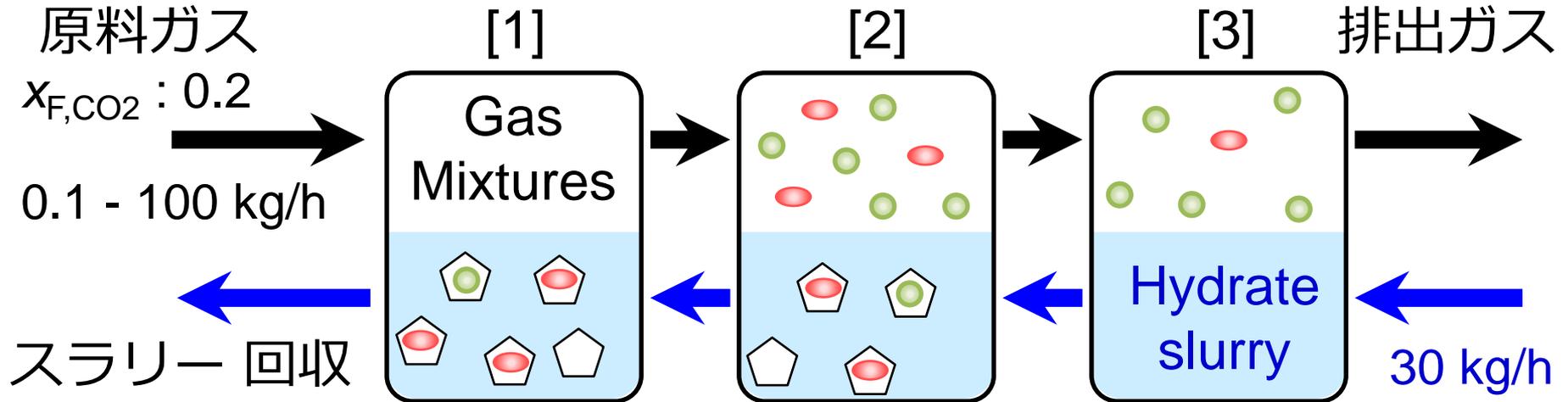


- ✓ 仮定A < 実験値 : SCH形成により初期粒子へのN₂吸収が阻害
- ✓ 仮定C > 実験値 : 形成したSCHにN₂は競合的に吸収



CO₂ /N₂ガス分離シミュレーション

向流型の流通式ガス分離プロセス (3段)



温度 : 277 K, 全圧 : 2.0 MPa, 仕込みTBAB濃度 : 5 wt%

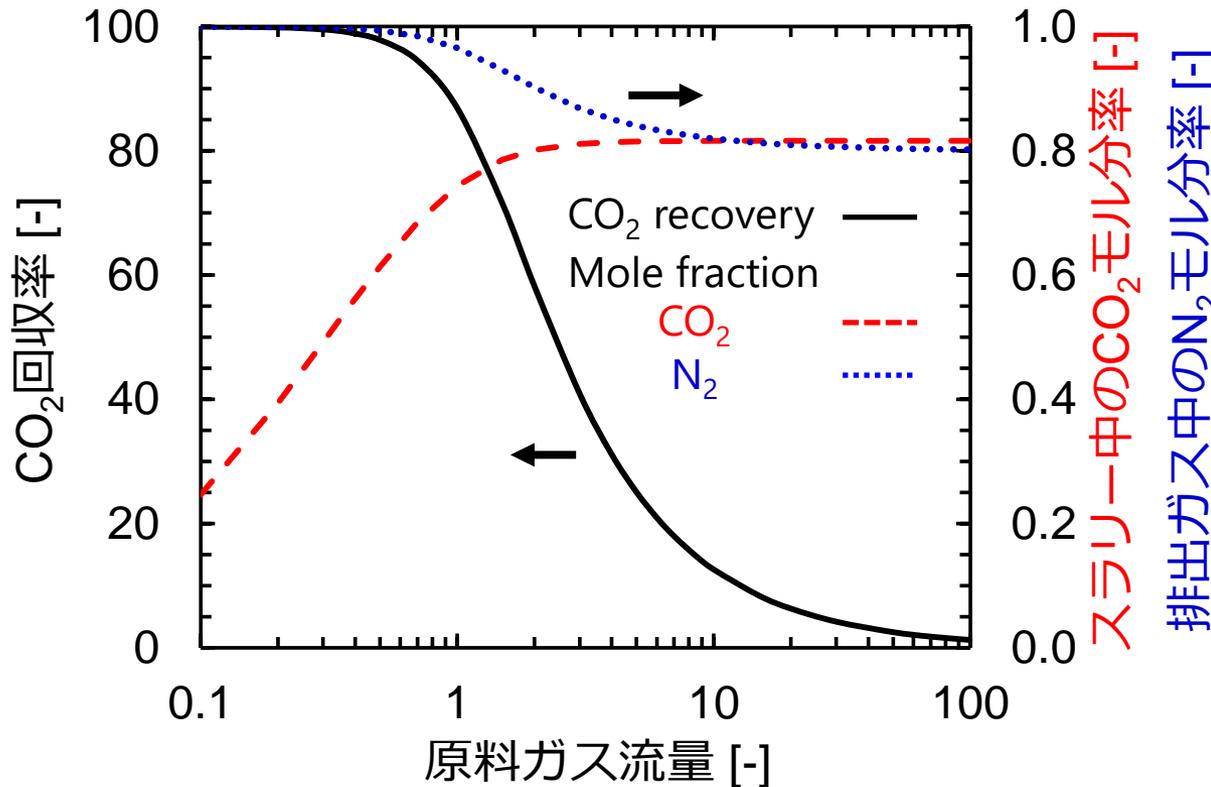
気相CO ₂ モル分率	理論SCH質量分率	CO ₂ 選択度
0.01	0.06	20
0.20	0.09	18

➤ 仮定

- ✓ 温度と圧力は一定
- ✓ SCH質量分率やCO₂選択度は相平衡を満たすように推移
- ✓ SCHスラリーへのガス吸収量は各段における理論平衡値に到達



CO₂回収率や排出ガス組成に及ぼすガス流量の影響



分離条件

温度 : 277 K

全圧 : 2.0 MPa

TBAB濃度 : 5 wt%

スラリー流量 : 30 kg/h

原料ガスCO₂組成 : 0.2

- ✓ 原料ガス流量1 kg/h以上 : 回収スラリーのCO₂モル分率はほぼ一定(ca. 0.8)
➔ CO₂回収率と排ガスのN₂モル分率 : 急激に減少
- ✓ 原料ガス流量0.4 kg/h以下 : CO₂回収率は99%

プロセス設計にはスラリー流量に対する原料ガス流量が重要



アウトライン

1. 研究背景

- ✓ CO₂ 回収技術の必要性
- ✓ セミクラスレートハイドレート (SCH)の特性と課題

2. 熱力学的モデルによる理論計算

- ✓ 相平衡推算、理論ガス吸収量、理論選択度

3. ガス吸収機構と分離特性

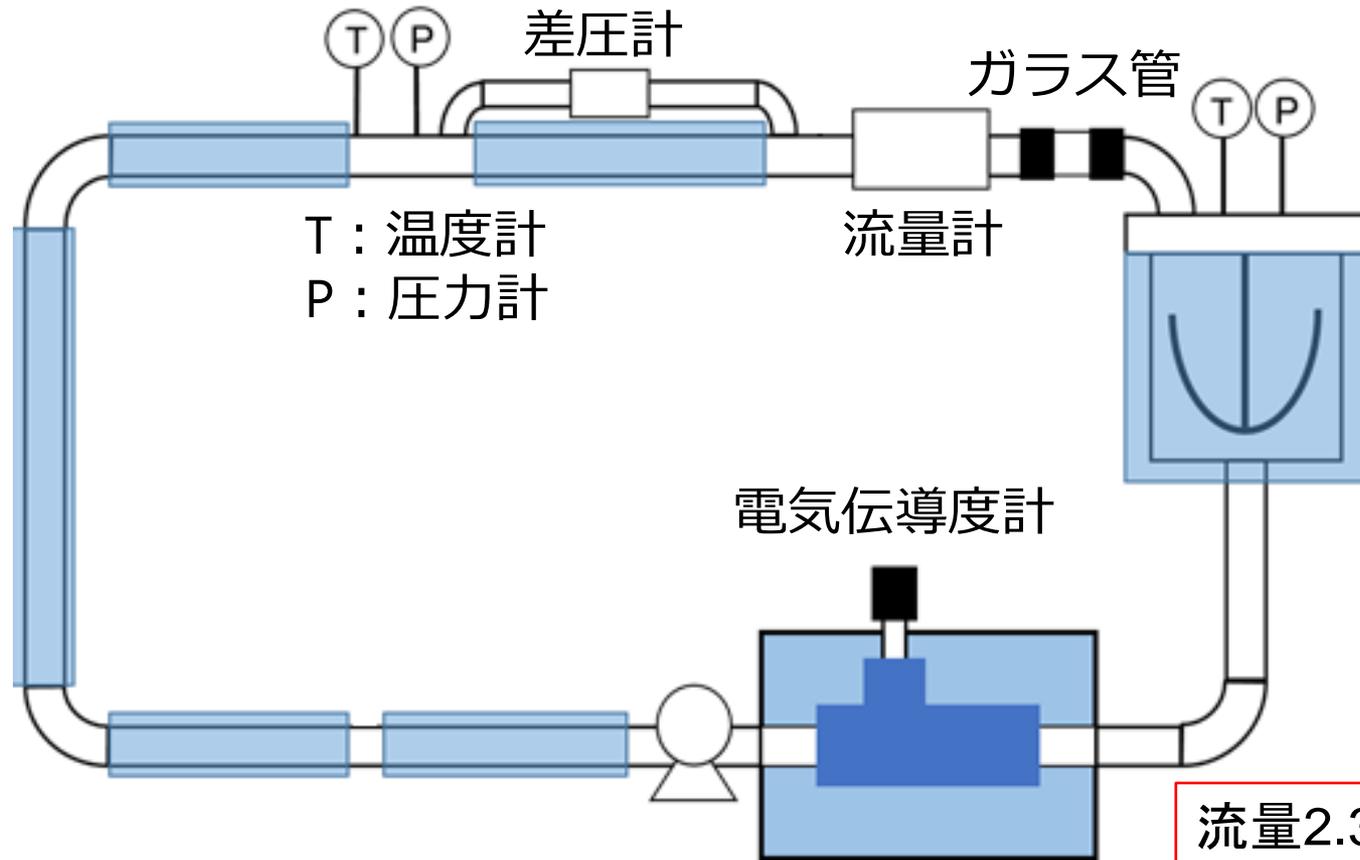
- ✓ CO₂とN₂のガス吸収挙動
- ✓ CO₂-N₂混合ガス流通時のガス分離挙動
- ✓ 流通式ガス分離シミュレーション

3. 流動特性

4. まとめ



流動特性の実験方法



流量2.30~0.70 L/min
各ステップで1分間

➤ 実験条件

- ✓ 温度 : 279.6 K
- ✓ 添加塩 : TBAB
- ✓ 塩濃度 : 10.4 wt%

CO ₂ 圧力 [MPa]	固形分率 [vol%]
0.10	10
0.23	15
0.47	20

- ✓ 分散剤 : PVA (polyvinyl alcohol)
- ✓ 重合度 : 1000
- ✓ 鹼化度 : 97.6 mol%
- ✓ 濃度 : 0.53 wt%¹⁾

1) H. Komatsu *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **269**, 118454 (2023)



流動特性の解析方法

✓せん断応力

$$\tau_w = \frac{D\Delta P}{4L} \quad \dots(1)$$

τ_w :せん断応力 [Pa],
 D :管内径 [m],
 ΔP :差圧 [Pa],
 L :差圧測定部長さ [m]

✓せん断速度

$$\gamma_w = \left(\frac{8u}{D}\right)\left(\frac{3n+1}{4n}\right) \quad \dots(2)$$

γ_w :せん断速度 [1/s],
 D :管内径 [m],
 u :流速 [m/s],
 n :粘性指数 [-]

✓流動曲線：Hershel-Bulkleyモデル

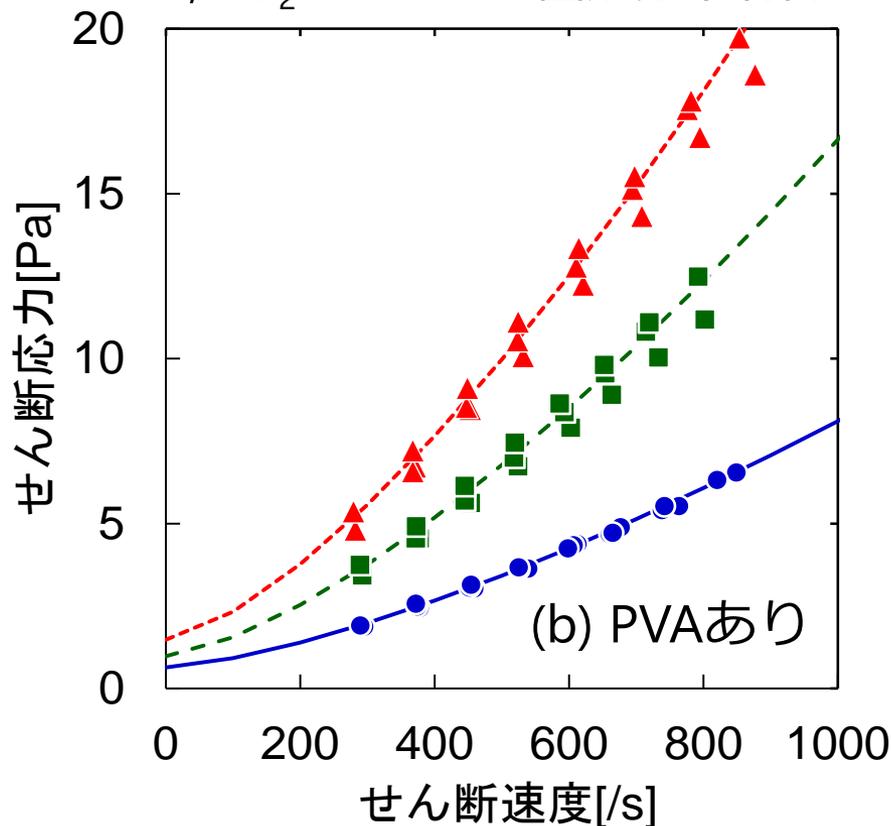
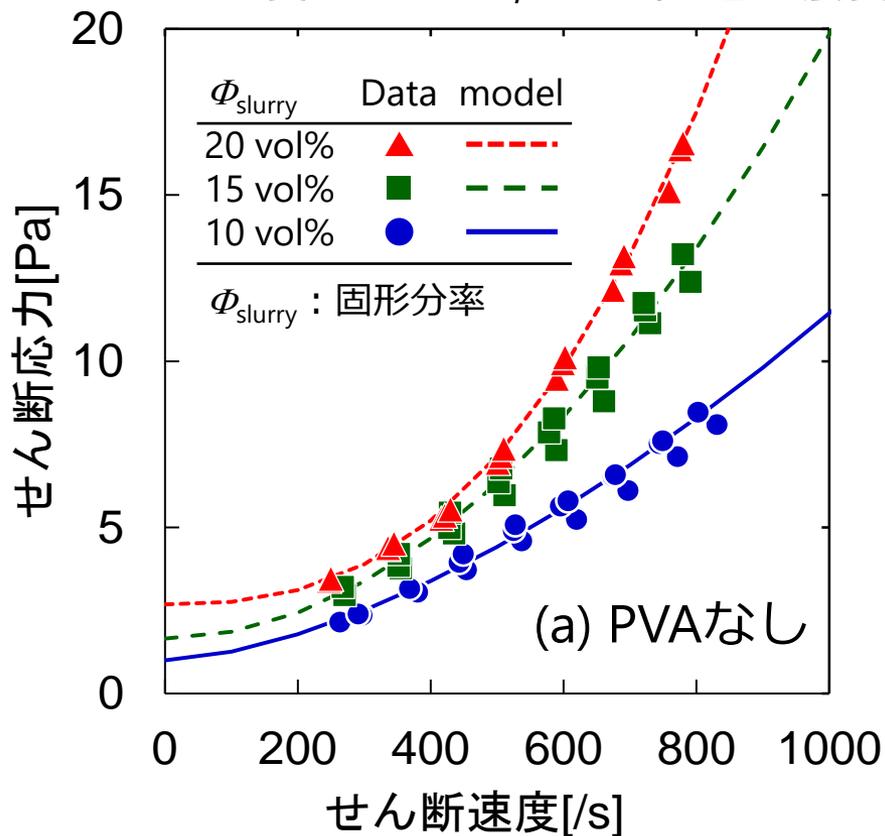
$$\tau_w = \tau_0 + k\gamma_w^n \quad \dots(3)$$

τ_w :せん断応力 [Pa], τ_0 :降伏応力 [Pa],
 k :非ニュートン係数 [mPa·sⁿ], γ_w :せん断速度 [1/s],
 n :粘性指数 [-]



CO₂ + TBABハイドレートスラリーの流動特性

温度：279.6 K, TBAB仕込み濃度 10.4 wt%, CO₂圧力により固形分率制御



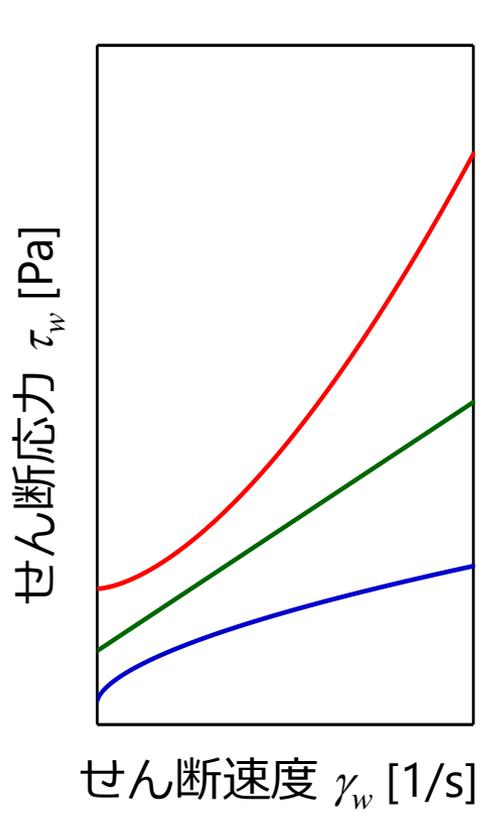
固形分率 [vol%]	TBAB		TBAB + PVA	
	n [-]	τ_0 [Pa]	n [-]	τ_0 [Pa]
10	1.61	1.00	1.42	0.64
15	1.96	1.66	1.40	0.98
20	2.56	2.69	1.43	1.50

【粘性指数 n 】

- ✓ 固形分率増加に伴い増大
- ✓ PVA添加→同程度

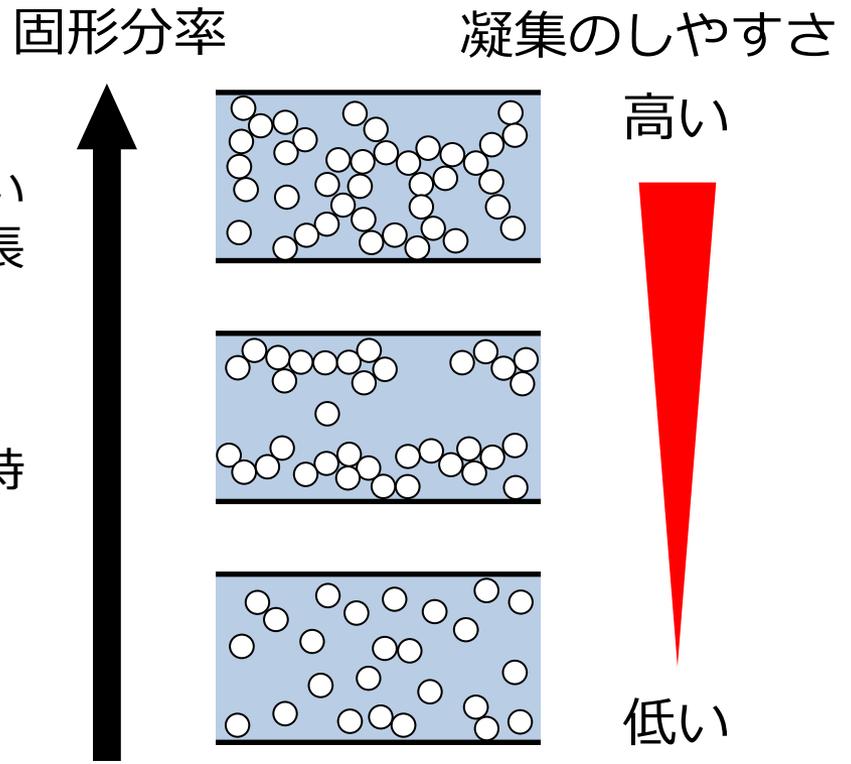


ハイドレートスラリーの凝集性に対するPVA添加効果



$\tau_w = \tau_0 + k\dot{\gamma}_w^n$

- $\tau_0 > 0, n > 1$
せん断速度低下に伴い
粒子の凝集状態が成長
- $\tau_0 > 0, n = 1$
せん断場でも
粒子の凝集状態を維持
- $\tau_0 > 0, n < 1$
せん断場での
粒子は分散状態



固形分率 [vol%]	TBAB		TBAB + PVA	
	n [-]	τ_0 [Pa]	n [-]	τ_0 [Pa]
10	1.61	1.00	1.42	0.64
15	1.96	1.66	1.40	0.98
20	2.56	2.69	1.43	1.50

PVAは固形分率増大に伴う凝集性の増大を抑制



まとめ (ハイドレートによるCO₂分離回収)

▶ 熱力学的モデルによる理論計算

- ✓ 混合ガスの相平衡や吸収量、選択度を予測可能

▶ ガス吸収機構とガス分離特性

- ✓ CO₂分子とN₂分子の異なる吸収機構を解明
- ✓ 混合ガス流通時は単一ガスと異なる吸収挙動
- ✓ プロセス設計時はスラリー流量に対する原料ガス流量が重要

▶ 流動特性

- ✓ 凝集挙動の評価とPVA添加の有効性を確認

【今後の新たな取り組み】

- ✓ ガス分離特性を向上させるハイドレート形成方法の検討
- ✓ 流通式ガス吸収装置の開発と速度論的解析