

## 低温・低圧下における炭酸ガスハイドレート生成挙動の検討-2

日大生産工(院) ○竹内 基 日大生産工 保科貴亮 辻 智也  
東大新領域 平林紳一郎 産総研 大竹道香 山本佳孝

### 1. 緒言

水分子が水素結合により形成する籠状構造内に気体分子が内包されたクラスレート結晶をガスハイドレートという。ガスハイドレートは内包分子により異なる構造を形成するため、混合ガスの分離に利用が可能である。本研究室ではこの特徴に着目し、高圧下で安定状態となるCO<sub>2</sub>ハイドレートを低温・低圧下で生成するための研究を行っている。昨年度は平均粒径に基づいて、CO<sub>2</sub>分子のハイドレート層内における拡散係数を見積もった。今年度は粒径分布を考慮して、ハイドレート層内でのCO<sub>2</sub>拡散係数を再度見積もり比較した。また、水和数を仮定せず、低温高圧示差走査熱量計(DSC)を用いて分解熱から直接的なCO<sub>2</sub>ハイドレート生成率の決定を試みた。

### 2. 実験操作

Fig.1は本研究で用いる装置の概略図である。装置は霧発生部、ガス供給部、冷却部から構成されている。昨年報告した生成装置から配管系が改良されており、ガスを冷却部の下部からも供給可能にした。霧発生部には超音波振動子(本多電子製HM-303N型:振動数2.4 [MHz])が内蔵されており、振動子により霧化された液滴を冷却部へ搬送し、冷却固化することで微小氷が生成される。得られた微小氷は冷却部から一度取り出し、ふるいにより分級して凝集した氷を除去した。微小氷の一部は光学顕微鏡を通して撮影し、粒径測定を行った。測定後、微小氷を冷却部に充填して冷却部の下部からCO<sub>2</sub>ガスを供給してCO<sub>2</sub>ハイドレートを生成した。試料をペレット状に加圧成形して自然分解させ、分解前後の質量差からハイドレート生成率を算出した。また、低温高圧DSCを用いて試料の分解熱を測定し、水和数を仮定

せず直接CO<sub>2</sub>ハイドレート生成率の決定を試みた。

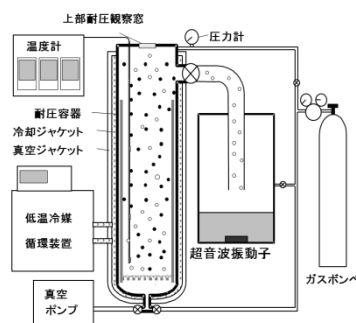


Fig.1 超音波霧化器を用いた低温・低圧ハイドレート生成装置概略図

### 3. 生成速度モデル

CO<sub>2</sub>の氷核内の拡散に基づく生成速度モデルの模式図をFig.2に示す。氷は完全な球形であり、現象は点対称であると仮定した。

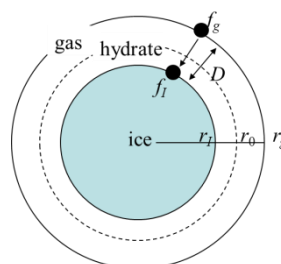


Fig.2 ハイドレート生成速度モデル模式図

ハイドレートの生成速度およびハイドレート層内のCO<sub>2</sub>の拡散速度は以下の式で表される。

$$\frac{dn_h}{dt}_{\text{formation}} = 4\pi r_l^2 k_f (f_i - f_{eq}) \quad (1)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt}_{\text{diffusion}} = 4\pi k_{dh} \frac{r_h r_l}{r_h - r_l} (f_g - f_i) \quad (2)$$

$f_g$ ,  $f_i$ ,  $f_{eq}$ はそれぞれCO<sub>2</sub>ガスのフガシティ [Pa]、氷-ハイドレート界面のフガシティ [Pa]、CO<sub>2</sub>ハイドレートの平衡フガシティ [Pa]である。 $r_l$ は未反応の微小氷

## A Study on formation behavior of CO<sub>2</sub> hydrate under low temperature and low pressure-2

Motoki TAKEUCHI, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI,  
Shinichiro HIRABAYASHI, Michika OHTAKE and Yoshitaka YAMAMOTO

の半径[m]、 $r_H$ は生成物粒子の半径[m]である。 $k_f$ 、 $k_{dh}$ はそれぞれ生成速度定数 [mol/Pa/m<sup>2</sup>/s] 及びハイドレート層内におけるCO<sub>2</sub>拡散係数 [mol/Pa/m/s]である。物質収支の関係から(1), (2)式よりハイドレートの生成速度は(3)式のように表せる。

$$\frac{dn_h}{dt}_{formation} = 4\pi \frac{f_g - f_l}{(r_g - r_l)/(k_{dh}r_Hr_l) + 1/(k_f r_l^2)} \quad (3)$$

次に粒子間空隙の減少による生成停滞を(4)式のように表現した。

$$f'_g = f_g \left( \frac{\phi}{\phi_{ini}} \right)^\gamma \quad (4)$$

$\phi$ 、 $\phi_{ini}$ はそれぞれ生成途中の粒子間空隙率と生成開始前の粒子間空隙率を表す。反応後期の生成速度低下を気相のフガシティに補正を加えることで表現した。

#### 4. 結果と考察

画像解析ソフト(Winroof)を用いて画像解析した微小氷の粒径分布が母集団に等しいと仮定して平均粒径を算出した結果、約11.19 [μm]であった。この微小氷を用いてハイドレート試料を生成し、分解前後の質量差からCO<sub>2</sub>の含有量を求めた。生成率は(5)式で算出する。

$$x = \frac{W_{CO_2}}{W_{H_2O}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \times n \quad (5)$$

$W_{CO_2}$ 、 $W_{H_2O}$ はペレットに含まれるCO<sub>2</sub>の質量およびペレット全体のH<sub>2</sub>Oの質量である。 $n$ はガスハイドレートの水和数であり、Yoonら<sup>1)</sup>の報告した値6.23を用いた。拡散係数を算出する際の生成速度定数は昨年度同様Clarkら<sup>2)</sup>が報告した値0.005[mol/Pa/m<sup>2</sup>/s]を用いた。算出したCO<sub>2</sub>ハイドレートの生成率をFig.3に赤の実線で示した。今年度の実験でも反応後期の生成速度の低下は拡散律速の生成速度モデルで予測されるよりもかなり大きい。昨年度の実験では、粒子間空隙によるCO<sub>2</sub>供給の減少の補正項 $\gamma=9$ のとき、拡散係数 $D_f = k_{dh}(M_{hydrate}/\rho_{hydrate}) = 6.7 \times 10^{-17}$  [m<sup>2</sup>/s]を得た。一方、今年度の配管系を改良した実験では補正項 $\gamma=4$ のとき、拡散係数 $D_f = 5.7 \times 10^{-17}$  [m<sup>2</sup>/s]となり、生成後段におけるCO<sub>2</sub>の供給には改善が見られた。次に粒径分布の有無が拡散係数の見積もりに与える影響を確認した。粒径分布を考慮した場合は拡散係数 $D_f = 9.2 \times 10^{-17}$  [m<sup>2</sup>/s]、考慮しない場合は拡散係数 $D_f = 9.8 \times 10^{-17}$  [m<sup>2</sup>/s]であり、両者の値には大きな違いはなく、

本研究において粒径分布は結果に大きな影響を与えなかった。これは粒径分布が正規分布に近かったためであると推測された。一方、本研究で見積もったCO<sub>2</sub>拡散係数はすべてTakeyaら<sup>3)</sup>が報告したハイドレート層内へのCO<sub>2</sub>拡散係数 $D_f = 3.9 \times 10^{-16}$  [m<sup>2</sup>/s]とよく一致した。また、低温高圧DSCを用いて分解熱の比から生成率を算出し、水和数を仮定して質量法で求めた生成率と比較したところ、両者の差は5%程度であり、用いている水和数の妥当性が確認された。

#### 5. まとめ

本研究では微小氷を用いてCO<sub>2</sub>ハイドレートを生成し、生成率よりCO<sub>2</sub>の拡散係数を見積もった。その結果、補正項 $\gamma=4$ のとき拡散係数 $D_f = 5.7 \times 10^{-17}$  [m<sup>2</sup>/s]が得られた。昨年度の研究では補正項 $\gamma=9$ のとき拡散係数 $D_f = 6.7 \times 10^{-17}$  [m<sup>2</sup>/s]が得られており、配管系の改良によって粒子間へのCO<sub>2</sub>の供給が改善されたことがわかった。この値はこれまでに報告されている他の文献値とも良く一致している。一方、低温高圧DSCを用いて熱量比から生成率を決定し、質量差から算出した生成率と比較したところ、整合性のある値が得られ、質量法に用いている水和数の妥当性が確認された。

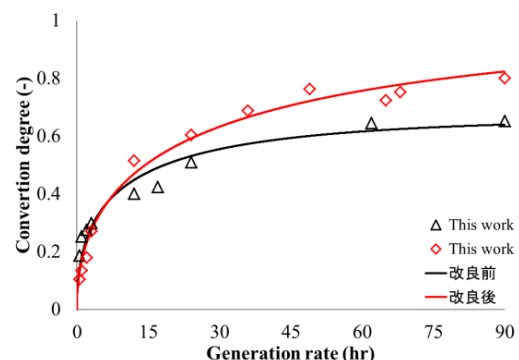


Fig.3 モデルのフィッティング結果

「参考文献」

- 1) JH. Yoon, et al., "Rigorous Approach to the Prediction of the Heat of dissociation of Gas Hydrates", Ind. Eng. Chem. Res., Vol.42, (2003), 1111-1114
- 2) MA. Clarke and PR. Bishnoi., "Determination of the intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> gas hydrate formation using in situ particle size analysis" Chem. Eng. Sci., Vol.60, (2005), 695-709
- 3) S. Takeya, et al., "In Situ Observation of CO<sub>2</sub> Hydrate by X-ray Diffraction," Ann. NY Acad. Sci., Vol.912, (2000), 973-982