

論文名：ハイドレート化ガス吸収の物質移動解析（要約）  
Title of Doctoral Thesis:

新潟大学大学院自然科学研究科

氏名 江連 涼友

Name:

---

（以下要約を記入する）

地球温暖化をもたらす原因の一つは温室効果ガスの排出である。温室効果ガスの中でも特に  $\text{SF}_6$  や  $\text{R134a}$  などのフッ素系ガスは地球温暖化に大きな影響を与える。温室効果ガスの排出を削減するために様々な温室効果ガスの分離方法が行われている。従来の方法の課題は、ガスを処理する際に副生成物が生じることやガスの処理量に応じて装置体積を変えなければならないことである。新たなガス分離方法として、本研究ではガスハイドレートをを用いたガスの分離法に着目した。ガスハイドレートはガスと水から構成される氷状結晶であるため、副生成物を生じずにガスを分離することができる。本研究の目的は、この方法の実用化に向けた具体的な分離操作としての工学的な解析として、ハイドレート生成時の物質移動特性について明らかにすることである。

第一に、ガスハイドレートの相平衡条件について理論的・実験的に検証した。この知見はハイドレート化ガス吸収の操作条件や物質移動の推進力の算出に必要である。フッ素系ガスを対象としたガスハイドレートの  $P$ - $T$ (温度-圧力)図とフッ素系ガス- $\text{N}_2$  系混合ガスの  $P$ - $x$ (圧力-ガス組成)図を各観点から作成し、フッ素系ガスを対象としたガスハイドレートの相平衡条件に対する熱力学モデルの適用性について検討した。純ガスと混合ガスでの  $P$ - $T$  相平衡では、計算値と実験値がほぼ一致し、理論的観点からの推定が可能であることが分かった。 $P$ - $x$  相平衡でも、実験値と計算値が一致し、熱力学モデルを用いてハイドレート相中のガス組成の推定が可能であることが分かった。相平衡計算より決定した実験操作より定圧昇温操作でのガス濃縮実験を行った。 $\text{SF}_6$ - $\text{N}_2$  系混合ガスの場合、1 回目の昇温操作では理論値と計算値がほぼ一致したが、2 回目の昇温操作では実験値のガス組成が理論値よりも低くなった。 $\text{R134a}$ - $\text{N}_2$  系混合ガスでは、すべての昇温操作で理論値と計算値が一致した。これは、ガス種によるハイドレート生成状態の違いや残留するハイドレートの量によるものであった。これらのことから、熱力学モデルを使用して相平衡条件を推算する際には、ハイドレートの状態や量について考慮する必要があることが明らかになった。

第二に、ガスハイドレートスラリーの流動特性について調査した。この知見は物質移動解析を進めるために必要である。流動状態が良好な場合と不良な場合におけるフッ素系ガスハイドレートスラリーの粘性を測定した。流動状態が良好な場合、フッ素系ガスハイド

## 【別紙 2】

レートスラリーは主に擬塑性流体であった。これは、せん断速度が増加するほど形成されたハイドレート粒子のクラスターが小さな凝集体や個々の粒子に分かれ、スラリーが流れやすくなるためである。流動状態が不良な場合、層流時では、フッ素系ガスハイドレートスラリーは主にダイラタント流体のような挙動を示した。これは、ハイドレート粒子の壁面への付着や沈殿による見かけ上の円管径が減少することが原因であった。乱流時では擬塑性流体を示した。これは、乱流の強い流れによる凝集や沈殿したいくつかのハイドレート粒子が再び分散しやすくなるからであった。粒子の分散状態を考慮したスラリーと溶媒の相対粘度の理論式の適用について検討した。個々の小さなハイドレート粒子の凝集体を1つの大きな凝集体をして捉え、Happel の式を適用すると相対粘度の実験値と計算値の相対誤差が 50%以内の範囲でスラリーと溶媒の相対粘度を推定することが可能であった。

第三に、ハイドレート化ガス吸収の物質移動解析を行った。いくつかの仮定をもとに、ハイドレート化ガス吸収の物質移動の解析方法を考案し、その妥当性を評価した。算出したハイドレート化ガス吸収の  $K_{La}$  の値が一般的な吸収塔によるガス吸収と同程度の値を示し、本実験での解析方法の妥当性が確認できた。得られた結果より、物質移動特性に影響を与える要因について調査した。ハイドレート粒子の循環や界面活性剤の添加により  $K_{La}$  が増加し、物質移動を促進することが分かった。界面活性剤添加は気泡径の減少やガスホールドアップの増加により  $a$  を増加させた。 $K_L$  は界面活性剤の気泡表面への付着により減少した。これらの物質移動特性を無次元数で整理することを試みた。ガス-ハイドレートスラリー系の物質移動特性について無次元数で整理することが可能であることが明らかにした。

本研究により、ガスハイドレート生成時の物質移動に関する解析方法を確立し、物質移動に影響を与える要因について明らかにすることができた。今後、ハイドレート化ガス分離法を実用化するためにハイドレート分解時の物質移動などさらなる検討をする必要がある。