

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13879

研究課題名(和文) 二酸化炭素貯留に向けたCO₂ハイドレート生成・成長のその場計測研究課題名(英文) In situ measurement of CO₂ hydrate formation and growth for carbon dioxide storage

研究代表者

阿部 豊 (ABE, Yutaka)

筑波大学・システム情報系・教授

研究者番号：10241720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000 円

研究成果の概要(和文)：CO₂ハイドレート膜生成前後における液体CO₂の溶解挙動の解明、およびハイドレート膜内における分子拡散を明らかにすることである。高圧条件下における液体CO₂の可視化実験より、水中におけるCO₂分子の物質移動係数、CO₂溶解度の時間変化を、直接可視化画像より取得した。また分子動力学計算より、膜内における分子欠損の増加に伴って分子拡散係数が増加する傾向を示した。これより、ハイドレート内における分子拡散係数を定量的に評価可能な手法を構築した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study to reveal the dissolution behavior of liquid CO₂ into water during CO₂ hydrate formation and, and the molecular diffusion behavior of H₂O and CO₂ in the CO₂ hydrate. As the result, a time change of the mass transfer coefficient of CO₂ in water and CO₂ solubility of in water were derived by directory visualized image. As the result of molecular dynamics simulation, molecular diffusion coefficients in the CO₂ hydrate increased with increase in molecular defects. It indicates that the method can evaluate the coefficients quantitatively in CO₂ hydrate is now developed.

研究分野：機械工学・熱工学

キーワード：物質輸送 CO₂ハイドレート

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化主因である人為起因の二酸化炭素（ CO_2 ）を回収および隔離する技術（CCS：Carbon dioxide Captured and Storage）の開発および実用化が喫緊の課題である。CCS 技術は種々提案されている。本申請では、 CO_2 を大量にかつ安定的に処理可能とされている深海の窪地に貯留する深海貯留法に着目する。 CO_2 を貯留する際に、海水と液体 CO_2 の界面に CO_2 ハイドレート（以下、ハイドレート）が生成するため、ハイドレートの生成・成長時の物質移動特性の解明は、深海貯留法の実現に必要不可欠である。

申請者らの先行研究において、ハイドレート生成後に見られる CO_2 の水に対する溶解度の低下、すなわち CO_2 溶解度の二元性を用いて、ハイドレート膜厚のモデル化を試みた。しかしこれらはハイドレートが完全に静止した後の定常状態を仮定しているため、実現象を考慮すると、ハイドレートが界面から生成し時々刻々と変化する非定常なハイドレート膜厚の予測が必要となる。また、より精緻なモデル化のためには、ハイドレート膜内の CO_2 分子および水分子の分子移動特性の解明が極めて重要である。

2. 研究の目的

ハイドレートの生成・成長過程における物質移動特性を明らかにし、非定常性を考慮したハイドレート膜厚予測モデルを構築することで、世界規模の地球温暖化対策に貢献することを目的とする。

ハイドレート膜近傍における CO_2 濃度境界層厚さの変化を可視化実験により計測することで、 CO_2 濃度境界層厚さと生成されるハイドレート膜厚の関係を明らかにする。また、ハイドレート内での CO_2 分子および水分子それぞれの透過速度を可視化により計測する。これに分子動力学法を用いたシミュレーションを併用して膜成長のメカニズムを解明する。以上、実験結果とシミュレーション結果の融合と補完をとおして、ハイドレートの膜厚予測モデルを構築する。

3. 研究の方法

(1) 高圧条件における液体 CO_2 の溶解実験

ハイドレート生成時における液体 CO_2 の溶解挙動の可視化観測実験により、膜厚予測モデルに用いられる物理量の計測を行う。実験装置を図 1 に示す。本実験装置は耐圧 15 MPa の透明アクリル製テストセクション内で液体 CO_2 と蒸留水を接触させることにより液体 CO_2 の溶解挙動およびハイドレートの生成・成長挙動を可視化する。テストセクションの上下はステンレス製フランジにより密閉されており、圧力の制御および CO_2 の注入はプランジャーポンプを用いて行う。実験時の圧力変化はテストセクション上部に設置したデジタル圧力計を用いて記録し、温度は熱電対で H_2O 温度、 CO_2 温度および恒温室内温度

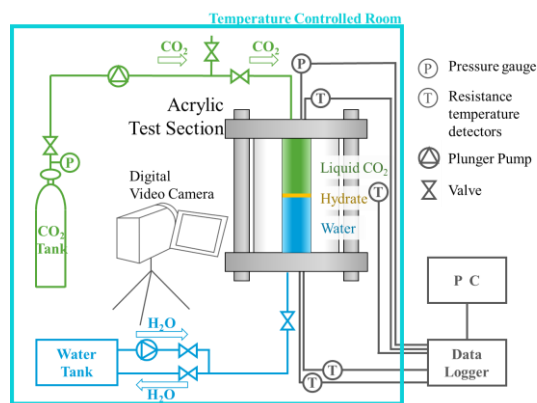


図 1 実験装置外略図

を計測する。テスト部内の様子はデジタルビデオカメラを用いて撮影を行い、実験は温度調節が可能な恒温室内で行う。実験手順としては、まず、実験温度が設定値で安定した後、実験装置内の目標水位まで蒸留水を注入する。その後ガス CO_2 をテスト部内に圧入し、テスト部内の CO_2 を全て液相となるまで、さらに昇圧を続ける。液体 CO_2 の水への溶解挙動を撮影し、界面水位の時間変化から、水と液体 CO_2 の体積変化に変換する。そこから、水中における CO_2 濃度 C 、 CO_2 溶解度 S_0 を算出する。

(2) 分子動力学計算

Abe らによって構築された膜成長予測モデルに従い、膜内においていずれの分子も透過する可能性を考慮するため、新たに CO_2 分子の膜透過を記述する。膜を通過する CO_2 の質量流束から、水-ハイドレート膜界面で新規に生成する速度を算出する。膜成長モデルの概略図を図 2 に示す。

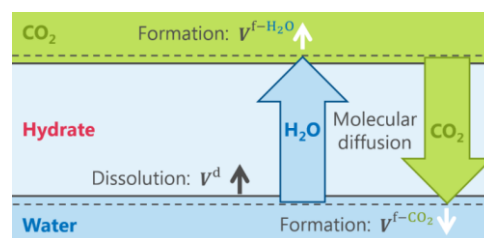


図 2 膜成長予測モデル

膜厚の成長を予測するためには、膜内を透過する分子の挙動を正確に見積もる必要があり、膜内の分子拡散係数を定量的に明らかにしなければならない。そこで H_2O と CO_2 の両分子拡散係数を分子動力学計算（以下、MD 計算）から算出し、この膜成長予測モデルに組み込むこととした。まず、ハイドレートの単一セルを $4 \times 4 \times 4$ 倍に拡張した、図 3 の様な I 型ハイドレート構造 ($4.812 \times 4.812 \times 4.812 \text{ nm}^3$) を構築した。構成としては、2944 H_2O 分子と 512 CO_2 分子である。アンサンブル平均としては NVT 条件を適応し、速度スケールリングスキームを 0.5 ps ごとに適応することで、温度を一定に保った。先行研究の実

験は、液体 CO_2 と水の界面にハイドレートを生成しているため、実験条件と同程度の温度の $T = 280 \text{ K}$ を適応した。分子の共有結合は LINCIS solver を使用し、時間刻みを 2 fs として 10 ns 計算した。 CO_2 分子のモデルは OPLS-AA、水分子のモデルは SPC/E モデルを用いた。

既存研究の報告に従い、本計算体系では 8 個の H_2O 分子を計算体系から除外した、合計 2936 H_2O と 512 CO_2 で構成された分子構造を初期条件として MD 計算を開始する。先行研究で、ハイドレート内において CO_2 分子についても欠損があることが計測されている。そこで、 CO_2 分子を取り除き、体系内の CO_2 充填率を変化させて MD 計算を実施する。 CO_2 分子と同様に、 H_2O 分子についてもランダムに除去することで、膜内分子欠損と分子拡散係数の相関を取得することを試みる。各計算条件において、10 回ずつ MD 計算を実行する。

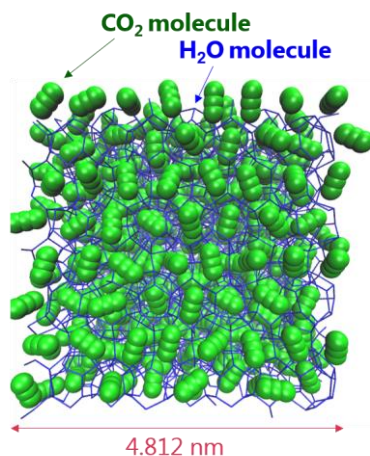


図3 ハイドレート構造

4. 研究成果

(1) 高圧条件における液体 CO_2 の溶解実験

まずテスト部内に蒸留水を圧入し、気体 CO_2 を蒸留水と接触させた際にビデオカメラで撮影した画像を以下の図 4 に示す。

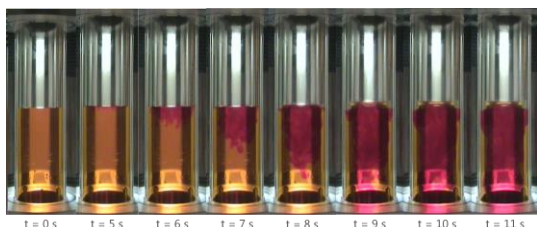


図4 水側 pH 指示薬の時系列変化

この時、水側にはメチルレッドをあらかじめ溶解させ水溶液を黄色く着色し、 CO_2 の溶解に伴って水が赤く着色すると想定し、 17.7°C 、 4 MPa の条件で計測を行った。この結果、気体 CO_2 を圧入した時刻 $t = 0 \text{ s}$ からわずか 10 秒程度で水側の水溶液の変色反応が終了し、メチルレッドの反応領域の下限である $\text{pH} = 4.6$ を下回ったことを確認した。さらに低い

pH 値の変化を観測するため、 pH 指示薬としてブロモフェノールブルー ($\text{pH} 3.0 \sim 4.6$) を用いた。テスト部内の CO_2 を全て液相に変化させ、液体 CO_2 -水界面を観測した。本実験条件と、それらの時系列変化を図 5 に示す。これより、Exp. A は実験終了時でもハイドレート生成条件下であったことに対して、Exp. B, C, D は解離条件近傍であったことが確認できる。図 6 は実際に撮影した画像であり、画像上部の透明な領域が液体 CO_2 、下部の着色された領域が溶解水であり、蒸留水には pH 指示薬を予め溶解させている。図 6 で撮影した画像から、テスト部中心を抽出し、時系列で並べた時空間図を作成し、図 7 に示す。この結果から、時間とともに界面水位が上昇していることが確認された。ここで、Exp. A, B, C ではハイドレートの生成を確認したが、Exp. D ではハイドレートは生成しなかった。界面水位を画像処理により算出し、質量%濃度の時間変化を算出した。界面中心の水位変化と、壁面近傍の界面位置変化をそれぞれ取得すると、どちらも時間とともに増加傾向にあることがわかる。

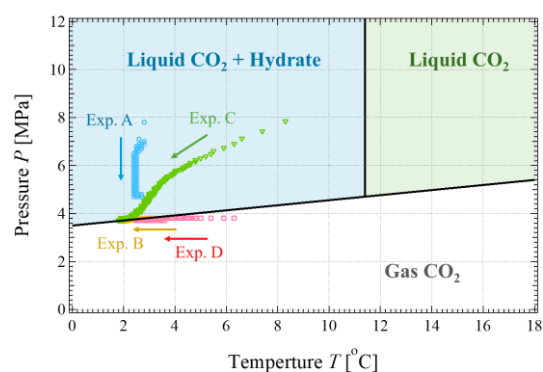


図5 温度と圧力の時間変化

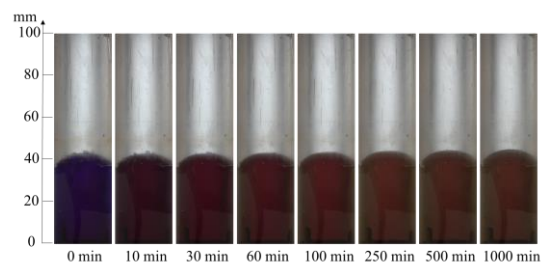


図6 液体 CO_2 溶解の様子

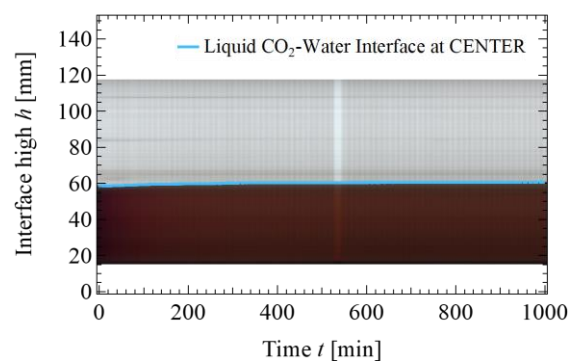


図7 中心軸における界面水位の時間変化

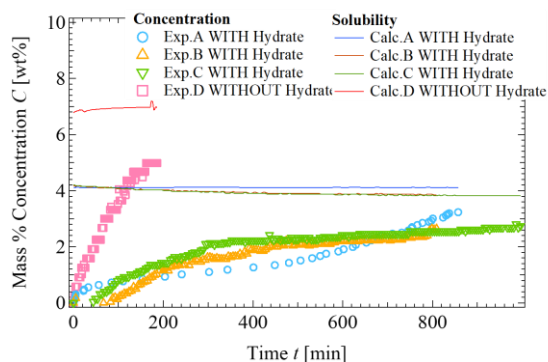


図 8 質量%濃度の時間変化

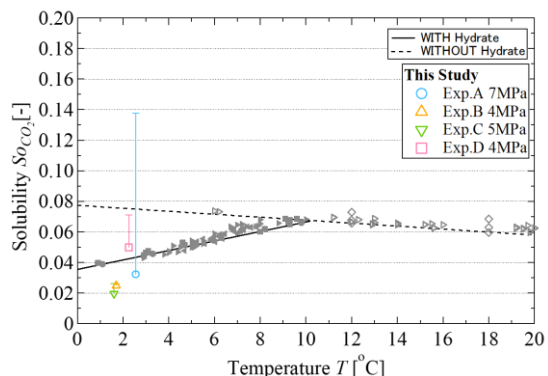


図 9 溶解度と温度の関係

図 8 の Calc. A, B, C, D は先行研究の溶解度の本実験条件下における質量%濃度である。Exp. D は実験時間が短く溶解が平衡に達していないが、Exp. A, B, C より大きな値をとっており、ハイドレートの生成による溶解度の変化が確認された。Exp. A, B, C においてはおよそ 400 min 程度で平衡に達している様子が確認された。Exp. B, C は非常に良い一致を示し、再現性が確認された一方で、Exp. A は 500 min 程度から再度増加する挙動が確認された。また、全実験において先行研究より小さな溶解度に収束する結果となった。実験終了時の濃度から溶解度を算出し、図 9 に示す。図 9 から、ハイドレートの生成による溶解度の変化が本実験からも確認された。一方で、全実験で溶解度が先行研究の 70 ~ 75% に集束していることから、液体 CO_2 の溶解度は従来の知見より小さい値である可能性が示唆された。この原因として、多量の液体 CO_2 を溶解水と接触させ、可視化した例は本実験が初であることから、溶解度の計測手法の違いが考えられる。

次に、本実験結果から得られた物質移動係数と Fujii らにより提唱されている伝熱式を物質拡散に適用した値の比較を図 10 に示す。界面濃度は常に飽和濃度に保たれることから、実験から算出した溶解度を用いた。無限遠濃度は溶解水濃度と非溶解の間の値であるが、推算は難しいため、それらの中間値であるとした。図 10 から Exp. D の物質移動係数は Exp. A, B, C と比較して大きな値をとることが確認され、ハイドレートの生成により液体 CO_2 の溶解が抑制されることが確認され

た。これは、 CO_2 の深海貯留はハイドレートを伴わない他の CCS 技術と比較して CO_2 の外部への漏洩が抑制され、環境への負荷を軽減しているといえる。また、本実験結果は実験式より総じて大きな値をとる結果となった。理由として、実験式のパラメータである拡散係数として、高压条件下でも適用可能であるとされている Wilke-Chang 式から算出された値を用いているが、実測例は希少であり、値の正確性が確認されていないことが考えられる。拡散係数を計測することは困難であるが、可視化結果からオーダーを推算することを今後の課題とする。以上より算出された物理量を用いて本研究グループにより提案されている膜厚予測モデルから生成時の膜厚 δ を算出した。結果を図 11 に示す。図 11 から、Exp. A については膜厚計測実験の計測値と一致した傾向を示している一方で、Exp. B, C については計測値より小さい値で収束していることがわかる。これは、本実験終了時において Exp. A はハイドレート生成領域にあったことに対して Exp. B, C はハイドレート解離条件近傍あることが原因として考えられる。既往研究より、ハイドレート膜厚と圧力に相関がないことが確認されつつあるが、解離条件近傍における膜厚の計測結果は皆無である。以上より、本実験結果から解離条件近傍では膜厚は薄くなり、そのオーダーは $10 \mu\text{m}$ 以下である可能性が示唆された。

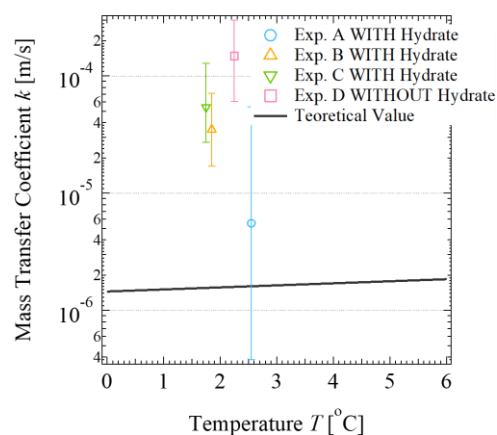


図 10 物質移動係数と温度の関係

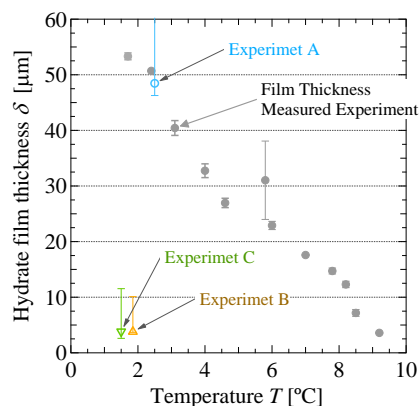


図 11 生成時ハイドレート膜厚と温度の関係

(2) 分子動力学計算

図 12 に、 CO_2 分子欠損数とハイドレート内の分子拡散係数の相関を示す。図中のプロットは計算結果の平均値を示し、エラーバーは標準誤差を示している。この結果、 CO_2 の欠損増加に伴って拡散係数が上昇し、一定の欠損条件以上においては拡散係数が急上昇し、ハイドレート構造が崩壊する挙動を確認した。続いて、図 13 は CO_2 欠損が 40 個の条件において、 H_2O 分子を取り除き、拡散係数との相関を示す。この結果、 H_2O 分子の欠損数増加に伴い、いずれの拡散係数も上昇を確認した。これらの条件における、水分子の拡散係数が CO_2 分子の拡散係数を上回り、両者の値の差異は 1 オーダー程度であることを定量的に示した。ここで、ハイドレート構造が崩壊しない条件において、計算結果を、以下の図 14 にまとめる。図中の曲線は既存のマクロモデルを用いて実験結果を再現可能だと想定される膜内分子拡散係数であり、実線が最大値、点線が最小値をそれぞれ示している。すなわち、これらの曲線内における H_2O および CO_2 の拡散係数が、膜の成長を予測可能な値である。この時、両分子拡散係数はおよそ、 $10^{-13} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度の値を示している。 CO_2 分子を系から取り除いた図 12 の条件を Condition 1 として図 14 に示している。また、 H_2O 分子を系から取り除いて行った図 13 の条件を Condition 2 として図 14 に表している。両条件において、黒線で囲まれたプロットはそれぞれ図 12 と 13 における平均値のプロットを示しており、黒線で囲まれていないプロットは同じ欠損条件における全ての計算結果を示している。ここで、欠損がない条件における分子数を N 、欠損分子数を n として、分子の欠損率を n/N と定義する。この結果、Condition 1 でハイドレートが崩壊した際の CO_2 欠損率は 15% 以上の条件であり、既存研究で Salamatin らが計測した値と近い結果を示した。図 14 において、 CO_2 分子を構造が崩壊するまで取り除いた Condition 1 の条件はマクロモデルで実験結果と一致するとされている領域（実線と点線で囲まれた箇所）には到達していないことが確認された。一方で、Condition 2 の条件においては、両線で囲まれた領域まで拡散係数が上昇し、さらには実線を超過する計算条件も数回確認された。単純に取り除いた分子の数で比較すると、Condition 1 は最終的に合計 70 個程度まで分子を取り除いているのに対して、Condition 2 では分子欠損数は 62 個程度に留まっている。このため、ハイドレート膜内の分子拡散係数は、ゲスト分子である CO_2 の欠損よりも、ハイドレート構造の骨格である H_2O の欠損に大きく依存していることが明らかとなった。

ここで図 14 で、点線に一番近い平均値を示した条件（ CO_2 を 40 個、 H_2O を 21 個除去した条件）で得られた拡散係数をマクロスケールモデルに代入し、ハイドレート膜の成長

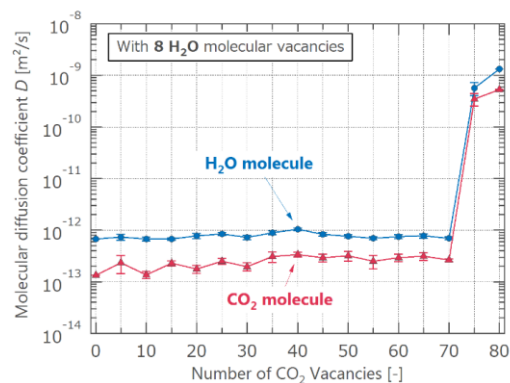


図 12 分子拡散係数と CO_2 欠損の関係

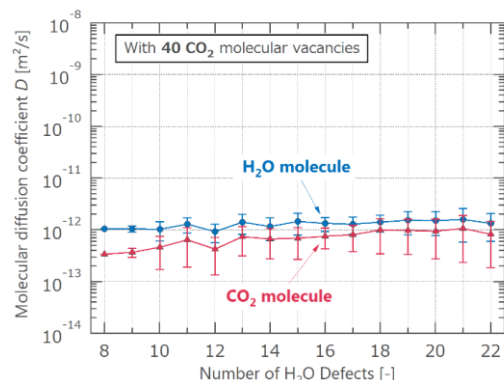


図 13 分子拡散係数と H_2O 欠損の関係

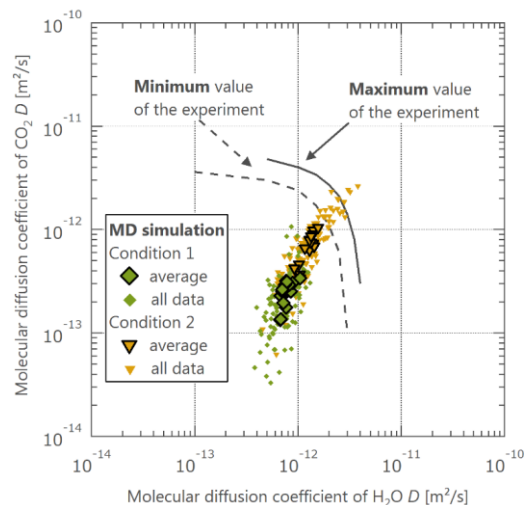


図 14 分子拡散係数と構造欠損の関係

を予測した。その結果を図 15 に示す。両分子の拡散係数の平均値を用いて算出した膜厚を δ_{ave} 、上記欠損条件内において両分子の拡散係数の最大値を用いて算出した膜厚を δ_{max} 、両分子の拡散係数の最小値を用いて算出した膜厚を δ_{min} 、として、既存研究の実験結果と比較した。実験条件は Abe らによって、約 280 K、6 MPa の条件で 6 時間程度計測したものである。時刻 $t = 0$ の膜厚 $\delta(0)$ は、膜生成を確認した後に初めて計測した値である $12.29 \mu\text{m}$ を適応した。この結果、実験結果は δ_{ave} と δ_{max} で囲われるように両者の間に位置していることが確認でき、MD 計算

により算出した拡散係数を用いることで計測した膜厚の時系列変化を予測可能であることを示した。このときの分子欠損率は、 H_2O が 0.7% 程度、 CO_2 が 7.8% 程度であり、その程度の欠損を有する必要があることが示された。以上より、MD 計算を用いてハイドレート内部における各分子の拡散係数を算出し、本研究グループのマクロモデルと組み合わせることで、ハイドレート膜の成長を予測した。その結果、 H_2O の拡散係数は $2.61 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 CO_2 の拡散係数は $1.89 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ が必要であり、この値を用いて計測膜厚を予測可能であることが示された。この条件で得られた膜厚は計測から 6 時間程度経過した時刻に置いて $9.70 \pm 6.6 \mu\text{m}$ 程度の値であり、実験結果の $11.75 \mu\text{m}$ と良い一致を示した。

以上から、ハイドレート膜内における分子構造と分子の拡散係数を初めて定量的に評価することができ、液体 CO_2 -水界面に存在するハイドレート膜の成長を、ミクロスケールの MD 計算とマクロスケールのモデルを組み合わせることで予測可能となった。

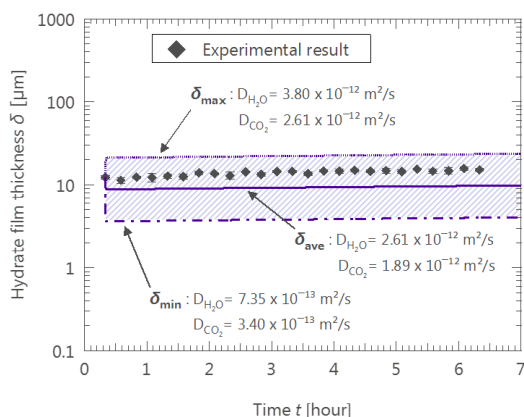


図 15 分子動力学計算と膜成長予測モデル

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 2 件)

- ① Xiao Ma, Yutaka Abe, Akiko Kaneko, Shuhei Fujimoto, Chikahisa Murakami, Study on dissolution process of liquid CO_2 into water under high pressure condition for CCS, Energy Procedia, 査読無、印刷中 DOI 10.1016/j.egypro.2017.03.1687
- ② Yutaka Abe, Xiao Ma, Takehiko Yanai, Kenji Yamane, Development of Formation and Growth Models of CO_2 Hydrate Film, AIChE J. 査読有、Vol. 62、2016、pp.4078-4089

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① 藤川凜太郎、馬駿、藤本修平、村上睦尚、金子暁子、阿部豊、高圧条件下における液体 CO_2 溶解挙動とハイドレート生成の可視化観測、機械学会関東支部 関東学生会第 56 回学生員卒業研究発表講演会、2017.03.16、東京理科大学 (東京都葛飾区)
- ② Xiao Ma, Yutaka Abe, Akiko Kaneko, Shuhei Fujimoto, Chikahisa Murakami, Study on dissolution process of liquid CO_2 into water under high pressure condition for CCS, 13th International Conference Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-13), 2016.11.17, SwissTech convention center, Lausanne, Switzerland
- ③ 皆川俊介、藤本修平、村上睦尚、松井貞典、阿部豊、金子暁子、金川哲也、含水多孔質中における液体 CO_2 溶解特性へのハイドレートの影響、日本機械学会関東学生会第 55 回学生員卒業研究発表講演会、2016.03.10、東京工業大学 (東京都目黒区)
- ④ Xiao Ma, Yutaka Abe, Norifumi Yamamoto, Tetsuya Kanagawa, Akiko Kaneko, Kenji Yamane, Development of prediction model for CO_2 hydrate film growth incorporating with molecular dynamics simulation, International Conference on Power Engineering (ICOPE-15), 2015.12.02, PACIFICO Yokohama, Yokohama, Japan
- ⑤ 馬駿、阿部豊、金川哲也、金子暁子、山根健次、ハイドレート膜成長予測モデルと分子透過率、第 20 回動力・エネルギー技術シンポジウム、2015.06.19、東北大学 (宮城県仙台市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 豊 (ABE, Yutaka)

国立大学法人筑波大学・システム情報系・教授

研究者番号：10241720

(2) 研究分担者

金子 暁子 (KANEKO, Akiko)

国立大学法人筑波大学・システム情報系・准教授

研究者番号：40396940

藤本 修平 (FUJIMOTO, Shuhei)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・構造基盤技術系・研究員

研究者番号：80586686