

二酸化炭素ハイドレート生成における油中水滴型エマルジョンの応用

日大生産工(院) ○鈴木 圭 日大生産工 中川 一人
日大生産工 山崎 博司

1. 緒言

ハイドレートは水分子が籠状状態に結合してゲスト分子を補足した構造を有した氷状物質である。このゲスト分子をメタン、天然ガス、二酸化炭素などの有用物質とすることで、これらを保存するための圧力条件、温度条件が著しく緩和されることから、水を媒体とした保存方法として有効と考えられている⁽¹⁾。一方で、ハイドレートは籠状構造であることから結合が容易であり、生成時に氷塊となりやすく、ガス物質の拡散を阻害して生成速度を低下させるとともに、輸送性が著しく困難となる場合が多い。これらの問題回避のためには、スラリー状態での安定した高効率な生成が有効と考えられる⁽²⁾。

本研究は輸送性の良好な二酸化炭素ハイドレートスラリーを作成することを目的としたものであり、あらかじめ油中に水を分散・乳化させた油中水滴型エマルジョン内でのハイドレート生成実験を行った。本報では、特にエマルジョンのベース油としてジメチルシリコンオイル（以下シリコンオイル）を使用した場合における界面活性剤の影響、および含水率の影響について実験的検討を行った。

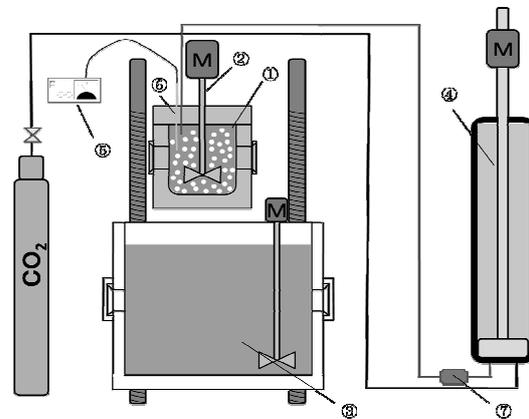
2. 実験装置および方法

図1 に実験装置の概略を示す。実験装置は圧力容器、ガス供給系、冷却系、測定系によって構成される。圧力容器は密閉された内容積500 mlのSUS316 製容器であり、上部には攪拌装置が取り付けられている。攪拌装置は100 rpmもしくは500 rpmに定回転制御されており、先端に2 段3 枚羽根スクリュウ型攪拌子が取り付けられている。ガス供給系はピストン、シリンダを利用しており、吸収されて減少した分の圧力を検出して供給補正することにより、一定圧力でガスを供給する。冷却系は恒温装置と冷却液により構成されており、一定温度に制御されている。槽内の温度変動は±0.1 K以内である。測定系はさらに圧力測定、ガス流量測定、攪拌機回転数測定で構成している。圧力は容器内圧力およびガス供給圧力について測定した。温度測定にはK 型熱電対を用い、容器内液相と恒温槽温度を測定するとともに、ガス流量測定系では、圧力容器に供給される二酸化炭素の流量を測定した。また攪拌機回転数は試料の状態によって変化するため、攪拌装置の回転数も同時に測定した。以上のすべてのデータは0.5 Hz でサンプリングされ、データロガーに記録される。

本実験に使用したエマルジョン試料はシリコンオイルと超純水、界面活性剤で構成した。界面活性剤には非イオン系のソルビタンモノオレエート（レオドール SP-O10 V, 花王（株）, HLB=4.3）を用いた。上記の試料を所定の体積割合で混合し、ホモジナイザを用い

て10000 rpm 程度で2 min攪拌して調製し、油中水滴型エマルジョンを生成した。界面活性剤の体積比率は0.05 で一定とし、水分は0.1 および0.2 とした。また界面活性剤の影響を調べることを目的として、シリコンオイルおよび界面活性剤を混入させたシリコンオイル試料を用いた。

実験はエマルジョン試料 200 ml を密閉封入した圧力容器を攪拌しながら温度一定の恒温槽内に浸漬し、冷却しながら一定圧力で二酸化炭素を供給してハイドレート生成を行い、上記を二酸化炭素の流量がほぼゼロとなるまで行った。なお恒温槽温度は275 Kもしくは295 Kで一定とし、ガス供給圧力は3.0 MPaとした。



① Vessel ② Stirrer
③ Coolant ④ Constant pressure gas feeder
⑤ Data logger ⑥ K-type thermocouple
⑦ Flow meter

Fig.1 Schematics of Experimental apparatus.

3. 実験結果及び考察

図2 に供試エマルジョンを用いたハイドレート生成実験の実験結果の一例を示す。横軸はガス供給開始からの経過時間、左縦軸は二酸化炭素供給量、右縦軸はエマルジョン温度を示している。図には含水率を0.1 および0.2 とした場合の結果が示されている。なお二酸化炭素吸収量は大気圧下、275 Kの吸収される二酸化炭素体積であり、試料単位体積で規格化されている。二酸化炭素供給量はガス供給開始直後より急激に立ち上がり、その傾きは徐々に減少している。一方でエマルジョン温度は初期に減少したのち、恒温槽温度に漸近する。そののち含水率0.2 では 1.20×10^4 sで上昇したのち再び恒温槽温度に漸近する変化が見受けられた。本実験での設定圧力3.0 MPaにおける二酸化炭素ハイ

Application of W/O emulsion in carbon dioxide hydrate production.

Kei SUZUKI, Kazuto NAKAGAWA and Hiroshi YAMASAKI

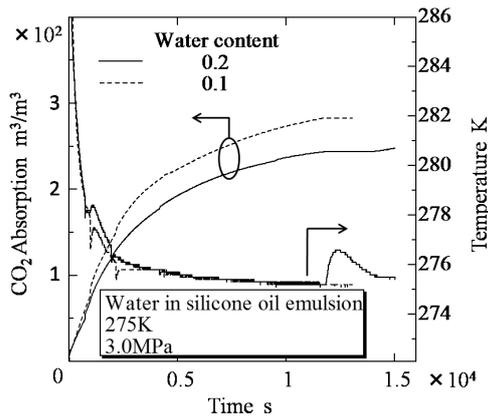


Fig.2 Carbon dioxide hydrate production in water in silicone oil emulsion.

ドレートの生成温度は277 Kであり、同温度上昇が生成温度と一定していることから、 1.20×10^4 s以後の温度変化において二酸化炭素ハイドレートの生成が行われたものと推測できる。また、 1.45×10^4 sにおいて二酸化炭素吸収量に若干の上昇が見られ、乳化水分中でのハイドレート生成によりシリコンオイル中の二酸化炭素量が減少したための吸収と考えられる。今後さらに二酸化炭素吸収量の増加が見込まれるものの、ガス供給系の容量により継続したデータの取得が困難であった。一方でそのハイドレート化された二酸化炭素量は吸収量よりも少なく、この系ではシリコンオイル中に早期に二酸化炭素が吸収され、過冷却を経たのちハイドレート生成されたものと考えられる。また含水率0.1の試料においては上記の温度上昇は観測されておらず、 1.33×10^4 sで実験を終了した。以後に試料温度上昇および二酸化炭素のさらなる吸収がある可能性がある。含水率0.1の場合において生成されたハイドレートを275 Kのシリコンオイルで希釈し、顕微鏡で観察したところ球状ハイドレート粒塊が確認でき、その直径は10 μ m程度であった。一方、観察結果よりシリコンオイル中には粒塊径5 mm程度の白色のハイドレート塊が観察されたが、容易に分散する凝集物であった。

図3はシリコンオイルおよびシリコンオイルに界面活性剤を体積割合0.2混入させた混合試料における二酸化炭素吸収実験の結果である。試料温度変化は両者に差異は見られず、ほぼ一致しているためシリコンオイルにおける結果のみを記している。二酸化炭素吸収量は、シリコンオイルでは $333 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、シリコンオイル、界面活性剤の混合試料では $260 \text{ m}^3/\text{m}^3$ であった。後者におけるシリコンオイル換算での二酸化炭素吸収量は 325 m^3 で、前者とほぼ一致しており界面活性剤は二酸化炭素吸収に関与していないことがわかる。一方、吸収量の立ち上がりは界面活性剤混入シリコンオイルが急峻であり、吸収量が飽和したと考えられるまでの経過時間はシリコンオイル、界面活性剤混合試料の場合の約40%であった。これより界面活性剤の混入は油成分の流動性に影響を与えている可能性が高く、流動性が吸収速度に影響することを示唆するものと考えられる。また、図4はシリコンオイルのみを275 Kおよび295 K、3.0 MPaで一定に保った場合の二酸化炭素吸収量変

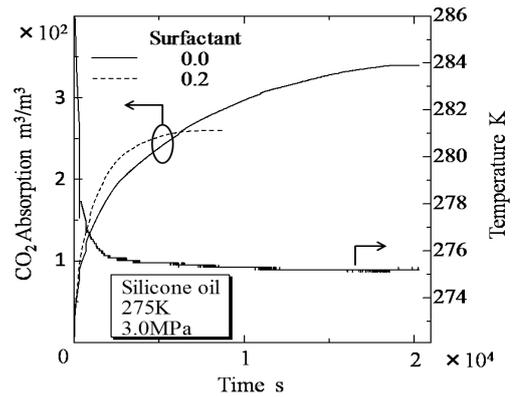


Fig.3 Effect of surfactant on CO₂ absorption and temperature of silicone oil.

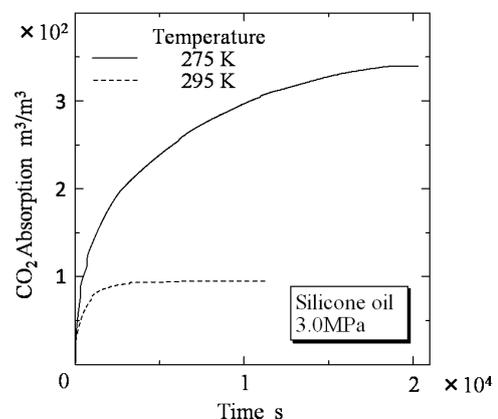


Fig.4 Effect of silicone oil temperature on CO₂ absorption.

化である。275 Kでは 1.80×10^4 s後に $333 \text{ m}^3/\text{m}^3$ の二酸化炭素吸収量であったのに対し、295 Kでは吸収停止時間が 3.00×10^3 s後と早まり、吸収量も $91.8 \text{ m}^3/\text{m}^3$ に減少し、温度が大きく影響していることが明らかになった。

4. 結言

輸送性の良好なハイドレートスラリーを生成することを目的とし、油中水滴型エマルジョン中での二酸化炭素ハイドレート生成実験を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) シリコンオイルをベースとした油中水滴型エマルジョンを用い、二酸化炭素ハイドレートを生成することで、ハイドレート粒子の凝集の少ないハイドレートスラリーの生成ができることを確認した。
- (2) シリコンオイル中に早期に二酸化炭素が吸収され、過冷却を経たのちハイドレートが生成された。
- (3) 界面活性剤混入はシリコンオイルへの二酸化炭素吸収量には影響を与えないが、吸収時間は短くなる。

参考文献

- (1) Dabid Gre, Jonh Boxall, James Mulligan ら, Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions, Chemical Engineering Science 63 (2008), 4570 – 4579
- (2) 中川一人, 山崎博司, 星野和義, エマルジョンを利用したハイドレートスラリーの製作, 第18回日本エネルギー学会大会講演要旨集 (2009), 420 - 421