

二酸化炭素回収における油中水滴エマルジョン媒体の利用

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

1.緒言

二酸化炭素の効果的な削減策である回収・固定化の手段として二酸化炭素ハイドレート技術がある。しかしハイドレートは氷塊になりやすく、生成、輸送の面で問題があるが、エマルジョン技術を利用してスラリー状態での安定した生成が問題解決に有効であると考えられる。

本研究ではさらにエマルジョンハイドレート技術を拡張し、二酸化炭素と窒素の混合気体から二酸化炭素を選択的に回収、ハイドレート化を行える可能性を検討した。

2.実験装置および方法

図 1 に実験装置の概要を示す。実験装置は圧力容器、恒温槽、ガス供給系、測定系から成る。圧力容器は内容積 500 ml の SUS316 製密閉容器で、試料を攪拌する攪拌装置が取り付けられている。本研究では 2 段 4 枚羽根の攪拌子を用い回転数を 500 rpm で一定とした。恒温槽はチラーユニットにより ± 0.1 K の精度で 275 K に保たれており、恒温槽が上下する機構によって圧力容器全体を冷却媒体に浸すことができる。ガス供給系はガスボンベおよびシリンダとピストンから構成され、実験中はシリンダからのみ圧力容器内にガスが供給される。また、シリンダ内部の圧力は常に測定され、ピストンを作動させることによってシリンダ内部の圧力を一定に保つとともに、シリンダを恒温槽と同じ温度に冷却することによ

て供給ガスの温度変化に伴う体積変化による測定誤差を減らしている。測定系は試料温度およびガス供給量を 0.5 Hz で測定し、データロガーによって記録する。本研究で用いた試料は体積比でジメチルシリコンオイル (KF-96L-1.5CS, 信越化学工業 (株)) 0.75, 超純水 0.2, 界面活性剤である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) 0.05 をホモジナイザを用いて 10000 rpm, 2 min 混合して調製したエマルジョン試料のほか、超純水とシリコンオイルを単体で試料として用い、各試料とも 100 ml で実験を行った。

実験は恒温槽、圧力容器、ガス供給装置および供給ガスを 275 K に冷却し、試料を圧力容器に封入した後、圧力容器内および配管内の空気を実験用ガスでバージし、その後ガス供給装置を用いて圧力容器内を加圧することによって行った。

3.実験結果および考察

図 2 にシリコンオイルに対する二酸化炭素、窒素、二酸化炭素 70 %と窒素 30%の混合ガスの吸収量を示す。圧力条件は二酸化炭素および窒素は 3.0 MPa 一定、二酸化炭素と窒素の混合ガスについては 4.3 MPa 一定とした。これは混合ガスにおいて二酸化炭素の分圧を 3.0 MPa とするためである。吸収量の単位は m^3/m^3 で規格化してあり、横軸が経過時間、縦軸が吸収量を示している。吸収量はそれぞれ、二酸化炭素 $333 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、窒素 $0.4 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、混合ガス $42 \text{ m}^3/\text{m}^3$ であった。窒素の吸収

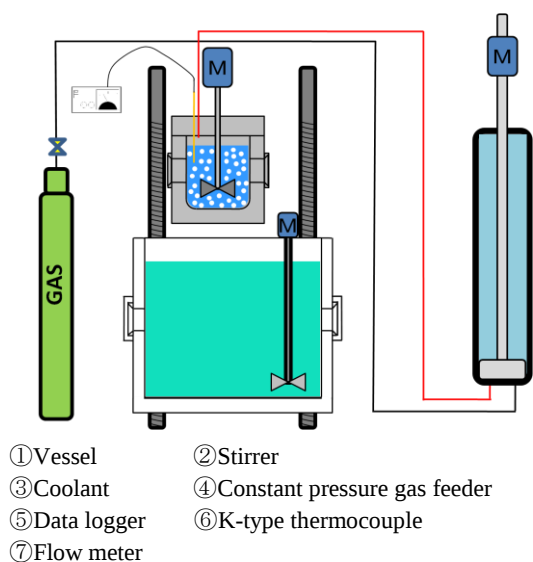


Fig.1 Schematics of experimental apparatus.

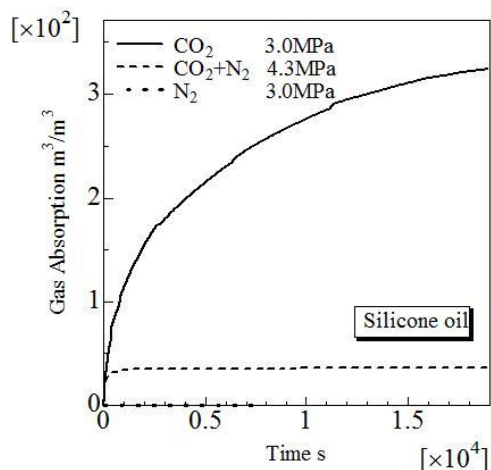


Fig.2 Effect of gas component in CO_2 absorption.

Application for CO_2 Capture Using W/O Emulsion Medium

Kei SUZUKI, Kengo IWATA, Kazuto NAKAGAWA, and Hiroshi YAMASAKI

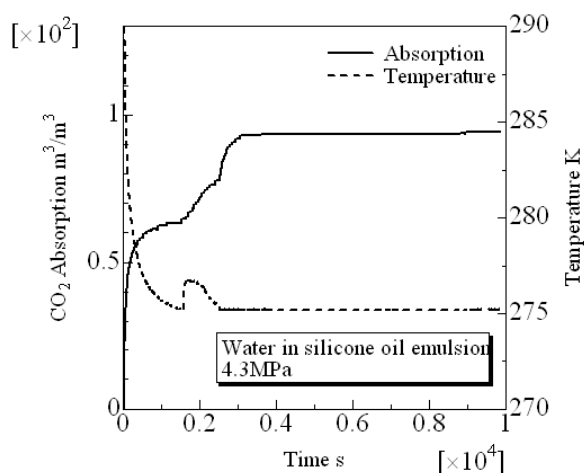


Fig.3 Time histories of CO₂ absorption in silicone oil emulsion at 4.3 MPa in N₂-CO₂ gas.

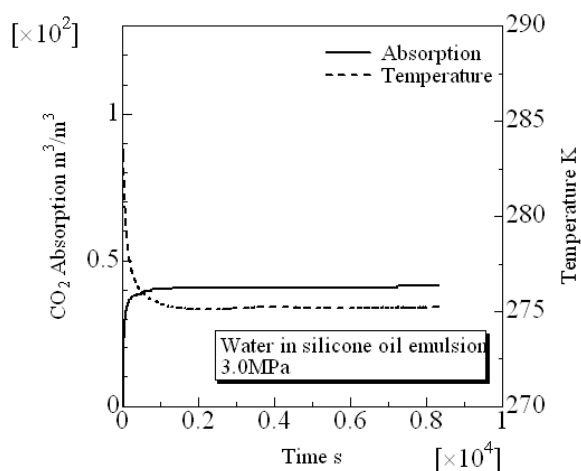


Fig.4 Time histories of CO₂ absorption in silicone oil emulsion at 3.0 MPa in N₂-CO₂ gas.

量は測定誤差範囲内でありシリコンオイルに吸収されていないと思われるが、混合ガスでは $43 \text{ m}^3/\text{m}^3$ の吸収があったためシリコンオイルは二酸化炭素を選択的に吸収したと考えられる。しかし、同様に混合ガスを 5.0 MPa で一定に供給した実験も行ったが、吸収量は $51 \text{ m}^3/\text{m}^3$ であり、混合ガスを用いた場合の吸収量は二酸化炭素単体での吸収量よりも少ないことが認められた。また、超純水に対する窒素の吸収量の測定も行ったが、圧力条件 3.0 MPa で吸収量 $0.3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ であり、吸収は行われなかった。

図 3 にエマルジョン試料に二酸化炭素と窒素の混合ガスを 4.3 MPa で加圧した際の気体吸収量と温度変化を記した。左縦軸が吸収量、右縦軸が温度変化を表しており、 $3.5 \times 10^3 \text{ s}$ 付近で平衡に達した。また、 $1.6 \times 10^3 \text{ s}$ で温度上昇が認められ、恒温槽の設定温度である 275 K から圧力条件 3.0 MPa での二酸化炭素ハイドレート生成温度である 277 K まで上昇した。図 4 はエマルジョン試料に混合ガスを 3.0 MPa で加圧した場合のガス吸収量と温度変化である。吸収量、温度変化ともに $1.7 \times 10^3 \text{ s}$ 付近で平衡に達した。以上より混合ガス 3.0 MPa の条件下では二酸化炭素ハイドレートは生成されなかったが、 4.3 MPa の条件下では二酸化炭素ハイドレートが生成したと考えられる。混合ガスの二酸化炭素濃度は 70% であるため、 4.3 MPa での二酸化炭素の分圧は 3.0 MPa となり、 3.0 MPa では 2.1 MPa となる。すなわち混合ガスの圧力が 3.0 MPa では二酸化炭素の分圧が二酸化炭素ハイドレート生成条件を満たさず、 4.3 MPa では二酸化炭素ハイドレート生成条件を満たしたと考えられ、排気などの混合気体から二酸化炭素ハイドレートを生成するには分圧で圧力条件を満たす必要があると考えられる。

混合ガスを 4.3 MPa で供給した図 3 の実験では二酸化炭素が $95 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 吸収されているが、同じ成分であるシリコンオイル 0.75 、超純水 0.2 、

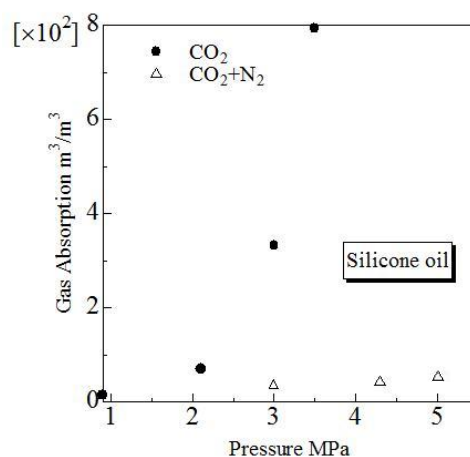


Fig.5 Effect of pressure in gas absorption.

界面活性剤 0.05 を調製した試料を用い、二酸化炭素を 3.0 MPa で加圧した場合には $282 \text{ m}^3/\text{m}^3$ の吸収量があった。図 2 のシリコンオイルのみを試料とした場合と同様に、二酸化炭素と窒素の混合ガスでは吸収量が減少した。

図 5 はガスの供給圧力を変化させた場合の二酸化炭素と混合ガスのシリコンオイルに対する吸収量の変化である。二酸化炭素では供給圧力の上昇とともに吸収量が急激に増加するが、混合ガスでは供給圧力の影響が少なく、窒素の影響が存在すると考えられる。

4. 結言

- (1) シリコンオイルは二酸化炭素を選択的に吸収し、さらにエマルジョンを用いることにより、そのハイドレート化が可能である。
- (2) 二酸化炭素と窒素の混合ガスからエマルジョンを用いて二酸化炭素ハイドレートを生成する場合、吸収に必要な圧力は増加する。
- (3) 窒素はシリコンオイル、水に溶解しないが、二酸化炭素の吸収量に影響を与える可能性がある。