

油中水滴型エマルジョンを利用した二酸化炭素固定化における 塩化物混入の影響

日大生産工 (院) ○岩田 健吾 日大生産工 中川 一人
日大生産工 今村 幸 日大生産工 山崎 博司

1. 諸言

近年の化石燃料消費量増加に伴い、二酸化炭素排出量の増加が現在の環境問題として挙げられている。そのため省エネルギーの推進、燃料転換などが進められているが、二酸化炭素排出量削減は達成できる水準には至っていない。そのため現在二酸化炭素回収貯留技術が注目されており、その中に二酸化炭素ハイドレートの利用技術がある⁽¹⁾。しかしながらハイドレートは氷塊として生成されるため輸送性、生成効率の面で課題がある。著者らはこの課題を解消するための手法としてエマルジョンを用いたスラリー状でのハイドレート生成の有効性を検討してきた⁽²⁾。

本研究では輸送性、生成効率を向上させた二酸化炭素ハイドレートの生成を目的とし、油中水滴型エマルジョンを用いたハイドレート生成実験を行った。本実験では、塩化物を溶解させた水溶液をエマルジョンの水成分として用いた場合の二酸化炭素吸収量への影響について実験、検討を行った結果について報告する。

2. 実験装置および方法

図1に実験装置の概略図を示す。反応容器は内容積 500 ml、設計圧力 20 MPa の SUS 316 製の密閉容器である。上部に2段4枚羽の攪拌子を取り付けた攪拌装置が取り付けられており、500 rpm に定回転制御されている。冷却装置はチラーユニットと恒温槽から構成されており、一定温度に制御されている。温度変動は ± 0.1 K である。二酸化炭素供給にはピストンおよびシリンダを用いておりガス供給の際、圧力減少を検出して補正することで反応容器内の圧力が一定に保たれる。測定装置では圧力、温度、ガス流量の測定を行っている。圧力測定では反応容器内およびシリンダ内の圧力測定を行い、温度測定では K 型熱電対を使用し、反応容器内の上部、中部、下部の3点および恒温槽内の冷却液の温度を測定した。流量測定ではガス供給装置のピストン変位より求めている。以上の測定値を 2 s 間隔でデータロガーに記録した。

実験試料は炭化水素と界面活性剤、塩化物を溶解させた水溶液で構成されている。ベース油である炭化水素には直鎖系のオクタン、デカン、ドデカンを用いており、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。水溶液の溶媒には超純水を、溶質である塩化物には塩化ナトリウム (以下 NaCl) および塩化マグネシウム六水和物 (以下 $MgCl_2$) を用いた。水溶液調製では超純水の質量に対し、塩化物を 5 wt% から 30 wt% の範囲で溶解させた。水溶液調製にはマグネチックスターラを用いて 300 rpm 程度で2分間

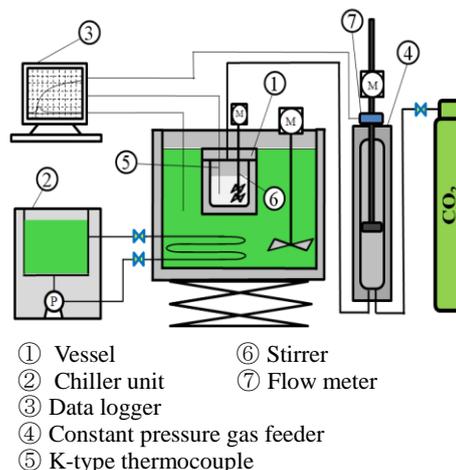


Fig.1 Schematics of Experimental apparatus.

攪拌して調製を行った。エマルジョン試料の調製にはホモジナイザを用いた。界面活性剤および炭化水素の体積割合はそれぞれ 0.05, 0.75 で一定とし、上記の試料を 10000 rpm 程度で 2 分間攪拌することで油中水滴型エマルジョンを作成した。また塩化物混入による界面活性剤への影響について検討するため、NaCl 5 wt%、ベース油にデカンを用い、水成分の体積割合を一定として界面活性剤の割合を 0.03 および 0.07 に変化させた実験も行った。

実験ではエマルジョン試料を反応容器内に密閉封入し、攪拌しながら 275 K で一定としている恒温槽内に浸漬、冷却しながら一定圧力で供給、吸収量がほぼ一定となるまで行った。なお、ガス供給圧力は 3.0 MPa で一定とした。

3. 実験結果および考察

図2は NaCl を溶解させた際の二酸化炭素吸収量の結果である。油成分にはデカンを用いている。左縦軸は二酸化炭素吸収量、右縦軸はエマルジョン試料温度、横軸は実験経過時間を示している。なお、二酸化炭素吸収量は 275 K、大気圧下で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している。また換算の際、理想気体の状態方程式およびファンデルワールスの状態方程式の二つを用いたが、両者の差が微小であるため、ここでは理想気体の状態方程式による換算結果を用いている。NaCl 5 wt% 溶解させた場合にはハイドレートが生成されたことが確認できたが、10 wt% 以上ではハイドレート生成が確認されなかった。これは水成分に NaCl を溶解させたことによる凝

Effect of chloride addition for carbon dioxide sequestration using water-in-oil emulsion

Kengo IWATA, Kazuto NAKAGAWA, Osamu IMAMURA and Hiroshi YAMASAKI

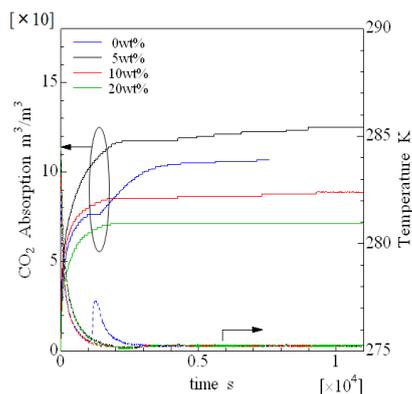


Fig.2 Time histories of the CO₂ absorption of W / O emulsion with sodium chloride dissolution

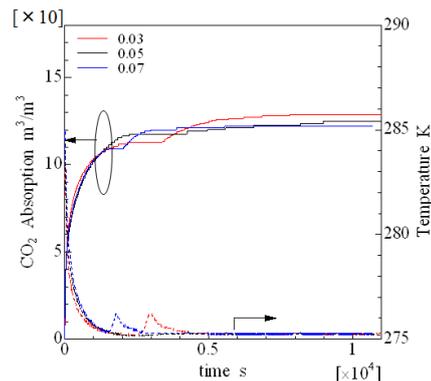


Fig.4 Effect of surfactant contents for CO₂ hydrate production

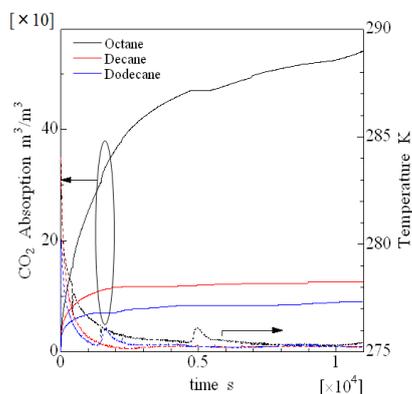


Fig.3 Time histories of the CO₂ absorption of W / O emulsion with various hydrocarbon

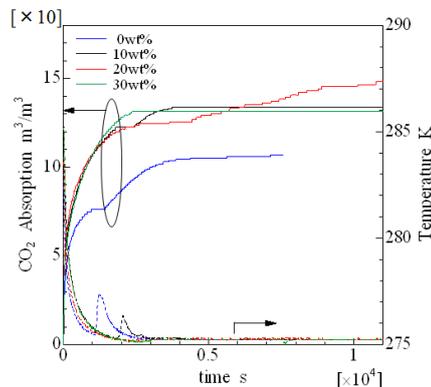


Fig.5 Effect of magnesium chloride dissolution in CO₂ absorption

固点降下により、ハイドレート生成条件が変化するためだと考えられる⁽³⁾。しかし 5 wt% 溶解ではハイドレートが生成されたことから、デカンをベース油とした場合、少量の塩化ナトリウム混入は二酸化炭素の総吸収量に影響を与えることが確認された。

図 3 は NaCl 5 wt% 溶解した際の各油成分における二酸化炭素吸収量の結果である。5 wt% 溶解させた場合では全ての油成分においてハイドレート生成が確認されたが、10 wt% 溶解ではハイドレート生成を確認することができなかった。このことから油成分を変化させた場合でも塩化物溶解量によってはハイドレートが生成されないことが確認された。

図 4 は NaCl 5 wt% 溶解における界面活性剤の割合を変化させた場合の二酸化炭素吸収量の結果である。油成分にはデカンを用いており、全ての体積割合において総吸収量がほぼ同じであったが、再吸収の開始時間に差異が認められた。これは界面活性剤の体積割合を変化させたことで、エマルジョン中の水成分の分散状態と安定性に影響を与えたことが一つの要因と考えられる。

図 5 は MgCl₂ を溶解させた際の二酸化炭素吸収量の結果である。油成分にはデカンを用いており、MgCl₂ 20 wt% まではハイドレート生成が確認できたが、30 wt% では生成確認ができなかった。これは NaCl を溶解した時と同様、MgCl₂ を水成分に溶解させたことで、ハイドレート生成条件に変化を与えたためと考えられる。また本結果より MgCl₂ は NaCl よりも温度条件に与える影響が小さいため 20 wt% までハイドレートが生成されたものと推測される。

4. 結言

輸送性、生成効率を向上させた二酸化炭素ハイドレートを生成することを目的とし、塩化物を溶解させた水溶液をエマルジョンの水成分として用いた場合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) NaCl 水溶液を用いた場合、5 wt% まではハイドレートを生成することができるが、5 wt% を超える条件では生成されないことが確認された。
- (2) NaCl 水溶液を用いたエマルジョンにおける油成分変化でも、5 wt% を超える条件では生成されない。
- (3) 塩化物混入エマルジョンにおける界面活性剤の割合変化は、総吸収量には影響を与えないが再吸収の開始時間に影響を与えた。
- (4) MgCl₂ 水溶液を用いた場合、NaCl 水溶液よりも高い濃度までハイドレート生成することが可能であった。

5. 参考文献

- (1) 西尾匡弘 他 10 名, CO₂ の分離・回収と貯留隔離技術～低炭素社会を実現する最先端テクノロジーと展望～, NTS, (2006), pp 31 - 32
- (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作成, 第 18 回日本エネルギー学会大会講演要旨集, (2009), pp 420 - 421
- (3) 吉岡 裕之, 太田 正廣, 野沢 良, ハイドレート生成による塩水の淡水化に関する研究, 第 17 回日本エネルギー学会大会講演要旨集, (2008), pp 52 - 53