

装置設計と状態方程式の構築

辻 智也 (応用分子化学科)

【緒言】二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量規制が立法化されつつあり、かつ原油高騰が続く今日、新燃料が注目されている。水素や含酸素化合物であるバイオエタノール、ジメチルエーテルも、その1つであり、生産工学研究所研究プロジェクトにおいて水の高度利用として“ハイドレートを利用した水素貯蔵法”および“ジメチルエーテル(DME)を用いたオイルシェール、ピチューメンからの有効成分抽出、脱水脱硫、溶媒回収連続プロセス開発”を計画・実行中である。講演では、この2テーマについて概略を紹介する。

【ハイドレート生成、貯蔵に関する相平衡測定】水素は燃焼時に二酸化炭素を排出しないクリーンエネルギーの1つであるが、臨界温度が33.2 K<sup>1)</sup>の極低温に存在し、ヘリウムに次いで液化温度が低い化合物である。そのため、燃料電池として用いる際には、その貯蔵法が問題となっている。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)では燃料電池自動車で500 kmの航続距離を実現するには、燃料タンクとして体積充填率35 kg/m<sup>3</sup>、質量充填率5 mass%が必要とされている<sup>2)</sup>。気体状態で、この値を維持しようとすると70 MPaの超高压ボンベが必要となる。そのため、アラネート熱分解、ナフテン脱水素反応、パラジウム水素吸蔵、カーボンナノチューブなどが提案されているが、水素ハイドレートも有力視されているものの1つである。ハイドレートは、いわゆる水の“かご”にゲスト分子を包接した氷様化合物である。図1には典型的なハイドレートの構造をしめした<sup>3)</sup>。I型は5角形12面からなる正12面体(5<sup>12</sup>)のSmall cage

2個と5角形12面と6角形2面からなる14面体(5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>)のLarge cage 6個からなり、全体としては体心立方格子が形成されている。一方、II型はI型と同じ5角形12面からなる正12面体(5<sup>12</sup>)のSmall cage 16個と5角形12面と6角形4面からなる16面体(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)のLarge cage 8個からなるダイヤモンド型格子となる。ゲスト分子と“かご”は分子の大きさ(cavity)に大きく依存し、分子径の小さい水素はハイドレートを形成しないものとされていた。しかし、2002年、Maoら<sup>4)</sup>によると240~249 K、200~300 MPaで水素充填率5.4 mass%の水素ハイドレートが見出され、“かご”に複数個の水素分子が包接されている報告されている。この時点では70 MPa超高压ボンベよりもさらに加圧が必要であるが、Florusseらの報告<sup>5)</sup>では水素テトラヒドロフランダブルハイドレート(nH<sub>2</sub>・8THF・136H<sub>2</sub>O)、すなわち16個の空“かご”に水素分子を包接させる方法が提案され、驚くことに279.3 K、5 MPaでも安定に存在する。すなわち、従来のTHFハイドレートを僅かに水素加圧しているに過ぎない。演者らの研究<sup>6)</sup>では、一般にメタンなどの軽質炭化水素の場合、水からハイドレートを合成する際には、ヘンリー定数が400 MPa程度であるため、水への溶解度が小さく、

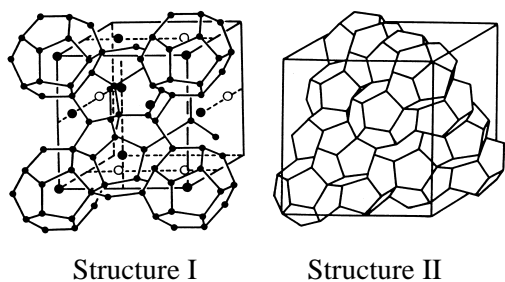


図1 ハイドレートの構造

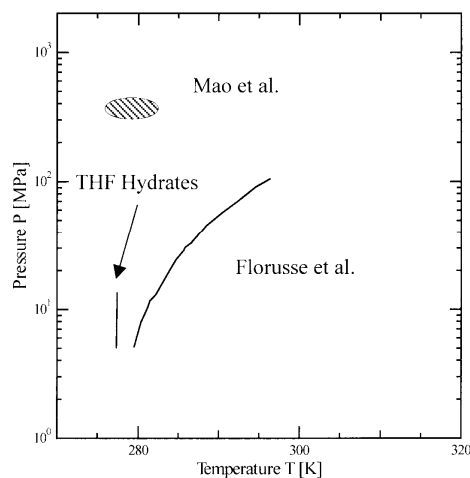
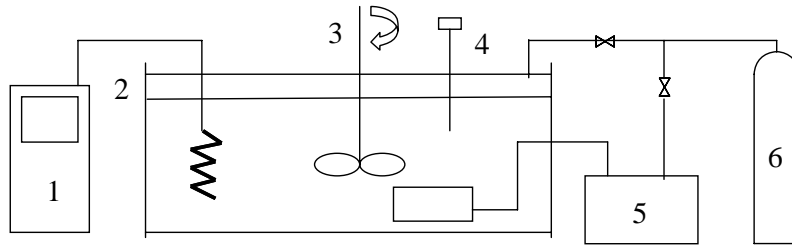


図2 水素ハイドレート生成条件



1: Handy Cooler 2:THF/Water Bath 3: Agitator 4: Thermistor  
Thermometer 5: Nano Bubble Generator 6: Hydrogen Cylinder

図3 水素 THF ダブルハイドレート生成装置

拡散律速となり十分に大きな結晶は得られない。水素のヘンリー定数を考えるとメタンの1/2程度であり、かつ温度を上昇させなければ溶解度が増大しないという水素特有の性質がある。そこで研究では、水素ナノバブルを THF 水溶液中に分散させ冷却する方法を検討している。

図3に装置の概略をしめした。装置は単純であり、THFを水とハイドレートを生成する化学量論比で混合し、水素加圧下でナノバブル発生装置により、水素を溶媒中に分散させ、投込クーラで冷却を行うものであり、生成物はラマン分光により同定する予定である。

【地下エネルギー資源の脱水・抽出プロセスに関する相平衡】DMEは、これまでフロン代替の増霧剤として利用されてきたが、流動層触媒が開発され一酸化炭素と水素から直接合成可能となり、現在80000 ton/yearの燃料製造プラントも稼働している。DMEはエーテルであり、分子量もプロパンとほぼ同一であることから、液化石油ガス(LPG)と類似の物性を持つと考えられている。しかし、演者らの研究調査<sup>7)</sup>では、液体としてのDMEはプロパン～ブタンの軽質炭化水素とは性質が大きく異なる点もある。図4に373.65 KにおけるDME+水系の相平衡<sup>8)</sup>をしめした。DMEは一般の炭化水素と完全相容性をしめす。しかし、水10.4 mol%、水はDME24.5 mol%それぞれ溶解して、3相共存状態となる。さらに、圧力を印加すると50 MPa付近で液液臨界が現れ、水相とDME相は再び相容状態となる。もう1つの特徴は硫黄化合物と特異的に相互作用することである。図5に283.15 KにおけるDME+二酸化硫黄系の気液平衡をしめした<sup>9)</sup>。図より、一般的な共沸系とは異なり、共沸点が圧力の極小値に対応する。これは、アセトン+クロロホルム、ジメチルスルホキシド+水

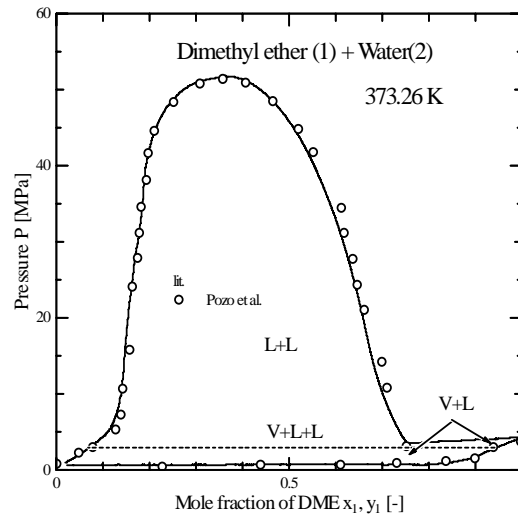


図4 ジメチルエーテル+水系の相平衡 (373.26K)

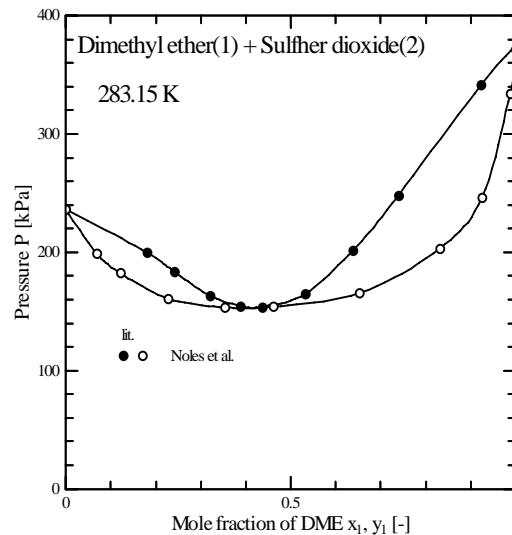


図5 ジメチルエーテル+二酸化硫黄系の相平衡 (283.15K)

系に見られるような水素結合ブリッジ形成に伴い、極端な安定化が起こることを示唆するものである。すでに、電力中央研究所<sup>10)</sup>では、DMEの親水性を利用した泥炭の脱水を行っているが、演者が提案するプロセスは、相平衡・熱物性の観点からオイルシェール、ビチューメンに含まれる重質油に対してDMEを高度に利用するものである。図6に現在検討中の装置の概略をしめた。はじめにDMEの低粘性と両親媒性を活かし、抽出槽でオイルシェール、ビチューメンから非加熱で重質油を抽出する。次に抽出液貯留槽で水や硫黄化合物との特異な相互作用を利用し、非加熱脱水脱硫を行う。ここで水相とDME相を分離して、前者をドレインからは廃棄する。DME相は溶媒回収槽を冷却することにより、蒸留され、缶出液として重質油を濃縮回収することができる。さらに、抽出液貯留槽からの回収時にはプロパン並の揮発性を利用すれば、脱溶媒プロセスも不要になる。

**【相平衡推算のための状態方程式】** 高温高压水中での反応と平衡に関する研究では相平衡の推算法の確立が重要であり、そのための状態方程式の開発は必要不可欠なものとなる。相平衡、P-V-T関係のみならず熱物性全般を推算できる状態方程式としてはビリアル展開型の高精度

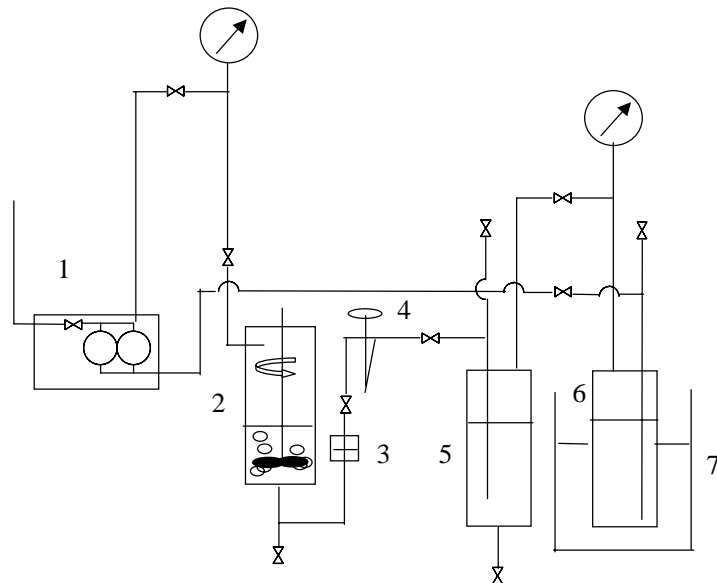
なものが必要不可欠であり、これまでBenedict-Webb-Rubin(BWR)式<sup>1)</sup>を検討してきた。BWR式を次式にしめす。

$$P = RT\rho + (B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2})\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad (1)$$

BWR式は本研究で対象としている水素についてはCooperら<sup>1)</sup>の研究により8つの定数が報告されているものの、水、DME、THFなどの極性溶媒に対する報告例はない。そこで、本年度はこのうち分子構造が最も単純で極性の小さいDMEについて定数決定をこころみた。Joffeの対応状態原理<sup>1)</sup>を用いて臨界温度および臨界圧力を変数として普遍化すると次式となる。

$$P_r = \frac{T_r}{v_r} + (B_{0r}T_r - A_{0r} - \frac{C_{0r}}{T_r^2})\frac{1}{v_r^2} + (b_rT_r - a_r)\frac{1}{v_r^3} + \frac{a_r\alpha_r}{v_r^6} + \frac{c_r}{T_r^2v_r^3}(1 + \frac{\gamma_r}{v_r^2})\exp(-\frac{\gamma_r}{v_r^2}) \quad (2)$$

ここで  $v_r = \frac{P_c}{\rho RT_c}$  を代入して(1)と(2)式を比較す



1: HPLC Pump 2: Extraction Cell 3: Inline Filter 4: Back Pressure Regulator 5: Extract Reservoir 6: Solvent Storage Cell 7: Low Temperature Cell

図6 有効成分抽出、脱水脱硫、溶媒回収連続プロセス

ると次式に対応する。

$$B_{0r} = B_0 \frac{P_c}{T_c} \quad (3) \quad A_{0r} = A_0 \frac{P_c}{R^2 T_c^2} \quad (4)$$

$$C_{0r} = C_0 \frac{P_c}{R^2 T_c^4} \quad (5) \quad b_r = b \frac{P_c^2}{R^2 T_c^2} \quad (6)$$

$$a_r = a \frac{P_c^2}{R^3 T_c^3} \quad (7) \quad c_r = c \frac{P_c^2}{R^3 T_c^5} \quad (8)$$

$$\alpha_r = \alpha \frac{P_c^3}{R^3 T_c^3} \quad (9) \quad \gamma_r = \gamma \frac{P_c^3}{R^2 T_c^2} \quad (10)$$

もし、対応状態原理が完全であれば、いかなる物質から求めた普遍化定数は同一の値になる。しかし、プロパンおよびブタンから算出した値は僅かに異なるために、これらの物質を第1および第2基準とし、偏心因子を用いて3変数対応状態原理を適用したLee-Kesler式を考えた<sup>7)</sup>。

$$Q_r = \frac{Q_{r,R1} - Q_{r,R2}}{\omega_{R1} - \omega_{R2}} (\omega - \omega_{R2}) + Q_{r,R2} \quad (11)$$

なお、Cooperら<sup>1)</sup>は本法と類似の方法を炭化水素のBWR定数決定の際に用いているが $\alpha_r$ と $\gamma_r$ については別法で求めている。そこで、本研究では $A_r$ 、 $B_r$ 、 $C_r$ 、 $a_r$ 、 $b_r$ はLee-Keslar法で求め、 $c$ 、 $\alpha$ と $\gamma$ は402.00 Kにおける実測値から決定し

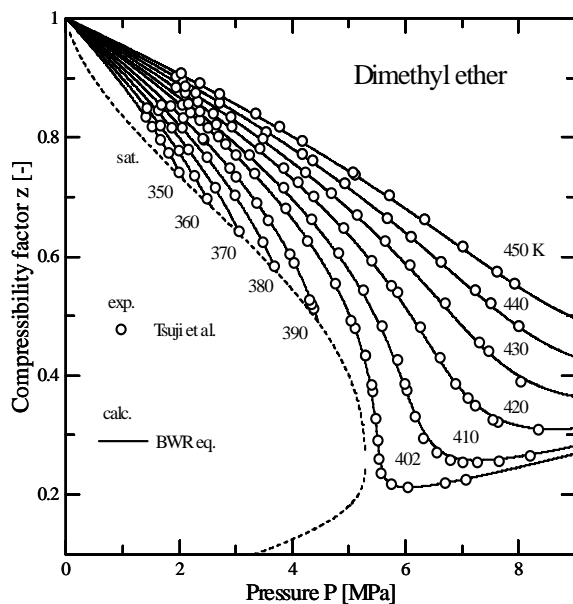


図7 BWR式によるDMEのP-V-T関係の推算結果

た。図7に本法で求めたBWR式を用いたP-V-T関係<sup>7)</sup>の推算結果をしめた。図より、推算精度良好である。さらに、気液共存時の推算に重要となる飽和蒸気圧<sup>7)</sup>の計算を試みた。図8に計算値をしめた。飽和蒸気圧に対しても推算結果は良好であり、現在THFについても同様の定数決定手法を適用している最中である。

#### 【文献】

- 1) Reid et al., "The Properties of Gases & Liquids", McGraw-Hill, New York (1986)
- 2) Itoh, et al., Catalysis Today 56, 307 (2000)
- 3) Sloan et al., "Clathrate Hydrate of Natural Gases", Marcel Dekker, New York (1990)
- 4) Mao et al., Science, 297, 2247 (2002)
- 5) Florusse et al., 306, 469 (2004)
- 6) Tsuji et al., Fluid Phase Equilibria, 228-229C, 499 (2005)
- 7) DME Forum, "DME Handbook", Ohmsha, Tokyo (2006)
- 8) Pozo et al., J. Chem. Eng. Data, 29, 324 (1984)
- 9) Noles et al., Fluid Phase Equilibria, 66, 275 (2005)
- 10) 神田ら, 化学工学会 第72年会要旨集 (2007)

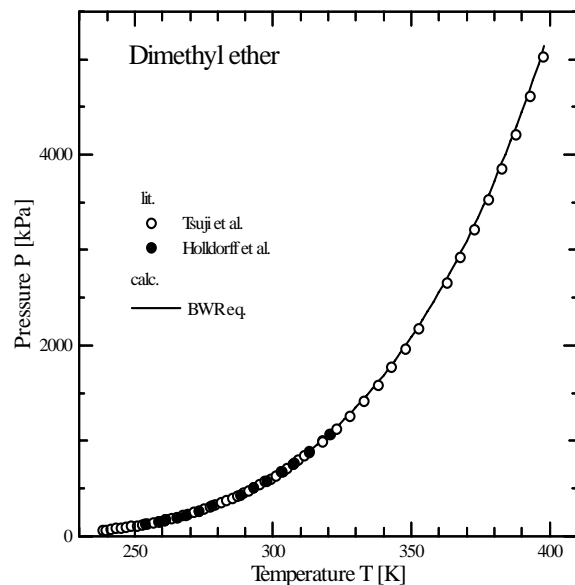


図8 BWR式によるDMEの飽和蒸気圧の推算結果