

新燃料、水素およびジメチルエーテルに関する 燃料回収・貯蔵・分離に関する研究

日大生産工 辻 智也

【緒言】二酸化炭素(CO₂)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。

【ハイドレートを利用した水素貯蔵法】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 K¹⁾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50 kg/m³、質量充填率5 mass%が必要とされている²⁾。気体状態で、この値を維持しようとする70 MPaの超高圧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³⁾。I型は5角形12面からなる正12面体(5¹²)のSmall cage 2個と5角形12面と6角形2面からなる14面体(5¹²6²)のLarge cage 6個からなり、全体としては体心立方格

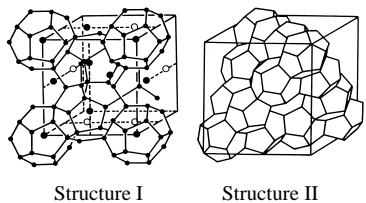


図1 ハイドレートの構造

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(5¹²)のSmall cage 16個と5角形12面と6角形4面からなる16面体(5¹²6⁴)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⁴⁾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超高圧ボンベよりもさらに加圧が必要であるが、Florusseらの報告⁵⁾では水素テトラヒドロフランダブルハイドレート(nH₂·8THF·136H₂O)、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⁶⁾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、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

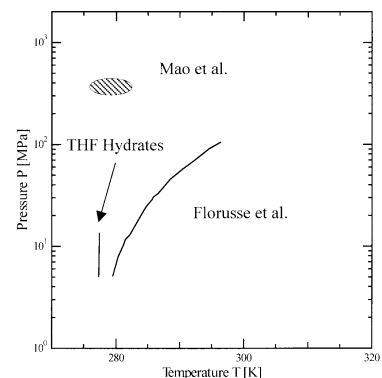
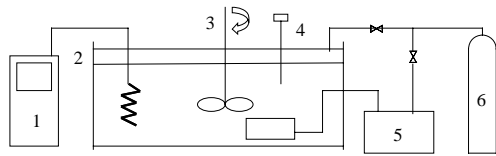


図2 水素ハイドレート生成条件

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。



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

図3 水素 THF ダブルハイドロレート生成装置

【DMEを用いた有効成分抽出、脱水脱硫、溶媒回収連続プロセス開発】DMEは、これまでフロン代替の填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⁷⁾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⁸⁾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DME 24.5 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。もう一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⁹⁾。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¹⁰⁾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、ピ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した。はじめにDMEの低粘性性と両親媒性を活かし、抽出槽でオイルシェール、ピ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。

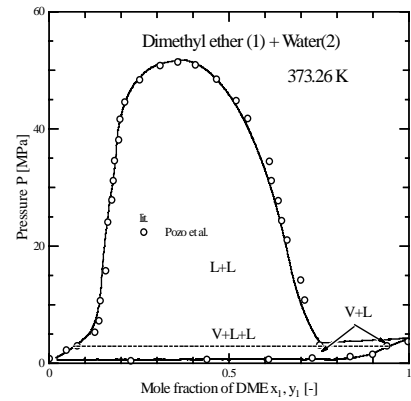


図4 ジメチルエーテル+水系の相平衡 (373.26K)

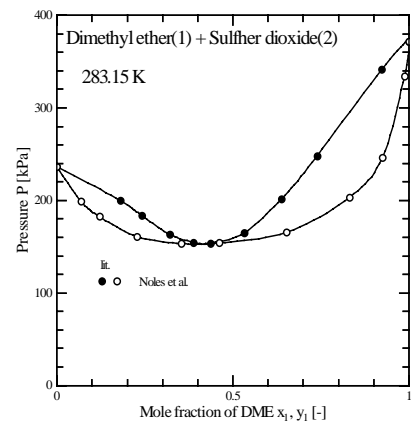
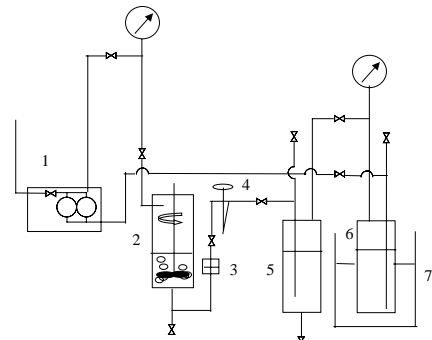


図5 ジメチルエーテル+二酸化硫黄系の相平衡 (283.15K)



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

【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)