

低温・低圧下における炭酸ガスハイドレート生成挙動の検討

日大生産工(院) ○竹内 基 村田 篤 日大生産工 保科 貴亮 辻 智也
産総研 平林 紳一郎 川村 太郎 山本 佳孝

1. 緒言

ガスハイドレートは水分子が水素結合により形成する籠状構造内に、気体分子が内包されたクラスレート結晶である。ガスハイドレートは気体分子の包蔵性が高く、この特徴を活かしたガスの輸送・貯蔵・分離等の工業利用への研究が盛んに行われている。

本研究室では、通常高压の条件下において安定となるガスハイドレートを、低温・低圧下で生成するための研究を行っている。本研究では炭酸ガスを用いたハイドレート生成率の経時変化を測定し、得られた結果に構築したモデルをフィッティングすることで、ハイドレート層内へのCO₂拡散係数を求めた。

2. 微小氷の生成

氷の生成にはFigure 1の装置を用いる。装置は霧発生部、CO₂供給部、冷却部から構成されている。霧発生部の超音波振動子(本多電子製HM-303N型: 振動数2.4 [MHz])によって霧が生成され、減圧状態(0.05 [MPa])で冷却部(設定温度: 203 [K])へ搬送して微小氷が得られた。微小氷を光学顕微鏡を通して撮影し、画像解析ソフトで粒径解析を行った。

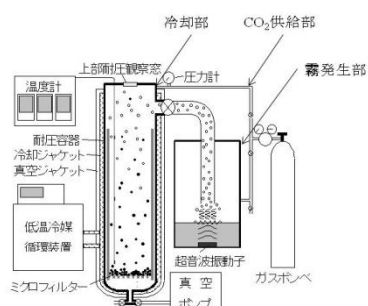


Figure 1 超音波霧化器を用いた低温・低圧ハイドレート製造装置

3. CO₂ハイドレートの生成と生成率測定

CO₂ハイドレートの生成にはFig 1の装置で生成した微小氷を250 [μm]のふるいにより分級したものをを用いる。一定量の微小氷を冷却部(設定温度: 253 [K])に戻し、加圧してハイドレートを生成した。生成率の測定は、ハイドレートをペレット状に成形し、自然分解させて分解前後の質量差から算出した。

4. 結果と考察

画像解析の結果、微小氷は平均粒径が約5.2 [μm]であった。この微小氷を使用し、CO₂により0.7 [MPa]で加圧して得られたCO₂ハイドレート生成率の経時変化の測定結果がFigure 2のプロットである。生成率xの算出は(1)式により行った。

$$x = \frac{W_{CO_2}}{W_{H_2O}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \times 6.23 \quad (1)$$

W_{CO₂}、W_{H₂O}はペレットに含まれるCO₂の質量およびペレット全体のH₂Oの質量である。水和数はYoonら¹⁾が報告した値を用いた。生成速度は初期が最も速く、時間経過につれて低下し、生成率は60 %程で停滞した。生成速度低下の要因として、ガスハイドレートの生成は気体分子が氷粒子表面に接触して進行するため、ハイドレート層内を拡散するCO₂がハイドレート層の成長によって反応界面への到達に時間を要していることが推測された。次に、生成率が停滞する要因として考えられるのは氷粒子がハイドレート化する過程において粒子が膨張し、粒子間の隙間が減少することで氷層下部へCO₂が十分に供給されていないことが影響していると推測された。

5. 生成速度モデル

構築した生成速度モデルはFigure 3のように氷粒子1つに着目したものである。

A Study on formation behavior of CO₂ hydrate under low temperature and low pressure

Motoki TAKEUCHI, Atsushi MURATA, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI, Shinichiro HIRABAYASHI, Taro KAWAMURA and Yoshitaka YAMAMOTO

$$\frac{dn_h}{dt}_{\text{formation}} = k_f A_i (f_i - f_{eq}) \quad (2)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt}_{\text{diffusion}} = 4\pi k_{dh} \frac{r_H r_i}{D} (f_g - f_i) \quad (3)$$

(2)、(3)式はそれぞれハイドレート生成速度およびCO₂拡散速度を表した式である。 f_g 、 f_i 、 f_{eq} はそれぞれCO₂フガシティ [Pa]、氷-ハイドレート界面フガシティ [Pa]、CO₂ハイドレート平衡フガシティ [Pa]である。 r_i および r_H はそれぞれ未反応の氷の半径 [m]および氷粒子の半径 [m]である。 A_i 、 D は反応界面の面積 [m²]およびCO₂ハイドレート層の厚さ [m]である。 k_f 、 k_{dh} はそれぞれ生成速度定数 [mol/Pa/m²/s]および圧力基準の拡散係数 [mol/Pa/m/s]である。物質収支の関係から、(2)、(3)式より以下の関係が導かれる。

$$\frac{dn_h}{dt}_{\text{formation}} = \frac{f_g - f_{eq}}{D/(k_{dh} r_H r_i) + 1/(k_f r_i^2)} \quad (4)$$

次に、圧力基準のCO₂拡散係数 k_{dh} と拡散係数 D_f [m²/s]の関係は(5)式で表せる。

$$k_{dh} = D_f \frac{\rho_{CO_2}}{M_{CO_2} f_{eq}} \quad (5)$$

モデル内で使用する微小氷の粒径については、画像解析の結果得られた粒径分布が母集団に等しいと仮定した。拡散係数のフィッティングを行う際の生成速度定数はClarkeら²⁾が報告した値を用い、粒子間空隙の影響が少ない生成初期のデータを用いてフィッティングを行った結果、拡散係数は 4.4×10^{-16} [m²/s]と見積もられた。Takeya³⁾らはCO₂の拡散係数を 3.9×10^{-16} [m²/s]と報告しており、本研究で見積もられた拡散係数はCO₂ハイドレート生成時の拡散係数としてある程度の信頼性を持ったデータであると推測された。さらに、生成後期の現象を再現するため、CO₂フガシティに補正を加え、Figure 4のように実験結果を精度良く再現することができた。

6. 結論

本研究では平均粒径約5.2 [μm]の微小氷を用いてCO₂ハイドレートの生成率の経時変化を測定した。CO₂ハイドレートの生成は約60 %に達したところで停滞した。この原因として、粒子間空隙の減少が影響していることが推測された。この結果に基づき、氷粒子表面および粒子間へのCO₂分子の拡散に基づくハイドレート生成速度モデルを構築し、フィッテ

ィングによりCO₂の拡散係数は 4.4×10^{-16} [m²/s]と見積もられた。今後は微小氷の充填率および粒径が従来と異なる氷を用いてCO₂ハイドレートの生成実験を行い、引き続き生成メカニズムを検討していく予定である。

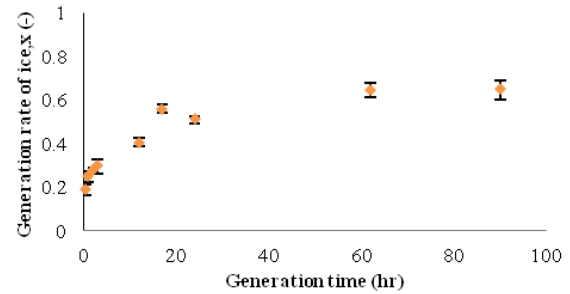


Figure 2 CO₂ハイドレート生成率の経時変化

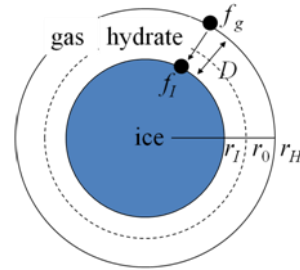


Figure 3 ハイドレート生成速度モデル模式図

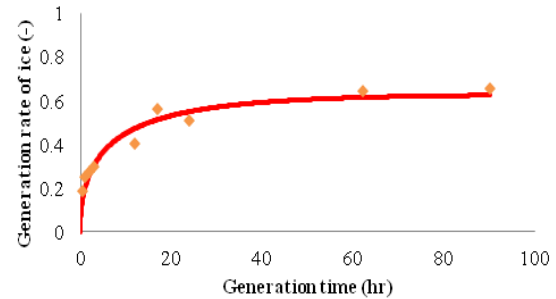


Figure 4 モデルのフィッティング結果

「参考文献」

- 1) JH. Yoon, Y. Yamamoto, T. Komai, H. Haneda and T. Kawamura, "Rigorous Approach to the Prediction of the Heat of dissociation of Gas Hydrates", Ind. Eng. Chem. Res., Vol.42, (2003), 1111-1114
- 2) MA. Clarke and PR. Bishnoi, "Determination of the intrinsic kinetics of CO₂ gas hydrate formation using in situ particle size analysis" Chem. Eng. Sci., Vol.60, (2005), 695-709
- 3) S. Takeya, T. Hondoh and T. Uchida, "In Situ Observation of CO₂ Hydrate by X-ray Diffraction," Ann. NY Acad. Sci., Vol.912, (2000), 973-982