CO₂ Hydrate-液体 CO₂-H₂O 混合系の高圧相挙動[†]

大垣一成・濱中貴大

大阪大学基礎工学部 化学工学科^{††}

CO₂ hydrate-液体 CO₂-H₂O 混合系の相挙動を温度範囲 283.3–288.5 K, 圧力範囲 8–82 MPa で測定した。実測した相の境界は CO₂ hydrate-液体 CO₂-H₂O の三相共存曲線ならびに CO₂ hydrate-液体 CO₂-気体 CO₂-H₂O の四相共存点である。同時に各相の密度逆転現象を観察した。

緒 言

CO₂ による「地球温暖化問題」が注目されるようになってから、化石燃料由来の CO₂ を分離回収して海洋に投棄あるいは一次的に深海底に貯蔵するなどのアイデアが提出された。この場合投入される CO₂ が深海高圧力下の条件で gas hydrate と呼ばれる固体水和物を生成する⁷⁾。したがって長期間安定な CO₂ 貯蔵庫を深海底に設置するためには、あらかじめ CO₂ hydrate を含む液体 CO₂, H₂O などからなる混合系の諸物性を明らかにしておく必要がある。特に CO₂ hydrate を含む混合系の三相共存点の情報は gas hydrate の生成・分解条件に関する基礎データとしてきわめて重要である。しかしながら 3000 m 以深の高圧力下での測定値は Takenouchi らの研究所紀要¹¹⁾しか見あたらない現状である。

本研究では、震とう攪拌式で耐圧 100 MPa の可視式高圧セルを作製し、実験装置および操作の健全性を確認する目的で文献値の多い CH₄ hydrate を含む混合系の三相共存曲線を 100 MPa の圧力まで測定した。CO₂ を含む混合系では、CO₂ hydrate と液体 CO₂ および H₂O とが共存する境界曲線を最高圧力 82 MPa まで実測した。さらに相挙動を検討する際非常に重要な、CO₂ hydrate, 液体および気体の CO₂, H₂O の四相共存点を測定した。また CO₂ の深海底貯蔵に関連して CO₂ hydrate, 液体 CO₂, H₂O 各相の温度・圧力による密度逆転現象を観察した。これら真水系の測定結果は海水系での研究の基礎情報として重要である。

1. 実 験

本研究で使用した実験装置および操作法は平衡データを得る目的で攪拌方式を改良したこと以外はさきに報告

したもの⁸⁾と同じである。高圧セル（厚さ 4 mm, 直径 16 mm のディスク状人工サファイヤ窓を両端に設置した可視式）は円筒形の耐圧約 100 MPa, 内容積約 1 cm³ で、攪拌子として直径 6.5 mm のステンレス球を内蔵している。高圧容器全体を毎秒約 80–100 サイクルで震とうさせるため、攪拌子は震動しながら上下運動や回転運動（震とう器の接触位置により選択可能）により高圧セル内を激しく攪拌し gas hydrate の薄膜を砕くことが出来る。このように流体どうしの接触を確保することが gas hydrate を含む混合系の相平衡関係測定には特に重要である。

所定量の CO₂ および H₂O を増圧器により高圧セルに仕込み温度を徐々に下げながら攪拌を続けると gas hydrate の微粒子が出現する。gas hydrate を含む二相平衡にならないように直ちに昇温（0.2 K の範囲内）し、三相が共存していることを確認しながら攪拌しつづけ温度を微調整する。数時間で温度・圧力は見かけ上安定化するが、さらに断続的に攪拌を行いほぼ一昼夜かけて平衡状態を確認してその時の温度・圧力を CO₂ hydrate (S_h と省略する), 液体 CO₂ (L₂), H₂O (L₁) 三相共存点とした。三相共存状態での各相の密度の大小関係は CCD ビデオカメラによりサファイヤ窓内部の観察から確認した。なお, hydrate 結晶の熟成による変化を確認するため一週間程度結晶を静置したが hydrate 層の構造には明確な相違が見い出せなかった。

四相共存点 (S_h-L₁-L₂-気体 CO₂) は S_h を除く三相共存下で温度を 0.1 K づつ降温させ各温度を一昼夜以上静置させ S_h が存在している温度と消失する温度を確認しその中間温度を±0.03 K の確度で測定した。

平衡温度は IPTS-90 基準の白金抵抗測温体および水の三重点で校正したサミスター温度計（宝工業社製 D 632, 感度表示 1 mK）で測定し精度は±0.02 K であった。また平衡圧力は石英ブルドン管式圧力計（25 MPa まで）と油実荷重圧力計（100 MPa まで）で校正した

[†] 1994 年 12 月 8 日受理

^{††} 〒560 豊中市待兼山町 1-3

Table 1 Three-phase coexisting points of CH₄ hydrate-fluid CH₄-H₂O mixture

T [K]	p [MPa]
284.33	8.53
284.86	8.91
285.71	9.81
285.82	9.97
286.37	10.55
287.91	12.58
290.25	16.21
295.27	30.96
298.26	48.42
301.29	67.05
304.69	98.27

Fig. 1 Three-phase coexisting curve for the CH₄ hydrate system

歪ゲージ式圧力計 (Valcom VPRT 25 MPa と 100 MPa) で測定し精度は±0.2% 以上であった。

なお使用した CO₂ の純度は 99.99 mol% 以上で、H₂O は脱イオン水を精留したものを使用した。

2. 結果と考究

2.1 実験装置の健全性

高圧域での CH₄ hydrate 混合系の平衡関係に関する文献値は数多く、データの信頼性も高い。したがって装置および操作の健全性を確認する目的で、実験に先立ち CH₄ hydrate 混合系の三相共存曲線を実測した。測定結果を Table 1 にまとめ、Fig. 1 には既報の文献値と比較してプロットした。ほとんど全ての文献値および本

Table 2 Three-phase coexisting points of CO₂ hydrate-liquid CO₂-H₂O mixture

N	T [K]	p [MPa]
1	283.22 (±0.03)	4.50 (±0.02)*
2	283.38	8.73
3	283.44	9.27
4	283.83	13.04
5	284.25	17.26
6	284.40	18.88
7	284.84	24.92
8	285.20	29.54
9	285.40	30.89
10	286.00	40.18
11	286.66	48.45
12	287.39	60.36
13	287.48	62.17
14	288.02	71.71
15	288.10	72.77
16	288.59	82.20

* quadruple point (CO₂ hydrate-liquid CO₂-gaseous CO₂-H₂O coexisting point)

研究の測定値は同一の曲線上にあり、本研究の実験法は信頼できるものと考えられる。

2.2 CO₂ hydrate 混合系の三相共存曲線

CO₂ hydrate を含む混合系の S_h-L₁-L₂ 三相共存曲線の文献値は非常に少ない。最高圧力が 10 MPa 以上の報告値は Takenouchi ら¹¹⁾ のものしか見あたらなく、Ng ら⁶⁾ は 10 MPa 以下の数点のデータしか報告していない。これは CO₂ hydrate の生成速度が速く L₁-L₂ 境界面で両相を分断する形で薄膜状に成長し易いため、S_h-L₁-L₂ 三相平衡状態を出現させることの困難さと、共存圧力の温度依存性が大きい (0.1 K で約 1 MPa) ことなど測定上の困難さがその主な理由と考えられる。深海底貯蔵では 30 MPa、場合によっては 80 MPa 以上の圧力下での CO₂ hydrate 生成・分解が問題となるので、圧力範囲の広い高精度の S_h-L₁-L₂ 三相共存曲線の測定データが要求されている。

本研究で得られた S_h-L₁-L₂ 三相共存点のデータを Table 2 にまとめ、Fig. 2 に文献値と比較して示した。図中の低圧力域の S_h-L₁-G、S_h-L₂-G および gas hydrate を含まない L₁-L₂-G の各三相共存曲線については先に報告しているので⁹⁾ここでは平滑曲線のみを示した。Takenouchi らの S_h-L₁-L₂ 三相共存曲線のデータ¹¹⁾は本研究の結果より温度で約 0.25 K 高温側にシフトし、圧力では平均 2.5 MPa 低圧側にシフトしているものの、曲線の全体的な挙動は低圧域を除いてよく一致している。

本実験では三相共存状態での各相の密度の大小関係を目視により観察したが Table 2 中のデータ番号 2-9 で

Fig. 2 Three-phase coexisting curve for the CO₂ hydrate system

は高压容器の上側から L₂, L₁, S_h の順番で三相をなす。さらに高压域のデータ番号 10–15 では L₁, L₂, S_h の順で、またデータ番号 16 では L₁, S_h, L₂ の順となった。高压容器が小さいため端効果が大きいこと、また時間と共に上部に位置していた hydrate 粒子が液体 CO₂ 層と入れ替わる現象等も観察されたため、明確な相配列の境界圧力点は確認できなかった。しかし液体 CO₂ の圧縮性が大きく高温域でも Fig. 3 に示すように S_h 相より L₂ 相の方が密度的に大きくなることが確認できた。

2.3 四相共存点

CO₂ hydrate を含む混合系の相挙動を検討する場合、四相共存点は四本の三相共存曲線の収れん点として重要な意味を持っている。本研究で対象とした S_h-L₁-L₂ 三相共存曲線は二つの四相共存点間を結ぶかたちで存在するが、ひとつの四相共存点は 1000 MPa 付近に存在すると予想される S₁-S_h-L₁-L₂ 共存点 (S₁ は H₂O に富む固体 (氷)) で、もうひとつは本研究で測定した S_h-L₁-L₂-G 共存点である。測定結果は Table 2 中のデータ番号 1 に示し、文献値と比較して Fig. 4 に示した。最も高温 (283.3 K) には Robinson らのデータ¹⁰⁾ が位置し、同じグループの Ng ら⁹⁾ の外挿値は逆に最も低温 (282.9 K) となっている。本研究の測定結果 (283.17 ± 0.03 K), Unruh ら¹³⁾ の測定値 (283.1 K) および Takenouchi らの値 (283.15 K) は ± 0.05 K の誤差内で一致している。先に報告した hydrate 分解点のデータ⁹⁾ も併せて

Fig. 3 Photograph of CO₂ hydrate-liquid CO₂-H₂O three-phase coexistence at 288.59 K and 82.2 MPa

The inside ball is the oscillator of 6.5 mm in diameter. The densities of liquid CO₂ (right and left parts of the bottom), CO₂ hydrate (the major part of the middle), and H₂O (a small part of the top and some water-drops in the hydrate phase) decrease in that order.

Fig. 4 Magnified detail drawing in the vicinity of the quadruple point for the CO₂ hydrate system

示したが本研究の平衡点データより少し高温側にシフトしている。また Takenouchi らの四相共存点データは一致しているものの三相共存曲線の傾きが大きく異なっている。なお四相共存点圧力についてはいずれのデータ

も先に報告した S_h - L_2 -G あるいは L_1 - L_2 -G 曲線上にあり、測定誤差内で一致している。

結 言

最高使用圧力 100 MPa の震とう攪拌式の可視式高压容器を作製し、装置の健全性を CH_4 hydrate 混合系の三相共存曲線測定により確認し、 CO_2 hydrate-液体 CO_2 - H_2O 三相共存曲線ならびに CO_2 hydrate-液体 CO_2 -気体 CO_2 - H_2O 四相共存点を実測した。本研究で得られた真水系の測定結果は CO_2 深海底貯蔵技術にかかわる海水系に対する前段階情報として重要である。

謝 辞 本研究は財団法人レーザー技術総合研究所の「 CO_2 の固定・再資源化の基礎研究」会から援助を受けた。同研究会委員の有益なコメントに対しても感謝する。

Nomenclature

p	= pressure	[MPa]
T	= temperature	[K]
G	= gaseous phase	
L_1	= H_2O -rich liquid phase	
L_2	= CO_2 -rich liquid phase	
S_1	= H_2O -rich solid phase	
S_h	= CO_2 hydrate phase	

Literature cited

- 1) Deaton, W.M. and E.M. Frost, Jr.: *U.S. Bureau of Mines Monograph*, **8**, (1946)
- 2) de Roo, J.L., C.J. Peters, R.N. Lichtenthaler and G.A.M. Diepen: *AIChE J.*, **29**, 651-657 (1983)
- 3) Galloway, T.J., W. Ruska, P.S. Chappelaar and R. Kobayashi: *IEC. Fundam.*, **9**, 237-243 (1970)
- 4) Jhaveri, J. and D.B. Robinson: *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 75-78 (1965)
- 5) Marshall, D.R., S. Saito and R. Kobayashi: *AIChE J.*, **10**, 202-205 (1964)
- 6) Ng, H.-J. and D.B. Robinson: *Fluid Phase Equilibria*, **21**, 145-155 (1985)
- 7) Ohgaki, K. and Y. Inoue: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 1053-1055 (1991)
- 8) Ohgaki, K. and M. Moritoki: *ibid.*, **20**, 317-319 (1994)
- 9) Ohgaki, K., Y. Makihara and K. Takano: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 558-564 (1993)
- 10) Robinson, D.B. and B.R. Mehta: *J. Can. Pet. Technol.*, **48**, 642-644 (1971)
- 11) Takenouchi, S. and G.C. Kennedy: *Geology. Notes no. 293*, Inst. of Geophys., Univ. of California 383-390 (1964)
- 12) Thakore, J.L. and G.D. Holder: *IEC Res.*, **26**, 462-469 (1987)
- 13) Unruh, C.H. and D.L. Katz: *J. Petrol. Tech.*, **1**, 83-86 (1949)
- 14) Verma, V.K.: Ph. D. Thesis, Univ. of Michigan, micro-film no. 75-10, 324 (1974)

Phase-Behavior of CO_2 Hydrate-Liquid CO_2 - H_2O System at High Pressure

Kazunari Ohgaki and Takahiro Hamanaka

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Key words: CO_2 Hydrate, Phase Equilibrium, CH_4 Hydrate, Clathrate, High Pressure

High-pressure phase-behavior of CO_2 hydrate-liquid CO_2 - H_2O mixture was investigated in the temperature range from 283.3 to 288.5 K and over a pressure range of 8 to 82 MPa. The observed phase boundary corresponds to the three-phase coexisting line with a nonvariant point of CO_2 hydrate-liquid CO_2 -gaseous CO_2 - H_2O quadruple point. Phase density-inversion between CO_2 hydrate, liquid CO_2 and H_2O phases was also observed.