

吸着熱測定による石炭へのCO₂溶解可能性の検討とその定量化

環境システムコース エネルギー環境学分野
島田研究室 崎元 尚土

1 緒言

最近、地球温暖化の原因であるCO₂を減少させる技術がいろいろ開発されている中で、コールベッドメタン増進回収法(ECBMR : Enhanced Coalbed Methane Recovery)という技術に大きな注目が集まっている。炭層中にはコールベッドメタン(CBM : Coalbed Methane)と呼ばれる天然ガスがある。炭層に井戸を掘削するだけでもCBMは回収できるが、ECBMRはCO₂を炭層へ注入することで、CBMとCO₂を置換固定し、さらに多くのCBMを回収することを目的とした技術である。この技術はまだ新しく、その経済性、安全性についてはシミュレーションプログラムなどを用いて検討する必要がある。

現在あるECBMRシミュレーションには、基礎式として拡張ラングミュア式(EL式:Extended Langmuir equation)が使われている。この式により、どれだけのCO₂固定量とCH₄回収量があるかを予測することができ、まさにECBMRシミュレーションの根幹となる式となっている。ECBMRシミュレーションにEL式が使われるのは、ラングミュア式が石炭へのCO₂,CH₄,N₂吸着に当てはまるからである。しかし、最近の研究でEL式は石炭への混合ガス吸着に適用できなく、その原因はCO₂が石炭へ溶解しているからだという報告がされている。

石炭へのCO₂,CH₄,N₂ガスの吸着は物理吸着と言われてきたが、もしCO₂が単純に物理吸着するだけでなく、石炭に溶解するとすれば、石炭へCO₂を当てた場合凝縮熱とは異なった吸着熱が得られるはずである。

2 本研究の目的

本研究では以下の事を行う。

単体ガス(CO₂,CH₄,N₂)の吸着量測定

単体ガス(CO₂,CH₄,N₂)の吸着熱測定

CO₂-CH₄置換実験

本研究の目的は、よりCO₂の石炭への微分吸着熱を調べ、CO₂の溶解可能性を

検討し、その定量化を行い、溶解の影響を考慮して置換吸着結果を予測する。

3 実験

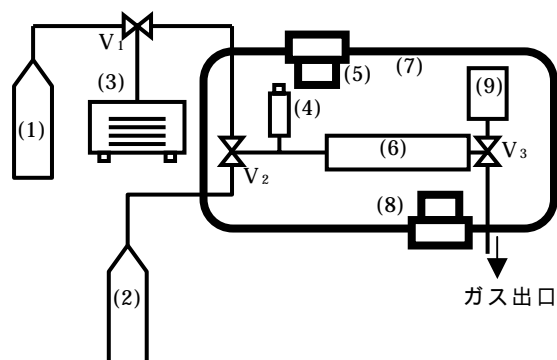
3.1 石炭試料

本実験で用いた石炭試料は赤平炭を用い、粒径は75~150μmにそろえた。また試料は実験温度である35℃で4時間真空に引き、余分な吸着物を脱着させた。

3.2 吸着量 Q_{ad} の測定

3.2.1 実験装置

Fig.1 に実験装置概略図を示す。



- (1)Heポンベ (2)CO₂,CH₄,N₂ポンベ
- (3)真空装置 (4)圧力計 (5)温度制御装置
- (6)Reference セル (7)恒温槽 (8)攪拌装置
- (9)Sample セル

Fig.1 吸着量測定装置概略図

3.2.2 実験方法

実験手順を以下に示す。

Sampleセル・Referenceセル容積を測定。

実験ガスでBlank測定を行う。

試料を投入後、HeでVoid容積を測定する。

Sample・Referenceセルを真空に引き、V₃を閉じる。

Referenceセルに吸着ガスを圧入後、V₂を閉じ、圧力を測定後、V₃を開放する。

吸着平衡圧力を測定後、V₃を閉じる。

～の操作を、圧力を高めながら行い吸着等温線を作成する。

3.2.3 実験結果

石炭へのCO₂,CH₄,N₂吸着量(Q_{ad})を測定した結果Fig.2が得られた。

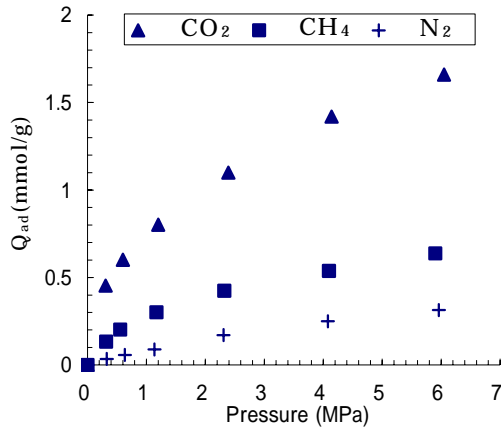


Fig.2 CO₂,CH₄,N₂の吸着量等温線

3.3 吸着熱 q_{total} の測定

3.3.1 実験装置

Fig.3に実験装置概略図を示す。

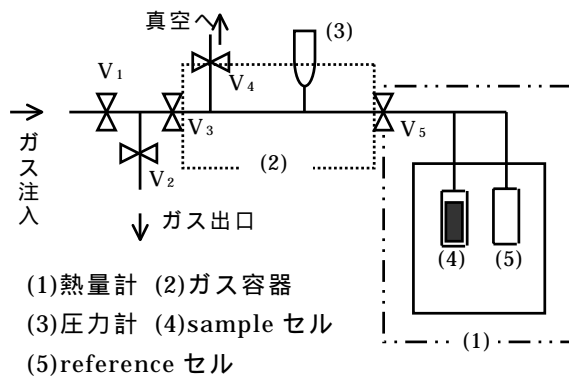


Fig.3 吸着熱測定装置概略図

3.3.2 実験方法

実験手順を以下に示す。
試料投入後、熱量計・ガス容器を真空中に引き、V₅を閉じる。
ガス容器に吸着ガスを圧入後、V₃を閉じる。
V₅を開放し、吸着が平衡に達するまで発生する吸着熱と吸着平衡圧力を測定する。
V₅を閉じる。
～の操作を、圧力を高めながら行い吸着熱等温線を作成する。

3.3.3 実験結果

石炭へのCO₂,CH₄,N₂吸着熱(q_{total})を測定した結果Fig.4が得られた。

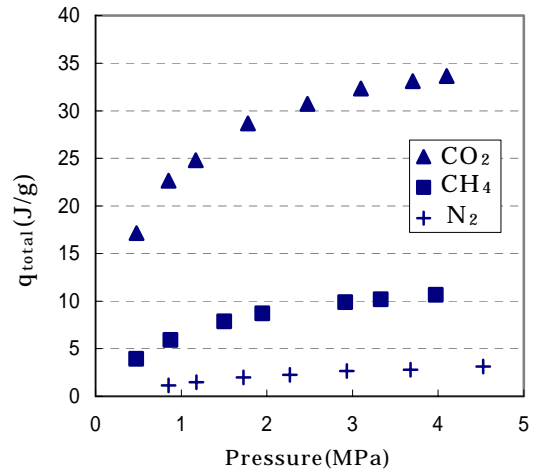


Fig.4 CO₂,CH₄,N₂の吸着熱等温線

3.4 CO₂-CH₄置換吸着実験

3.4.1 実験装置

置換吸着測定には単純ガス吸着で用いたものと同じ実験装置(Fig.1)を用いた。

3.4.2 実験方法

実験手順を以下に示す。
CH₄が2.4MPaで吸着平衡に達するまで吸着等温線を作成する。
V₃を閉じ、Referenceセルを真空中に引く。
ReferenceセルにCO₂を圧入後、V₃を開放し置換吸着を開始する。
平衡圧を測定し、ガスクロマトグラフにかけ、成分を分析し吸着量を計算する。
以上の操作を、で圧入するCO₂圧力を3MPa,4MPa,5MPa,6MPaと違えて行った。

3.4.3 実験結果

CO₂-CH₄置換吸着実験におけるCO₂とCH₄の吸着量(Q_{ad})の結果をFig.5に示す。

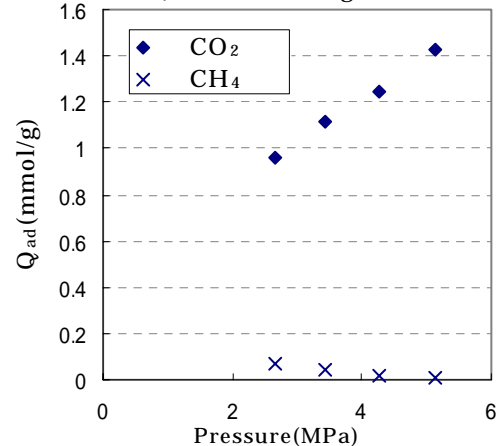


Fig.5 置換吸実験結果

4 考察

4.1 微分吸着熱 q_d の導出

Fig.2とFig.4から単位吸着量当たりの吸着熱(微分吸着熱 q_d)を導出した。

4.1.1 手順

q_d の導出手順を以下に示す。

吸着熱の結果を吸着量の結果に適用するために吸着熱を補間・補外する。

step毎の吸着量 n と吸着熱 q_{total} から微分吸着熱 q_d を計算する。

4.1.2 結果

手順 : Q_{ad} と q_{total} を測定したが、別々の装置で測定した。そのため Q_{ad} と q_{total} の測定点は異なっている。まず、 q_{total} の結果を Q_{ad} に適用するために q_{total} の結果を補間・補外した。Fig.4をみると q_{total} はLangmuir式で予測できることがわかる。Fig.6に q_{total} の予測値と実測値の比較を示す。

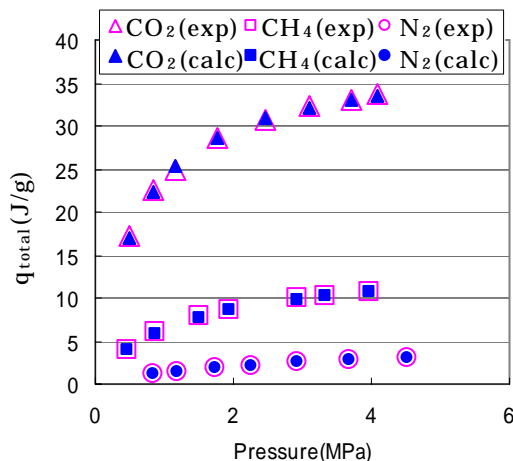


Fig.6 q_{total} の予測値と実測値の比較

手順 : 吸着量等温線と手順 で得られた q_{total} のLangmuir等温線から微分吸着熱 q_d を計算する。 Q_{ad} のstep毎の吸着量 n で吸着熱 q_{total} を割ることで微分吸着熱 q_d が得られる。Fig.7に計算方法概念図、Fig.8にCO₂、CH₄、N₂微分吸着熱の比較を示す。

4.1.3 結論 1

CO₂、CH₄、N₂は物理吸着するため q_d は最終的に凝縮熱付近で落ち着く。凝縮熱はそれぞれ16.9、8.17、5.57(kJ/mol)である。CH₄、N₂の q_d は妥当なことが伺われるが、CO₂は明ら

かに凝縮熱以下となっている。 q_d は q_{total} / n で表せるので、吸着量 n が多く発生したことになる。LarsenとReucroftは、CO₂が石炭に溶解することを示唆している。つまり、通常の物理吸着にCO₂の溶解が加わったために q_d が凝縮熱以下になったと考えられる。

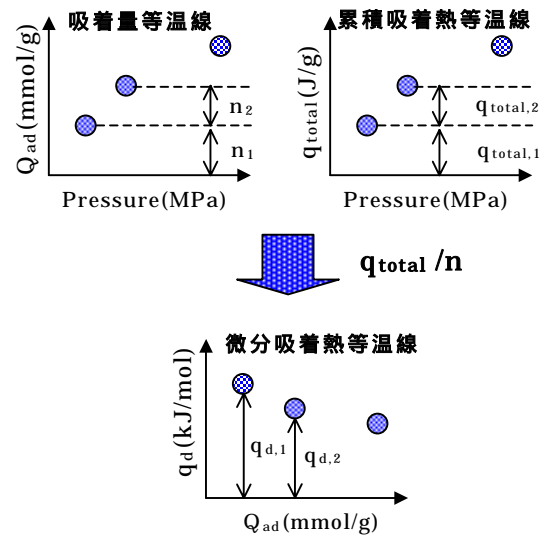


Fig.7 計算方法概念図

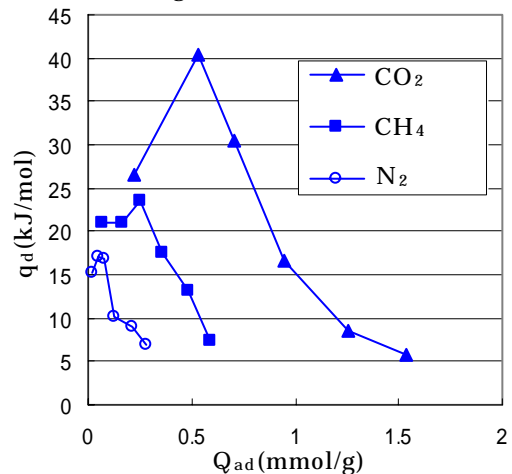


Fig.8 CO₂、CH₄、N₂微分吸着熱の比較

4.2 溶解量の予測と置換吸着への適用

物理吸着であるはずのCO₂の q_d が、凝縮熱以下になるという矛盾から溶解量 Q_{dis} を予測した。さらに、置換吸着結果を、EL式で溶解量を適用することで予測した。

4.2.1 仮定

Q_{dis} を計算するために用いた仮定を示す。

CO₂溶解による発生熱は0(kJ/mol)とする。溶解は q_d が凝縮熱以下のところで起きる。

4.2.2 手順

Q_{dis} 導出とEL式適用手順を以下に示す。
 溶解による発生熱を $0(\text{J/mol})$ とし、微分吸着熱等温線から溶解量を計算する。
 実験で得られた $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置換吸着結果と溶解量を考慮したものを比較する。

4.2.3 結果

手順 :step.m-1 からstep.mで発生した熱量が $q_{total, m}$ 、溶解量+吸着量が n_m とする。ここで溶解量を $Q_{dis, m}$ とすると、仮定より、 $Q_{dis, m}$ は $Q_{dis, m} = n_m \cdot q_{total, m} / 16.9$ で表せる。仮定に基づきこの式を適用するとFig.9の溶解量等温線が得られる。

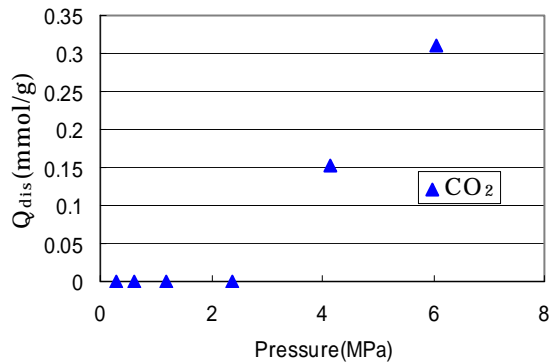


Fig.9 CO_2 溶解量等温線

手順 :EL式では異なった吸着質同士が競合吸着するという仮定がなされている。ここでは、 Q_{dis} は競合吸着しないと仮定する。つまり、 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置換吸着の場合、 CH_4 と競合吸着するのは、Fig.2の CO_2 の Q_{ad} から Q_{dis} を差し引いた分となる。最終的な予測値は競合吸着した吸着量に Q_{dis} を上乗せすることで得られる。Fig.10で $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置換吸着結果と溶解を考慮した場合、しない場合のEL式計算結果を比較する。

4.2.4 結論 2

今回行った溶解量を考慮する方法でどれだけ予測値の正確さが上がったか検討する。Table.1に置換吸着における CO_2 吸着量と CH_4 除去量の実験値と予測値の比較を示す。Table.1から今回行った操作では CO_2 の吸着量にはほとんど影響を与えないことが分かる。対して、 CH_4 に関しては今回行った操作により CH_4 除去量、つまりECBMRという生産量

予測値の精度が約7%向上した。

全体として精度は向上したが、仮定、という不自然な仮定からも改善の余地がまだあると考えられる。

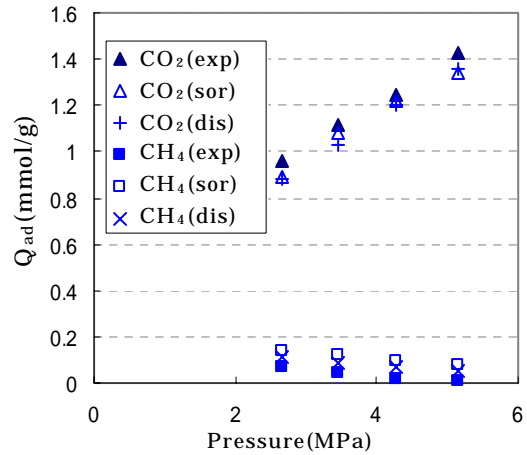


Fig.10 置換吸着の実験値と予測値の比較

Table.1 実験値と予測値の比較

	calc/exp (%)	
	EL(%)	Dissolved(%)
CO_2 (average)	95.3	93.9
CH_4 (average)	82.2	89

5 まとめ

本研究のまとめを以下に示す。

石炭へのガス吸着による累積吸着熱等温線はLangmuir型をとることがわかった。石炭へのガス吸着による q_d は吸着質間で横の相互作用が働くために極大値を示すことから、物理吸着であると考えられる。 CO_2 の q_d が凝縮熱よりも小さくなることから、 CO_2 は石炭へ吸着するだけでなく溶解することが示唆された。

参考文献)

- ・安達和英, 東京大学大学院環境学専攻修士論文, (2005)
- ・島田荘平, 日本エネルギー学会, vol.83, p.291-297(2004)
- ・John W. Larsen, International journal of coal geology, vol.57, p.63-70(2004)
- ・Reucroft, P.J., Patel, H., Fuel, vol.65, p.816-820(1986)
- ・Scott Reeves, 2005 international coalbed methane symposium 0527 (2005)