

TBAF セミクラスレートの結晶生成に関する研究

47-086720 福田 叙彦
指導教員 染矢 聡 准教授

Gas hydrates such as hydrogen and carbon dioxide can be produced in more moderate condition with tetra n-butyl ammonium fluoride (TBAF). But few reliable data such as the crystal growth rate of TBAF semi-clathrate has been obtained. Therefore, in order to measure and estimate the crystal growth rate and an effect of supercooling on it of TBAF semi-clathrate, the temperature increase and its rate were measured in bulk scale. The crystal growth rate in a micro channel was directly observed using a microscope. In addition, the effect of sodium dodecyl sulfate (SDS), a kind of surfactants, was investigated. Furthermore, temperature variation corresponding to crystallization and dissociation was evaluated using LIF.

Key words: TBAF, semi-clathrate, hydrate, crystal growth, growth rate, surfactant, SDS

1 緒言

二酸化炭素の回収や水素の貯蔵・輸送のための媒体としてハイドレートが考えられる。これらのガスハイドレートは一般に高圧・低温の条件下でのみ生成可能であるが、テトラヒドロフラン(THF)、臭化テトラ n-ブチルアンモニウム(TBAB)、フッ化テトラ n-ブチルアンモニウム(TBAF)等を共存させることで、生成に必要な温度・圧力条件を大幅に緩和できる^{1),2)}。しかし、ハイドレートの凝集性や生成・解離の制御が困難なこともあり、実用化には至っておらず、報告されている結晶成長速度や生成誘導時間などのデータには大きな幅がある。特に、TBAF セミクラスレートに関する研究例³⁾は少ない。しかし、TBAF セミクラスレートは融点が常温近傍であるため、上述した緩和剤としての利点に加え、成長速度等の特性調査法の開発に利用しやすい。そこで、本研究では温度制御の容易なマイクロチャンネルを用いて TBAF セミクラスレートの結晶成長速度を結晶の直接観察により測定・評価することを目的とする。さらに、レーザー誘起蛍光法(LIF)によってこの時の温度変化も同時に計測する。また、一部のハイドレートに関して、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)等の界面活性剤を添加すると生成を促進し生成誘導時間が短縮されることや、ポリビニルアルコール(PVA)等の添加により結晶の凝集を抑制できるなどの添加剤の効果が報告されており、本研究ではこれらの添加剤の TBAF セミクラスレートにおける効果も確認する。

2 バルクスケールでの結晶生成実験

2.1 概説

TBAF セミクラスレートの生成条件等の確認及びチャンネルによる実験結果との比較・検討のため、まずバルクスケールでの結晶生成実験を行った。

2.2 実験方法

TBAF 水溶液(75wt%)をイオン交換水で希釈し、12wt%から 40wt%まで 4wt%ずつ異なる濃度の TBAF 水溶液を用意した。また、各濃度の TBAF 溶液に 0.5, 2.0, 5.0mmol/l の SDS, 1000ppm の LABS, および 1.0mg/ml の PVA を添加した溶液もそれぞれ用意した。これらの TBAF 水溶液を容量 3.5ml のガラスキューベットに 2ml ずつ入れ、それらをキューベットのラックに格納し、チラーに浸して冷却した。チラーの冷却温度は 4°C, 7°C, 10°C, 13°C に設定した。キューベットの特定位置に熱電対を挿入し、冷

却開始後の温度変化をデータロガー(KEYENCE, NR1000)によってサンプリング周期 2Hz で取得した。結晶生成終了後、加熱によって結晶を完全に解離させ、溶液を入れ替えずに同様の実験を繰り返し行った。尚、量論平衡濃度近傍の 24wt%, 28wt%, 32wt%, 36wt%の溶液ではこの操作を 3 回行った。また、冷却開始後 60~90 分を経過しても結晶生成が始まらない溶液には、外部から簡単な衝撃を与えて過冷却解除のトリガとした。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 温度変化測定例

チラーの設定温度 13°Cの時の 24wt%および 32wt%の濃度の TBAF 溶液の温度変化を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、各濃度の溶液の温度は冷却温度に到達後、過冷却状態を維持したまま推移し、ある時刻から急激に上昇していることがわかる。これは発熱反応である結晶の生成に因るものであり、視認できたことから明らかである。また、TBAF の濃度によって温度上昇の様子が異なっており、これらの温度変化が生じている区間に着目することで結晶生成の特性を評価することができると考えられる。

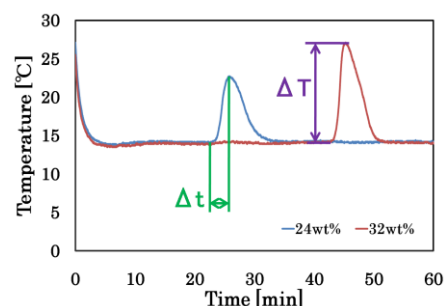


Fig. 1 Sample of temperature variation

2.3.2 温度変化および温度変化率

Fig. 1 の温度曲線の温度上昇開始時の温度と最大到達温度の差(ΔT)を Fig. 2 に示す。ここで、TBAF セミクラスレートには水和数が 28.7(ch29)及び 32.3(ch32)のもの 2 種類が存在することが報告されており、それを元に算出した ch29 及び ch32 の生成可能量を Fig. 2 中に示した。 ΔT の濃度依存性はこの生成可能量の傾向とよく概ね一致しており、量論平衡濃度に近い濃度の溶液ほど ΔT は大きくなっている。また、Fig. 2 からは、 ΔT は過冷却度が大きい場合の方が大きくなっていることもわかる。生成可能量

は過冷却度によらず一定であると考えられるため、過冷却度が大きい場合の方が結晶の実生成量が多くなるとの報告もあるが、平衡濃度では生成終了後に液相がなくなっていたこと、および平衡濃度でも差があることから、他の要因によるものと考えられる。

そこで、Fig. 1の温度差(ΔT)を温度上昇に要した時間(Δt)で割った値を温度上昇率として算出した(Fig. 3)。Fig. 3より、温度上昇率は冷却温度が低く、32wt%に近い濃度の溶液ほど大きくなっていることがわかる。これは、過冷却度が大きく、量論平衡濃度に近いほどやはり結晶を生成しやすく、結晶成長速度が大きいためであると考えられる。従って、Fig. 2の過冷却度による ΔT の差異には、この成長速度の違いに伴う周囲との熱交換の違いが影響していると考えられる。

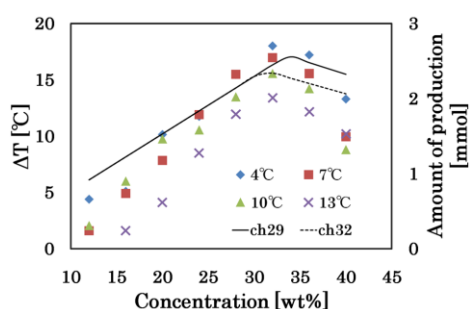


Fig. 2 Temperature increase

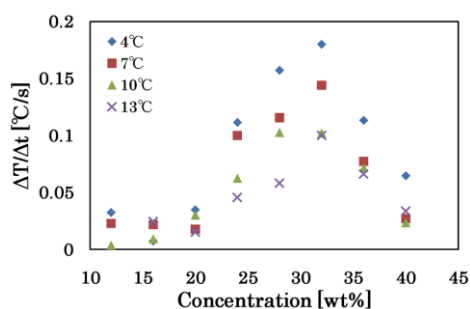


Fig. 3 Temperature increasing rate

2.3.3 添加剤の効果

SDS および LABS には結晶生成を促進する効果があると言われている。そこで、TBAF セミクラスレートにおけるその効果を実証するために、冷却開始から温度上昇開始までに要した時間を生成誘導時間として Fig. 4 にまとめた。これより、SDS および LABS を添加したことによって生成誘導時間が概ね短縮されていることがわかるが、同程度の濃度の SDS の添加によって生成誘導時間が5分の1程度にまで短縮されたことが報告されている THF ハイドレートにおけるほどの生成促進効果は表れていないだけでなく、添加剤を含む溶液の方が生成誘導時間が長くなっているケースもあったことから、これらの添加剤の結晶生成促進効果は TBAF セミクラスレートにおいては十分に確認できなかった。

一方、これらの添加剤が結晶成長速度に与える影響についても考察するために、SDS, LABS, および PVA を添

加した溶液の温度変化率を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、SDS および LABS の添加による変化はほとんど無いことがわかる。即ち、他のハイドレートにおいて確認されている結晶成長速度を増大させる効果も TBAF セミクラスレートにおいては確認できなかった。また、PVA は氷の結晶成長を抑制する効果があることが報告されているが、本実験では PVA の添加による温度上昇率の変化もほとんどなく、PVA もやはり TBAF セミクラスレートの結晶成長を抑制する効果はほとんど無いと言える。

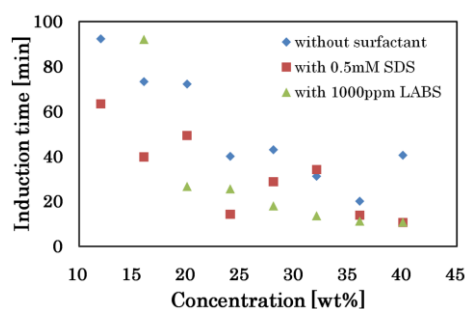


Fig. 4 Surfactant effect on induction time

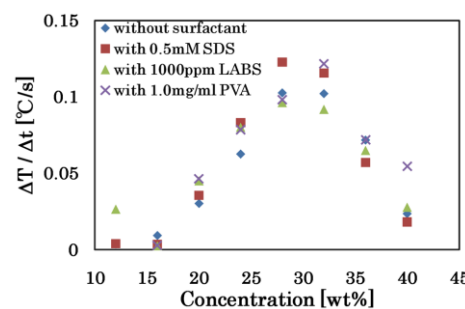


Fig. 5 Surfactant effect on temperature increase

3 マイクロチャンネル内を成長する結晶の直接観察

3.1 概説

バルクスケールでの結晶生成実験によって、結晶成長速度の過冷却度および濃度依存性を推測することができた。そこで、成長速度を測定し、そのセミクラスレートの種類による違いを明らかにするために、チャンネル内で成長する結晶を光学顕微鏡を用いて直接観察した。

3.2 実験方法

バルクスケールでの結晶生成実験の際に濃度調整を行った TBAF 溶液をガラスチャンネル内に満たしてそれを鏡台上のアクリル製温調箱内に設置し、チラーの冷却水を温調箱に流し続けることで温度を制御し(4°Cおよび 10°C)、チャンネル内で結晶が成長する様子を高速カメラ (Photoron, FASTCAM RS) で撮影した。対物レンズの倍率および高速カメラの撮影速度は、使用したチャンネルの流路幅および結晶成長の速さに応じて使い分け、それぞれ 10 倍~60 倍および 60fps(frame per second)~125fps とした。尚、チャンネル内の溶液には過冷却解除のトリガは与えていない。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 0.1mm 幅チャンネルを用いた場合

まず、幅 0.1mm、深さ 0.03mm のマイクロチャンネルを用いた。その結果として、量論平衡濃度近傍の 28wt%、32wt%、および 36wt% の溶液の 4°C における結晶成長速度を Fig. 6 に示す。また、この時の結晶画像の一部を Fig. 7 に示す。Fig. 6 より、28wt% および 36wt% では添加剤の有無による成長速度の違いはほとんどないが、32wt% では SDS および LABS を添加することで成長速度が 3 倍以上に増大していることがわかる。この時、これらは結晶の形状が異なっていることが Fig. 7 より確認でき、その形状から、添加剤なしの溶液では ch32 が、SDS および LABS を添加した溶液では ch29 がそれぞれ生成していると考えられる。ここで、SDS などの界面活性剤は結晶表面の極性を変化させるが、結晶構造を変化させる効果はないと考えられ、実際に 28wt% および 36wt% の溶液では添加剤の有無にかかわらず同様の形状の結晶が生成していた。従って、温度・濃度条件が等しくても異なる種類の結晶が生成し得ると考えられる。また、同じ種類の結晶では濃度によらず成長速度が同程度であることから、成長速度は結晶の種類によって大きく異なることも考えられる。この時、成長速度は ch32 よりも ch29 の方が大きい。本実験では、この 3 種類以外の濃度でも実験を行ったが、微小スケール故の対流の起きにくさと考えられる原因から、結晶を生成しないケースが多く、成長速度を測定することができなかった。

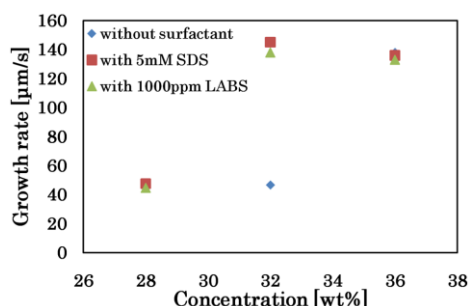
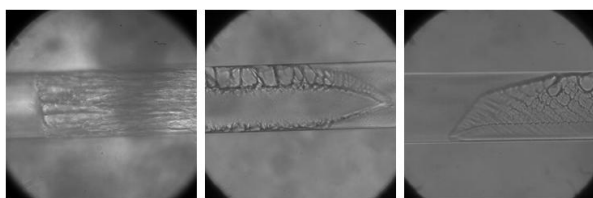


Fig. 6 Crystal growth rate in micro channel(0.1mm)



(a) 添加剤なし (b) SDS 添加 (c) LABS 添加

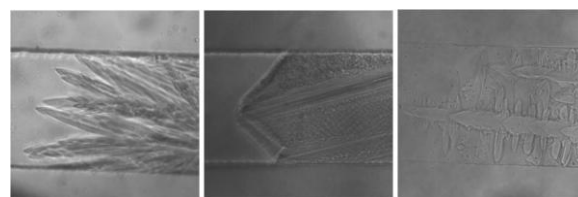
Fig. 7 Crystal image in micro channel(0.1mm)

3.3.2 0.3mm 幅液溜め付きチャンネルを用いた場合

0.1mm 幅のマイクロチャンネルでの結晶成長観察によって、生成する結晶の種類によって成長速度が大きく異なることがわかった。しかし、微小空間では液量が少なく核形成が起きにくかったため、結晶形状を確認しやすく、かつ

より液量の多い 0.3mm 幅のマイクロチャンネルを用いて同様の実験を行った。さらに、核形成開始点を制御するために、流路の一端に 10mm×15mm×0.08mm の大きさの液溜めを設け、その裏側にペルチェ素子を付けることで、液溜め内の溶液のみを調整温度よりもさらに局所的に過冷却状態にし、過冷却解除のトリガとした。

0.1mm 幅チャンネルを用いた時の結果より、結晶成長速度はその種類に依存することがわかったため、ここでは、まずそれぞれの結晶の種類を判別する。4°C および 10°C における 12wt%~52wt% の溶液の結晶画像の一部を Fig. 8 に示す。結晶成長挙動より、4°C・12wt%、16wt% および 10°C・12wt%、16wt%、20wt%、24wt%、28wt% では ch32 であると考えられる棒状の結晶が生成し、4°C・32wt%、36wt%、40wt% および 10°C・36wt% では ch29 であると考えられる 3 次元形状の結晶が生成していることがわかる。さらに、10°C・32wt% では成長過程で ch29 から ch32 へと遷移し、4°C・20wt%、24wt%、28wt% では双方の共晶が生成していると考えられる。このような現象は、平衡付近ではない濃度では、結晶成長に伴う濃度変化によって、局所濃度が不安定になるために起きると考えられる。また、観察結果からは、成長速度をまとめた Fig. 9 中の A の領域において Fig. 8(c) のような ch29 および ch32 とは水和数が異なる結晶が生成している可能性が示唆されている。



(a) 4°C・12wt% (b) 10°C・36wt% (c) 4°C・48wt%

Fig. 8 Crystal image in micro channel(0.3mm)

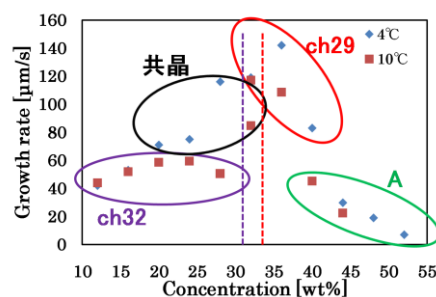


Fig. 9 Crystal growth rate in micro channel(0.3mm)

次に、結晶成長速度について考察を行う。成長速度は、量論平衡濃度近傍では過冷却度が大きい方が大きくなるが、それより低濃度および高濃度域ではほとんど過冷却度に依存せず、量論平衡濃度に近い濃度の溶液ほど大きくなる。さらに、結晶の種類による成長速度の違いを考察するために、28wt% における 4°C (ch29) および 10°C (ch32)、40wt% における 4°C (ch29) および 10°C (新種) の成長速度をそれぞれ比較すると、過冷却度の違いによる

わずかな速度の違いを考慮しても、ch29は他の結晶よりも成長速度が大きいことがわかる。これは、0.1mm幅のチャンネルを用いた場合の結果とよく一致している。

4 結晶成長・解離挙動の定量可視化計測

4.1 概説

マイクロチャンネルを用いた結晶の直接観察によって、結晶成長速度を測定し、生成する結晶の種類によって成長速度が異なることがわかった。そこで、その種類を定量的に評価すると同時に成長および解離に伴う温度変化を評価するために、レーザー誘起蛍光法(LIF)による結晶成長・解離時の温度計測を行った。

4.2 実験方法

本実験では、まず、温度依存性が十分にあるローダミンBの濃度を選定する校正試験を行った。その結果、 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の濃度が最適であるとわかったため、幅・深さ共に0.5mmで液溜めを備え、壁面にこの濃度のローダミンB溶液を塗布したマイクロチャンネルを用意した。尚、校正試験の結果、本実験で用いたチャンネルの蛍光強度の温度感度は約 $2.6\%/\text{C}$ であった。そして、レーザーによってローダミンを励起し、結晶成長および解離挙動を高速度カメラで撮影した。尚、本実験では、ペルチェによる局所的過冷却のみを与えて室温で結晶を生成した。尚、解離の場合も同様にペルチェによる加熱によって液溜め内の結晶から解離を開始させた。

4.3 実験結果および考察

12wt%および36wt%の濃度の溶液の結晶成長・解離挙動について、撮影した画像の特定位置の輝度値の時間変化より温度変化を算出した結果をFig. 10に示す。これより、結晶成長時には温度が増加し、解離時には減少していることがわかり、これは前者が発熱反応で後者が吸熱反応であるそれぞれの反応特性と一致している。ここで、輝度値の変化は全て溶液および結晶の温度変化によるものとしたが、実際には、その他の要因もノイズとして影響していると考えられる。まず、レーザーの入射による影響として、入熱による塗料自体の温度上昇、焼きつきによる消光、および入射光強度のゆらぎが挙げられる。また、ローダミンを塗布した際に濃度勾配が生じ、温度変化に伴う輝度値の変化率が位置によってわずかに異なっていることも考えられる。さらに、本実験では、結晶成長の直接観察と温度測定を同時に行うことを目的としたため、ローダミン塗布面の背後を結晶が通過することで透過光の反射の様子が変化し、結晶が影となって映ることによって輝度値が変化していることが考えられ、これが最も大きな誤差要因となっていると考えられる。実際に、Fig. 10中に点線で示す時刻に結晶の影であるとされる低輝度値領域が輝度値取得点を通り過ぎていることが画像から確認できた。従って、この前後の急激な温度変化にはこの影響も含まれると考えられるため、これ以降のなだらかな温度変化に着目して結晶成長・解離挙動の評価を行う。結晶通過後の温度上

昇率は12wt%および36wt%の溶液でそれぞれ約 $0.057\text{C}/\text{s}$ および $0.11\text{C}/\text{s}$ であった。ここで、生成している結晶の種類はFig. 9よりそれぞれch32およびch29であると考えられ、これは結晶成長速度の傾向と定性的に一致している。また、平衡濃度に近い濃度の方が温度変化率が大きかったバルクスケールでの実験結果($0.0037\text{C}/\text{s}$ および $0.072\text{C}/\text{s}$)とも定性的に一致している。また、結晶解離時には、温度減少率は約 $0.081\text{C}/\text{s}$ と同濃度における成長時の値よりも小さくなった。これは、解離時には吸熱による再結晶化が一部で同時に生じているためであると考えられる。以上のように、結晶成長・解離挙動に伴う温度変化を評価できたが、前述のノイズ等により、精度および信頼性の点で今後さらに手法の改善が必要である。

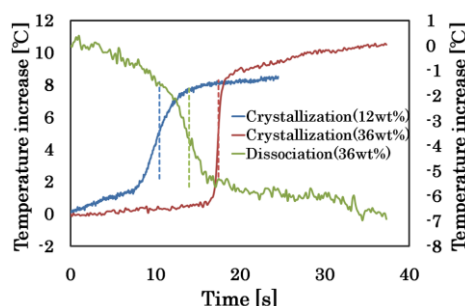


Fig. 10 Temperature variation

5 結論

本研究では、TBAFセミクラスレート結晶の成長速度を測定・評価することを目的とし、生成条件等の確認のために、まずバルクスケールでの結晶生成実験を行った。その結果、結晶生成に伴う温度上昇率は量論平衡濃度に近く、過冷却度が大きいほど大きくなることがわかった。これは結晶成長速度が大きいためであると考えられる。そこで、結晶成長速度をマイクロチャンネルを用いた直接観察によって測定したところ、成長速度は生成する結晶の種類によって異なることがわかり、既知のch29およびch32とは種類が異なると考えられる結晶も確認できた。そこで、これらの結晶の種類を結晶成長・解離時の温度変化をもとに定量的に評価するために、LIFを用いた温度計測を行った。その結果、結晶成長・解離に伴う温度変化を評価できたが、結晶の影による輝度値の変化も生じていると考えられるため、精度および信頼性の点で今後さらに手法の改善が必要である。

文献

- 1) S. Hashimoto, S. Murayama, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki: Chemical Engineering Science, 61, pp. 7884-7888(2006)
- 2) J. Sakamoto, S. Hashimoto, T. Tsuda, T. Sugahara, Y. Inoue, K. Ohgaki: Chemical Engineering Science, 63(24), pp. 5789-5794(2008)
- 3) 水島隆成, 河村洋, 高雄信吾, 矢部彰: 日本冷凍空調学会論文集, 24, pp. 149-157(2007)