

N303

イミダゾリウム塩が CO₂ ハイドレートの平衡物性・生成時間に及ぼす影響

(神戸高専応化)○(正)牧野貴至*・増田裕輝・(阪大基工)(正)菅原 武・(正)大垣一成

【緒言】

ガスハイドレートは水分子をホストとする包接化合物の一種である。その融解エンタルピーはパラフィン類・無機塩水和物類と同等もしくは上回っているため、新しい蓄熱材として期待されている。特に、本研究で注目する CO₂ ハイドレートのエンタルピーは水をも上回っており[1]、優れた蓄熱システムを構築できる可能性がある。しかし、その製造に長時間を要するため、実用化に際しての課題となっている。

近年、イミダゾリウム塩の添加により CO₂ ハイドレートの成長が促進されることが報告された[2]。ただ、イオン種が平衡物性や生成時間にどのような影響を及ぼすか検討を行った例はなく、さらなる情報の収集が望まれている。本研究では 1-ethyl-3-methylimidazolium ([emim])塩に注目し、アニオン種が系に及ぼす影響について、相平衡測定と生成誘導時間測定による検討を行った。

【実験】

相平衡測定 高压セル内にイミダゾリウム塩水溶液を導入し、CO₂ でセル内を置換した後、目標圧力まで加圧した。続いて、冷却と攪拌を行いガスハイドレートを生成させた。その後、徐々に昇温し、ガスハイドレートが消失した点を三相平衡点とした。

生成誘導時間測定 上記と同様に目標圧力まで加圧した後、一定速度で攪拌を行いながらセル内の温度と圧力を計測した。ガスハイドレートの生成によりセル内の温度が上昇するため、本研究では攪拌開始から温度上昇点までを生成誘導時間と定義した。

【結果と考察】

ガスハイドレートを含む CO₂+イミダゾリウム水溶液系の相平衡関係を Fig. 1 に示す。0.10 mol% のイミダゾリウム塩水溶液を用いた場合、イミダゾリウム塩を加えない場合と比較して有意の差は認められなかった。一方、1.04 mol% の水溶液を用いた場合、蒸留水の場合よりも平衡圧力が上昇した。圧力の上昇幅は [emim][Br] の方が [emim][BF₄] よりも大きく、[emim][Br] の方が CO₂ ハイドレート生成に対する阻害効果がわずかに強いことを明らかにした。

生成誘導時間を Fig. 2 に示す。蒸留水を用いた場合、

攪拌開始から CO₂ ハイドレート生成までに平均 24 min を要した。一方、0.10 mol% の [emim][Br] 水溶液を用いた場合、生成誘導時間は平均 16 min と短くなった。[emim][BF₄] [2] だけではなく [emim][Br] でも CO₂ ハイドレートの生成促進効果が発揮されることを見出した。

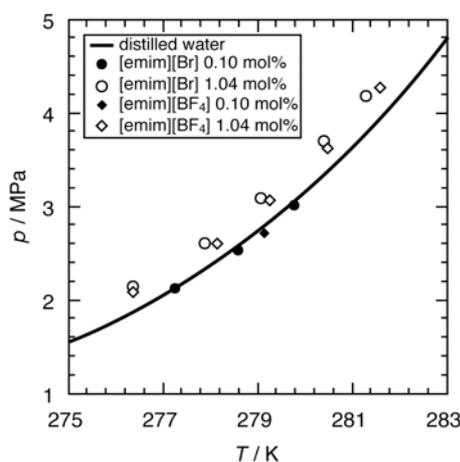


Fig. 1 イミダゾリウム塩が CO₂ ハイドレート系の平衡関係に及ぼす影響.

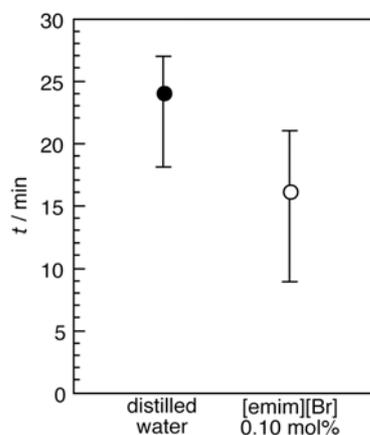


Fig. 2 イミダゾリウム塩が CO₂ ハイドレートの生成誘導時間に及ぼす影響.

【参考文献】

- [1] Kang et al., *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 513 (2001).
[2] Chen et al., *J. Natural Gas Chem.* **17**, 264 (2008).

【謝辞】

本研究は神戸高専共同研究助成(一般研究)を受けて行ったものである。

*e-mail: makino@kobe-kosen.ac.jp