

ハイドレート共存下のガスの溶解度の温度依存性

Temperature dependence of gas solubilities in water
coexisting with hydrates

岡山大学 異分野基礎科学研究所 田中秀樹

研究の目的と内容

ハイドレートの熱力学的安定性の理論構築

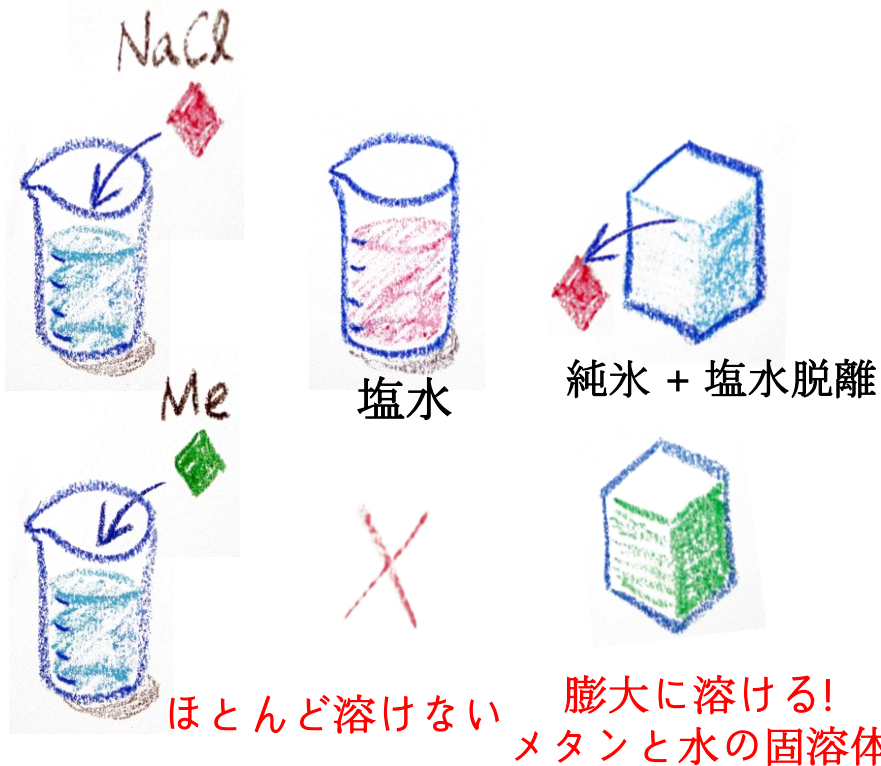
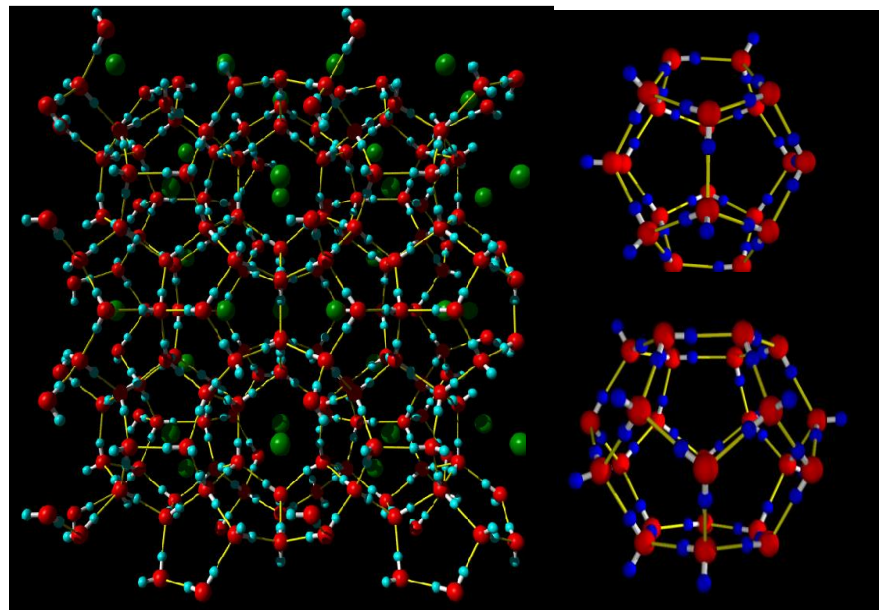
全自由度に対する相挙動の記述とその利用

アウトライン

- (1) ハイドレートとは？その応用の可能性
- (2) ハイドレート熱力学的安定性の理論
- (3) ハイドレート共存下での CH_4 と CO_2 の溶解度
- (4) CH_4 ハイドレートの CO_2 流体との接触による置換効率

包接水和物(クラスレート・ハイドレート)とは

- 水分子が水素結合した空洞が組み合わさった構造に疎水性ゲスト分子が取り込まれる
- 低温・高圧下で生成
- 非化学量論的化合物
- 高圧では氷Icや氷IIIにも水素が包接

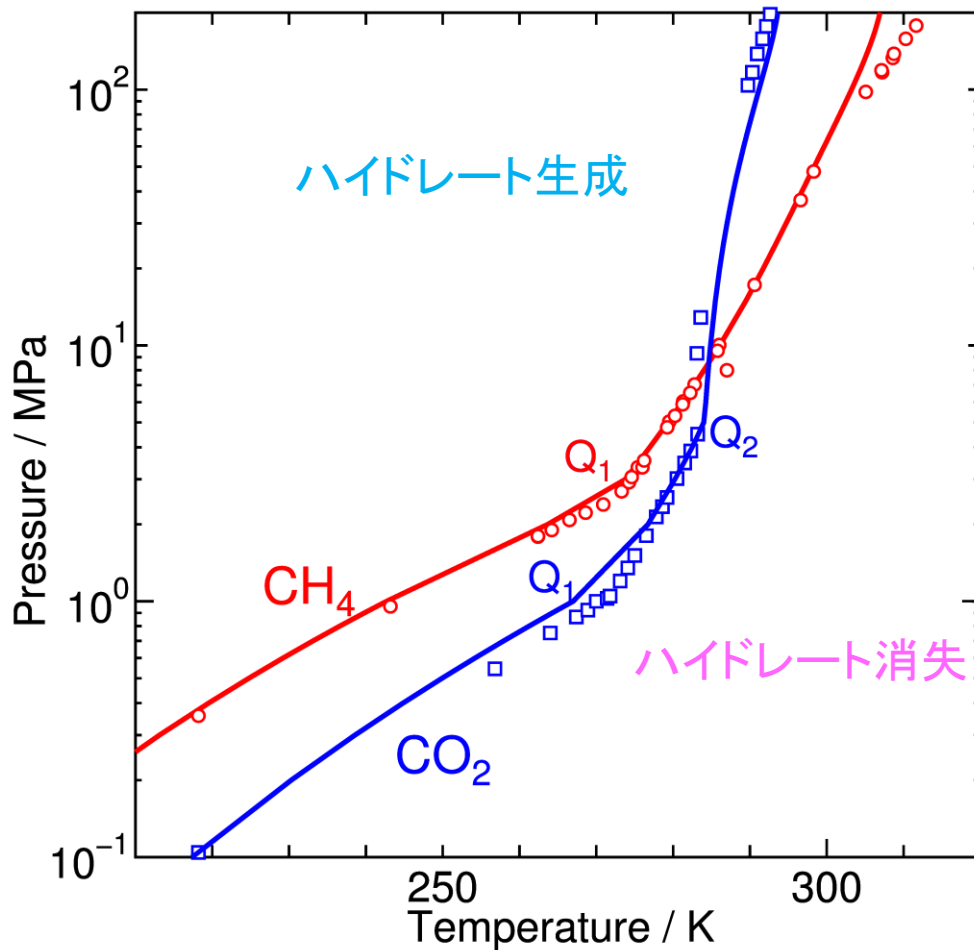


クラスレートハイドレートの利用

- 海底のメタンハイドレート
天然ガス資源, 地球温暖化, 海底の安定性
- パイプラインのハイドレート
- ガスの分離手段
二酸化炭素の分離
- 貯蔵・輸送手段としての利用
液化より低圧(高温)、同種分子反応の回避

CH₄/CO₂ハイドレート3相共存線

解離圧、解離温度



3相:

水

ハイドレート

ゲスト流体
(CH₄ or CO₂)

Gibbs phase rule

$$f=c+2-p=1$$

2相 water-rich

水

ハイドレート

2相 guest-rich

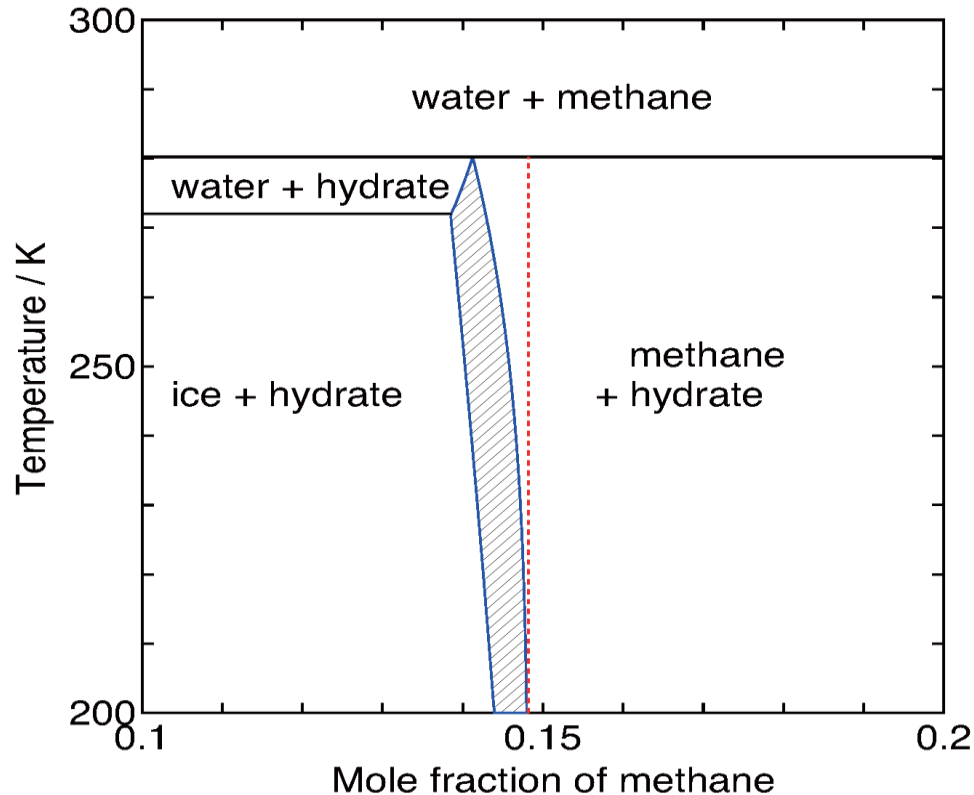
ハイドレート

ゲスト流体

$$f=c+2-p=2$$

二相平衡(水またはゲスト過剰下でのハイドレート生成条件)

圧力 fix: 相の自由度 = $1+2(\text{成分数})-\text{共存相数}$



メタンハイドレートの一定温度圧力下での相境界(青の斜線領域)
上の交点が従来の3相共存温度

自由エネルギー $A_c(T, V, N_w, n_j)$ の計算

水分子数 N_w j -型空洞数, m_j ,

$$\alpha_j = m_j / N_w \text{ (空洞と水の比)} \quad (\alpha_l = \frac{6}{46}, \alpha_s = \frac{2}{46} \text{ SC-I に対して})$$

$$A_c(T, V, N_w, \mathbf{n}) = A_c^0(T, V, N_w) + k_B T N_w \sum_j \alpha_j \left[\sum_i (\beta x_{ij} f_{ij} + x_{ij} \ln x_{ij}) + \left(1 - \sum_i x_{ij}\right) \ln \left(1 - \sum_i x_{ij}\right) \right]$$

$$x_{ij} = \frac{\exp[(\mu_i - f_{ij})/k_B T]}{\sum_i \exp[(\mu_i - f_{ij})/k_B T] + 1}$$

組成と化学ポテンシャル

$$y_i^{(hy)} = y^{(hy)} z_i^{(hy)} = \frac{\sum_j \alpha_j x_{ij}}{\sum_{i,j} \alpha_j x_{ij} + 1}$$

単一ゲスト種では $C = \exp(\beta\mu)$ として、**組成が決まればゲストの化学ポテンシャルが決まる**

$$\begin{aligned} & [(\alpha_l + \alpha_s)(1 - y) - y] \exp[-\beta(f_l + f_s)] C^2 \\ & + [(1 - y)\{\alpha_l \exp(-\beta f_l) + \alpha_s \exp(-\beta f_s)\} - y\{\exp(-\beta f_l) + \exp(-\beta f_s)\}] C - y = 0 \end{aligned}$$

圧力を独立変数

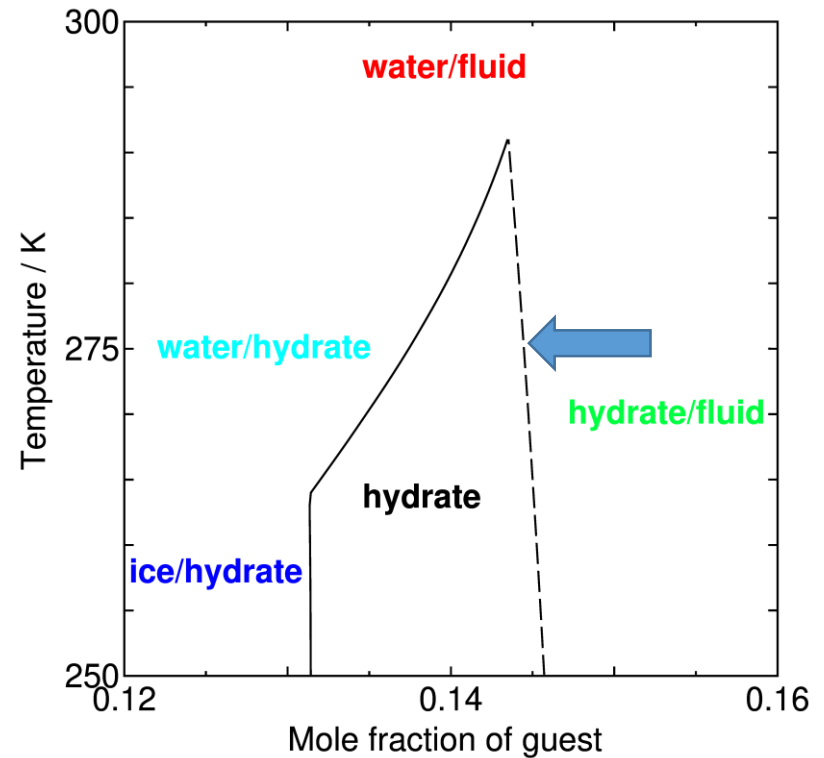
$$\frac{\partial}{\partial V} A_c(T, V, N_w, \mathbf{n}) + p = 0 \quad G(T, p, N_w, \mathbf{n}) = A_c(T, \langle V \rangle, N_w, \mathbf{n}) + pV$$

ケージ占有の自由エネルギー 分子種 i , ケージ種 j

$$f_{ij} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\pi I_i k_B T}{s h^2} \iint \exp(-\beta \psi_{ij}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})) d\mathbf{r} d\boldsymbol{\Omega} \right],$$

ハイドレート/ゲスト流体共存の ハイドレートの組成

$$x_{ij} = \frac{\exp[(\mu_i - f_{ij})/k_B T]}{\sum_i \exp[(\mu_i - f_{ij})/k_B T] + 1}$$
$$y_i^{(hy)} = y_i^{(hy)} z_i^{(hy)} = \frac{\sum_j \alpha_j x_{ij}}{\sum_{i,j} \alpha_j x_{ij} + 1}$$



上の式の μ_i に、共存するゲスト流体の化学ポテンシャルを代入

ハイドレート/ゲスト流体共存のハイドレートの組成が分かる

水(氷)/ハイドレート/ゲスト流体共存の ハイドレートの組成

ハイドレート中の水の化学ポテンシャル=氷の化学ポテンシャル

$$\mu_{ic}(T, p) = \mu_h^0(T, p) + k_B T \sum_j \alpha_j \ln \left(1 - \sum_i x_{ij} \right)$$

水の化学ポテンシャル

$$\mu_w^0(T, p) \approx \mu_{ic}(T, p) - \Delta S(T_m, p) \Delta T - \frac{\Delta C_p(T_m, p)}{2T_m} \Delta T^2$$

水溶液中の水の化学ポテンシャル

$$\mu_w(T, p, \mathbf{y}^{(aq)}) = \mu_w^0(T, p) + k_B T \ln \left(1 - \sum_i y_i^{(aq)} \right)$$

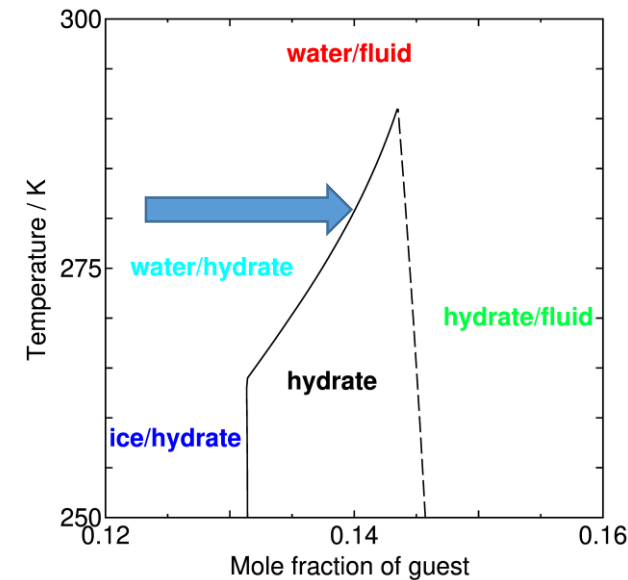
水溶液と平衡にあるハイドレートの共存組成が分かる

水溶液中のゲストの化学ポテンシャル

$$\mu_i^{(aq)}(T, p, \mathbf{y}^{(aq)}) = \mu_i^{(hy)}(T, p, \mathbf{y}^{(hy)}).$$

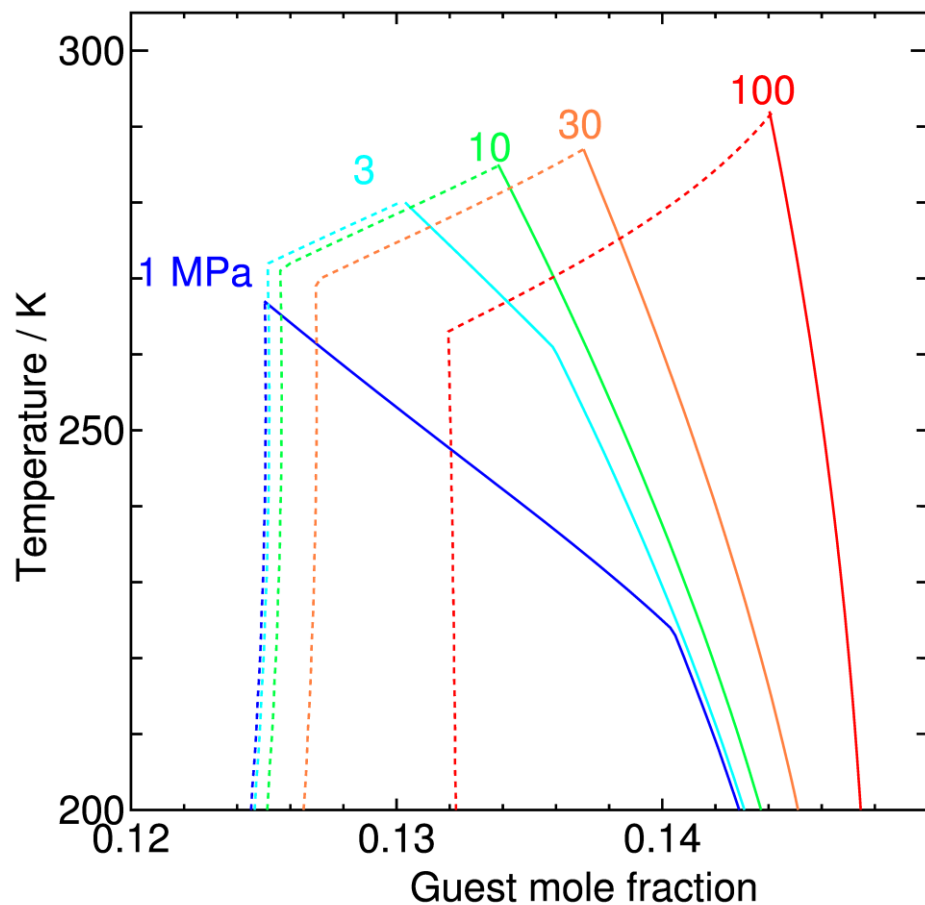
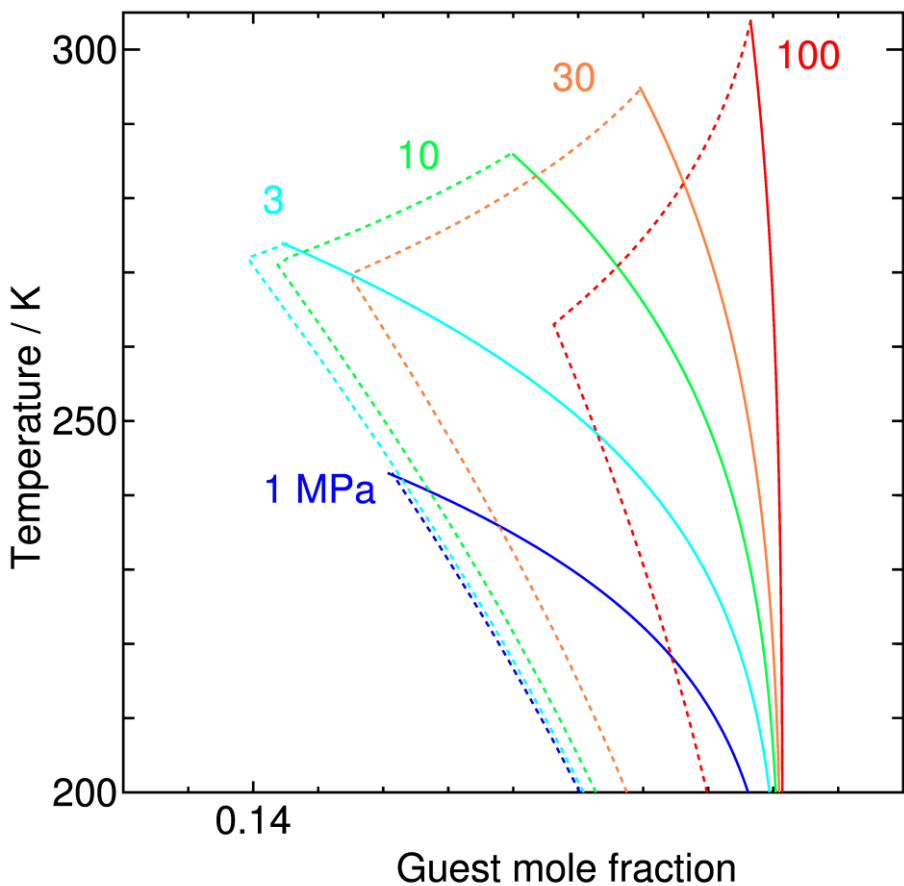
$$\mu_i^{(aq)}(T, p) = k_B T \ln \left(\rho_i^{(aq)} \lambda_i^3 \right) + \mu_i^e(T, p) + f_i^{(rot)}(T)$$

水溶液中のゲストの化学ポテンシャルが分かる

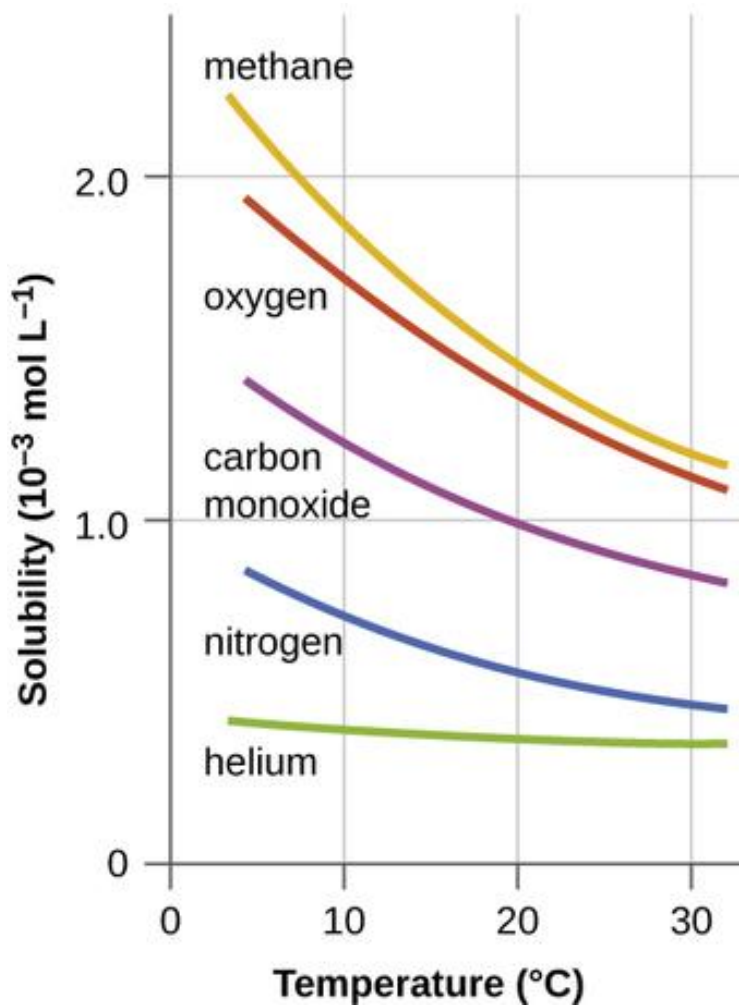


CH₄とCO₂がそれぞれの圧力下で、 ハイドレートが単独で存在できる組成領域

実線: ゲスト流体と共存する場合のハイドレートの境界
破線: 水と共存する場合のハイドレートの境界



ゲスト流体共存下でのゲストCH₄, CO₂の水への溶解度 温度依存性



水(氷) or ハイドレート/ゲスト流体 共存の水の組成

水溶液中のゲストの化学ポテンシャル

$$\mu_i^{(aq)}(T, p, \mathbf{y}^{(aq)}) = \mu_i^{(hy)}(T, p, \mathbf{y}^{(hy)}).$$

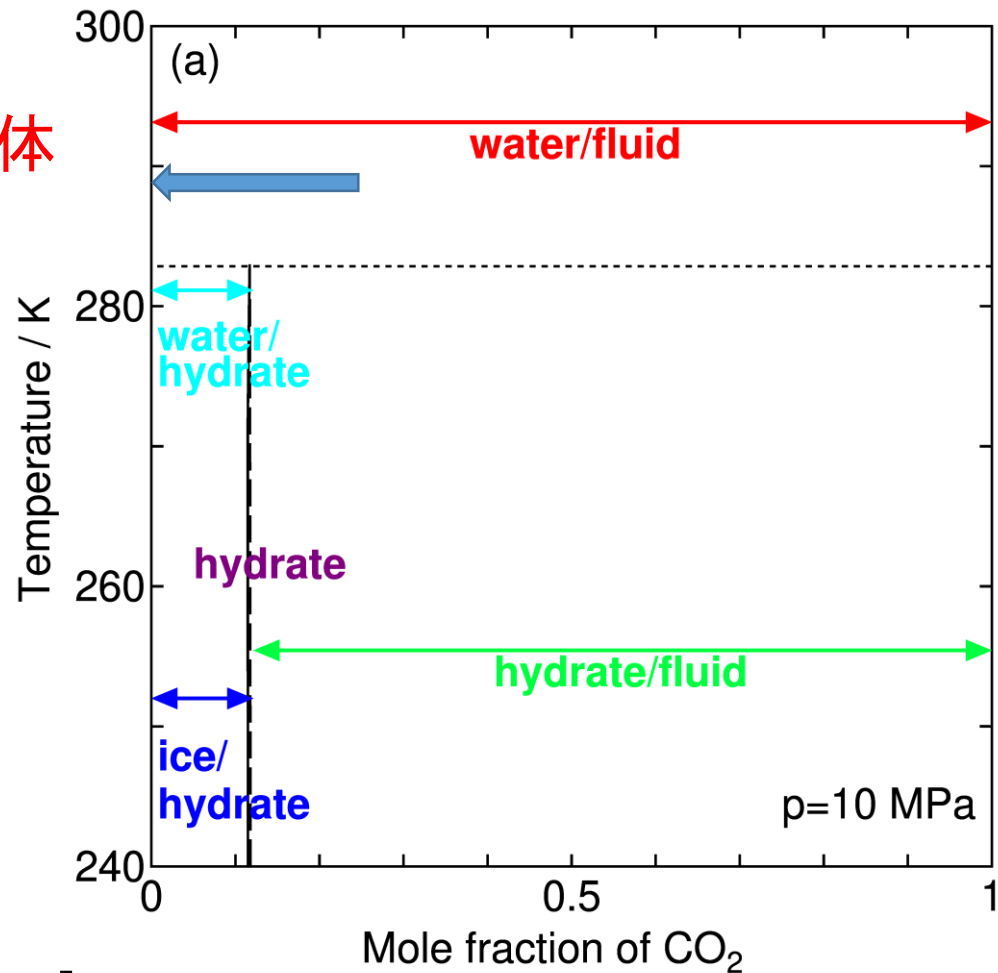
過剰化学ポテンシャル

(Widom Particle Insertion)

任意の位置における溶質と水の相互作用

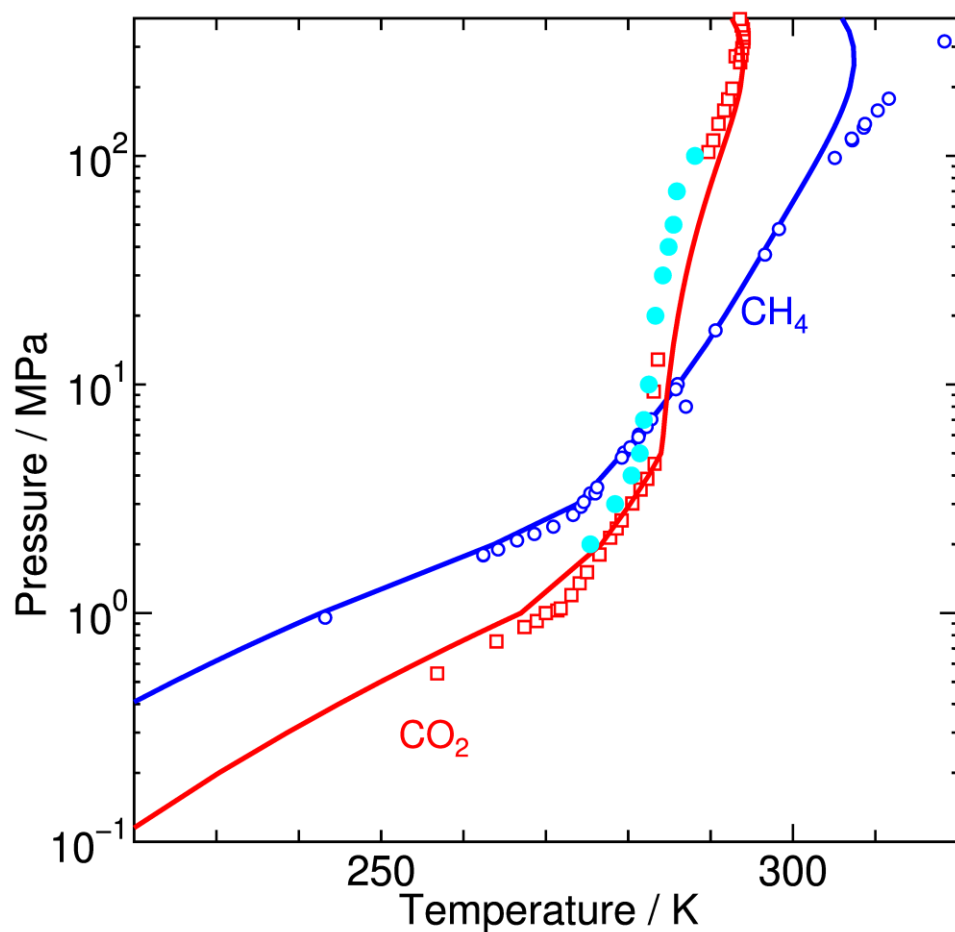
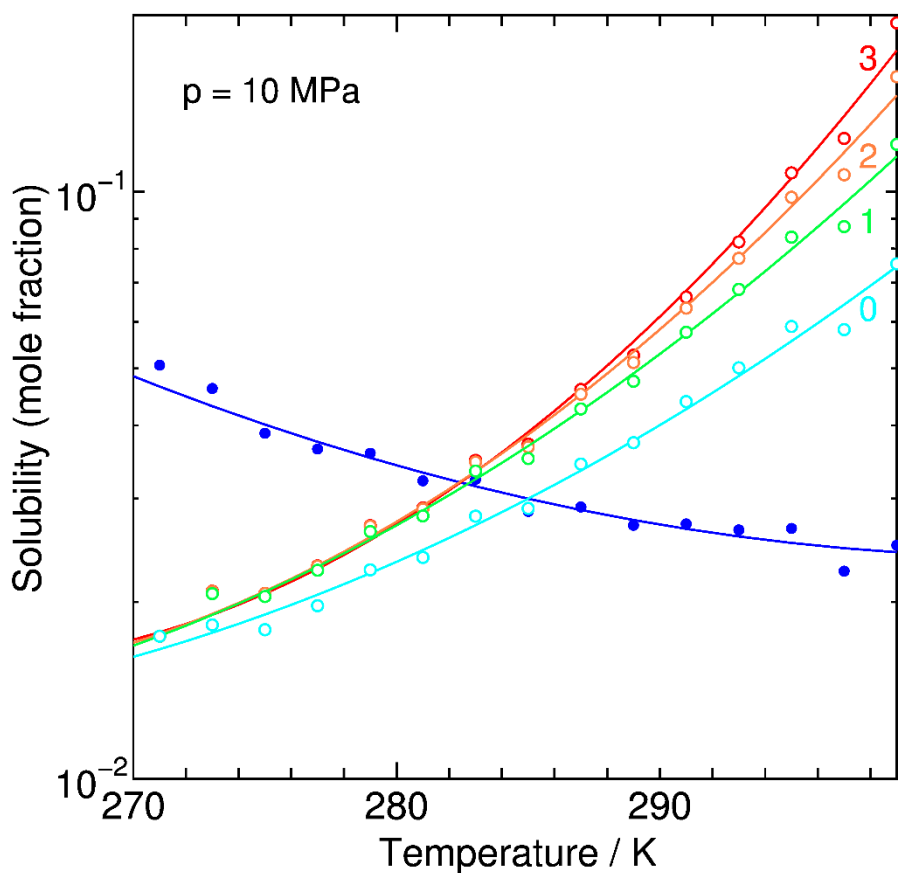
$$\mu_g^e(T, p) = -k_B T \ln \left[\frac{\langle V \exp(-\phi_g/k_B T) \rangle_{T,p}}{\langle V \rangle_{T,p}} \right]$$

$$\mu_i^{(aq)}(T, p) = k_B T \ln \left(\rho_i^{(aq)} \lambda_i^3 \right) + \mu_i^e(T, p) + f_i^{(rot)}(T)$$



水溶液中のゲストの化学ポテンシャルより溶解度が分かる

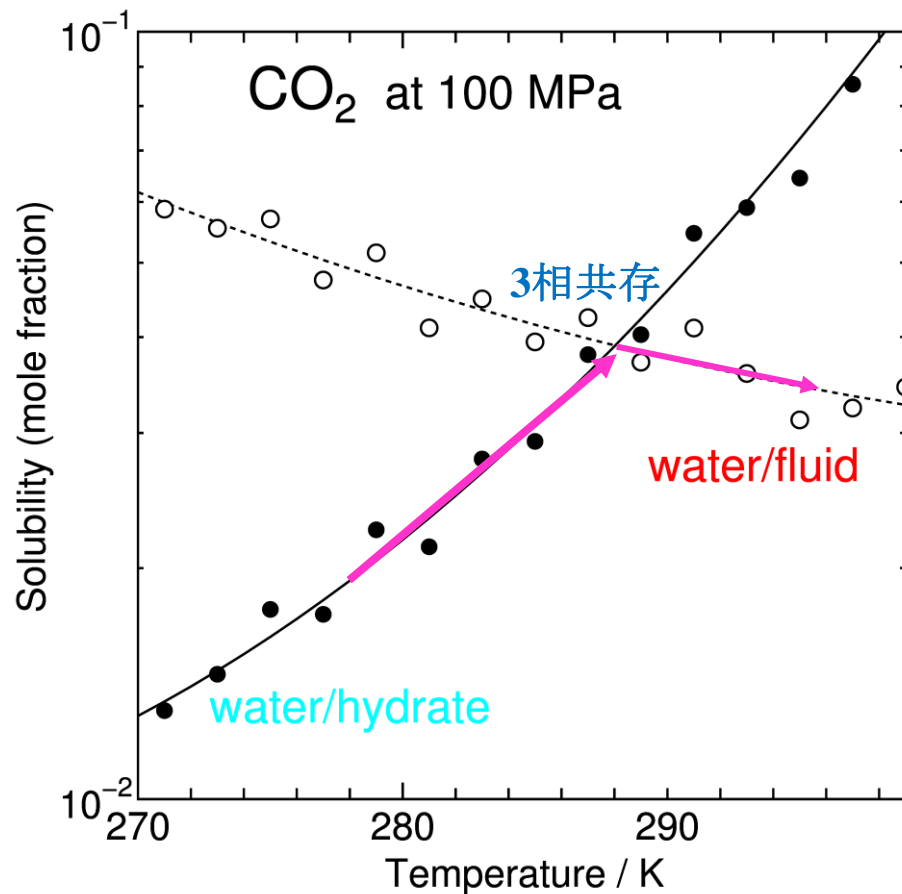
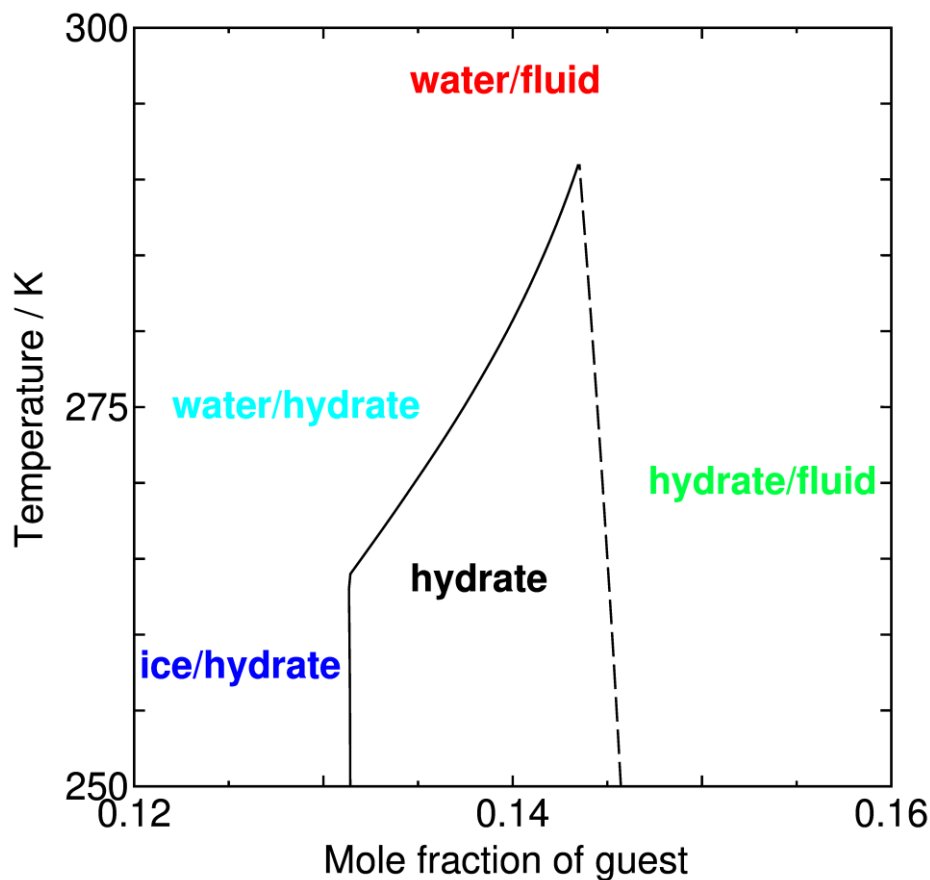
CO₂の水への溶解による、CO₂ハイドレート共存の場合の溶解度補正と解離圧の変化



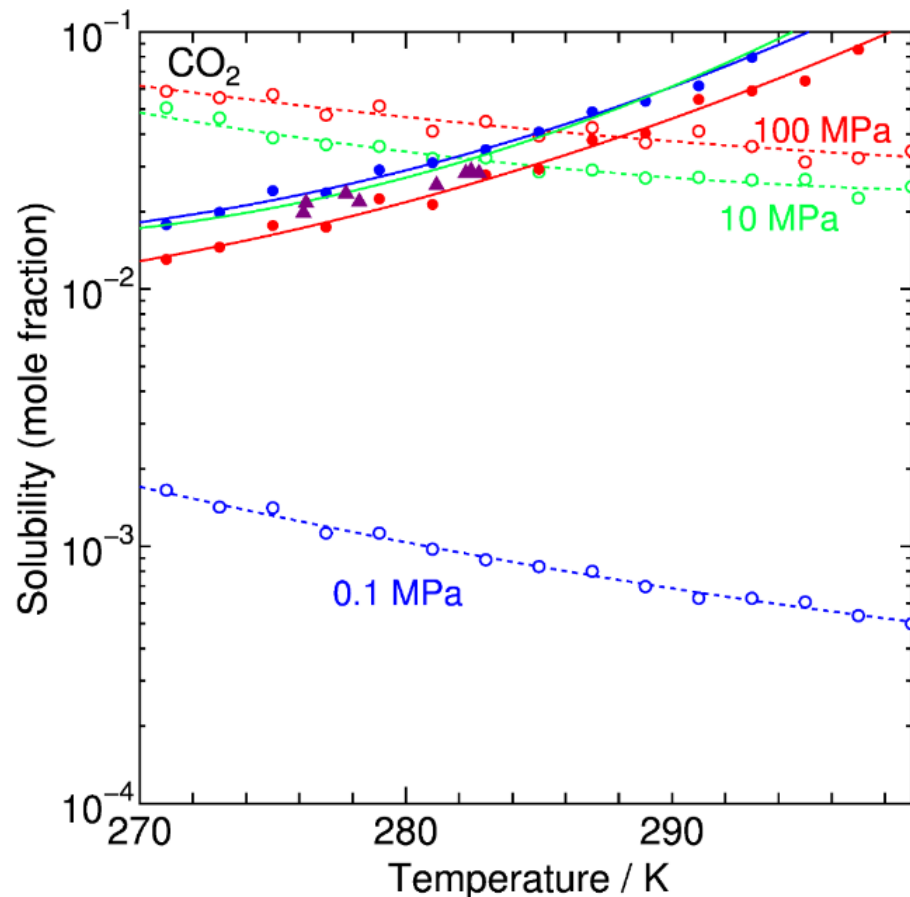
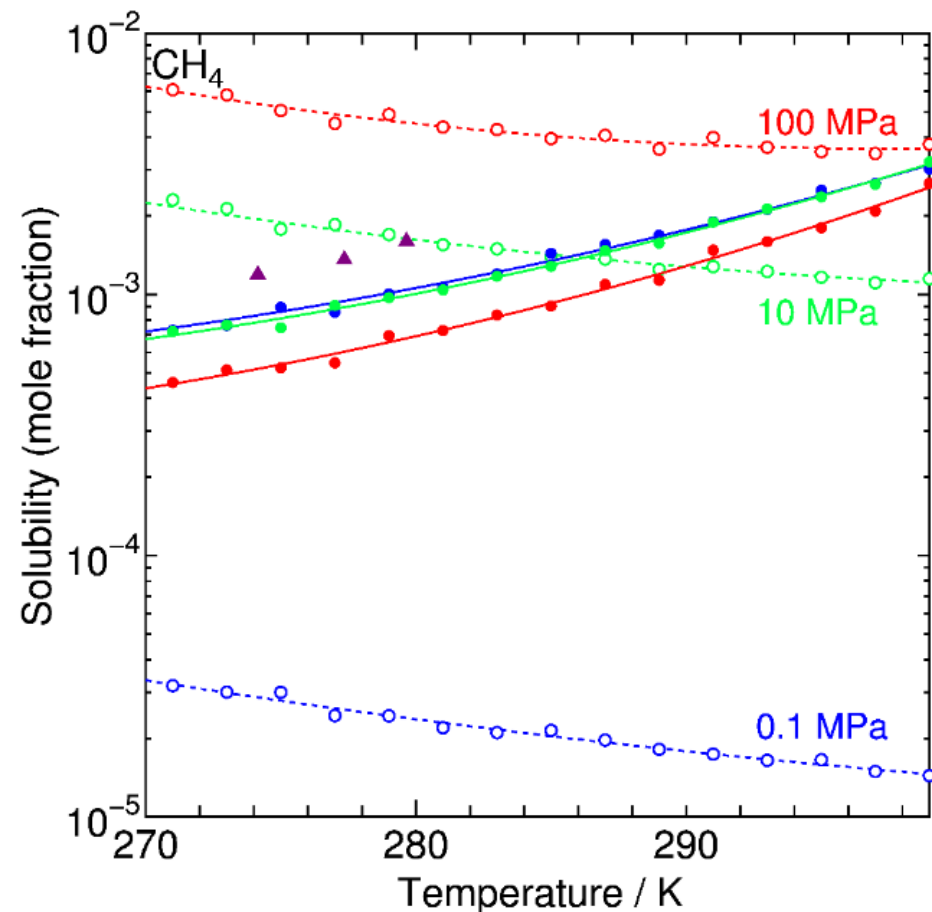
水とハイドレートの各成分の化学ポテンシャル → CO₂の水への溶解度

ゲスト流体と共存 温度上昇→溶解度低下

ハイドレートと共存 温度上昇→溶解度上昇



水とハイドレートの各成分の化学ポテンシャル → CO₂の水への溶解度



ゲスト流体と共存 温度上昇→溶解度低下
ハイドレートと共存 温度上昇→溶解度上昇

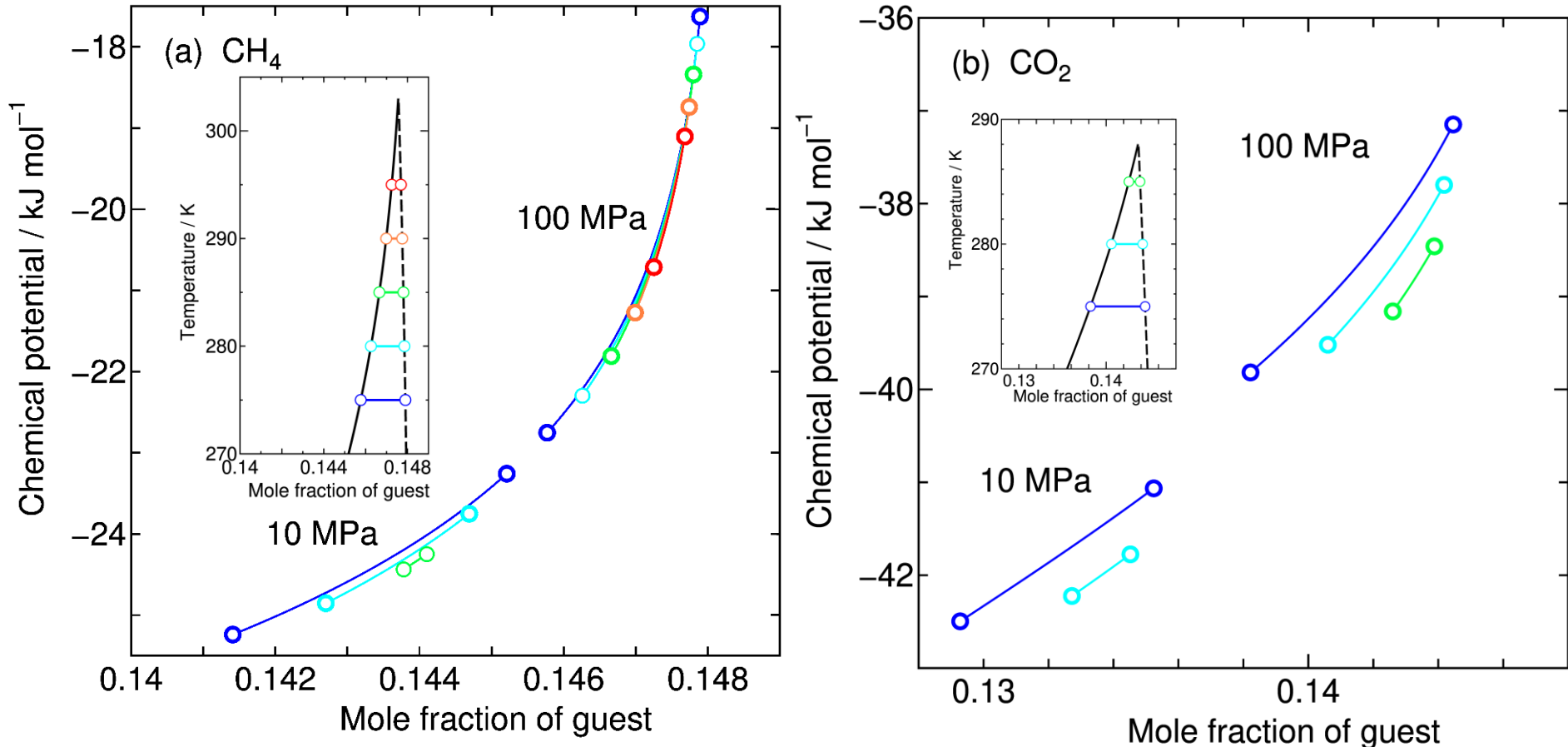
ゲスト流体と共存: 圧力依存性大
ハイドレートと共存: 圧力依存性小 CO₂の溶解度はCH₄よりも1桁高い

$$\mu_g^{(hy/aq)}(T, p) \text{ or } \mu_g^{(fl/aq)}(T, p) = \mu_g^{(aq)}(T, p) = k_B T \ln(\rho_g^{(aq)} \lambda_g^3) + \mu_g^e(T, p) + f_g^{(rot)}(T)$$

10 MPaと100 MPaでの、温度275 Kから295 Kにおける

ゲストの化学ポテンシャル

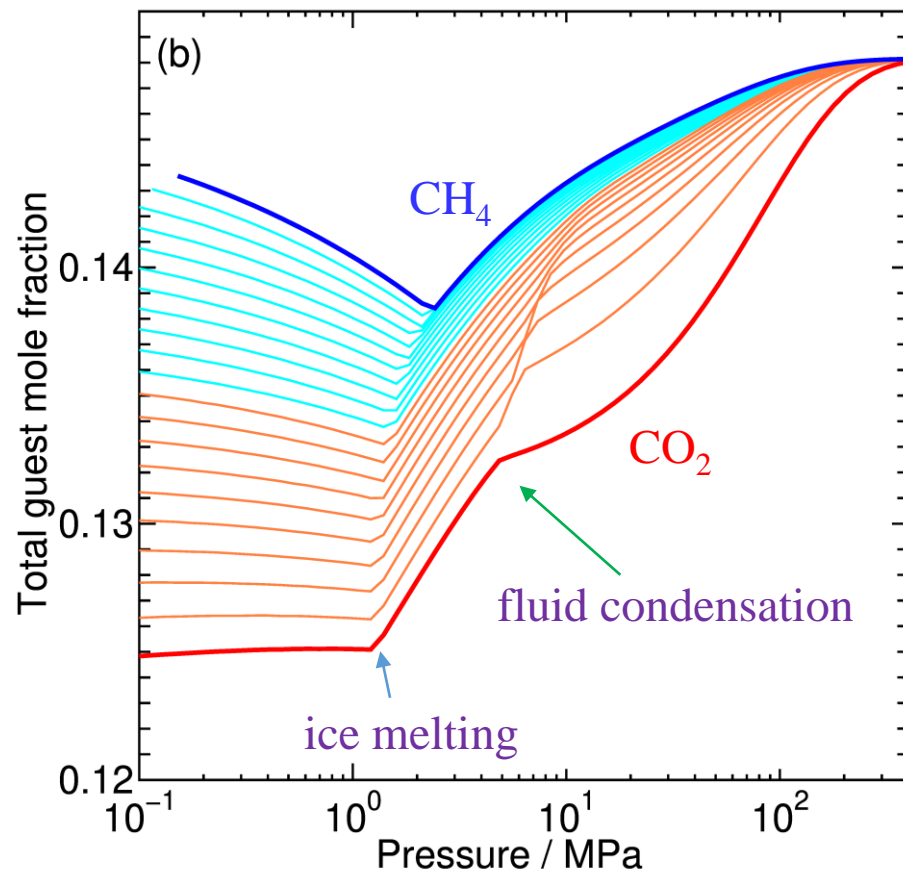
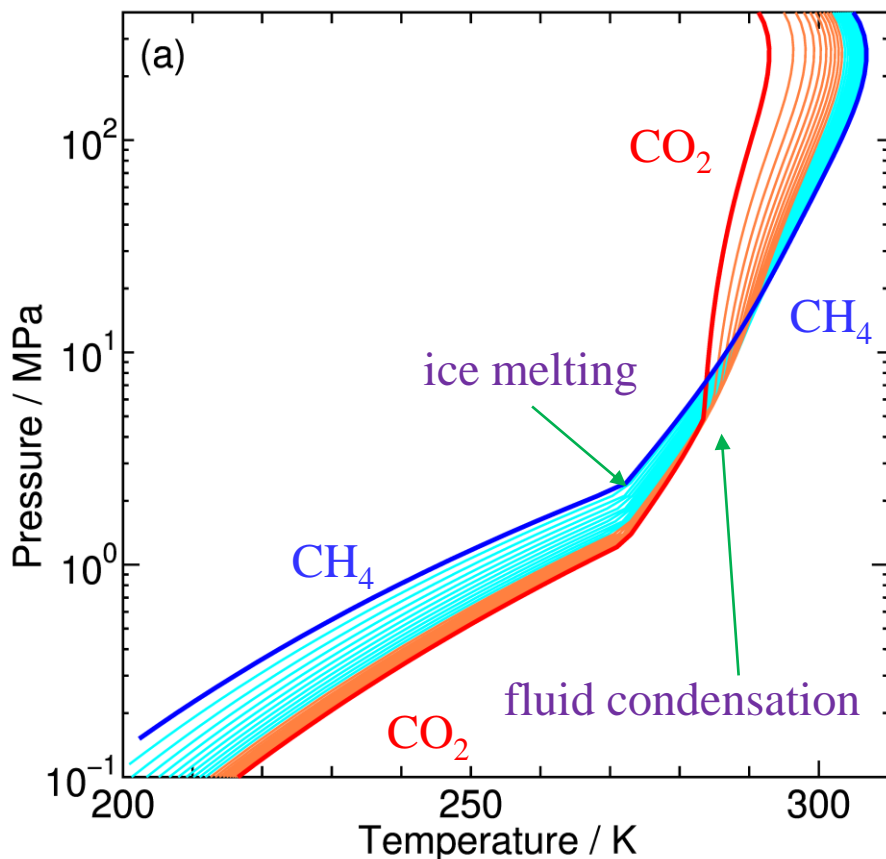
ハイドレート/ゲスト流体よりも水/ハイドレートの方が低い



2成分ハイドレートの相挙動

CH₄-CO₂ハイドレートの
解離圧

解離圧/ゲストモル分率
(CH₄+CO₂)



流体組成: $z_m^{(fl)} = 0, 0.05 \leq z_m^{(fl)} \leq 0.45, 0.5 \leq z_m^{(fl)} \leq 0.95, z_m^{(fl)} = 1$

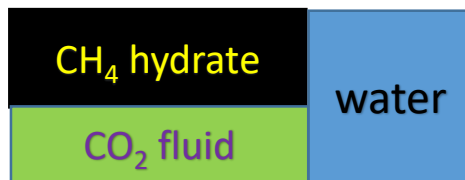
CH₄ の CO₂ による置換の2つのスキーム

3相共存, scheme-1

aqueous/hydrate/fluid

二つの曲線に挟まれた領域

$$f = 2 + c - p = 5 - p = 2$$



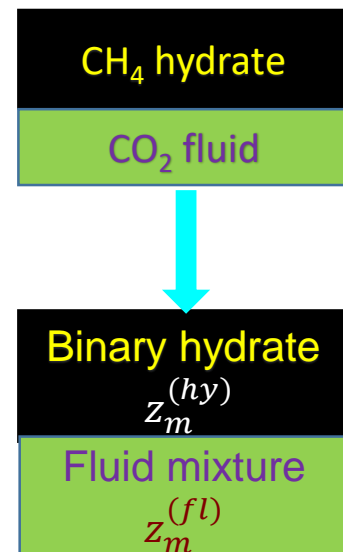
2相共存, scheme-2

hydrate/fluid

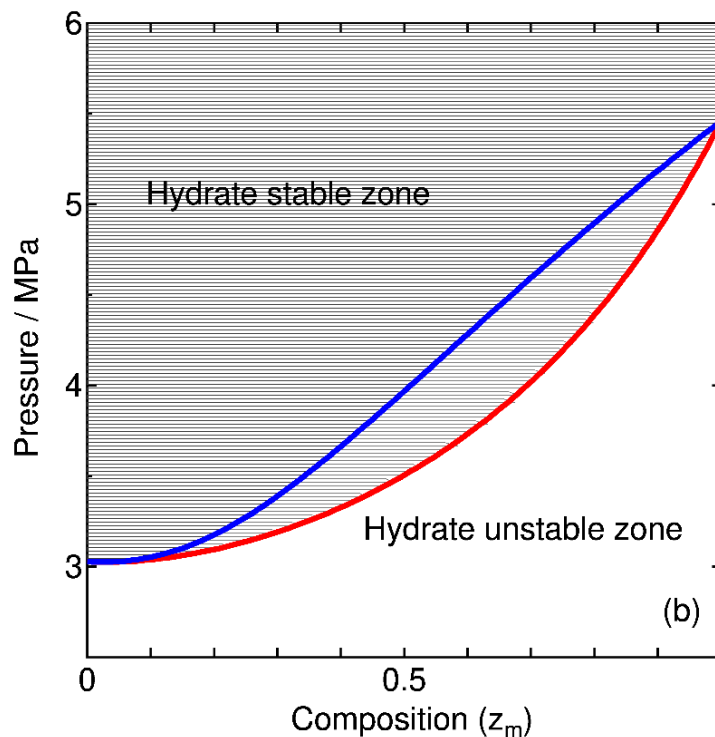
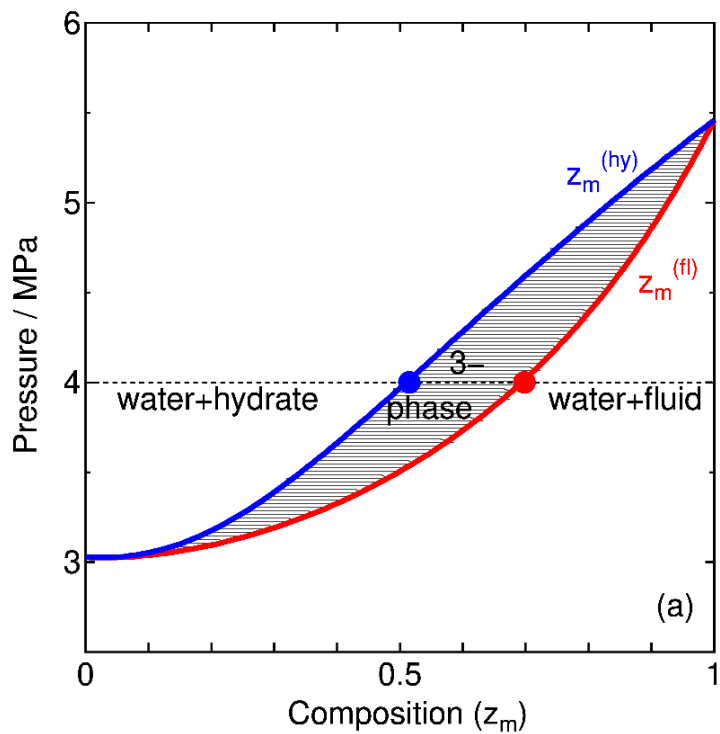
何れかの曲線より

高压領域

$$f = 2 + c - p = 5 - p = 3$$



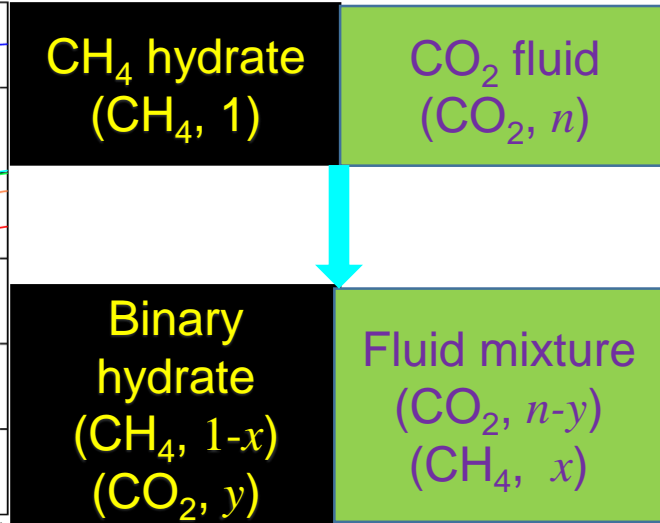
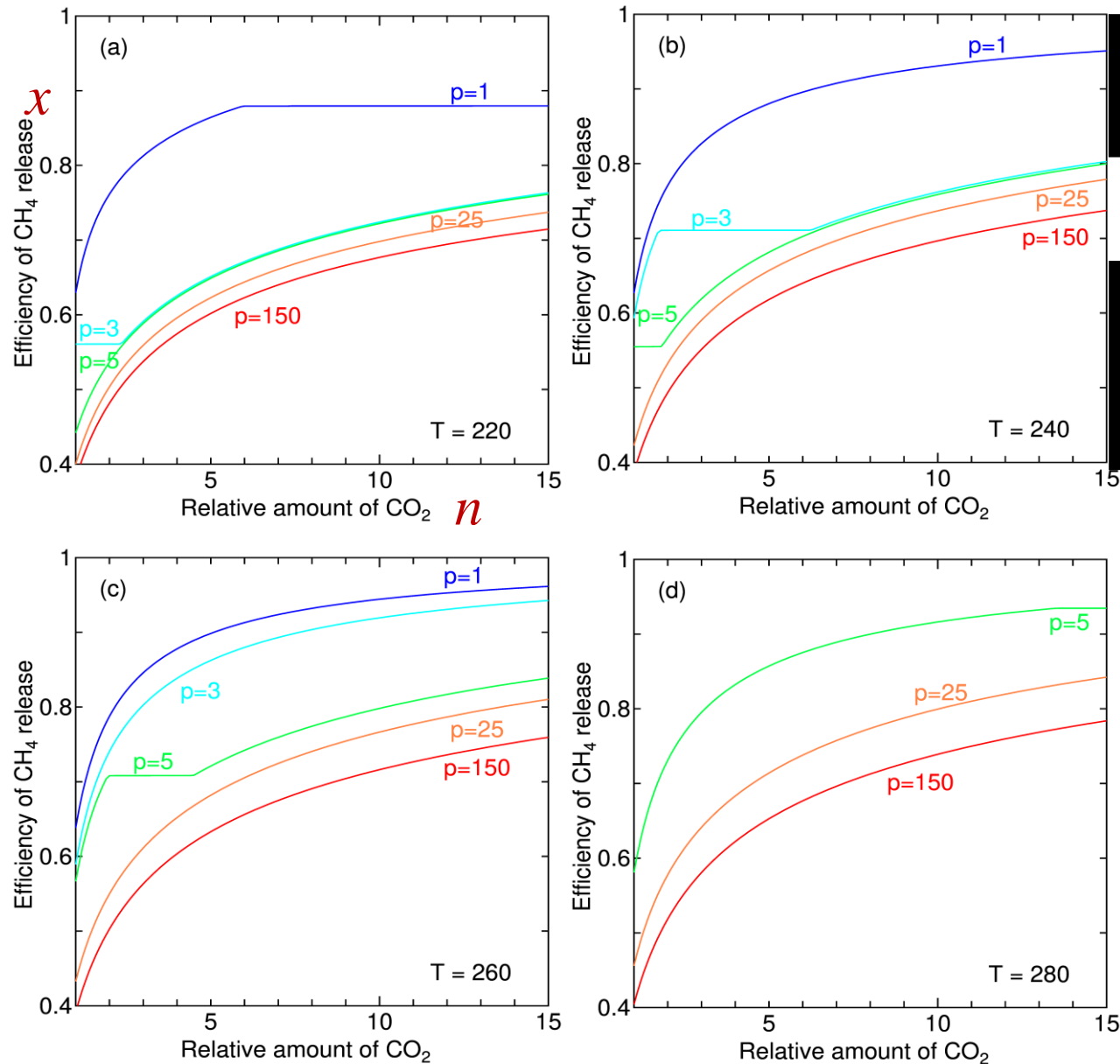
280 Kにおける置換可能な圧力-組成領域



置換反応は灰色領域で可能

2相共存-ゲスト流体) 下のCH₄回収効率

CO₂ に対するCH₄置換割合



高効率
低圧、高温

水平線
ゲスト流体の気液共存

結論

- (1) 統計力学に基づく新たな方法により、従来の3相平衡のみならず2相平衡条件下のハイドレートの熱力学的安定性の理論的予測が可能となった。
CH₄ と CO₂ をゲストとするハイドレートに応用
water/hydrate と hydrate/fluid 共存条件を計算
- (2) water/hydrate 境界における組成、ハイドレート共存下での水への CH₄ と CO₂ の溶解度は温度上昇により増加
- (3) CH₄ の CO₂ による置換は、一般には熱生成は僅かであるが、CH₄ の放出によりゲスト流体相が気液相転移を引き起こすときは大きな吸熱反応