

論文内容の要旨

論文題目

収着熱測定による石炭へのガス貯留メカニズムの解明 ～Enhanced Coalbed Methane Recovery における基礎研究～

氏名 崎元 尚士

背景・目的

2007年のIPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 第4次報告書により、地球温暖化は人為的要因により進行していることが示され、CO₂が地球温暖化の原因であると多くの人に認識された。報告書では地球温暖化の現状とその原因と共に、いくつかのシナリオにおける将来予測も行っている。その予測では、2000年時点からエネルギー使用の高効率化、使用量の削減を行っても、今後の気温の上昇は避けられないとしている。地球温暖化の解決には、削減や高効率化だけでなく、CO₂を地中に固定するCCS技術 (Carbon Capture and Storage) を視野に入れていく必要がある。

本研究ではCCSの中でもECBMR (Enhanced Coalbed Methane Recovery) を研究対象とした。ECBMRは、CO₂の貯留とエネルギー資源の二次回収を目的とした技術である。炭層に井戸を掘り、炭層内のメタンを主成分とした炭層内ガス (CBM: Coalbed Methane) を回収する。CBMの生産量が減衰したところで井戸を追加し、CO₂を圧入する。CO₂を圧入することで、炭層内のCBMとCO₂が置換され、CO₂の貯留とCBMの増産が行われる。

CCS全般に言えることだが、貯留されたCO₂が炭層からリークすることで、地下水汚染など様々な影響を及ぼす可能性がある。そのため、リークについて十分な検討を行わなければならないが、その際の検討のベースとしてCO₂の貯留メカニズムを理解する必要がある。貯留メカニズムは、CO₂のリークだけでなく、貯留層への圧入、貯留容量や貯留サイトの性能評価、万一のリークに対する対策や監視技術、効率的かつ安全・安定的な貯留などECBMRのほとんどの局面においても検討のベースとなる。

石炭へのCO₂貯留メカニズムは多くの研究者によって調べられており、その研究結果からCO₂が石炭に物理吸着するとされている。一方で、石炭とCO₂の間では、膨潤現象など物理吸着だけでは説明できない現象も報告されており、物理吸着という結論に疑問を呈する研究者もいる。

そこで、本研究の目的は、ECBMR実現のために、石炭へのCO₂貯留メカニズムが物理吸着なのかどうかを確認し、もし物理吸着ではないのなら、貯留メカニズムが何なのか調べることとした。吸着量と吸着熱を実測し、その結果からガスの貯留メカニズムを検討していく。石炭は原料植物の違いや石炭化の条件により性質が異なるため、測定試料は8種の石炭を用いた。また、比較のためCO₂が物理吸着する活性炭1種の測定も行った。

ATR-FTIR

石炭の化学構造は石炭化度によってある程度の傾向があり、この化学構造を官能基の量で同定した。官能基の量は ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared) によって測定し、石炭の分類を行った。同定された官能基は OH 基、COOH 基、脂肪族 CH、芳香族 CH である。測定結果から石炭化度が高まると全ての官能基が減少した。このことは、溶剤を用いて官能基を同定した文献でも報告されており、石炭官能基の同定に対する ATR-FTIR の有用性が示された。

吸着熱・吸着量測定

吸着現象において吸着熱は、吸着媒と吸着質の相互作用を直接示すため、非常に重要な情報である。しかし、石炭へのガス吸着は多くの研究者によって調べられているが、吸着熱については数えるほどしか測定されていない。また高圧での吸着熱になると一切文献がないのが現状である。その点だけでも本研究の意義は大きいことがわかる。

吸着熱の測定は SETARAM 社の C80D 熱量計を用いて行った。熱量計は吸着量測定装置に組み込まれており、吸着量と同時に吸着熱を測定している。吸着量の測定には定容法を用いている。吸着熱等温線の形状は Langmuir 型となった。

測定された吸着等温線の形状は吸着熱と同様に Langmuir 型となり、報告されている文献と一致した。吸着等温線は D-A (Dubinin-Astakhov) 式で良く説明されており、D-A 式から算出した飽和吸着量を石炭化度によって比較すると、文献で示されるように、炭化度の上昇と共に減少し、極小値が得られた後に再び上昇した。

等量吸着熱

等量吸着熱とは、ある吸着量を持つ石炭に次の吸着ガスが吸着する時に発生する吸着熱で、石炭と CO₂ の相互作用の種類によってその値が変わる。この等量吸着熱の特性を用いることで貯留メカニズムを検討できる。等量吸着熱は各測定ステップの吸着熱増加量を吸着増加量で割り、温度補正することで推算することができる。Fig.1 に夕張炭、太平洋炭、オーストラリア炭の等量吸着熱と圧力の関係を示す。破線が実測値で実線が理論値である。

等量吸着熱の変化は、全ての石炭で最初に大きな値が得られた後、圧力の増加と共に減少することがわかった。このような現象は不均一表面への吸着で確認されている。石炭表面の不均一性のために CO₂ が相互作用の大きい吸着サイトから順に吸着していくが示された。また、等量吸着熱の大きさは、全ての石炭で 15~40kJ/mol となった。化学吸着の場合、等量吸着熱は数百 kJ/mol となるため、化学吸着がないことがわかる。

次に、等量吸着熱の実測値と理論値を比較する。理論値は CO₂ が石炭に物理吸着するとして計算されている。物理吸着するとされる活性炭で比較を行ったところ、理論値で実測値がよく説明されていることがわかった。しかし、石炭の場合、Fig.1 からわかるように、実測値は理論値と異なる値となった。最初実測値は理論値よりも大きくなり、圧力が高くなると実測値が理論値を下回る。低圧部分では物理吸着よりも強く吸着し、高圧部分では、本来あり得ないが、凝縮熱よりも小さい値で吸着していることになる。これらから、石炭と CO₂ の間で起きる現象は物理吸着だけではないことがわかる。

ほとんどの石炭で実測値と理論値が一致しなかった一方で、Mao Khe 炭 1 種だけは実測値を理論値でよく説明できた。Mao Khe 炭と他の石炭との違いは、Mao Khe 炭はほとんど官能基を持っていないことである。石炭の官能基と吸着の関係は 2 つ文献から推察することができる。ひとつは、SEM (Scanning Electron Microscopy) と X-ray CT (Computed Tomography) を用いて、CO₂ が吸着したときに石炭のどのマセラル成分に良く吸着するのか、またどのような影響を与えるか観測した文献である。文献によると、Vitrite や Inertite に CO₂ は良く吸着し、それらを膨潤させると述べている。もうひとつは、これらのマセラル成分にどのような官能基が含まれているか調べた文献である。FTIR を用いて石炭のマセラル成分に含まれる官能基を調べたところ、Vitrite には OH 基、Inertite には COOH 基が多く含まれていることが報告されている。Mao Khe 炭の結果と 2 つの文献から、理論値と実測値の違いは膨潤現象が関係していると推察できる。

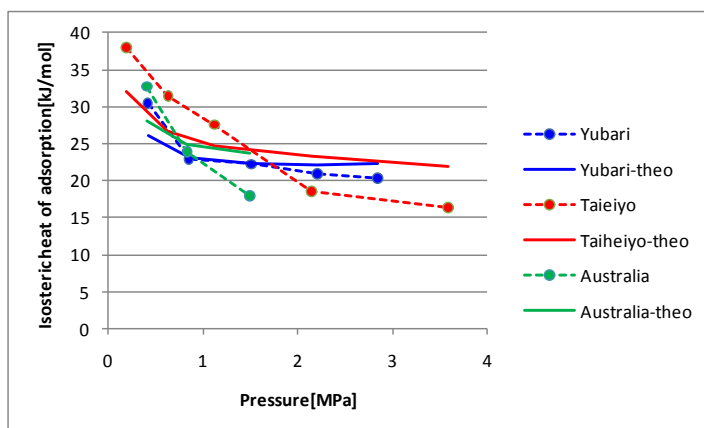


Fig.1: Comparison between experimental and theoretical isosteric heat of sorption.

上述された事実から CO₂ 貯留メカニズムは以下の様に推察される。含酸素官能基の多いマセラル成分で膨潤が多く観測されることから、膨潤は水素結合が断ち切れ、石炭構造が緩むことで起きていると考えられる。この水素結合の切断が、CO₂ が吸着することで起きる。CO₂ には可塑化作用があると言われており、CO₂ によって高分子の構造が緩む現象は他の物質でも観測されている。また、石炭は石炭化度に係わらず多くの芳香環を持つ。芳香環同士の結合である π - π 相互作用は水素結合よりも弱いので、この結合も CO₂ の吸着によって切断されると推察される。CO₂ は水素結合、 π - π 相互作用を切断しながら染み込むように石炭分子と石炭分子の間に入り込んでいき、石炭を膨潤させる。

高分子間への吸着質の浸入は、インターカレーション現象と同様に、広義の溶解現象に含まれる。そのため、吸着状態よりもエントロピーが増加した状態となる。また、水素結合等の切断にはエネルギーが必要となる。このエントロピーの増加と切断のエネルギーのために等量吸着熱の実測値が理論値を下回った。Fig.1 に示された石炭はオーストラリア、太平洋、夕張の順番に石炭化度が高まる。予想された様に、等量吸着熱の実測値と理論値の乖離は石炭化度が低く官能基が多い石炭ほど大きくなった。

膨潤量と¹H-NMR

本研究の夕張炭と同じロットナンバーの石炭を用いて、北海道大学で CO₂ 吸着による膨潤量の測定と ¹H-NMR (¹H Nuclear Magnetic Resonance) による T₂ 緩和時間の測定を行った。膨潤量は吸着量と共に増加し、T₂ 緩和時間から石炭中のプロトン間距離も CO₂ の吸着によって増加することがわかった。プロトン間の増加は CO₂ が石炭分子間に入り込んだことが原因であるという仮定の下に溶解量とプロトン間距離および膨潤量を比較した。その結果、溶解量、プロトン間距離、膨潤量には相関があることがわかった。

シミュレーター

最後に、溶解の影響を島田研究室の ECBMR シミュレーター ECOMERS-UT で検討した。その結果、CH₄ 生産速度、CO₂ 貯留速度にはあまり影響を及ぼさないが、生産終了のタイミングであるブレイクスルーに影響を与えることがわかった。溶解を考慮することによってブレイクスルーが変化し、累積 CH₄ 生産量や累積 CO₂ 貯蔵量に変化する。最終的に経済性にまで影響が及んだ。また、溶解量の変化によっても結果が大きく異なることから、溶解の考慮は慎重に行う必要があることもわかった。

067713 : 崎元尚土