

表3 ハイドレート生成前後での各ガスの各相のモル分率

(a) メタン

	モル分率 (mol%)		
	気相	液相	ハイドレート
ハイドレート生成前(20.5℃)	97.9	2.1	—
ハイドレート生成後(1.2℃)	60.4	1.7	37.9

(b) 二酸化炭素

	モル分率 (mol%)		
	気相	液相	ハイドレート
ハイドレート生成前(20.5℃)	65.0	35.0	—
ハイドレート生成後(1.2℃)	36.5	29.7	33.8

(c) 硫化水素

	モル分率 (mol%)		
	気相	液相	ハイドレート
ハイドレート生成前(20.5℃)	38.4	61.6	—
ハイドレート生成後(1.2℃)	0.7	1.5	97.8

3.3 ハイドレートへのガス取り込み量

TBAB 水溶液を溶媒として生成させたハイドレートの貯蔵媒体としての能力を調べるため、ハイドレートへのガス取り込み量(包蔵量)を測定した。TBAB10wt%水溶液溶媒とメタンガスを用いてハイドレート生成実験を行い、生成前後の気相の圧力差からハイドレート中のメタンの物質量を求め、初期圧力に対してプロットした結果を図11に示す。

図からハイドレート中のメタンの物質量はガス圧の増加とともに上昇しており、3MPa以上ではほぼ一定値の0.25molとなっている。この量がハイドレートに取り込まれる最大値と推定される。本項の実験ではハイドレート生成後の残液濃度は測定していないが、前項の残液濃度(1.6wt%)を用いてハイドレートの生成量を計算すると約130gとなった。その値を用いてハイドレート1gに取り込まれたメタン体積(標準状態換算)を計算すると約43mLとなった。この値は島田ら⁶⁾の値49mL/g(結晶構造に基づいて計算した理論値)の約88%の値であった。また、本研究では、1MPa以下での応用を目

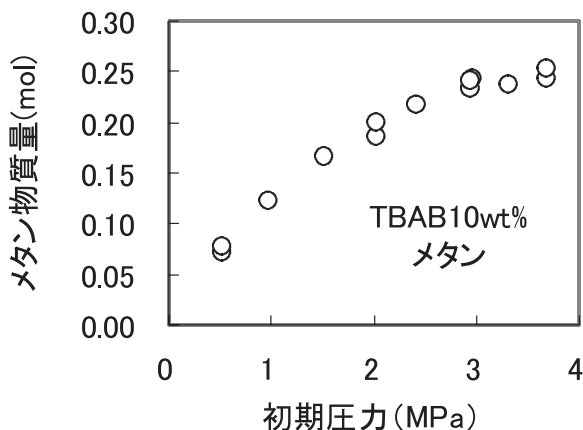


図11 初期圧力とハイドレート中のメタン物質量の相関

指しているが、図から1MPaでの物質量から同様にしてハイドレート1gあたり取り込まれたメタン量を求めると約21mLとなった。この値は表2のハイドレート中のガス包蔵量の結果(約30mL/g)と比べてやや低い値だが、これはガス種が違っていることが影響していると思われる。また、TBABハイドレートの密度は、(独)産業技術総合研究所の結晶構造解析結果から1.05~1.2g/mL程度と推定され、この値を用いるとハイドレート1mLあたりのガス貯蔵量は17~20mL程度になる。このことは、ポンプ等への圧縮貯蔵では、1MPaで1mLあたり10mLしか貯蔵できないのに対し、ハイドレートによる貯蔵の場合約2倍の密度でガスを貯蔵できることを示唆し、ハイドレート技術が貯蔵技術として利用できる可能性あることが分かった。

3.4 スプレー式ハイドレート製造装置による実験

攪拌式装置を用いた基礎実験では主にTBAB10wt%水溶液を用いていたが、本項の実験では、より低圧でハイドレートが生成するTBAB15wt%水溶液を用いた。また、ガスとしては二酸化炭素を用いた。まず、製造実験の実験条件を決定するためにハイドレートの生成条件(状態図)を調べた。その結果を図12に示す。

図から、ハイドレートは0.6MPa程度でも約11℃で生成している。そのため本研究では容器内のガス圧を0.6MPaとし、スプレーノズル内でのハイドレート生成による閉塞を防止するためにスプレーの液温を12℃以上になるように調節して実験を行った。

製造実験時の冷却板上の様子をガラス窓から観察した写真を図13に示す。

ハイドレート製造実験開始前は冷却板上には何も生成していないが、実験開始30分後には、冷却板上に白い物質が生成しており、250分後には冷却板のほぼ全面が白い物質で覆われている。今回の実験では、冷却板の温度を0℃以下に設定したが、実験中冷却板からしたたり落ちている液温は11℃前

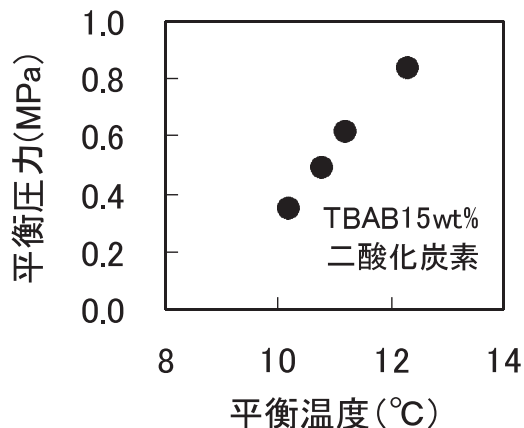


図12 15wt% TBAB 水溶液と二酸化炭素を用いた場合のハイドレート生成解離条件

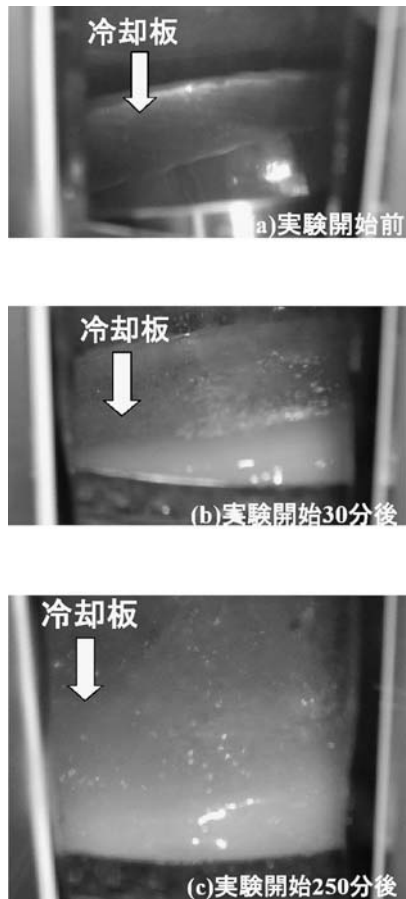


図 13 ハイドレート生成実験時の冷却板表面の経時変化

後のままであったこと、また実験終了後に測定した TBAB 濃度は実験開始前 (15wt%) より 4.2wt% 低下していたことから氷はほとんど生成せず、かなりの量のハイドレートが生成していると考えられる。

次に実験時の気相中の圧力の経時変化を図 14 に示す。

圧力は時間とともに減少し、250 分後には、初期値に比べて約 0.05MPa 低くなっている(この圧力減少量は二酸化炭素 0.53mol に相当する)。この減少の原因については、液温変

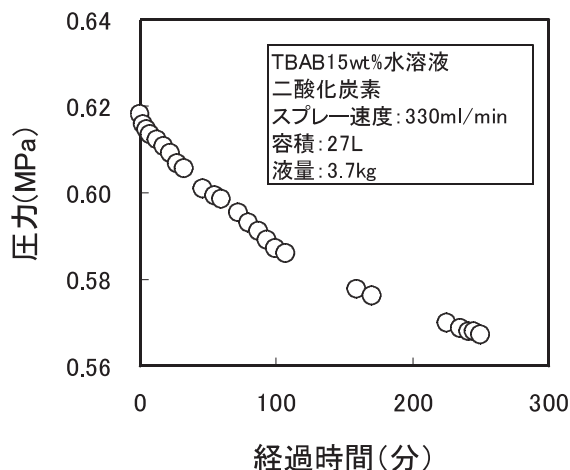


図 14 ハイドレート生成実験時の圧力の経時変化

化等による溶解量の変化も考えられるが、実験開始前と終了後の液温 (開始前 14.8°C, 終了後 12.1°C) と TBAB 水溶液濃度 (開始前 15wt%, 終了後 10.8wt%) を用いて溶解量の変化を計算したところ、その変化量はわずか 0.02mol 程度で気相中の圧力変化による量 (0.53mol) に比べてかなり小さい値であった。そのため、図 14 の圧力の減少はハイドレート生成によりガスが取り込まれた結果と考えられる。また、図から生成実験開始後、時間が経過するにつれて圧力の減少速度は低下していることがわかる。この低下は、ハイドレート生成による TBAB 水溶液濃度の減少とガス圧が低下したことにより、ハイドレート生成の平衡条件が変化し、ハイドレートが生成しづらくなったためと思われる。本研究のハイドレート製造実験はバッチ式で行っているが、外部からガス及び TBAB 溶液を連続的に供給し、圧力及び TBAB 水溶液濃度を一定に保ちながら製造を行うことで、前述のような平衡条件の変化による圧力の減少速度の低下は、回避できる。本研究の装置について実験開始当初の圧力の減少速度 (実験開始後約 10 分までの値、10 分は TBAB 水溶液が概ね一巡する時間で少なくとも最初の 10 分は 15wt% の濃度の液がスプレーされる。) を計算したところ約 0.4kPa/min であり、この値からハイドレート中へのガス取り込み速度を計算すると約 5mmol/min であった。この値については比較対象がないため厳密な評価ができないが、物質量を標準状態の体積に換算すると、約 100mL/min であり、実用化に向けては、実験条件等の精査による速度の増加が必要と思われる。また、実験終了後の残液の TBAB 濃度 (10.8wt%) から計算したハイドレート重量は約 390g であり、図 14 の実験終了時の圧力低下分に相当する物質質量 (0.53mol) から理想気体状態方程式を用いて標準状態の体積を算出し、ハイドレート 1g あたりのガス体積を計算すると約 30mL となった。この値はガス種が違うので単純比較はできないが、初期圧 1MPa のバイオガスで攪拌装置を用いてハイドレートを生成させた場合の値と同程度であり、スプレー式装置を用いることでより低圧で高い包蔵密度のハイドレートを得ることができる可能性があることが分かった。

4. まとめ

ハイドレート技術のバイオガス貯蔵及びガス分離技術への応用に向けた基礎実験を行った。THF, TBAB 水溶液を溶媒として用いた場合、バイオガスに対して 10°C 程度でも 1MPa 以下の低圧でハイドレートが生成するため、従来の蒸留水を用いたハイドレート技術よりも扱いが容易でバイオガスプラント等小規模メタン発生施設に利用できる可能性がある。TBAB 水溶液を用いた場合は THF 水溶液に比べて硫化水素に対する選択的な分離効率が高く、ガス分離技術への応用について有望であることが分かった。また、ガス貯蔵について

は、初期ガス圧 1MPa で TBAB ハイドレートは 1g あたり 21mL のメタンガスを貯蔵することができ、圧縮による貯蔵に比べて約 2 倍効率がよいことが分かった。さらにスプレー式製造装置を試作して製造実験を行った結果、5mmol/min の速度でガスをハイドレートに取り込むことができ、その際のハイドレート 1g あたりのガス体積は約 30mL (初期圧 0.6MPa, 二酸化炭素) であり、攪拌法より低圧で高いガス包蔵密度のハイドレートを得ることができる可能性があることが分かった。今後は、装置改良等によりハイドレート生成速度を向上させるとともに、スプレー式製造装置を用いたハイドレートの製造実験を行い、生成条件及び各ガス成分の各相への分配状態等について検討して行きたいと考えている。

なお、本報告は、独立行政法人産業技術総合研究所との共同研究(平成 13～15 年度、「ガスハイドレートによるバイオガス貯蔵、分離技術の研究」)により得られた成果をまとめたものである。

引用文献

- 1) 佐藤幹夫：ハイドレート(IV) —メタンハイドレートの分布とメタン量及び資源量—, 日本エネルギー学会誌, 第 80 巻第 11 号, pp.1064-1074, (2001)
- 2) Sloan E. D. Jr.: Clathrate Hydrates of Natural Gases 2nd edition, Mercel Dekker, Inc., 705PP., 1998
- 3) 内田 努・竹谷 敏：ハイドレート(II) —ハイドレートの基礎物性—, 日本エネルギー学会誌, 第 80 巻第 9 号, pp.871-880, 2001
- 4) Franks Felix: Water-A Comprehensive Treatise-, Plenum Press, 684PP., 1973
- 5) 福嶋信一郎・高雄信吾・生越英雅・井田博之・松本繁則・秋山俊一・大塚俊明：液系水和物を用いた高密度冷熱媒体, NKK 技報, No.166, pp.65-70, 1999
- 6) Wataru Shimada, Takao Ebinuma, Hiroyuki Oyama, Yasushi Kamata, Takao Ebinuma, Satoshi Takeya, Tsutomu Uchida, Jiro Nagao and Hideo Narita: Separation of Gas Molecule Using Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Crystals, Jpn. J. Appl. Phys., 42 pp. L129-131, 2004
- 7) 横井誠一・川崎達治・高橋哲郎・立岩幹雄・横山成男：メタン水和物の生成平衡移動, 日化誌, pp389-394, 1993
- 8) B. E. Poling, J. M. Prausnitz and R. C. Reid: The Properties of Gases and Liquids 4th ed., McGraw-Hill, 741PP., 1987
- 9) 化学工学協会編：化学工学便覧改訂 5 版, 1391PP., 1988
- 10) 財団法人日本エネルギー経済研究所編：平成 12 年度研究協力事業地域適合型太陽光発電システム等の実用化に関する研究協力「メタン発酵ガス燃料電池発電システムの実用化に関する研究協力」, 325PP., 2001