

## 低圧ハイドレート技術のバイオガス貯蔵・分離技術への応用

山越 幸康, 岡 喜秋, 北口 敏弘, 上出 光志, 白土 博康,  
保科 秀夫, 富田 和彦, 鎌田 慈\*, 海老沼孝郎\*, 大山 裕之\*,  
島田 亘\*, 大村 亮\*, 内田 努\*, 皆川 秀紀\*, 長尾 二郎\*, 成田 英夫\*

### Low pressure hydrate technique for biogas storage and gas separation

Yukiyasu YAMAKOSHI, Yoshiaki OKA, Toshihiro KITAGUCHI, Mitsushi KAMIDE,  
Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Kazuhiko TOMITA, Yasushi KAMATA\*,  
Takao EBINUMA\*, Hiroyuki OYAMA\*, Wataru SHIMADA\*, Ryo OHMURA\*,  
Tsutomu UCHIDA\*, Hideki MINAGAWA\*, Jiro NAGAO\*, Hideo NARITA\*

#### 抄 録

低圧で利用可能なハイドレート技術の開発を目指し、臭化テトラ n-ブチルアンモニウム (TBAB) 水溶液及びテトラヒドロフラン (THF) 水溶液のハイドレート用溶媒としての使用可能性について検討した。TBAB 及び THF 水溶液を用いた場合、バイオガス組成のガスに対して、ハイドレートは 10°C 程度でも 1MPa 以下の低圧で生成した。TBAB 水溶液は THF 水溶液に比べて硫化水素に対する分離効率が高く、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、TBAB ハイドレートは 1g あたり 21mL (初期ガス圧 1MPa, メタン) のメタンガスを貯蔵することができ、圧縮ポンベ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た。また、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、攪拌法より高い貯蔵能力を持ったハイドレートを製造することができる可能性があることが分かった。

**キーワード** : ハイドレート, ガス分離, ガス貯蔵, 臭化テトラ n-ブチルアンモニウム (TBAB), テトラヒドロフラン (THF)

#### Abstract

Low pressure hydrate technique was investigated using the aqueous solution of tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) and tetrahydrofuran (THF) as the solvent. Hydrates formed at less than 1MPa (about 10 °C, biogas) for both solutions. The TBAB aqueous solution has higher efficiency for the hydrogen sulfide separation from a biogas than the THF aqueous solution and therefore it is capable of utilizing in the gas separation technique. The gas content of TBAB hydrate was 21mL/g (initial pressure 1MPa, methane), which is twice as high as that of the compression storage to the bomb. The hydrate production test using the experimental equipment of the spray hydrate maker was carried out. The rate of the gas adsorption into the hydrate was 5mmol/min and the gas content of the TBAB hydrate was 30mL/g (initial pressure 0.6MPa, carbon dioxide), which was higher than that of the stirring method.

**KEY-WORDS** : Hydrate, Gas separation, Gas storage, Tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB), Tetrahydrofuran (THF)

\* (独)産業技術総合研究所

\* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

事業名 : 一般試験研究

課題名 : ガスハイドレートと燃料電池を利用したメタン利用技術に関する研究

## 1. はじめに

ガスハイドレートは、近年新しいエネルギー資源として脚光を浴びており、日本近海にも、メタンハイドレートの形で4～20兆 $m^3$ のメタンが存在しているといわれている<sup>1)</sup>。その一方で、ガスハイドレート自身の特殊な物性にも注目が集まっている。ガスハイドレートは、模式的に書くと図1のようにガス分子が水分子の籠の中に取り込まれた構造を持ち、籠の中に入るガスによって結晶構造及び生成条件が異なる。図2にいくつかのガスハイドレートの生成解離平衡曲線（状態図）を示す<sup>2)</sup>。

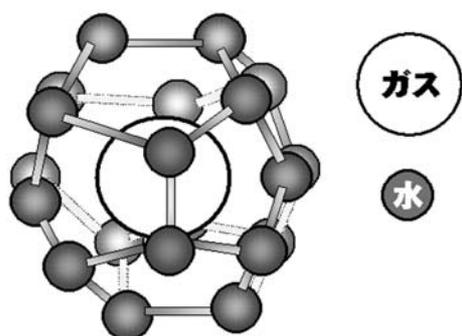


図1 ガスハイドレートの模式図

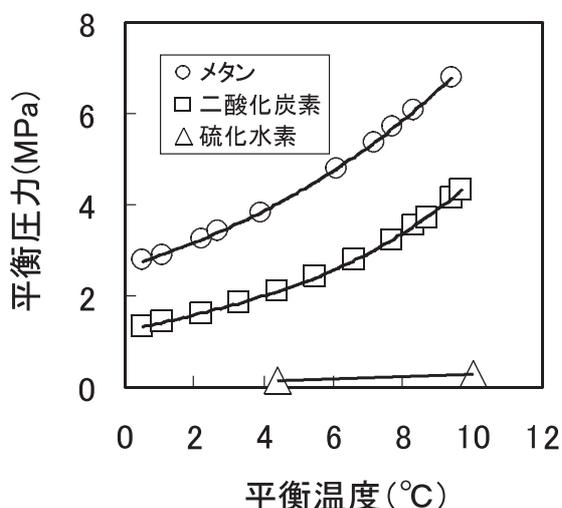


図2 ガスハイドレートの生成解離平衡曲線

ガスハイドレートは一般的に低温高压で生成し、図においてそれぞれの線より上の領域（低温及び高压側）がガスハイドレートが生成可能な領域である。図からメタンの場合、ガスハイドレート生成のためには0°Cで約3MPa以上必要なのに対し、硫化水素では、10°Cでほぼ常圧でも生成することがわかる。このようにガスの種類により生成条件が著しく異なるため、それらの特性を利用したガス分離技術への応用が考えられている。また、その他のガスハイドレートの特殊な性質として、ガス包蔵性が高いことも知られている。ガスハイ

ドレートは図1に示したようにガス分子が水分子に囲まれた構造を持っているため、それが生成する際に多量のガスを取り込む。例えばメタンハイドレートの場合、1mLに160mL程度のメタンガスを貯蔵できるといわれている<sup>3)</sup>。このような性質を利用して、ガスの貯蔵及び輸送技術への応用が検討されている。

一方、近年牛糞尿等の嫌気発酵によるバイオガス生成技術が、廃棄物処理のみならず未利用資源有効利用の点でも注目されている。特に「家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律」の施行により、平成16年11月から家畜糞尿の適正処理が義務化されるため、糞尿を原料としてメタンガスを発生させるバイオガスプラントは今後も増加するものと予想される。しかしながら現状では、バイオガスプラントで発生したガス全量を発生場所で消費できない場合も多く、ガスを有効利用するためには余剰ガスを需要が多い時期まで貯蔵するか、あるいは他の消費地へ輸送する必要がある。また、バイオガスには数千ppmの硫化水素が含まれており、発電機やボイラー等で使用する場合は機器等の腐食を防ぐために硫化水素を除去する必要がある。ガスハイドレート技術は前述のように、ガス貯蔵及び分離技術に応用することが可能であり、バイオガスの貯蔵及びバイオガスからの硫化水素の分離に応用できる可能性がある。しかしながら、従来のガスハイドレート技術は、0°C近傍の低温でも数MPaという高压ガスが必要である。天然ガス輸送のような規模の大きいものでは高压ガスを使用する装置を用いることはそれほど大きな問題ではないと思われるが、バイオガスプラントのような小規模メタン生成施設では高压ガス保安法が適用されない1MPa以下の低压で動作可能な装置が望ましい。

そこで本研究では、従来検討されているガスハイドレート技術より低压で利用可能な技術の開発を目指し、臭化テトラ $n$ -ブチルアンモニウム（以下TBABと略記）とテトラヒドロフラン（以下THFと略記）水溶液の二種類の溶媒について検討した。TBAB水溶液は低压でもTBABハイドレート（準包摂化合物<sup>4)</sup>、以降TBABハイドレートもガスハイドレートもハイドレートと記述する）を生成すると言われており、その際に生じる空サイト（水分子に囲まれた空の籠）にガスを取り込むことが知られている<sup>5,6)</sup>。また、THF水溶液についてもメタン等の比較的小さい分子径の小さいガスを取り込んで、低压でハイドレートを生成することが知られている<sup>2,7)</sup>。それらの溶媒について、バイオガスに対するハイドレートへの生成条件、ガス種によるハイドレートへの取り込まれ方の違い及びガス貯蔵について基礎実験を行った。また、基礎実験の結果をもとに、スプレー式ハイドレート生成装置を試作し、生成実験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 小型攪拌式製造装置を用いた基礎実験

#### 2.1.1 溶媒の調製

基礎実験用の溶媒として蒸留水, TBAB 水溶液, THF 水溶液の三種類を使用した。TBAB と THF には調和融解組成(水溶液中の水がすべてハイドレートになる組成)といわれる組成があり, その値は TBAB の場合約 40wt%<sup>5,6)</sup>, THF の場合約 24wt%<sup>7)</sup>。本研究では, 水溶液中の水の 1/4 がハイドレートになる濃度 (TBAB10wt%, THF6wt%) で両者の特性を比較するため, 所定量の TBAB (関東化学㈱, 純度 98%以上) 及び THF (関東化学㈱, 純度 99.5%以上) を蒸留水に溶かすことでそれぞれの濃度の水溶液を調製した。また, TBAB については水溶液濃度のハイドレート生成条件への影響を調べるために 2.5 ~ 15wt% の水溶液も調製し, 実験に使用した。

#### 2.1.2 製造装置

ハイドレート製造実験に用いた小型攪拌式装置の概略図を図 3 に, 外観の写真を図 4 に示す。

装置は内容積 1.26L のステンレス製圧力容器 (①, 東洋高圧㈱) と恒温槽 (②, HAAKE, C41), 攪拌機 (③) 等からなっている。実験では恒温槽を用いて容器内の温度を調節し, その際の温度及び圧力変化を T 型熱電対 (④), 圧力センサー (⑤, ㈱共和電業, PH200KB) で測定した。また, この装置には回転数が約 800rpm 以上になると上部の気相からガスを吸い込み, 下部の液相へ送り出す攪拌翼 (スパージャー翼) が付いている。本研究では, ガスと溶液の混合性を良くすることで, 水溶液へのガスの溶解及びハイドレート生成反応を速やかに平衡に到達させるために攪拌機の回転数は 1,000rpm とした。圧力容器には TCD 及び FPD 検出器付きガスクロマトグラフ (㈱島津製作所, GB14) や 1 $\mu$ m のフィ

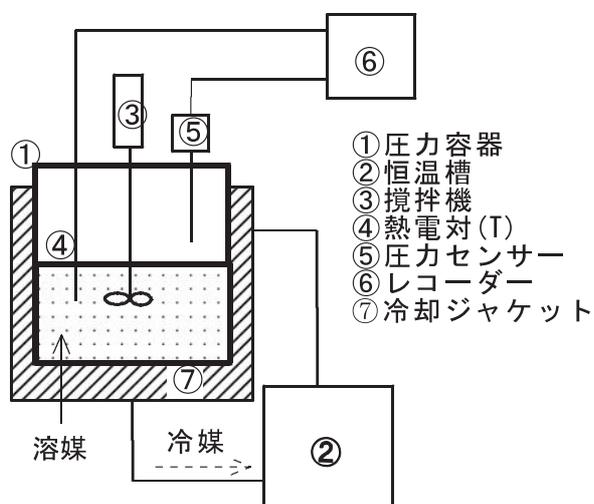


図 3 小型攪拌式製造装置の概略図

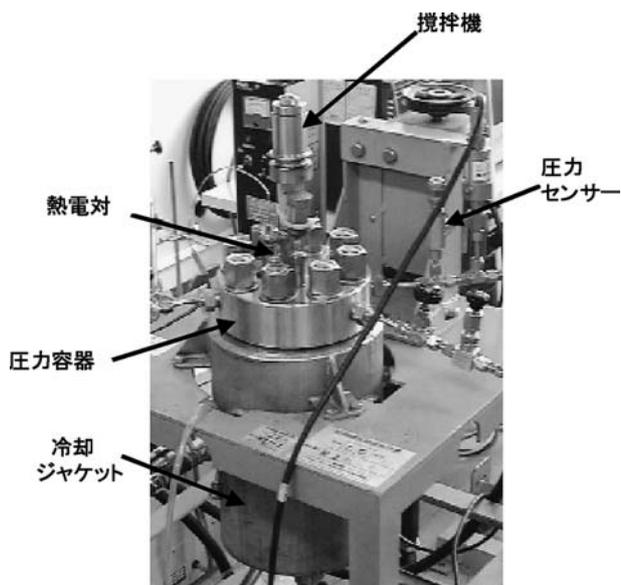


図 4 小型攪拌式製造装置の外観

ルター付き水溶液採取用の管を接続することも可能になっており, それらを用いて容器内部のガス組成測定及びハイドレート生成前後の TBAB 水溶液のサンプリングを行った。

#### 2.1.3 ハイドレート生成前後の気相中の圧力, 温度及び組成変化の測定

2.1.2 で示した装置の圧力容器に所定の濃度 (2.5 ~ 15wt%) の TBAB 水溶液を 500g 入れ, 容器内を真空ポンプを用いて脱気した後, 容器内が所定の圧力になるようにガス (メタンあるいはメタン-二酸化炭素-硫化水素混合ガス) を封入した。この際ガスによっては TBAB 水溶液に溶解しやすいガスもあるので, 後の解析を容易にするため, 容器内の温度をハイドレートが生成しない温度 (10 ~ 25 $^{\circ}$ C) で一定に保ちながら気相中の圧力が一定値になるまで水溶液を攪拌することでガスを溶解させ, ガスに対して飽和溶液とした。この状態を初期状態とし, 温度及び圧力を測定した。その後, 温度を約 1 $^{\circ}$ C まで低下させることで, ハイドレートを生成させ, 温度及び圧力が一定になった状態をハイドレート生成後の平衡状態とし, 温度及び圧力を測定した。また, 必要に応じてハイドレート生成前後の気相中のガス組成及び TBAB 水溶液濃度の測定も行った。

#### 2.1.4 ハイドレートの生成解離条件の測定

2.1.3 の項に示した方法でハイドレートを生成させた後, 約 2 $^{\circ}$ C/h の速度で容器内の温度を上昇させることで徐々にハイドレートを分解させ, 分解が終了した温度と圧力を測定し, 生成解離平衡温度及び圧力を求めた。図 5 にハイドレート分解時の温度と圧力の変化を模式的に示す。

ハイドレート生成後に圧力容器内の温度を上昇させるとハイドレートが分解してガスが発生し, 圧力が増加する。本研

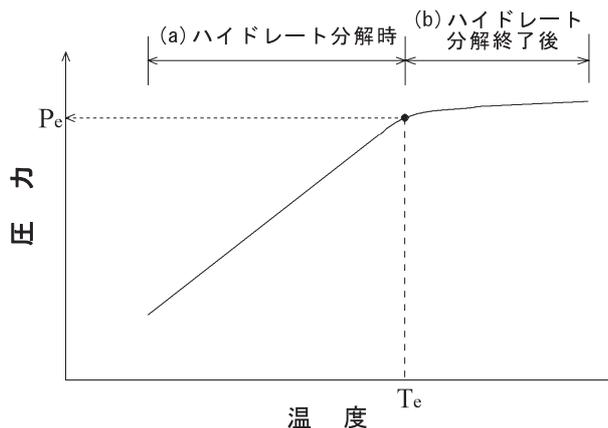


図5 ハイドレート分解時の温度上昇に伴う圧力変化

究では温度はゆっくりと上昇させているので、ハイドレートの分解反応はその時点での温度に対応した平衡状態をとりながら進行し、その結果圧力は温度に追従して増加する(図の「(a) ハイドレート分解時」の領域)。ハイドレートが全て分解した後は、圧力の増加は温度上昇に伴う水溶液へのガス溶解量の減少とボイル・シャルルの法則に基づくわずかな増加のみとなり、その増加量は大幅に少なくなる(図の「(b) ハイドレート分解後」の領域)。その結果、圧力に変曲点が生じ、そのときの圧力がハイドレートの生成及び解離に係る平衡圧力( $P_c$ )となり、その圧に対応する温度は平衡温度( $T_e$ )になる。本研究では、溶媒、ガス種、ガスの圧力を様々に変えて、これらの平衡圧力及び温度を測定し、ハイドレートの生成解離に関する状態図を作成した。

### 2.1.5 ハイドレート中のガス量及び組成の測定

2.1.3の項に示した実験で生成したハイドレートを圧力容器から取り出し、ハイドレート中に取り込まれたガス組成及びガス量を測定した。実験終了後に圧力容器から取り出したハイドレートは多量の水分を含んでいるため、吸水性の紙で水分を取り除き、その後、液体窒素の中に入れて冷却することで安定化させた。それを小型圧力容器(容積 70ml)に入れ、容器内を真空ポンプで脱気した後、加温してハイドレートを分解させ、その際の圧力増加量から理想気体状態方程式を用いてハイドレート中に取り込まれたガスの体積(標準状態換算値)を求めた。また、ハイドレート分解後の容器中のガス組成をガスクロマトグラフで測定することで、ハイドレート中のガス組成を求めた。通常、ハイドレートの貯蔵特性は、1gあるいは1mLのハイドレートに取り込まれたガスの体積で評価される。本研究で用いたハイドレートの場合、純度が100%であれば分解後のTBAB水溶液濃度は調和融解組成(TBAB40wt%)になるはずであるが、実際のハイドレートは吸湿性の紙で水分を取り除いても依然として相当量の水分を保持しており、分解後の水溶液濃度は調和融解組成よりかなり低くなる。そこで本研究では、ハイドレート分解後の残液

のTBAB濃度を測定し、その値を用いて正味のハイドレート重量(調和融解組成(TBAB40wt%)に換算した重量)を計算した。そしてその値を用いてハイドレート 1gあたりのガス体積を求めた。

## 2.2 スプレー式ハイドレート製造装置による生成実験

### 2.2.1 溶媒の調製

スプレー式ハイドレート生成装置を用いた実験では、所定量のTBABを蒸留水に溶かすことで15wt %水溶液を調製し、使用した。

### 2.2.2 製造装置

スプレー式ハイドレート製造装置は、攪拌式製造装置とともにしばしば実用的な装置として検討されている。本研究でも実用的な装置開発のための基礎データ収集を目的にスプレー式製造装置を試作し、ハイドレート生成実験を行った。装置の概略図を図6に、外観の写真を図7に示す。

この装置は図6に示すように断熱された圧力容器(内容積約 27L, ステンレス製)、二つの熱交換機(容器上部(①スプレー液温用)、容器内部(⑥冷却板用))、液循環ポンプ(⑧, 丸山製作所, 01-RXAB-010B)、スプレーノズル(②, スプレーイングシステムジャパン(株), B1/4TT-SS)等からなっており、TBAB水溶液を圧力容器下部に溜めておき、それを液循環ポンプを用いて上部から冷却板に向かってスプレーし、冷却板で液を冷却することによりハイドレートを生成させる構造になっている。また、装置の上部及び圧力容器内の二カ所の熱交換機ではそれぞれスプレーする液の温度、冷却板温度を制御できるようになっている。さらに、圧力容器上部及び下部に二カ所ずつののぞき窓(⑤)が付いており、それぞれスプレーの状況と冷却板の状況を観察することができるようになっている。容器内の圧力は圧力センサー(③, 共和電業(株), PH20KB)で、温度はスプレー直後の液( $T_1$ )、冷却板からしたたり落ちる液( $T_2$ )及び下部に溜まっている水溶

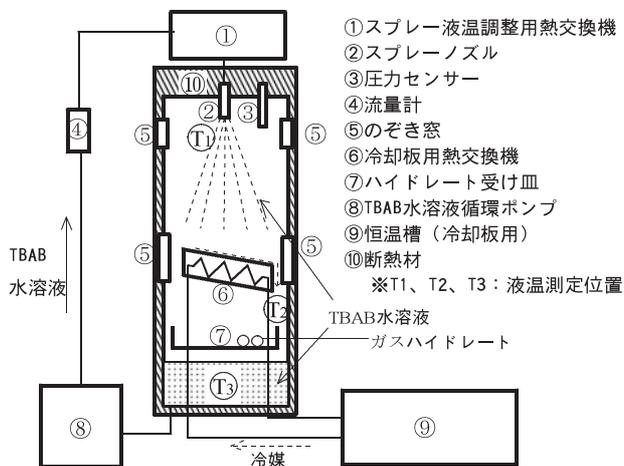


図6 スプレー式ハイドレート製造装置の概略図