

図7 スプレー式ハイドレート製造装置の外観

液 (T3) の三つの液温を T 型熱電対を用いて測定した。

2.2.3 実験方法

ハイドレート生成実験には溶媒として TBAB15wt% 溶液、ガスとして二酸化炭素を用いた。まず圧力容器内に TBAB 水溶液を入れた後、容器内の空気を除去するために約 0.4 ~ 0.8MPa の二酸化炭素で 4 回パージした。その後、二酸化炭素を約 0.6MPa 封入し、循環ポンプを用いて水溶液を気相中にスプレーし、ガスの水溶液への溶解による圧力の低下が無くなるまで放置した。次にスプレーを止め、冷却板をハイドレートが生成する温度以下に冷却し、その後、冷却板に向かって水溶液のスプレーを再開することでハイドレートを生成させ、その際の温度及び圧力変化を測定した。また、下部ののぞき窓から冷却板上の状態を観察し、その経時変化を調べた。さらにハイドレート生成実験終了後の残液の TBAB 濃度を測定し、物質収支等からハイドレート生成量を推算した。なお、スプレーによる液の供給速度は 330ml/min、冷却板の温度は -15°C (初期値、実験開始とともに上昇し定常値は約 -8°C) とした。

2.3 TBAB 水溶液濃度の測定

TBAB の水溶液濃度は図 8 に示すように、屈折率と線形の関係がある。ハイドレート生成前後 TBAB 水溶液の屈折率を測定し、図 8 の相関を用いて濃度を求めた。

2.4 気相、液相及びハイドレート中の物質量の算出

TBAB 水溶液を用いてハイドレートを生成させた場合のバイオガスの各成分 (メタン、二酸化炭素、硫化水素) の各

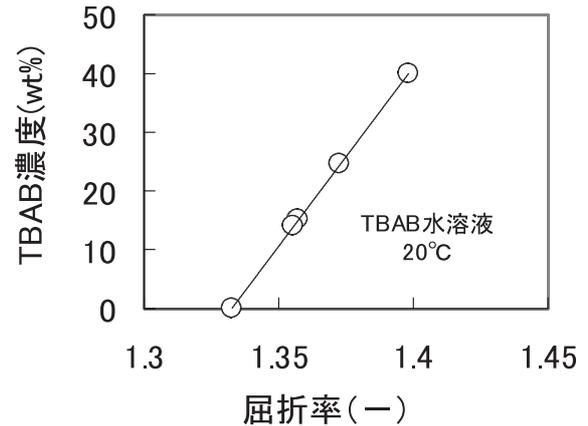


図8 TBAB 水溶液濃度と屈折率の相関

相への分配状態を調べるため、各成分の各相における物質量を算出した。

2.4.1 気相中の物質量

気相中の物質量は圧力とガスクロマトグラフによって求めたガス組成値を用いて各ガスの分圧を算出し、その値を用いて理想気体状態方程式により算出した。なお、理想気体からのずれについては圧縮因子で補正した⁸⁾。

2.4.2 液相中の物質量

本研究で用いたガスのうち、硫化水素と二酸化炭素は比較的水への溶解性が大きいためかなりの量のガスが水溶液に溶解すると推定され、溶解しているガスの物質量の算出も必要となってくる。

本研究では、水溶液中に溶解しているガスの物質量をそれぞれのガスの水に対する溶解度から求めた⁹⁾。厳密には TBAB 水溶液と水では溶解度は異なる。しかしながら、結果と考察で後述するが、水への溶解度を使用して算出したハイドレート中のガス量及びガス組成は、ハイドレートの生成実験後に採取したハイドレートを用いて測定した値とほぼ一致した (液の重量として水の重量を用いて算出、例えば TBAB10wt % 水溶液 500g なら 450g)。そのため今回の実験では、水への溶解度を使用した。また、ハイドレート生成により液量が減少するが、それに伴う溶解量の減少も大きな誤差となりうる場合もある。本研究ではハイドレート生成前後の TBAB 水溶液の濃度を測定し、その差からハイドレート生成反応で消費された TBAB 量を求め、ハイドレートの組成を調和融解組成 (TBAB40wt%) の水溶液と同じとしてハイドレート生成重量を算出した。その重量をもとの水溶液重量から引き去ることでハイドレート生成後に残った水溶液の重量を求め、溶解量の計算に使用した。なお、水への溶解性が低いメタンのみをガスとして使用した場合は、溶解による誤差は小さいので、計算を簡単にするため溶解量は無視して計算を行った。

2.4.3 ハイドレート中の物質質量

ハイドレート中の物質質量は前述の二つの物質質量を使い算出した。初期状態では、ハイドレートは生成していないので、ガスは気相中に存在するか、水溶液中に溶解しているかのどちらかであり、その和がそれぞれのガスの全物質質量である。今回の実験では、初期状態の全物質質量からハイドレート生成後の溶解及び気相中の物質質量を引くことでハイドレート中のガスの物質質量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 ハイドレートの生成解離条件

溶媒として蒸留水、TBAB10wt%水溶液、THF6wt%水溶液を、ガスとしてバイオガス組成のガス（概ねメタン 60%、二酸化炭素 40%、硫化水素 0.3～0.8%）を使用した場合の状態図を図9に示す。

蒸留水を溶媒として使用した場合は、ハイドレートが生成するためには2°C で約2MPaの圧力が必要なのにに対し、TBAB及びTHF水溶液を使用した場合は10°Cでも1MPa以下でハイドレートが生成することがわかる。高圧ガス保安法の基準値は1MPaであり、これらの溶媒を使用することで高圧ガス保安法の規制を受けない装置を開発できる可能性があることがわかる。

図10にTBAB水溶液濃度とハイドレート生成解離条件の相関を示す。

1MPa付近でのTBAB濃度と平衡温度の関係を見ると、濃度が高くなるにつれて平衡温度は高くなり、ハイドレートは生成しやすくなる。TBAB15wt%水溶液では、概ね13°C以下でハイドレートが生成し、さらに濃度を上げれば、生成条件はさらに高温側にシフトすると予想される。

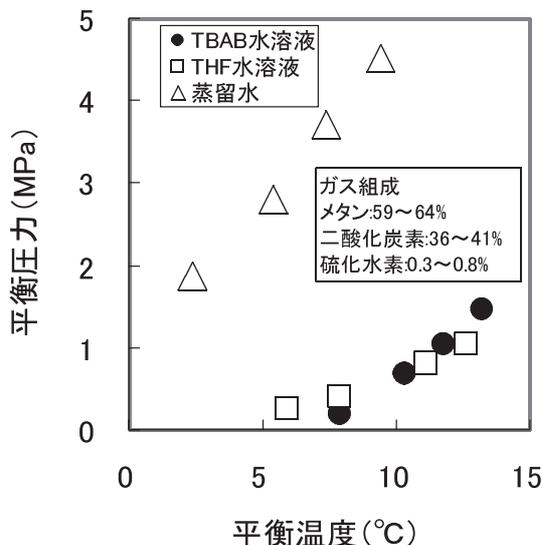


図9 バイオガスを用いた場合のさまざまな溶媒のハイドレート生成解離条件

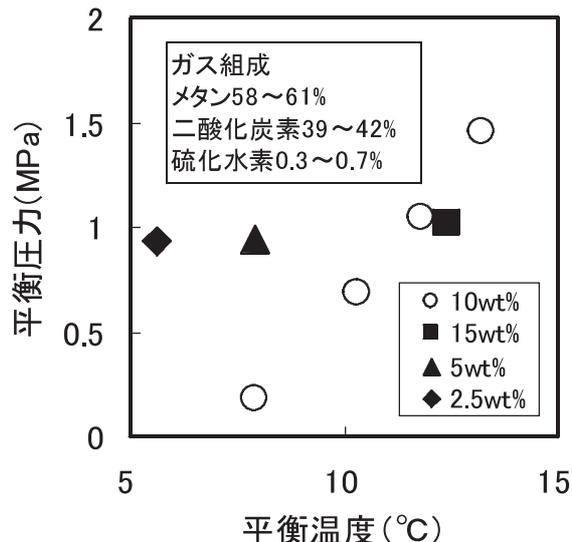


図10 TBAB水溶液濃度とハイドレート生成解離条件の相関

3.2 ハイドレート生成前後のバイオガス各成分の各相への分配状態

図2に示したようにハイドレートはガス種によって生成条件が著しく異なる。その性質を利用したガス分離についてはいくつかの研究が行われている。本研究では、バイオガスからの硫化水素の分離を目指しており、本項ではハイドレート生成前後のバイオガス各成分（メタン、二酸化炭素、硫化水素）の各相（気相、液相、ハイドレート相）への分配状態について調べた。

3.2.1 分配状態への溶媒の影響

溶媒として蒸留水、TBAB水溶液、THF水溶液を、ガスにバイオガス組成のガス（概ねメタン60%、二酸化炭素40%、硫化水素0.4～0.7%）を用いた場合のハイドレート生成前後の各成分（メタン、二酸化炭素、硫化水素）の分圧変化を表1に示す。

表から各ガスとも、ハイドレートの生成により分圧が低下しているが、硫化水素の低下がメタンと二酸化炭素に比べて特に大きい。表のデータはハイドレート生成前後の圧力変化のみであり、生成前後の溶解物質質量の変化はわからない。しかしながら、ハイドレート生成により溶媒量はかなり減少し、それに伴い溶液中に溶解できるガス量は減少する。そのため、この分圧低下はハイドレート中にガスが取り込まれた結果引き起こされたものと考えられ、この低下の度合いを各成分で比較することで各ガスのハイドレートへのおおよその分配状態がわかる。表1の右の欄にハイドレート生成前の圧力に対する生成後の圧力比（ハイドレート生成後の分圧残存率）を示す。表から蒸留水及びTBAB水溶液の場合、ハイドレート生成により硫化水素の分圧は初期圧に対して概ね10%程度に低下しているのに対し、メタンと二酸化炭素の分圧はそれぞれ60%、50%程度となっており、硫化水素の減少

表1 ハイドレート生成前後の分圧変化

溶媒		容器内の状態 (温度)	全圧 (MPa)	分圧 (MPa)			ハイドレート生成後の分圧残存率 (生成後 / 生成前 × 100, %)		
				メタン	二酸化炭素	硫化水素	メタン	二酸化炭素	硫化水素
蒸留水	RUN1	ハイドレート生成前(10.7℃)	4.854	2.984	1.846	0.02427	—	—	—
		ハイドレート生成後(1.2℃)	2.373	1.600	0.770	0.00237	53.6	41.7	9.8
	RUN2	ハイドレート生成前(10.3℃)	3.987	2.622	1.344	0.01993	—	—	—
		ハイドレート生成後(1.6℃)	2.216	1.556	0.658	0.00266	59.3	48.9	13.3
TBAB 10wt% 水溶液	RUN2	ハイドレート生成前(20.3℃)	1.376	0.807	0.559	0.01023	—	—	—
		ハイドレート生成後(1.6℃)	0.779	0.514	0.264	0.00107	63.6	47.3	10.5
	RUN3	ハイドレート生成前(19.5℃)	1.204	0.702	0.497	0.00504	—	—	—
		ハイドレート生成後(1.4℃)	0.667	0.433	0.234	0.00044	61.6	47.1	8.7
	RUN4	ハイドレート生成前(19.6℃)	0.790	0.481	0.304	0.00504	—	—	—
		ハイドレート生成後(1.1℃)	0.417	0.271	0.145	0.00062	56.3	47.9	12.2
THF 6wt% 水溶液	RUN1	ハイドレート生成前(20.3℃)	0.854	0.515	0.336	0.00371	—	—	—
		ハイドレート生成後(1.5℃)	0.275	0.130	0.145	0.00003	25.2	43.1	0.9
	RUN2	ハイドレート生成前(14.6℃)	0.433	0.277	0.154	0.00236	—	—	—
		ハイドレート生成後(1.7℃)	0.139	0.068	0.071	0.00005	24.5	46.4	2.2

は際だって大きいことがわかる。このことはハイドレートの生成に伴い、気相中から硫化水素が選択的に除去されていることを示す。また、THF水溶液については硫化水素の分圧値は初期圧の1～2%程度となっており、気相からの硫化水素除去率は極めて高い。しかしながら、THF水溶液の場合はメタンの分圧もTBAB水溶液に比べて大幅に低下しており(初期圧に対して25%程度)、硫化水素を選択的に分離するという点では、TBAB水溶液の方が優れているといえる。

3.2.2 TBAB水溶液におけるハイドレート生成前後の各成分の各相での物質質量変化

前項からTBAB水溶液を用いることで、メタンと二酸化炭素に比べて硫化水素がハイドレートへ選択的に取り込まれていることが分かった。しかしながら前項では溶解度の影響に関する測定結果がなかったため、各相への厳密な分配状態はわからなかった。

本研究では、物質収支によるハイドレート中のガス組成及びガス包蔵量の算出(計算値)の他にハイドレート生成実験後に採取したハイドレートからも直接同様の値(実測値)を測定している。計算値の算出過程で各ガスのTBAB水溶液への溶解度の代わりに水への値を使用しており、計算値と実測値を比較することにより、水への溶解度を使用した場合のずれの度合いが分かる。

表2に計算値と測定値を示す(計算に用いたハイドレート生成後のTBAB水溶液濃度は1.6wt%、ハイドレート分解後のTBAB水溶液濃度は19.6wt%、初期圧力1.046MPa、初期ガス組成(mol%):メタン68.5%、二酸化炭素31.5%、硫化水素0.015%)。

表から両者は良く一致しており、このことはTBAB10wt%水溶液に関しては、水への溶解度を代用しても大きなずれがないことを示唆する。

表2の計算に用いた測定値からハイドレート生成前後の各成分の各相における物質質量を求め、その値から各成分毎のモル分率を求めた結果を表3に示す。

メタン、二酸化炭素、硫化水素いずれもハイドレートの生成により気相及び液相のモル分率は低下するが、特に硫化水素における低下は著しく大きく、全物質量の97.8mol%がハイドレートに取り込まれている。この値はメタンと二酸化炭素のハイドレート中のモル分率(それぞれ37.9mol%、33.8mol%)に比べて極めて大きく、硫化水素がハイドレートへ選択的に取り込まれていることがわかる。また、表には数値を示していないが、ハイドレートの生成により、気相中の硫化水素濃度は初期値の150ppmから4ppmに低下した。(財)日本エネルギー経済研究所で行われたメタンガス燃料電池システムの研究においては、燃料中の硫黄化合物の制限値は6ppm以下となっており¹⁰⁾、本研究の値はこの値を下回っている。このことから、ハイドレート技術は、バイオガスの燃料電池用燃料への精製にも使用できる可能性のあることも分かった。

表2 ハイドレート中のガス組成及びガス包蔵量の実測値と計算値の比較

	ハイドレート中のガス組成 (wt%)			ガス包蔵量 (ml/g)
	メタン	二酸化炭素	硫化水素	
計算値	62.00	37.91	0.09	29.8
実測値	61.53	38.36	0.11	28.4