

## ハイドレート形成過程に及ぼす界面活性剤の効果

### ガスハイドレートによる天然ガス輸送プロセスの省エネルギー化

環境プロセス工学 26649 大丸 貴路

#### [緒言]

天然ガス輸送方法としてハイドレートを用いた方法が提案されている<sup>[1]</sup>。ハイドレートを用いる利点は従来の液化天然ガス(LNG)の状態で行う方法よりも高温での輸送が可能であることから、穏和な条件での操作が可能となる。従ってエネルギー消費量の少ないプロセスを構築できる可能性がある。ハイドレートを用いて天然ガス輸送を行った場合に必要となるエネルギーに、生成速度、生成条件が与える影響については十分に検討されていないが上のパラメータを制御する事により攪拌動力を抑えられるなど輸送プロセスの省エネルギー化が可能であると期待される。

ガスハイドレートの生成はまずガス分子と、水分子の水素結合により構成されるゲージとが反応し結晶相へ取り込まれハイドレートの核が形成する<sup>[2]</sup>。そこでハイドレートの生成速度には成長界面へのガス供給やガス分子と水分子の結晶相への組み込みの素過程が関係し、それらを制御する事によりハイドレートの生成を促進する事ができると考えた。界面活性剤はその炭素鎖長の違いによりIceberg構造形成やガスの吸収促進など様々な性質を持つ事が知られておりハイドレートの生成速度の素過程に大きな影響を与え生成速度を促進させる事ができると考えた。そこで本研究では界面活性剤の機能と構造に着目しハイドレート形成過程に及ぼす効果を明らかにする事を目的としている。

本研究ではまず( )ハイドレートの生成速度が輸送プロセスの消費エネルギーに与える影響を推算し、( )キセノンガスハイドレート生成速度測定実験を行い界面活性剤の効果を検証し、( )界面活性剤水溶液を用いてメタンハイドレートの生成速度測定実験を行った。

#### 【 :天然ガス輸送プロセスの概要】

ハイドレートを用いた天然ガス輸送プロセスの概要は以下の通りである。

##### 1. 天然ガスのハイドレート化

天然ガス田から採掘した天然ガスをその場でハイドレート化する。まず天然ガスの断熱圧縮を行い、ハイドレート生成圧まで加圧する。圧縮による加温分はブラインにより冷却し、ハイドレート生成条件とした後、攪拌型ハイドレート生成装置にてハイドレート化する。ハイドレートはその後貯蔵温度まで冷却されたのち輸送船に積載する。

##### 2. ハイドレートの輸送

自己保存効果を利用し、輸送船にて消費地まで輸送する。

##### 3. ハイドレート分解による天然ガスの再生

天然ガスハイドレートを海水との熱交換により分解し、天然ガスを回収する。

#### [天然ガス輸送プロセス計算の仮定]

本研究ではハイドレートを用いた天然ガス輸送プロセスの設計を行うにあたり、以下の仮定をおいた。

・原料ガス：Gudmundssonら<sup>[1]</sup>の想定を基に、全処理量  $1.13 \times 10^7$  m<sup>3</sup>/day、天然ガス組成はメタン 100%とし、初期圧力を 0.1 MPa、温度を 20 と仮定する。

・Pretreatment Process：効率 80%の断熱圧縮を行い、圧縮後エチレングリコールブライン冷却によってハイドレート生成温度まで冷却する。ハイドレート生成に必要な水の冷却は水温によるが、ここでは水温 15 の水が得られると仮定しブラインを用いてハイドレート生成温度まで冷却する。このプロセスにおけるエネルギーとして圧縮動力、ブラインポンプ

動力を考慮した。

・ Hydrate Formation Process：生成条件は、圧力を 6.0 MPa、温度は 2.0 をベースとする操作変数とした。実験装置を参考に攪拌 Re 数により必要な装置ごとに算出し、攪拌動力の算出には Nagata の式を用いた。ハイドレートの連続反応塔は 30 塔での並列処理を行うとし、水と天然ガスを攪拌させてハイドレートを生成させる事を想定している。反応塔の体積は天然ガスの処理量から算出した。スケールアップには体積あたりの攪拌動力を一定として攪拌動力を算出し、ハイドレートの生成速度は文献値<sup>[3]</sup>をベースに算出し、体積当りの生成速度を一定と仮定した。ハイドレートの生成熱の除去はブラインとの熱交換により行い、その供給、再生に必要なエネルギーを算出した。このプロセスにおけるエネルギーとして、攪拌動力、ブラインポンプ動力、ブライン再生動力を考慮している。生成速度を 1~20 倍の範囲で増加させることでエネルギー消費量に及ぼす影響を検討した。

・ Refrigeration Process：ハイドレート生成後の付着水は 12w%<sup>[1]</sup>とし、10 基の貯槽内でブラインによる熱交換により貯蔵温度まで冷却されるとした。貯槽の体積は生成するメタンハイドレートの体積から算出した。貯蔵条件は常圧(0.1MPa)、-20 とした。この条件下ではメタンハイドレートはその周辺に氷の保護層を形成し、安定に存在する事が知られている<sup>[4]</sup>。このプロセスにおけるエネルギーとして、ブライン供給動力、再生に必要なエネルギーを考慮した。

・ Transportation Process：専用船による 6000 km、往路に 10 日を要する輸送を仮定した。低温を維持するためのエネルギーは Newton の冷却の法則に従い冷凍機から与えられるとし、そのための所要エネルギーを算出した。このプロセスにおけるエネルギーとして、輸送にかかるエネルギー、除熱に要するエネルギーを想定した。

・ Dissociation Process：分解温度は 2 とし、グリコールを用いて脱水してから送り出す。このプロセスにおけるエネルギーとして海水供給動力を算出し、脱水にかかる動力は文献値<sup>[2]</sup>を参照した。

### [エネルギー消費試算結果]

以上の仮定に基づき算出した各プロセスのエネルギー消費量を Table.1 に示す。メタンの燃焼熱は 890kJ/mol なので、天然ガスの燃焼によるエネルギー  $5.2 \times 10^3$  MW となる。ガスハイドレートをを用いた輸送プロセスではその約 35.2%が消費される結果となった。その内訳をみてみると、約 7 割のエネルギーがハイドレート生成プロセスで消費されている。次いで船舶輸送プロセス、圧縮および予冷却プロセスの順に消費量が小さくなった。生成プロセスはエネルギー消費量が大きく、パラメータとして最も改善の余地があると考えられる。ハイドレート生成速度を変

化させた場合のエネルギー消費の推移を Fig.1 に示す。ハイドレートの生成速度は攪拌速度、温度、圧力などにより決定される。ハイドレートの生成過程における消費エネルギーは、攪拌エネルギーとハイドレート生成熱除去(ポンプ動力、ブライン再生動力)の和により表される。ハイドレートの生成速度が増加すると必要となる装置体積が小さくなり、それに伴い攪拌速度が小さくなるために消費エネルギーは減少していき、ハイドレートの生成速度

Table.1 Energy Consumption for NGH transportation (base case)

Process	Energy consumption [MW]	Percentage [%]
Pretreatment	70.47	3.86
Hydrate formation	1312.97	71.94
Refrigeration	15.36	2.39
Transportation	421.12	23.08
Dissociation	5.06	0.28
Total	1824.98	100.00

が 10 倍になると全体で約 22.4%の省エネルギー効果が得られる事が分かった。しかしさらに生成速度を早くしていくと省エネルギー効果が少なくなった。さらに生成が早くなることによりさらに装置体積が小さくなるが、同時に装置表面積も減少する。それにより同じ生成熱量を除熱するために、ブライン入り口と出口の温度差が小さくなるためにより多くのブラインポンプ動力を要する事になる。攪拌動力の減少や圧力の低減によりもたらされた分の省エネルギー効果が大量のブラインのポンプ動力に打ち消され、結果として省エネルギー効果が小さくなるためであると考えられる。結論として輸送プロセスの省エネルギー化を図るためには、ハイドレートの生成速度を向上させ、攪拌動力を抑える事が有効であると考えられる。

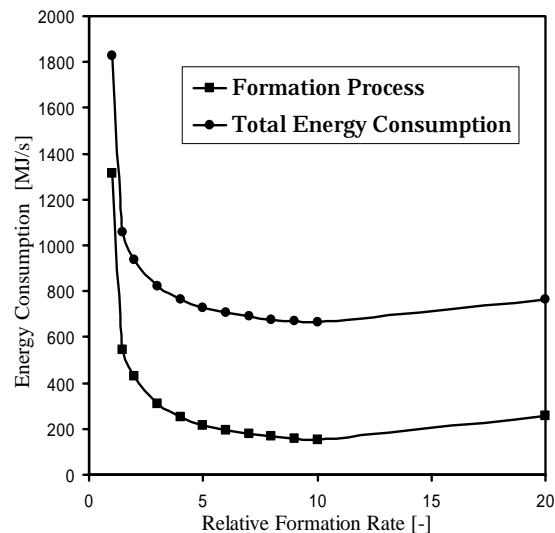


Fig.1 : Effect of the hydrate formation rate on the energy consumption

[ :キセノンガスハイドレートをを用いた界面活性剤のスクリーニング実験]

界面活性剤がハイドレート形成過程に及ぼす影響を検証する事を目的として、ガスハイドレート生成速度測定実験を行った。ガスは低圧でハイドレートを生成するために取り扱いが簡便であり、かつメタンハイドレートと同じs 結晶構造を形成するキセノンガスを用いた。界面活性剤は下記の側鎖長の異なる 3 種類を用い、0.002 ~ 0.06w%の範囲で界面活性剤水溶液濃度を变化させた各種水溶液を用いてハイドレート生成実験を行った。実験は内容積 100mL のステンレス製耐圧容器を用い、反応容器内の温度を水恒温槽を用いて一定温度に保った状態で行った。実験条件、測定方法、界面活性剤は以下の通りである。

- ・実験条件：仕込み水量/40 ml, キセノンガス圧力/0.4 MPa, 実験温度/2 , 攪拌速度/800 rpm
- ・測定方法：反応容器内部のガス圧の変化からハイドレート生成速度を求めた。
- ・界面活性剤：1-ブタンスルホン酸ナトリウム(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na),1-ドデカンスルホン酸ナトリウム(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SO<sub>3</sub>Na),1-オクタデカンスルホン酸ナトリウム(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na)

[実験結果]

界面活性剤の濃度を变化させた場合のキセノンガスハイドレート初期生成速度定数の変化を Fig.2 に示す。C4 は 1-ブタンスルホン酸ナトリウム、C12は 1-ドデカンスルホン酸ナトリウム、C18 は 1-オクタデカンスルホン酸ナトリウムをそれぞれしめす。ガスハイドレートの生成速度は気相中ガス飽和量に比例すると仮定しハイド

レート生成速度式を  $\frac{\partial C_g(t)}{\partial t} = K \ln \frac{P}{P_e}$  と定義

した。ここで C<sub>g</sub>(t)は時刻 t の気相中ガス濃度、P はガス圧力、P<sub>e</sub> は設定温度における界面活性剤水溶液 キセノンガスハイドレートの平衡圧力、K は反応速度定数を示す。初期反応速度定数は上式を用いてハイドレート生成後 10 ~ 30 秒の実測データから求めた。

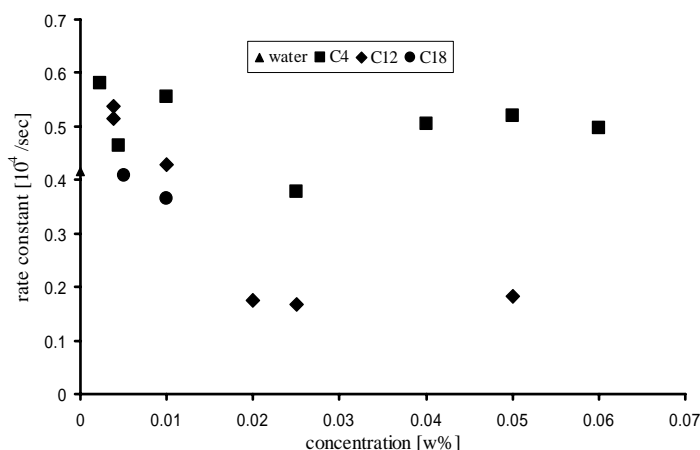


Fig.2 Effect of the surfactant concentration for the rate constant

1-ブタンスルホン酸ナトリウムを用いた場合：0.002w%水溶液を用いる事で添加しない場合と比較してハイドレート反応速度定数が最大 1.4 倍になった。界面活性剤の炭素鎖が短いほどガス分子の物質移動が早くなることが報告されており<sup>[5]</sup>、ハイドレート生成の初期過程においてはガスの吸収過程が律速になっており、界面活性剤を添加する事でガスの物質移動が促進されハイドレートの生成が増加したと考えられる。また界面活性剤濃度が上がっても初期反応速度定数が増加する現象が観測された。界面活性剤の側鎖の周辺は界面活性剤の疎水基により水のネットワーク構造が強化される現象が報告されている<sup>[6]</sup>。界面活性剤濃度が上がると水溶液中の炭素鎖が増え界面活性剤濃度が上昇しても初期反応速度定数が下がらないと考えられる。

1-ドデカンスルホン酸ナトリウム水溶液を用いた場合：界面活性剤水溶液濃度が上昇するにつれ初期反応速度定数は減少した。濃度が低い場合には初期反応速度定数の増加がみられた。これは炭素鎖が長くなる事でガスの物質移動は阻害されるが、界面活性剤の疎水基により水のネットワーク構造が増加されたためだと考えられる。しかし濃度が上がるにつれ初期反応速度定数は減少した。これは界面活性剤濃度が上昇する事によりガスの物質移動がさらに阻害されたためだと考えられる。

1-オクタデカンスルホン酸ナトリウム水溶液を用いた場合：界面活性剤濃度が上昇するにつれ初期反応速度定数は減少した。濃度が低い場合には初期反応速度定数の増加がみられた。炭素鎖が長くなる事によりガスの物質移動は阻害されるが、水のネットワーク構造が増加したためだと考えられる。界面活性剤水溶液濃度が上昇する事により、初期反応速度定数の減少がみられた。これは界面活性剤濃度が上昇する事でガスの物質移動がさらに阻害されたためだと考えられる。

#### [ :界面活性剤を用いたメタンハイドレート生成実験]

メタンハイドレート生成に与える影響を検証する事を目的として、ハイドレート生成促進の効果の高い 0.002w%、0.05w%界面活性剤水溶液を用いてメタンハイドレート生成速度測定実験を行った。測定方法はキセノンガスハイドレート生成実験と同様の測定法を用いた。実験結果を Fig.3 に示す。実験条件は以下である。

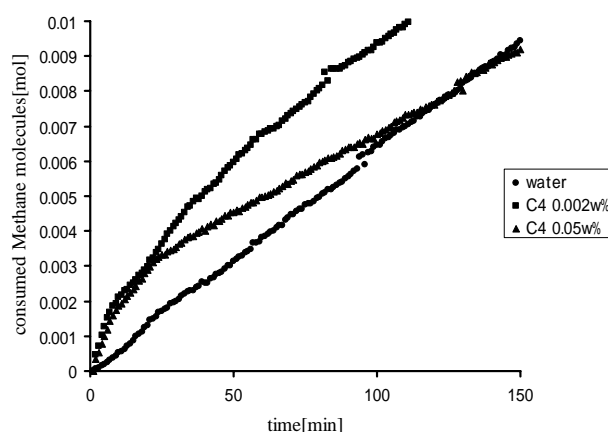
・実験条件：仕込み水量/60 ml, メタンガス圧力/6.0 MPa, 温度/2 , 攪拌速度/800rpm

#### [実験結果]

生成開始から 150min までのメタンハイドレート生成の様子を Fig.3 に示す。界面活性剤を添加していない場合と比較して、界面活性剤を添付した方が短時間でより多くのハイドレートが生成している事が分かる。初期生成速度定数を比較してみた場合、界面活性剤濃度が 0.002w%界面活性剤水溶液を用いたものは水の場合の 4.2 倍であった。

#### [評価]

メタンハイドレートの生成速度が 4.2 倍になる事で、天然ガスの輸送プロセスにおける消費エネルギーは約 20%程度削減できる可能性がある事が示唆された。



#### [参考文献]

- [1] Gudmundsson, J., Borrehaug, Proc. 2 nd ICNGH, 415-422 (1996).
- [2] Sloan, E. D., Clathrate Hydrates of Natural Gases, 1990.
- [3] NEDO, ガスハイドレート技術の産業利用・社会システム化に関する研究開発成果報告書 別冊 (2001).
- [4] Yakushev, V., Istomin, V., Physics and Chemistry of Ice, 136-139 (1992).
- [5] J. C. Burnett, Jr., D. M. Himmelblau., AIChE J., 16., 185-193 (1970).
- [6] NEDO, 機能性界面活性剤を用いる氷スラリーの高効率製造・輸送・貯蔵技術の開発 (2001).