

# ガス流通法によるガスハイドレート生成速度過程に関する研究

柳沢研究室  
26639 岡野 卓

## 1. 緒言

ガスハイドレートは、水素結合によって形成された水分子のカゴ状構造の中にガス分子（ゲスト分子）が包接された固体状の化合物である。ガスハイドレートの応用例には二酸化炭素ハイドレートを用いた海洋貯留や、エネルギー源としてのメタンハイドレートの利用等が考えられている。また、ガスハイドレートを用いた新しい技術の一つとして、混合気体分離も考えられている。これは、ハイドレートの生成条件が異なる混合気体からハイドレートを生成することによって、気体分離を行うというものである。この分離技術は、水のみを用いるクリーンな技術であり、またハイドレート相/気相間の分配関係を利用するため高選択的な気体分離が期待でき、混合対象によっては他の分離技術に比べてエネルギー消費が低くなる系があるという技術である。しかし、分離できる気体が、ハイドレート生成の際の温度・圧力等が異ならなくてはならないという制約がある。現在、ハイドレート分離で用いられる条件は、ハイドレートが平衡に達する際の圧力差であるが、ハイドレートの生成には、気液界面積や水の来歴など、様々な要因が関係している。そこで本研究では、生成速度を測定することでそれらの要因を総括して評価し、分離に適用可能かどうか検討する。また、上述の技術を実用化する際には、ハイドレートの生成速度に関する知見を得ることが不可欠であるにもかかわらず、その測定手法の難しさから、ハイドレートの生成速度に関する研究は、あまり行われていない。そこで、本研究ではハイドレートの生成速度測定手法や、速度式モデルに関して研究を行い、最終的に生成速度差を用いた分離について検討を行う。

## 2. 目的

ハイドレート生成速度差を利用した、新しい分離技術の可能性について検討する。また、その過程においてハイドレートの生成速度測定を行うので、ガス流通法を用いて生成速度測定式の提案や速度定数の測定、混合系にした際の実験速度式への影響について評価する。

## 3. 生成速度測定手法

本研究で提案する、ハイドレート生成速度測定手法(Break through 法)について説明する(Fig.1)。ハイドレートを生成させる反応器は、恒温槽を用いて等温、また出口側にある背圧弁を用いて等圧に保たれている。この反応器の内部に気体を一定流量 ( $F_{in}$  [ml/min]) で供給させる。すると、気体は反応器内部の圧力を、背圧弁で設定した圧力まで上昇させるのに用いられるため、出口側から気体は流出しない。そして、反応器内部の圧力が上昇した後は、入口側から導入した気体と同量の気体が、出口側から放出され

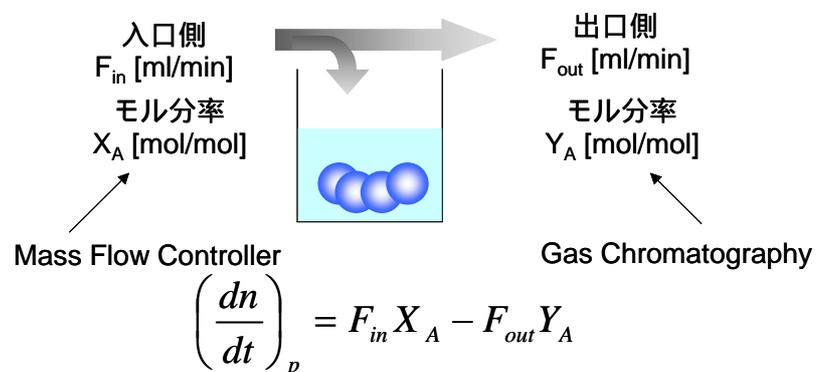


Fig.1 Break through 法概念図

ることとなる。しかし、反応器内部でハイドレートの生成が行われている場合は、入口側から導入した気体の一部はハイドレートとして水分子に包接されてしまうため、出口側の気体流量( $F_{out}$  [ml/min])は、入口側の気体流量よりも少なくなる。従って、入口側と出口側

の気体流量差から、ハイドレートの生成速度( $\frac{dn}{dt}$  [ml/min])を測定することが可能となる。

#### 4. 単一気体のハイドレート生成速度

まず、HFC-134aの単一気体でハイドレートの生成速度測定を行った。本研究で考案した手法を用いて実験を行った結果、気体流量の変化は、Fig.2のようになった(水温3)。入口側の気体流量は変化しなかった。そして出口側の気体流量は、まずは反応器内部の圧力を上昇させるのに用いられたため、0 ml/minであった。しかし、圧力が背圧弁で設定した圧力に達した後は、入口側と同じ流量となった。その後、700rpmで攪拌を開始すると、ハイドレート生成のため一時的に出口側の気体流量が下がり、その後出口側流量は徐々に上昇し、最終的に出口側流量が入口側流量と同じ値に戻った。この実験結果より、ハイドレート生成量を入口側と出口側の気体流量の差から算出すると、Fig.3のようになった。このグラフより、ハイドレートの生成速度は初期段階では速いが、徐々に遅くなっていくことがわかる。これは、ハイドレート生成に伴い水の量が減少するため、気液の接触界面積の値が減少していることが原因であると考えられる。

既往の研究では、Englezosらによって、ハイドレート生成速度のモデル式

$$\frac{dn}{dt} = KA(p - p_{eq}) \quad \text{式}$$

(1) が提案されている。(K:ハイドレート生成速度定数[mol/sec/MPa/m<sup>2</sup>]、A:接触界面積[m<sup>2</sup>]、p:圧力[MPa]、p<sub>eq</sub>:ハイドレート平衡圧力[MPa])が、この式は生成駆動力として圧力差を想定している。本研究では、 $\ln \frac{p}{p_{eq}}$ を駆動力として考え、ハイドレートの生成速度式を

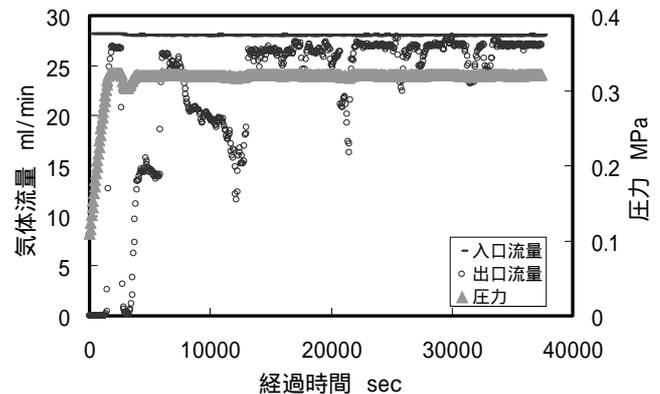


Fig.2 気体流速の経時変化

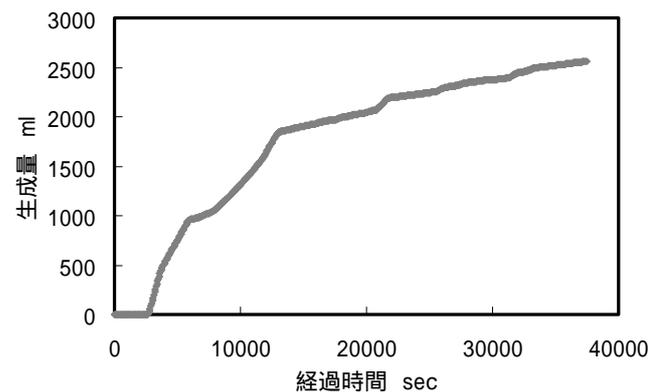


Fig.3 ハイドレート生成量の経時変化

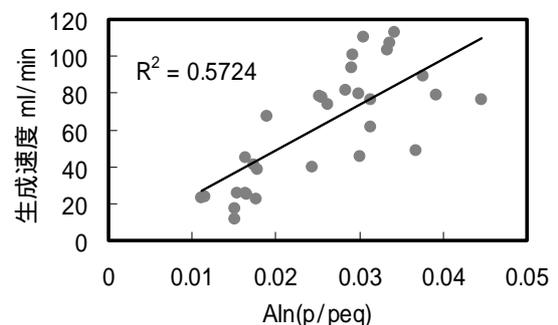


Fig.4 生成速度測定実験結果

$$\frac{dn}{dt} = K^* A \ln \frac{P}{P_{eq}} \quad \text{式(2)}$$

である( $K^*$ :ハイドレート生成速度定数[mol/sec/m<sup>2</sup>])として、ハイドレートが生成を始めてすぐの生成速度と、実験条件から計算される  $A \ln \frac{P}{P_{eq}}$  でグラフを描いたところ、Fig.4 のような結果となった。この結果は、式(1)を用いて実験結果をまとめた場合よりも直線性のよい結果であった。従って、ハイドレートの生成速度を示す式は式(2)の方が妥当であるということがわかった。また、このグラフより、HFC-134a のハイドレート生成速度定数  $K^* = 1.83 \times 10^{-3}$  mol/sec/m<sup>2</sup> であるということがわかった。また、同様の手法を用いて HFC-152a のハイドレート生成速度定数を測定したところ、 $K^* = 3.81 \times 10^{-3}$  mol/sec/m<sup>2</sup> であるということがわかった。

### 5. 混合気体生成速度測定

窒素 - HFC-134a 混合気体でハイドレートを生成させる場合の生成速度について検討した。この場合、出口側気体のモル分率をガスクロマトグラフィーで分析し、その結果を解析に反映させた。Fig.2-3 と同様に気体流速変化、ハイドレート生成量をグラフで表すと、Fig.5-6 のようになった(攪拌速度 800rpm、水温 3℃、全圧 0.437MPa、HFC モル分率 0.82)。

Figure 5 を見ると、気体流量の減少量は主に HFC-134a 由来であるが、若干量、窒素の流量も減少していることがわかる。Figure 6 を見てもやはり窒素ハイドレートの生成量が若干存在しており、窒素がハイドレートとして反応器内部に取り込まれていることが示されている。

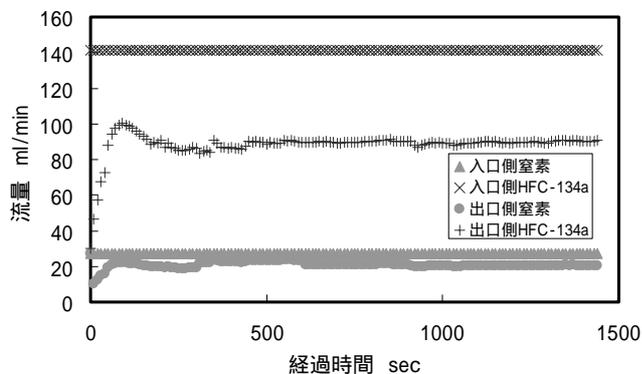


Fig.5 気体流速の経時変化

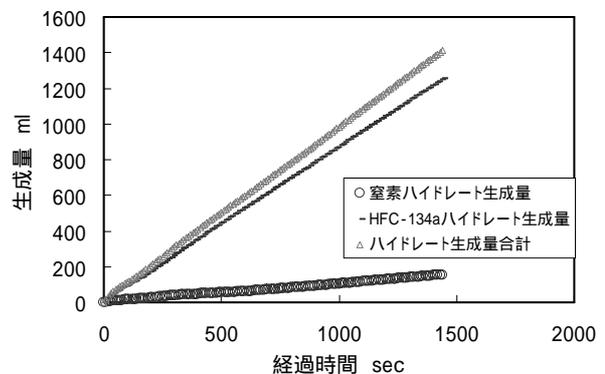


Fig.6 ハイドレート生成量の経時変化

混合系でのハイドレート生成速度式を

$$\frac{dn_i}{dt} = K_i A_i \ln \frac{P_i}{P_{eq}} \quad \text{式(3)}$$

であるとして、実験より算出される生成速度定数と HFC-134a のモル分率を比較したところ、Fig.7 のようになった。この結果より、混合気体からハイドレートを生成させた場合、その生成速度は単一成分のハイドレート生成速度とモル分率の積で計算できるということがわかった。これは、窒素のほうが HFC-134a よりも

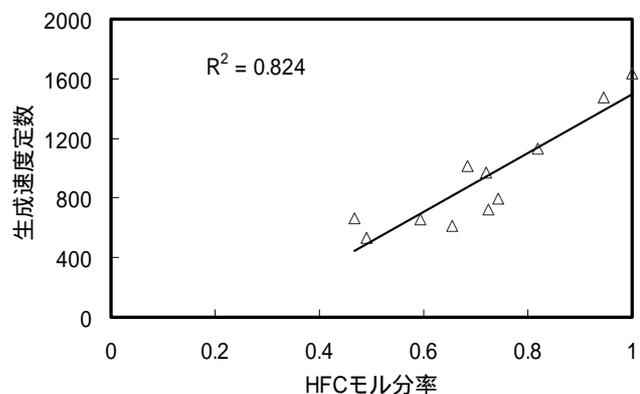


Fig.7 モル分率とハイドレート生成速度定数

分子径が小さいため、生成したゲージを一時的に窒素が満たしてしまうからであると考えられる。従って、ハイドレート生成条件は満たしていないものの、Fig.6のように窒素ハイドレートが生成していると考えられる。

## 6. 混合 HFC ハイドレート生成

混合 HFC からハイドレートを生成し、その生成速度を実験より測定する。そして最終的にはハイドレートをを用いた分離技術が、混合 HFC のようなハイドレートが生成しやすい気体の分離に適用可能かどうかの検討を行う。モル分率の比が HFC-134a : HFC-152a=54 : 46 である混合気体を反応器内部に導入させ、ハイドレートの生成を行ったところ、ハイドレートの生成量変化は Fig.8 のようになった。この実験結果よりハイドレート生成速度を計算すると、HFC-134a が  $K^* = 1.18 \times 10^{-3}$  mol/sec/m<sup>2</sup>、HFC-152a が  $K^* = 1.63 \times 10^{-3}$  mol/sec/m<sup>2</sup> となり、両方とも単一気体での生成速度定数より遅くなっていることが分かる。これは、生成したハイドレートのゲージを二気体を取り合っている形となり、生成速度が減っていることが原因であると考えられる。また、ハイドレートの生成量比は、Fig.9 のようになった。これを見ると、生成開始直後は生成速度定数の速い HFC-152a のハイドレート生成量のほうが多くなっていることから、ハイドレート生成条件の近い混合気体でも、生成速度に若干差が生じている場合はその気体が先にハイドレート生成を始めるため、分離が可能であるということが考えられる。従って、ハイドレート分離を用いて、より効率のよい分離を行うことのできる系を探ることが、今後の課題であると考えられる。

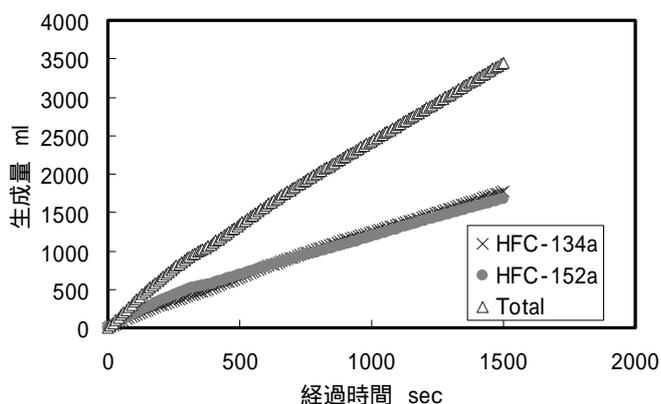


Fig.8 混合系での生成量変化

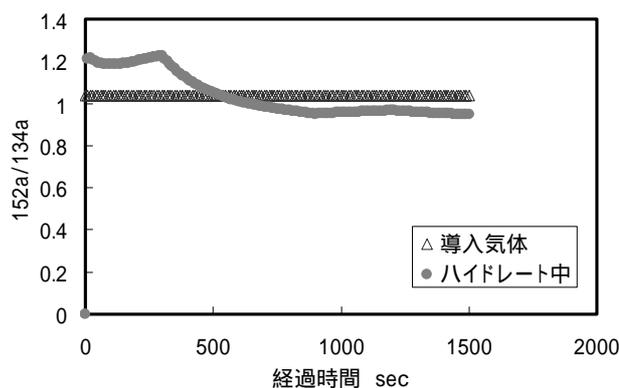


Fig.9 モル分率の経時変化

## 7. まとめ

本研究によって、以下のような成果を得ることができた。

単一気体のハイドレート生成速度式を提唱した。

HFC-134a、HFC-152a のハイドレート生成速度定数を、実験より求めた。

混合気体のハイドレート生成速度式を提唱し、生成速度定数が単一気体での生成速度定数と、その成分のモル分率によって算出可能であることがわかった。

混合 HFC のハイドレート生成速度を測定し、ハイドレート分離がハイドレートを生成しやすい気体同士の分離に適用可能であるということが示唆された。

### 《参考文献》

P. Englezos, et al., "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates", Chem. Eng. Science 42 (1987) 2647-2658

E.D. Sloan, "CLATHERATE HYDRATES OF NATURAL GASES", Dekker, New York (1998)