

低温・低圧下でのハイドレート生成
-超音波霧化法による生成速度向上の検討-

日大生産工(院) ○村田 篤 日大生産工 辻 智也 産総研 山本 佳孝
産総研 川村 太郎 産総研 脇坂 昭弘 超音波醸造所 松浦 一雄
KMU Ji-Ho Yoon KIER Seong-Pil Kang

【緒言】ガスハイドレートは、水分子の水素結合により構成される籠（ホスト）にゲスト分子が内包されたクラスレート結晶である。ハイドレートはゲスト分子の違いによりⅠ型、Ⅱ型、Ⅴ型構造などが知られており、ガス包蔵性を生かした輸送・貯蔵媒体、ガス分子の違いを利用した分離・精製等の新技術が期待されている。ガスハイドレートは通常、低温・高圧下で安定な物質であり、工学的利用を考えると高圧条件で行われる。しかし、高圧装置の製作・運転はコスト・技術両面で大きな制約となる。このような背景から、演者らはハイドレートを 1.0MPa 以下で生成することを目的として超音波霧化法の適用を試みた。

【ハイドレート生成条件の推算】Table.1 に Yoon らの Ice-Fugacity Model^{1,2)}により CO₂ 3 mol% の N₂-CO₂ 成分系混合気体からⅠ型とⅡ型ハイドレート生成を仮定した際の生成圧力とハイドレート中のゲスト分子のモル分率を示す。表より、223K まではⅡ型、223K 以下までⅠ型の方が安定であることがわかる。さらに、圧力も温度低下に伴い減少する。また、温度低下に伴い、ハイドレート中の二酸化炭素濃度は大きくなり、123K では生成するハイドレート中二酸化炭素モル分率 H(CO₂) は 97% に達する。これは、混合気体中の二酸化炭素が選択的にハイドレート相に移動・回収されることになる。以上のように平衡論的には温度を低下させるほうが、ハイドレート生成に有利となるが、物質移動は高温ほど活発になるので最適温度探索が必要となる。

Table.1 Ice-Fugacity Model 推算結果

T(K)	Structure I		structure II		Stable Structure
	P(MPa)	H(CO ₂)	P(MPa)	H(CO ₂)	
263	14.40	0.2289	10.70	0.1005	II
253	10.60	0.2829	8.11	0.1200	II
243	7.30	0.3505	5.96	0.1441	II
233	4.79	0.4262	4.24	0.1732	II
223	2.99	0.5029	2.92	0.2071	II
213	1.79	0.5755	1.93	0.2458	I
203	1.02	0.6421	1.21	0.2892	I
193	0.55	0.7024	0.74	0.3373	I
183	0.28	0.7569	0.42	0.3906	I
173	0.13	0.8064	0.22	0.4495	I
113	3.54 × 10 ⁻⁴	0.9694	1.27 × 10 ⁻³	0.8158	I

【超音波霧化法によるハイドレート生成装置】

本研究では、超音波振動子 (2.4MHz) を用いた微小液滴生成法を用いた装置を試作し、低温下でのハイドレート生成実験を行った³⁾。

Fig.1 に超音波霧化法によるハイドレート生成装置の概略図を示した。

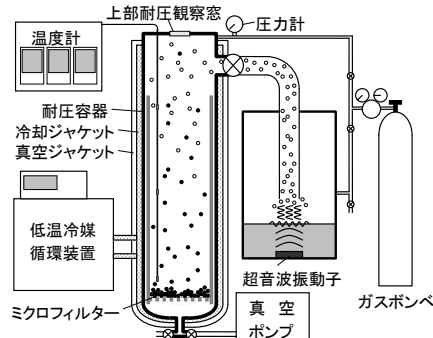


Fig.1 超音波霧化法による生成装置

装置はベンチスケールのものであり、超音波霧化で発生した微小液滴を、二酸化炭素を搬送ガスとして使用し、真空ポンプを駆動させながら、反応容器中に連続的に搬送して、冷却ジャケット付の反応容器底面のマイクロフィルター上に微小氷（マイクロアイス）を得る。

Formation of Gas Hydrate under Low Temperature and Low pressure
-Study on Improvement of Formation Rate Using Ultrasonic Mist Generator-

Atsushi MURATA, Tomoya TSUJI, Yoshitaka YAMAMOTO, Taro KAWAMURA,
Akihiro WAKISAKA, Kazuo MATSUURA, Ji-Ho YOON, Seong-Pil KANG

次に生成したマイクロアスを二酸化炭素で加圧してハイドレートを得た。生成したハイドレートおよびマイクロアスは、低温ステージを用いた光学顕微鏡(BX-51)により、粒径の測定を行い、後述するように反応率に対応させた。

【結果と考察】実験では、はじめに超音波霧法により 203K、0.05MPa において冷却固化することにより 0.6~1.0 μm サイズの微小氷(以下マイクロアス)を得た。次に 253K、0.70MPa でマイクロアスを 24hr 二酸化炭素で加圧してハイドレートを得た。なお、得られたハイドレートに対して、次式の質量基準ハイドレート化率を定義した。

$$\text{Hyd化率}(x) = \frac{\text{Hyd化した水分子の質量}}{\text{反応成分中の水分子の総質量}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、マイクロアス中に二酸化炭素が取り込まれた時の体積膨張率 $\alpha=1.17$ を考慮すると質量基準のハイドレート化率は、体積基準のハイドレート化率 $X(\text{Vol}\%)$ に変換することできる⁴⁾。

$$X = \frac{\alpha x}{((\alpha - 1)x + 1)} \quad (2)$$

Table.2 に実験結果を示す。なお、表にはハイドレート膜厚および目標マイクロアス粒径を示した。Fig2 にはハイドレート膜厚の算出の概念を示した。ハイドレート膜厚は体積基準のハイドレート化率から計算されるハイドレート層の厚さである。一方、マイクロアス理論値とは、膜厚を2倍にしたもので、ほぼ100%のハイドレート化率が得られると推測される粒径を示している。

Table.2 マイクロアス粒径とハイドレート化率

	Hyd化率 X (Vol%)	マイクロアス 平均粒径 r (μm)	Hyd膜厚 r_2 (μm)	マイクロアス 理論値 (μm)
Run1	80.6	0.922	0.220	0.376
Run2	87.8	0.720	0.257	0.439
Run3	95.7	0.616	0.242	0.414
Run4	98.5	0.447	0.304	0.515

表より、マイクロアスの粒径が小さいものほど高いハイドレート化率を得られた。特に Run4 の 0.44 μm のマイクロアスでの反応では、ほぼ100%のハイドレート化率を実現しうる。次に、同様の反応温度・圧力下6時間でも反応を行った。Table.3 に24時間と6時間の実験結果の比較を示した。本法は原理的に $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 成分系混合気体に

できるものと考えられる。

Table.3 反応時間とハイドレート化率

	反応時間 (hr)	Hyd化率 X (Vol%)	Hyd膜厚 r_2 (μm)	マイクロアス 理論値 (μm)
Run3	24	95.7	0.090	0.414
Run5	6	67.1	0.242	0.160

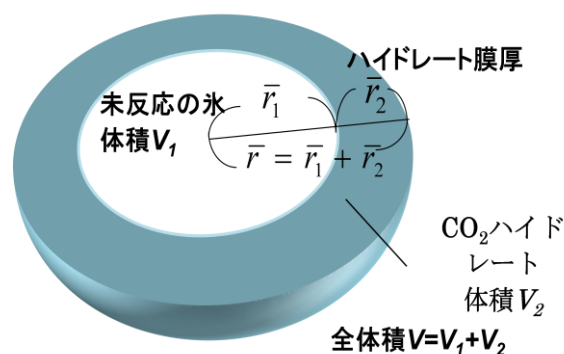


Fig.2 ハイドレート反応図

【結論】超音波霧化の原理を用いたハイドレート生成ベンチスケール装置により、低温・低圧下でのハイドレート生成実験を行った。その結果、標準の条件として選んだ 24hr の反応では、ほぼ100%のハイドレート化率を得ることができた。しかし、より短時間の反応時間 6hr の場合には、ハイドレート化率は60%ほどにとどまった。今後の反応速度向上には、超音波振動子の振動数を高くするなどマイクロアスの粒径をさらに小さくする工夫が必要であると考えられる。また、反応温度におけるハイドレート生成圧力より高い圧力のゲストガス雰囲気中に微小液滴を直接導入し、マイクロアスを經由せずにハイドレート微粒子とする手法など革新的手法の開発も期待される。

【謝辞】 本研究は、産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター物理特性解析チームの山本先生、および研究室の皆さまにご指導いただきました。ここに深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) Yoon et al., *AIChE J*, 48 2002 1317-1330
- 2) Yoon et al., *AIChE*, 50, (2004), 203-214
- 3) 山本ら, 第 17 回日本エネルギー学会大会, (2008), 44-45
- 4) 山本ら, 第 19 回日本エネルギー学会大会, (2010), 46-47