

希薄 H₂S が CH₄ ハイドレート生成に与える影響

平成 19 年度入学 ミネラルプロセッシング分野 菊池 賢太

1. 研究の目的

近年、エネルギーの貯蔵・輸送の観点から注目を浴びているガスハイドレートであるが、ハイドレート化には冷却・圧縮という操作が必要であり、投入エネルギーやコストを下げるのが今後の課題の一つとなっている。本研究室ではバイオガスを想定し、CH₄、CO₂、H₂S などからなる混合ガスのハイドレートの生成・分解挙動に関する基礎研究を進めてきた。その中で CH₄ と H₂S の混合ガスでは、H₂S の濃度が 30% より大きいとハイドレート化しても CH₄ はハイドレート中に取り込まれずに H₂S が選択的にハイドレートを形成することが判明した[1]。そこで本研究では、さらに希薄な H₂S 濃度で混合したとき、H₂S が CH₄ ハイドレート生成に与える影響を解析・検討した。

2. 実験方法

任意の温度に設定した高圧セルに種々の濃度比で混合したガスを圧入しハイドレートを生成させ、平衡条件および、H₂S 分圧を揃えたときの各濃度でのハイドレート膜成長速度を測定した。

表 1 ハイドレート膜成長速度

H ₂ S 濃度 [%]	成長速度 [μm/s]
100	70.1
20	74.6
15	66.6
14	186
10	204
5	508
4	583
3	677

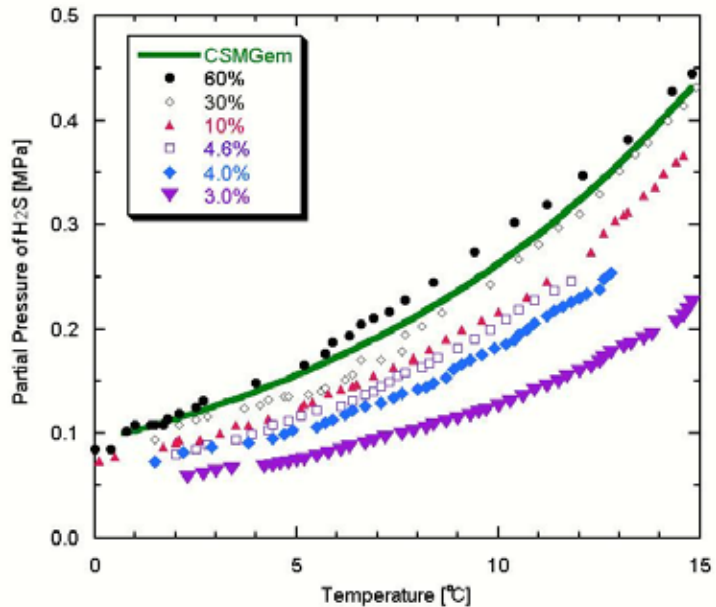


図 1 混合ガスハイドレートの平衡曲線

3. 結果と考察

得られた平衡曲線を、ギブスエネルギー最小の条件を用いた相平衡計算プログラム CSMGem で得た H₂S の平衡条件と比較すると、H₂S 濃度が 10% を下回ったあたりから、これとは違う値をとり始めている(図 1)。このことから、H₂S 単体のハイドレートではなく CH₄-H₂S 混合ハイドレートが生成していることが推測される。さらに膜成長速度を見てみると H₂S 濃度が 15% あたりまでは H₂S 単体とほぼ同じ値を示しているが、そこから濃度が小さくなると成長速度が増加し始めている。このことから、H₂S 単体のハイドレートではなく混合ハイドレートが生成し始めていることが考えられる(表 1)。またこの混合ハイドレートは平衡曲線が高温低圧側へシフトしている。以上のことから CH₄ に微量の H₂S を混合することでできる混合ハイドレートは CH₄ 単体のハイドレートよりも平衡条件が緩和されることが明らかになった。

参考文献：[1]「混合ガスハイドレートの生成・分解挙動に関する基礎研究」

中西賢, 京都大学, 修士論文, 2010