

# バイオガスを想定した CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスハイドレートの基礎的研究

平成 21 年度入学 ミネラルプロセッシング分野 森脇 佑

## 1. 研究の目的

メタン発酵から得られるバイオガスは CH<sub>4</sub>の他に CO<sub>2</sub>や H<sub>2</sub>S を含んでおり、利用するにあたって、環境負荷が小さく経済性が高いことが期待されるガスハイドレートによるガス貯蔵やガス分離が注目を浴びている。本研究では、バイオガスハイドレートの基本物性を解明することを目的として、高压セルと光学顕微鏡を用いて CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスハイドレートの平衡条件を求めるとともに、ハイドレート膜の生成・分解挙動を観察した。

## 2. 実験方法・条件

一般的なバイオガスの組成は CH<sub>4</sub>: 約 60%, CO<sub>2</sub>: 約 30~40%, H<sub>2</sub>S: 約 0~1% である。本実験では CH<sub>4</sub>:60%, CO<sub>2</sub>: 39%, H<sub>2</sub>S:1% に調合した混合ガスをベースとして用いた。そこに CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> を混合することで CH<sub>4</sub>:60.25%, CO<sub>2</sub>: 39.25%, H<sub>2</sub>S:0.5%, CH<sub>4</sub>:60.375%, CO<sub>2</sub>: 39.375%, H<sub>2</sub>S:0.25% の混合ガスを作製し、3種類の混合ガスで実験を行った。これらを、それぞれ蒸留水を満たし冷却した高压セルに圧入することでハイドレートを生成させた。また、それらを圧力一定のまま昇温させることで分解し、平衡条件を求めるとともに、ハイドレート膜の生成、分解挙動を観察した。

## 3. 結果と考察

CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S と 3 種類の混合ガスハイドレートの平衡条件を図 1 に示す。いずれも CO<sub>2</sub> ハイドレートの平衡曲線をわずかに低温高压側にシフトしたあたりに位置する結果となった。得られた平衡条件より H<sub>2</sub>S が 1% の混合ガスは H<sub>2</sub>S が 0.5% や 0.25% の混合ガスよりも平衡条件が緩和されており、ハイドレート中により多くの H<sub>2</sub>S が取り込まれていると考えられる。この結果、H<sub>2</sub>S 濃度が高いほど、より多くの H<sub>2</sub>S がハイドレート中に取り込まれ平衡条件は緩和されると考えられるが、0.5% と 0.25% の間には顕著な差は見られなかった。

本研究室のこれまでの実験において CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスハイドレートでは時間経過とともにハイドレート中に CH<sub>4</sub> が取り込まれていく様子が観察された。MD シミュレーションにより、CO<sub>2</sub> はハイドレート中の小ケージに入ると構造を不安定化させることから、小ケージには CO<sub>2</sub> の代わりに CH<sub>4</sub> が取り込まれたものと推察した。これに対して、本研究での CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスにおいては、時間経過によるハイドレート膜の形状の変化は観察されなかった。CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスにおいては H<sub>2</sub>S が存在するため、CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> に比べてハイドレート化しやすい H<sub>2</sub>S が初期生成時に小ケージに入ったものと考えられる。そのため、時間経過とは無関係に、ハイドレート中のガス組成はほぼ一定に保たれたものと推測される。

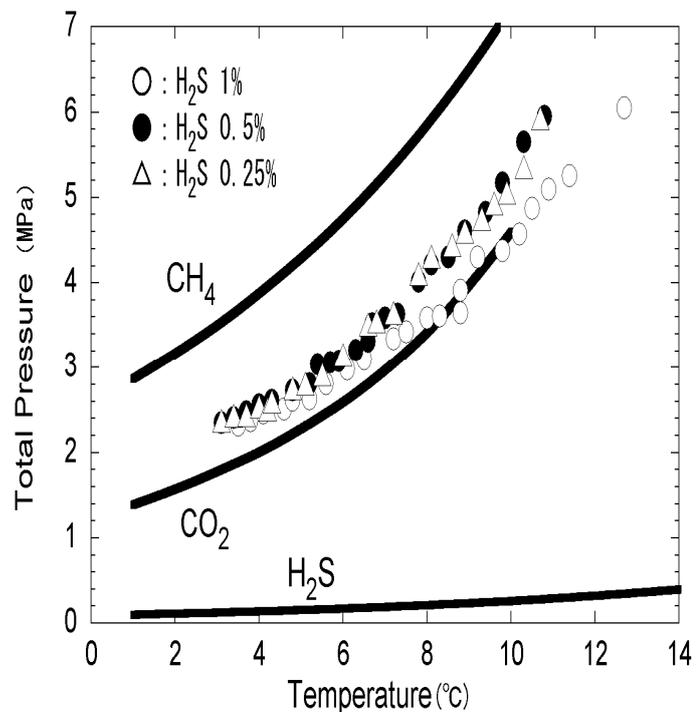


図 1 平衡条件