

# ハイドレート化技術を用いたガス精製における添加物質の影響

## -The effect of some agents in gas-separation by hydrate formation-

平成 22 年度入学 ミネラルプロセッシング分野 櫻井 研人

### 1. 研究の目的

年々原油価格は上昇し安定供給への不安が高まる中で、天然ガスの需要は高まってきている。在来型天然ガスはもちろんのこと、シェールガス、メタンハイドレート、コールベットメタンなどの新しいタイプの天然ガス資源を商業的に利用するためには、 $\text{CH}_4$ 濃度を 95%以上に精製する必要がある。そこで本研究では、ハイドレート化技術を用いたガス生成に着目した。ハイドレートによるガス精製には、短時間で大量のガスを分離できる、溶媒である水を再利用できる、低コストである、様々なガス精製に適用可能である、という利点がある。しかしながら、 $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ 混合ガスからのハイドレート生成においては、初期  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ 混合ガス中の  $\text{CO}_2$ の割合が下がるほど、 $\text{CO}_2$ ハイドレート生成率が下がるという欠点が報告されている。本研究では、これを改善するために様々な物質をハイドレート生成時に添加し、その影響を調べた。

### 2. 実験方法と条件

本実験で用いた高压セルの最大耐圧・内容量は 40MPa・350mL であり、セルの周囲に不凍液を循環させ低温を保つ。サファイア製の観察窓から肉眼でセル内部を確認することができる。下表のような Promoter, Inhibitor を加えた水溶液を作成し、 $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ 混合ガス 5MPa, 274K で固定後ハイドレートを作成した。ハイドレート中に取り込まれたガス組成をガスクロマトグラフィーにより測定した。この時、セル内の初期気相  $\text{CO}_2$ を 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90%の計 9 パターンに設定し各水溶液に対し 9 個ずつハイドレートを作成した。本実験で用いた Promoter とは、ハイドレートの生成促進物質であり、ハイドレート生成の平衡条件を緩和する Thermodynamic promoter と気相と液相の接触頻度を上げる Kinetic promoter に大別される。本実験では、Thermodynamic, Kinetic Promoter として 5wt%TBAB と 3000ppmSDS をそれぞれ採用した。また、Inhibitor とはハイドレート生成阻害物質で Promoter の対に当たる存在であり、揮発性(Volatile)の有無によって区別される。本実験はガス組成を測定するということから、揮発性のない Non Volatile Inhibitor として 3.5wt%NaCl を採用した。

表. 実験で用いられる水溶液と組み合わせ

5wt%TBAB	3000ppmSDS	3.5wt%NaCl	5wt%TBAB+3.5wt%NaCl	3000ppmSDS+3.5wt%NaCl
TP	KP	NVI	TP+NVI	KP+NVI

NVI: Non Volatile Inhibitor, TP: Thermodynamic Promoter, KP: Kinetic promoter

### 3. 実験結果と考察

添加物なし、TP+NVI, KP+NVI によるハイドレート作成時に、ハイドレート中に取り込まれた  $\text{CO}_2$ の割合を右図に示す。SDS+NaClの組み合わせでは、初期気相中の  $\text{CO}_2$ 濃度が 40%の場合においても、実用化の目安である 95%もの純生成に成功した。これはハイドレート生成時に添加物質が塩析を起こしたため、溶解度の差から  $\text{CO}_2$ のハイドレート化が有利になったからではないかと推測される。

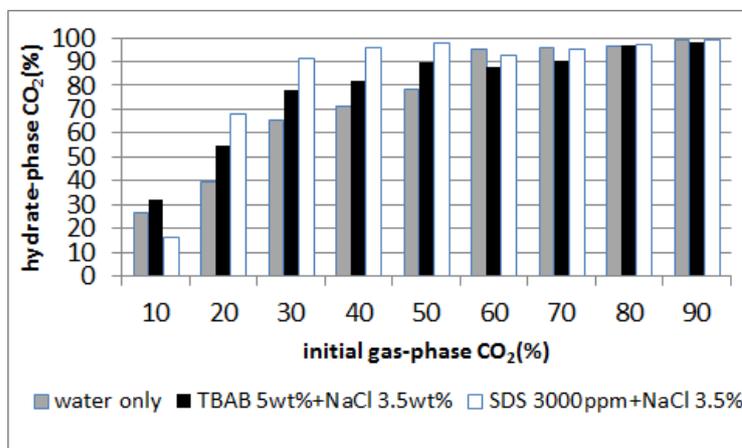


図. 組み合わせた添加における効果