

安定化ガスハイドレートによる新規ガス貯蔵法の開発

研究代表者 工学部 堤 宏守

研究の目的

水分子とメタンのような気体が共存する条件下で、低温・高圧にすると水分子の形成するかご状構造の中にゲスト分子の気体が閉じこめられたような、ガスハイドレートと呼ばれる包接化合物が形成する(図1)[1]。このガスハイドレート中には、多量のガスが貯蔵可能であり、メタンガスハイドレート中には、ハイドレート自身の体積に対して約170倍のメタンガスが含まれていることが知られている。

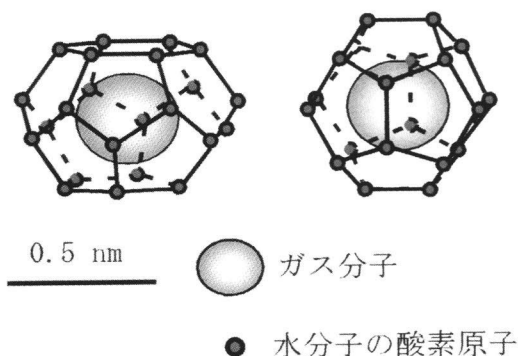


図1 ガスハイドレートの構造

本研究では、このガスハイドレートを安定化するような高分子添加剤を開発し、高分子化合物添加時におけるガスハイドレートの安定性、ガスハイドレートの生成-崩壊の制御性などについて検討を加える。さらに外的要因(温度変化, 光, pHなど)により相転移など起こす高分子ゲルなども添加剤として検討を行い、包接されていた気体の放出制御可能性などについて検討を行う。特に燃料電池などの燃料などに使用が検討されているメタン貯蔵を目的にメタンガスハイドレートの安定化を目指す。

研究成果

実験に用いた覗き窓のついた圧力容器を図2に示す。ガスハイドレートの合成は、この圧力容器内で行い、内部の温度および圧力を一定時間ごとに測定し、その変化と窓から観察したハイドレ-

ト形成の有無から、ハイドレート形成の圧-温度の平衡曲線を求め、これを何も添加していない場合(無添加系)と比較することにより、添加剤の安定効果などについて検討を行った。

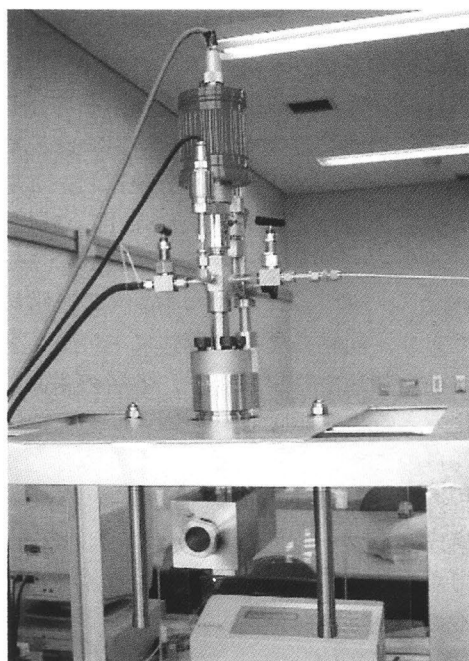


図2 ガスハイドレートの合成装置

今回我々が作製した反応容器や実験操作などの適正さを判断するために、最初に無添加系でのハイドレート形成について測定を行い、文献などと比較を行った。その結果を図3に示す。

メタンガスハイドレートの形成時の平衡曲線で、文献[1]に報告されている温度-圧の各点を●で、測定値を○で示す。図から明らかなように、低温、低圧側では文献値と我々の装置における測定値は、ほぼ一致しており、この実験装置ならびに測定方法の妥当性が確認できた。高温、高圧側においてずれが大きいのは、温度制御がやや現在の恒温槽では困難なためと推測される。

次に既にハイドレート形成の安定化効果が報告されている低分子添加剤[2]、テトラヒドロフラン

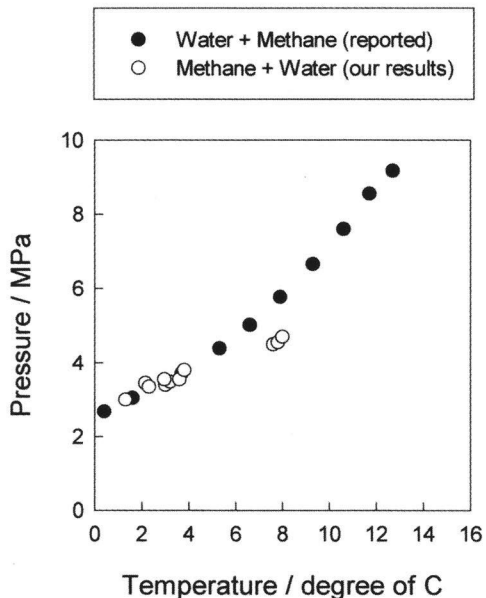


図3 メタンガスハイドレートの温度-圧平衡曲線

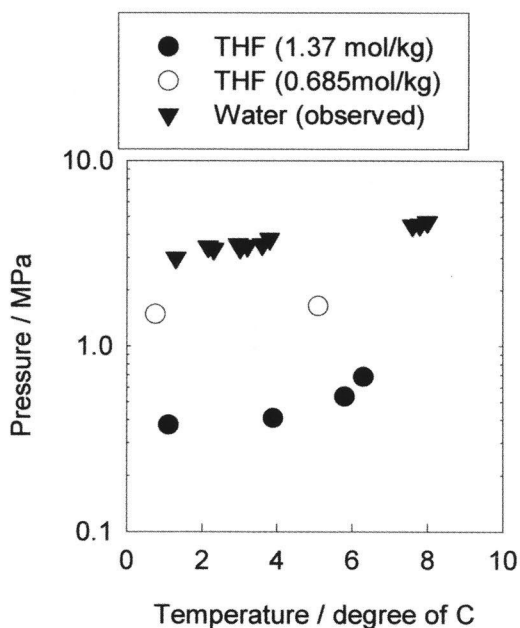


図4 テトラヒドロフラン添加系の温度-圧平衡曲線

(THF)を添加した場合の測定結果を図4に示す。このTHF添加系においては、一定量のTHFの添加によりガスハイドレートが安定化され、その添加量に最適値があることが報告されている。我々もこの報告を追試する形で実験を行ったところ、図4に示すように、THFによるガスハイドレートの安定化が観測された。次に高分子添加剤について検討を行った。水溶性高分子の一つであるポリアクリル酸を添加した系を検討したところ、THFと

は異なり、ほとんど安定化に寄与しないばかりか、逆にハイドレートの形成を妨げた。高分子化合物の添加による不安定化については、ガスハイドレートによるパイプライン閉塞防止の観点から研究が多く行われており、通常、高分子化合物の添加によりガスハイドレート形成が抑制されることが報告されている[1]。従って、このポリマーの場合も同様な機構により不安定化されているものと推測される。

さらに高分子化合物を別途合成し、これを添加した系についても同様な検討を加えた。一部の高分子化合物の中には、ハイドレートを安定化させるように作用するものもあった。しかしながら、その効果は十分なものではなく、今後さらなる添加剤の検索が必要であると考えられる。

産業技術への貢献

現段階では、まだ基礎的なデータが出つつある段階ではあるが、今後さらにハイドレートを安定化させる系が見いだされ場合には、メタンガス貯蔵方法の新しい展開として、ガス貯蔵を必要とする各方面で利用できるものと考えている。

参考・引用文献

- [1] E. D. Sloan, Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcer Dekker Inc., New York, 1997.
- [2] 横井ら, 日本化学会誌, 1993, 389-394.

研究発表

現在, 特許申請予定のため詳細については未発表

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
堤 宏守	工・応用化学工学科	助教授
末次 民枝	工・応用化学工学科	B 4

連絡先

〒755-8611
 宇部市常盤台2-16-1
 山口大学工学部応用化学工学科
 電話 0836-85-9282 (ダイヤルイン)
 FAX 0836-85-9201 (学科事務室)
 E-mail: tsutsumi@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp