

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-113925
(P2004-113925A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
BO1J 19/00	BO1J 19/00	4G075
BO1J 3/00	BO1J 3/00	4H006
CO7B 61/00	CO7B 61/00	C
CO7B 63/02	CO7B 63/02	B
C1OL 3/06	C1OL 3/00	A

審査請求 有 請求項の数 3 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-280427 (P2002-280427)	(71) 出願人	501204525 独立行政法人海上技術安全研究所 東京都三鷹市新川6丁目38番1号
(22) 出願日	平成14年9月26日(2002.9.26)	(74) 代理人	100102211 弁理士 森 治
		(74) 代理人	100056800 弁理士 林 清明
		(72) 発明者	綾 威雄 奈良県生駒市緑ヶ丘1421-2
		(72) 発明者	山根 健次 大阪府枚方市津田元町2-2-17
		(72) 発明者	小島 隆志 大阪府大阪市城東区野江2-13-35-105

最終頁に続く

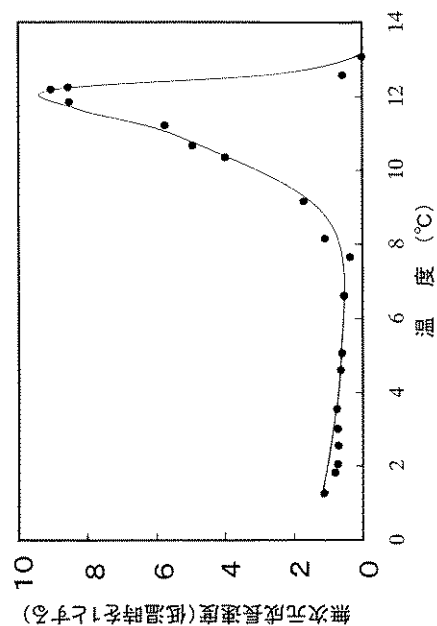
(54) 【発明の名称】 解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ゲスト分子と水分子の相互拡散を促進することにより、ハイドレート膜の成長を大幅に早めることができるハイドレートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 ハイドレートを形成するゲスト分子に高压低温下で水分子を反応させることによりハイドレートを製造するハイドレートの製造方法において、ゲスト分子と水分子の反応をハイドレートの解離温度付近で行うようにする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ハイドレートを形成するゲスト分子に高圧低温下で水分子を反応させることによりハイドレートを製造するハイドレートの製造方法において、前記ゲスト分子と水分子の反応をハイドレートの解離温度付近で行うことを特徴とする解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法。

【請求項 2】

ハイドレート製造装置の圧力容器内に、ゲスト分子を、ゲスト分子の飽和圧力を利用して送り込むことを特徴とする請求項 1 記載の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法。

10

【請求項 3】

ハイドレートの製造を開始するに当たって、ハイドレート製造装置の圧力容器内に、ハイドレート溶解水を供給することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ハイドレートの製造方法に関し、特に、ゲスト分子と水分子の相互拡散を促進することにより、ハイドレート膜の成長を大幅に速めることができる解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法に関するものである。

20

【0002】**【従来の技術】**

ハイドレートは、ハイドレートを形成するゲスト分子に高圧低温下で水分子を反応させることにより製造することができ、通常は、ゲスト分子と水分子の接触界面に生成される膜状ハイドレートの成長を利用することにより行われる。

【0003】

この場合、従来では、ゲスト分子と水分子の接触の確率を高めるために、高圧低温下にあるゲスト分子のガス中に水をスプレー状に噴霧したり、あるいは、水中にゲスト分子ガスを吹き込み攪拌する方法が採られている。

【0004】

30

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ハイドレートはゲスト分子とホストである水分子との包接化合物であるため、ハイドレート膜中における両分子の拡散が生成速度を律するとしても、通常は固体中の分子拡散は非常に遅いため、ハイドレート生成速度も遅くなるという宿命がある。

【0005】

本発明は、上記従来のハイドレートの製造方法が有する問題点に鑑み、ゲスト分子と水分子の相互拡散を促進することにより、ハイドレート膜の成長を大幅に速めることができるハイドレートの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

40

上記目的を達成するため、本発明の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法は、ハイドレートを形成するゲスト分子に高圧低温下で水分子を反応させることによりハイドレートを製造するハイドレートの製造方法において、前記ゲスト分子と水分子の反応をハイドレートの解離温度付近で行うことを特徴とする。

【0007】

この解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法は、ゲスト分子と水分子の反応をハイドレートの解離温度付近で行うことから、解離温度直近で解離温度を超える分子の水素結合の緩みを利用して、ゲスト分子と水分子の相互拡散を促進することにより、ハイドレート膜の成長を大幅に速めることが可能となる。

【0008】

50

この場合において、ハイドレート製造装置の圧力容器内に、ゲスト分子を、ゲスト分子の飽和圧力を利用して送り込むようにすることができる。

【0009】

これにより、ハイドレート製造装置の圧力容器内にゲスト分子を送り込むためのポンプが不要となり、ハイドレート製造装置の機構を簡略化することができる。

【0010】

また、ハイドレートの製造を開始するに当たって、ハイドレート製造装置の圧力容器内に、ハイドレート溶解水を供給することができる。

【0011】

これにより、ハイドレート生成開始に要する時間を事実上ゼロに短縮することができ、ハイドレートの製造を迅速、かつ円滑に行うことができる。

10

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0013】

図1～図2に、本発明の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法の一実施例を示す。

この解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法は、ハイドレートを形成するゲスト分子、例えば、メタンや二酸化炭素に、高压低温下で水分子を反応させることによりハイドレートを製造するもので、前記ゲスト分子と水分子の反応をハイドレートの解離温度近傍で行うようにしている。

20

なお、ハイドレートの解離温度は、反応時の圧力やゲスト分子の種類によって変化する。

【0014】

この解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法に用いるハイドレート製造装置としては、例えば、図2に示すような、圧力容器1と、この圧力容器1に液体二酸化炭素を供給する二酸化炭素ポンプ2と、供給された液体二酸化炭素を多数の小液泡3として清水4中に放出する直径1～2mmの多数の小孔からなるノズル部5と、圧力容器1の上部に形成された不活性ガス室6と、この不活性ガス室6の下に形成されたハイドレート溶解水の導出部7と、導入されたハイドレート溶解水から二酸化炭素ハイドレートを分離するハイドレート分離器8と、このハイドレート分離器8により分離されたハイドレートを回収するハイドレート回収タンク9と、ハイドレート分離器8でハイドレートが除去された水から二酸化炭素と水とを分離する二酸化炭素・水分離器10と、圧力容器1内にポンプ13を介して清水を補給する清水タンク12と、圧力容器1内にハイドレート溶解水を供給するハイドレート溶解水タンク16とを備えたものを用いることができる。

30

【0015】

ハイドレートを製造するに当たって、運転圧力は、工業的には低圧ほど有利であることから、液体二酸化炭素-水系におけるハイドレート生成条件で最も低い圧力(4.5MPa)より少し上の5MPaを選ぶようにしている。

この圧力に対する二酸化炭素ハイドレートの解離温度が約10℃であるため、解離温度近傍の温度揺らぎ効果を最大限に利用できる8℃程度がこの場合は望ましい。

40

このため、熱交換器15は、ハイドレート生成に伴う反応熱を除去し、タンク内の温度を8℃に保つようにする。

【0016】

一方、二酸化炭素の飽和圧力は20℃で5.7MPa、25℃で6.4MPaであるため、ポンプを使わずに、二酸化炭素を圧力5MPaの圧力容器1内に自己注入方式で送り込むことができる。

この場合、二酸化炭素の流量は、流量調整弁14で制御する。

【0017】

カバーガスは、防災上安全な窒素が使えるとコスト的には好ましいが、上記の運転条件で

50

は窒素ハイドレートが生成されるため、使用することができない。

上記の運転条件で、工業的に利用可能な不活性ガスでハイドレートが生成しないのはヘリウムのみであり、ここではヘリウムを用いるようにする。

【0018】

ハイドレート溶解水は、ハイドレートを溶解させた水をハイドレートの生成条件下に保持すると、クラスター（ハイドレートの最小単位）構造が保持されたまま溶解し、その存在がハイドレート生成開始に要する時間を事実上ゼロに短縮すること（メモリー効果）から、ハイドレートの製造を開始するに当たって、ハイドレート製造装置の圧力容器1内に、予めハイドレート溶解水タンク16に貯蔵しておいたハイドレート溶解水を供給するようにする。

このように、わずかな量のハイドレート溶解水を圧力容器1内に送り込むことにより、二酸化炭素の供給と同時にハイドレートの生成が始まるようにすることができ、ハイドレートの製造を迅速、かつ円滑に行うことができるものとなる。

ちなみに、圧力容器1内にハイドレート溶解水を供給しなければ、ハイドレート生成開始までに要する時間は、サブクール度（解離温度からの温度差）が2程度であるため、数日を要するものと予想される。

なお、一旦ハイドレートの生成が始まると、自身の持つメモリー効果により、ハイドレート（ハイドレート膜）の生成は順調に進行する。

【0019】

そして、図2に示すハイドレート製造装置を用いることにより、二酸化炭素ポンプ2から供給される二酸化炭素は、直径1～2mmの多数の小孔からなるノズル部5を通して、無数の二酸化炭素小液泡となって圧力容器1内の清水中を上昇する。

このとき、温度が解離温度より2程度低く保たれているため、温度揺らぎにより通常のハイドレート膜より10倍程度厚いハイドレート膜が液泡を包むようになる。

ところで、このハイドレート膜の膜厚は、絶対値としては高々10μm程度であり、また、二酸化炭素ハイドレートの密度が清水の1.1倍程度あるが、この温度・圧力における二酸化炭素は清水より軽くなるため、ハイドレート膜で被覆された二酸化炭素液泡は清水より軽く、水中を上昇することとなる。

なお、このとき、二酸化炭素と清水との乱流接触確率を大きくするため、攪拌機17により圧力容器1内を積極的に攪拌することが望ましい。

このようにして生成されたハイドレート膜で被覆された二酸化炭素液泡群は、圧力容器1の上部に接続した導出部7内へ流れ込み、ハイドレート分離器8へと導かれる。

このハイドレート分離器8内で、比重の大きい二酸化炭素ハイドレートが分離され、ハイドレート回収タンク9へ導かれ、二酸化炭素と水は、二酸化炭素・水分離器10へ送られ、二酸化炭素と水に分けられ、分離された水は、圧力容器1へ導入され、また、二酸化炭素は、二酸化炭素ポンプ2から圧力容器1への導入路11へ導かれる。

このように、図2に示すハイドレート製造装置を用いることにより、二酸化炭素の注入からハイドレートの分離回収までの操作を連続して行うことができるが、その間、ハイドレートの生成に消費される二酸化炭素と水を補給し、圧力容器1内の液位を一定に保つようにする。

【0020】

ところで、本願の発明者は、図1に示すように、ハイドレートの解離温度（この図では12）の近傍では後述する「温度揺らぎ」によってハイドレート膜内の拡散が促進され、ハイドレート膜の成長が従来の製造温度に当たる低温時に比較して最大で10倍に達することを発見した。

この現象を通常のハイドレート製造方法に適用することにより、図1に示すように、ハイドレートの生成速度を最大で従来の10倍にすることができる。

これにより、例えば、二酸化炭素をハイドレート化して深海に貯留する方法、メタンを主成分とする天然ガスをハイドレート化して貯蔵・輸送する方法や、各ゲスト分子のハイドレート物性研究の進展への貢献を期待することができる。

10

20

30

40

50

【0021】

ここで、「温度揺らぎ」について説明する。

物質がある温度を示しているということは、構成する各分子の持つ平均エネルギーがその温度レベルにあるということであるが、個々の分子はその平均値の周りを統計熱力学で定まるある一定の分布をしている。

言い換えれば、ある温度を示す物質において、分子個々の温度は、平均温度（指示温度）の周りに分布することになり、分子レベルにおいては「温度揺らぎ」があることになる。

【0022】

また、「解離温度近傍における拡散促進」について説明する。

解離温度からのサブクール度が大きい場合は、たとえ個々の分子に温度揺らぎがあっても、10
、ハイドレートを構成する化学結合力である水素結合は緩むことがなく、両分子の相互拡散は固体内の遅いレベルにある。

しかし、解離温度直近では、ある分子の温度レベルは解離温度を超えており、水素結合が緩む。その水素結合が緩んだ瞬間、両分子の相互拡散が促進され、ハイドレート膜の成長が進むことになる。これが、解離温度近傍で固体であるハイドレート膜内の拡散が促進される基本メカニズムである。

【0023】

すなわち、本実施例の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法は、ゲスト分子と水分子の反応をハイドレートの解離温度近傍の温度域で行うことから、解離温度直近で解離温度を超える分子の水素結合の緩みを利用して、ゲスト分子と水分子の相互拡散を促進することにより、ハイドレート膜の成長を従来に比較して大幅に速めることができる。20

【0024】

以上、本発明の実施例を説明したが、本発明の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法は、この実施例の記載に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において適宜に変更することが可能である。

【0025】

【発明の効果】

本発明の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法によれば、ゲスト分子と水分子の反応をハイドレートの解離温度付近で行うことから、解離温度直近で解離温度を超える分子の水素結合の緩みを利用して、ゲスト分子と水分子の相互拡散を促進することにより、ハイドレート膜の成長を従来に比較して大幅に速めることができる。30
これにより、例えば、二酸化炭素をハイドレート化して深海に貯留する方法、メタンを主成分とする天然ガスをハイドレート化して貯蔵・輸送する方法や、各ゲスト分子のハイドレート物性研究の進展への貢献を期待することができる。

【0026】

また、ハイドレート製造装置の圧力容器内に、ゲスト分子を、ゲスト分子の飽和圧力を利用して送り込むようにすることにより、ハイドレート製造装置の圧力容器内にゲスト分子を送り込むためのポンプが不要となり、ハイドレート製造装置の機構を簡略化することができる。40

【0027】

また、ハイドレートの製造を開始するに当たって、ハイドレート製造装置の圧力容器内に、ハイドレート溶解水を供給することにより、ハイドレート生成開始に要する時間を事実上ゼロに短縮することができ、ハイドレートの製造を迅速、かつ円滑に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレートの製造方法において、二酸化炭素ハイドレートの反応時の温度と生成速度との関係を示すグラフである。

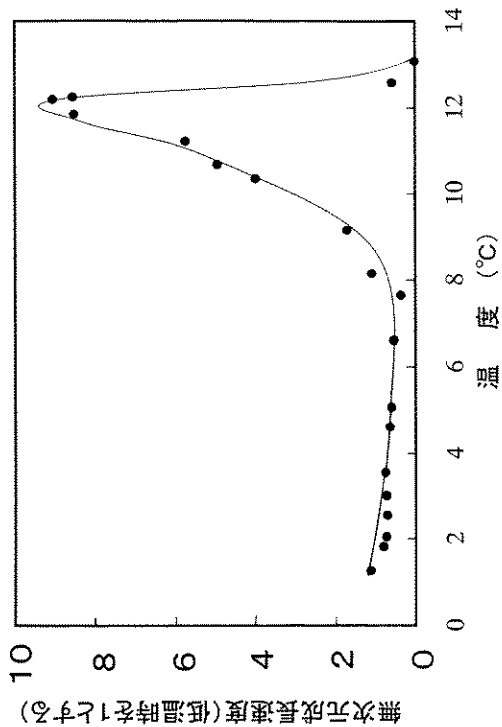
【図2】本発明の解離温度近傍の温度揺らぎを利用したハイドレート製造方法に使用するハイドレート製造装置の一例を示し、(a)は正面図、(b)は圧力容器のノズル部の断50

面図である。

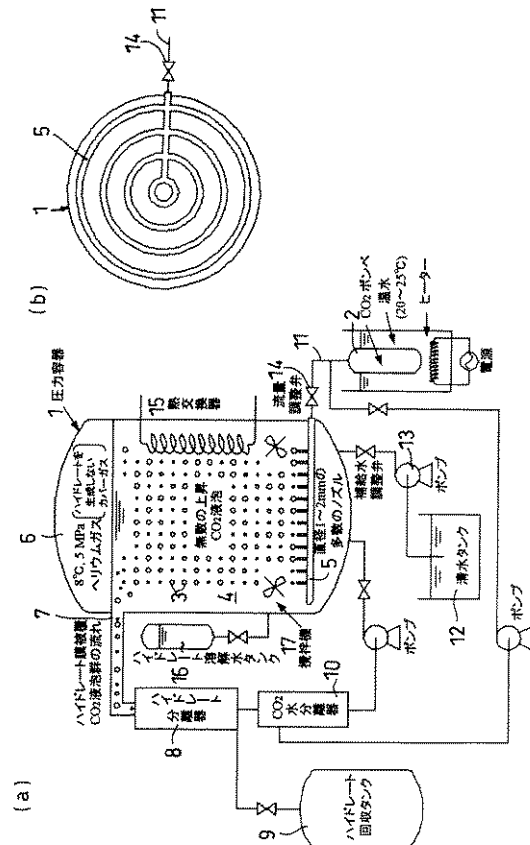
【符号の説明】

- 1 圧力容器
- 2 二酸化炭素ポンペ
- 3 液泡
- 4 ハイドレート溶解水
- 5 ノズル部
- 6 不活性ガス室
- 7 導出部
- 8 ハイドレート分離器
- 9 ハイドレート回収タンク
- 10 二酸化炭素・水分離器
- 11 導入路
- 12 清水タンク
- 13 ポンプ
- 14 流量調整弁
- 15 熱交換器
- 16 ハイドレート溶解水タンク
- 17 攪拌機

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G075 AA03 AA61 AA63 BB03 BD13 CA03 CA05 CA51
4H006 AA02 AD40 BC11