(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2004-113926
(P2004-113926A)
(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）
B01J 19/00	B01J 19/00	A	4G075
B01J 3/00	B01J 3/00	A	
C10L 3/06	C10L 3/00	A	

審査請求 有　請求項の数 1　OL　（全 6 頁）

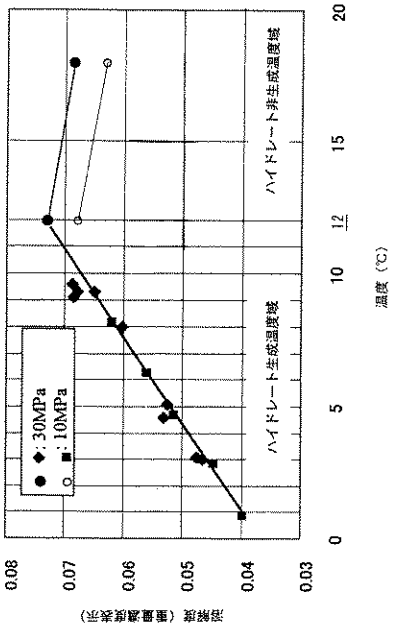
(21)出願番号　特願2002-280428(P2002-280428)
(22)出願日　平成14年9月26日(2002.9.26)

(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
(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

Fターム(参考)　4G075 AA03　AA04　AA62　BA10　CA03
CA65　DA01　EB01

(54)【発明の名称】ゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法

(57)【要約】
【課題】ハイドレート生成率を大幅に引き上げるとともに、その生成時間を短縮し、かつ自動化に適した連続生成をす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生成するハイドレートの製造方法において、ゲスト分子をハイドレート非生成温度域で高圧水に飽和濃度付近まで溶解させるとともに、ゲスト分子が溶解した高圧水をハイドレート生成温度域まで冷却する。
【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生成するハイドレートの製造方法において、ゲスト分子をハイドレート非生成温度域で高圧水に飽和濃度付近まで溶解させるとともに、該ゲスト分子が溶解した高圧水をハイドレート生成温度域まで冷却することを特徴とする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、ハイドレート生成温度域では低温ほど溶解度が低下するという本願の発明者らの発見したゲスト分子の溶解度特性を利用することにより、ハイドレート生成率を大幅に引き上げるとともに、その生成時間を短縮し、かつ自動化に適した連続生成をすることができるハイドレートの製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
クラスレート・ハイドレート（以下、単に、「ハイドレート」という。）の効率的な製造が可能となると、次のような分野での利用が考えられる。
（１）火力発電所などから回収した二酸化炭素を、海水より重い二酸化炭素ハイドレートとして深海底の窪地に貯留することにより、回収二酸化炭素を海洋大循環周期を大きく上回る数千年にわたり大気から隔離することが期待でき、大気中二酸化炭素濃度の増加を抑制又は緩和させることに貢献することができる。
（２）メタンをハイドレート化すると、大気圧のガスで貯蔵する場合に比較して、最大で約１６７倍の量のメタンが貯蔵でき、ＬＮＧ貯蔵タンクやＬＮＧタンカーの設計仕様を大幅に緩和することが可能となる。
（３）各種ハイドレートが安価に生産できるようになるため、ハイドレート物性研究の飛躍的進展が期待される。
【０００３】
【発明が解決しようとしている課題】
ところで、従来は、ハイドレート生成温度域においてゲスト分子溶解度の温度依存性が通常のガスとは異なることが認識されておらず、このことから、気体又は液体のゲスト分子と水との界面に生成される膜状のハイドレートが利用されている。
このような従来の製造方法では、ハイドレート生成率（ハイドレートに取り込まれたゲスト分子の全ゲスト分子に対する割合）が固体としてのハイドレート膜内の拡散に支配されるため極めて低いこと、ハイドレートは一種の結晶体であるため、圧力と温度がハイドレート生成域に入っても直ちに界面にハイドレートが生成するというものではなく、ハイドレート膜の初成（生成の開始）に数時間から数日程度の時間を要すること、及び連続生産に適していないという問題点がある。
【０００４】
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、ハイドレート生成温度域では低温ほど溶解度が低下するという本願の発明者らの発見したゲスト分子の溶解度を利用することにより、ハイドレート生成率を大幅に引き上げるとともに、その生成時間を短縮し、かつ自動化に適した連続生成をす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。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するため、本発明のゲスト分子の溶解度特性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生成するハイドレートの製造方法において、ゲスト分子をハイドレート非生成温度域で高圧水に飽和濃度付近まで溶解させるとともに、該ゲスト分子が溶解し

た高圧水をハイドレート生成温度域まで冷却することを特徴とする。

【０００６】

このゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法は、ゲスト分子をハイドレート非生成温度域で高圧水に飽和濃度付近まで溶解させるとともに、該ゲスト分子が溶解した高圧水をハイドレート生成温度域まで冷却することから、ハイドレート生成温度域では低温ほど溶解度が低下するゲスト分子の溶解度特性を利用して、高圧水中に余剰に溶解していたゲスト分子をハイドレートとして析出させることができ、これにより、ハイドレート生成率を大幅に引き上げるとともに、その生成時間を短縮し、かつ自動化に適したハイドレートの連続生成をすることができる。

【０００７】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のゲスト分子の溶解度特性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。

【０００８】

図１～図２に、本発明のゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法の一実施例を示す。

このゲスト分子の溶解度特性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もので、ゲスト分子をハイドレートの非生成温度域で高圧水に飽和濃度付近まで溶解させるとともに、該ゲスト分子が溶解した高圧水をハイドレートの生成温度域まで冷却する。

【０００９】

このゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法を実施するためのハイドレートの製造装置としては、例えば、図２に示すようなハイドレート製造装置を使用することができる。

このハイドレート製造装置は、内部にハイドレートゲスト分子の溶解水を貯める主チャンバー１と、該溶解水を冷却する複数の冷却管２と、該冷却管２の表面に析出したハイドレートを掻き落とすスクレーパ３と、冷却管の熱交換器４と、ゲスト分子のボンベ７と、該ボンベ７から送られてくる高圧のゲスト分子を混合・溶解するための混合チャンバー６と、該混合チャンバー６に送る混合液を温度制御する熱交換器５と、混合チャンバー６の内部を攪拌する攪拌機構８とを備えるとともに、掻き落とされたハイドレートを主チャンバー１から落とす開閉装置９と、落とされたハイドレートを保存する収納部１０とを備えている。

【００１０】

主チャンバー１は、例えば、ハイドレートのゲスト分子がCO_2の場合、温度は８℃、圧力は４ＭＰａ（約４０気圧）程度のハイドレート生成状態に保たれる。

また、冷却管２は、２重円筒で構成される直径３０ｍｍ程度の耐食性金属管からなり、表面温度を１℃程度にするために、熱交換器４により熱媒体が制御循環される。

【００１１】

スクレーパ３は、冷却管２より数ｍｍ程度大きい直径の複数の孔が形成され、該孔に冷却管２をそれぞれ挿通させた構造になっており、冷却管２の表面にできるハイドレート結晶を定期的に掻き落とすために、上下に往復運動できる機構を備えている。

【００１２】

熱交換器５は、混合チャンバー６内に達する伝熱管を介して、タンク６内のゲスト分子溶解水をハイドレート生成温度に保持することができる。

混合チャンバー６は、ボンベ７から送られてくるゲスト分子が熱交換器５により８℃程度に制御されるとともに、送られてきた高圧のゲスト分子を攪拌機構８により混合し溶解させて均質な混合液を作る。

攪拌機８は、混合チャンバー６に溜められた蒸留水とボンベ７から供給されるゲスト分子とを混合攪拌するためのもので、均質なゲスト分子溶解液を効率よく生成することができ

る。

【００１３】

図１に、ハイドレート生成域におけるゲスト分子の溶解度（ここでは二酸化炭素溶解度）を重量濃度で表示した場合の温度依存性を示す。

３０ＭＰａにおける二酸化炭素ハイドレート生成下限温度である１２℃以上のハイドレート非生成温度域では、従来から知られている通常の気体溶解度特性、すなわち、低温ほど溶解度が増す特性が現れる。

しかし、ハイドレートが生成される１２℃以下では、低温ほどゲスト分子の溶解度が小さくなる。つまり、このようなハイドレート生成温度域におけるゲスト分子溶解度の温度依存性は、固体溶解度の特性を示している。

また、代表的なハイドレートのゲスト分子であるメタンについても、ハイドレート生成域の溶解度は低温ほど小さくなることが明らかとなった。

【００１４】

このような実験事実から、一般に、ハイドレート生成温度域におけるハイドレートゲスト分子の溶解度は低温ほど小さくなることが理解できる。

したがって、ハイドレート非生成温度域（例えば、３０ＭＰａの二酸化炭素の場合は１２℃以上）でゲスト分子を飽和状態か飽和状態付近まで溶解させた後、ハイドレート生成限界温度以下まで冷却することにより、上記ハイドレート生成温度域でのゲスト分子の溶解度特性を利用して、高圧水中に余剰に溶解していたゲスト分子をハイドレートとして析出させることができる。

その結果、ハイドレート生成率を大幅に引き上げるとともに、その生成時間を短縮し、かつ自動化に適したハイドレートの連続生成をすることができる。

【００１５】

【実施例】

図３に、本実施例のゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法により冷却管に析出するハイドレートの状態を、図４に、析出したハイドレートの分子構造図（１４面体ハイドレート）を、それぞれ示す。

ハイドレート非生成温度域で飽和状態まで溶解させた二酸化炭素水溶液を、ハイドレート生成温度域まで冷却すると、図３（ａ）～（ｄ）に示すように、余剰二酸化炭素がハイドレート結晶１１として水溶液中から冷却管２の表面に急速に析出する。これは、通常の界面生成とは異なるハイドレートの生成である。なお、図３（ａ）～（ｄ）の各図間の時間間隔は、いずれも３秒である。

このように、本実施例のハイドレートの製造方法は、ゲスト分子をハイドレート非生成温度域で高圧水に飽和濃度付近まで溶解させるとともに、該ゲスト分子が溶解した高圧水をハイドレート生成温度域まで冷却することから、ハイドレート生成温度域では低温ほど溶解度が低下するゲスト分子の溶解度特性を利用し、高圧水中に余剰に溶解していたゲスト分子をハイドレートとして析出させることができ、これにより、ハイドレート生成率を大幅に引き上げるとともに、その生成時間を短縮し、かつ自動化に適したハイドレートの連続生成をすることができる。

【００１６】

ところで、ハイドレートを製造する場合、ハイドレートは、ゲスト分子となるガス（気相又は液相）と水との界面に膜状として生成される。

この膜の厚みはこれまで計測された例はほとんどないが、本願の発明者らが計測した二酸化炭素ハイドレートの膜強度とハイドレートの類似物質である氷の強度から推定した、従来のハイドレートの製造方法によって得られるハイドレート膜の厚みは、μｍのオーダーである。

したがって、従来のハイドレートの製造方法では、ゲスト分子と水との界面に生成するハイドレート膜は、生成率が低く長い時間を要するばかりでなく、連続生産に適していないといえる。

これに対し、本発明のハイドレートの製造方法は、ゲスト分子を溶解した水溶液の中から

ゲスト分子の溶解度特性を利用してハイドレートを析出させるものであるため、図３（ｄ）に示される析出開始９秒後のハイドレート膜の厚みが、約３ｍｍにも達することからも明らかなように、上記従来のハイドレートの製造方法によって得られるハイドレート膜の厚み（μｍのオーダー）と比較してはるかに厚いハイドレート膜が生成されるものであって、これにより、ハイドレートの生成率を大幅に高めることができるものである。

【００１７】

以上、本発明の実施例を説明したが、本発明のゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法は、本実施例の記載に限定されるものではなく、例えば、メタンをはじめとする二酸化炭素以外のハイドレートゲスト分子に対しても有効であるなど、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。

【００１８】

【発明の効果】

本発明のゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法によれば、ゲスト分子をハイドレート非生成温度域で高圧水に飽和濃度付近まで溶解させるとともに、該ゲスト分子が溶解した高圧水をハイドレート生成温度域まで冷却することから、ハイドレート生成温度域では低温ほど溶解度が低下するゲスト分子の溶解度特性を利用し、高圧水中に余剰に溶解していたゲスト分子をハイドレートとして析出させることができ、これにより、ハイドレート生成率を大幅に引き上げるとともに、その生成時間を短縮し、かつ自動化に適したハイドレートの連続生成をすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法において、ハイドレート生成温度域で低温ほど溶解度が低下するゲスト分子の溶解度特性を示すグラフである。

【図２】本発明のゲスト分子の溶解度特性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す正面図である。

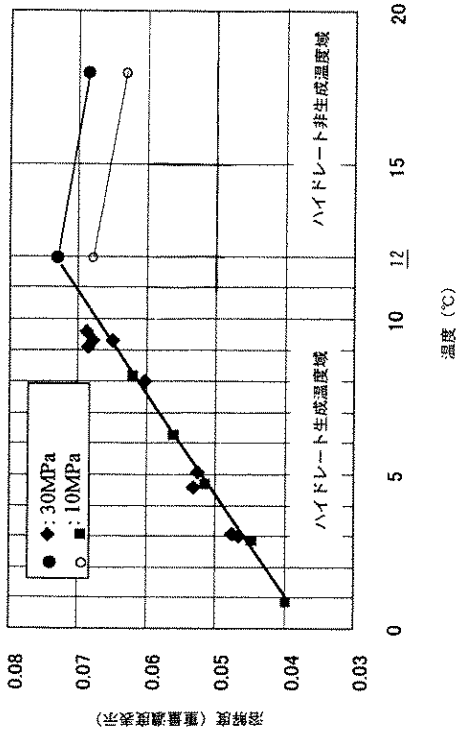
【図３】本発明のゲスト分子の溶解度特性を利用したハイドレートの製造方法において、ハイドレート非生成温度域で飽和状態まで溶解させた二酸化炭素水溶液を冷却することにより、余剰二酸化炭素がハイドレート結晶として析出する状態を示す拡大断面図（写真及びその模式図）である。

【図４】析出したハイドレートの分子構造図である。

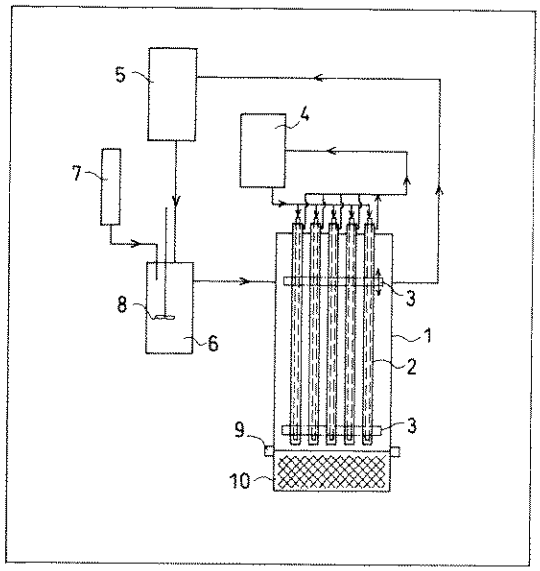
【符号の説明】

１　主チャンバー
２　冷却管
３　スクレーパ
４　熱交換器
５　熱交換器
６　混合チャンバー
７　ボンベ
８　攪拌機構
９　開閉装置
１０　収納部
１１　ハイドレート結晶

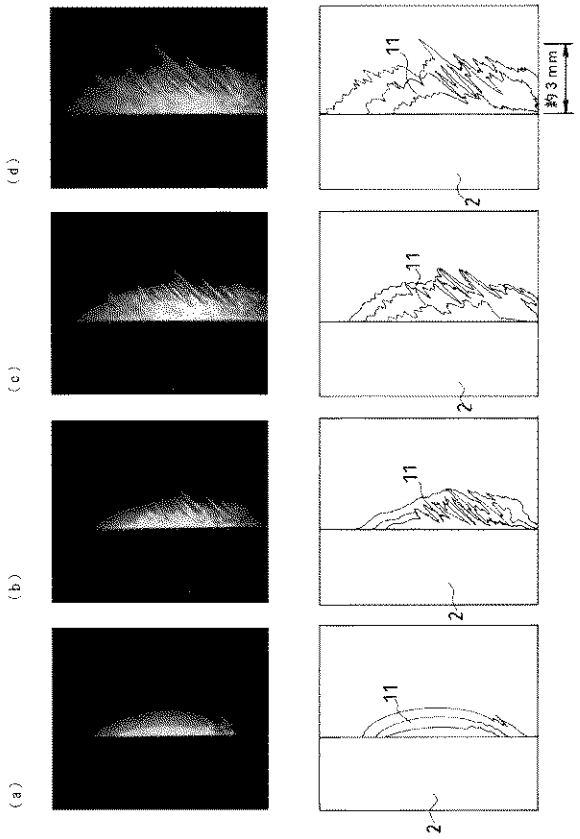
【図１】


ハイドレート非生成温度域
ハイドレート生成温度域
●：30MPa
◆：10MPa
■：10MPa
溶解度（重量濃度表示）
温度（℃）
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0
5
10
12
15
20

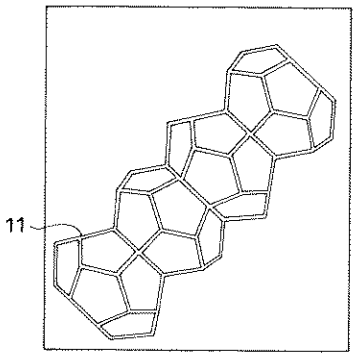
【図２】


5
4
7
8
6
3
1
2
9
10

【図３】


(d)
(c)
(b)
(a)
11
約3mm
2

【図４】


11