多成分混合ガスハイドレートの生成特性

Experimental Study on Gas Hydrate Formation with Methane, Ethane and Propane Gas Mixture.

○ 高橋正浩(三井造船)*¹, 延永尚志(三井造船)*¹, 神田伸靖(三井造船)*¹, 岩崎徹(三井造船)*¹, 加藤裕一(三井造船)*¹
永森茂(三井造船)*¹, 内田和男(三井造船)*², 大屋信貴(三井造船)*²

Masahiro TAKAHASHI*¹, Takashi NOBUNAGA*¹ and Nobuyasu KANDA*¹ and Toru IWASAKI*¹ and Yuuichi KATOH*¹ and
Shigeru NAGAMORI*¹ and Kazuo UCHIDA*² and Nobutaka OYA*²

*¹MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD. Research & Development Department Chiba Technology Center 1,
Yawatakaigan-Dori, Ichihara-City, Chiba 290-8601, Japan

*²MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD. Natural Gas Hydrate Project Department
6-4, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku Tokyo 104-8439, Japan

Hydrate formation behavior of mixed gases of methane, ethane and propane has been studied as a model examination of NGH (Natural Gas Hydrate) production, because it is expected to be a novel transportation medium of natural gas. A batch-wise experiments were carried out with the initial gas phase composition corresponding to the equilibrium state which is calculated by using CSMHYD program. It has been found that the effect of the pressure on the amount of hydrate gas was small and the production rate of the mixed gases was nearly equal to that of methane.

Key Words: Gas hydrate, Production rate, Steady state

1. 緒言

ガスハイドレートによる天然ガス輸送技術を実用化する上で、原料となるガスはメタン単成分ではなくエタンやプロパンを含む多成分混合ガスである。これまでにメタンガスハイドレート(メタンGH)や混合ガスハイドレート(混合GH)について多様な面からの基礎的な研究がなされている⁽¹⁾⁽²⁾が、連続製造プロセスに直接適用できる研究例は不足している。今回、メタン+エタン+プロパン多成分混合ガスを原料として、連続 NGH 生成を想定した生成実験を行い、多成分混合 GH の生成速度、包蔵ガス量について検討を行った。

2. 実験装置および実験方法

Fig. 1に試験装置の概要を示す。実験装置は原料ガスの蓄圧器と、攪拌機を付帯した反応器で構成される。反応器に原料水と原料ガスを充填し、NGH の平衡条件を保ちながら反応器内を攪拌することにより NGH を生成した。反応器の温度は冷却装置によりコントロールし、反応器圧力は蓄圧器から圧力調整器を介して原料ガスを供給することで一定に維持した。生成過程では蓄圧器と反応器内の温度と圧力変化を計測し、系内のガス減少量を算出してハイドレート化したガス量を求めた。ハイドレート化したガス量は原料水量当たりの量(mol/g)で評価した。

Fig. 1 Schematic View of Experimental Apparatus

試験で使用する天然ガスを模擬した原料ガスを Table 1

に示す。反応器の気相に原料の混合ガスを充填してハイドレートを連続生成した場合、エタンやプロパンなどの重質成分はメタンに比べてハイドレート化しやすいため、生成の進行と共に気相の重質成分濃度は低下し、最終的にある濃度で定常に達することが判っている。連続生成では定常状態での生成速度などを評価する必要があり、要素実験で検討する場合にも定常状態を想定して実施する必要がある。

Fig. 1に示すような半回分式の装置を用いて定常状態の実験検討を行う場合、実験開始時から定常状態の気相組成に予め調整する必要がある。そこで、ハイドレートの平衡計算プログラム CSMHYD⁽³⁾を用いて逐次計算を行うことにより、定常状態の気相組成を算出し初期実験条件を決定した。計算条件を Table 2に示す。計算は気相 0.0005m³の連続 NGH 製造装置を想定し、反応器初期気相は原料ガス同組成とした。計算から得られた気相とハイドレートの組成経時変化を Fig. 2に示す。消費ガス量が 5.0 mol を超えてから気相の組成はほぼ一定に推移し、エタン濃度は約 2%、プロパン濃度は 0.05%となった。以上の結果から決定した実験条件を Table 3に示す。

Table 1 Feed Gas Composition

Feed Gas	Methane	88.23 vol%
	Ethane	8.44 vol %
	Propane	3.33 vol %

Table 2 Simulation Condition

Initial Gas Phase of Reactor	Feed Gas Composition was used	
Condition of formation	Pressure	5.5MPa
	Gas Volume	0.0005m ³

Fig. 2 Simulation results

Table 3 Experimental Condition

Initial Gas Phase of Reactor	Methane	98 vol %
	Ethane	2.0 vol %
Condition of Formation	Pressure	5.5MPa, 5.0MPa, 4.5MPa
	Temperature	273.15K (Cooling Unit Set Value)

3. 実験結果および考察

実験の結果から混合 GH の生成カーブを Fig. 3 に示す。参考のため、メタン GH 生成 (圧力=5.5MPa) の結果を付記する。いずれの圧力条件においてもガス包蔵量は約 0.008mol/g 以上に達しており、生成圧力の影響は小さいことが判った。これはメタン GH と比べると約 3~4% 程度低い。CSMHYD でメタン GH と混合 GH それぞれの水和数 (=NGH 構成水分子数/NGH 包蔵ガス分子数) を算出した結果、メタン GH=6.0、混合 GH=6.2 となり、この違いが包蔵ガス量に影響していると考えられる。

実験結果から、反応器内がスラリー状態と考えられる包蔵ガス量 0~0.004mol/g の範囲で求めた生成速度と生成圧力の関係を Fig. 4 に示す。生成圧力が 5.5MPa で同じ場合、混合 GH の生成速度はメタン GH と同等であることが判った。また、生成圧力は生成速度に対しては影響し、圧力 4.5MPa の生成速度は 5.5MPa の約 0.6 倍となった。以上の結果から、これまで開発してきたメタン GH の製造プロセスと同じ生成条件を混合 GH に適用することで、混合 GH でもメタン GH と同等の包蔵ガス量、生成速度が得られることが判った。

Fig. 3 Production curve of hydrate of gas mixture

Fig. 4 Formation rate of hydrate

4. まとめ

メタン+エタン+プロパン多成分混合ガスを原料として、連続 NGH 生成を想定した生成実験を行い、生成条件をパラメータとして生成速度や包蔵ガス量について検討を行った。この結果、これまで開発を進めてきたメタン GH の生成条件を混合 GH にも適用可能であることが判った。

謝 辞

本研究は NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)「天然ガスハイドレート技術の国内市場への適用可能性調査」の一環として実施した。感謝の意を表する。

文 献

- (1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (財) エネルギー総合工学研究所, H15 年度国際共同研究提案公募事業成果報告書, ガスハイドレート技術の産業利用・社会システム化に関する研究開発(平成 16 年 3 月)
- (2) T. Uchida, M. Moriwaki, S. Takeya, I. Ikeda, R. Ohomura, J. Nagao, H. Minagawa, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, Two-Step Formation of Methane-Propane Mixed Gas Hydrates In a Batch-Type Reactor, AIChE Journal 2004, Vol.50, No.2 518-523(2004)
- (3) E.D. Sloan Jr, Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc., N. Y. (1998)