

(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2007-262271

(P2007-262271A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 0 L 3/06 (2006. 01)	C 1 0 L 3/00 Z A B A	3 E 1 7 2
C 0 7 C 5/00 (2006. 01)	C 0 7 C 5/00	4 H 0 0 6
C 0 7 C 7/20 (2006. 01)	C 0 7 C 7/20	
C 0 7 C 9/04 (2006. 01)	C 0 7 C 9/04	
F 1 7 C 11/00 (2006. 01)	F 1 7 C 11/00 B	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-90351 (P2006-90351)
 (22) 出願日 平成18年3月29日 (2006. 3. 29)

(71) 出願人 504300088
 国立大学法人帯広畜産大学
 北海道帯広市稲田町西2線11番地
 (71) 出願人 000005902
 三井造船株式会社
 東京都中央区築地5丁目6番4号
 (74) 代理人 100095452
 弁理士 石井 博樹
 (72) 発明者 梅津 一孝
 北海道帯広市稲田町西2線11番地
 国立大学法人帯広畜産大学内
 (72) 発明者 丸本 隆之
 東京都中央区築地5丁目6番4号 三
 井造船株式会社内
 最終頁に続く

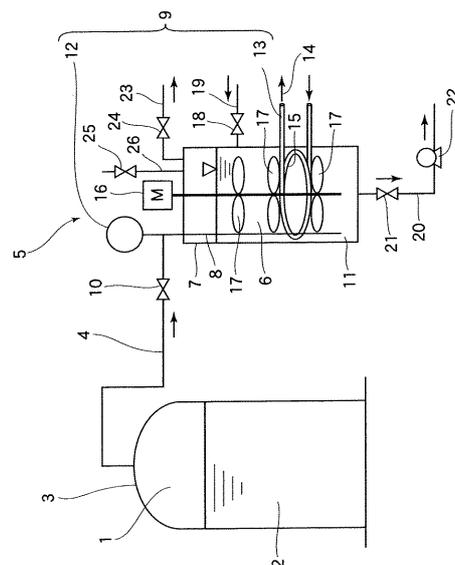
(54) 【発明の名称】 メタンガス貯蔵方法、メタンガス貯蔵物及びメタンガス貯蔵装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 II型のガスハードレートを生成する低圧ガスハイドレート生成条件下でメタンガスを濃縮して大量に貯蔵することができるメタンガス貯蔵方法および該方法を用いて得られるメタンガス貯蔵物を提供する。

【解決手段】 II型のガスハイドレートを作り且つメタンガスを吸収する性状の有機化合物を水に、該水が前記II型のガスハードレートを生成するに必要な量以上の過剰に加えて成る複合溶媒6中に、II型のガスハイドレートが生成する压力下及び温度下でメタンガスを含む燃料ガスを注入することを特徴とするメタンガス貯蔵方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

II型のガスハイドレートを作り且つメタンガスを吸収する性状の有機化合物を水に、該水が前記II型のガスハイドレートを生成するに必要な量以上の過剰に加えて成る複合溶媒中に、II型のガスハイドレートが生成する圧力下及び温度下でメタンガスを含む燃料ガスを注入することを特徴とするメタンガス貯蔵方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、生成された前記II型のガスハイドレートは過剰に加えられた前記有機化合物によって流動性を備えるように前記圧力及び温度が設定されることを特徴とするメタンガス貯蔵方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、前記有機化合物は、前記性状を有する環状、直鎖或いは側鎖炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、芳香族炭化水素、四塩化炭素を含む有機ハロゲン化合物、含酸素環状炭化水素のうち少なくとも 1 種以上で構成されていることを特徴とするメタンガス貯蔵方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載されたメタンガス貯蔵方法を経てメタンガスが貯蔵されて成るメタンガス貯蔵物。

【請求項 5】

II型のガスハイドレートを作り且つメタンガスを吸収する性状の有機化合物を水に、該水が前記II型のガスハイドレートを生成するに必要な量以上の過剰に加えて成る複合溶媒が入れられた反応槽と、

該反応槽内の複合溶媒中にメタンガスを含む燃料ガスを注入する注入手段と、

前記反応槽内をII型のガスハイドレートが生成する圧力及び温度に設定する設定手段と、を備えたことを特徴とするメタンガス貯蔵装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、II型のガスハイドレートを生成する低圧ガスハイドレート生成条件下でメタンガスを濃縮して大量に貯蔵する方法およびメタンガス貯蔵物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えば、畜産廃棄物や生ゴミ等の有機性廃棄物を発酵槽でメタン発酵させて生成されるバイオガス中には、標準的に高熱量成分としてのメタンガスが 50 ~ 60 体積%、低熱量成分としての二酸化炭素が約 40 ~ 50 体積%と、更に硫化水素が約 0.2 体積%程度含まれている。

【0003】

ガスハイドレート技術を利用して、前記バイオガス中のメタンガスをメタンハイドレートに変えて貯蔵可能にする研究が行われている（非特許文献 1）。

ところで、ハイドレートは、所謂その籠は構造的に I 型と II 型に分類される。メタンや二酸化炭素は水分子と I 型のハイドレートを生成する。純粋な I 型ハイドレートは、その生成には、その温度条件にもよるが、通常 5 MPa 以上の高圧にする必要がある。一方、プロパンやブタン等は水分子と II 型のハイドレートを作る。この II 型のハイドレートは、I 型よりも低圧の 1 MPa 以下で生成できる利点がある。

【0004】

II 型のハイドレートは、その籠内にメタンガスも閉じ込めて貯蔵することができる。特許文献 1 はこの II 型のハイドレートにメタンガスを閉じ込める技術に関する報告である。臭化テトラ n - ブチルアンモニウム (TBAB) やテトラヒドロフラン (THF) と水分子により生成した II 型のハイドレートには、TBAB ハイドレート 1 g 当たり 2.1 ml (初期ガス圧 1 MPa、メタン) のメタンガスを貯蔵することができ、これは圧縮ボンベに

10

20

30

40

50

よる貯蔵に比べて約2倍効率がよいと記載されている。

【0005】

しかし、メタンガスの貯蔵という点では、メタンガスと水分子により純粋なI型のメタンハイドレートを生成した方が、II型のハイドレートの籠内にメタンガスを閉じこめて貯蔵するよりも遥かに大量にメタンガスを貯蔵することができる。II型のハイドレートは、該ハイドレートを構築するに当たってメタン以外のT B A B又はT H Fが、その籠内に70%～80%入り込んでしまい、メタンガスは精々20%～30%しか入り込めないからである。

【0006】

メタンガスにより純粋なI型のハイドレートを生成すれば、量的にはメタンガスの大量貯蔵を実現できるが、上記の如く高圧条件(5MPa以上)を余儀なくされ、II型のハイドレートにすれば低圧化で生成して貯蔵することができるが、メタンガスの貯蔵量はI型として貯蔵するよりは相当少なく、実用性の点で更なる改良が望まれていた。

【0007】

【非特許文献1】北海道立工業試験場報告No.303「低圧ハイドレート技術のバイオガス貯蔵・分離技術への応用」2004年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、II型のガスハイドレートを生成する低圧ガスハイドレート生成条件下でメタンガスを濃縮して大量に貯蔵することができるメタンガス貯蔵方法および該方法を用いて得られるメタンガス貯蔵物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するため、本発明の第1の態様は、II型のガスハイドレートを作り且つメタンガスを吸収する性状の有機化合物を水に、該水が前記II型のガスハイドレートを生成するに必要な量以上の過剰に加えて成る複合溶媒中に、II型のガスハイドレートが生成する圧力下及び温度下でメタンガスを含む燃料ガスを注入することを特徴とするメタンガス貯蔵方法である。

【0010】

本発明によれば、当該複合溶媒中にII型のガスハイドレートが生成する圧力下及び温度下でメタンガスを含む燃料ガスを注入するので、前記複合溶媒を構成する成分同士でII型のガスハイドレートが生成すると共に、その籠の中にメタンガスが閉じこめられて貯蔵されるのに加えて、過剰に加えられてII型のガスハイドレートが生成する前記圧力条件及び温度条件でもハイドレート化せず有機化合物溶媒の状態で存在している当該有機化合物溶媒にメタンガスが直接吸収されて貯蔵される。

従って、メタンガスは、II型のハイドレートの籠の中と、過剰に加えた有機化合物溶媒の中の両方に吸収されて貯蔵されるので、I型ハイドレートを生成するのに必要な高圧(5MPa以上)にすることなく、II型のハイドレートを生成する低圧下(1MPa以下)でも、メタンガスを濃縮して大量に貯蔵することができる。

【0011】

また、圧力及び/又は温度を大気圧及び/又は常温となる方向に移行すれば、有機化合物溶媒に吸収されていたメタンガスは容易に放散し、更にII型のハイドレートからもメタンガスが放散し、燃料ガスとして利用できる。

【0012】

また、本発明によれば以下のような効果も得られる。まず、ハイドレート生成速度が不規則でばらつきが大きくても、メタンガスは有機化合物溶媒に吸収され、そこからハイドレートの籠の中に移行して吸収されていくため、前記ばらつきは差ほど問題にならない。更に、有機化合物溶媒に吸収されたメタンガスは、周囲の温度上昇によって容易に放散し易くなるが、本発明によればハイドレートの大きな熱容量によって温度上昇が容易にはし

10

20

30

40

50

なくなり、以て有機化合物溶媒中からメタンガスが放散するのを抑制することができる。

【0013】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、生成された前記II型のガスハードレートは過剰に加えられた前記有機化合物によって流動性を備えるように前記圧力及び温度が設定されることを特徴とするものである。

本発明によれば、有機化合物溶媒は固化せず流動性を備えるように圧力及び温度が設定されるので、生成されるII型のハードレートは該有機化合物溶媒中に懸濁した状態で、すなわちスラリーの状態が存在することになり、これによりポンプでの輸送が可能となり、取り扱い性が向上する。特に、ハードレートのスラリー状態を作るのが水ではなく、メタンガスを吸収する有機化合物溶媒である点が特徴であり、これによりポンプ輸送を可能にしつつ、メタンガスの吸収貯蔵量を大幅に増加することができると言える。

【0014】

本発明の第3の態様は、第1の態様又は第2の態様において、前記有機化合物は、前記性状を有する環状、直鎖或いは側鎖炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、芳香族炭化水素、四塩化炭素を含む有機ハロゲン化合物、含酸素環状炭化水素のうち少なくとも1種以上で構成されていることを特徴とするものである。

本発明は、これらの有機化合物を用いることにより、上記第1の態様又は第2の態様の作用効果が効果的に得られる。

【0015】

本発明の第4の態様は、第1の態様乃至第3の態様のいずれかに記載されたメタンガス貯蔵方法を経てメタンガスが貯蔵されて成るメタンガス貯蔵物である。本発明に係るメタンガス貯蔵物は第1の態様から第3の態様に係る作用効果が得られると共に、圧力或いは温度を調整することで、貯蔵されているメタンガスを容易に放散させて燃料ガスとして利用することができる。

【0016】

本発明の第5の態様は、II型のガスハードレートを作り且つメタンガスを吸収する性状の有機化合物を水に、該水が前記II型のガスハードレートを生成するに必要な量以上の過剰に加えて成る複合溶媒が入れられた反応槽と、該反応槽内の複合溶媒中にメタンガスを含む燃料ガスを注入する注入手段と、前記反応槽内をII型のガスハードレートが生成する圧力及び温度に設定する設定手段と、を備えたことを特徴とするメタンガス貯蔵装置である。本発明によれば、第1の態様と同様の作用効果が得られる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、当該複合溶媒中にII型のガスハードレートが生成する圧力下及び温度下でメタンガスを含む燃料ガスを注入するので、前記複合溶媒を構成する成分同士でII型のガスハードレートが生成すると共に、その籠の中にメタンガスが閉じこめられて貯蔵されるのに加えて、過剰に加えられてII型のガスハードレートが生成する前記圧力条件及び温度条件でもハードレート化せず有機化合物溶媒の状態が存在している当該有機化合物溶媒にメタンガスが直接吸収されて貯蔵される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

バイオガス（燃料ガス）に対して本発明のメタンガス貯蔵方法を適用したバイオガス生成システムの一実施形態を図1に基づいて詳細に説明する。図1は、本発明に係るメタンガス貯蔵装置を備えたバイオガス生成システムの一態様を示す概略構成図である。本発明の処理対象となる燃料ガスとしては、メタン発酵によるバイオガスの他に天然ガス等が挙げられるが、ここでは燃料ガスがバイオガスである場合を説明する。

【0019】

図1のバイオガス生成システムは、主要な構成要素として、バイオマスすなわち有機性廃棄物が送られて該有機性廃棄物を発酵させてバイオガス1と発酵液2を生成する発酵槽3と、該発酵槽3からバイオガスライン4を介してバイオガス1が送られるメタン貯蔵装

10

20

30

40

50

置 5 とを備えている。

【 0 0 2 0 】

メタン貯蔵装置 5 は、II 型のガスハイドレートを作り且つメタンガスを吸収する性状の有機化合物を水に、該水が前記 II 型のガスハイドレートを生成するに必要な量以上の過剰に加えて成る複合溶媒 6 が入れられた反応槽 7 と、該反応槽 7 内の複合溶媒 6 中にメタンガスを含む燃料ガスを注入する注入手段としての注入ライン 8 と、前記反応槽 7 内を II 型のガスハイドレートが生成する圧力及び温度に設定する設定手段 9 を備えている。

【 0 0 2 1 】

複合溶媒 7 は、上記の如く II 型のガスハイドレートを作り且つメタンガスを吸収する性状の有機化合物を水に分散及び / 又は溶解させたものである。ここで有機化合物としては、具体的には、環状、直鎖或いは側鎖炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、芳香族炭化水素、四塩化炭素を含む有機ハロゲン化合物、含酸素環状炭化水素のうち少なくとも 1 種以上で構成されているもの等が挙げられるが、上記性状を備えていれば良くこれらに限定されないのは勿論である。

有機化合物の水に対する割合は、上記の過剰を満たせばよいが、具体的には分子量にして 30 ~ 500 の範囲の有機化合物を 20 重量% ~ 80 重量%、残りが水という割合にすれば上記過剰の条件が通常満たされる。複合溶媒 6 は開閉弁 18 を有する供給ライン 19 から反応槽 7 内に供給される。

【 0 0 2 2 】

前記注入ライン 8 は、バイオガスライン 4 と開閉弁 10 を介して接続されており、その先端 11 からバイオガス 1 が反応槽 7 の複合溶媒 6 中に噴出されるようになっている。前記設定手段 9 は、反応槽 7 内の圧力を増減調整するコンプレッサー 12 と、複合溶媒 6 の温度を上下調整する温度調整部 13 とを備えて成る。温度調整部 13 は温度調整用媒体 14 がパイプ 15 内を流れ、複合溶媒 6 と熱交換する構成である。符号 16 は攪拌装置を示し、該攪拌装置 16 は攪拌翼 17 を備えている。反応槽 7 の底部には複合溶媒 7 の取り出しライン 20 が開閉弁 21 を備えて設けられている。該取り出しライン 20 には更にポンプ 22 が設けられている。

【 0 0 2 3 】

反応槽 7 の上部には複合溶媒 7 に吸収されずに通過した未吸収ガスの排出ライン 23 が設けられている。排出ライン 23 にも開閉弁 24 が設けられている。更に、反応槽 7 の上部には開閉弁 25 を有するライン 26 が設けられている。該ライン 26 は反応槽内の圧力を抜く為のものである。

【 0 0 2 4 】

発酵槽 3 は、有機性廃棄物が供給部 (図示せず) から槽内に供給される。有機性廃棄物は、発酵槽 3 内にて嫌気性雰囲気下でメタン発酵菌によってメタン発酵され、バイオガス 1 と発酵液 2 を生成する。発酵槽 3 内の温度は 55 に設定され、高温メタン発酵を行うようになっている。有機性廃棄物の発酵槽 3 での滞留時間は例えば 15 日間 (槽容積 / 投入拔出量 = 15 日) に設定される。発酵槽 3 内の温度は 55 より低くてもよく、例えば 37 でもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用する有機性廃棄物 (バイオマス) としては、例えば、生ごみ、排水処理汚泥、畜産廃棄物や緑農廃棄物などを挙げることができる。ここで、畜産廃棄物としては、家畜の糞尿や、屠体、その加工品が挙げられ、より具体的にはブタ、牛、羊、山羊、ニワトリなどの家畜の糞尿やこれらの屠体、そこから分離された骨、肉、脂肪、内臓、血液、脳、眼球、皮、蹄、角などのほか、例えば肉骨粉、肉粉、骨粉、血粉などに代表される家畜屠体の骨、肉等を破碎した破碎物や、血液などを乾燥した乾燥物も含まれる。その他の廃棄物としては、家庭の生ごみのほか、産業廃棄物生ごみとして農水産業廃棄物、食品加工廃棄物等が含まれる。なお、有機性廃棄物の状態により、必要に応じて前処理として破碎・分別工程を実施することができる。

【 0 0 2 6 】

次に、上記実施例の作用を説明する。

本実施例によれば、設定手段 9 によって設定された II 型のガスハイドレートが生成する圧力下（1 MPa 以下）及び温度下（例えば 0℃）で、複合溶媒 6 中にメタンガスを含むバイオガス 1 を注入ライン 8 から注入するので、複合溶媒 6 を構成する成分同士、例えば有機化合物が t - ブタノールである場合は該 t - ブタノールと水から II 型のガスハイドレートが生成すると共に、その籠の中にメタンガスが閉じこめられて貯蔵されるのに加えて、過剰に加えられて II 型のガスハイドレートが生成する前記圧力条件及び温度条件でもハイドレート化せずに存在している t - ブタノール溶媒にメタンガスが直接吸収されて貯蔵される。

従って、メタンガスは、II 型のハイドレートの籠の中と、過剰に加えた t - ブタノール溶媒の中の両方に吸収されて貯蔵されるので、反応槽 7 内を I 型ハイドレートを生成するのに必要な高圧（5 MPa 以上）にすることなく、II 型のハイドレートを生成する低圧下（1 MPa 以下）でも、メタンガスを濃縮して大量に貯蔵することができる。

【0027】

更に本実施例では、設定手段 9 により、反応槽 7 内の複合溶媒部分が上記の如く氷結せず、生成される前記 II 型のガスハイドレートが過剰に加えられた t - ブタノール溶媒によって流動性を備える、すなわちスラリー状態で存在するように前記圧力及び温度が設定される。従って、II 型のハイドレートの籠の中と、過剰に加えた t - ブタノール溶媒の中の両方にほぼ飽和状態に吸収されてメタンガスが大量に貯蔵されて成るメタンガス貯蔵物（当初は複合溶媒 6 として存在していたもの）は、反応槽 7 の底部の取り出しライン 20 から反応槽 7 外に、ポンプ 22 によって輸送されて取り出される。

【0028】

反応槽 7 外に取り出したメタンガス貯蔵物は、その圧力及び温度を反応生成時と同じにしておけば、そのまま保存しておくことができる。その圧力及び / 又は温度を大気圧及び / 又は常温となる方向に移行すれば、有機化合物溶媒に吸収されていたメタンガスは容易に放散し、更に II 型のハイドレートからもメタンガスが放散し、燃料ガスとして利用できる。

【0029】

尚、複合溶媒 7 に吸収されずに通過した未吸収ガスは排出ライン 23 から反応槽 7 外に排出される。ここで未吸収ガスは、バイオガスの場合はハイドレート化しなかった二酸化炭素と硫化水素である。硫化水素は生物脱硫処理装置で処理されて無害化される。二酸化炭素は再利用に供されるか大気に放出される。

【0030】

実施例 1

図 1 に示した反応槽 7 と同じ構造の実験用反応槽を用いて、有機化合物の種類を変え、更に圧力および温度をそれぞれ設定して、メタンガスの貯蔵実験を行った。尚、メタンガス貯蔵物を実験用反応槽から抜き出して減圧してハイドレートから及び有機化合物溶媒中から放散するメタンガス量を計量、あるいはガスクロマトグラフ分析によって有機化合物溶媒中に吸収されたメタン吸収量を測定して評価した。

【0031】

複合溶媒 1 リットルあたりのメタンガス吸収量の計測値を表 1 に示した。この実験結果は本発明により II 型のガスハイドレートを生成する低圧ガスハイドレート生成条件下でメタンガスを濃縮して大量に貯蔵することができることが確認された。

【0032】

10

20

30

40

【表 1】

溶媒系の有機化合物	分子量	混合量(Wt%)	温度(°C)	圧力(MPa)	メタン貯蔵量(ml/l)
プロパン	44.1	20 ~ 50	-30	0.1	1.5 ~ 5
ブタン	58.1	20 ~ 50	-10	0.1	1.5 ~ 5
t-ブタノール	74.1	20 ~ 50	0	0.5	1.3 ~ 4
アセトン	58.1	20 ~ 50	-5	1	1.1 ~ 2
シクロペンタン	70.1	20 ~ 50	15	100	1.5 ~ 200
イソブタン	58.1	20 ~ 50	-10	1	1.1 ~ 3
シクロヘキサン	98.2	50 ~ 80	15	10	1.5 ~ 30
クロロホルム	119.4	50 ~ 80	5	1	1.1 ~ 5
四塩化炭素	153.8	50 ~ 80	5	1	1.1 ~ 5
ジメチルエーテル	46.1	20 ~ 50	-20	1	1.1 ~ 7
フェノール	94.1	50 ~ 80	15	1	1.0 ~ 3
トルエン	92.1	50 ~ 80	15	1	1.0 ~ 3
THF	72.1	20 ~ 50	15	10	1.5 ~ 30

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明は、II型のガスハードレートを生成する低圧ガスハードレート生成条件下でメタ

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	C	
C 0 7 B 63/02	(2006.01)	C 0 7 B 63/02	B	

(72)発明者 濱本 修
東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内

(72)発明者 今岡 睦明
東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内

(72)発明者 小林 知樹
東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内

F ターム(参考) 3E172 AA09 AB04 BA09 BB03 BB12 BB17 FA13
4H006 AA02 AA04 AA05 AC90 BB11 BB12 BB14 BB15 BB25 BC10
BC11 BC14 BD84 BE60