(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年12 月21 日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/145261 A1

(51) 国際特許分類:
*C10L 3/06* (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)
*B01J 19/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061942

(22) 国際出願日: 2007 年6 月13 日 (13.06.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-165390 2006 年6 月14 日 (14.06.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP). 超音波醸造所有限会社 (ULTRASOUND BREWERY) [JP/JP]; 〒7790303 徳島県鳴門市大麻町池谷字柳の本１９番地 Tokushima (JP).

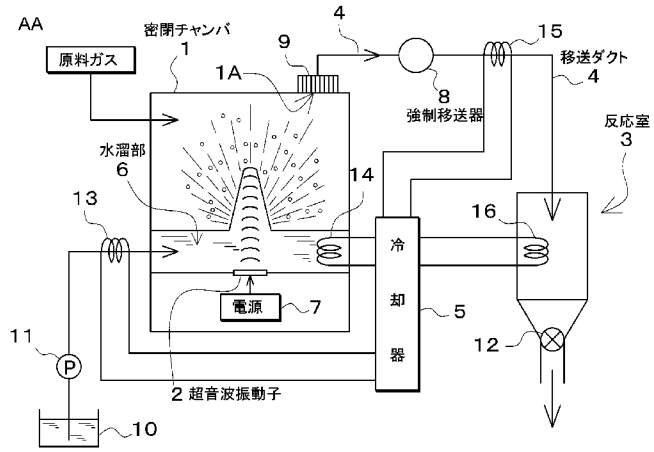
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 佳孝 (YAMAMOTO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川１６－１ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 川村 太郎 (KAWAMURA, Taro) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川１６－１ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 脇坂 昭弘 (WAKISAKA, Akihiro) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川１６－１ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 松浦 一雄 (MATSUURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒7790303 徳島県鳴門市大麻町池谷字柳の本１９番地 超音波醸造所有限会社内 Tokushima (JP).

/続葉有/

(54) Title: HYDRATE PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: ハイドレートの製造装置




AA RAW MATERIAL GAS
1 CLOSED CHAMBER
2 ULTRASONIC OSCILLATOR
3 REACTOR
4 TRANSFER DUCT
5 COOLER
6 WATER ACCUMULATING SECTION
7 ELECTRIC POWER SUPPLY
8 FORCED TRANSFER APPARATUS

(57) Abstract: [PROBLEMS] To increase the rate of production of a hydrate by decreasing the average particle size of microparticles of water, and to convert a raw material gas into a hydrate at high efficiency. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] Disclosed is a hydrate production apparatus which can atomize water in the form of microparticles and enables the contact of the atomized water microparticles with a raw material gas under cooled conditions, thereby producing a hydrate. The apparatus comprises: a closed chamber (1) to which the raw material gas is introduced; an ultrasonic oscillator (2) for causing the ultrasonic oscillation of water supplied into the closed chamber (1) to atomize water in the form of microparticles in the raw material gas; a reactor (3) to which the microparticles atomized by the ultrasonic oscillator (2) is transferred together with the raw material gas; a transfer duct (4) for transferring the raw material gas containing the water microparticles from the closed chamber (1) to the reactor (3); and a cooler (5) for cooling the reactor (3) to bring the inside of the reactor (3) into the condition suitable for the reaction between the water microparticles and the raw material gas transferred by the transfer duct (4).

(57) 要約: 【課題】水の微細粒子の平均粒径を小さくして生成速度を速くすると共に、効率よく原料ガスをハイドレートとする。【解決手段】ハイドレートの製造装置は、水を微細

/続葉有/

WO 2007/145261 A1

(74) 代理人: 豊栖 康弘 , 外(TOYOSU, Yasuhiro et al.); 〒7700871 徳島県徳島市金沢１丁目５番９号 Tokushima (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

粒子に霧化し、霧化された水の微細粒子と原料ガスを冷却状態で接触させてハイドレートとする。ハイドレートの製造装置は、原料ガスが供給される密閉チャンバ１と、この密閉チャンバ１に供給される水を超音波振動させて原料ガス中に微細粒子に霧化する超音波振動子２と、この超音波振動子２で霧化された微細粒子が原料ガスと一緒に搬送される反応室３と、密閉チャンバ１から反応室３に水の微細粒子を含む原料ガスを移送する移送ダクト４と、反応室３を冷却して、移送ダクト４で移送される水の微細粒子と原料ガスを反応環境とする冷却器５とを備える。

# 明 細 書

## ハイドレートの製造装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、空気中の炭酸ガスや天然ガス等の原料ガスを水の微細粒子と反応させてハイドレートを製造する装置に関する。

## 背景技術

[0002] 原料ガスを水に反応させてハイドレートとする装置は開発されている。簡単な装置は、原料ガスを充填する容器に氷を入れて撹拌して、ハイドレートにできる。この装置は、容器の内部で撹拌される氷が、表面から原料ガスと反応してハイドレートとなる。この構造の装置は、効率よくハイドレートを製造できない。

[0003] 製造効率を高くする装置として、原料ガスを充填している圧力タンク内に、ノズルから水を噴霧して微細粒子としてハイドレートとする装置が開発されている。(特許文献1参照)

特許文献1:特開2001－342473号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の公報に記載される装置は、図1に示すように、ハイドレートを生成する反応タンク91を備える。反応タンク91は圧力容器で、内部には冷却コイル92を設けている。冷却コイル92は、反応タンク91内の水相Lを、ハイドレートを生成する温度として約1℃に冷却保持する。ハイドレートを生成する際には水和熱が発生するが、ハイドレートは低温・高圧状態でなければ生成できないので、冷却コイル92で冷却している。さらに、図の装置は、貯水槽93を備える。貯水槽93は反応タンク91に水を配管94で供給して、反応タンク91内の底部を水相Lとする。さらに、反応タンク91の下部には、メタン導入口91aを設けている。このメタン導入口91aはガス貯蔵部97に連結されて、ここから原料ガスのメタンガスが供給される。反応タンク91に供給されるメタンは、気相Gの圧力をハイドレートの生成圧力として、40atmに保持する。反応タンク91の底部には、未反応の水を抜出する水抜出口91bを設けている。水抜出口91b

は、ポンプ95と熱交換器96を介して反応タンク91の上端部のスプレーノズル98に連結している。スプレーノズル98は、熱交換器96でハイドレートを生成できる温度まで水を冷却して反応タンク91の内部に微細粒子として噴霧する。スプレーノズル98は、反応タンク91の内部に、下向きに水を数十μmの微細粒子として噴霧する。スプレーノズル98から噴霧される微細粒子は、平均粒径を小さくすることで、水の単位体積あたりの表面積、すなわち気相Gとの接触面積を大きくして、ハイドレートを速やかに生成できる。

[0005] さらに、特許文献1は、微細粒子の粒径を小さくするために、図2に示すように、スプレーノズル98に代わって、超音波振動板80を使用する装置も記載する。超音波振動板80は、反応タンク81の上部に水平に配置される。超音波振動板80の上方に、配管82から水が供給される。供給される水は、超音波振動板80上に水膜83を形成する。水膜83は、超音波振動により微細粒子となって反応タンク81内に放出される。この構造は、スプレーノズル98のように水を微細粒子にするための気体を噴射する必要がなく、また水の微細粒子の粒径を均一にできる。

[0006] しかしながら、以上の構造によっては、原料ガスを効率よく速やかにハイドレートにできない。スプレーノズルを使用する構造では、微細粒子の平均粒径をミクロン単位よりも小さくできないからである。また、超音波振動板の上に水膜を設けて、これを超音波振動で微細粒子とする構造によっても、効率よく水を平均粒径の小さくする微細粒子に霧化できない。

[0007] ハイドレートを効率よく製造するには、水の微細粒子の平均粒径をいかに小さくできるかが大切である。平均粒径が小さくなると、体積あたりの表面積が増加して、原料ガスと水とが速やかに反応して生成速度が速くなるからである。また、水の微細粒子の平均粒径を小さくすることは、生成されたハイドレートに含まれる原料ガスの割合を増加することにも効果がある。さらに、水と原料ガスとの反応効率、言いかえると製造されたハイドレートが原料ガスを含む割合は、温度を低くして向上できる。ただ、温度を低くすると、反応タンクの生成速度が遅くなるので、反応効率を高くするために、温度を低くする場合も、水の微細粒子の平均粒径を小さくすることが大切である。

[0008] 本発明は、水の微細粒子の平均粒径を小さくして生成速度を速くすると共に、効率

よく原料ガスをハイドレートとすることを目的に開発されたものである。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明のハイドレートの製造装置は、前述の目的を達成するために以下の構成を備える。

ハイドレートの製造装置は、水を微細粒子に霧化し、霧化された水の微細粒子と原料ガスを冷却状態で接触させてハイドレートとする。ハイドレートの製造装置は、原料ガスが供給される密閉チャンバ1と、この密閉チャンバ1に供給される水を超音波振動させて原料ガス中に微細粒子に霧化する超音波振動子2と、この超音波振動子2で霧化された微細粒子が原料ガスと一緒に搬送される反応室3と、密閉チャンバ1から反応室3に水の微細粒子を含む原料ガスを移送する移送ダクト4と、反応室3を冷却して、移送ダクト4で移送される水の微細粒子と原料ガスを反応環境とする冷却器5とを備える。

[0010] 本発明のハイドレートの製造装置は、密閉チャンバ1が底部に水溜部6を備え、この水溜部6の底部に超音波振動子2を配設して、超音波振動子2でもって水溜部6を超音波振動して、微細粒子に霧化することができる。

[0011] 本発明のハイドレートの製造装置は、原料ガスを、炭酸ガスを含む空気、または天然ガスとすることができる。

[0012] 本発明のハイドレートの製造装置は、密閉チャンバ1と反応室3の間に、密閉チャンバ1の水の微細粒子を含む原料ガスを吸入して、反応室3に強制送風する強制移送器8を連結することができる。

## 発明の効果

[0013] 本発明のハイドレートの製造装置は、水の微細粒子の平均粒径を小さくして生成速度を速くし、また効率よく原料ガスをハイドレートにできる特徴がある。図3と図4は、メタンハイドレートが生成される状態を示すグラフである。図3は本発明の製造装置がハイドレートを生成する特性を示し、図4は図1に示す製造装置がハイドレートを生成する特性を示す。ただし、これ等の図は、横軸を時間軸とし、縦軸はハイドレートが生成される相対値を示している。図3と図4から明らかなように、本発明の製造装置は、従来の装置に比較して、ハイドレートの生成速度を飛躍的に向上できる。

[0014] さらに、図3と図4は、各々6時間後におけるハイドレートの生成量を1としていることから、図3と図4において、6時間後におけるハイドレート率は同一ではない。図3に示す本発明の製造装置は、図4に示す従来の装置に比較して、ハイドレート率も相当に向上できる。それは、図1に示す従来の装置を使用して、水の微細粒子の粒径を変化させると、6時間後におけるハイドレート率が、5．6%～19．7%の範囲で変化するからである。ここで、ハイドレート率とは、(メタンを含む水のモル数)／(水のモル数)[mol／mol]を示す値である。本発明の製造装置は、水の微細粒子の粒径を、従来の装置のマイクロオーダーからナノオーダと著しく小さくできる。このことから、本発明の製造装置は、ハイドレート率を相当に向上して、効率よくガスハイドレートを製造できる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するためのハイドレートの製造装置を例示するものであって、本発明は製造装置を以下のものに特定しない。

[0016] さらに、この明細書は、特許請求の範囲を理解しやすいように、実施例に示される部材に対応する番号を、「特許請求の範囲」および「課題を解決するための手段の欄」に示される部材に付記している。ただ、特許請求の範囲に示される部材を、実施例の部材に特定するものでは決してない。

[0017] 図5に示すハイドレートの製造装置は、水を微細粒子に霧化し、霧化された水の微細粒子と原料ガスを冷却状態で接触させてハイドレートとする。この製造装置は、原料ガスとして炭酸ガスを含む空気や天然ガス等を使用する。ただし、本発明の装置は、原料ガスを空気や天然ガスには特定しない。原料ガスには、ハイドレートにできる全てのガスを使用できる。炭酸ガスを含む空気を原料ガスとしてハイドレートを生成して、空気から炭酸ガスを分離できる。炭酸ガスが、空気に含まれる窒素や酸素などに比較して、効率よくハイドレートになるからである。このため、空気に炭酸ガスが含まれる排気ガスからハイドレートを生成して、排気ガスから炭酸ガスを分離でき、また分離された炭酸ガスを廃棄に好都合なハイドレートにできる。

[0018] さらに、天然ガスをハイドレートとすることで、体積をガス状態の約1／160に減少で

きる。このため、天然ガスはハイドレートの状態として輸送に好ましい状態にできる。現在、天然ガスは、冷却し、液化させて体積を小さくして輸送している。この状態で輸送される天然ガスは、気化を阻止するために、極めて低い低温に保持する必要がある。このため、輸送装置には極低温状態に保持する特別装置を必要とする。ハイドレートの天然ガスは、液化された状態よりも簡単な装置で輸送できる。ハイドレートに保持する温度が、液化された状態に保持する温度よりも高いからである。したがって、本発明の製造装置で天然ガスをハイドレートとすることで、天然ガスを簡単に能率よく移送できる。この場合、天然ガスをいかに能率よく速やかにハイドレートにできるかが大切であるが、本発明の装置は、天然ガスを効率よくハイドレートに生成できる。

[0019] 図5に示すハイドレートの製造装置は、原料ガスを供給する密閉チャンバ1と、この密閉チャンバ1内で水を超音波振動させて原料ガス中に微細粒子に霧化する超音波振動子2と、この超音波振動子2で霧化された微細粒子が原料ガスと一緒に搬送される反応室3と、密閉チャンバ1から反応室3に水の微細粒子を含む原料ガスを移送する移送ダクト4と、反応室3を冷却して、移送ダクト4で移送される水の微細粒子と原料ガスを反応環境とする冷却器5とを備える。

[0020] 密閉チャンバ1は、天然ガスや排気ガス等の原料ガスを供給して、原料ガスを充満させている。超音波振動子2は、従来装置に使用されるスプレーノズルのように、水を霧化するために加圧空気などを密閉チャンバ1内に噴射しない。このため、本発明の製造装置は、密閉チャンバ1内を原料ガスで満たすことができる。原料ガスを満たしている密閉チャンバ1は、霧化される水粒子を原料ガス中に微細粒子として霧化させる。水の微細粒子を原料ガス中に霧化させる装置は、霧化効率が、原料ガスの水粒子濃度に影響を受ける。超音波振動による霧化は、原料ガスの水粒子濃度を低くして効率を高くできる。この状態を実現するために、図の装置は、密閉チャンバ1に原料ガスを連続して供給し、さらに、水粒子を含む原料ガスを連続的に排出する。図の密閉チャンバ1は、一方から原料ガスを供給して、反対側から水粒子を含む原料ガスを排出する。この密閉チャンバ1は、霧化された水粒子を霧化領域から移動させると共に、霧化領域には水粒子を含まない新鮮な原料ガスを供給する。この構造の密閉チャンバ1は、原料ガスを一定の方向に流動して、水粒子を効率よく霧化する。霧化

領域の原料ガスの水粒子濃度を低くできるからである。

[0021] さらに、霧化領域の水粒子濃度は、霧化される水粒子の粒径にも影響を与える。霧化される水粒子の粒径は、霧化領域の水粒子濃度を低くして小さくできる。図に示すように、原料ガスを密閉チャンバ1内で一定の方向に流動させて、水粒子を含む霧化領域の原料ガスを霧化領域から流動させ、さらに霧化領域には水粒子を含まない新鮮な原料ガスを供給する装置は、微細粒子の粒径を小さくできる。

[0022] 密閉チャンバ1に供給する原料ガスの流量は、水粒子の霧化量を考慮して最適値に特定される。水粒子の霧化量は、超音波振動子2の入力電力で特定される。超音波振動子2の入力電力に対する霧化量は、超音波振動子2の効率により変化するが、たとえば入力電力を10Wとする超音波振動子2は、1時間に約0．5リットル～1リットルの水を霧化させる。このことから、超音波振動子2の入力電力10Wに対する原料ガスの流量は、10リットル／分以上、好ましくは15リットル／分以上、さらに好ましくは20リットル／分以上とする。超音波振動子2の入力電力に対する原料ガスの流量が多すぎると、原料ガスに含まれる水粒子が少なくなる。このため、超音波振動子2の入力電力10Wに対する原料ガスの流量は、好ましくは100リットル／分以下とする。

[0023] さらに、原料ガスの流量は、原料ガスと微細粒子の水とを反応させてハイドレートとすることからも特定される。微細粒子の水と原料ガスの理論比は、全ての原料ガスがハイドレートとなると仮定すれば、5．75モル／1．0モルである（I型メタンハイドレートの場合、ガス種及び生成する構造により規定される。）。現実には、霧化した水とガスの反応効率等を考慮して、適切な水及びガスの供給量を特定する。

[0024] 密閉チャンバ1は、気密に密閉されたタンクで、底部を水溜部6としている。水溜部6の底部に超音波振動子2を配設している。超音波振動子2は、超音波電源7に接続されて、水溜部6の水を超音波振動させる。超音波振動子2は、可聴周波数よりも高い周波数、たとえば20kHz～10MHzの超音波で振動される。超音波振動子2の振動周波数は、霧化される水粒子の粒径に影響を与える。超音波振動子2の振動周波数を高くすると、霧化される水粒子の粒径を小さくできる。ただ、超音波振動子2は、振動周波数が高すぎると効率が低下し、また極めて高い周波数で振動する素子は製作も難しくなる。このことから、超音波振動子2の周波数は、好ましくは、1～5MHz

、最適には2～3MHzとする。

[0025] 密閉チャンバ1の水溜部6は、水を効率良く霧化できる水深とする。水溜部6の水深が浅すぎると、水を効率よく霧化できない。水溜部6の水深が5mmよりも浅いと、水を効率よく霧化できない。また、水溜部6の水深が5cmよりも深くても、水を効率よく霧化できなくなる。このことから、たとえば超音波振動子2の入力電力を10W、振動周波数を10kHz～5MHzとする場合、好ましくは水溜部6の水深を1cm～5cm、さらに好ましくは1cm～3cmとする。ただし、水溜部の最適な水深は、超音波振動子の周波数や入力電力により変化するので、本発明は水溜部の水深を前述の範囲には特定しない。

[0026] 超音波振動子2は、水溜部6の底部に水平に固定されて、水を上下に超音波振動させる。ただし、超音波振動子は、多少傾斜する姿勢で水溜部に配設して、水を超音波振動させることもできる。また、図示しないが、密閉チャンバに供給する水中に超音波振動子を配設して、密閉チャンバに供給される水を超音波振動して霧化することもできる。この構造は、密閉チャンバに供給される全ての水を霧化できないので、密閉チャンバの底部から水を回収して、繰り返し密閉チャンバに供給して、供給される水の一部を霧化させる。

[0027] 水は冷却されて密閉チャンバ1に供給される。水は0℃以下に冷却すると凍るので、0℃よりも高く、かつできるかぎり0℃に近い温度、例えば0℃～5℃に冷却して、密閉チャンバ1に供給される。図の装置は、水槽10に蓄える水を水ポンプ11で密閉チャンバ1に供給している。図の装置は、水ポンプ11で供給する水を、さらに冷却器5で冷却して密閉チャンバ1に供給している。

[0028] 密閉チャンバ1は、内圧を低下して水の霧化効率を向上できる。図の製造装置は、密閉チャンバ1に強制移送器8を連結して内圧を減圧している。強制移送器8は、密閉チャンバ1と反応室3の間に連結されて、水粒子を含む原料ガスを密閉チャンバ1から吸入して、反応室3に強制的に移送する。強制移送器8はルーツブロア等のブロアや、リショルムコンプレッサ等のコンプレッサである。この装置は、強制移送器8で密閉チャンバ1を大気圧以下に減圧して、水の霧化率を向上できる。大気圧以下に減圧された密閉チャンバ1は、霧化効率を高くして、原料ガスをスムーズに吸入する。

[0029] 密閉チャンバ1は、排出口1Aを開口して、ここに強制移送器8の吸入側を連結している。さらに、図の密閉チャンバ1は、排出口1Aに、霧化された大粒の水粒子を除去するデミスタ9を設けている。この装置は、密閉チャンバ1から排出される原料ガスに含まれる大粒の水粒子を除去して反応室3に水の微細粒子を供給するので、反応室3に供給される水の微細粒子の平均粒径を小さくできる。このため、反応室3には、微細な水の微細粒子を供給して、効率よくハイドレートを生成できる。図の装置は、排出口1Aにデミスタ9を設けて大きな水粒子を除去しているが、デミスタ9に代わって、大きな水粒子を分離する機構、たとえば大きな水粒子を表面に結露させて分離する分離機構等を、密閉チャンバと反応室との間に設けることもできる。

[0030] 反応室3は耐圧容器で、強制移送器8で密閉チャンバ1から供給される水粒子を含む原料ガスを加圧状態で冷却して、原料ガスのハイドレートを生成する。原料ガスが水と反応してハイドレートを生成する温度と圧力は、原料ガスによって特定される。たとえば天然ガスは、大気圧において－30℃以下で水と反応してハイドレートを生成する。したがって、反応室3は、温度を－50℃に冷却して、大気圧で天然ガスのハイドレートを生成する。ただし、反応室3は、－30℃以下、好ましくは－50℃以下、さらに好ましくは－70℃以下として、天然ガスのハイドレートを生成することができる。耐圧容器の反応室3は、強制移送器8で移送する原料ガスで加圧状態にできるので、加圧状態として、ハイドレートを生成する温度を低くすることもできる。したがって、反応室3を加圧状態として、天然ガスのハイドレートを生成する場合、反応室3の温度は、前述の設定温度よりも高くできる。原料ガスが水と反応してハイドレートを生成するとき、反応熱が発生する。この反応熱で反応室3の温度が上昇しないように、反応室3は冷却器5で冷却される。

[0031] 反応室3は密閉状態でハイドレートを取り出すロータリフィーダ12を底部に設けている。ロータリフィーダ12は、ローターを回転させて、反応室3を密閉状態に保ちながら底部に溜まったハイドレートを排出する。

[0032] 図の製造装置は、密閉チャンバ1に供給する水を冷却する熱交換器13と、密閉チャンバ1を冷却する熱交換器14と、反応室3に供給する水粒子を含む原料ガスを冷却する熱交換器15と、さらに反応室3を冷却する熱交換器16とを備える。各々の熱

交換器13、14、15、16はチラー(図示せず)に連結されて、チラーから供給される冷媒で冷却される。各々の熱交換器13、14、15、16は、水や原料ガスを冷却する温度が異なるので、最適温度となるように、冷媒の循環量をコントロールする制御弁(図示せず)を設けている。

## 産業上の利用可能性

[0033] 本発明では、ハイドレートの生成速度を飛躍的に向上して、効率よく原料ガスをハイドレートにできるので、空気中の炭酸ガスや天然ガス等の原料ガスを、ハイドレートの状態で貯蔵、輸送、供給する手段において極めて有効である。

## 図面の簡単な説明

[0034] [図1]従来のハイドレートの製造装置の概略構成図である。

[図2]従来の製造装置において微細粒子の粒径を小さくする他の一例を示す拡大断面図である。

[図3]本発明の一実施例にかかるハイドレートの製造装置がハイドレートを生成する特性を示すグラフである。

[図4]従来のハイドレートの製造装置がハイドレートを生成する特性を示すグラフである。

[図5]本発明の一実施例にかかるハイドレートの製造装置の概略構成図である。

## 符号の説明

[0035] 1…密閉チャンバ 1A…排出口

2…超音波振動子

3…反応室

4…移送ダクト

5…冷却器

6…水溜部

7…超音波電源

8…強制移送器

9…デミスタ

10…水槽

11…水ポンプ

12…ロータリフィーダ

13…熱交換器

14…熱交換器

15…熱交換器

16…熱交換器

80…超音波振動板

81…反応タンク

82…配管

83…水膜

91…反応タンク　　91a…メタン導入口

91b…水抜出口

92…冷却コイル

93…貯水槽

94…配管

95…ポンプ

96…熱交換器

97…ガス貯蔵部

98…スプレーノズル

L…水相

# 請求の範囲

[1] 水を微細粒子に霧化し、霧化された水の微細粒子と原料ガスを冷却状態で接触させてハイドレートとするハイドレートの製造装置であって、

原料ガスが供給される密閉チャンバ(1)と、この密閉チャンバ(1)に供給される水を超音波振動させて原料ガス中に微細粒子に霧化する超音波振動子(2)と、この超音波振動子(2)で霧化された微細粒子が原料ガスと一緒に搬送される反応室(3)と、密閉チャンバ(1)から反応室(3)に水の微細粒子を含む原料ガスを移送する移送ダクト(4)と、前記の反応室(3)を冷却して、移送ダクト(4)で移送される水の微細粒子と原料ガスを反応環境とする冷却器(5)とを備えるハイドレートの製造装置。

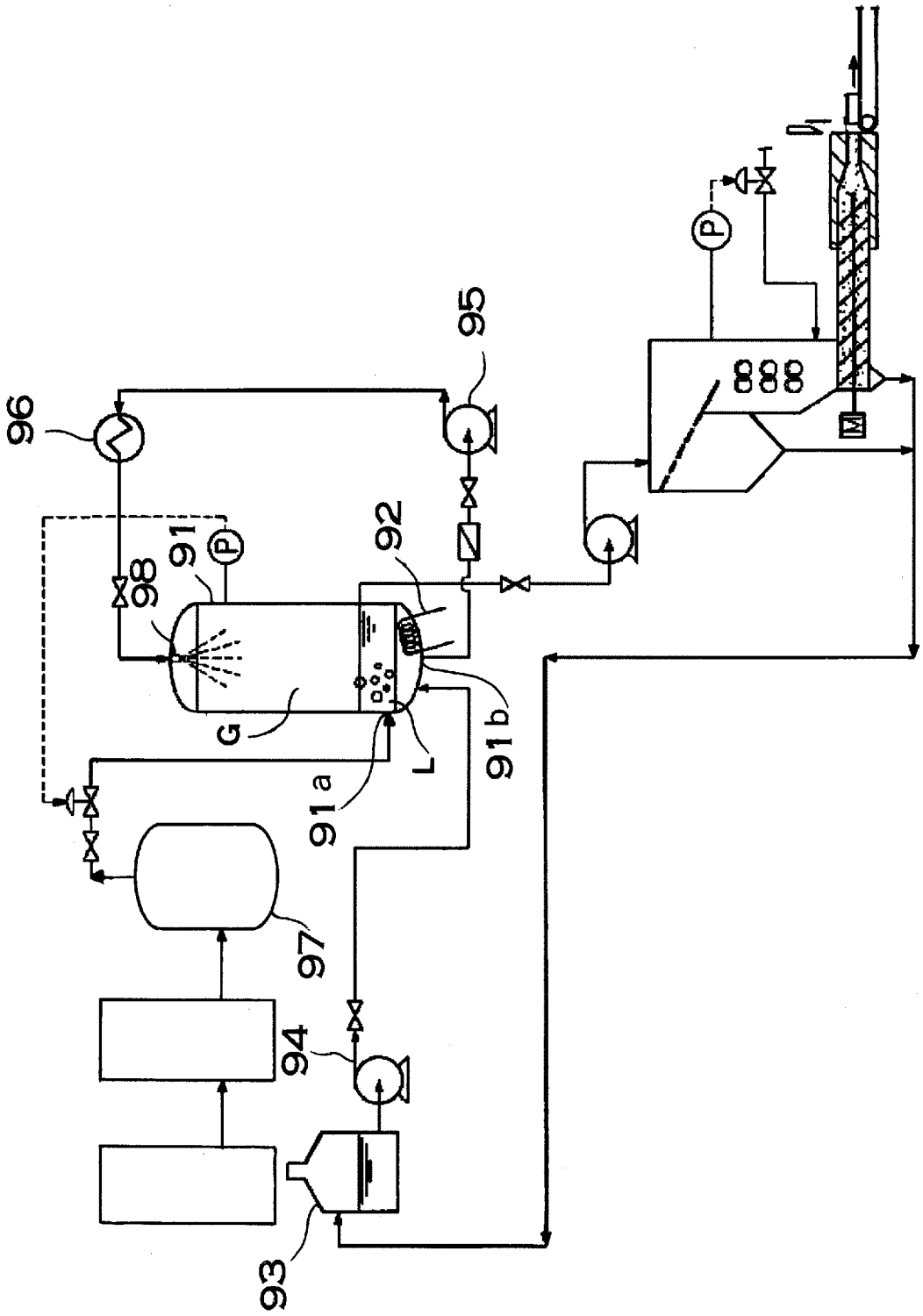
[2] 密閉チャンバ(1)が底部に水溜部(6)を備え、この水溜部(6)の底部に超音波振動子(2)を配設して、超音波振動子(2)でもって水溜部(6)を超音波振動して、微細粒子に霧化する請求項1に記載されるハイドレートの製造装置。

[3] 原料ガスが、炭酸ガスを含む空気である請求項1に記載されるハイドレートの製造装置。

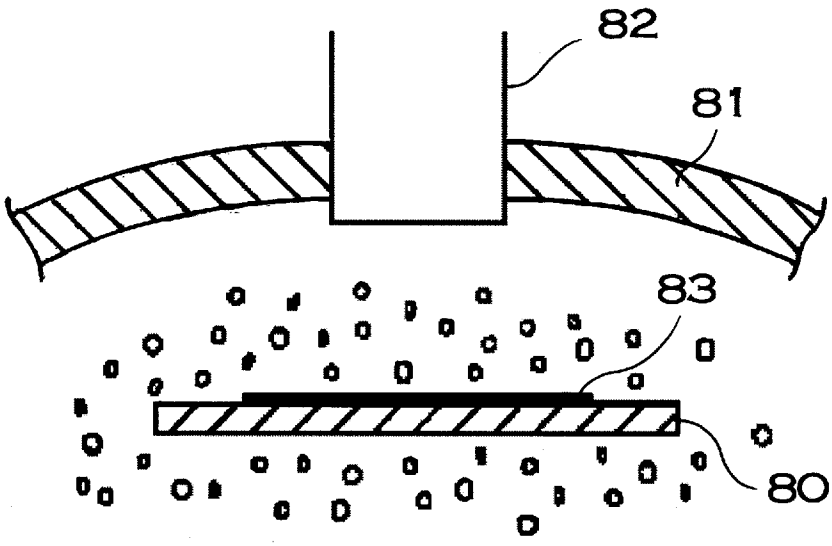
[4] 原料ガスが、天然ガスである請求項1に記載されるハイドレートの製造装置。

[5] 密閉チャンバ(1)と反応室(3)の間に、密閉チャンバ(1)の水の微細粒子を含む原料ガスを吸入して、反応室(3)に強制送風する強制移送器(8)を連結している請求項1に記載されるハイドレートの製造装置。

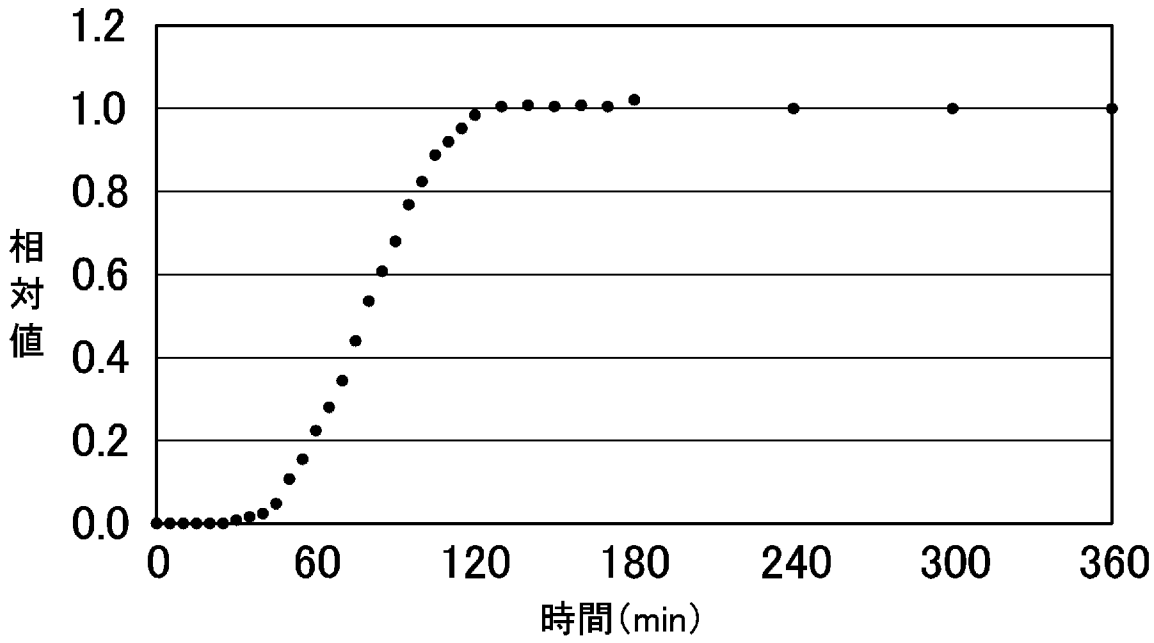
[図1]



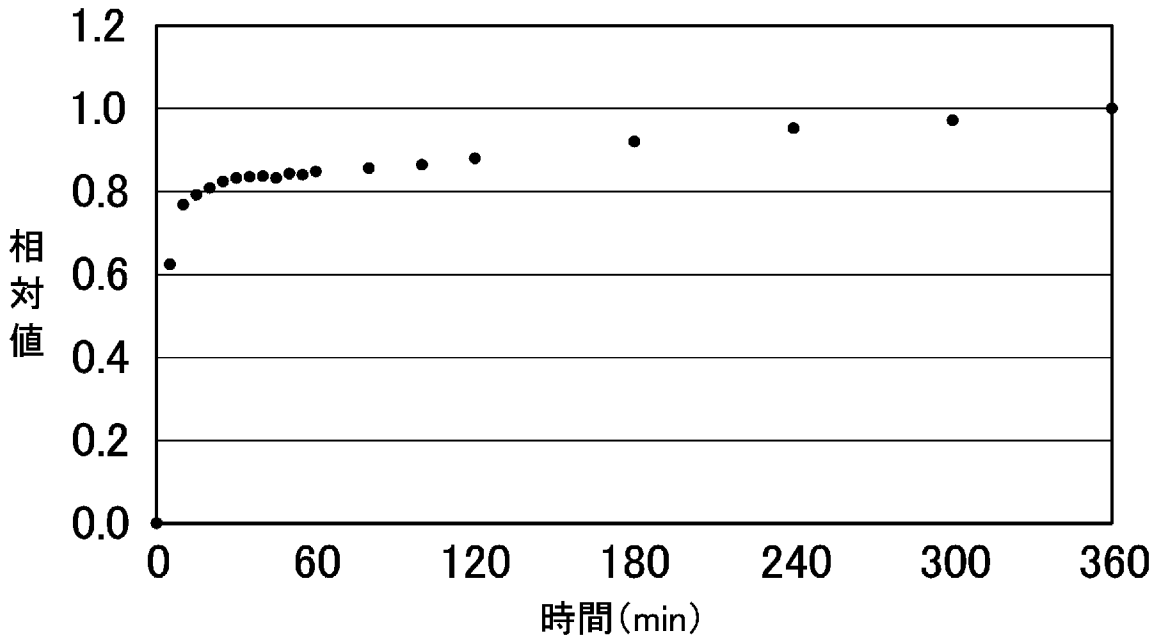
[図2]



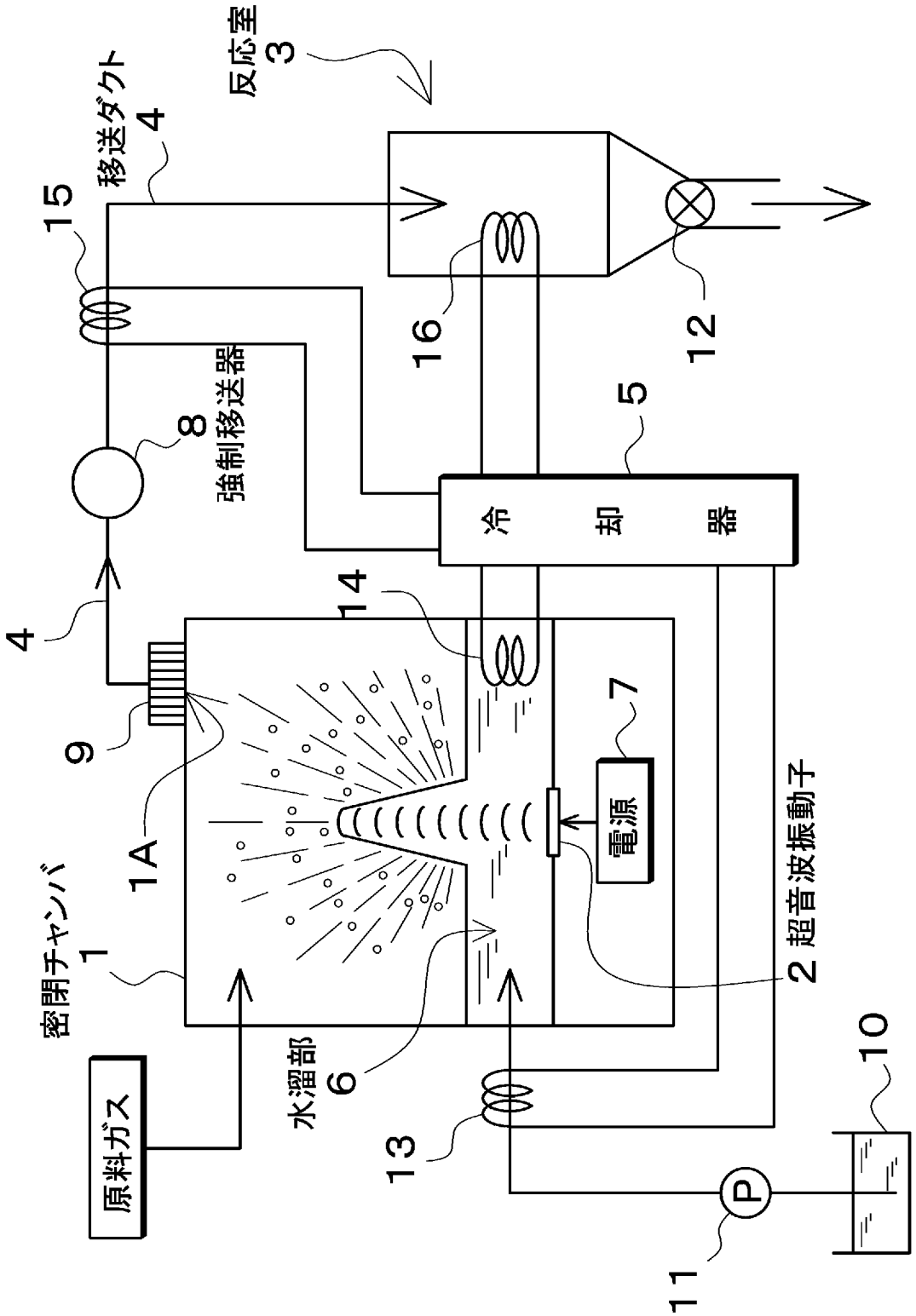
[図3]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
相対値
0
60
120
180
240
300
360
時間(min)

[図4]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
相対値
0
60
120
180
240
300
360
時間(min)

[図5]


反応室
3
移送ダクト
4
15
16
12
8
強制移送器
5
冷却器
4
14
9
7
電源
1A
2 超音波振動子
密閉チャンバ
1
水溜部
6
原料ガス
13
10
P
11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/061942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C10L3/06*(2006.01)i, *B01J19/00*(2006.01)i, *C01B31/20*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10L3/06, B01J19/00, C01B31/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2001-010989 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2000-264851 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), & GB 2347938 A & CA 2300521 A1 & NO 200001330 A & US 6653516 B1 | 1-5 |
| A | JP 2000-256227 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), & GB 2347938 A & CA 2300521 A1 & NO 200001330 A & US 6653516 B1 | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 September, 2007 (13.09.07) | 25 September, 2007 (25.09.07) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2007/061942

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2003-252804 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), (Family: none) | 1-5 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６１９４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10L3/06(2006.01)i, B01J19/00(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10L3/06, B01J19/00, C01B31/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２００７年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００７年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００７年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2001-010989 A (三井造船株式会社) 2001.01.16(ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2000-264851 A (三菱重工業株式会社) 2000.09.26 & GB 2347938 A & CA 2300521 A1 & NO 200001330 A & US 6653516 B1 | 1-5 |
| A | JP 2000-256227 A (三菱重工業株式会社) 2000.09.19 & GB 2347938 A & CA 2300521 A1 & NO 200001330 A & US 6653516 B1 | 1-5 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １３．０９．２００７ | ２５．０９．２００７ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　９１５３
中野　孝一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2003-252804 A (石川島播磨重工業株式会社) 2003.09.10<br>(ファミリーなし) | 1-5 |