

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19760137

研究課題名（和文） クラスレート水和物の結晶モルフォロジー多様性の解明

研究課題名（英文） Investigation into variations in hydrate crystal morphology

研究代表者

大村 亮（OHMURA RYO）

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：70356666

研究成果の概要（和文）：水とゲスト物質流体相との液・液，あるいは気・液界面におけるクラスレートハイドレートの結晶成長を視覚的に観測して，その結晶形態（結晶モルフォロジー）と結晶成長速度とを明らかにした．ハイドレートの形での天然ガス輸送・貯蔵技術，ハイドレート蓄熱技術への貢献を意図して，シクロペンタン，メタン，エタン，プロパン，メタン+エタン+プロパン混合ガスをゲスト物質として用いた．観測実験結果と結晶成長の駆動力の関係を整理する解析からハイドレート生成系における熱・物質移動現象と結晶成長との関係を明らかにした．

研究成果の概要（英文）：Experiments were performed to visually observe the clathrate hydrate crystal growth at the liquid-liquid or gas-liquid interfaces, thereby investigating the crystalline morphology of the hydrate crystals and the crystal growth rates. Considering the relevance to the natural gas storage/transportation in the form of hydrates and the hydrate-based cool energy storage, cyclopentane, methane, ethane, propane and methane + ethane + propane mixture were used as the guest substances. The analysis on the dependence of the visually observed results on the driving force of the crystal growth revealed the relation between the heat and mass transfer and the hydrate crystal growth.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	660,000	3,860,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：メタンハイドレート，天然ガス，蓄熱，クラスレートハイドレート，結晶成長

1. 研究開始当初の背景

クラスレートハイドレートの物性・特性を積極的に活用した新規なエネルギー技術・環境関連技術の研究・開発が進められつつある。これらの例には、クラスレート水和物の形で天然ガスや水素の輸送・貯蔵、高効率蓄熱技術などをあげることができる。これら水和物利用技術はいずれも実用化された例はなく成熟したものではないが、研究開発は近年加速しつつあると言える。これら技術の実用化・高度化に向けて、ハイドレートの結晶成長についての理解が求められている。

2. 研究の目的

上記の背景に鑑み、メタンやシクロペンタン等の疎水性流体と水との流体相界面に形成されるクラスレートハイドレートの結晶成長を視覚的に観測し、系の熱力学的条件に依存した結晶モルフォロジーの多様性を解明することを目的とする。結晶モルフォロジーの理解は効率的ハイドレート生成方法の開発や生成したハイドレートの脱水、搬送、貯蔵性能などに重要な意味を持つ。

3. 研究の方法

本研究では、液・液界面あるいは気・液界面に形成される水和物結晶のモルフォロジーの多様性を実験的に解明する。複数のゲスト物質系における実験から、ゲスト物質の化学種、ハイドレートの結晶構造(構造IかIIか)、生成時の熱力学的条件(温度・圧力条件)に依存した結晶モルフォロジーの多様性を系統的に整理した。

図1に本研究での観察実験に用いた実験装置の概略と試験部を示す。装置の主要部分は内部に試料流体及びハイドレート結晶を保持する空間(テストセクション)を有するステンレス鋼製の円筒型試験容器(内径25 mm, 奥行20 mm)であり、観察のために一対のガ

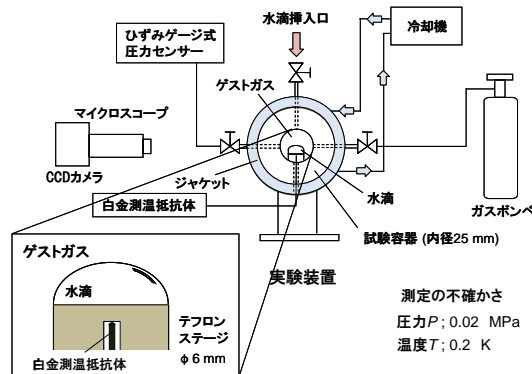


図1 実験装置

ラス窓が設けられている。試験容器内部の温度は試験容器を覆う真鍮製のジャケット内に冷媒を循環させることで制御し、試験容器下面から温度計(白金測温抵抗体)をステージ直下まで挿入することにより測定した。温度測定の不確かさは0.2 Kである。試験容器内部の圧力は減圧弁を介してボンベからゲストガスを供給することで所定の値に設定し、ひずみゲージ式圧力センサーにより測定した。圧力測定の不確かさは0.02 MPaである。試験容器内部には直径6 mmのテフロン製の捨てステージを設置し、この上面に水滴を保持した。水滴の周囲の空間はゲストガスで満たされる。ハイドレート結晶はステージ上の水滴と周囲のゲストガスとの気液界面である水滴表面に生成・成長する。この結晶成長過程を CCD カメラと顕微鏡を用いて観察した。

各実験は試験部に水滴を形成することから始める。その後ゲストガスをボンベから供給して、圧力を設定する。素早く試験容器内の温度を一旦-15 °C程度まで低下させ、水滴表面にハイドレートを生成させた。その後、温度をゲストガス+水+ハイドレートの三相平衡温度より1 K程度高いレベルまで上昇させ、ハイドレートを一度分解させた。視覚的観察からハイドレートが全て分解したと判断された後、系の温度を所定の値まで下げ、水滴表面に再びハイドレートを生成させ、その結晶成長を観察した。一旦生成したハイドレートを分解し、再び生成させたのは水の記憶効果により誘導時間を短くするためである。実験系の温度は三相平衡温度よりも0.8 K-6.5 K程度低い値に設定した。

本研究では各圧力におけるハイドレートの平衡温度 T_{eq} と実験系の温度 T_{ex} の差をサブクール度 ΔT_{sub} と定義して、ハイドレートの結晶成長の駆動力の指標として用いた。この例えば、ゲストガスがメタンの場合、系の圧力を8.15 MPaに設定すると、平衡温度は $T_{eq} = 11.2$ °Cとなり、実験系の温度が $T_{ex} = 7.4$ Kであればサブクール度は $\Delta T_{sub} = 3.8$ Kとなる。本研究で設定したサブクール度の範囲は0.8 K-6.5 Kである。

4. 研究成果

図2, 3にメタンガス中に置かれた水滴の表面に成長するハイドレート結晶の観察画像を示す。図2は $P = 5.66$ MPa, $\Delta T_{sub} = 4.0$ K, $T_{ex} = 3.5$ Kの場合に形成されたハイドレートであり、図3は $P = 5.66$ MPa, $\Delta T_{sub} = 1.3$ K, $T_{ex} = 6.2$ Kの場合に形成されたハイドレートである。これらの図に示すように、ハイドレ

Methane $P=5.66\text{ MPa}$, $\Delta T_{sub}=4.0\text{ K}$, $T_{ex}=3.5\text{ K}$

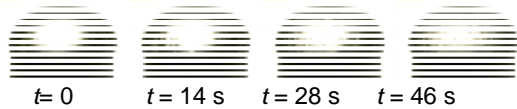


図2 メタンガス雰囲気中の水滴上の生成したメタンハイドレート結晶成長の連続的観察画像. $T_{ex}=3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T_{sub}=4.0\text{ K}$), $P=5.66\text{ MPa}$. 各画像下に核生成からの経過時間を示した.

一トは水滴表面のある箇所核生成し、そこから結晶が水滴表面を徐々に水滴全体を覆うように伝播し、最終的にはハイドレートの膜が水滴全体を覆う。そしてその後は視覚的には顕著な結晶成長は確認されなかった。

結晶成長速度に関する考察は後ほど述べるが、ハイドレートが水滴表面を完全に被覆するのに要する時間はサブクール度に強く依存し、サブクール度が大きい場合の方がサブクール度が小さい場合よりも水滴表面を完全に被覆するのに要する時間は短かった。図2の場合 ($\Delta T_{sub}=4.0\text{ K}$) は水滴表面に結晶が生成してから水滴全体を覆うまでの時間が46秒であったのに対して、図3の場合 ($\Delta T_{sub}=1.3\text{ K}$) は59分もかかった。

また、界面に形成されるハイドレートの結晶モルフォロジーもサブクール度に強く依存する。図2と3を比較すると、サブクール度が小さい場合の方が表面を覆うハイドレートの個々の結晶の大きさが大きく、それらによって形成されているハイドレート膜には肉眼でも顕著に確認できる大きな凹凸が生じる。一方、サブクール度が大きい場合は個々の結晶の大きさが小さいので、図3のように水滴表面が比較的滑らかなハイドレート膜が形成される。これらの現象は、ゲストガスがメタン、エタン、プロパンの場合に共通して観察され、また、観測したすべての圧力域においてもそれぞれ共通に観察された。図4に圧力が $P=8.15\text{ MPa}$ の場合に異なるサブクール度で形成されたメタンハイドレートの結晶及びその拡大図を、サブクール度によって整理したものを示す。縦の列は左から順に $\Delta T_{sub}=3.8\text{ K}$, 2.1 K , 1.4 K の場合に形成された結晶の画像である。一番上の段はハイ

Methane $P=5.66\text{ MPa}$, $\Delta T_{sub}=1.3\text{ K}$, $T_{ex}=6.2\text{ K}$

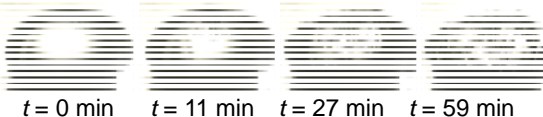


図3 メタンガス雰囲気中の水滴上の生成したメタンハイドレート結晶成長の連続的観察画像. $T_{ex}=6.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T_{sub}=1.3\text{ K}$), $P=5.66\text{ MPa}$. 各画像下に核生成からの経過時間を示した.

Methane $P=8.15\text{ MPa}$

$\Delta T_{sub}=3.8\text{ K}$ $\Delta T_{sub}=2.1\text{ K}$ $\Delta T_{sub}=1.4\text{ K}$

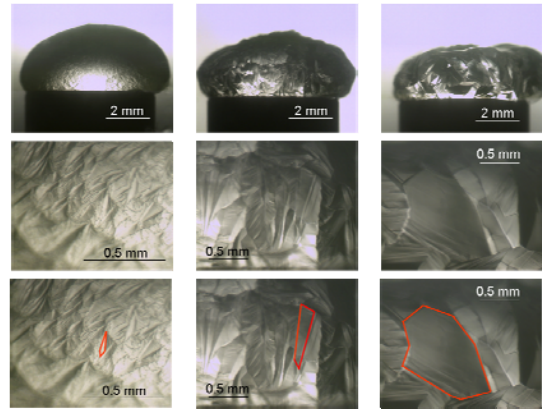


図4 異なるサブクール度にて成長したメタンハイドレート結晶の観察画像. 圧力はいずれも $P=8.15\text{ MPa}$. 上段の画像はハイドレート結晶が水滴表面全体を被覆した直後の水滴全体を示す. 中段の画像は上段のもの拡大画像. 下段の画像中には典型的な結晶を赤線で強調して示した.

ドレート結晶が水滴全体を覆い終わった後の水滴全体を映した画像であり、2段目はその拡大画像である。3段目は2段目の画像に個々の結晶を明示するための赤いラインの囲いを書き加えたものである。

1段目の画像から分かるように、ハイドレート膜に覆われた水滴は、サブクール度が小さいほど鉛直方向に潰れた形状となる。これは、サブクール度が小さい場合の方が膜を形成する個々の結晶の大きさが大きい為だと考えられる。一方、サブクール度が大きい場合は、ハイドレートは水滴の形状にさほど影響を与えることなく被覆していく。これは個々の結晶の大きさが小さく、ハイドレート膜が水滴を伝播する速度も速いため、水滴全体の形状に与える影響が少ないからだと考えられる。また、2,3段目の結晶の拡大図より、サブクール度が大きい場合は個々の結晶のサイズは小さく、剣上の細長い形状をしており、サブクール度が小さくなるに連れて結晶は大きく、形状は多角形状になることが分かる。これらの傾向は、ゲストガスがメタン、エタン、プロパンの場合にも共通して観察された。

ゲストがエタン、メタン、プロパンの場合においても ΔT_{sub} が小さくなるにつれて結晶のサイズは大きくなり、形状は剣状から多角形状に変化していくことが確認された。これらの傾向は複数回の実験試行において共通して観測された。得られた全ての観測結果から様々な結晶のサイズを測定した結果、以下の

ようにまとめることができた。メタンハイドレートの結晶は ΔT_{sub} が約3.0 K以上のときは大きさが0.05 mm~0.4 mmの剣状あるいは三角形の形をしており、 ΔT_{sub} が2.0~3.0 K程になると一辺が0.1 mm~0.8 mmの三角形や細長い多角形の結晶に変化する。そして ΔT_{sub} が2.0 Kより小さくなると、細長い多角形の結晶から一辺が1.0 mm程の正多角形に近い形状の結晶へと変化する。これらの傾向はエタンハイドレートとプロパンハイドレートの場合も同様に確認でき、エタンハイドレートの場合は ΔT_{sub} が約2.5 K以上のときは大きさが0.05 mm~0.2 mm程の剣状あるいは三角形の結晶が生成し、 ΔT_{sub} が1.5~2.0 Kのときは、一辺が0.2 mm~0.5 mm程の多角形状、さらに ΔT_{sub} が1.5 Kより小さくなると、一辺が0.5 mm~1.5 mm程度の大きな多角形状の結晶が生成することが分かった。プロパンハイドレートの場合は、 ΔT_{sub} が約4.0 K以上のときは大きさが0.05 mm~0.2 mmの剣状あるいは三角形の形をしており、 ΔT_{sub} が2.0 K~4.0 Kの範囲では0.2mm~0.8mmの大きさの多角形状の結晶が混在し、 ΔT_{sub} が2.0 Kより小さくなると一辺が0.8 mm~1.5 mmの大きな多角形状の結晶が生成する。

また、メタン系、エタン系、プロパン系いずれの場合も、圧力の変化によって結晶モルフォロジーに大きな変化が表れることはなかった。また、ゲストの違いによる結晶モルフォロジーの変化も顕著な例は観察されなかった。

図5にエタン系、メタン系、プロパン系の結晶モルフォロジーを ΔT_{sub} で整理したものを示す。エタン系、メタン系いずれの場合も、大まかな傾向として $\Delta T_{sub} > 3$ Kの場合には剣状あるいは細長い三角形の結晶が生成し、 $\Delta T_{sub} < 2$ Kの場合は多角形状の結晶、 $\Delta T_{sub} < 2$ Kの場合は一辺が0.5 mm~1 mm程度の大きな多角形状の結晶が生成する。このように、エタン系、メタン系、プロパン系において、気・液界面に形成されるハイドレートは ΔT_{sub} を共通の指標として結晶モルフォロジーを整理することができ、 ΔT_{sub} を定めれば、ほぼ同様の結晶モルフォロジーが見られると言える。

結晶モルフォロジーは結晶成長速度と対応関係があるため、図5からは伝熱過程がハイドレートの結晶成長速度を支配していることが推察されるが、実際には ΔT_{sub} は物質移動過程や反応過程の駆動力とも対応関係がある。このため、ハイドレートの生成・成長の律速過程についてはより詳細な検討が必要である。

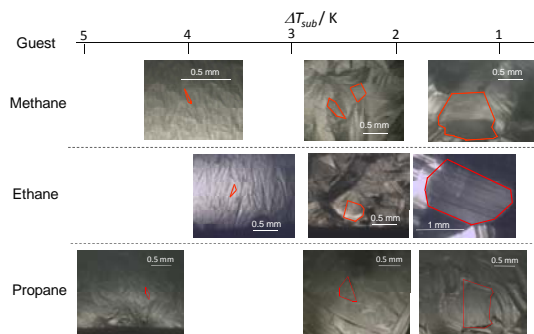


図5 サブクール度による結晶成長観察結果の整理. 上段, 中段, 下段の画像はそれぞれメタン, エタン, プロパンハイドレート系の観察画像. 核画像中の赤線は典型的な結晶を示す.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) Riki Sakemoto, Hiroki Sakamoto, Kuniaki Shiraiwa, Ryo Ohmura and Tsutomu Uchida, Clathrate Hydrate Crystal Growth at the Seawater/Hydrophobic-Guest-Liquid Interface, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol. 10, Issue 3, 2010, pp. 1296-1300.

(2) Ryo Tanaka, Riki, Sakemoto, and Ryo Ohmura, Crystal growth of clathrate hydrates formed at the interface of liquid water and gaseous methane, ethane or propane: variations in crystal morphology, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol. 9, Issue 5, 2009, pp. 2529-2536

〔学会発表〕(計2件)

(1) 齋藤広太, 岸本雅俊, 大村亮, 流体相界面におけるクラスレート水和物結晶成長の律速過程の検討, 北海道大学低温科学研究所共同利用研究集会「H2Oを科学する」, 2009年9月10日.

(2) 田中亮, 酒本力, 大村亮, 気・液界面に形成されるクラスレート水和物の結晶成長, 北海道大学低温科学研究所共同利用研究集会「H2Oを科学する」, 2008年9月12日.

〔図書〕(計1件)

(1) 大村亮, 粉体技術が挑む究極のエネルギーと環境調和, 第4章 節メタンハイドレートの実用化に向けて, 牧野尚夫・内藤牧男編著, 日刊工業新聞社, 2010年, pp. 176-186, ISBN 978-4-526-06403-6.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大村 亮 (OHMURA RYO)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70356666

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし