

機関番号：32612
 研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20246040
 研究課題名（和文） ダブルハイドレート生成に関する熱工学的研究（エネルギー利用の新技术確立に向けて）
 研究課題名（英文） Thermal engineering studies of double-hydrate formation: attempts toward establishing new energy-utilization technologies

研究代表者
 森 康彦 (MORI YASUHIKO)
 慶應義塾大学・理工学部・教授
 研究者番号：90051888

研究成果の概要（和文）：天然ガスの貯蔵・輸送や新しい冷凍システムの開発等，エネルギー利用に関する新技术の確立に向けて，クラスレート水和物（clathrate hydrates，以下“水和物”と略記）の生成に関する実験的・理論的研究を行なった。特に，分子サイズの異なるゲスト物質が水和物結晶内の異種ケージに区分して包接される“ダブルハイドレート（double hydrates）”の生成に焦点を当て，結晶成長の微視的 kinetics から巨視的な多相系の流動と熱・物質移動までを含むマルチスケールの研究を行った。

研究成果の概要（英文）：Experimental and theoretical studies about clathrate-hydrate formation have been performed to, expecting to contribute to establishing new energy-utilization technologies including the natural-gas storage/transport in the form of hydrates and the heat-pump technology utilizing a hydrate-forming substance as the working medium. Special attention has been paid for the utility of double hydrates in each of which cages of two (or three) different types are primarily occupied by guest molecules of different species. The issues of the studies performed under this contract cover a wide range of the spatial scale, extending from the microscopic kinetics of crystal growth to the heat and mass transfer in macroscopic multiphase systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	17,800,000	5,340,000	23,140,000
2009年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	31,400,000	9,240,000	40,820,000

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：クラスレート水和物，ガスハイドレート，ダブルハイドレート，天然ガス貯蔵，エネルギー貯蔵，エネルギー利用

1. 研究開始当初の背景

近年，クラスレート水和物（ガスハイドレートとも呼ばれる）を利用するエネルギー貯蔵・輸送・利用技術が種々提案され，それらに関連する研究・開発が活発化している。たとえば，水和物による天然ガスの貯蔵・輸送については1990年代の半ばから，水和物生

成によるバイオガスからの硫化水素や二酸化炭素の分離技術は1990年代末から，国内外の各所で進められてきた。さらに最近では，水和物の生成・分解を利用する高効率冷凍機（ヒートポンプ）の提案や，水和物による水素貯蔵の可能性についての基礎研究など，水和物に関する学術研究の最新の成果が将来

のエネルギー技術構想に直接結びつく事例が現れてきている。水和物利用技術の実用化において、経済性や安全性に絡む潜在的障害の主要因は、水和物の生成が一般に高圧環境を必要とする点にある。所要圧力低減に最も有効と考えられる方法は、水和物利用の目的物質（天然ガス中の各種炭化水素や水素等、水和物のゲスト物質）に加え、より分子サイズの大きい別種のゲスト物質（以後“大分子ゲスト物質”と呼ぶ）を介在させ、これら異種のゲスト物質分子が結晶内の異種ケージに区分して包接されるダブルハイドレート（結晶構造としては構造IIと構造Hのいずれか）を生成させることである。大分子ゲスト物質は水和物生成条件下において疎水性液体の状態を取ることが多く、したがってダブルハイドレートの生成は一般に、ゲスト物質気相、大分子ゲスト物質液相、水の液相の三相共存系において行なわれることになるが、そのような系に適した水和物生成操作は確立されていない。

2. 研究の目的

気・液・液三相系におけるダブルハイドレートの生成過程について、

- (1) 結晶成長のモルフォロジー観察を中心とする実験研究、
- (2) 相界面での結晶生成を分子レベルで理解するための大規模分子動力学シミュレーション、
- (3) 工業プロセスへ適用可能なダブルハイドレートの高速生成法に関する実験研究
- (4) 多成分ガスからの水和物連続生成プロセスについての熱力学シミュレーションを並行して実施する。

3. 研究の方法

「研究の目的」に掲げた4項目、即ち、(1) 結晶成長のモルフォロジー観察実験、(2) 結晶生成に関する大規模分子動力学シミュレーション、(3) 高速生成実験、(4) 連続生成の熱力学シミュレーションを担当者3名間の連携のもとで並行して進めた。なお、研究の進行に伴い、当初の「研究計画・方法」を見直し、研究内容の一部を変更したが、以下には当初の計画・方法の概略を述べる。変更箇所については、「4. 研究成果」の中で言及することとする。

(1) 結晶成長のモルフォロジー観察実験：担当者（大村）がこれまでモルフォロジー観察に使用してきた装置に改良を加えた耐圧光学セルを新たに製作する。このセル内に設置した台座の上面を完全に濡らすよう、大分子ゲスト物質を注入する。大分子ゲスト物質液相の上部空間にはゲストガスを導入し、台座上には水滴を静置する。水滴の下部は大分子ゲスト物質の液相内に沈み、上部はゲストガ

ス相中に突き出る。このような設定により、セル内には水/大分子ゲスト物質、水/ゲストガス、大分子ゲスト物質/ゲストガスの三相界面と三相界線が形成される。この三相系を水和物生成可能な一定の温度・圧力条件に制御し、顕微鏡下で水和物結晶の生成・成長挙動を連続観察する。また必要に応じてX線回折やラマン分光による結晶構造解析も行なう。

(2) 結晶生成に関する大規模分子動力学シミュレーション：上記第(1)項の研究対象に対応する三相系を設定し、水和物が生成し得る条件のもとで大規模分子動力学シミュレーションを行い、三相界線近傍の気/液界面、液/液界面の状況を分子レベルで調べる。まず、既の実験結果が報告されている純メタン+ネオヘキサン+水系についてシミュレーションを行う。これが終了し次第、大分子ゲスト物質をメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルメチルエーテルに換え、同様のシミュレーションを行う。

(3) 高速生成実験：「研究の目的」に記した通り、本研究では“噴霧・液膜衝突”と“二液対向噴流衝突”の二方式について実験的な検討を行う。

噴霧・液膜衝突方式はゲストガス相に接する金属冷却壁上に水を噴霧し、水和物が生成するその場から生成熱を直接除去することにより水和物の高速生成を実現しようという担当者らの構想を元としている。まずは既存の1 MPa耐圧の実験装置を改造し、ゲストガスにはHFC-32、疎水性液体としてデカン大分子ゲスト物質としてメチルシクロヘキサンを用いた実験を行う。続いて、HFC-32+シクロペンタンの組み合わせによる構造IIダブルハイドレートの生成実験を行う。さらに、その経験に基づき、メタン+メチルシクロヘキサン構造H水和物の生成実験に使用し得る4 MPa耐圧の実験装置の設計・製作を行う。この新装置を用いた実験も最終年度内に完了させる。

二液対向噴流方式は、ゲストガス相中に噴出させた水の二噴流、もしくは水と大分子ゲスト物質それぞれの噴流を相互に衝突させ、ガス相中に微細な水滴もしくは水と大分子ゲスト物質の複合液滴を散布させるという操作法であり、ここで大分子ゲスト物質は水和物生成熱の除去のための冷却液としての役割も担う。この操作方式による水和物生成特性の定量的評価を目指し、4 MPa耐圧の新しい実験装置の設計・製作を初年度に行う。その後はこの装置を用い、メタン雰囲気中で水とメチルシクロヘキサンあるいはデカンの噴流を衝突させ、構造Hあるいは構造I水和物の生成実験を行う。

(4) 連続生成の熱力学シミュレーション：本研究の担当者3名が先に共同で開発したシミュレーション手法の機能を拡張し、実際の天

然ガスを正確に模擬する多成分ガスからの水和物連続生成プロセスについてシミュレーション計算を行う。

(5) 水和物生成方式に関する比較評価：噴霧・液膜衝突方式および二液対向噴流方式による実験結果を、水噴霧方式やバブリング+攪拌方式等の既存の方式についてのデータと比較し、対向噴流方式の利点や問題点（今後の技術的課題等）を検討・評価する。

4. 研究成果

(1) 結晶成長のモルフォロジー観察実験：異なる圧力、温度条件におけるシクロペンタン+HFC-32+水の系におけるダブルハイドレート生成の時間経過毎の観察画像を示す。図 1-1 より、結晶モルフォロジーは圧力 P とサブクール度 ΔT_{sub} に依存して変化していることがわかる。今回観察された結晶モルフォロジーは、 P と ΔT_{sub} によって大きく三つの成長挙動に分類できる。これらをその成長挙動から Cover, Expansion, Line と名付けた。

図 1-2 に異なる P と ΔT_{sub} ごとに結晶成長挙動を整理した。 P と ΔT_{sub} を結晶成長の駆動力の指標と考えた場合、駆動力が大きくなるにつれて Cover→Expansion→Line と結晶形態が変化していることがわかる。

クリプトン+シクロペンタン+水の三相系についても同様の観察結果を得た。この系における P , ΔT_{sub} と結晶成長挙動との関係を図 1-3 に整理した。 P と ΔT_{sub} を結晶成長の駆動力の指標とした場合、その駆動力が大きくなるにつれて Cover→Expansion→Line と結晶成長挙動が変化している。

以上の観察結果は次のようにまとめることができる。気・液・液三相系では、気・液あるいは液・液の二相系で観察された Cover だけでなく、 P と ΔT_{sub} に依存した三種類の成長挙動が観察された。また、二相系では観察されなかった圧力の変化による顕著な結晶モルフォロジーの違いが、本研究での気・液・液三相系における実験から見出された。Cover は水滴表面を結晶が覆うことで結晶の成長が止まってしまうため、効率的なハイドレート生成に適していない。一方、Expansion, Line では自発的にハイドレート生成・成長が続くことから、効率的なハイドレート生成に適していると考えられる。

(2) 結晶生成に関する大規模分子動力学シミュレーション：

大規模分子動力学シミュレーションを行う前段階として、水-メタン界面に注目した計算を行い、詳細に解析した。系の時間発展には剛体シンプレクティック差分法および Nosé-Poincaré 熱浴を用い NVT アンサンブルとした。時間刻みは 2 fs とした。計算の対象とする系は水とメタンそれぞれのバルク相

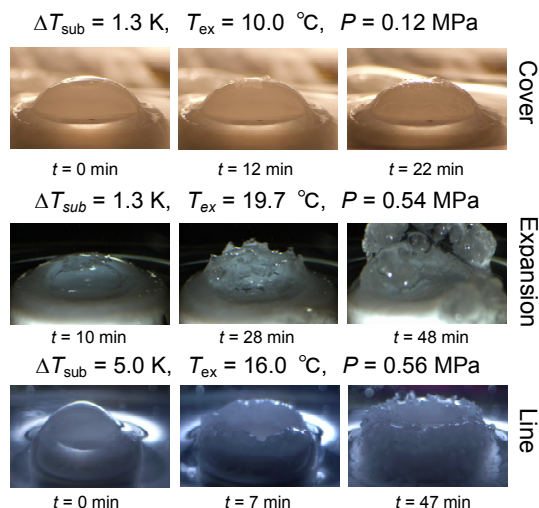


図 1-1 シクロペンタン+HFC-32+水の系におけるダブルハイドレート生成の時間経過毎の観察画像。画像中央に位置するのが水滴であり、水滴の中央から下半分はシクロペンタンで満たされており、上半分の空間は HFC-32 で満たされている。時間経過は最初にハイドレートの核生成が目で確認されてからのものである。各結晶モルフォロジーを 3 つに分類し、Cover, Expansion, Line と名付けた。

		$\Delta T_{sub}/K$							
		1	2	3	4	5	6	7	8-
P/MPa	0.1-0.2	Cov	Cov	Cov	Cov				
	0.3-0.4	Cov	Cov	Cov	Exp	Line			
	0.5-0.6	Exp	Exp	Exp	Exp	Line			
	0.7-0.8	Exp	Exp	Exp	Line	Line			
	0.9-1.0	Exp	Exp	Line	Line	Line			Line

図 1-2 結晶成長挙動ダイアグラム。実験結果を三つの結晶形態 (Cover, Expansion, Line) に分類し、各圧力(P), ΔT_{sub} ごとに表に整理した。

		$\Delta T_{sub}/K$						
		~8	9	10	11	12	13	14
P/MPa	0.1 - 1.0	Cover	Cover	Cover	Cover	Cover	Cover	Cover
	2.0 - 3.0	Cover	Cover	Cover	Cover	Cover	Cover	Expansion
	4.0 - 5.0	Cover	Cover	Cover	Expansion	Line	Line	Line
	6.0 - 7.0	Cover	Expansion	Line	Line	Line	Line	Line

図 1-3 結晶成長挙動ダイアグラム。実験結果を三つの結晶成長挙動 (Cover, Expansion, Line) に分類し、 P - ΔT_{sub} 平面上に整理した。

を含む。両バルク相を初期状態（面心立方格子）から 50 ps 時間発展させ、それらを z 軸

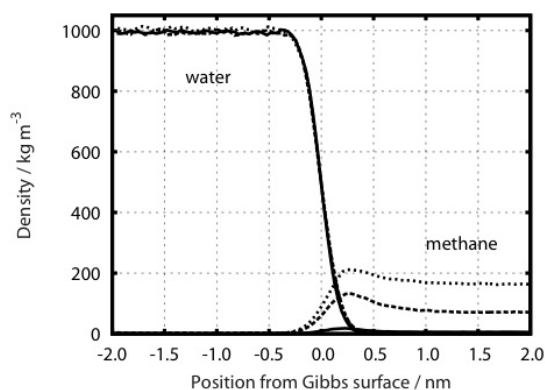


図 2-1 温度 298 K におけるメタン分子の密度分布。実線は圧力 1 MPa, 破線は 10 MPa, 点線は 20 MPa を表している。雑誌論文②の Figure 2 を再録

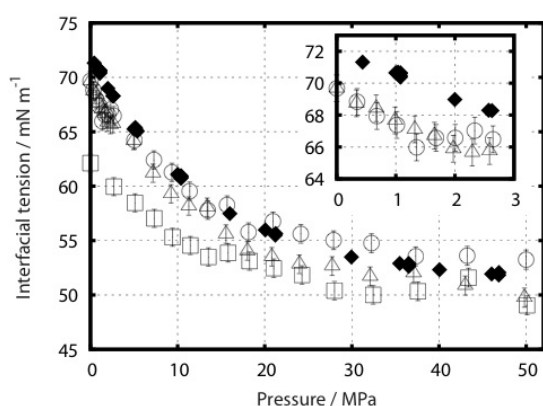


図 2-2 シミュレーションから求めた界面張力およびその実験値。□は SPC/E モデル, ○は TIP4P/2005 モデル, △は Dosherty モデルを表している。◆は実験値を表している。雑誌論文②の Figure 4 を再録。

方向に連結することによって水-メタン気液界面を含む系を構成させた。この系の初期状態における水とメタンの体積比は 1:4 とし、計算領域のサイズは $3.9 \text{ nm} \times 3.9 \text{ nm} \times 20.5 \text{ nm}$ とした。いずれの計算においても 3 次元周期境界条件を用いた。

界面におけるメタン分子の密度分布は、分子スケールの界面の振る舞いを記述する重要な量である。一般的に、界面における分子の密度分布を実験から求めることは困難で非常に高価となる。しかし分子シミュレーションからは、一度分子の軌跡を求めれば微視的な情報を簡単に計算することが可能となる。TIP4P/2005 水分子とメタン分子によって構成される界面系の 298 K における密度分布を図 2-1 に示す。ここではメタンが水の表面に弱く吸着している様子がわかる。吸着層の厚さは 1 nm 程度であり、メタンの密度分布のピークは水表面から 0.2–0.3 nm 程度の所に現れることが明らかになった。

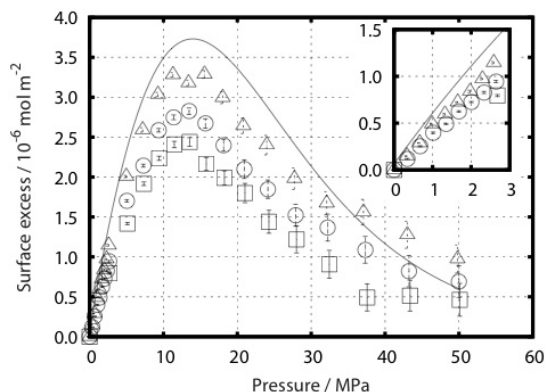


図 2-3 シミュレーションから求めた表面過剰の値および界面張力の実験値から推測した表面過剰の値。□は SPC/E モデル, ○は TIP4P/2005 モデル, △は Dosherty モデルを表している。実線は界面張力の実験値から推測した表面過剰の値を表している。雑誌論文②の Figure 5 を再録。

図 2-2 にはシミュレーションから求めた界面張力およびその実験値を示した。界面張力が圧力の上昇に従い低下するという実験値の傾向をシミュレーションによって再現できることが確認された。

図 2-3 にはシミュレーションから求めた表面過剰の値、および界面張力の実験値から推測した表面過剰の値を示した。表面過剰が近似式を用いることなく実験から直接求められた例はなく、図 2-4 に示した“実験値”も近似式に依存した推測値である。これに対し、本研究のシミュレーションでは、表面過剰をその定義に基づいて厳密に求めている。両者の比較より、今回のシミュレーションにおいて設定した温度・圧力の範囲では、従来の実験研究において界面張力から表面過剰を算出する際に用いていた近似理論式が概ね良好な見積を与えていることが判明した。

以上の通り、実験では測定することの難しかった熱力学条件において水-メタン界面の物性値を分子動力学計算によって求めることに成功したことが、本シミュレーション研究の主たる成果である。この成果を活用した大規模分子動力学シミュレーションの結果をまとめるまでには至らなかった。

(3) 高速生成実験：

① 噴霧・液膜衝突方式

HFC-32 の気相 (圧力 0.4 MPa) 中に接する多孔質金属板表面より予鈴したデカンを蒸出させ、その液膜上に水を噴霧させて水和物を生成させるという実験研究を行った。得られた成果の一部をここに示す。図 3-1 は、水噴霧を受ける多孔質板表面への水和物堆積の様子を示す。冷却した黄銅ブロック表面に水を噴霧した場合 [Matsuda et al., *AIChE J.*, vol. 55, pp. 1056-1064 (2006)] にくらべ水和物

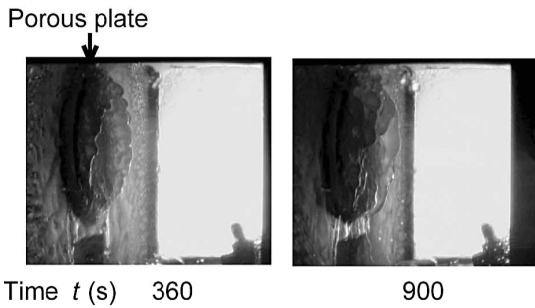


図 3-1 デカンを滲出させているステンレス鋼製多孔質板（径 49 mm）表面への水和物堆積の様子。t は水和物初生後の経過時間を示す。雑誌論文⑦の Figure 3(b)の一部を再録。

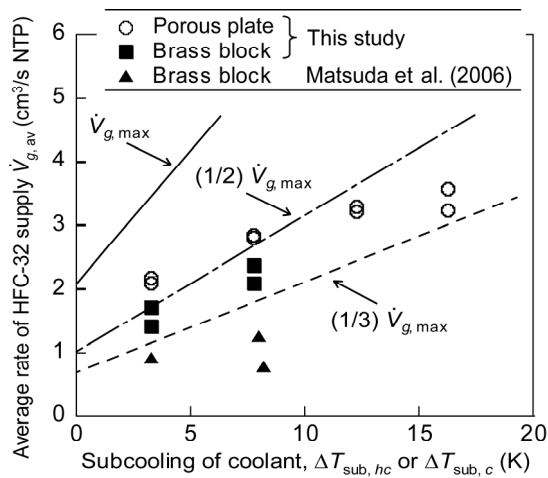


図 3-2 水和物生成過程における生成器への HFC-32 ガスの平均供給速度。横軸はデカンの初期サブクール度を示す。冷却した黄銅ブロック表面に水を噴霧した Matsuda et al. (2006) の実験結果と本実験の結果とを比較して示す。横軸はデカンの初期温度あるいは黄銅ブロック表面温度を基準とする系のサブクール度。雑誌論文⑦の Figure 5の一部を再録。

の堆積量は顕著に減少しており、本方式の構想が妥当であったことがわかる。水和物生成速度の指標として、水和物生成過程における生成器への HFC-32 ガスの平均供給速度（水和物生成による HFC-32 ガスの消費速度に対応）を図 3-2 に示す。黄銅ブロック表面に水を噴霧した場合にくらべ、水和物生成速度も向上していることがわかる。

ゲストガスを HFC-32 からメタンに変え、多孔質板から滲出させる疎水性液体としてデカンとメチルシクロヘキサン（MCH）の 2 種類を用いた実験も実施した。生成器へのメタンガス平均供給速度と疎水性液体の初期温度との関係では、MCH 使用時の水和物生成速度がデカン使用時のそれを凌駕することを確認した。

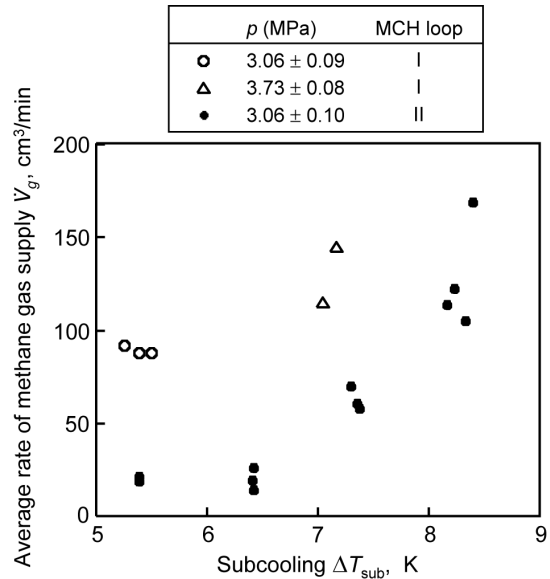


図 3-5 水和物生成過程における生成器へのメタンガスの平均供給速度と噴流のサブクール度（噴流衝突時の二液の混合平均温度の相平衡温度からの差）との関係。雑誌論文⑧の Figure 8 を再録。

② 二液対向噴流衝突方式

メタン気相中で水と MCH の噴流を衝突させて構造 H の水和物を生成させる実験研究を行った。水和物生成過程における生成器へのメタンの平均供給速度を、噴流のサブクール度（噴流衝突時の二液の混合平均温度の相平衡温度からの差）に対して整理した結果を図 3-5 に示す。サブクール度の増大（即ち、MCH 噴流温度の低下）に伴う水和物生成速度の顕著な上昇が認められる。

(4) 多成分混合ガスからの水和物連続生成

天然ガスのような多成分混合ガスからの水和物生成過程において、生成器内の気相や生成する水和物内のゲスト分子の組成がどのように推移していくかという問題について、当初はシミュレーション研究のみを計画していたが、その後、シミュレーションによる予測を検証し得るような実験も併せて行うこととした。

① 連続生成の熱力学シミュレーション

担当者らが先に開発したシミュレーション手法 [Tsuji et al., *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 1587-1597 (2005)] を改良・拡張し、任意の成分数の混合ガスからの水和物生成過程を扱えるようにした。生成過程のモデル化とアルゴリズムについては雑誌論文⑨に詳述しており、ここでは説明を省略する。天然ガスを模擬する 7 成分混合ガスからの水和物生成を例としてシミュレーションを実施し、イソペンタン等の微量な重質成分が及ぼす影響を詳細に検討した。

② 炭化水素系混合ガスからの水和物生成実

験

天然ガスを模擬する3成分混合ガス(メタン90%, エタン7%, プロパン3%)からの水和物生成実験を行い, 生成器内の気相の組成の変化を, 継続的な気相サンプルの採取とガスクロ分析によって調べた. 気相中の組成に空間的偏りが生じないように, また各瞬時の気相組成を示すサンプルを採取し得るよう, 実験技術上の工夫を行い, 十分な再現性のあるデータを取得することができた. その詳細は雑誌論文④に記述してある.

(5) 水和物生成方式に関する比較評価: この項目については実施を見送った. これは, 二液対向噴流方式による構造H水和物の生成実験において液循環ループの閉塞等の問題が解消できず, 長時間にわたる生成実験に基づく生成速度評価が行えなかったことと, 他項目の研究を優先させた結果, 本項に時間が割けなくなったことによる.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

- ① Yosuke Ishida, Riki Sakemoto, Ryo Ohmura, Crystal growth of clathrate hydrate in gas/liquid/liquid system: Variations in crystal growth behavior, *Chemistry – A European Journal*, 掲載決定, 査読有.
- ② Ryuji Sakamaki, Amadeu K. Sum, Tetsu Narumi, Ryo Ohmura, Kenji Yasuoka, Thermodynamic properties of methane/water interface predicted by molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 134, Article 144702 (2011), 査読有.
- ③ Koji Yamamura, Jun-ichi Fukuzaki, Yasuhiko H. Mori, Clathrate hydrate formation using liquid jets impinging on each other: an observational study using paired water jets or water and methylcyclohexane jets, *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, No. 9, pp. 1844–1858 (2011), 査読有.
- ④ Wataru Kondo, Hiroyuki Ogawa, Ryo Ohmura, Yasuhiko H. Mori, Clathrate-hydrate formation from a hydrocarbon gas mixture: evolution of gas-phase composition in a hydrate-forming reactor, *Energy & Fuels*, Vol. 24, No. 12, No. 12, pp. 6375–6383 (2010), 査読有.
- ⑤ Naohiro Yasuda, Koji Yamamura, Yasuhiko H. Mori, Impingement of liquid jets at atmospheric and elevated pressures: an observational study using paired water jets or water and methylcyclohexane jets, *Proceedings of the Royal Society A*, Vol. 466,

No. 2124, pp. 3501–3526 (2010), 査読有.

- ⑥ Riki Sakemoto, Hiroki Sakamoto, Kuniaki Shiraiwa, Ryo Ohmura, Tsutomu Uchida, Clathrate hydrate crystal growth at the seawater/hydrophobic-guest-liquid Interface, *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 3, pp. 1296–1300 (2010), 査読有.
- ⑦ Shinya Fujita, Kuniyoshi Watanabe, Yasuhiko H. Mori, Clathrate-hydrate formation by water spraying onto a porous metal plate exuding a hydrophobic liquid coolant, *AIChE Journal*, Vol. 55, No. 4, pp. 1056–1064 (2009), 査読有.
- ⑧ Murakami Tetsuya, Hisashi Kuritsuka, Hideyuki Fujii, Yasuhiko H. Mori, Forming a structure-H hydrate using water and methylcyclohexane jets impinging on each other in a methane atmosphere, *Energy & Fuels*, Vol. 23, No. 3, pp. 1619–1625 (2009), 査読有.
- ⑨ Hiroyuki Ogawa, Naotaka Imura, Tatsuya Miyoshi, Ryo Ohmura, Yasuhiko H. Mori, Thermodynamic simulations of isobaric hydrate-forming operations for natural gas storage, *Energy & Fuels*, Vol. 23, No. 2, pp. 849–856 (2009), 査読有.

[学会発表] (計17件)

- ① Ryo Ohmura, Understanding thermodynamics of clathrate hydrates toward energy/environment technology innovations, IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT 2010), 2010年8月3日, つくば市.
- ② Ryuji Sakamaki, Molecular dynamics simulation of adsorption on water/methane interface, 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, 2008年9月8日, Berlin, Germany.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 康彦 (MORI YASUHIKO)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号: 90051888

(2) 研究分担者

泰岡 顕治 (YASUOKA KENJI)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号: 40306874

大村 亮 (OHMURA RYO)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号: 70356666

(3) 連携研究者

該当なし