

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)
研究期間：2008～2009
課題番号：20860067
研究課題名(和文) 氷 - プロパンおよび水 - プロパン反応による
ガスハイドレートの生成挙動
研究課題名(英文) Generation of gas hydrate with ice-propane
or water-propane reactions
研究代表者
浅岡 龍徳 (ASAOKA TATSUNORI)
青山学院大学・理工学部・助教
研究者番号：30508247

研究成果の概要(和文)：天然ガスハイドレートの効率的な生成方法について明らかにすることを目的として、プロパンハイドレート(PH)の生成挙動について調査を行った。氷とプロパンを反応させると氷表面に非常に薄いPH層が形成する。実験によりPH層内部の未反応の氷を融解するとPH層が破壊されることでPHの生成量が増加すること、温度および圧力が高いほどPHの発生確率と成長速度が向上することを明らかにした。得られた知見は関連する幅広い分野への応用が可能である。

研究成果の概要(英文)：The generation behavior of propane hydrate was investigated to produce natural gas hydrate effectually. The thin layer of propane hydrate is generated at the interface between ice and propane gas, and it prevents continuous propane hydrate generation. It was found that the generation rate of propane hydrate can be increased by melting the ice remained under the layer. It was also found that the nucleation rate and growing rate increase under high-temperature and high-pressure condition. This work is useful in related fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,040,000	312,000	1,352,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,370,000	711,000	3,081,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：メタンハイドレート、省エネルギー、熱工学、結晶成長、天然ガス

1. 研究開始当初の背景

メタンハイドレートに代表される天然ガスのハイドレートは、日本近海の海底に多く埋蔵されていることが知られており、将来のエネルギー資源として、近年、一般に非常に広く知られるようになってきている。以下、天然ガ

スのハイドレートを NGH (Natural Gas Hydrate) とする。しかしながら、NGH を分解することによるガスの産出および NGH の採掘に要するコストは非常に高く、実用に至るには新しい採掘技術の登場を待たなければならないのが現状であるといえる。さらに現

実的な NGH の応用例として、天然ガスの輸送用途への利用が挙げられる。現在、天然ガスの輸送の際には、輸送体積を縮小するために、液化天然ガス (LNG) に相変化させて輸送するのが一般的である。LNG を用いた輸送システムでは、 -160°C 以下の環境を必要とするため高価な冷凍機や、高性能な保冷庫が必要となる。しかしながら、NGH を用いた輸送システムでは、NGH が比較的常温・常圧に近い環境で、固体として安定して存在するという性質を有するため、より安価な設備で代用が可能となり、大幅なコストの低減が期待されている。

以上のような背景から、近年、NGH の性質に関して、多くの研究者により様々な検討が行われている。特に、NGH の生成・分解に関する知見は、直接、工業的な応用が可能であり、非常に重要であるといえる。

2. 研究の目的

過去の研究により、水もしくは氷と天然ガスを反応させて NGH を生成する場合、水もしくは氷とガスの接触面積を増加させることで NGH の生成速度を向上させることが可能であること、水もしくは氷の表面に NGH 層が生成することによりその後の NGH の生成反応が抑制されることなどが報告されている。しかしながら、いずれの研究も主にトータルでの NGH 生成量に着目したものであり、NGH 層の成長速度や成長メカニズムなどの、根本的な現象については、詳細な検討が行われていない。

そこで本研究では、NGH 生成反応の速度低下の原因である NGH 層の厚みと成長速度について明らかにすることを目的とする。

また、NGH の生成過程において、温度や圧力の条件によっては、最初の NGH を発生させるために非常に長い時間を要する。NGH の発生時間の短縮は多くの研究で解決が求められている課題であるため、NGH の早期発生の方法についても検討を行う。

本研究では、生成圧力が常圧に近く、扱いやすいという理由により、プロパンガスを用いてプロパンハイドレート (以下、PH とする。) の生成を行うこととする。

3. 研究の方法

本研究では、以下の 4 つの検討を行った。

- (1) PH 層の成長速度の測定
- (2) PH 層の厚さの変化の観察
- (3) PH の顕微鏡観察
- (4) PH の発生に関する検討

以下にそれぞれの実験方法について示す。

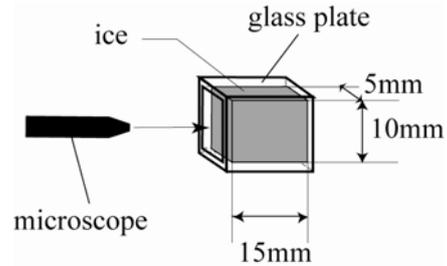


Fig.1 Experimental apparatus for observation with top view

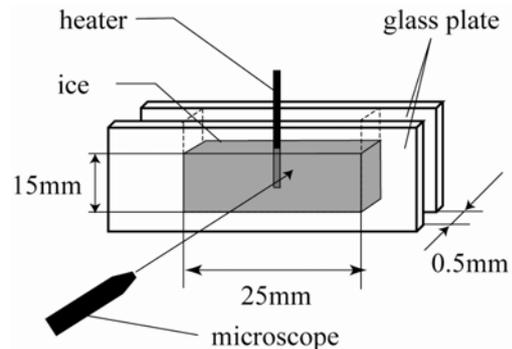


Fig.2 Experimental apparatus for observation with horizontal view

(1) PH 層の成長速度の測定

$\pm 1^{\circ}\text{C}$ で温度管理された恒温室内に、覗き窓付きの圧力容器を設置し、その中に、図 1 に示すように、断面が $5\text{mm} \times 10\text{mm}$ のガラス製の矩形型容器 (以下、試験器とする) に氷を満たしたものを設置する。試験器内の氷は、試験器内に満たした純水を凍結させて作成する。また、氷表面に熱した銅板を押し当てることで、観察面を滑らかにする。

まず、真空ポンプを用いて圧力容器内を $1.0 \times 10^{-3} \text{ MP}$ 以下まで減圧し、その後ガスボンベから圧力容器にプロパンガスをゆっくりと封入する。圧力容器内の圧力は圧力計により測定し、任意の圧力に達した時点でバルブを閉じる。なお、PH の生成に伴う圧力変化は無視できるほど小さいことを確認している。圧力容器内の温度を T 型熱電対を用いて測定し、試験器内の氷の温度はこの温度と等しいとみなす。氷の温度は、恒温室内の設定温度を変えることで調整する。

ガス封入後しばらくすると、氷上の一点で PH の核が発生し、そこから氷上を PH が成長して広がっていく。その様子を、最大倍率 160 倍のマイクروسコープを用いて、反射光を利用して撮影する。

(2) PH 層の厚さの変化の観察

氷とプロパンの界面を観察するため、図 2

に示すような、ガラス二平板間にスペーサーを用いて 0.5mm の薄板状の氷を満した試験器を用いる。氷は前節と同様に、試験器内で純水から生成し、表面を銅板で融かして滑らかにする。また、薄板氷には、ヒーター（φ 0.32mm の絶縁されたニクロム線）が埋め込まれており、意図的に熱を加えて氷を融解させることが可能になっている。圧力容器内の温度は $-3 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、圧力は $0.4 \pm 0.005 \text{ MPa}$ とした。観察方法は前節と同様である。

(3) PH の顕微鏡観察

前節よりさらに詳細な検討を行うため、高倍率の顕微鏡により PH の観察を行う。顕微鏡で観察を行うためには以下の条件が必要となる。

① 観察部の小型化および冷却方法

高倍率の顕微鏡は焦点距離が短いため、実験装置の観察部を小型化する必要がある。本研究では観察部を厚みのない材料で作成し小型化する。従って、観察部の強度が十分でなく、内部の圧力を高めることができないため、大気圧下で観察を行うこととした。PH の生成領域は、大気圧下では -12°C 以下である。従って、観察部を -12°C 以下に保つことが必要となる。

② PH 発生の促進方法

圧力が低いほど PH の発生に時間を要する。本実験の圧力は大気圧であり PH を生成する条件としては比較的低压であるため、発生を促進する方法が必要である。

以上の条件を満たすため、図 3 のような観察装置を作成した。

水冷器とペルチェ素子から成る冷却器を用いて、氷および PH（以下、試料とする。）の温度を -12.0°C 以下に保つ。水冷器は、 -20°C のエチレングリコール水溶液を循環させることにより冷却する。また、T 型熱電対を用いて試料の温度測定を行う。

プロパンガスを満たす容器は、ガラス製の底面とプラスチック製のカバーから成る。底面とカバーの間は、図 3 のように金属板をボルト止めすることによりシーリング材を締め付けることで密閉する。また、容器に結露が生じて観察の妨げとなるのを防ぐため、容器上面に取り付けたヒーターにより容器を適温に保持する。

本研究では、容器にプロパンガスを連続的に供給しながら観察を行う。プロパンガスの排出口として設置された、針穴直径 0.4mm の注射器に満たされた水の中の気泡を目視し、プロパンガスの流入・流出の確認とプロパンガスの流量を測定する。

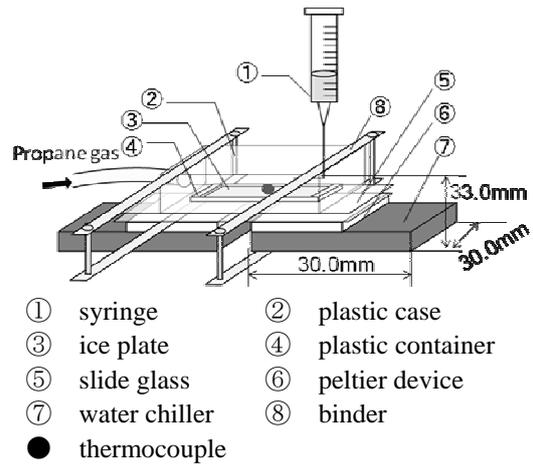


Fig.3 Detail of observation part

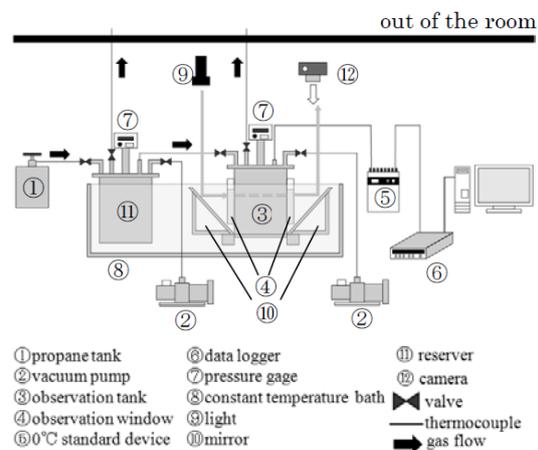


Fig.4 Experimental apparatus for investigation of nucleation of propane hydrate

試料となる氷を作成する際には、凍結前の水に溶解した気体が析出することによる気泡の発生を防ぐため、水をあらかじめ煮沸した後冷却し凍結させた。

PH の発生を促進するため、試料となる氷にあらかじめ細かい傷をつけておく方法と、別の実験装置で高压下で生成した PH を種結晶として氷の上に設置する方法を用いた

(4) PH の発生に関する検討

図 4 に PH の核発生に関する検討に用いる実験装置の全体図を示す。観察容器内部に試料となる氷を設置し、そこにプロパンガスを充填することによって PH を生成させる。観察容器側部には耐圧製のガラス窓が対角線上に 2 つつけられており、その下に設置されている鏡に光を当て、透過光を利用して上から内部を観察する。観察容器には、圧力調整及びプロパンの温度調整を行うリザーバーが接続されている。また、観察容器とリザーバー

にはそれぞれ真空ポンプ、圧力計、排気チューブが接続されており、さらに観察容器にはT型熱電対が、リザーバーにはガスボンベが接続されている。観察容器とリザーバーは共に寸法φ97mm、高さ181mmのステンレス製加圧容器であり、恒温槽浸すことにより温度制御される。

本実験で用いる氷は、58mm×80mm、厚さ3mmの透明なプラスチック製矩形容器に満たした純水を凍結させることで生成する。凍結後の氷は表面の粗さが一様でないため、熱した銅板を用いて反応面の氷を一度融解させることによって凹凸や傷の少ない滑らかな面に仕上げる。その後、氷面上にPHを発生しやすくするため、外径0.40mmのステンレス針で直径5mmの円内に激しく突き傷をつける。また、氷の一部に熱電対を設置して温度を測定する。

まず氷または純水を設置した観察容器及びリザーバーの内部を真空ポンプを用いて 1.0×10^{-3} MP以下に減圧し、その後、観察容器内の氷の温度が実験条件になるまで恒温槽内に保持する。温度が安定したら、実験条件の圧力までプロパンガスをリザーバーに充填する。リザーバーのガス温度が実験条件温度に安定したら、観察容器内にプロパンガスを充填して実験を開始する。本実験ではプロパンガス充填終了時を実験開始時間0分とし、氷面上にPHが発生するまでに要する時間を調査した。

4. 研究成果

(1) PH層の成長速度の測定

図5に氷表面を成長するPHの様子を示す。図の上方から下方へほぼ一定の速度で、PH層が成長し、広がる様子が観察された。

図6に、圧力氷の温度、ガスの圧力とPHの成長速度の関係を示す。黒丸、白丸はそれぞれ、0.4、0.3 (±0.005) MPaの結果を表している。横軸は平衡温度との温度差、縦軸は平均成長速度を表している。ここで、平衡温度との温度差とは、氷の温度と、その圧力におけるガスとPHの平衡温度との温度差と定義する。つまり、この値が小さいほど氷の温度が高いことを意味する。また、平均成長速度とは、観察画面内で成長するPHの面積を撮影時間間隔で除した値として定義する。この図より、氷の温度およびガスの圧力が高いほど、PHの生成速度が高くなることがわかる。

(2) PH層の厚さの変化の観察

図7に表面をPHで覆われた氷の内部をヒ

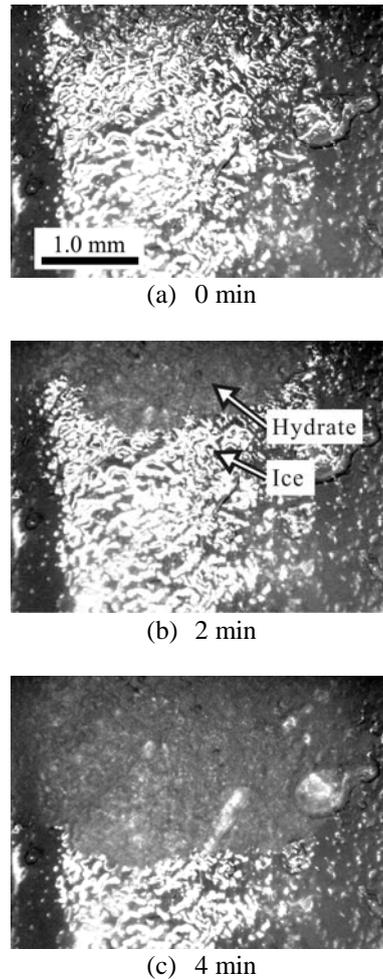


Fig.5 Growth behavior of hydrate layer on ice surface (Top view)

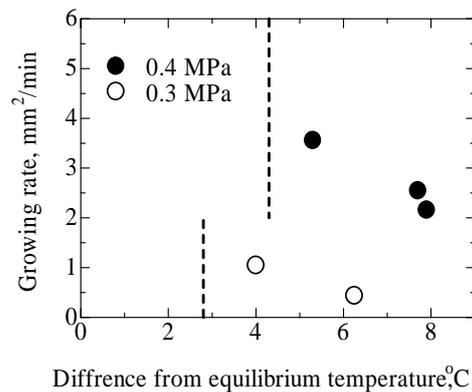
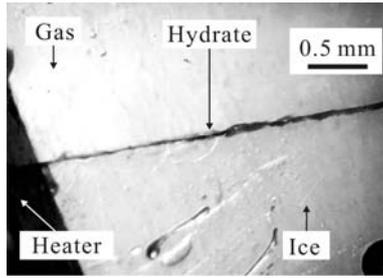


Fig.6 Growing rate of hydrate layer

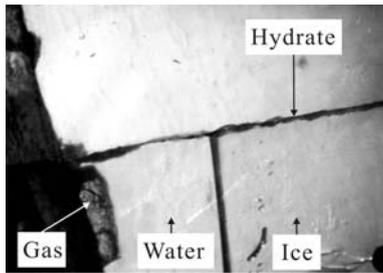
ーターで融解した際のPH層の様子を示す。図の左端のヒーターにより加熱されているため、時間経過とともに、氷が融解し右側の氷の領域が広がっている。

これらの図より、氷および水の表面を覆っているPH層の厚さは、時間経過と氷の融解

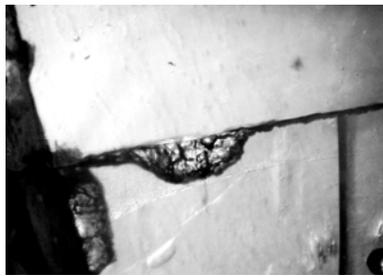
のいずれの影響も受けず一定であり、その厚



(a) 0 min



(b) 50 min



(c) 100 min

Fig.7 Growth behavior of hydrate layer in melting process of ice (Horizontal view)

さは 100 μ m 以下であることがわかった。

また、氷と水は比体積氷が異なるが、これらの図からは氷が融解し水になることによる体積変化が見られないため、水の内部では負圧が生じていると考えられる。図 7(a)と(b)でヒーター付近のガス層の領域が著しく大きくなっているのはこの負圧の影響であると考えられる。その後、約 100min には図 7(c)に示すように、この負圧の影響により、水表面を覆っていた PH 層が水側に大きく崩壊し、その部分で PH 層の表面積が増加する様子が観察された。

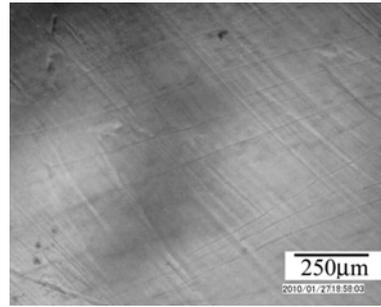
ことから、氷の融解により PH 層が崩壊し、PH 層の表面積が増加することで、PH の生成量が増加することがわかった。

(3) PH の顕微鏡観察

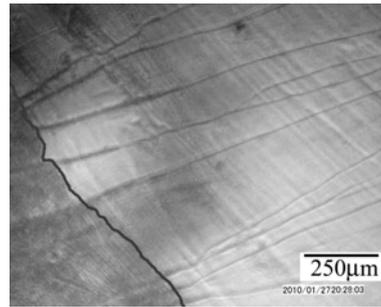
100~500 倍の倍率の顕微鏡を用いて、PH の生成の様子を観察した。

図 8 は、試料の氷の表面に傷をつけて PH

を発生させた場合の PH の生成の様子である。

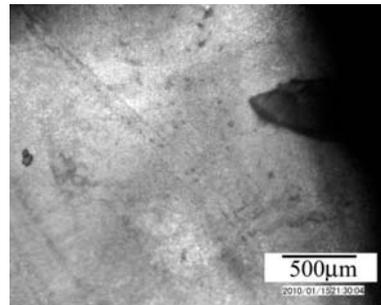


(a) Before generation

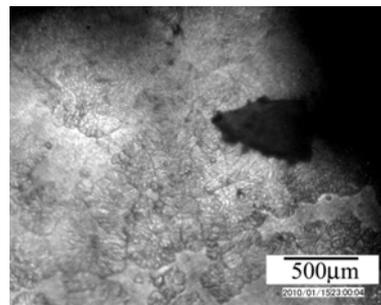


(b) After generation

Fig.8 Growth behavior of hydrate layer on ice surface (Far from generation point)



(a) 0s



(b)

Fig.9 Growth behavior of hydrate layer on ice surface (Near generation point)

図 8(a)は PH 生成前の氷の様子である。図 8(b)では左下から、光の透過量の少ない影の

かかった領域が広がってくる様子が見られた。

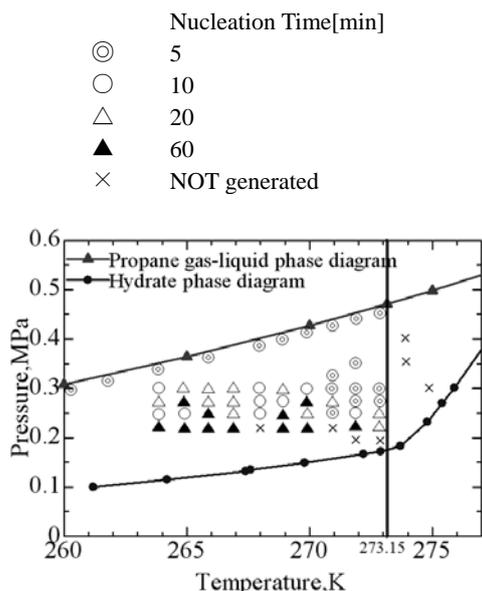


Fig.10 Time required for nucleation of hydrate

この後、試料の温度を PH の分解温度まで上昇させたところ影のかかった領域が消え、図 8(a)と同様な氷面に戻ったため、この影のかかった領域は PH が生成した領域であると判断した。ここで、図 8(b)中の実線は、PH が未発生の領域と PH 生成後の領域を明確にするため、写真の上に画像処理により加えたものである。この実験では撮影領域内での PH の発生は見られなかった。従って、観察地点は PH の発生場所発生から比較的遠い場所であったといえる。発生場所から遠い場所では、同じ方向から一樣の速度で平面状に PH が成長することがわかる。

図 9 は、発生場所に近い場所における PH の成長の様子を観察するため、別の実験装置で生成した種結晶を本装置の氷の上に設置した場合の PH の成長の様子である。画面左の種結晶の周辺の氷面上から、新たに PH が発生し、氷面に亀裂のような傷が生じることがわかる。また、非常に近い領域で、ほぼ同時に複数の箇所から PH が生成し、そこを中心として円状に成長することがわかる。

(4) PH の核発生に関する検討

図 10 に、プロパンの温度および圧力と PH の核発生に要する時間の関係を示す。各温度・圧力において、◎は 5 分以内、○は 5 分から 10 分、△は 10 分から 20 分、▲は 20 分から 60 分の間に PH が発生したことを表している。×は 60 分までに PH が発生しなかったことを表している。この図より、高圧になるほど PH が発生しやすいことがわかる。圧力が高い条

件では、氷と反応するプロパンガスの分子数が増えるため、PH の発生確率が向上すると考えられる。

また、温度が高いほど PH が発生しやすいという傾向が見られる。これは、温度が氷の融解温度に近づくため、氷表面の水分子の運動が活発になることで PH の発生確率が向上すると考えられる。

また、プロパンの気液相平衡線上では PH の発生が早いことがわかる。これは、プロパンが液化することによって、氷と反応するプロパンの分子数が増え、PH の発生確率が向上すると考えられる。

(5) 成果の国内外における位置づけとインパクト

NGH の生成過程の観察を行った研究は少なくないが、図 7 のように NGH 層の断面を観察し、その崩壊の様子を撮影した点は本研究の独自の成果である。これにより、氷を融解することにより NGH の生成量増加する現象の物理的根拠を示すことができた。

また、NGH の発生時間の短縮は多くの研究で解決が求められている課題であり、図 10 により示された知見は NGH に関連する幅広い分野への応用が可能である。

(6) 今後の展望

本研究では、前節に示したような成果を得るとともに、図 8, 9 のように高倍率での NGH の観察手法を確立することができた。今後は、図 7 のような NGH 層の断面の観察を高倍率で行い、これまでの観察倍率では測定できなかった NGH 層の厚さを測定することで、定量的な議論が可能となり、さらに詳細な検討が可能となる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- ① 鈴木孝典, 浅岡龍徳, 岡田昌志, プロパンハイドレートの核発生に関する研究, 第 47 回日本伝熱シンポジウム, 2010.5.28, 札幌
- ② 浅岡龍徳, 岡田昌志, 小野正嗣, 氷の融解を利用したプロパンハイドレートの生成促進に関する研究 (氷-プロパン界面におけるハイドレートの生成挙動), 第 46 回日本伝熱シンポジウム, 2009.6.2, 京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅岡 龍徳 (ASAOKA TATSUNORI)
青山学院大学・理工学部・助教

研究者番号 : 30508247