

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360436

研究課題名(和文) ガスハイドレートの自己保存性の発現機構の解明

研究課題名(英文) Study on the mechanism of self-preservation of gas hydrates

研究代表者

佐藤 博 (SATO, Hiroshi)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60283743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円、(間接経費) 4,470,000円

研究成果の概要(和文)：ガスハイドレートの自己保存性発現機構を解明するため、結晶構造がI型のメタンハイドレートとエタンハイドレート、II型であるクリプトンハイドレートの分解速度に対する電解質の効果を検討した。いずれのハイドレートも、電解質と氷との共晶点温度直下では分解が強く抑制され、電解質濃度が比較的大きい場合は、共晶点温度を超えたところで一時的に分解が加速した。自己保存性はガスハイドレート表面に生成した氷膜によって起こり、電解質による氷膜の欠陥修復や局所溶解などによる拡散パスの増減が分解速度を支配していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the mechanism of self-preservation of gas hydrates, the effects of electrolytes on the decomposition rates of methane hydrate (structure I), ethane hydrate (structure I), and krypton hydrate (structure II) were studied. Decomposition was significantly suppressed just below the eutectic temperature of the electrolyte + water system. When the concentration of the electrolyte was relatively high, however, a transitory upsurge in the decomposition rate occurred at the eutectic temperature. We speculate that the presence of electrolyte crystals increases the mobility of water molecules just below the eutectic temperature. This promotes the formation of a contiguous layer of ice that acts as an obstacle to diffusion of the evolved gas. However, when the temperature exceeds the eutectic temperature, the advent of stable liquid causes local melting of the ice layer with consequent weakening of the barrier for gas diffusion.

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：総合工学、エネルギー学

キーワード：ガスハイドレート 自己保存性 天然ガス 新エネルギー エネルギー輸送

1. 研究開始当初の背景

気体分子が水分子の水素結合ネットワークに包接された構造を持つガスハイドレートは、各種の有用なガスを比較的高い密度で貯蔵できる媒体であり、日本近海にもメタンが包接されたメタンハイドレートが大量に発見され非在来型エネルギー資源として注目されている。

メタンハイドレートは大気圧下では 193 K 以下で安定であるが、これから遠く離れた氷点よりやや低い温度域において分解速度が非常に小さいことが知られ、Yakushev ら (1992) によって自己保存性と名付けられた [1]。この性質を利用し、LNG に代わり人工メタンハイドレートとして天然ガスを輸送するプロセスが Gudmundsson ら (1996) によって提案された [2]。LNG 輸送の問題点は約 110 K で操業する液化プラントの莫大な初期コストであり、対して 280 K、6 MPa 近傍で容易に製造できるメタンハイドレートは、プラントコストの低減により、東南アジアから日本といった中距離の輸送では最も総合コストが低減できる。この提案を受け、国内外の企業が商業化を目指しプロセス開発を進めている。申請者ら (大阪大学と三井造船 (株)) も共同研究を通じて開発を進めてきた。

大気圧下、自己保存性発現温度領域での輸送が想定されるため、自己保存性の制御技術の確立がその実現の鍵を握っている。自己保存性は温度、ガス組成、圧力に依存することが広く知られているが、上述のように実際の輸送で変更できるパラメーターは温度だけである。加えて、添加物によっても自己保存性が変化することが断片的に報告されているが、詳細な検討はまだ行われていない。この効果が明確になれば、添加物による自己保存性のコントロールも可能になると期待される。

2. 研究の目的

ガスハイドレートの自己保存性について、申請者らが初めて報告した微量電解質添加の効果を足がかりに、分解速度の測定等を通じて、その発現機構を明らかにすることを目的とする。

特に、価数や溶解度の異なる多数の電解質や、結晶構造の異なる複数のガスハイドレートを研究対象とすること、加えて圧力を変化させた実験を行うことにより、複雑に関係する各要因を分離し、普遍的なガスハイドレートの自己保存性の発現機構の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、微量の電解質を加えた原料水から製造したガスハイドレートの分解速度を測定し、ガスハイドレートの自己保存性に対する電解質の効果を検討した。

まず、電解質としては一価と二価のイオンを組み合わせて $MgCl_2$ 、 $NaCl$ 、 NH_4Cl 、 KCl 、 Na_2SO_4 を選定した。

また、ガスハイドレートとしては天然ガスの主要成分であるメタンおよびエタンのハイドレートをまず対象とした。これらはいずれも構造 I 型と呼ばれる結晶構造で、メタンは S ケージ (12 面体) と M ケージ (14 面体) の両方を、エタンは M ケージのみを占有することが知られている。ガスハイドレートの主要な結晶構造としてもう一つ構造 II 型があり、混合ガスである天然ガスのハイドレートは基本的にこちらの構造を取ることから重要であり、その例としてクリプトンハイドレート (S ケージと L ケージ (16 面体) の両方を占有) についても検討を行った。

実験に用いたガスハイドレート試料は、上述の電解質の一つを 1 あるいは 34 mol/m³ の濃度で含有する水を原料ガスで加圧することで製造した。

自己保存性の検討は、以下の二つの装置でガスハイドレート試料の分解速度を測定することによって実施した。

一つは、大気圧における分解速度を、分解に伴って放出される気体の体積を測定する方法 (以下「流量計法」という) で、その装置の概略図を図 1 に示す。試料の分解による気体の放出に伴って袋が膨らみ、同じ体積の空気がガラス容器から押し出されることを利用している。

もう一つは、本研究費で購入した高圧熱天秤を用いる方法で、図 2 に示す高圧熱天秤を用いて、分解に伴って変化する試料質量を測定する方法である。この装置は、高圧部分と上部の電子天秤部分とからなり、高圧部分は任意のガスで加圧できるようになっている。高圧部分の上部には永久磁石があり、そこから下方に伸びるロッドの先端にはガスハイドレート試料を入れる容器が取り付けられている。高圧部分の外部、永久磁石と向かい合う位置には電磁石があって、この電磁石の電流は永久磁石の位置が一定になるように調整されている。そして電磁石は図の範囲外、上方にある電子天秤から取り付けられてお

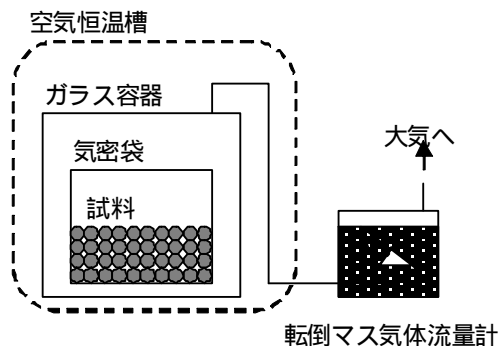


図 1 流量計法による分解速度測定

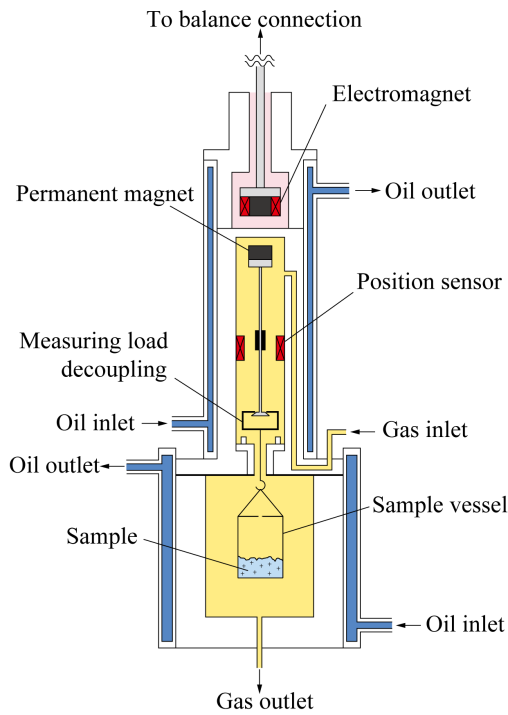


図2 天秤法で用いた高圧熱天秤

り、試料 + 永久磁石 + 電磁石の「重量」が測定される。高圧容器内部の温度・圧力・気体組成から浮力を計算することで、試料の質量を知ることができる。

4. 研究成果

図3は純水、1 および 34 mol/m³ の NaCl 水溶液から調製したメタンハイドレートを、大気圧下で 233 から 273 K まで 0.2 K/h で昇温し、流量計法で分解速度を測定した結果である。図の横軸は昇温開始からの時間を示し、上の軸には対応する温度を示している。縦軸は、実験開始時のメタン含有率を基準とする、試料中のメタン残存率である。残存率は温度の上昇（時間の経過）とともに減少している。いずれの条件においても、グラフの傾きが温度に依存して変化しており、分解速度すなわち自己保存性に対して温度が重大な影響を与えていることが分かる。

最も特徴的な挙動は 34 mol/m³ の場合であり、247-252 K における分解が強く抑制されるとともに、252 K において一時的に分解速度が急増している。この 252 K 近傍において、1 mol/m³ の場合はその上下の温度域に比べて分解が抑制されているのに対し、NaCl を添加しない場合はその上下の温度域よりも分解速度が大きい。したがって、NaCl を添加することが、この温度域における分解挙動を大きく変化させることが明らかになった。

また、温度が 273 K に近づくと分解速度が大きくなり、完全に分解する。自己保存性は氷点を超えると発現しないことが知られており、氷点に近づくことで自己保存性が弱まり、完全に分解したものと考えられる。また、電解質を添加することにより、この完全分解

はより低温から始まること分かる。

このように、電解質の添加とその濃度により分解速度が変化することが明らかになった。そこで、種々の電解質を、1 価のイオンの濃度が 34 mol/m³ となるように加え、それらの試料の分解速度を測定した。結果を図4に示す。MgCl₂ を添加した場合を除き、特定の温度で一時的な急激な分解が見られ、逆にその直下の温度域では分解が強く抑制されることが分かる。この特定の温度は、添加した電解質と氷との共晶点温度に関係していると考え、その温度を図中に三角の記号で示した。分解速度が大きく変化する温度は共晶点温度と関係があることが一目瞭然である。

電解質結晶が氷あるいはハイドレートと共存している系では、系の温度が共晶点温度を超えると、結晶が周囲の氷またはハイドレートを溶かして、「安定な」水溶液相が出現する。ガスハイドレートの表面を氷が覆って自己保存性が発現しているならば、このような水溶液相の生成の際、氷膜の一部を溶解するので、ガスの拡散パスが出現して分解速度

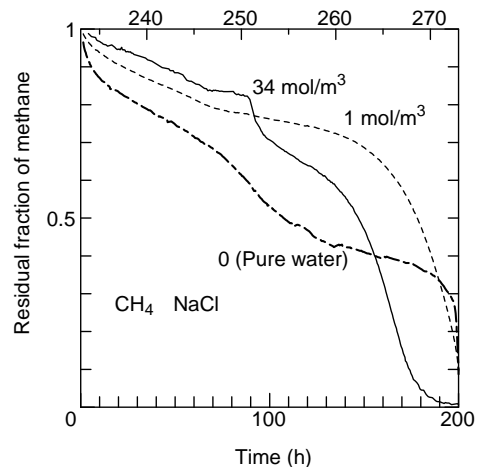


図3 異なる濃度で NaCl を添加したメタンハイドレートの昇温分解挙動

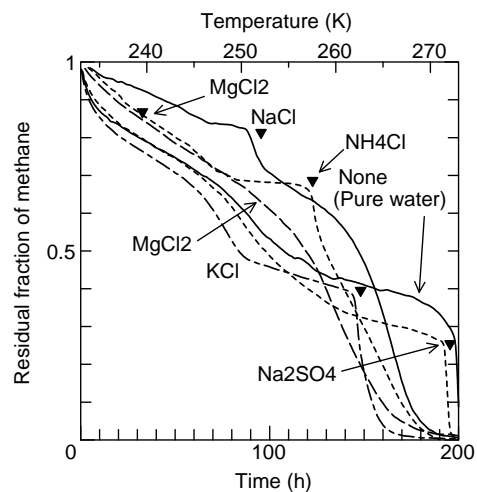


図4 種々の電解質を添加したメタンハイドレートの昇温分解挙動

が増加することが考えられる。

一方、共晶点温度直下の温度域では、分解が強く抑制された。このことは、以下のように考えることで説明できる。氷がガスハイドレートの分解を抑制するには、粒界や転位などの、拡散パスとなりうる欠陥が少ないことが必要であると報告されている[3]。一方、氷点以下の温度域でガスハイドレートを分解させたとき、一旦過冷却水が生成して、その後凍ることが視覚的に確認されている[4]。過冷却水のように移動度が高く、準安定な相は、氷の欠陥修復を促進するので、自己保存性を高めると考えられる。一方、電解質結晶の周りでは、氷点ではなく共晶点温度直下の温度域でこのような移動度の高い氷が生成すると考えられる。このことが、共晶点温度直下で分解速度が大きく低下する原因であろう。

つまり、ガスハイドレートの自己保存性はガスハイドレートの表面を覆う氷膜によって起こり、その強さは氷膜の欠陥の多寡に依存していると提案する。この機構が正しいとするならば、ハイドレートを形成するガスの種類、ハイドレートの結晶構造、そして圧力に依存せず、添加した電解質が同じであれば、同じ温度（共晶点温度）を境に分解速度が大きく変化することが予想される。そこで、メタンハイドレートと同じく構造Ⅰ型のエタンハイドレート（ただし、メタン分子はハイドレートの12面体ケージと14面体ケージ両方をメタンが占有するのに対し、エタン分子は14面体ケージのみを占有する）と、構造Ⅱ型であるクリプトンハイドレートについて実験を行ったところ、メタンハイドレートと同様に共晶点温度近傍で分解速度が大きく変化することを確認できた。さらに、高圧天秤を用いて異なる圧力での分解速度を測定し、共晶点温度近傍での異常性は圧力にも依存しないことを確認した。

以上のことから、ガスハイドレートの自己保存性はガスハイドレート表面に生成した氷膜によって起こり、電解質による欠陥の修復や局所溶解などによる拡散パスの増減が分解速度を支配していることが明らかになった。また、ガスハイドレートの貯蔵・輸送を行う際、その温度に応じた適切な電解質を添加することで分解抑制が可能であることも示した。

（参考文献）

- [1] V.S. Yakushev, V.A. Isotomin, In: Maeno, N. and Hondoh, T. (Eds.), Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, pp. 136-140 (1992)
- [2] J. Gudmundsson, A. Borrehaug, Proceedings of the 2nd International Conference of Natural Gas Hydrates, Toulouse, pp. 415-422 (1996)
- [3] A. Falenty, W.F. Kuhs, Journal of Physical Chemistry B, 113, 15975-15988

(2009)

[4] V.P. Melnikov, A.N. Nesterov, A.M. Reshetnikov, A.G. Zavadovsky, Chemical Engineering Science, 64, 1160-1166 (2009)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

Hiroshi Sato, Hiroya Sakamoto, Shotaro Ogino, Hiroko Mimachi, Takahiro Kinoshita, Toru Iwasaki, Kenichi Sano, Kazunari Ohgaki, Self-Preservation of Methane Hydrate Revealed Immediately below the Eutectic Temperature of the Mother Electrolyte Solution, Chemical Engineering Science, 査読有, Vol. 91, 2013, pp. 86-89
DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.014

〔学会発表〕(計 2件)

阪本寛弥、荻野彰太郎、三町博子、木下貴博、高橋正浩、佐藤博、大垣一成、高圧天秤を用いたメタンハイドレートの分解速度測定、第53回高圧討論会、2012年11月07日～09日、大阪大学

荻野彰太郎、三町博子、木下貴博、佐藤博、大垣一成、高圧力下におけるエタンハイドレートの分解速度測定、第54回高圧討論会、2013年11月14日～16日、朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：ガスハイドレートの貯蔵方法及びガスハイドレートの貯蔵装置
発明者：大垣一成、佐藤博、菅原武、橋本俊輔、三町博子、高橋正浩、岩崎徹、木下貴博
権利者：大阪大学・三井造船
種類：特許
番号：特許願 2012-228001
出願年月日：2012年10月15日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 博 (SATO, Hiroshi)
大阪大学・基礎工学研究科・准教授
研究者番号：60283743

(2)研究分担者

大垣 一成 (OHGAKI, Kazunari)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号：80107078

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

岩崎 徹 (IWASAKI, Toru)

三井造船・技術総括部

高橋 正浩 (TAKAHASHI, Masahiro)

三井造船・千葉技術開発センター

三町 博子 (MIMACHI, Hiroko)

三井造船・千葉技術開発センター

木下 貴博 (KINOSHITA, Takahiro)

三井造船・千葉技術開発センター