

シクロペンタン中に保存されたメタンハイドレートの3次元密度分布解析 Three-dimensional density distribution analysis of methane hydrate stored in liquid cyclopentane

竹谷敏^{1,2*}, 室町実大¹, 平野馨一², 兵藤一行², 米山明男^{2,3}

¹産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第五

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

³九州シンクロトロン光研究センター, 〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8 丁目 7
Satoshi TAKEYA^{1,2,*}, Sanehiro MUROMACHI¹, Keiichi HIRANO², Kazuyuki HYODO²
and Akio YONEYAMA^{2,3}

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator
Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³SAGA Light Source, 8-7 Yayoigaoka Tosu, Saga 841-0005, Japan

1 はじめに

ガスハイドレートは、結晶構造内に体積の 100 倍以上のガスを保持することができる。このため、ガスハイドレートをを用い、液化天然ガスに代わるメタン (CH₄) や天然ガスなどガス貯蔵媒体としての研究がなされている。CH₄ ハイドレートが安定な温度・圧力は、1 気圧の CH₄ ガス雰囲気下で 193.2 K 以下の温度であるが、この領域から外れた温度条件下であっても、氷の融点 (273K) 以下ではその分解が抑制され保存される。この現象はガスハイドレートの自己保存 [1] と呼ばれている。具体的には、バルクの CH₄ ハイドレートは薄い氷膜 (~100 μm) で覆われることにより安定化し [2]、大気圧下 250 K 付近温度でも数ヶ月間の貯蔵に成功している。この技術が、プラントスケールへの適用可能であることも検証されている [3]。

CH₄ ハイドレートの外表面が、氷よりも融点の高い結晶膜で覆われることにより、常圧下の氷の融点近傍の温度で CH₄ ハイドレートの解離を防ぎ、安定に保存することができるかもしれない。この考えに基づき、我々は先行研究において、共に II 型の結晶構造のシクロペンタン (CP) ハイドレート (1 気圧での融点 280.8 K) でテトラヒドロフラン (THF) ハイドレート (1 気圧での融点 277.5 K) の外表面を覆うことにより、THF ハイドレートを通常の融点以上の過熱状態での保存に成功した [4]。

本研究では、I 型 CH₄ ハイドレートを II 型 CP ハイドレート (融点 280.8 K) で覆うことで、ガスハイドレート被覆法の適用可能性を検証した。この技術の確立に成功すれば、従来のガスハイドレートの自己保存よりもより高温での保存が可能となる。

2 実験

CP は氷融点下の温度でも液体であり、280.8 K 以下の 1 気圧下で水と反応し、II 型ハイドレートを形成する。CH₄ ハイドレートのバルク試料 (~10 mm)

の液中での分解過程の非破壊観察のため、DEI 法を用いた位相コントラスト X 線 CT (位相 CT) 測定を実施した。実験は、高エネルギー加速器研究機構のシンクロトロン放射光 (BL-14C) において、35 keV の単色 X 線を用いて行った。測定は、1 気圧条件下で、試料温度を 273 K 以下の任意温度に制御した状態での測定を行った。測定中には試料を 360 度回転し、試料内の内部構造の位相コントラスト測定をおこない、X 線 CT 画像を取得した。

3 結果および考察

図 1 に、液体 CP 中に浸けた粒径約 10 mm のバルク状 CH₄ ハイドレートの X 線 CT 画像を示す。図中に CH₄ ハイドレートの外表面が薄く僅かに変化している。この色の濃い部分が、CH₄ ハイドレートから CP ハイドレートへの構造変化により密度が変化した部分を示している。CH₄ ハイドレートが液体 CP と接触すると、部分的に分解し、CP ハイドレート膜が形成される。測定温度は 263 K であるが、CH₄ ハイドレートの外表面を CP ハイドレート膜で被覆し、安定領域外である氷の融点直下の温度 (~270 K : 通常の CH₄ ハイドレートの解離温度より ~80 K 高い) でも分解が抑制される状態が位相 CT の計測で確認された。

一方、粒径 20 μm 程度以下の CH₄ ハイドレート粉末と CP とを 100 K 以下の温度で等量混合し、昇温によりハイドレート結晶が変化する様子をラボの粉末 X 線回折測定で調べた。X 線回折の特定の回折ピークの積分強度の温度変化から、ガスハイドレート結晶の分解率を求めた。CH₄ ハイドレートの解離が非常に抑制され、微粉末状であっても 268 K までほぼ 50 % の CH₄ ハイドレートが保存されることが確認できた [5]。

純粋な CH₄ ハイドレートの場合、273 K で安定に保存するためには 2.7 MPa 以上のガス圧が必要であ

るが、今回研究したプロセスにより、不安定なガスハイドレートをより安定な第二のガスハイドレートの薄い層で覆うことで、大気圧下で安定化させることができることを実験的に示すことができた。この開発したガスハイドレート貯蔵技術は、従来よりも温和な条件でのガス貯蔵・輸送の可能性を示すものである。

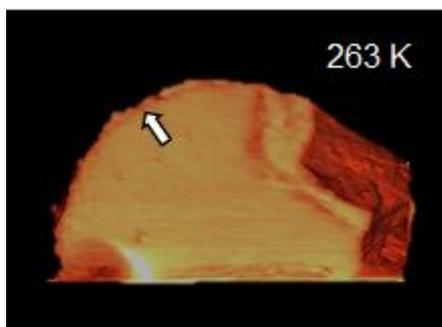


図 1 : 液体 CP のバルク状 CH₄ハイドレート
(粒径約 10 mm)

図中矢印の僅かに色の濃い部分が、CPハイドレートへの構造変化により密度の変化した部分を示している

謝辞

本研究は、J. A. Ripmeester (NRC Canada)との共同で行ったものであり、また、JSPS 科研費 20K05440 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] V. S. Yakushev and V. I Istomin, *Physics and Chemistry of Ice*. Hokkaido Univ. Press Sapporo 136 (1992).
- [2] S. Takeya, et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 16193 (2011).
- [3] H. Mimachi, et al. *Energy Fuels* **29**, 4827 (2015).
- [4] H. Sharifi, et al., *J. Phys. Chem. C* **122**, 17019 (2018).
- [5] S. Takeya, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 2130 (2022).

* s.takeya@aist.go.jp