

位相 X 線 CT を利用したペレット状天然ガスハイドレートの内部構造解析

三町博子¹, 竹谷敏², 米山明男³, 兵藤一行^{4,5}, 武田徹⁶

¹三井造船株式会社, ²産業技術総合研究所, ³株式会社日立製作所

⁴物質構造科学研究所, ⁵総合研究大学院大学, ⁶北里大学

Internal Structure of Molded Natural Gas Hydrates by Phase Contrast X-ray Computed Tomography

Hiroko MIMACHI¹, Satoshi TAKEYA², Akio YONEYAMA³, Kazuyuki HYODO^{4,5}, Tohoru TAKEDA⁶

¹Mitsui Engineering and Shipbuilding Co., Ltd., ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

³Hitachi Ltd., ⁴Institute of Materials Structure Science,

⁵School of High Energy Accelerator Science, SOKENDAI, ⁶Kitasato University

Abstract

天然ガスの新たな貯蔵手段の一つの候補として注目される天然ガスハイドレートをペレット状に製造し、その内部構造を位相 X 線 CT により調べた。ペレット状の天然ガスハイドレートは、温度 253 K、大気圧の下で約 3 ヶ月間貯蔵した後でも重量比 70% の天然ガスハイドレートを保持していた。また、貯蔵中にペレットの表面は分解し、約 3 ヶ月で厚さ 100 μm 程度の氷膜が生じたが、内部に顕著な分解は確認されなかった。

1. はじめに

天然ガスは燃焼時の二酸化炭素排出量が石炭や石油に比べて少ないことからクリーンなエネルギーとして利用が拡大している [1]。天然ガスの供給はパイプラインや液化天然ガス (Liquefied Natural Gas: LNG) による輸送が主流であるが、近年は圧縮天然ガス (Compressed Natural Gas: CNG)、化学転換による液体燃料 (Gas to Liquids: GTL)、天然ガス液 (Natural Gas Liquids: NGL) 等の形態による輸送手段も検討されており、天然ガスハイドレートはそのうちの一つとして研究対象になっている [1-3]。

天然ガスハイドレートとは、水分子の作る籠構造の中にメタン、エタン、プロパン等の天然ガス分子が入った、氷に良く似た密度と外観を備えた包接水和物 (クラスレートハイドレート) である。一般的には低温、高圧の条件で水とガスから生成するため、地球上でも水深数千メートルの深海底面下や永久凍土層に存在し、特に包接するガスがメタンのみの場合はメタンハイドレートと呼ばれる。メタンハイドレートの場合、体積の約 160 倍のガスを包接し、例えば 273 K ではおよそ 2.6 MPa 以上の高圧条件下で安定である。しかし、「自己保存 (self-preservation)」あるいは「anomalous preservation」と呼ばれる現象により、大気圧の下、氷融点直下の温度域でも数か月以上もの間、準安定に存在することが知られている [4-5]。自己保存効果は、ガスハイドレートの一部が分解して生じた水が氷となって自身の表面を覆うことで発現すると考えられているが、その氷の詳細な分布状況については明らかになっていない。これは、メタンハイドレートや天然ガスハイドレートの密度

と氷の密度の差が小さいために、吸収型の X 線 CT では識別が困難であり、造影剤の添加や天然ガス成分の炭化水素ガスより分子量の大きいガスの使用が必要であることが要因である [6-8]。

位相 X 線 CT は、X 線が試料を透過する際に変化する位相から像を構成する非破壊観察手法である。試料が軽元素から構成される場合、位相 X 線 CT による測定の感度は強度変化すなわち吸収型の X 線 CT に比べて 1000 倍以上であり [9]、天然ガスハイドレートと氷のように密度差の小さい物質でも両者の識別が可能である [10-11]。

今回は、天然ガスの貯蔵を目的として連続製造プラントでペレット状の天然ガスハイドレートを製造し、その内部構造を位相 X 線 CT を適用して調べた。本手法によって、高い自己保存効果を示すペレット状天然ガスハイドレートにおける氷の分布を取得したので紹介する。

2. 実験方法

2-1. 天然ガスハイドレートの製造

天然ガスハイドレート試料の製造プロセスを Fig. 1 に示す。反応器に模擬天然ガス (メタン 91.5%, エタン 6.7%, プロパン 1.8%) と水を導入して、温度 278 K、圧力 5.5 MPa の下で天然ガスハイドレート重量比率 (ハイドレート率) 15% のスラリーを生成した。続いて、同温度、同圧力条件でスラリーを脱水して天然ガスハイドレート率を 40% に高めた後、成形して天然ガスハイドレート率 70 ~ 90%、25×20×16 mm のピロー型ペレット状の天然ガスハイドレートを製造した (Fig. 2)。なお、試料中の残り

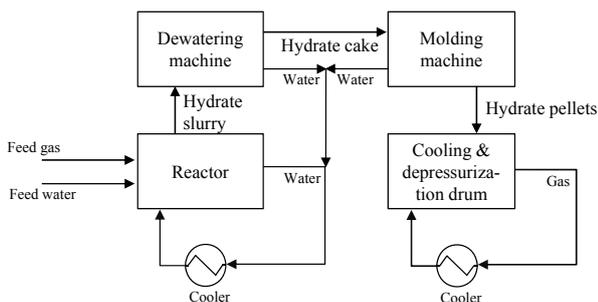


Figure 1 Production scheme of natural gas hydrate pellets.



Figure 2 Natural gas hydrate pellet at 253 K under atmospheric pressure.

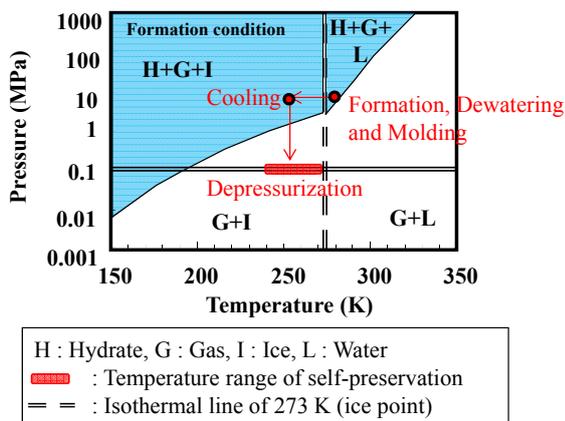


Figure 3 Operating conditions of natural gas hydrate pellets.

の10～30%は天然ガスハイドレート化していない水である。成形した天然ガスハイドレートは5.5 MPaの高圧状態で253 Kまで冷却し、その後、大気圧まで圧力を下げて製造装置から取り出した (Fig. 3)。

2-2. 天然ガスハイドレート貯蔵試料の採取及び組成分析

製造したペレット状の天然ガスハイドレートは、253 K、大気圧で製造装置から取り出した直後、また、同条件で2週間 (14日) 及び約3ヶ月間 (93日) 貯蔵した後にそれぞれ採取し、それ以降の試料の分解を避けるため、約85 Kの液体窒素蒸気雰囲気中で保管した。天然ガスハイドレートの包接ガス組成は、試料を室温で分解し、放出されたガスを回収してガスクロマトグラフィー (Micro GC CP4900, Varian 社製) により分析した。自己保存の指標となる天然

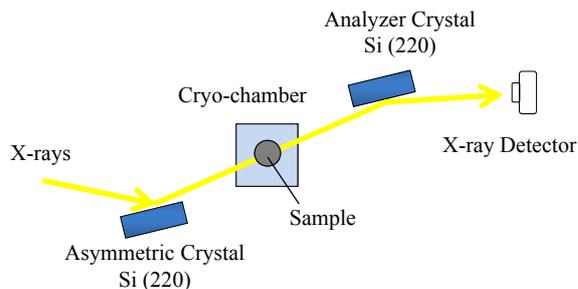


Figure 4 Operating conditions of natural gas hydrate pellets.

Table 1 Main measurement conditions of DEI.

| Storage period | 0 day | 14 days | 93 days |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Field of view | 50.1 × 33.0 mm | 50.1 × 33.0 mm | 16.6 × 14.0 mm |
| Pixel size | 25 μm | 25 μm | 6.5 μm |
| Exposure time | 1 s | 1 s | 0.5 s |
| Number of scans | 11 points | 15 points | 11 points |
| Number of projections | 510 projections / 360 degrees | 510 projections / 360 degrees | 510 projections / 360 degrees |

ガスハイドレート率は粉末X線回折 (Ultima III, リガク社製) により123 Kにて、 $6^\circ < 2\theta < 60^\circ$ 、ステップ幅 0.02° で取得した [11, 13-14]。

2-3. 位相X線CTによる天然ガスハイドレート測定

ペレット状の天然ガスハイドレートの位相X線CTは、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのBL-14Cに設置された Fig. 4に示す屈折イメージング (Diffraction Enhanced Imaging: DEI) システムにより実施した。本手法では、屈折角が位相シフトの空間的な微分の関数として与えられることに基づき、試料によって生じたX線の屈折角の検出とその空間的な積分から位相シフトを求めることが可能である。試料である天然ガスハイドレートは、不要な分解を防ぐため150 K以下の液体窒素蒸気の雰囲気中で加工した後、測定中の分解防止と試料表面に起因するアーチファクトの低減のため、 193 ± 1 Kの酢酸メチル液に浸して測定した。主な測定条件は Table 1に示す通りである。X線のエネルギーは35 keVとし、密度分解能 ~ 0.01 g/cm³ [15]、空間分解能0.04 mm [10]でペレット状の天然ガスハイドレートのDEI像を取得した。

3. 結果

3-1. ペレット状の天然ガスハイドレートの貯蔵性能

製造直後のペレット状の天然ガスハイドレートのガス組成は、メタン90.2%、エタン7.7%、プロパン2.1%であり、原料ガス組成と同等ガス組成の天然ガスハイドレートが製造されていることが確認された。また、253 Kで14日間、93日間の貯蔵を経たもののガス組成は製造直後の値に対し、メタン、エタン、プロパンそれぞれが1%point未満の誤差範囲に収まり、包接ガス組成は貯蔵期間中ほぼ一定であった。粉末X線回折から求めた製造直後の天然ガスハイドレート率は70%、14日後は70%、93日後は73%であった (Fig. 5)。天然ガスハイドレート率は各々別の個体のペ

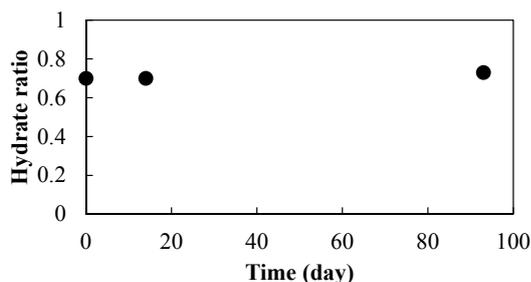


Figure 5 Variations of hydrate ratio with storage time at 253 K.

レットから求めたものであり、93日後の天然ガスハイドレート率がより貯蔵期間が短いものよりも若干高い点については、ペレットの個体差に起因すると考える。すなわち、253 K、大気圧の下でペレット状の天然ガスハイドレートを貯蔵した場合、約3ヶ月間は急激な分解はなく、試料重量の約7割の天然ガスハイドレートが貯蔵されたことが示された。

3-2. 位相X線CTによる氷の分布

3-1のとおり高い貯蔵性能を示したペレット状の天然ガスハイドレートの内部の構造は、DEI法を利用した位相X線CTにより取得した。Fig. 6は253 K、大気圧で0～93日間貯蔵したペレット状の天然ガスハイドレートの断層像である。ここでは密度の違いが色調に反映されており、概ね黒色が酢酸メチル液、灰色が天然ガスハイドレート、白色が氷を示し、色調が明るいほど密度の小さい物質となる。なお、Fig. 6bとFig. 6cに見られる年輪状の模様はリングアーチファクト（疑似像）であり、試料の密度分布に起因するものではない。それぞれの図中に矢印で示した縁は試料の未加工面、すなわち、製造後から貯蔵環境に曝された表面（オリジナル面）であり、それ以外の縁は測定直前に加工した面である。

天然ガスハイドレートは、分解するとガスが抜けてその場に水が残るため、本測定においては氷の分布が分解の指標になる。Fig. 6aより、製造直後の試料は全体の色調が均一であり、空隙を含まず密なペレットであることがわかった。14日後になるとオリジナル面に沿って氷が出現し(Fig. 6b)、93日後にはその厚さは100 μm程度になった (Fig.

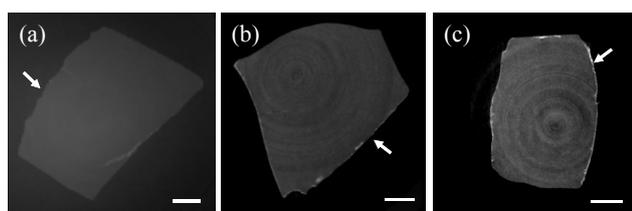


Figure 6 Cross-section images of a part of natural gas hydrate pellets. Storage periods of the samples at 253 K are (a) 0 day (just after formation), (b) 14 days and (c) 93 days. Scale bars show 2 mm in length. Arrows indicate original outer surfaces of the pellets. Ring patterns in the cross-section images are artifact of X-ray CT imaging.

6c)。製造直後には空間分解能以下であったオリジナル面の氷膜が貯蔵時間の経過とともに成長したものと考えられる。なお、Fig. 6aとFig. 6bでは内部にわずかに線状の氷が存在するが、これが製造の段階で存在していたものか、あるいは貯蔵中の分解や試料加工に起因するものであるかは明らかでない。しかしながら、試料内部のこれ以外の部分には明確な氷の存在は確認されず、確かに天然ガスハイドレートが保存されたことが重要である。

以上より、ペレット状の天然ガスハイドレートの表面には貯蔵時間の経過に伴い氷膜の厚さの増加が見られるものの、その厚さは約3ヶ月で100 μm程度にとどまり、内部の天然ガスハイドレートは保持されていることが位相X線CTによって明らかになった。

4. まとめ

天然ガスの貯蔵方法の一つとして天然ガスハイドレートに着目し、その貯蔵特性と構造を調べた。連続製造プラントにて、天然ガスを模擬したメタン、エタン、プロパンの混合ガスを包接するペレット状の天然ガスハイドレートを製造し、253 K、大気圧で貯蔵を行った。その結果、約3ヶ月後も重量比で7割の天然ガスハイドレートを保存することが可能であることが示された。このように高い保存性を示すペレット状天然ガスハイドレートの形態観察をDEI法を利用した位相X線CTで行ったところ、ペレットの表面は天然ガスハイドレートの分解により形成された厚さ100 μm程度の氷膜で覆われていることがわかった。一方、その内部は密に成形された天然ガスハイドレートが分解しないで保持されていることも明らかになった。本結果は、ペレット状の天然ガスハイドレートの自己保存効果とマクロな構造特性の相関を示すものであり、貯蔵の観点からの製造プロセスの妥当性を裏付けるものであると同時に、ガスハイドレートの自己保存効果に対する基礎的な知見としても意義あるものである。

謝辞

本研究におけるDEI法を利用した位相X線CTは課題番号2013C307、2014C305の下で行った。

引用文献

- [1] Exxon Mobil Corporation, The Outlook for Energy: A View to 2040, 2015.
- [2] J. S. Gudmundsson, US Patent 5,536,893A, Jul. 16, 1996.
- [3] G. Rehder, R. Eckl, M. Elfgén, A. Falenty, R. Hamann, N. Kähler, W. F. Kuhs, H. Osterkamp and C. Windmeier, *Energies* **5**, 2499 (2012).
- [4] V. S. Yakushev and V. A. Istomin, *Physics and Chemistry of Ice*, Hokkaido University Press, 136 (1992).
- [5] L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby and W. B. Durham, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1756 (2001).
- [6] M. M. Murshed, S. A. Klapp, F. Enzmann, T. Szeder, T. Huthwelker, M. Stampanoni, F. Marone, C. Hintermüller,

- G. Bohrmann, W. F. Kuhs and M. Kersten, Geophys. Res. Lett. **35**, L23612 (2008).
- [7] P. Kerkar, K. W. Jones, R. Kleinberg, W. B. Lindquist, S. Tomov, H. Feng and D. Mahajan, Appl. Phys. Lett. **95**, 024102 (2009).
- [8] Y. Jin, J. Nagao, J. Hayashi, W. Shimada, T. Ebinuma and H. Narita, J. Phys. Chem. C **112**, 17253 (2008).
- [9] A. Momose and J. Fukuda, Med. Phys. **22**, 375 (1995).
- [10] S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, T. Takeda, H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, K. Sano, H. Yamawaki and Y. Gotoh, J. Phys. Chem. C **115**, 16193 (2011).
- [11] S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, H. Mimachi, M. Takahashi, K. Sano, K. Hyodo, T. Takeda, Y. Gotoh, J. Phys. Chem. C **116**, 13842 (2012).
- [12] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. **130**, 15 (2007).
- [13] H. Mimachi, S. Takeya, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, Y. Gotoh and T. Murayama, Chem. Eng. Sci. **118**, 208 (2014).
- [14] H. Mimachi, M. Takahashi, S. Takeya, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda and T. Murayama, Energy Fuels **29**, 4827 (2015).
- [15] A. Yoneyama, J. Wu, K. Hyodo and T. Takeda, Med. Phys. **35**, 4724 (2008).

(原稿受付日: 2015年10月8日)

著者紹介

三町博子 Hiroko MIMACHI



三井造船株式会社 技術開発本部
千葉技術開発センター 主任
〒290-8531 千葉県市原市八幡海岸通1
TEL: 0436-41-1110 FAX: 0436-43-1785
e-mail: h-mimachi@mes.co.jp
略歴: 2006年3月大阪大学大学院原子

力工学専攻博士前期課程修了。2006年4月より現職。

最近の研究: 本号の内容

趣味: 旅行, カフェ巡り, 温泉

竹谷敏 Satoshi TAKEYA



国立研究開発法人産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門 精密結晶構造
解析グループ 主任研究員
〒305-8565
茨城県つくば市東1-1-1 中央第5
TEL: 029-861-6006 FAX: 029-861-4845

E-mail: s.takeya@aist.go.jp

略歴: 2000年北海道大学大学院地球環境科学研究科博士課程修了。産業技術総合研究所に勤務, 組織改編を経て2015年より現職。

最近の研究: 温度制御下での軽元素材料の可視化

趣味: 旅行

米山明男 Akio YONEYAMA



株式会社日立製作所 研究開発グループ
主任研究員
〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪
1-280
TEL: 042-323-1111
E-mail: akio.yoneyama.bu@hitachi.com

略歴: 1994年東京農工大学大学院工学研究科博士前期課程修了。同年(株)日立製作所中央研究所に入社。2006年より現職。博士(学術)。

最近の研究: 放射光イメージング

趣味: 百名山に挑戦中 (25/100)

兵藤一行 Kazuyuki HYODO

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

TEL: 029-864-1171 FAX: 029-864-2801

E-mail: kazuyuki.hyodo@kek.jp

略歴: 筑波大学大学院博士課程医学研究科修了後, 高エネルギー物理学研究所勤務, 組織改編を経て2012年より現職。

武田徹 Tohoru TAKEDA



北里大学医療衛生学部 教授
〒252-0373
神奈川県相模原市南区北里1-15-1
TEL: 042-778-8312
E-mail: t.takeda@kitasato-u.ac.jp

略歴: 1985年筑波大学大学院医学研究科修了(医学博士)。同年筑波大学附属病院医員。1987年筑波大学臨床医学系講師。2004年筑波大学大学院人間総合科学研究科講師。2009年より現職。

最近の研究: 位相X線イメージング法の生体応用。特に, 認知症診断と癌領域診断。

趣味: 歴史研究, テニス