

位相 X 線イメージングを利用した天然ガス貯蔵
のためのガスハイドレートペレットの開発に関
する基礎的検討

三町 博子

博士（工学）

平成 27 年度

（2015）

位相 X 線イメージングを利用した
天然ガス貯蔵のためのガスハイドレートペレット
の開発に関する基礎的検討

三町 博子

総合研究大学院大学
高エネルギー加速器研究科
物質構造科学専攻

平成 27 年度
(2015)

目次

第1章 序論	4
1. 1 天然ガスハイドレートによるガス貯蔵	4
1. 2 ガスハイドレートとは	7
1. 2. 1 ガスハイドレートの結晶構造と平衡条件	7
1. 2. 2 ガスハイドレートの自己保存現象	11
1. 3 天然ガス貯蔵を目的とした天然ガスハイドレートペレットの製造方法とその性能	16
1. 3. 1 天然ガスハイドレートペレットの連続製造	16
1. 3. 2 天然ガスハイドレートペレットの成形雰囲気の影響	21
1. 4 第1章のまとめ	28
1. 5 本研究の目的	28
第2章 天然ガスハイドレートペレットの内部構造解析	30
2. 1 天然ガスハイドレートのイメージングにおける課題	30
2. 2 位相X線CTの原理	32
2. 3 位相シフトの検出方法と天然ガスハイドレートペレットへの適用	34
2. 4 第2章のまとめ	39
第3章 天然ガスハイドレートペレットの定量解析および観察方法	41
3. 1 天然ガスハイドレートペレットの製造方法	41
3. 1. 1 ベンチスケールの連続製造方法	41
3. 1. 2 一軸圧縮型製造装置による製造方法	42
3. 2 天然ガスハイドレートペレット試料の保管および加工方法	45
3. 2. 1 保管方法	45
3. 2. 2 製造直後の試料の加工方法 (253 K、空気雰囲気)	45
3. 2. 3 保管後の試料の加工方法 (123 K以下、窒素雰囲気)	46
3. 3 天然ガスハイドレートペレットの定量解析	47
3. 3. 1 分解ガス量の測定	47
3. 3. 2 粉末X線回折	49
3. 4 天然ガスハイドレートペレットの観察方法	50
3. 4. 1 位相X線CT測定	50
3. 4. 2 走査型電子顕微鏡観察	54
3. 5 第3章のまとめ	54
第4章 天然ガスハイドレートペレットの改良	55
4. 1 天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性能	55
4. 2 位相X線CTおよび粉末X線回折による品質低下要因の検討	56
4. 3 貯蔵性能向上の検証	62
4. 4 貯蔵性能の高い天然ガスハイドレートペレットの製造条件と貯蔵機構	73
4. 5 第4章のまとめ	76
第5章 天然ガスハイドレートペレットの貯蔵機構への比表面積の影響	78
5. 1 試料径の異なる天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性能	78
5. 2 ガスハイドレート率に基づく氷膜厚さの推算	80
5. 3 位相X線CTによる氷膜厚さの検証	82
5. 4 第5章のまとめ	88
第6章 不純物共存下におけるガスハイドレートペレットの貯蔵機構	89

6. 1 塩化ナトリウム濃度および試料径のメタンハイドレートペレットの貯蔵性能への影響.....	89
6. 2 塩化ナトリウム含有メタンハイドレートペレットの分解進行過程の観察.....	93
6. 3 塩化ナトリウムと水の相図に基づくメタンハイドレートペレットの貯蔵機構.....	104
6. 4 第6章のまとめ.....	106
第7章 結論.....	107
論文及び口頭発表のリスト.....	111
謝辞.....	114
参考文献.....	115
付録.....	123
1. DEIの測定フロー.....	123
2. ガスハイドレート率からの氷膜厚さの算出手順.....	126

第1章 序論

1. 1 天然ガスハイドレートによるガス貯蔵

近年の中国、インドなどを中心とした新興国¹の急速な経済成長に伴い世界的なエネルギー需要が高まっている (Fig. 1.1) [1]。2000年には世界で97.99億トンであった一次エネルギー消費量は2011年には約1.3倍に増加し、2035年には2011年のさらに約1.3倍にまで上昇する見込みである。資源量の少ない日本では消費する化石燃料の92%は輸入に頼っており[2]、特に東北地方太平洋沖地震を契機として原子力発電の発電量が減少した2011年以降は、輸入量の増加が顕著である。現在は、エネルギーセキュリティの観点から化石燃料の輸入元を分散する検討が始まっており、2016年以降には日本に米国のシェールガスを液化天然ガス (liquefied natural gas、略記LNG) として輸入する計画になっている[3]。

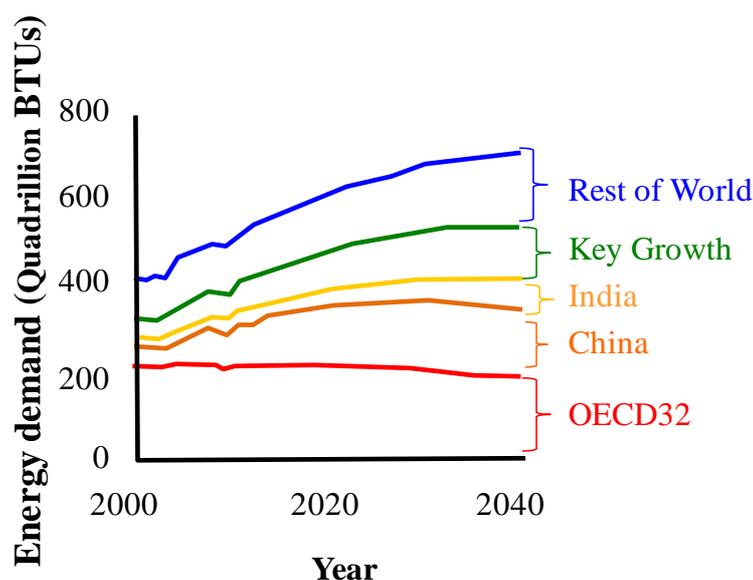


Figure 1.1 World energy demand. [1]

¹ 人口増加と生活水準の向上によって各国のエネルギー市場が著しく拡大すると予測される10カ国を Key growth と分類。ここでは、ブラジル、メキシコ、南アフリカ、ナイジェリア、エジプト、トルコ、サウジアラビア、イラン、タイ、インドネシアとした。なお、EUや日韓米などからなるOECDは現在34カ国が加盟しているが、このうちメキシコとトルコは経済成長がエネルギー需要の増加に直結するため、Key growth に含めた[1]。すなわち、Fig. 1.1 中の OECD32 とはメキシコとトルコを除く OECD 加盟の32カ国を指す。

天然ガス (Table 1.1) は、燃焼時の二酸化炭素 (CO₂) 放出量が石炭の6割程度という環境優位性の高さから世界的に利用は増加傾向にある。近年では、従来のような 5 TCF²程度以上の大ガス田を対象とした在来型の天然ガスだけでなく、シェールガスや海底面及び海底面下あるいは永久凍土層に存在するメタンハイドレート (methane hydrate, 略記MH) などの非在来型の天然ガス、また、採算が合わずに未開発となっている中小ガス田 (1 - 5 TCF) の利用に向けた開発も進んでいる (Table 1.2)。

Table 1.1 Typical gas compositions [4].

mol%	Canada (Alberta)	Western Colorado ^a	Rio Arriba County, New Mexico
CH ₄	77.1	29.98	96.91
C ₂ H ₆	6.6	0.55	1.33
C ₃ H ₈	3.1	0.28	0.19
i- and n-C ₄ H ₁₀	2.0	0.21	0.05
C ₅ H ₁₂ 以上	3.0	0.25	0.02
N ₂	3.2	26.10	0.68
CO ₂	1.7	42.66	0.82
H ₂ S	3.3	0	0

a: Total amount of gas composition is over 0.03 mol% than 100 mol% because of significant figures.

Table 1.2 Classification related to reservoir.

Availability class	Reservoir type
Conventional gas	Gas field of over 5 TCF
Unconventional gas	Shale gas, tight sand gas, coalbed methane methane hydrate
Stranded gas	Gas field of 1~5 TCF

²兆立方フィート (trillion cubic feet)。1 TCF は LNG 年間 100 万トン を 20 年生産できる規模のガス量を示す。

在来型や非在来型といった天然ガスの賦存状態に依らず、ガス田等から生産した天然ガスはパイプライン（pipeline、略記 PL）で消費地に届けるのが一般的であり、世界の天然ガス貿易量の7割を PL が担う[5]。しかし PL は生産地と消費地の距離が PL 敷設のコストに直結するため、日本のように天然ガスの生産地と遠く離れた地域には適さず、その場合は LNG として輸送される（Table 1.3）。LNG はガスを液化することで大気圧でも約 600 倍もの体積のガスを貯蔵でき、エネルギー密度が高いという特徴がある。距離に対するコストの増加は LNG 船の運航費が主となるため、LNG はより長距離の輸送に有利である。一方で、111 K（-162 °C）の低温に冷却して液化するための設備および冷却コストが大きいため、ガスの生産コストに見合う大規模なガス田への適用に限られる。また、実用化に向けて開発が進む天然ガスの輸送・貯蔵手段の一つとしては、圧縮天然ガス（compressed natural gas、略記 CNG）がある。貯蔵温度は 243 K-253 K（-30 °C～-20 °C）程度であるため LNG ほどの低温は必要としないものの、20 MPa 程度の圧力を維持するための高圧設備を要し[6, 7]、これが輸送にかかるコストを押し上げる要因になっている。こうした天然ガス輸送の課題を抱える中、ガスハイドレートの一つの特性である自己保存現象を利用した天然ガスハイドレート（natural gas hydrate、略記 NGH）による天然ガスの貯蔵、輸送が提案された[8-10]。本手法では、例えば、年間 100～300 万トンの天然ガスを天然ガスハイドレートによって 253 K- 258 K（-20 °C～-15 °C）で 6000～6500 km の距離を海上輸送する場合、天然ガスハイドレートの製造、輸送、貯蔵、再ガス化の初期投資は LNG の約 4分の3に抑えられると試算されている[9, 11, 12]。

Table 1.3 Conditions of natural gas transportation [12, 13].

Transportation method	Phase	Distance for transportation	Temperature (K)	Pressure (MPa)
Pipeline (PP)	Gas	Approximately below 1,000 km	290	8~10
Liquefied Natural Gas (LNG)	Liquid	Over several thousands kilometers	111	0.1
Compressed Natural Gas (CNG)	Gas	Around a few thousands kilometers	243	15
Natural Gas Hydrate (NGH)	Solid	Approximately several thousands kilometers	253	0.1

1. 2 ガスハイドレートとは

1. 2. 1 ガスハイドレートの結晶構造と平衡条件

ガスハイドレートとは、水分子が形成する籠状構造の内部の空間をガス分子が占有したクラスレート化合物の一種である[14, 15]。代表的な結晶構造として、I型 (structure-I、以下 sI) と II型 (structure-II、以下 sII) があり、5 角形 12 面からなる 12 面体の Small cage (以下、S ケージ)、5 角形 12 面と 6 角形 2 面からなる 14 面体の Middle cage (以下、M ケージ)、5 角形 12 面と 6 角形 4 面からなる 16 面体の Large cage (以下、L ケージ) から構成される (Fig. 1.2)。S ケージ 2 個と M ケージ 6 個を 1 単位とする結晶が sI、S ケージ 16 個と L ケージ 8 個を 1 単位とする結晶が sII であり、それぞれのケージは内部の空隙直径に見合ったガス分子に占有される。同じく水分子が形成する結晶には、氷 (hexagonal ice、以下 Ih) があるが、Fig. 1.2 に示すようにガスハイドレートと氷は全く異なる構造である。

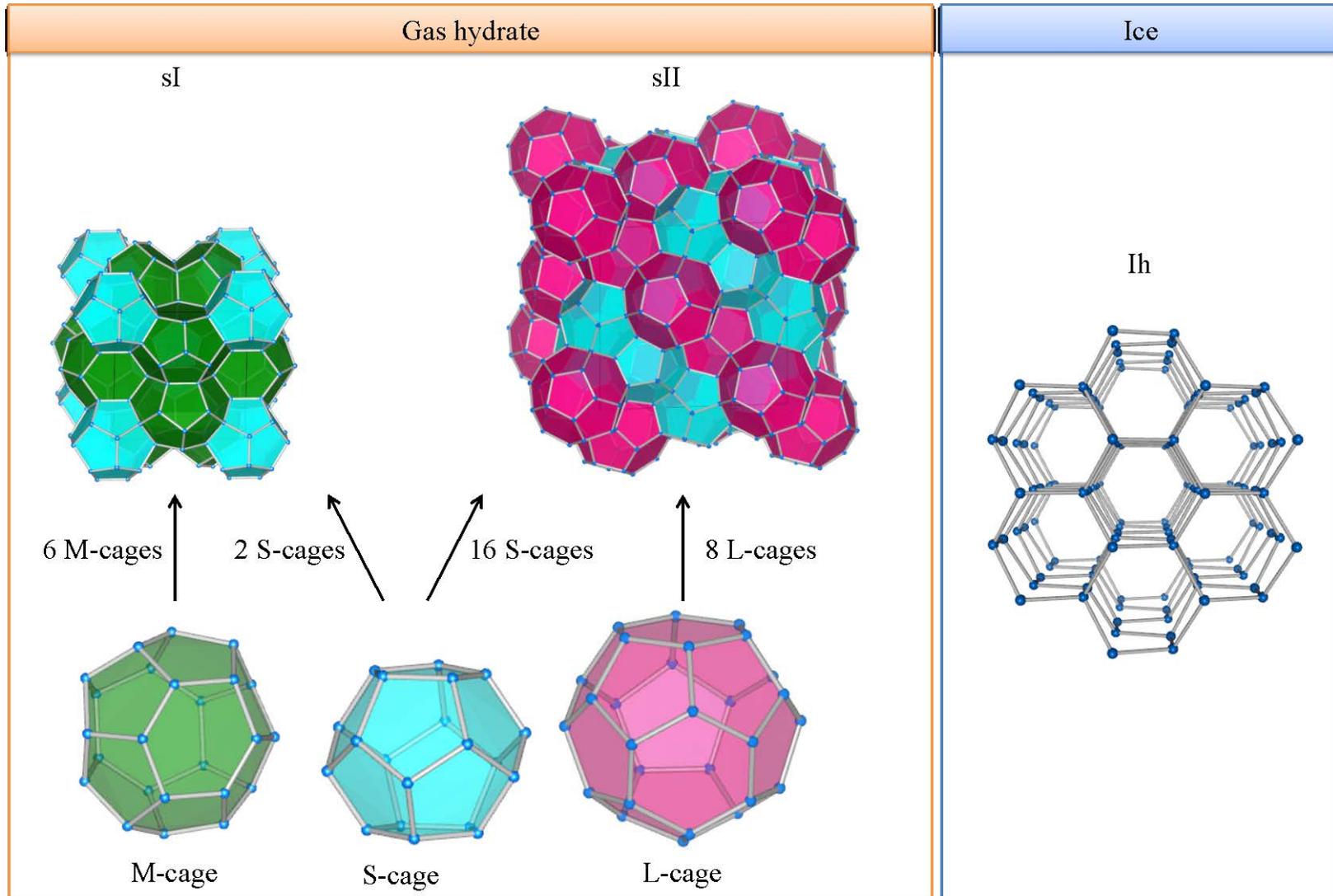


Figure 1.2 Crystal structure of gas hydrate for natural gas and ice.

例えば、天然ガスの場合、空隙直径が 0.5-0.51 nm の S ケージはメタン分子に、同 0.58 nm の M ケージはエタン分子またはこれよりも小さいメタン分子に占有される。プロパン分子よりも大きなガス分子は3つのケージのうち最も大きい空隙直径 0.67 nm の L ケージのみ占有する (Fig. 1.3)。すなわち、ガスハイドレートを構成しようとする天然ガスの組成がメタンのみの場合は sI、プロパン以上の大きさの炭化水素ガス分子を含む場合には sII を形成する (Fig. 1.4) [16]。

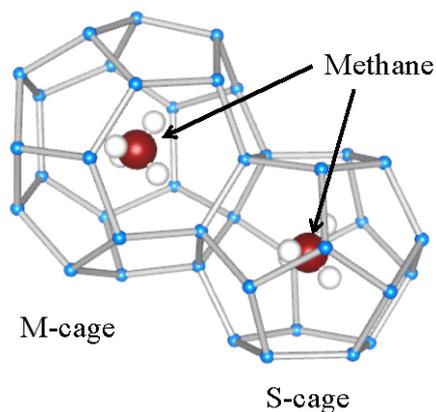


Figure 1.3 Gases trapped in the cages.

Guest size	Guest species		Structure	Cages occupied
	Natural gases	Other gases		
0.3 nm			No hydrates (Pressure lower than GPa order)	
0.4 nm		Ar	sII	S-cage L-cage
		N ₂ O ₂		
0.5 nm	CH ₄	H ₂ S	sI	S-cage M-cage
	C ₂ H ₆	CO ₂		M-cage
0.6 nm			sII	L-cage
0.7 nm	C ₃ H ₈		sII	L-cage
	i-C ₄ H ₁₀			

Figure 1.4 Cages occupied as simple gas hydrate [16].

これらのガスハイドレート結晶を生成するにはそれぞれのガス種及びその組成に応じた適切な温度、圧力（平衡）条件にする必要がある。一般的には、ガスハイドレートは標準状態（298 K, 0.1 MPa）よりも低温高圧条件で生成し、例えば、単組成のガスからなるガスハイドレートであるメタンハイドレートやプロパンハイドレートは 278 K では順に 4.5 MPa 以上、0.5 MPa 以上のガス圧力雰囲気の下で生成する。また、混合ガスハイドレートの場合は、原料となるガスの組成に応じた分圧に依存して平衡条件が決まり、例えば、メタン 95%、プロパン 5%の混合ガスは 273 K において 1.2 MPa 以上の高圧条件でハイドレート化する（Fig. 1.5） [17]。

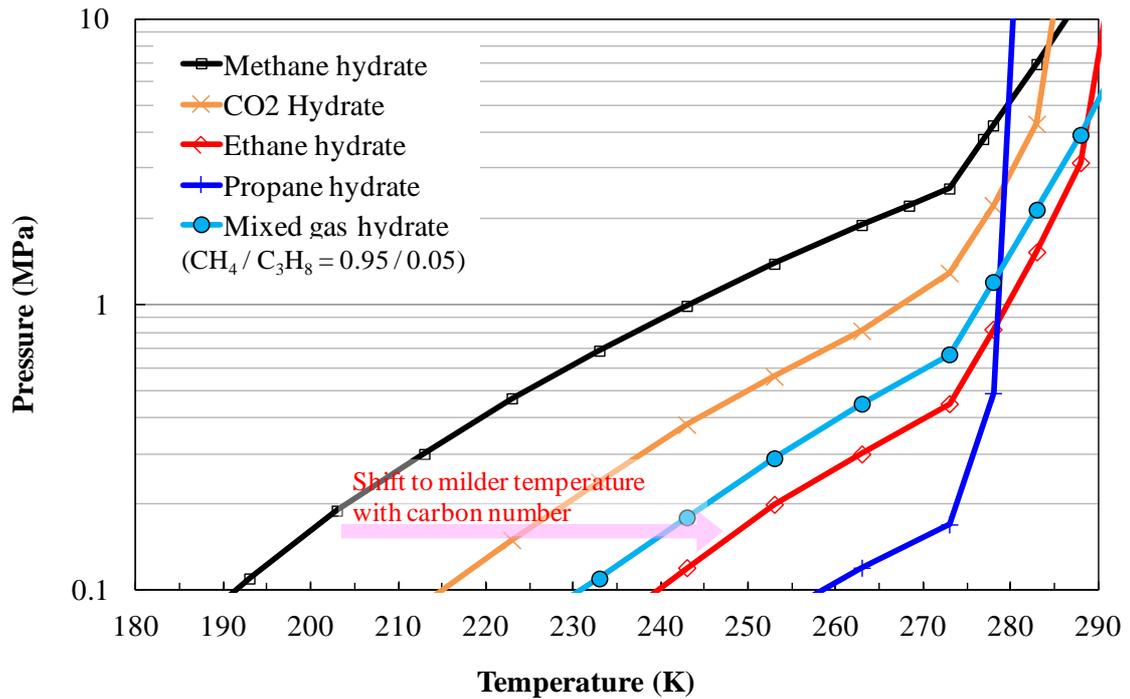


Figure 1.5 Equilibrium curves of simple and mixed gas hydrates calculated by CSMHYD [17].

1. 2. 2 ガスハイドレートの自己保存現象

前述のとおり、ガスハイドレートは平衡温度よりも低温、平衡圧力よりも高圧で生成し、熱力学的にはこれらの平衡条件よりも高温、低圧になると分解する。しかし、Yakushevらは、メタンハイドレートと氷の凝集体を 267 K、大気圧 (0.1 MPa) というメタンハイドレートの平衡から外れた条件で2年間保存すると、メタンハイドレートと氷の凝集体中にメタンガス (1~3 L / kg) を保持する現象を発見した。彼らは、熱力学的な平衡条件から外れた温度、圧力下で、このようにメタンハイドレートが分解せずに保存される現象を、ガスハイドレートの”Self-preservation effect” (以下、自己保存) と名付けた[18]。同様の現象は、1986年に既にDavidsonらによりメキシコ湾から採取したガスハイドレートでも報告されており[19]、これはガスハイドレートの分解により生成する氷がガスハイドレート自身を覆うこと (氷膜の形成) により、更なるガスハイドレートの分解が抑制されるためと考えられた。Takeyaらはメタンハイドレートを、大気圧下でも安定な 173 K以下の温度から昇温する実験により、メタンハイドレート粒子表面の氷膜によるメタンガスの拡散抑制

により、メタンハイドレートの分解が抑制されることを定量的に示した[20, 21]。こうした自己保存現象はメタンハイドレート以外にCO₂ハイドレートでも確認されており[22]、次の(1) - (3)のステップで発現する (Fig. 1.6) [18, 23, 24]。

(1) 氷点直下でガスハイドレートを急減圧する過程では、雰囲気圧力が平衡圧力を下回るときに気相に面したガスハイドレートの表面が分解して水とガスが発生する。

(2) ガスは気相に抜け、表面に残った水は氷としてガスハイドレート表面を覆い氷膜を形成する。

(3) その氷膜がガスの拡散を阻害することで、分解が抑制される。

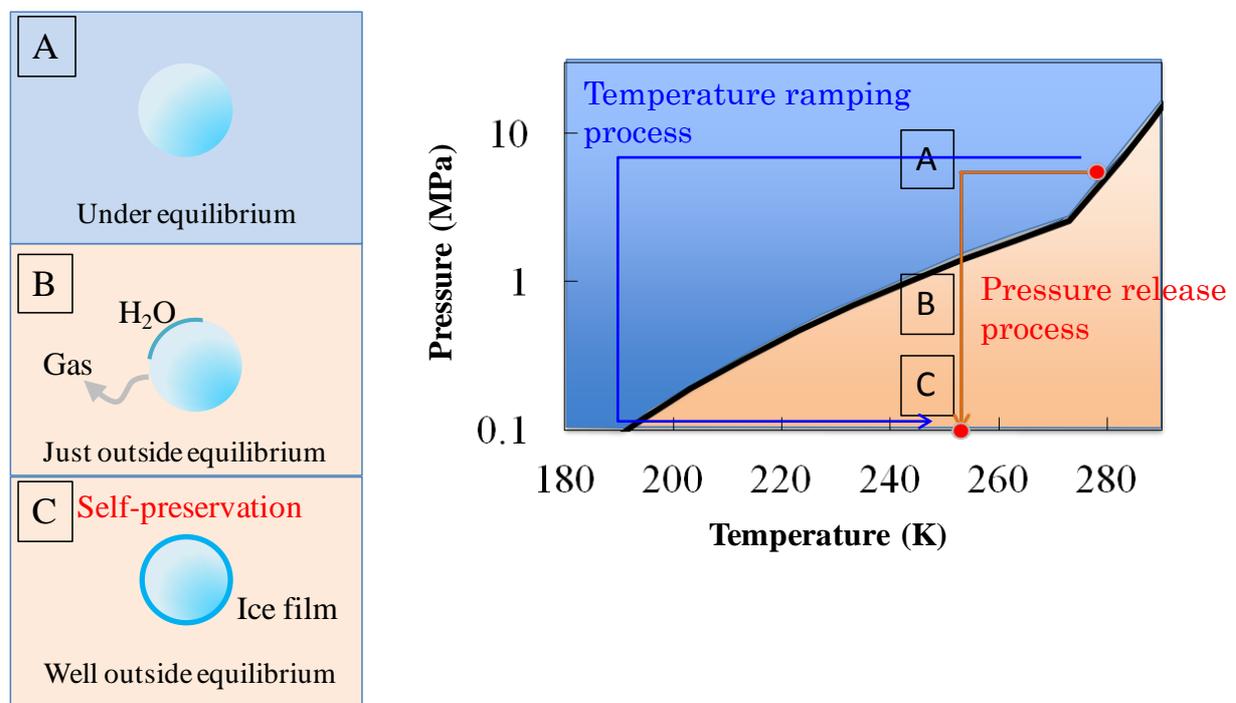


Figure 1.6 Self-preservation mechanism by ice film [18, 23, 24].

2001年にはSternらが、メタンガス雰囲気におけるメタンハイドレートの自己保存の温度依存性を系統的に調査した。193 - 239 Kの任意の温度においては、メタンハイドレートを生成した後、平衡圧力以上の高圧メタンガス雰囲気から大気圧まで急減圧 (Fig. 1.6 のPressure release process、以下、減圧法) すると、減圧する温度が高いほどその後のメタンハイドレートの分解速度は上昇し、239 Kでは7分間で初期に包接していたガスの88%が放出されることを報告した。また、より温度が高い

242–271 Kでは、メタンハイドレートの分解速度がそれよりも低温域に比べて1/1000以下に遅くなる現象を見出した。しかし、平衡条件下にあるメタンハイドレートを193 K以下で大気圧まで減圧し、その後昇温（Fig. 1.6のTemperature ramping process、以下、昇温法）しても、氷点直下の温度域ではこのような分解抑制は観測されなかった。Sternらは、前者の減圧法による分解抑制状態を特異な自己保存現象として“anomalous preservation”と呼んだ[25]。一方、昇温法の場合にも、窒素雰囲気で行ったメタンハイドレートの粉末X線回折実験では氷点直下の温度域では、より低温の場合よりも分解が抑制されており[26]、測定環境の気相雰囲気や試料の形状によって分解抑制の強さが異なる結果が報告されている。また、メタンハイドレートやCO₂ハイドレートではガスハイドレート試料のサイズが大きいほうが、すなわち比表面積は小さいほうが分解抑制されやすいとの報告もある[27–28]。

その後のSternらの研究では、メタンハイドレートとよく似た炭化水素分子でありながらも、エタンやプロパンの単組成ガスやこれらの混合ガスのハイドレートでは減圧法による“anomalous preservation”は生じないことが報告された[29]。また、昇温法で見られたメタンハイドレートのような自己保存も確認されていない[26, 30]。これは、エタンやプロパンの親水性（273 KにおけるエタンのBunsen吸収係数³ 9.86×10^2 mL/mL, 278 KにおけるプロパンのKuenen吸収係数⁴ 69.57×10^3 mL/g）がメタン（273 KにおけるメタンのBunsen吸収係数 5.56×10^2 mL/mL）に比べて高いために[31]、ガスハイドレートの分解とともに生じる水にガスが溶存しやすく、ガスハイドレート表面に膜状の氷が形成されにくいためと考えられている[22, 26, 32, 33]。一方で、メタンとエタンの混合ガスハイドレートではエタン組成が25%以下のときには、メタンハイドレートに似た分解抑制傾向を示したり[30]、メタン、エタン、プロパンの混合する天然ガスハイドレート（本研究では、エタン、プロパン等の重質炭化水素ガスを含む混合ガスを天然ガスとし、混合ガスハイドレートのうち、これらの総称を天然ガスハイドレートとする）であっても、ラウリル硫酸ナトリウム（sodium dodecyl sulfate, SDS）の添加によって大気圧下、268 Kという、メタン、エ

³ 気体の分圧が760 mmHgであるとき、温度 t K の溶媒 1 mL に溶解する気体の体積を 0 °C、760 mmHg に換算した値。

⁴ 気体の分圧が760 mmHgであるとき、温度 t K の溶媒 1 g に溶解する気体の体積を 0 °C、760 mmHg に換算した値。

タン、プロパンの天然ガスハイドレートの平衡温度に比べて非常に高い温度でも保存が可能であることが示された[34]。これは、SDSが界面活性剤として機能することで、ガスハイドレート試料内部の空隙を低減するよう生成が進んだためと考えられており、空隙の無い密なガスハイドレート塊が自己保存現象の発現に大きく影響していることを示している。実際に、SDSのような添加物が無くとも、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素ガスの天然ガスハイドレートを空隙を含まないペレットに成形することで、大気圧下、253 Kでも自己保存することが報告されている[35]。しかし同時に、天然ガスハイドレートペレットであってもパウダー状にした場合には氷点直下での分解抑制は確認されていない[35]。

以上のように、メタンハイドレート等のガスハイドレートの自己保存機構は徐々に明らかになりつつあるが (Fig. 1.7)、天然ガスハイドレートの自己保存現象については特定のガス組成や塊、あるいはペレット状の試料で確認された例が数件あるのみである。天然ガスハイドレートの場合、自己保存機構には様々な要因が複雑に絡み合っており、天然ガスハイドレートによる天然ガス貯蔵技術の確立に向け、ペレット状の天然ガスハイドレートの自己保存機構の解明と、自己保存性を向上させるための技術の確立が重要である。

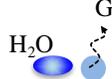
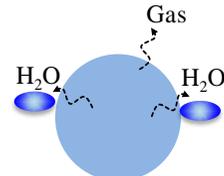
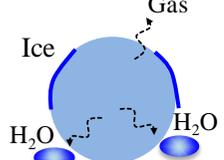
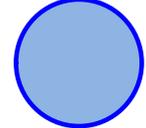
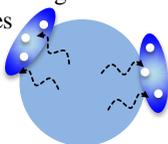
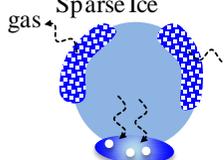
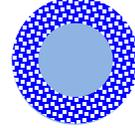
Gas hydrate	Form	Under equilibrium	Outside equilibrium		
			Just after pressure release		After the elapse of a certain period of time
Methane hydrate	Powder	 Bare gas hydrate.	 Surface of gas hydrate dissociates to CH ₄ and H ₂ O.	 H ₂ O becomes ice on the gas hydrate surface because of endothermic dissociation.	 Almost gas hydrate changed to ice with ice growth on the surface.
	Bulk	 Bare gas hydrate.	 Surface of gas hydrate dissociates to CH ₄ and H ₂ O.	 H ₂ O becomes ice on the gas hydrate surface because of endothermic dissociation.	 Self-preservation Ice covers the gas hydrate surface, then dissociation is suppressed.
Propane hydrate	Bulk	 Bare gas hydrate.	 H ₂ O interacting with gases Surface of gas hydrate dissociates to C ₃ H ₈ and H ₂ O. They are not separated completely due to higher hydrophilicity of C ₃ H ₈ than that of CH ₄ .	 Sparse Ice H ₂ O becomes ice on the gas hydrate surface because of endothermic dissociation, and gases are excluded during ice crystallization.	 Bulkier ices that are formed from H ₂ O interacting with gases covers the gas hydrate surface, then dissociation is suppressed.

Figure 1.7 Summary of reported self-preservation mechanisms [25 - 27].

1. 3 天然ガス貯蔵を目的とした天然ガスハイドレートペレットの製造方法とその性能

1. 3. 1 天然ガスハイドレートペレットの連続製造

天然ガスをハイドレート化によって貯蔵する際には、ガスの包蔵量が多いことと、それを保持できることが最も重要である。さらに、製造・利用の観点からは天然ガスハイドレートの力学的強度や流動性といったハンドリング性も重視され[36, 37]、これらの要件を満たすには、ガスハイドレートのペレット化が有効である[38, 39]。ガスハイドレートの一般的な製造方法としては、高圧ガス雰囲気中でバブリングや攪拌によって水中にガスを送り込むもの[40, 41]、高圧ガス中に水を噴霧するもの[40, 42, 43]、氷粒をガスで加圧するもの[23, 44]があり (Fig. 1.8)、ペレット化するには、これらの生成工程の後に成形工程が必要である。

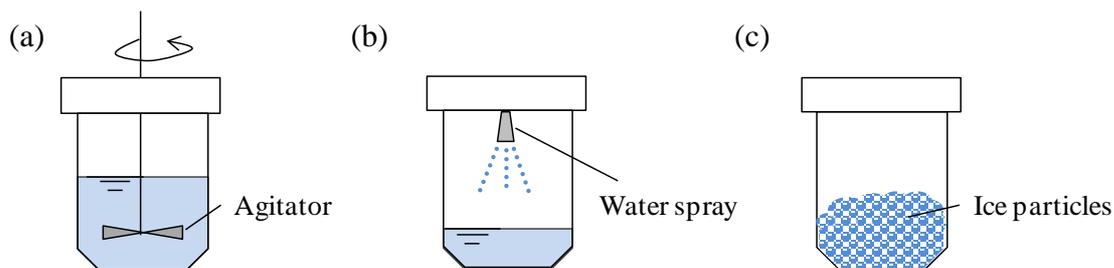


Figure 1.8 Standard ways to form NGH.

天然ガスハイドレートペレットの工業生産を目的とした初代（第一世代）の天然ガスハイドレートペレットの連続製造プラント（Process Development Unit、PDU）では、最初の工程に Fig. 1.8a の水とガスの攪拌接触による天然ガスハイドレート生成反応を採用し、第一生成、第二生成、冷却、減圧、成形の 5 工程を経ることで徐々に天然ガスハイドレート率（単位重量あたりの天然ガスハイドレートの重量）を高めながら天然ガスハイドレートペレットの製造が行われた (Fig. 1.9) [45, 46]。天然ガスハイドレートの生成を第一生成、第二生成の 2 段階に分けることで天然ガスハイドレート率を 100% 近くまで上昇させた天然ガスハイドレートパウダーを作ること、それを氷点下、大気圧の下で成形してペレットにすることを特徴としている。

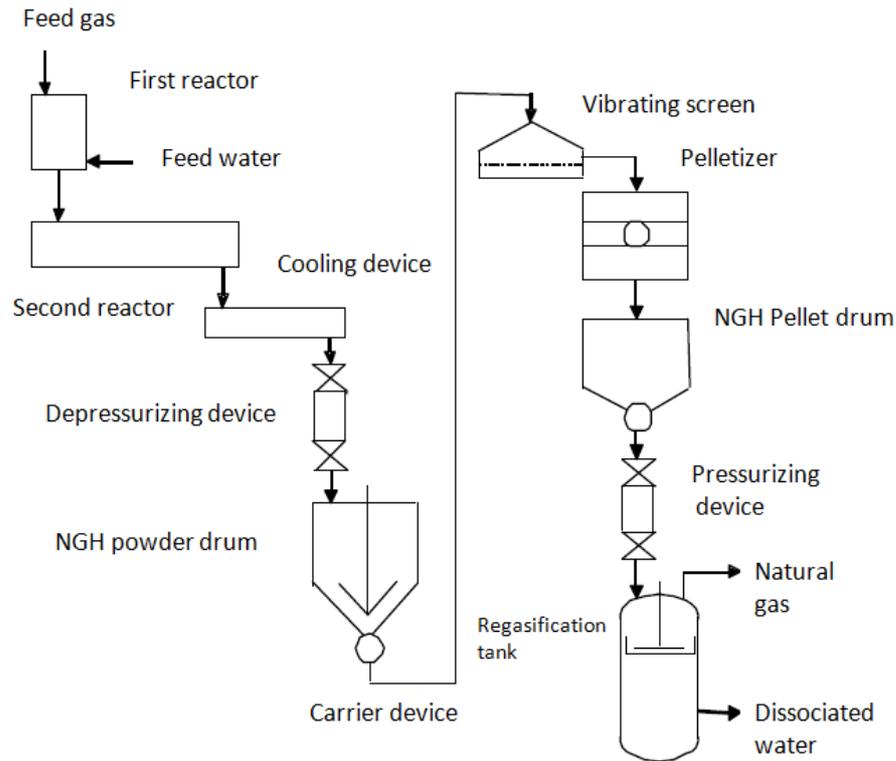


Figure 1.9 PDU Process flow [45].

ここで、天然ガスハイドレートペレットの代表的な製造条件を Fig. 1.10 に示す。図を斜めに通る 2 本の線は、平衡計算プログラム CSMHYD[17]により求めたメタンハイドレートの平衡曲線と、天然ガスを模擬したメタン 92 %、エタン 6%、プロパン 2%の混合ガスが気相に存在するときの天然ガスハイドレートの平衡曲線である。図中ではそれぞれの線の左上の領域、すなわち平衡曲線で示した温度、圧力よりも低温、高圧条件でガスハイドレートは生成し、それらの条件から外れるとガスハイドレートは分解して水とガスになる。なお、氷点である 273 K を境に、高温側では水—ガス—ハイドレートの、低温側では氷—ガス—ハイドレートの三相平衡となる。

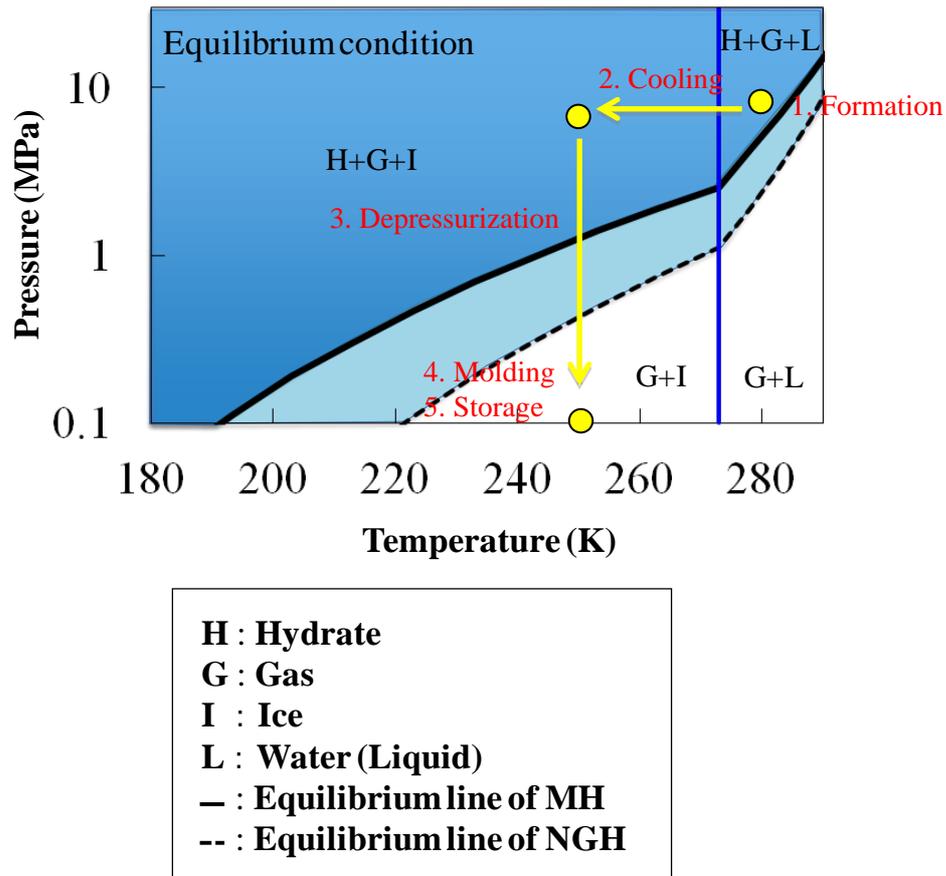


Figure 1.10 Phase equilibrium for methane hydrate (MH) and natural gas hydrate (NGH).

PDUでの天然ガスハイドレートペレットの製造ステップは、1. 5.5 MPaガス雰囲気中で生成、2. 253 Kまで冷却、3. 大気圧まで減圧、4. 成形、5. 貯蔵である。このようにして製造した天然ガスハイドレートペレットを、253 K、大気圧の下で貯蔵すると、二週間の間に天然ガスハイドレート率は3.4%減少した (Fig. 1.11) [45]。天然ガスハイドレートパウダーの場合と比較すると、同様の貯蔵条件で20%近く天然ガスハイドレート率が減少しており、天然ガスハイドレートパウダーのペレット化によって貯蔵性能が大幅に向上した。一方、天然ガスハイドレートペレットの密度⁵は0.7 g/cm³に留まり (Fig. 1.12) [45]、粉末X線回折による既報値 0.927 g/cm³(193 K) [48]に及ばなかった。このことから、天然ガスハイドレートパウダーをペレット化の際の充填率が低いことが示唆されたため、吸収型のX線CTで観察すると天然ガ

⁵密度はメトラート社の天秤 XS-204 を利用したアルキメデス法で測定した [47]。

スライドレートペレット内部の空隙率は 3 割前後であった (Fig. 1.13、Table 1.4) [45, 46]。天然ガスライドレートペレットの密度は輸送や貯蔵時の容器への充填効率にも直結するため[36, 38]、空隙の多い天然ガスライドレートペレットは改良を要する。また、氷膜による自己保存機構 (1. 2. 2 参照) を考慮すると、空隙が多い、すなわち比表面積が大きいと天然ガスライドレートペレットの分解が促進されると考えられ[35]、自己保存現象の観点からも天然ガスライドレートペレット内部の空隙削減は重要である。

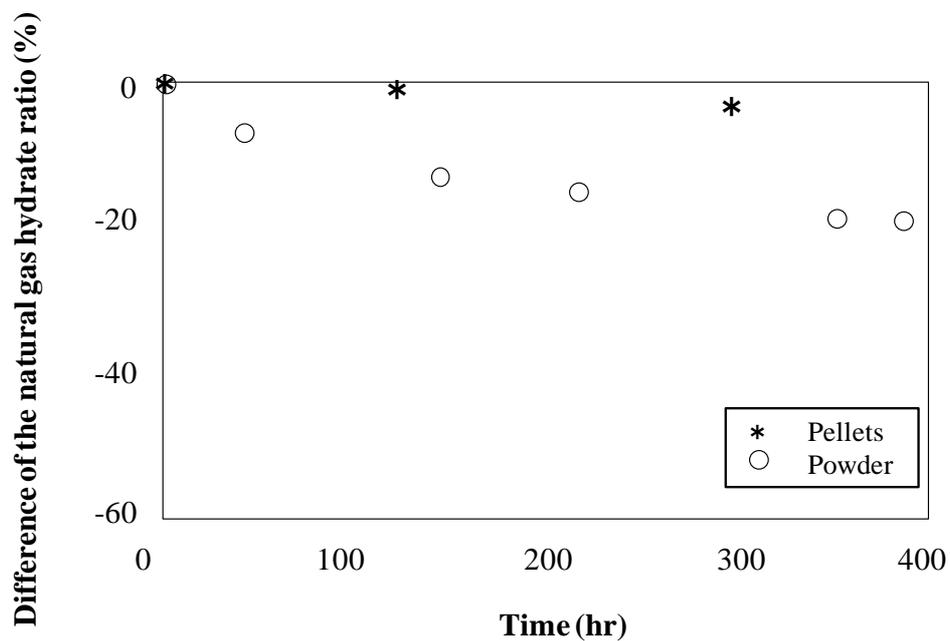


Figure 1.11 Stability of PDU-NGH pellets at 253 K under atmospheric pressure. [45]

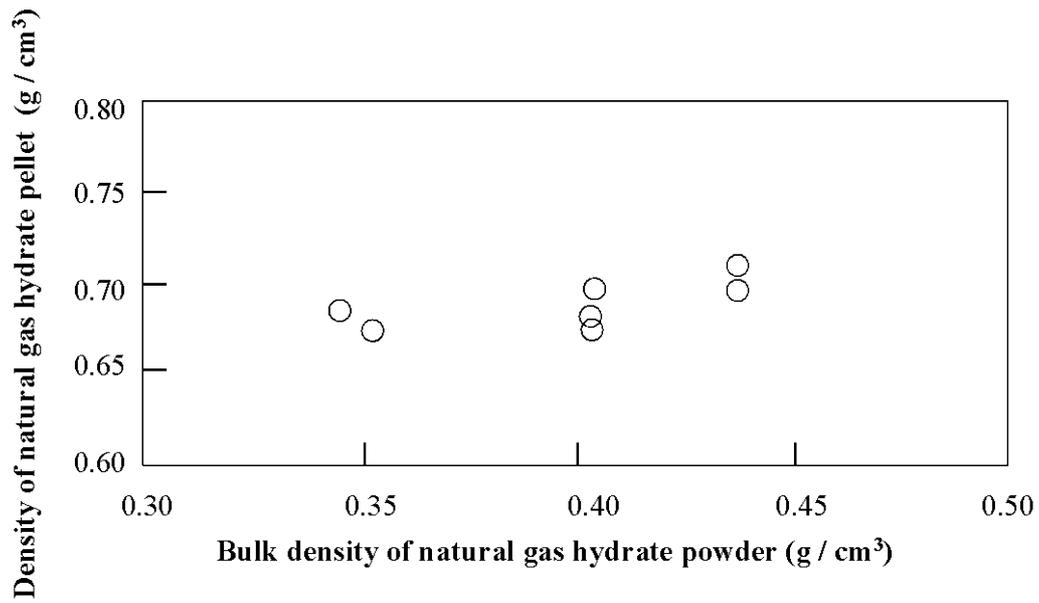


Figure 1.12 Density of natural gas hydrate pellet made from natural gas hydrate powder. [45]

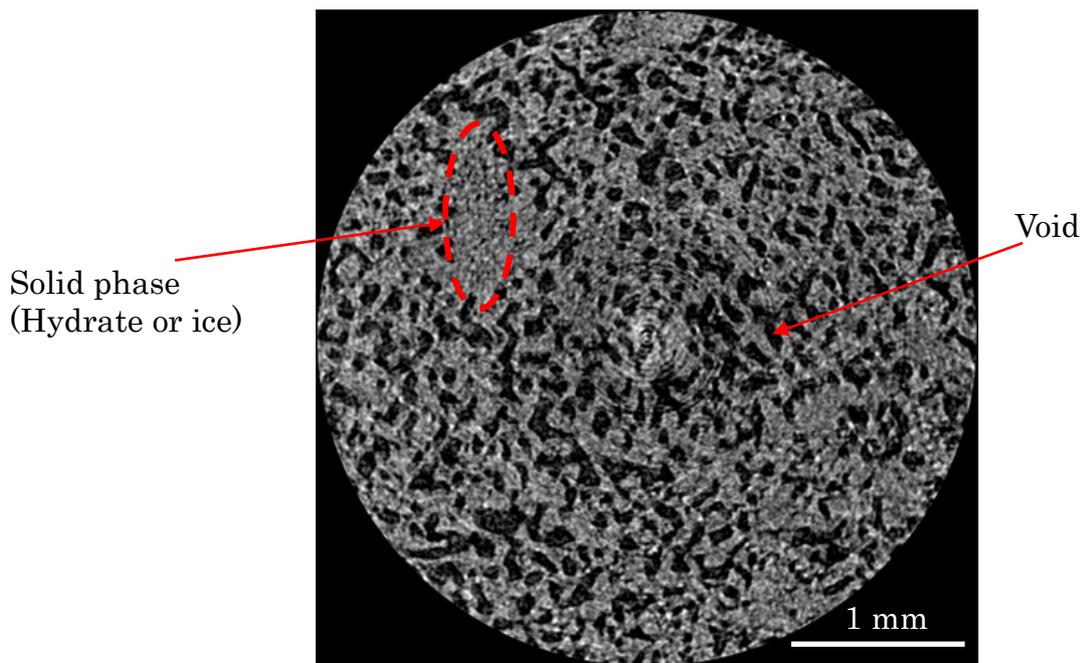


Figure 1.13 Cross section image of gas hydrate pellet of PDU obtained by X-ray computed tomography. [45, 46]

Table 1.4 Measurement condition of X-ray computed tomography of gas hydrate pellet of PDU.

Device	SMX-225CTS-SV (Shimadzu)
Aperture	4 μm
X-ray generator	Tube voltage = 70 kV, Tube current = 40 μA
Field of view	3.8 mm
Number of projections	1800 / 360 degree
Temperature of surroundings of the sample	163 K – 183 K

1. 3. 2 天然ガスハイドレートペレットの成形雰囲気の影響

PDUで製造した天然ガスハイドレートペレットから明らかになった、ペレット内部の空隙の削減を目的として、第二世代の天然ガスハイドレートペレット連続製造プラント（Bench Scale Unit、BSU）では、ペレット成形は平衡条件下、すなわち、氷点以上の温度かつ高圧で行うよう変更された（Fig. 1.14）。成形工程の条件変更によって、生成・脱水した天然ガスハイドレートケーキ⁶を液体の水が共存する状態で成形することができるようになったため、成形と同時にさらに脱水を進めることが可能となった。製造工程は 1. 5.5 MPaガス雰囲気生成、2. 脱水、3. 成形、4. 253 Kまで冷却、5. 大気圧まで減圧、5. 貯蔵の 6 工程となった（Fig. 1.15、Fig. 1.16）[49-51]。

⁶ スラリーをろ過や圧搾等によって脱水したもの。ここでのスラリーとは、水に天然ガスハイドレート結晶が懸濁した流体を指す。

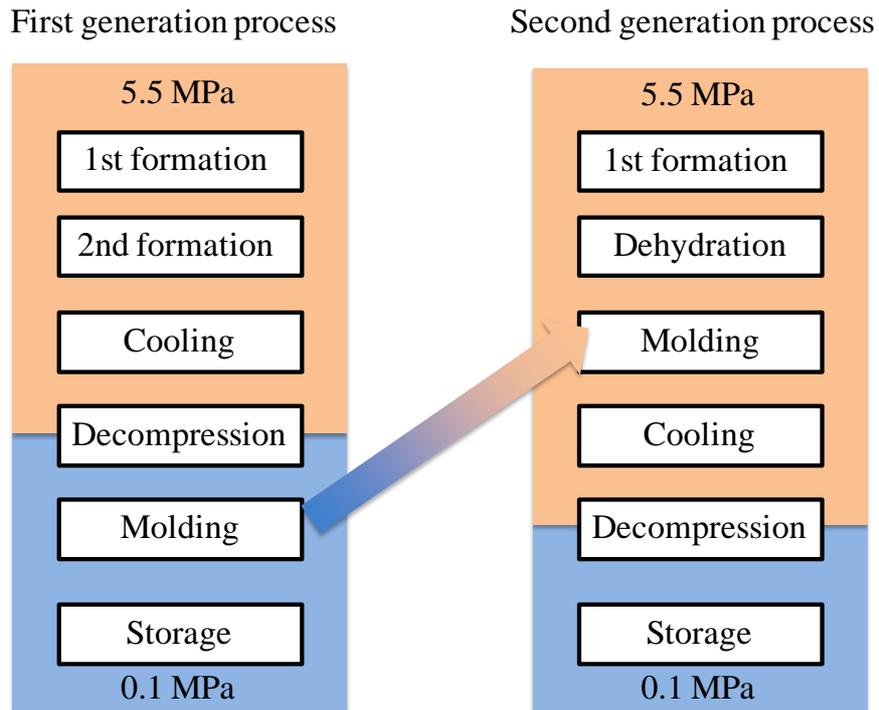


Figure 1.14 Transition of the production process of natural gas hydrate pellet.

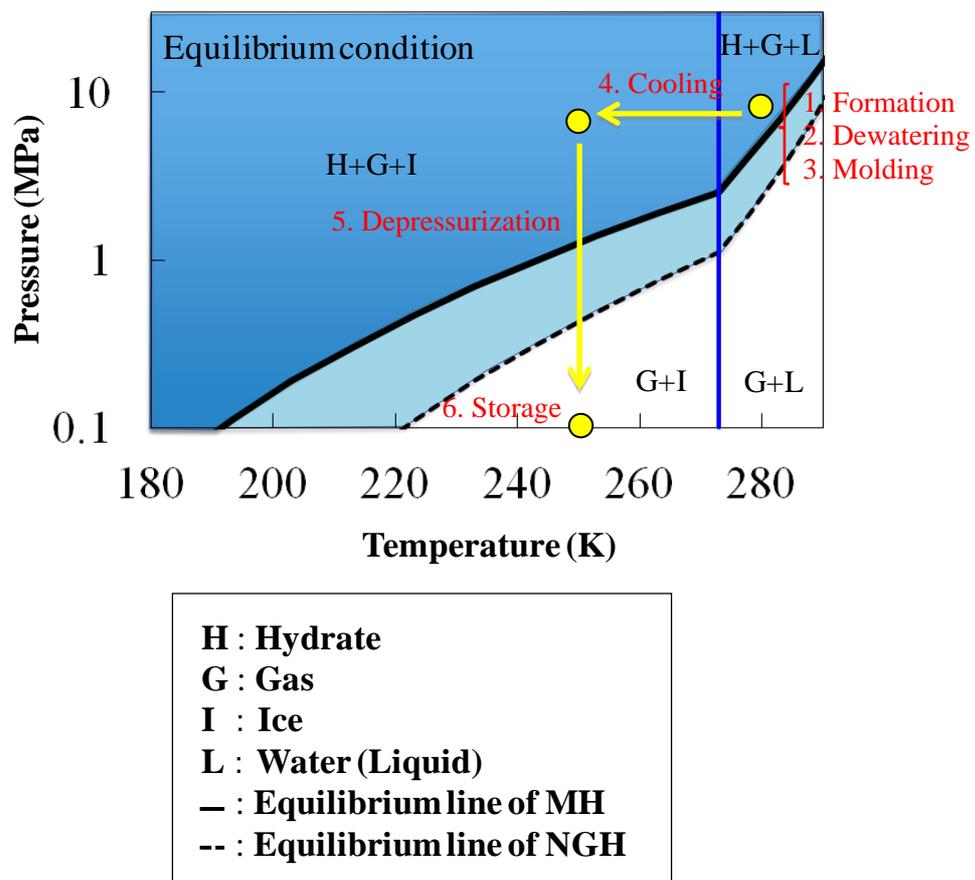


Figure 1.15 Phase equilibrium for methane hydrate (MH) and natural gas hydrate (NGH).

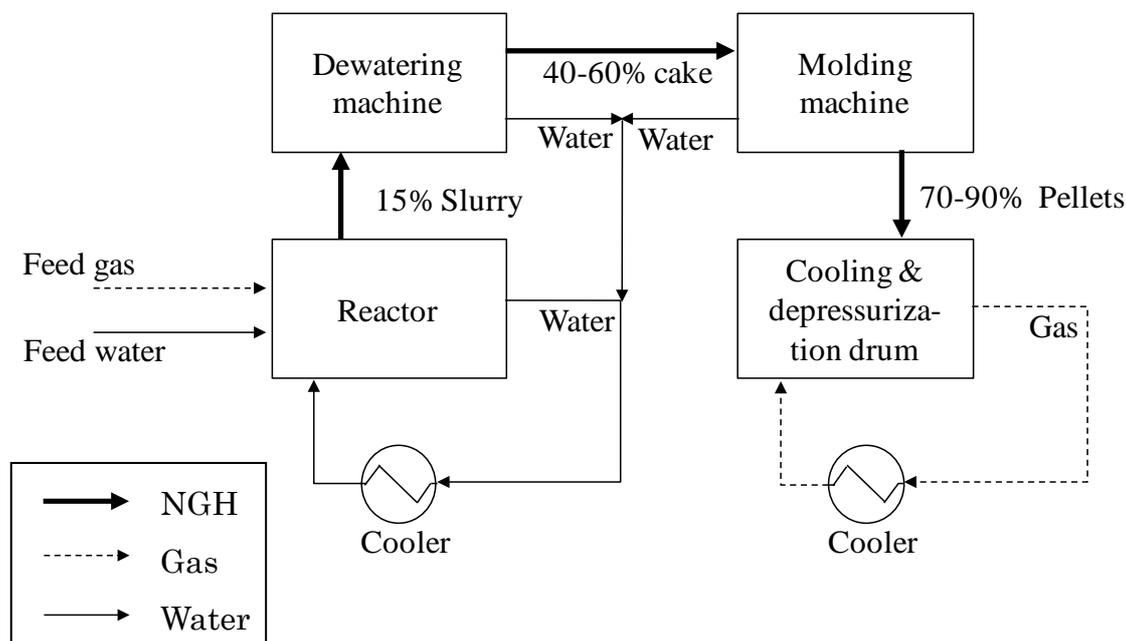


Figure 1.16 Process flow of BSU.

BSUで製造した天然ガスハイドレートペレットの密度を測定すると 0.9 g/cm^3 であり、PDUに比べて3割程度値が向上して既報値[48]と同等であった。また、吸収型のX線CTによる観察では空隙率は検出限界以下（1%未満）にまで改善した（Fig. 1.17、Table 1.5） [49]。さらに、253 K、大気圧下における2週間の貯蔵試験では、その間の天然ガスハイドレート率の減少は1.4%まで抑制された（Fig. 1.18） [49]。

これらの結果から、試料の単位体積あたりの充填率が高く、自己保存性の高い天然ガスハイドレートペレットの製造が技術的に可能であることが示された。一方、貯蔵開始初期の天然ガスハイドレート率の減少が大きく（Fig. 1.18）、貯蔵性能の向上に向けたさらなる課題が明らかになった。

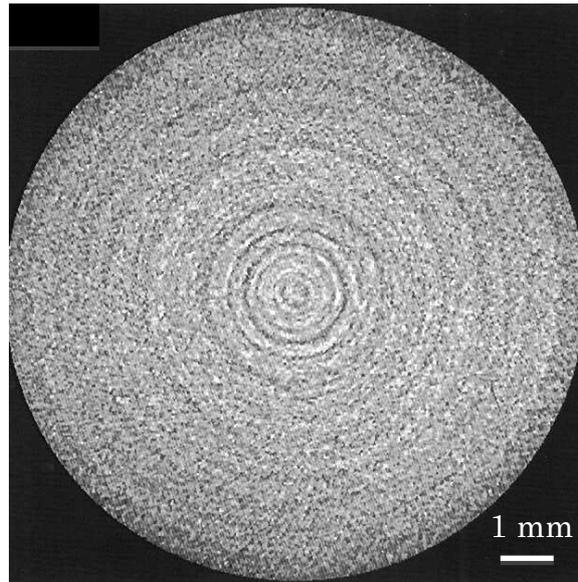


Figure 1.17 Cross section image of gas hydrate pellet of BSU obtained by X-ray computed tomography [49].

Table 1.5 Measurement condition of X-ray computed tomography of gas hydrate pellet of BSU.

Device	SMX-225CTS-SV (Shimadzu)
Aperture	4 μm
X-ray generator	Tube voltage = 40-50 kV, Tube current = 40 μA
Field of view	10.65 mm
Number of projections	1800 / 360 degree
Temperature of surroundings of the sample	173 K –186 K

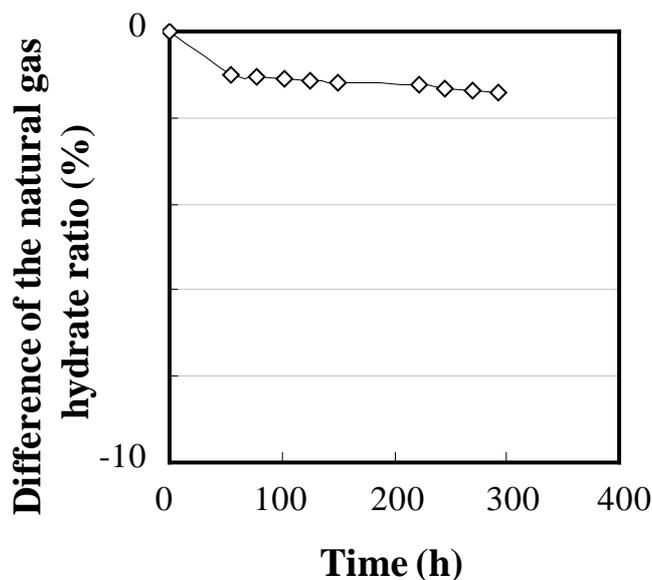


Figure 1.18 Stability of natural gas hydrate of BSU at 253 K under atmospheric pressure [49].

なお、BSU のコンセプトをよりシンプルにかつコンパクトに反映した装置が Fig. 1.19 に示す半回分式装置である。装置は生成反応器と一軸圧縮型の成形器から構成され（以下、一軸圧縮型製造装置とする）、天然ガスを断続的に反応器に追加しながら生成、脱水成形の 2 段階で天然ガスハイドレート率を上昇させることが可能である[35, 52]。複雑な制御が不要ながら小規模に（包接天然ガス組成、天然ガスハイドレート率の観点で）均質な試料を得られるため、要素試験に向いている。また、同装置で製造した NGH ペレットも吸収型 X 線 CT による空隙率は検出限界以下であった（Fig.1.20, Table1.6）。本章で出てきた製造装置の特性をまとめたものが Table 1.7 である。

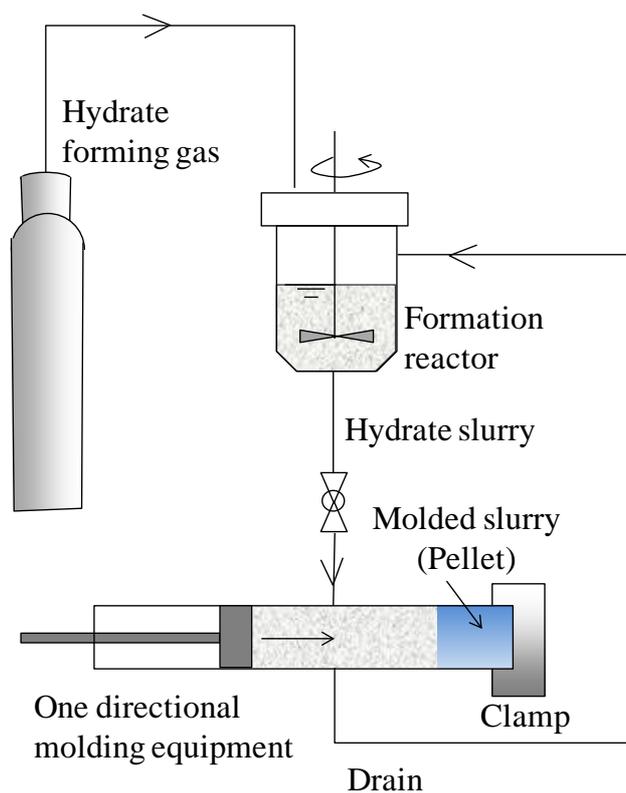


Figure 1.19 Schematic diagram of semi-batch hydrate formation device.

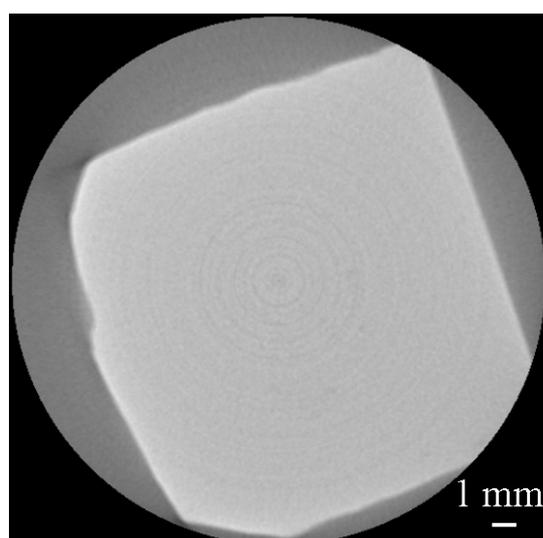


Figure 1.20 Cross section image of gas hydrate pellet formed by semi-batch hydrate formation device obtained by X-ray computed tomography

Table 1.6 Measurement condition of X-ray computed tomography of gas hydrate pellet formed by semi-batch hydrate formation device.

Device	SMX-225CTS-SV (Shimadzu)
Aperture	4 μm
X-ray generator	Tube voltage = 40 kV, Tube current = 30 μA
Field of view	22.7 mm
Number of projections	1800 / 360 degree
Temperature of surroundings of the sample	163 K

Table 1.7 Summary of the NGH pellet formation devices.

	Continuous production		Semi-batch production
	Process Development Unit	Bench Scale Unit	One-directional compressing machine
Capacity	0.6 t / d	0.24 t / d	100 g / d
Molding type	Casting	Briquette	Piston
NGH texture before molding	Powder	Slurry	Slurry
Surrounding temperature	253 K	274-281 K	274-281 K
Surrounding pressure	0.1 MPa	5.5 MPa	5.5 MPa
Pellet shape	Ball	Pillow	Cylinder

1. 4 第1章のまとめ

天然ガスの新しい貯蔵媒体として天然ガスハイドレートペレットの利用が期待されている。天然ガスハイドレートペレットは自己保存することで、LNGに比べて温和で容易に調整可能な条件である 253 K、大気圧で貯蔵可能であり、この現象を最大限に利用することが、天然ガスハイドレートペレットによる天然ガスの貯蔵に必要不可欠である。天然ガスとはメタン、エタン、プロパン等の複数の飽和炭化水素からなる混合ガスであり、従来は単一組成のガスハイドレートであるメタンハイドレートは自己保存するが、エタン等の重質ガスを含むガスハイドレートの自己保存は確認されていなかった。近年、空隙の少ない密な試料における天然ガスハイドレートの自己保存現象が報告されるようになったものの、その機構は明らかになっていない。一方で、機構の解明に先立ち、天然ガスハイドレートペレットの製造技術としては、ベンチスケールのプラントで製造プロセスの改良によってペレット内部の空隙を削減し、天然ガスの貯蔵性能の向上に成功している。しかし、貯蔵開始直後の天然ガスハイドレートペレットの分解がそれ以降に比べて大きく、製造技術としてもさらなる向上が求められる状態にある。

1. 5 本研究の目的

天然ガスハイドレートペレットによる天然ガス貯蔵の実現に向け、連続製造方法の改良による天然ガスハイドレートペレットの高品質化が必須である。この天然ガスハイドレートペレットの高品質化技術を確立するために、天然ガスハイドレートペレットの自己保存機構の解明が一つの課題になっている。

天然ガス貯蔵のための天然ガスハイドレートペレットに求められている条件としては、

1) 製造直後の天然ガスハイドレート率（初期値）がより高いこと

2) 253 K の大気圧の下での天然ガスハイドレート率の減少度（分解速度）が小さいこと

であり、これら2点は、任意の時間の貯蔵を経た後に利用可能な天然ガス量に直結する。本研究では、この初期値と分解速度の2つの指標を天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性能とし、貯蔵性能が高い、すなわち、上述1)、2)を共に満たすもの

を高品質であるとした。そして、天然ガスハイドレートペレットの長期間の貯蔵を実現するための知見を得ること、そこから得られた知見を元に天然ガスハイドレートペレットの自己保存モデルを構築することを本研究の目的とした。

具体的な研究目標は、以下のとおりである。

天然ガスハイドレートペレットの長期間の貯蔵を実現するための知見を得ることに対する目標

1. 天然ガスハイドレートペレットの高品質化

ベンチスケールの天然ガスハイドレートペレット製造装置で製造した試料の貯蔵性能と内部構造を調査し、天然ガスハイドレートペレットの組織的構造から推察される、より高品質な天然ガスハイドレートペレットを製造する条件を製造工程にフィードバックして、天然ガスハイドレートペレットを高品質化すること。

2. 天然ガスハイドレートペレットのサイズ検討

天然ガスハイドレートペレットのサイズに基づく比表面積と貯蔵性能の関係を調査し、天然ガス貯蔵に適するペレットサイズを提示すること。

天然ガスハイドレートペレットの自己保存モデルを構築することに対する目標

3. 自己保存現象への液相の影響の明確化

空隙（ガス層）の影響をより明確化する基礎実験として、電解質を含むメタンハイドレートによる液相共存下の貯蔵性能を調査し、メタンハイドレートペレットの自己保存性が発現する機構を理解すること。

第2章 天然ガスハイドレートペレットの内部構造解析

2. 1 天然ガスハイドレートのイメージングにおける課題

天然ガスハイドレートペレットは天然ガスハイドレートと水で構成されており、自己保存状態にある天然ガスハイドレートペレットの内部構造を取得する上では天然ガスハイドレートと氷の識別が不可欠である。これまでに、ガスハイドレート試料の内部を可視化する研究は多数報告されている。従来の吸収型の X 線 CT では、ガスハイドレートの分解に伴う氷の分布の変化が確認されたが、キセノン、アルゴンまたはクリプトンのような重い元素のガスハイドレートが対象であった[53, 54]。放射光を利用した場合であっても、吸収型の X 線 CT ではガスハイドレートと氷の識別はできず[55]、造影剤を添加することでテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran: THF)ハイドレートと THF 水溶液との識別には成功した[56]。しかしながら、自己保存状態の天然ガスハイドレートを対象とする場合には造影剤の自己保存効果への影響が明らかになっていないことから、こうした手法は望ましくない。また、造影剤が溶解した THF 水溶液が凍結した場合にも THF ハイドレートと識別できるかは不明である。核磁気共鳴を利用したイメージング (Magnetic Resonance Imaging: MRI) では液体と固体の識別が可能であるため、水とガスハイドレート、あるいは水と氷の識別は可能であるが、ガスハイドレートと氷は識別できない (Table 2.1) [57]。

Table 2.1 Imaging method for gas hydrates.

Method		Sample	Density (g/m ³)	Discrimination between hydrate and ice
		Hexagonal ice	0.927 (193 K)	-
Absorptive X-ray CT	Lab.	Mixture of THF and water	0.978	N/A
	Lab.	THF hydrate	0.971	N/A
	NSLS, 24-26 keV	THF hydrate with BaCl ₂	N/A	N/A
	SLS, 8-11 keV	Natural gas hydrate from Gulf of Mexico	N/A	×
	Lab.	Xe hydrate	1.8	○
MRI	9.4 T	Methane hydrate	N/A	×
Thermography		Methane hydrate	N/A	×
Phase-contrast X-ray CT	PF, 35 keV	Methane hydrate	0.934	○
		CO ₂ hydrate	1.136	○

このように既往のイメージング手法の延長線上では、天然ガスハイドレートと氷の識別が困難な中、Takeyaらは位相 X 線 CT システムに低温測定ユニットを導入することで南極氷床氷中のエアハイドレートや THF ハイドレートにおけるケージ占有率に起因する密度分布の三次元画像化に成功した[58, 59]。さらに、メタンハイドレートペレットに於いては干渉計 (X-ray Interferometric Imaging: XII) を用いた位相 X

線 CT によって試料内部のガスハイドレートと氷の分布を、屈折法（Diffraction Enhanced Imaging: DEI）によって試料表面近傍の氷の分布を可視化した[48]。

位相 X 線 CT とは X 線が試料を透過する際に生じる位相シフトをコントラスト像に変換するイメージング技術である。軽元素において位相シフトを与える散乱断面積が、強度変化のそれに比べて 1000 倍以上大きいためソフトマテリアルの測定に優れ[60]、天然ガスハイドレートと氷のように C、H、O のみからなる密度差の小さい物質であっても識別が可能である。

本研究では同手法を用いて天然ガスハイドレートペレットのイメージングを実施した。また、試料の結晶構造の取得には粉末 X 線回折を用いた。

2. 2 位相 X 線 CT の原理

ここで、位相 X 線 CT の測定原理を説明する[60-67]。X 線を物質に入射すると透過した X 線の位相と振幅が変化する（Fig. 2.1）。

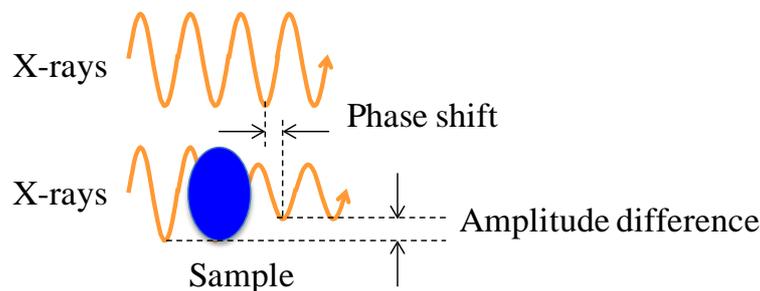


Figure 2.1 Change of phase and amplitude of X-rays through sample.

その際の屈折率は、入射ビームの屈折を実数部に、吸収や散乱のある物質ではそれらを虚数部に示す複素屈折率 n で表される。

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.1)$$

δ は位相シフトの大きさ、 β は吸収の大きさを意味し、それぞれ

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} \sum_j N_j (Z_j + f'_j) \quad (2.2)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} \sum_j N_j f''_j \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで、 λ はX線の波長、 r_e は古典電子半径である 2.818×10^{-15} m、 N_j は原子密度、 Z_j は原子の電子数に相当する原子番号、 f' と f'' は原子散乱因子の異常分散項の実部と虚部である。

位相 X 線イメージングでは、 Δp を位相シフトの信号として検出する。試料の厚さを t とするとき

$$\Delta p = \frac{2\pi \delta t}{\lambda} \quad (2.4)$$

であり、式 (2.2) に代入することで

$$\Delta p = t \lambda r_e \sum_j N_j (Z_j + f'_j) \quad (2.5)$$

を得る。一方、入射 X 線の強度減少比は

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\mu t \quad (2.6)$$

となり、線吸収係数 μ は

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \beta \quad (2.7)$$

であるので、式 (2.6) は

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) &= -\frac{4\pi \beta t}{\lambda} \\ &= -2t \lambda r_e \sum_j N_j f''_j \end{aligned} \quad (2.8)$$

となる。式 (2.5) と (2.8) の比較から、位相シフト量と強度減少比の違いは $Z + f'$ と $2f''$ となる。一般に $Z \gg f'$ であることから Δp は軽元素に対しても一定量以上の値を示すが、 f'' は吸収端から離れると無視できるほどに小さいため、 $\frac{I}{I_0}$ は軽元素に対してはより小さい値となる。したがって、軽元素では感度 S は

$$(2.9)$$

$$S = \frac{\Delta p}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)} > 1000$$

となり、軽元素における位相シフト変化の感度は吸収に比べて 1000 倍以上となる (Fig. 2.2)。

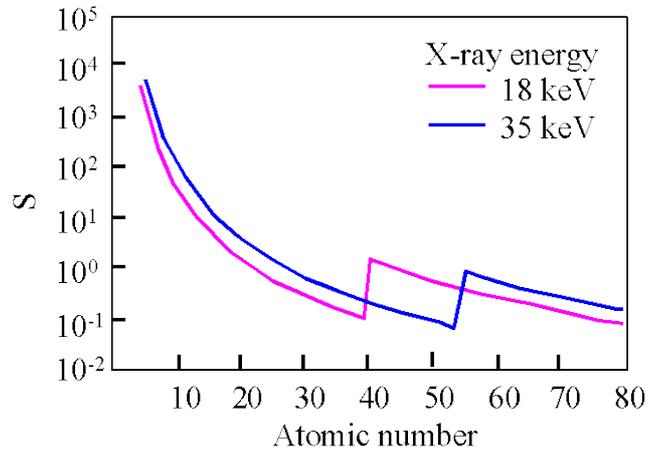


Figure 2.2 Detection sensitivity ratio of phase shift to intensity difference.

2. 3 位相シフトの検出方法と天然ガスハイドレートペレットへの適用

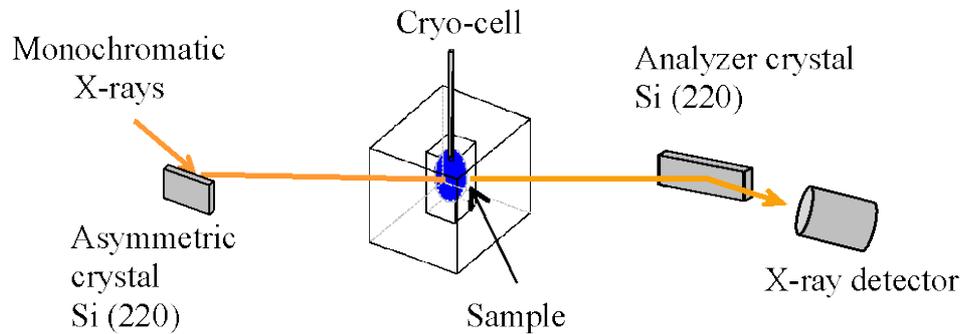
位相 X 線 CT はソフトマテリアルに対する測定感度の高さが大きな特徴であり、さらに位相シフトの検出手法によって試料に応じた測定の分解能を選択することができる。本研究では試料に必要なダイナミックレンジに応じて DEI 法と XII 法を利用した。

DEI 法は、屈折角 θ が位相シフト p の空間的な微分関数

$$\theta = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{dp}{dx} \quad (2.10)$$

として与えられることに基づき、試料によって生じた X 線の屈折角を検出し、それを空間的に積分することで位相シフトそのものを求める。ここで、 λ は X 線の波長、 x は透過厚さである。屈折角はアナライザー結晶と呼ばれる単結晶のブラッグケースの X 線回折を利用して検出する (Fig. 2.3) [63]。この場合、入射 X 線の反射強度は屈折角に依存して変化するため、反射強度の空間的な分布 (回折像) から屈折角を求めることができる。

(a)



(b)

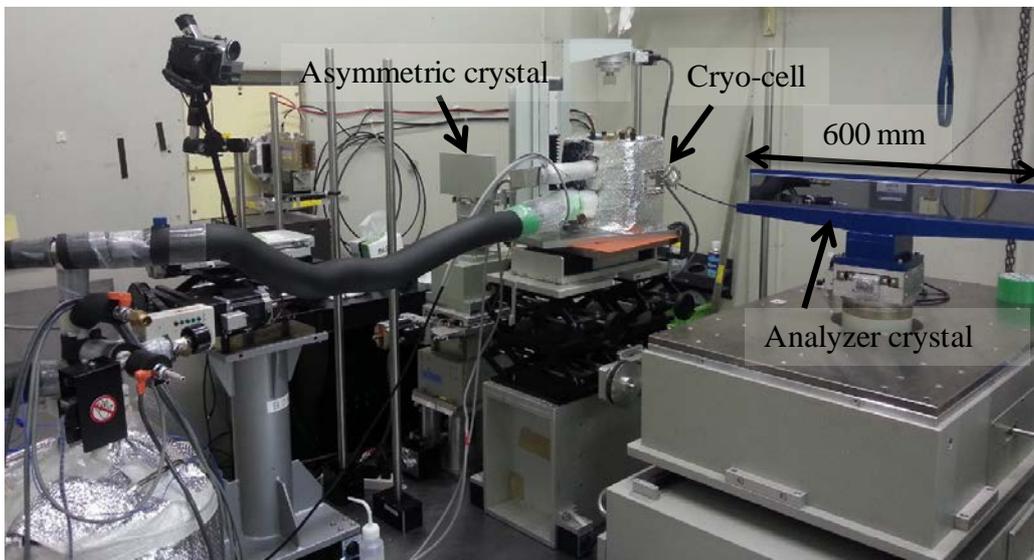
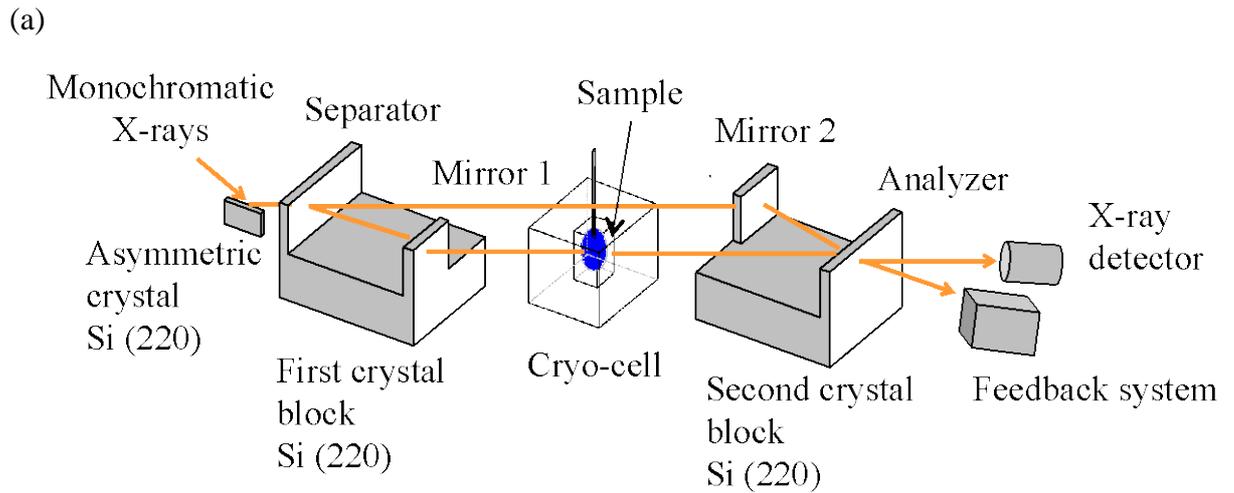


Figure 2.3 Schematic diagram of DEI system (a) and photograph of arrangement of DEI system (b).

XII法は、結晶分離型のX線干渉計で位相シフトを強度に変換して検出する[64]。2つの結晶ブロックを利用する本システムでは、第一結晶で入射X線を2つに分離して試料を透過する強度 I_0 の物体波と強度 I_r の参照波をつくり、それらの波を第二結晶で干渉させる (Fig. 2.4)。干渉波の強度 I_i を検出することで、物体波と参照波の位相のずれ Δp を次式より求めることができる。

$$I_i = I_0 + I_r + 2\sqrt{I_0 I_r} |\gamma| \cos(\Delta p) \quad (2.11)$$

なお、ここで γ は干渉ビームの複素コヒーレンス度である。



(b)



Figure 2.4 Schematic diagram of XII system (a) and photograph of overview of XII system (b).

このように位相の検出方法が異なるDEI法とXII法では、前者はよりダイナミックレンジが広く、密度分解能は $\sim 0.01 \text{ g / cm}^3$ (@35 keV)、後者はダイナミックレンジが前者より狭いが、密度分解能は一桁高く $\sim 0.001 \text{ g / cm}^3$ (@35 keV)である。また、空間分解能については両者ともに約 $40 \text{ }\mu\text{m}$ である[48]。こうした手法の特性を活かし、本研究においては、より密度差が大きいと想定される天然ガスハイドレートペ

レットの表面を含む試料にはDEI法を、ペレットの内部にはXII法を適用した。これらのイメージングは、放射光科学研究施設において放射光単色X線を利用して実施した。放射光科学研究施設BL-14Cに設置されている分離型大型XII装置は、世界最大の干渉像を得ることができるため、天然ガスハイドレートペレットを実物大に近いサイズで測定することが可能である。BL-14Cの平面図をFig. 2.5 に、仕様をTable2.2 に示す。

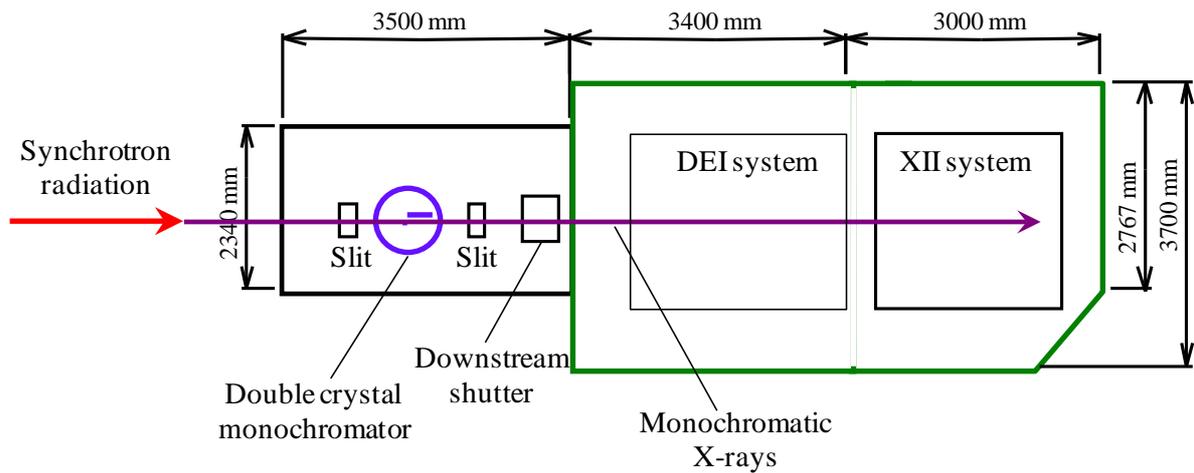


Figure 2.5 Top view of BL-14C.

Table 2.2 Specifications of BL-14C.

Source	Vertical wiggler
Magnetic fields	5 T
Accelerator energy	2.5 GeV
Ring current	450 mA
Energy range	8 keV-90 keV
Beam size	6 mm (H) by 70 mm (V)
Photon density	10^8 photons / mm^2 / sec @ 33keV
Site area	6400 mm (H) by 3700 mm (V) from top view
Distance from the source point	Over 35 m

また、天然ガスハイドレートを常圧で測定するために Fig. 2.6 に示すクライオチャンバーを使用した[68]。本クライオチャンバーは主に試料用のセルとそれを外部から冷却するジャケットからなる。試料用セルには酢酸メチル（液体）が入っており、冷却は液体窒素蒸気で行う。試料はセルの上部から挿入し、その上部は水平に回転可能な軸に固定されている。

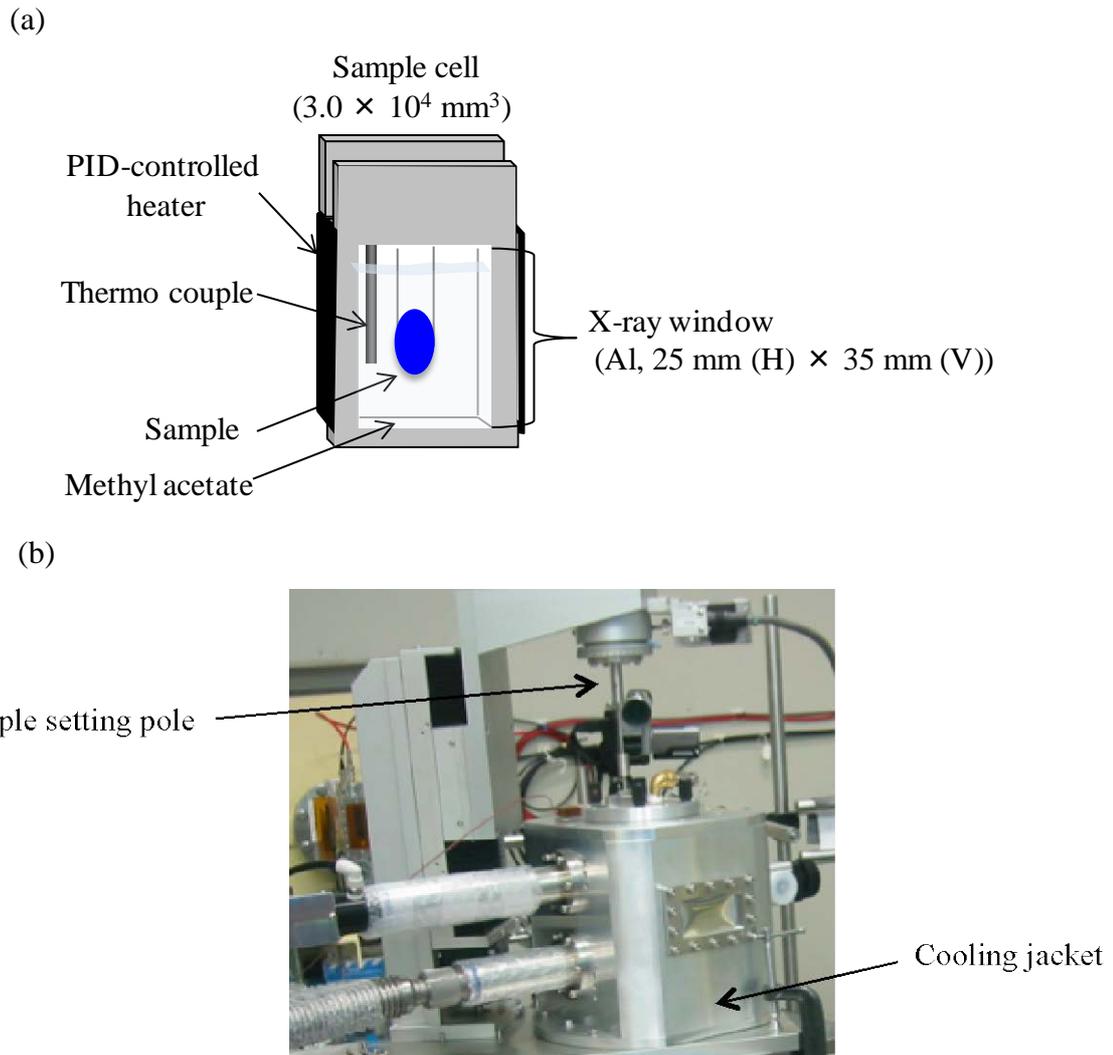


Figure 2.6 Schematic diagram of cryo-cell for gas hydrate measurement (a) and photograph of overview of cryo-chamber (b) [68].

2. 4 第2章のまとめ

天然ガスハイドレートペレットによる天然ガス貯蔵は 253 K で行われるため、貯蔵状態の天然ガスハイドレートペレットは天然ガスハイドレートと氷から構成され

ている。天然ガスハイドレートと氷は密度が近いために、吸収型の X 線 CT では放射光を利用しても識別できない。

位相 X 線 CT は天然ガスハイドレートと氷の識別が可能であり、放射光科学研究施設ではダイナミックレンジの異なる DEI 装置と XII 装置によって、天然ガスハイドレートペレットを実物大に近いサイズで測定することが可能である。天然ガスハイドレートペレットの表面を含む試料は DEI、表面を含まない試料は XII を利用して本研究を進めることとした。

第3章 天然ガスハイドレートペレットの定量解析および観察方法

3. 1 天然ガスハイドレートペレットの製造方法

3. 1. 1 ベンチスケールの連続製造方法

天然ガスハイドレートの生成反応は氷点である 273 K を境として大きく二つに分かれ、273 K よりも低温では氷とガス、273 K よりも高温では水とガスの接触による反応になる (Fig. 1.5)。一般的に氷とガスの反応は、水とガスに比べて接触面積が小さいために遅いことが知られている。また、ガスハイドレートの生成駆動力は、温度と圧力である。すなわち、原料水が純水の場合は 273 K 以上の温度範囲でより氷点に近く、より高圧であるほどガスハイドレートの生成⁷は速い。特に、任意の圧力 P_{ex} における温度 T_{ex} と、同圧力におけるガスハイドレートの平衡温度 T_{eq} の差を過冷却度 ΔT ($= T_{eq} - T_{ex}$, $273 \text{ K} < T_{ex} < T_{eq}$) と呼び、 ΔT が大きいほど天然ガスハイドレートの生成反応速度の上昇に有利に働く。

天然ガスハイドレートペレットの連続製造プラントである BSU (Fig. 1.16, Table 1.7) では、より単位時間当たりの天然ガスハイドレート製造量を増大するため、天然ガスハイドレートの濃度を高める工程 (生成、脱水、成形工程) の温度、圧力を 274-281 K、5.5 MPa とし、より反応物質の接触面積が広く反応が速い水とガスによる生成が可能な条件とした [49]。

天然ガスハイドレートの原料ガスはメタン、エタン、プロパンからなる模擬天然ガスまたは LNG を蒸発器でガス化したものとした。生成工程では、高圧反応器に原料ガスと水を導入して天然ガスハイドレート率 15% のスラリー⁸を生成した。続いて、脱水工程ではスラリーの脱水により天然ガスハイドレート率を高めて 40% のケーキとし、成形工程では脱水工程で得られたケーキを、ブリケットマシン [51, 69] を

⁷ ガスハイドレートの生成は、ガスハイドレート結晶の核生成と、ガスハイドレート結晶の成長の二段階で起こる。本研究ではこれらの区別はせず、核生成と結晶成長の両方を合わせたガスハイドレート結晶重量の増加を生成と呼ぶ。

⁸ 液体中に固体粒子が懸濁する流体。ここでは、液体は水、固体粒子は天然ガスハイドレート結晶に相当する。

用いて圧搾成形して天然ガスハイドレート率 70~90%のピロー型の天然ガスハイドレートペレット (25×20×16 mm) を製造した (Fig. 3.1)。なお、試料中の残りの 10~30%はハイドレート化していない氷 (未反応水) である。成形した天然ガスハイドレートペレットは 5.5 MPaの高圧状態⁹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。

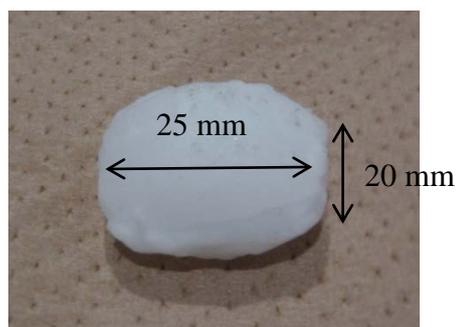


Figure 3.1 Pillow type pellet.

The pellet size is 25 mm (major axis) × 20 mm (minor axis) × 16 mm (thickness).

3. 1. 2 一軸圧縮型製造装置による製造方法

天然ガスハイドレートペレット

要素試験用の天然ガスハイドレートペレット試料の製造には、製造条件の調整が容易な Fig. 1.19、Table 1.7 に示した半回分式の一軸圧縮型製造装置を用いた。

反応器に水を入れ、メタンガスで 4.6 MPa まで加圧した後、メタン 89.8%、エタン 5.6%、プロパン 3.1%、イソブタン 0.6%、ノルマルブタン 0.8%、イソペンタン <0.1%の模擬天然ガスでさらに加圧して所定の生成圧力である 5.5 MPa にした。温度は 281 K とし、sI のメタンハイドレートが生成しない条件で天然ガスハイドレートスラリーを生成した。反応器で生成したスラリーは、その下部に位置するピストン圧縮型の成形機に送り、一軸方向に複数回圧縮を行うことで $\phi 33 \times 100$ mm 程度の円筒状のペレットに成形した。その後、装置全体を 253 K に冷却した後、大気圧まで減圧して円筒状の天然ガスハイドレートペレットを取り出した (Fig. 3.2)。

⁹ 生成、脱水、成形工程の温度である 274-281 K から 253 K に冷却した際の、温度変化に起因する圧力低下を伴うため、実際の減圧前の圧力は 5 MPa 未満となる。

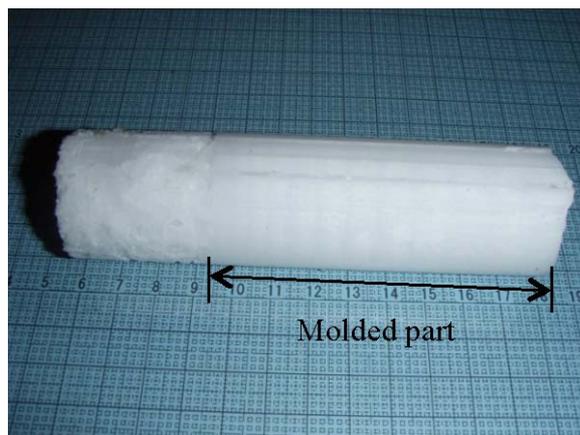


Figure 3.2 Cylindrical hydrate pellet.

メタンハイドレートペレット (NaCl 含有)

ガスハイドレートの生成平衡条件は NaCl の添加によってより低温、高圧条件にシフトする。その度合いは添加濃度の高いほど顕著であり、NaCl 水溶液とメタンガスから生成するメタンハイドレートの平衡曲線は Fig. 3.3 のようになる。3. 1. 1 にて記述したように、純水を原料水とするメタンハイドレートは、水が液体から固体へと状態変化する 273 K を境に平衡曲線が屈曲する。一方、NaCl 水溶液は凝固点降下によってより低温まで液体で存在するため、理論上はそれぞれの NaCl 濃度に応じた凝固点まで水（水溶液）—ガス—ハイドレートの平衡反応が可能である。例えば、3 wt% NaCl 水溶液はその凝固点である約 272 K [70]、10 wt% NaCl 水溶液の場合は約 267 K [70] が水（水溶液）—ガス—ハイドレートの平衡反応の下限温度の目安となる。

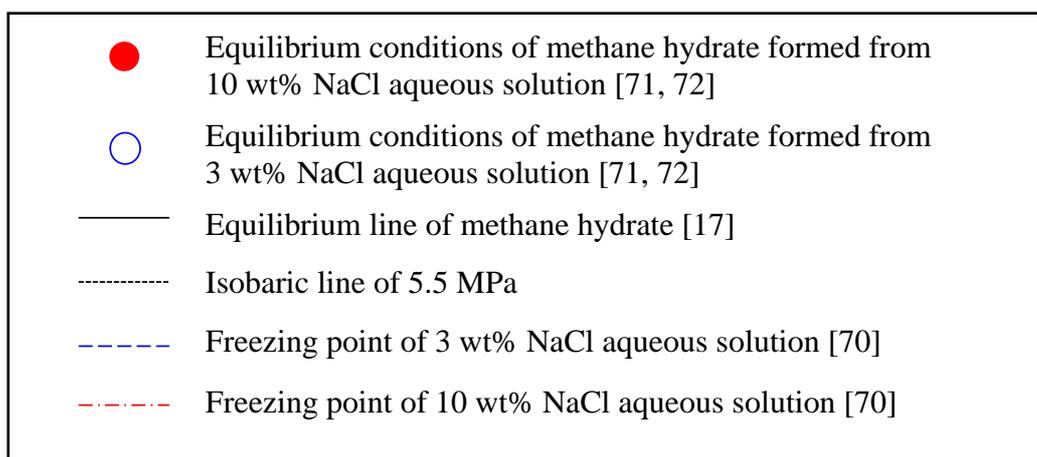
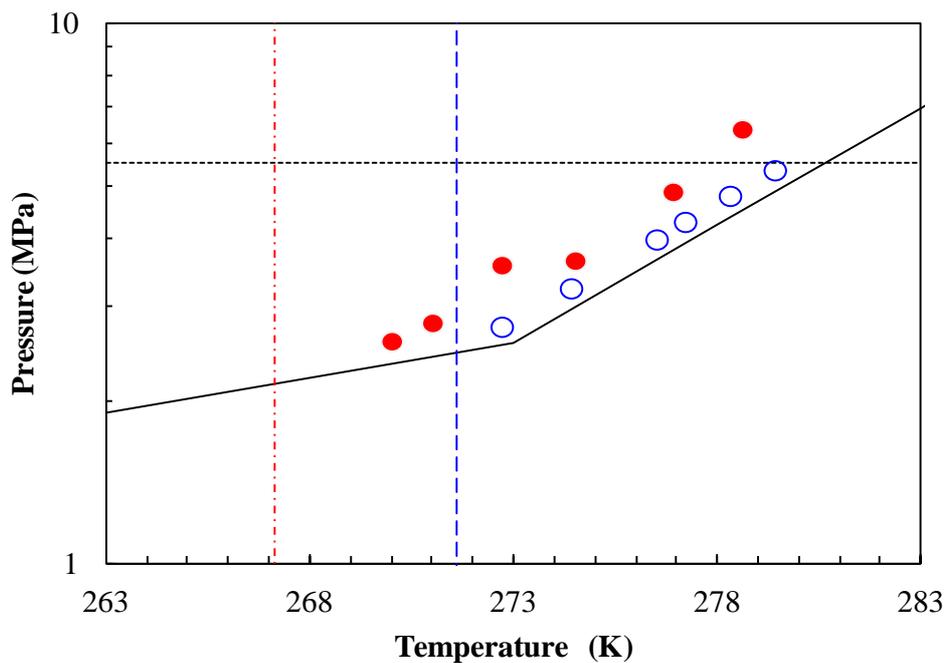


Figure 3.3 Phase equilibrium conditions of methane hydrate with or without NaCl.

メタンハイドレートの原料水として、精製水（工業用、古河薬品工業株式会社製）に NaCl（特級、和光純薬工業株式会社製）を添加して 3 wt% と 10 wt% の NaCl 水溶液を調整した。天然ガスハイドレートペレットと同様に、一軸圧縮型製造装置（Fig. 1.19, Table 1.7）の反応器に原料水を入れ、メタンガスを 5.5 MPa まで導入して、3 wt% NaCl 水溶液では 277 K、10 wt% NaCl 水溶液では 273 K でメタンハイドレートスラリーを生成した。反応器で生成したメタンハイドレートスラリーはペレットに成形した後、天然ガスハイドレートと同様に 253 K まで冷却し、大気圧まで減圧して製造装置から取り出して試料に供した。

3. 2 天然ガスハイドレートペレット試料の保管および加工方法

3. 2. 1 保管方法

試料とする天然ガスハイドレートペレットおよびメタンハイドレートペレットは、製造直後に解析する場合を除き、不要な分解を防ぐため、解析および観察の直前まで 123 K以下、大気圧の液体窒素（沸点 77 K）蒸気雰囲気¹⁰に保管した。また、解析等のために試料を移動する際は 123 K以下の液体窒素蒸気環境に試料を保持できる低温輸送容器¹⁰を用いた。なお、本論文においては、天然ガスハイドレートペレットおよびメタンハイドレートペレットを、その状態を維持することを目的に主に 123 K 以下の低温環境に静置することを保管とし、次節の分解ガス量の測定方法のように 253 K程度の分解が起こりうる低温環境下で静置することを貯蔵とした。

3. 2. 2 製造直後の試料の加工方法（253 K、空気雰囲気）

3. 1. 2にて、一軸圧縮型製造装置で製造した天然ガスハイドレートペレットまたはメタンハイドレートペレットは 253 Kに冷却した後、大気圧まで減圧して装置から取り出し、その直後に同条件の下で試料の整形を行った。未加工状態では $\phi 33 \times$ 約 100 mm であった試料を破碎して、篩によって 10 - 20 mm、4.0 - 6.7 mm、1.0 - 4.0 mm に分類した (Fig. 3.4)。また、天然ガスハイドレートペレットについては、 $\phi 33 \times 30$ mm に切り出した試料も準備した (Fig. 3.4)。

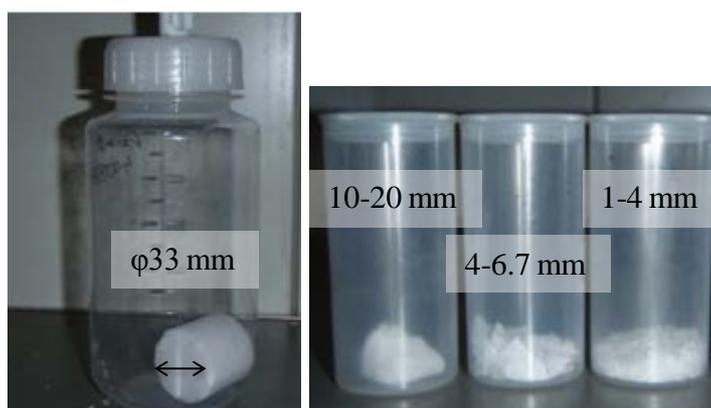


Figure 3.4 Samples for the storage test.

¹⁰ デュワー容器の内側にある液体窒素吸収体に予め吸収させた液体窒素が徐々に蒸発することで、容器内部をドライな状態（蒸気雰囲気）で 123 K 以下に保持する試料輸送容器。ドライシッパーやペーパーシッパーと呼ばれる。輸送前に試料を保管している容器の構造も基本的にはこれと同じである。

3. 2. 3 保管後の試料の加工方法（123 K 以下、窒素雰囲気）

液体窒素蒸気雰囲気中に保管していた天然ガスハイドレートペレットおよびメタンハイドレートは、必要に応じて解析および観察の直前に、保管時と同様に 123 K 以下の環境で加工した（Fig. 3.5）。

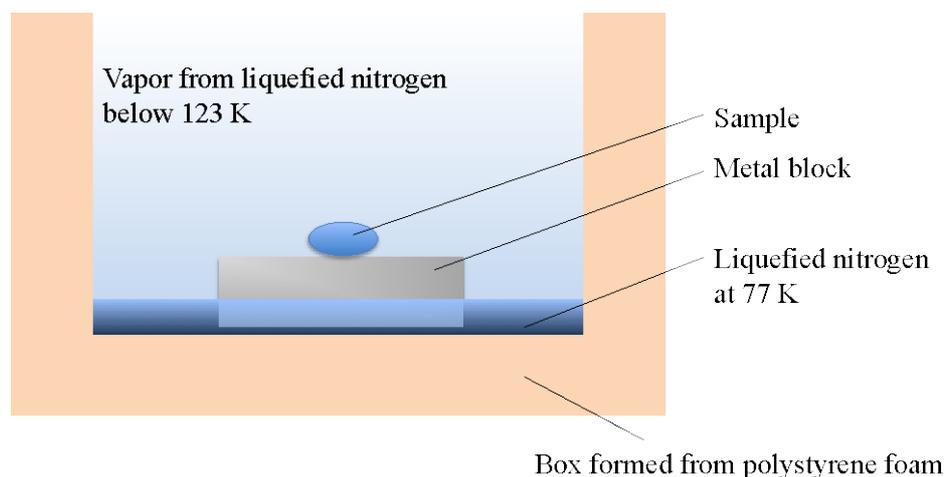


Figure 3.5 Treating environment of natural gas hydrate pellets.

保管後の天然ガスハイドレートペレットおよびメタンハイドレートペレットは 123 K 以下の低温になっているために物理的衝撃に弱い。そのため、位相 X 線 CT の試料に対しては、加工による意図しない割れ・破砕を起こさずに必要な大きさの試料を得るために、試料の加工方法を検討した（Table 3.1）。加工後の試料の状態から、試料の切り出しには薄刃ノコギリを、その他の細かな加工にはカッターナイフまたは小型グラインダーが適切であると判断した。

Table 3.1 Shaping tools for natural gas hydrate pellet.

Process	Tool	Appearance of pellet after shaping	Required time for shaping
Cut	Thin blade saw	○	Around 10 min.
Cut	Scroll saw	×	Several min.
Shave	Cutter knife	○	Over 10 min.
Shave	Small grinder	○	Over 10 min.
Bore	Drilling machine	×	Several min.

○ : Keeping the size over 5 mm, ×: Crashing

また、DEI 用の試料は、薄刃ノコギリを使用して Fig. 3.6a のようにペレット上面を残す加工を施し、XII 用の試料は、カッターナイフあるいは小型グラインダーを用いて、試料に二次的な亀裂等を入れないよう気をつけながら表面を削り取った (Fig. 3.6b)。これらの加工は全て、Fig. 3.5 に示す液体窒素蒸気中で行った。

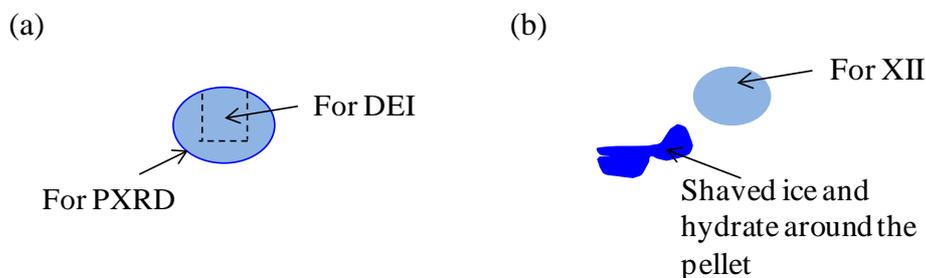


Figure 3.6 The way of shaping of the samples for DEI (a) and XII (b).

3. 3 天然ガスハイドレートペレットの定量解析

3. 3. 1 分解ガス量の測定

天然ガスハイドレートペレットおよびメタンハイドレートペレットの分解速度は、貯蔵中の分解に伴い放出されるガス重量により評価し（以降、貯蔵試験と呼ぶ）、貯蔵期間は、天然ガスの産出地から日本までの輸送にかかると想定される時間

を基準とした。仮に、天然ガスハイドレートペレット輸送船の速度を 15 knot¹¹ (約 28 km / hr)とし、インドネシアから日本までの 2600 NM¹² (約 4815 km)の距離をガス輸送するとした場合、輸送日数は単純計算で 1 週間程度である[7]。荷積み、荷降ろし等の時間も考慮に入れた場合に必要な貯蔵期間は約 2 週間となるが、荷降ろし後の長期貯蔵を視野に入れると数ヶ月単位の貯蔵まで検討することは有用である。また、本研究において試料の貯蔵傾向を簡易的に評価する場合には貯蔵期間を 5 日間とした (Table 3.2)。

Table 3.2 Storage term for the situations.

Storage Term	Situation
5 days	Minimum period to evaluate the storage property.
1 week	Time for transportation from Indonesia to Japan.
2 weeks	Time for transportation from Indonesia to Japan including spare time.
3 months	Longer storage in Japan.

BSUで製造した天然ガスハイドレートペレットの分解ガス量の測定は、ペレット 10 個をプラスチック製容器に入れて、大気圧、253 K¹³で貯蔵を行い、経時的に重量を計測することにより行った。天然ガスハイドレートペレットは分解するとガスと水が生じるため、容器内の圧力上昇を防ぐ目的でプラスチック製容器には外気に通じるφ1 mm以下の小穴を設けた。分解したガスは容器から抜けるため、重量の減少は天然ガスハイドレートの分解を意味する。貯蔵期間中は所定の時間が経過するごとに重量を計測し、(3.1)式および(3.2)式により天然ガスハイドレート率 H と分解速度 ΔH を算出して貯蔵性能評価の指標とした。

¹¹ 1 knot は毎時 1 海里の速度。1 海里は 1852 m。

¹² Nautical Mile、すなわち海里。

¹³ 大気圧、253 K の環境は、プレハブ低温室 (三洋電機株式会社製)、ENGEL 冷凍冷蔵庫 (MT45F、澤藤電機株式会社)、ディープフリーザー (SC-DF25、ツインバード工業株式会社製) のいずれかを用いて調整した。

$$H (\%) = \frac{(w_x - w_w) + (w_x - w_w) \div M_g \times n \times M_w}{w_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\Delta H (\% / \text{日}) = \frac{H_1 - H_2}{t_2 - t_1} \quad (3.2)$$

式(3.1)中の w_x は所定の時間が経過したときの試料の重量、 w_w は貯蔵試験終了後に室温で試料を完全に分解させた後に容器に残った水の重量、 w_0 は貯蔵開始時の試料の重量を示し、 $(w_x - w_w)$ は包接ガス重量に相当する。 M_g は包接ガスの平均分子量、 n はガス分子を天然ガスハイドレートとして包接するために必要な水分子数（水和数、ここでは6.07とした[73])、 M_w は水の分子量18.0であり、天然ガスハイドレートの構造に含まれない水は未反応水とみなした。式(3.2)中の H_1 は時間 t_1 のときの天然ガスハイドレート率、 H_2 は時間 t_2 のときの天然ガスハイドレート率で、 $H_1 > H_2$ である。なお、包接ガスが異なる場合にも、式(3.1)よりガスハイドレート率は算出可能であり、NaClを含有するメタンハイドレートペレットについては、包接ガスの平均分子量 M_g を16.04、水和数 n を6.05 [74]として代入したメタンハイドレート率を用いた。さらに、貯蔵試験終了後に試料を分解して得られる水溶液から、試料中に残留したNaCl濃度を導電率計（ES-51、株式会社堀場製作所製）の塩分測定モードにより取得した。

3. 3. 2 粉末 X 線回折

天然ガスハイドレートペレットは測定直前に液体窒素蒸気雰囲気（123 K 以下）で粉末にすり潰し、試料が分解しない温度 123 K にて、 $6^\circ < 2\theta < 60^\circ$ 、ステップ幅 0.02° で測定した（Table 3.3）。NaCl を含有するメタンハイドレートペレットの場合は、測定温度を 93 K から 253 K の範囲で段階的に変えて測定した。

Table 3.3 Measurement conditions of powder X-ray diffraction.

Device	Ultima II, Rigaku, Japan
X-ray generator	Tube voltage = 40 kV, Tube current = 40 mA
Target material	Cu (CuK α radiation = 1.5406 Å)
Temperature of surroundings of the sample	123 K (NGH) 93 K – 253 K (MH with NaCl)

3. 4 天然ガスハイドレートペレットの観察方法

3. 4. 1 位相 X 線 CT 測定

位相 X 線 CT システムでは貯蔵試験と同等の試料径である 5 - 10 mm 程度の天然ガスハイドレートペレットおよびメタンハイドレートペレットを観察することができるため、実物大に近い評価が可能である。

3. 2. 3 に従って形状を加工した試料は、表面に起因するアーチファクト（疑似像）と分解による変化を避けるため、Fig. 2.6 に示したクライオチャンバーにて 188 – 193 K に温度を調整した酢酸メチル液（0.928 g / cm³ @ 298 K、凝固点 175 K）に浸して測定を実施した。個別の測定条件を Table 3.4 ~ Table 3.6 に示す。

Table 3.4 Measurement conditions of XII.

Gas hydrate		Natural gas hydrate pellet	
Device		BSU before improvement	BSU after improvement
Storage period		98 days	0 day 14 days
X-ray energy		35 keV	
Detector	CCD camera	VHR (Photonic science)	
	Field of view	53.0 mm (H)× 35.0 mm (V)	
	Pixel size	25 μm	
Exposure time		1 s	1.5 s
Number of scans		3	
Number of projections		255 / 360 degrees	500 / 360 degrees
Temperature of surroundings of the sample		193 K	

Table 3.5 Measurement conditions of DEI for natural gas hydrate pellets.

Gas hydrate		Natural gas hydrate pellet			
Device		BSU after improvement			Semi-batch system
Storage period		0 day	14 days	93 days	0 day
X-ray energy		35 keV			
Detector	CCD camera	VHR (Photonic science)			
	Field of view	50.1 mm (H) × 33.0 mm(V)	16.6 mm (H) × 14.0 mm (V)	53.0 mm (H) × 33.0 mm(V)	
	Pixel size	25 μm	6.5 μm	12.5 μm	
Exposure time		1 s		0.5 s	1 s
Number of scans		11 points	15 points	11 points	11 points
Number of projections		510 / 360 degrees			500 / 360 degrees
Temperature of surroundings of the sample		193 K			

Table 3.6 Measurement conditions of DEI for methane hydrate pellets.

Gas hydrate	Methane hydrate pellet				
Device	Semi-batch system				
NaCl concentration in the feed water	3 wt%			10 wt%	
Storage period	0 day	1 day	1 week	0 day	1 week
X-ray energy	35 keV				
Detector	CCD camera	VHR (Photonic science)			
	Field of view	50.1 mm (H) × 33.0 mm(V)	53.0 mm (H) × 35.0 mm(V)	50.1 mm (H) × 33.0 mm(V)	53.0 mm (H) × 35.0 mm(V)
	Pixel size	25 μm			
Exposure time	1 s				
Number of scans	15 points	17 points	15 points	17 points	
Number of projections	500 / 360 degrees				
Temperature of surroundings of the sample	188 K				

3. 4. 2 走査型電子顕微鏡観察

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) にて、3. 2 に従って保管した天然ガスハイドレートペレットおよびメタンハイドレートペレットを顕微鏡前室で切断してペレット内部を露出させ、その表面を観察した。測定中の分解を防ぐために、温度は 130 K 以下、真空度 ~ 0.1 Pa の低温、低真空条件とし、電子線による分解を抑えるため加速電圧は 3kV とした (JSM-6301F、日本電子株式会社製)。

3. 5 第3章のまとめ

BSU および一軸圧縮型製造装置にて製造した天然ガスハイドレートペレットまたはメタンハイドレートペレットの評価方法として、分解ガス量の測定、粉末 X 線回折、位相 X 線 CT、走査型電子顕微鏡観察の方法を示した。以降の章では、これらの実験結果と考察について記述し、実験条件は本章を参照することとする。

第4章 天然ガスハイドレートペレットの改良

Reproduced in part with permission from *Energy & Fuels*. Copyright 2015 American Chemical Society.

4. 1 天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性能

本章では、長期間の貯蔵を実現するための知見を得ることを目的とした1つ目の目標である、天然ガスハイドレートペレットの高品質化のための検討を行った。

Fig. 4.1 は3. 1. 1に従ってBSUで製造した天然ガスハイドレートペレットの253 K、大気圧における5日間の貯蔵試験の結果である。試料の包接ガス組成はメタン 91.9%、エタン 5.4%、プロパン 2.0%、それ以上の炭素数の炭化水素（イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタンの合計）1%未満であり、天然ガスハイドレート率の算出に使用する包接ガスの平均分子量 M_g は按分により 17.6 とした。貯蔵開始時の天然ガスハイドレート率は 70%であり、貯蔵開始直後に 8%程度の減少があったものの、その後の分解は僅かであり、5日間の貯蔵後には 61%となった。すなわち、BSUで製造した天然ガスハイドレートペレットは 253 K、大気圧の下で確かに貯蔵されることが示された。しかし、既往の研究[49]と同様に貯蔵開始直後の分解が大きいことが依然として課題であることが確認された。

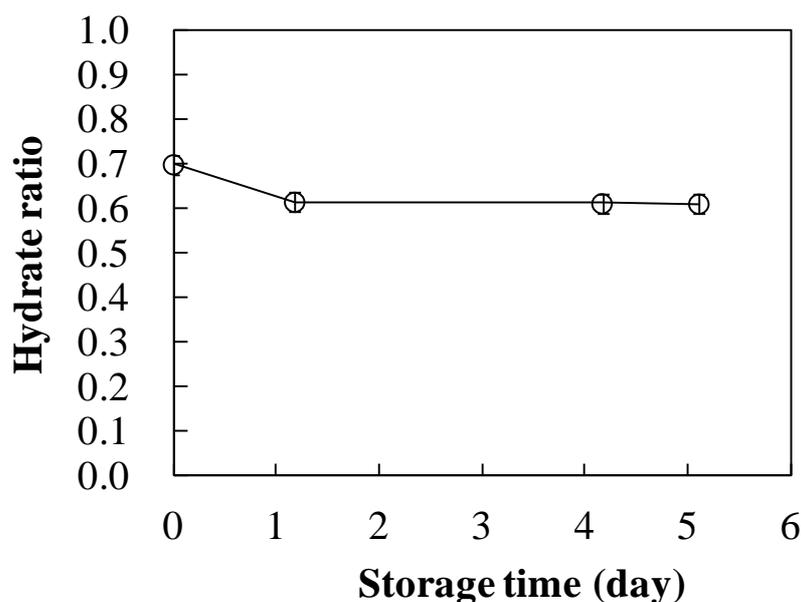


Figure 4.1 Variation of mass fraction of hydrate.

4. 2 位相 X 線 CT および粉末 X 線回折による品質低下要因の検討

Fig. 4.2 に XII により取得した 2 つの異なる個体の天然ガスハイドレートペレットの断層像を示す。ここでは密度差が色調に反映されており、背景の黒色が酢酸メチル液、中間色の灰色が天然ガスハイドレート、白色が氷を示し、密度が小さいほど明るく表示されている。また、天然ガスハイドレートが分解すると水とガスを生じるため、本観察においては氷の分布が分解の指標になる。試料の内部には線状に連なった氷が存在し、それ以外の部分には密度に起因する構造物は検出されなかった。試料表面に若干氷が見られるが、XII では測定直前に表面を削り落としているため、これは元々の試料表面に起因する氷ではなく、試料加工後から測定開始までの間に偶然生じたものである。なお、DEI にて天然ガスハイドレートペレットの表面を含む試料の測定を試みたが、本試料では鮮明な画像を構成できなかった。理由は明らかになっていないが、表面の氷に起因すると考えられる構造が測定のダイナミックレンジを超え、アーチファクトが発生したものと考える。

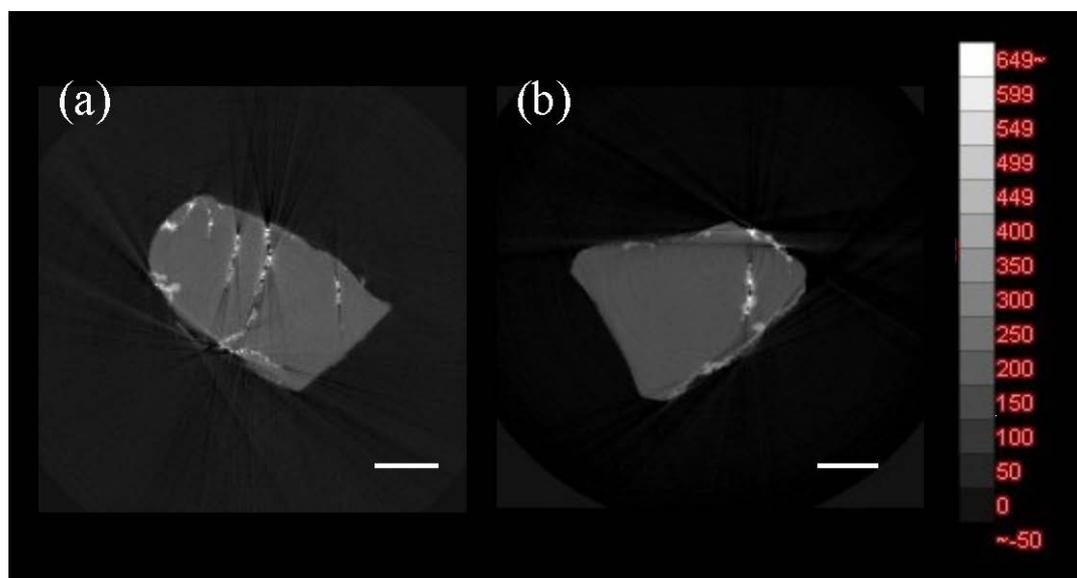


Figure 4.2 Cross-section images of a part of natural gas hydrate pellets after 98 days' storage at 253 K under atmospheric pressure. Scale bar shows 2 mm in length. Gray scale reflects relative CT value. Each picture is obtained from different pellets that were formed at same conditions.

次に、粉末 X 線回折により取得した回折ピークを Fig. 4.3 に示す。Rietveld 解析プログラム RIETAN-FP [75]によるピークフィッティングから、試料は結晶構造 II 型のガスハイドレート (sII) と六方晶の氷 (Ih) が sII / Ih = 64 / 36 で混合していることが明らかになった。

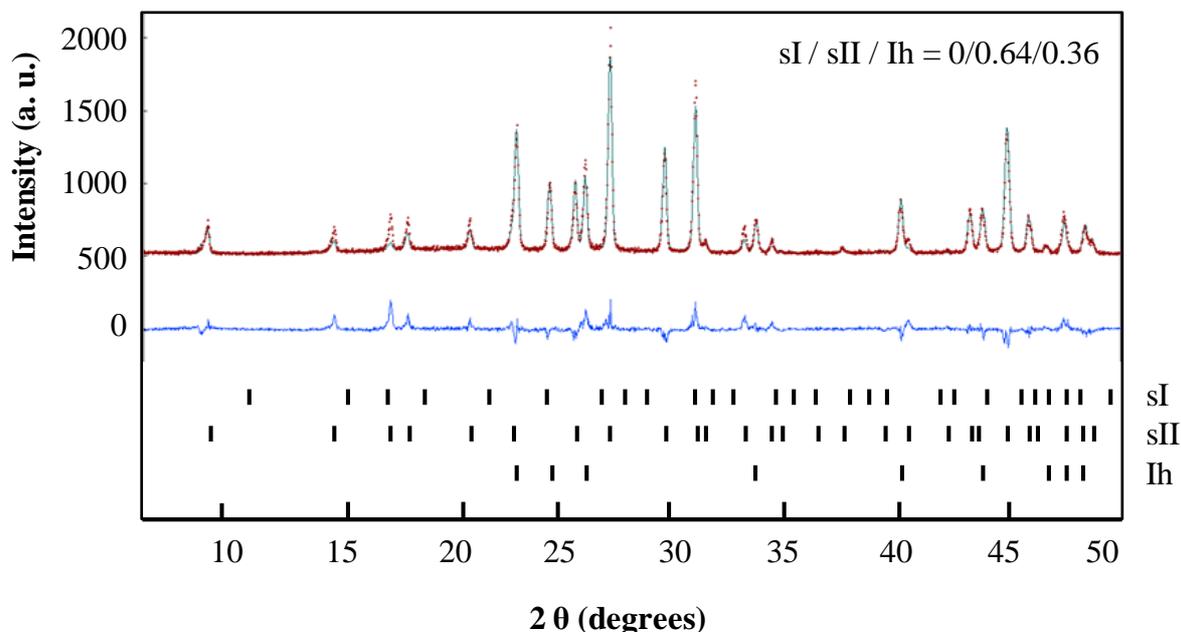


Figure 4.3 X-ray diffraction patterns of powdered natural gas hydrate. Lower line shows the deviation between observed and calculated intensities. Dashes represent peak positions of methane hydrate of structure I (top), natural gas hydrate of structure II (middle), and hexagonal ice (bottom). Bottom line shows deviation between observed and calculated intensities.

ここで、天然ガスのような複数のガスの混合物をハイドレート化する際は、過冷却度が大きい場合には、包接するガスの組成が異なる複数のガスハイドレートが生成する[76]。例えば、平衡計算プログラム CSMHYD [17]により計算した、圧力 5.5 MPa におけるメタンハイドレートの平衡温度は約 281 K、メタン/エタン/プロパン = 92/6/2 の天然ガスハイドレートの平衡温度は約 288 K であり、それぞれの平衡温度では前者は sI のメタンハイドレート、後者は sII の天然ガスハイドレートを生成する。しかし、同圧力の下で天然ガスと水を、天然ガス中のメタン分圧 (5.1 MPa) におけるメタンハイドレートの平衡温度である 280 K 以下の温度 (Fig. 4.4 の点 A に相当する条件) にすると、そこではメタンハイドレートも天然ガスハイドレートも

共に生成する条件であるため、sI と sII の混在するガスハイドレートが生成する (Table 4.1)。実際に、本測定に使用した天然ガスハイドレートペレットを製造したときの生成工程の温度は 277 K であり、sI のメタンハイドレートも sII の天然ガスハイドレートも生成しうる条件であった。理論上は sI と sII の結晶構造が混在するはずの試料であるにもかかわらず、粉末 X 線回折の測定結果からは sI は検出されなかった。これより、生成工程以降の製造工程で sI のガスハイドレートが分解している可能性が示唆された。

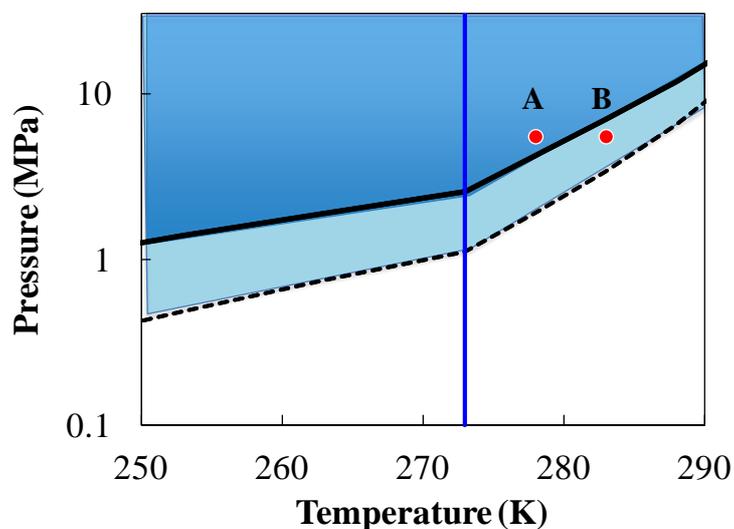


Figure 4.4 Formation condition of mixture of methane hydrate of sI and natural gas hydrate of sII at 5.5 MPa of natural gas (point A). Methane hydrate of sI do not formed at point B under natural gas circumstances.

Table 4.1 Assumption of hydrate formation from phase equilibrium conditions.

Gas composition	Pressure (MPa)	T _{eq} (K)	T _{ex} (K)	Supposed hydrate
CH ₄	5.5	281	281	sI methane hydrate
CH ₄	5.1	280	280	sI methane hydrate
CH ₄ / C ₂ H ₆ / C ₃ H ₈ = 92 / 6 / 2	5.5 (Partial pressure of CH ₄ = 5.1)	288	288	sII natural gas hydrate
CH ₄ / C ₂ H ₆ / C ₃ H ₈ = 92 / 6 / 2	5.5 (Partial pressure of CH ₄ = 5.1)	288	< 280	sI methane hydrate and sII natural gas hydrate

上述のように、生成工程以降の天然ガスハイドレート濃縮（脱水、成形）過程でガスハイドレートの一部が分解すると、分解で生じたガスの一部が天然ガスハイドレートケーキやペレットに残留すると考えられる。仮に、製造過程でペレット内部にガスが残留した場合には、そのガスは大気圧に取り出したときに圧力低下に従って体積が増し、ペレットに新たに亀裂を生じる可能性がある。また、位相 X 線 CT では、Fig. 4.2 のように天然ガスハイドレートペレット内部に線状に連なった氷が存在することが明らかになった。これらのことから貯蔵初期に亀裂が発生して、新たな表面が生じることで亀裂近傍の天然ガスハイドレートが分解し、氷になったと推定される (Fig. 4.5)。さらに、本試料製造における脱水、成形工程の一部では、天然ガスハイドレートの不要な生成による閉塞を防止することを目的に温度を 282 K（メタンハイドレートの生成平衡温度よりも高温、Fig. 4.4 の点 B に相当する条件）にしていることを確認した。天然ガスハイドレートが配管等で生成・成長するとそ

の部分閉塞し、それ以上は天然ガスハイドレートペレットの製造を継続することができないため、このように温度を高温にすることは連続製造運転の観点からは有用である。しかし、メタンハイドレートの生成平衡条件 (Fig. 4.4) に基づくと、同温度では sI のメタンハイドレートは分解するため、分解で生じたガスによって Fig. 4.5 に示した機構で貯蔵性能が低下していると推察される。したがって、天然ガス貯蔵を目的とする天然ガスハイドレートペレットの品質上は、脱水、成形工程を 282 K に昇温することは適切でないと考えられる。

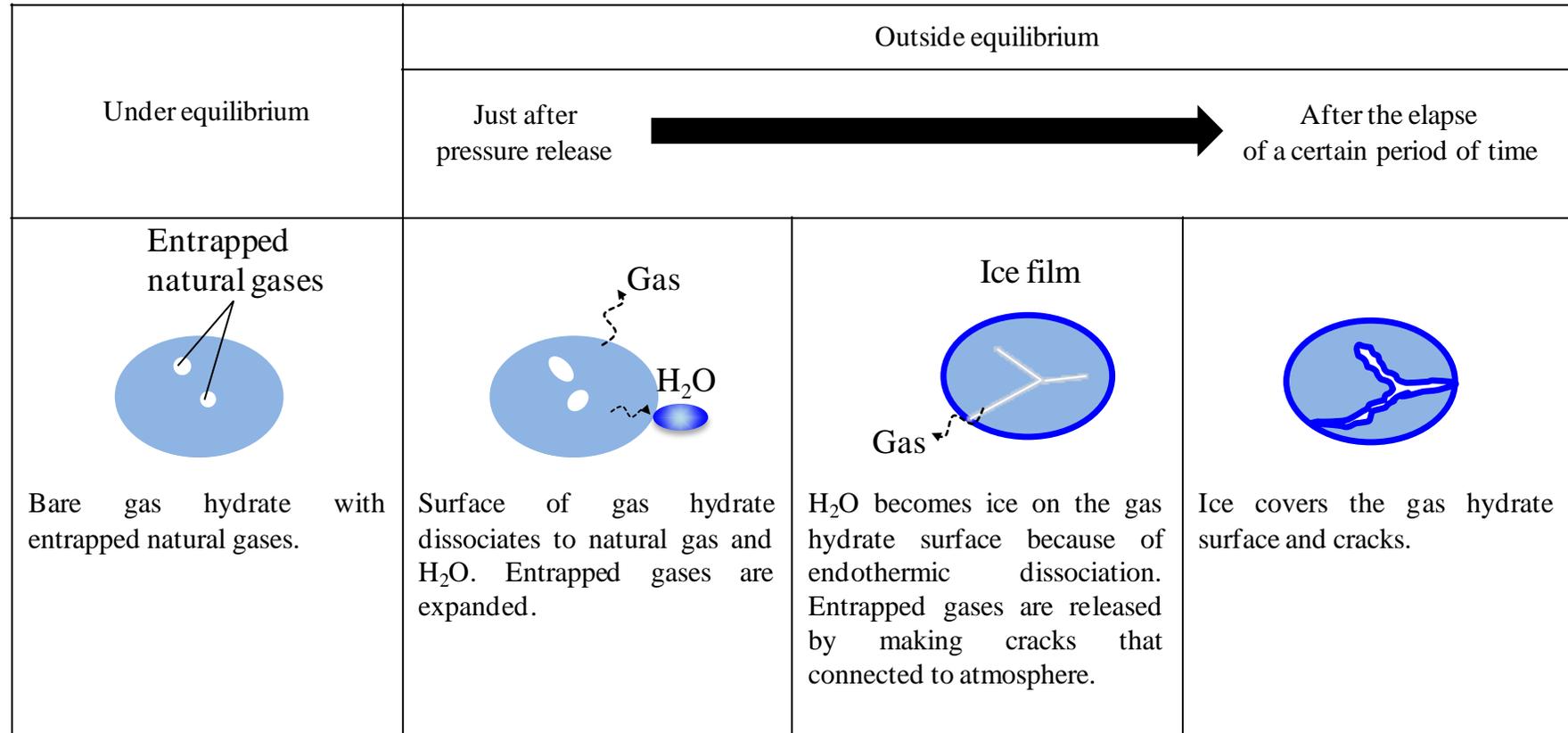


Figure 4.5 Storage mechanism of NGH pellet with gas pore inside it.

4. 3 貯蔵性能向上の検証

天然ガスハイドレートペレットの製造工程のうち、生成以降の工程の一部で温度が高いことが原因となって、製造装置内で部分的に天然ガスハイドレートが分解し、その結果、貯蔵開始時に亀裂に伴う分解が生じていることが示唆された。そこで生成工程とそれ以降の工程の温度条件を同等に調整することで、製造装置内における天然ガスハイドレートの部分分解を防ぎ、貯蔵初期の分解及びその主要因と考えられる亀裂の発生が抑制されると仮説を立てた。

生成、脱水、成形工程の温度を $258 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ として天然ガスハイドレートペレットを製造し、5 日間の貯蔵試験を行った (Fig. 4.6)。試料の包接ガス組成はメタン 90.2%、エタン 7.5%、プロパン 2.3% であり、天然ガスハイドレート率の算出に使用する包接ガスの平均分子量 M_g は 17.5 とした (Table 4.2)。貯蔵開始時の天然ガスハイドレート率は条件変更前の 70% に比べて 10% 程度向上して 83% となった。また、貯蔵開始直後の著しい分解は見られず、5 日間の貯蔵中の分解は 1% 程度に止まり、貯蔵性能が向上していることを確認した。

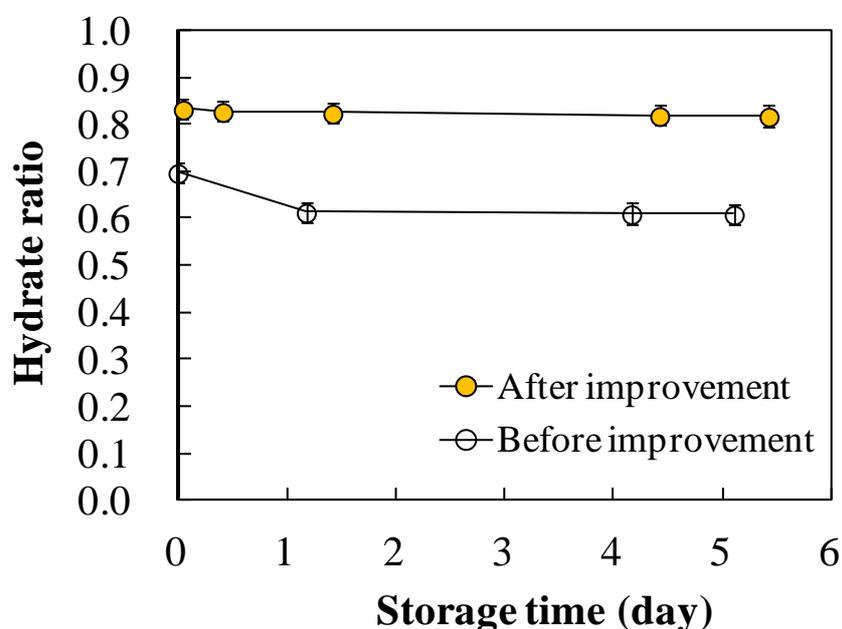


Figure 4.6 Variation of mass fraction of natural gas hydrate pellets formed at improved conditions. The error bars of the sample after improvement are included in the marks.

Table 4.2 Gas composition and molecular weight of natural gas hydrate pellets.

Process condition	Gas composition of natural gas hydrate (%)				Average molecular weight
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀ , n-C ₄ H ₁₀ , i-C ₅ H ₁₂	
Before improvement	91.9	5.4	2.0	< 1.0	17.6
After improvement	90.2	7.5	2.3	-	17.5

改良後の天然ガスハイドレートペレットのうち、製造直後及び、253 K、大気圧下の貯蔵期間が 2 週間、約 3 ヶ月の試料の位相 X 線 CT を DEI 法によって取得した (Fig. 4.7)。図中に矢印で示した縁は試料の未加工面、すなわち、製造直後から貯蔵環境に曝された天然ガスハイドレートペレット表面であり、それ以外の縁は測定直前に加工した面である。製造直後の試料は全体の色調が均一であり、内部に空隙を含まず密なペレットであることがわかった (Fig. 4.7a)。2 週間が経過すると未加工面に沿った氷が出現し (Fig. 4.7b)、試料表面の分解を確認できるようになった。製造直後には DEI 法の空間分解能以下であった未加工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。約 3 ヶ月後には試料表面の氷の厚さは 100 μm 程度まで増加し、試料表面の分解がさらに進行していることを確認したが (Fig. 4.7c)、試料内部については、製造直後のものと有意な差はみられず、依然として密に天然ガスハイドレートが存在していた。

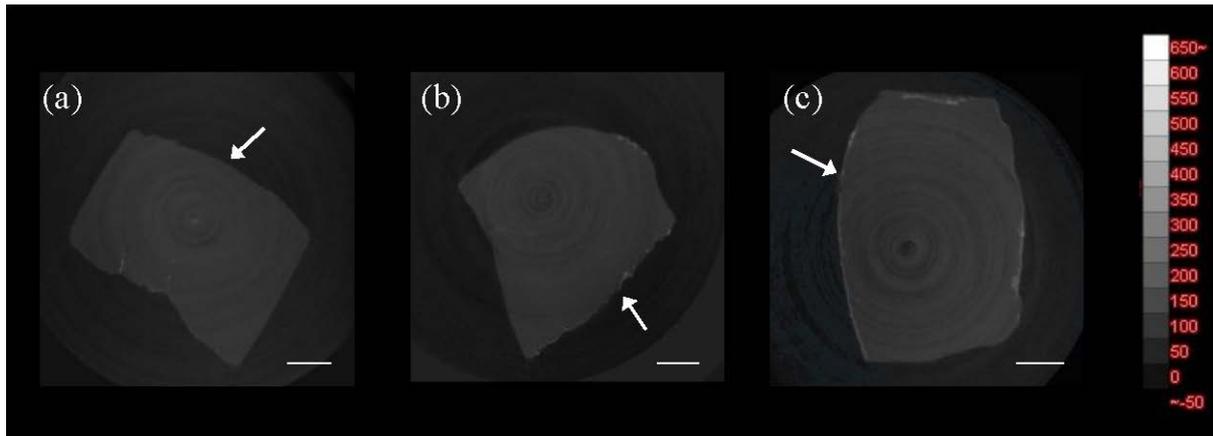


Figure 4.7 Cross-section images of a part of NGH pellets by means of DEI: a) just after formation, b) after 2 weeks storage at 253 K under atmospheric pressure, c) after approximately 3 months storage at 253 K under atmospheric pressure. Scale bar shows 2 mm in length. Gray scale reflects relative CT value.

また、それぞれの貯蔵期間の天然ガスハイドレートペレットのスライス幅 1.25 mm の断層像を並べたものが Fig. 4.8 - Fig. 4.10 である。いずれの試料も断層面によって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、より長い期間貯蔵した試料内部で線状の氷からさらに氷の分布、すなわち分解が広がる様子や、それ以外の明確な氷の増加は見られず、製造直後の試料に見られた線状の氷は天然ガスハイドレートペレット試料の貯蔵性能に大きな影響を及ぼすものではない。

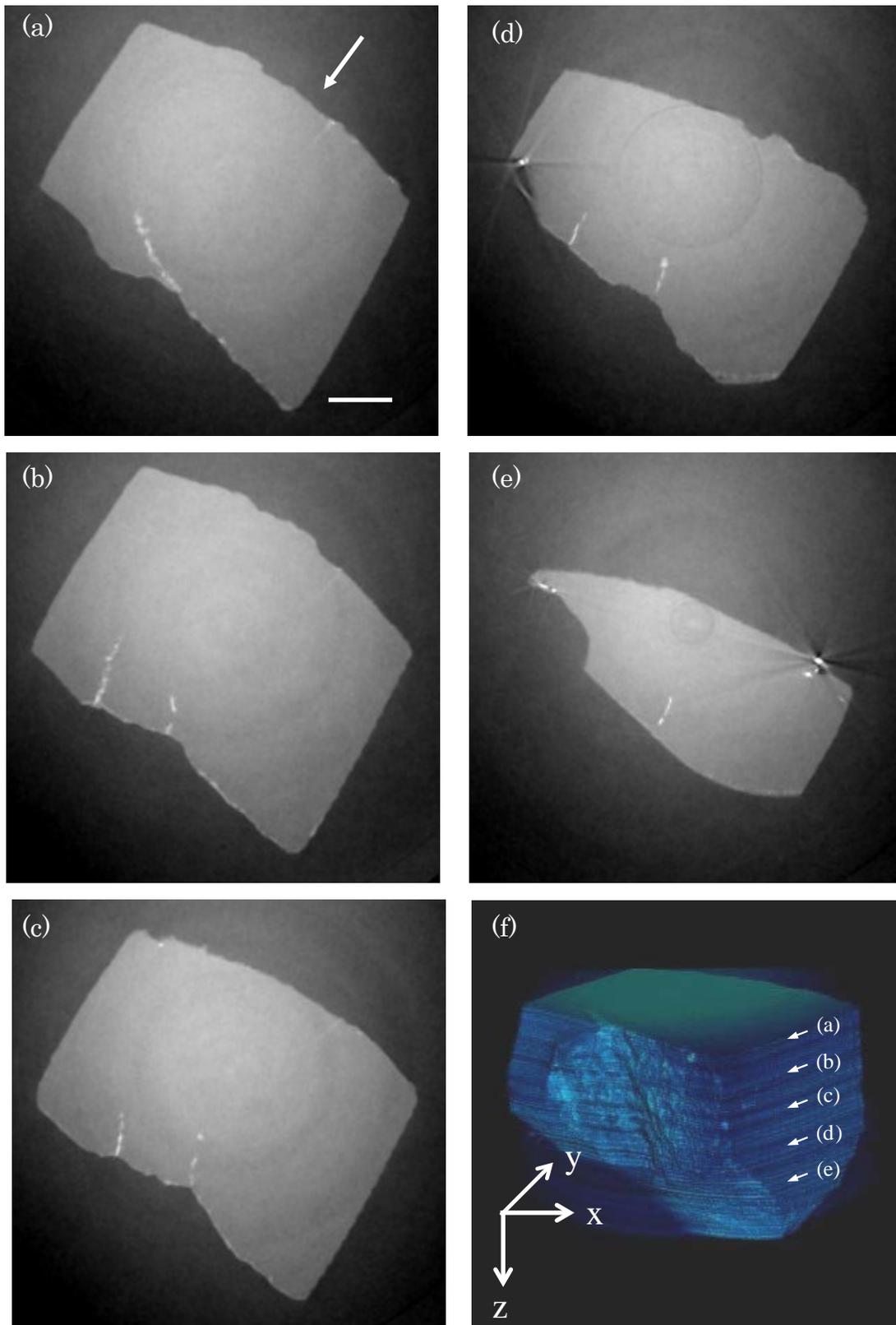


Figure 4.8 Cross-section images of a part of natural gas hydrate pellets just after formation by means of DEI. Images (a), (b), (c), (d) and (e) are different cross-section shown in (f). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

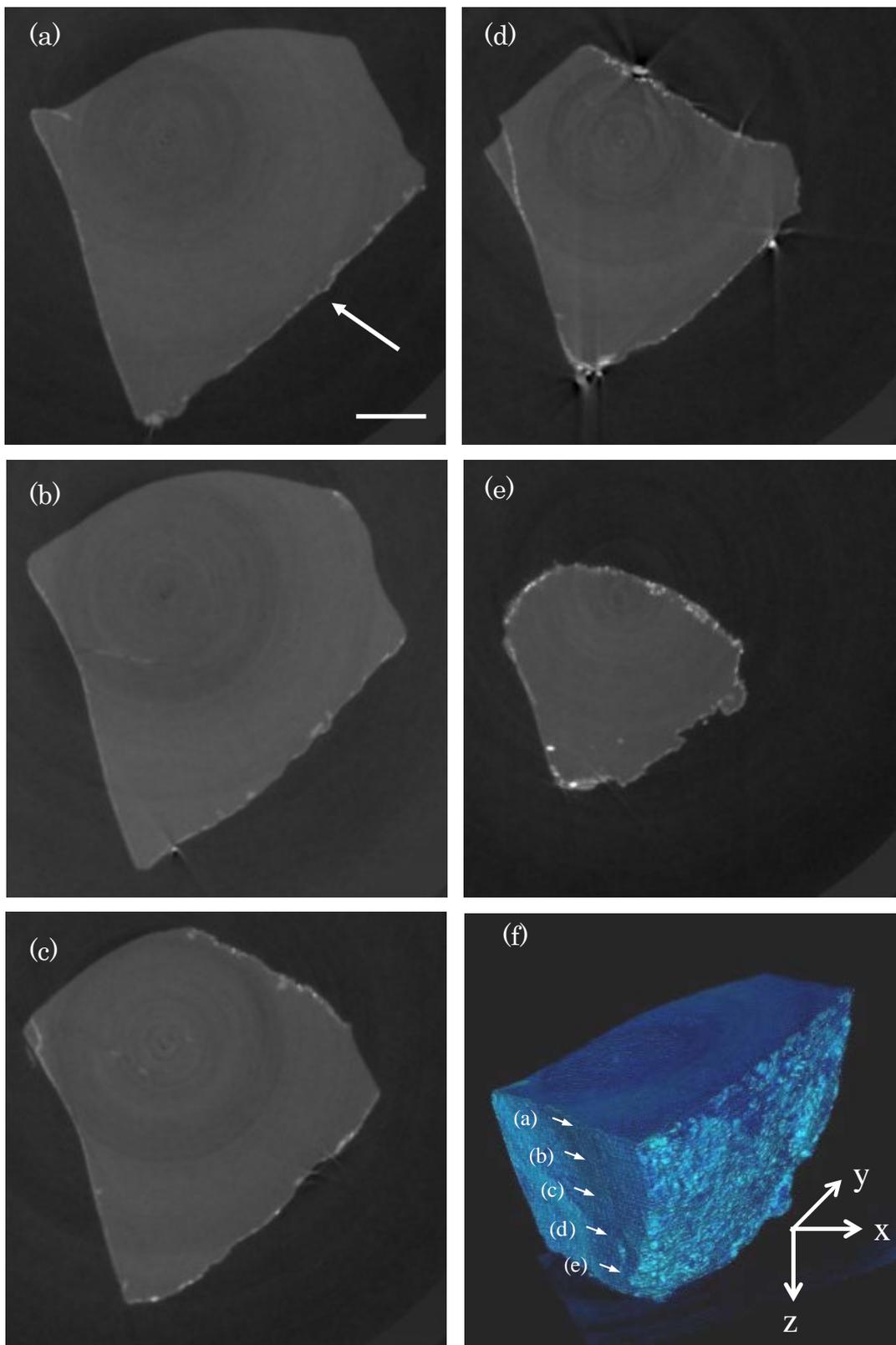


Figure 4.9 Cross-section images of a part of natural gas hydrate pellets after 14 days storage by means of DEI. Images (a), (b), (c), (d) and (e) are different cross-section shown in (f). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

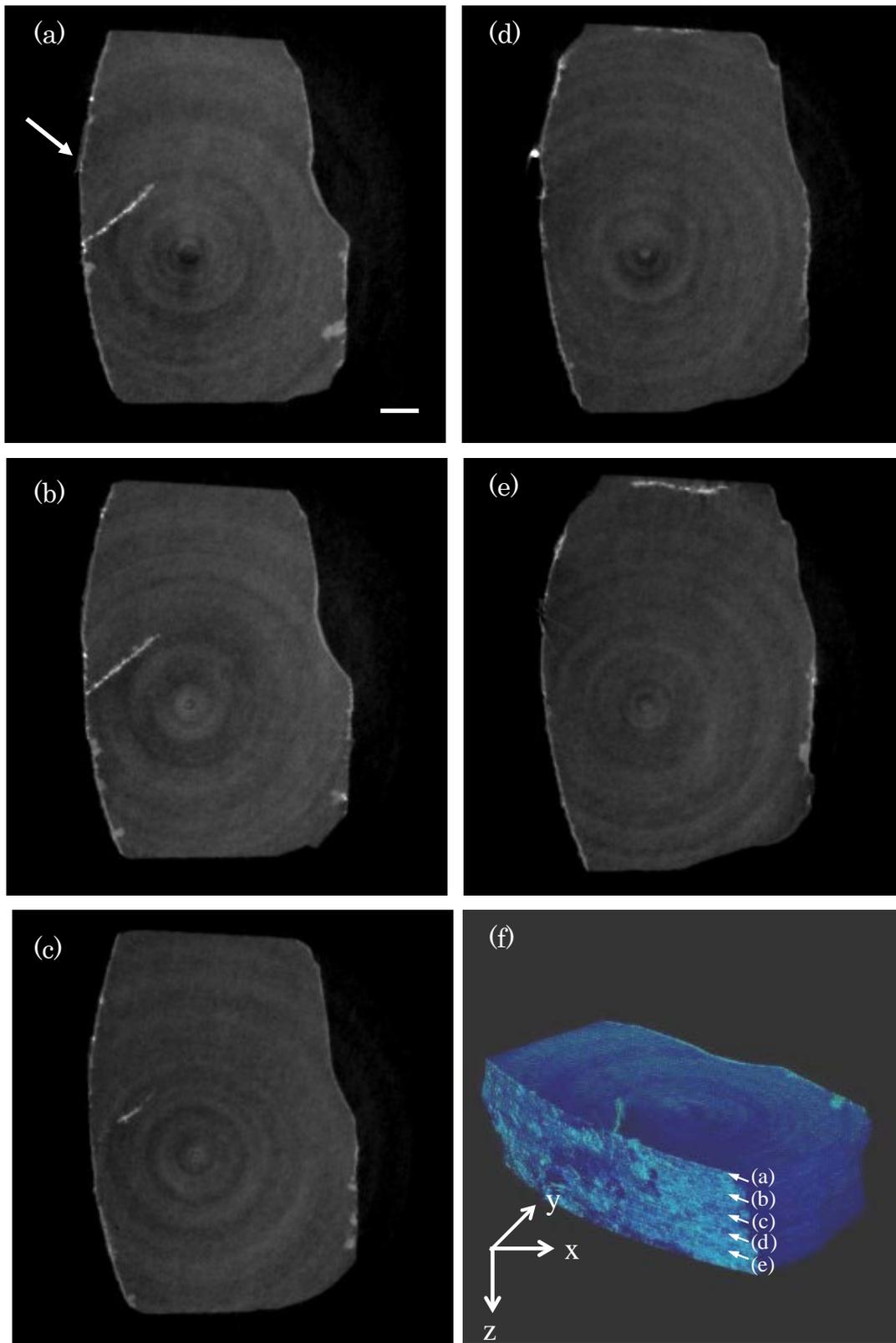


Figure 4.10 Cross-section images of a part of natural gas hydrate pellets after 93 days storage by means of DEI. Images (a), (b), (c), (d) and (e) are different cross-section shown in (f). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

より密度分解能の高い XII では、製造直後と貯蔵 2 週間を経過した天然ガスハイドレートペレットの断層像を取得した (Fig. 4.11)。なお、Fig. 4.2 の XII 像と同様、本試料は測定直前に表面を削り落としているため、試料表面に見られる若干の氷は試料加工後から測定開始までの間に、周囲の環境変化によって偶発したものである。

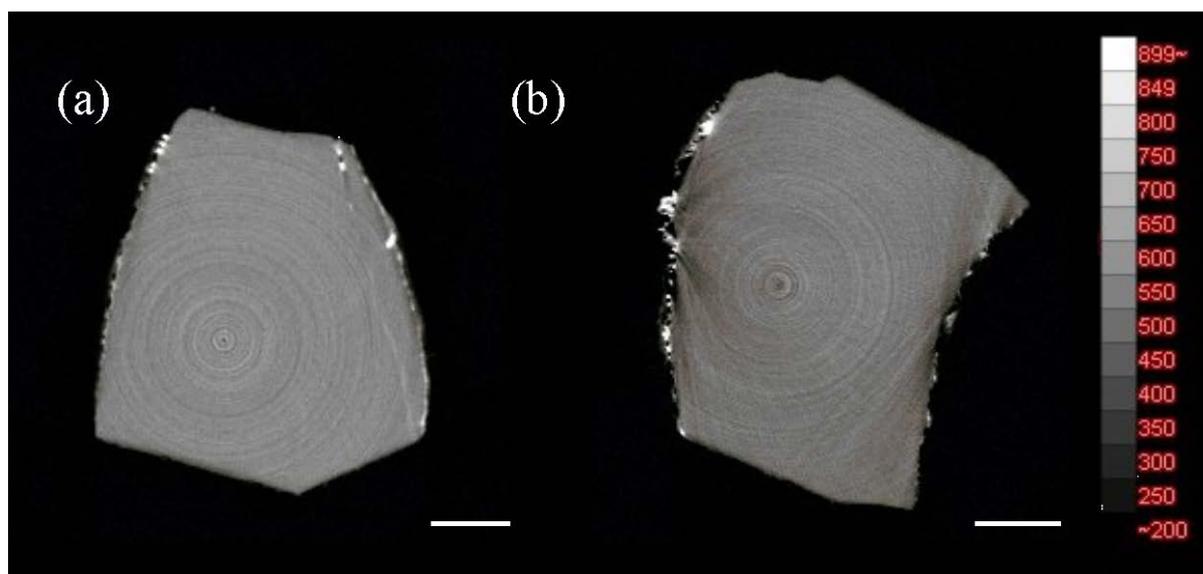


Figure 4.11 Cross-section image of a part of NGH pellets by means of XII: a) just after formation, b) after 2 weeks storage at 253 K under atmospheric pressure. Scale bar shows 2 mm in length. Gray scale reflects relative CT value.

Fig. 4.12、Fig. 4.13 には、それぞれの貯蔵期間の天然ガスハイドレートペレットのスライス幅 1.25 mm の断層像を示した。試料内部は製造直後と 2 週間後で大差なく、天然ガスハイドレートの密な塊を維持していた。すなわち、高い密度分解能の測定においても貯蔵中に天然ガスハイドレートペレットの内部に明確な分解は見られず、本試料の密度分布については DEI と XII とは同等の像を得られることがわかった。

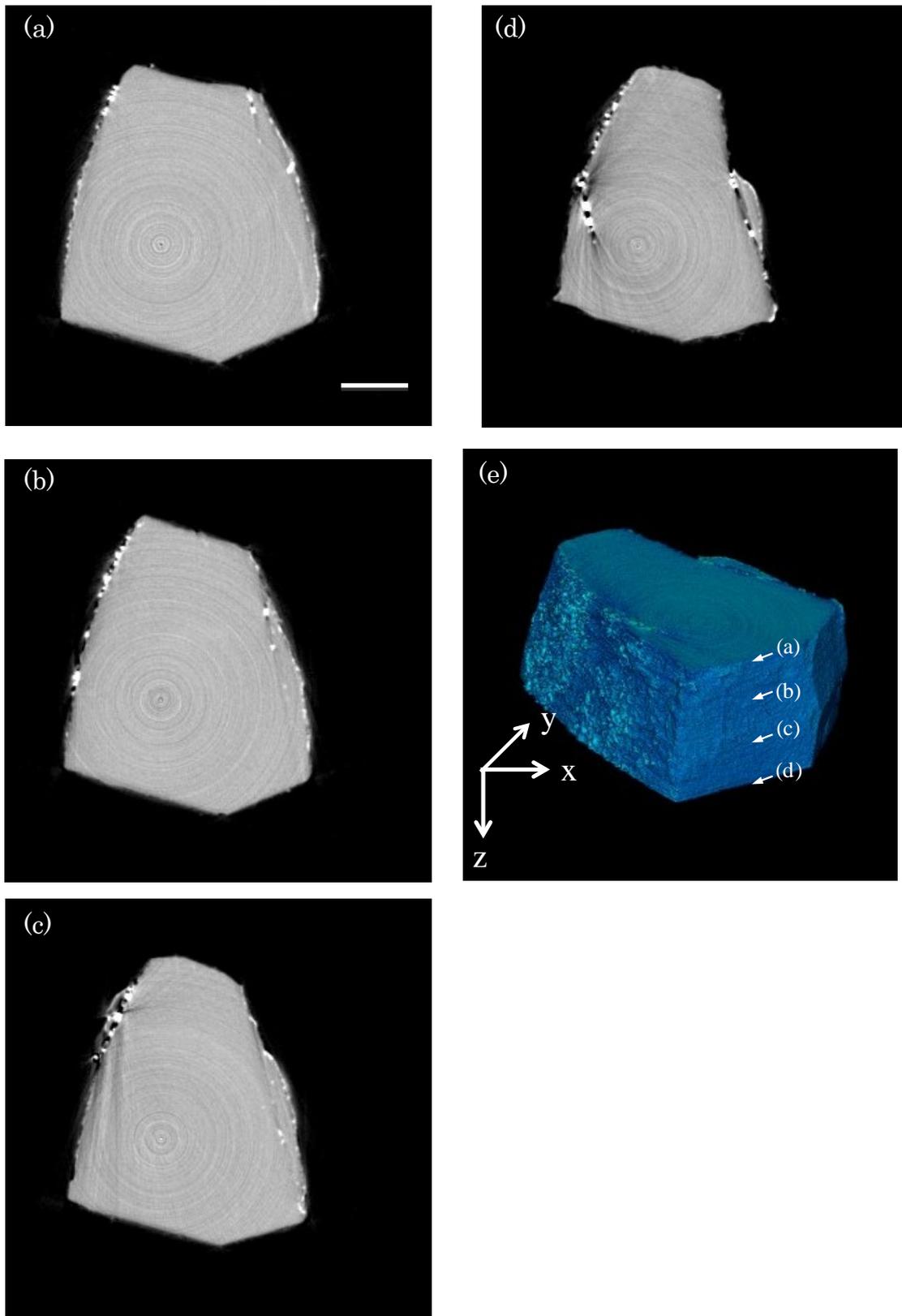


Figure 4.12 Cross-section image of a part of natural gas hydrate pellet just after formation by means of XII. Images (a), (b), (c) and (d) are different cross-section shown in (e). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

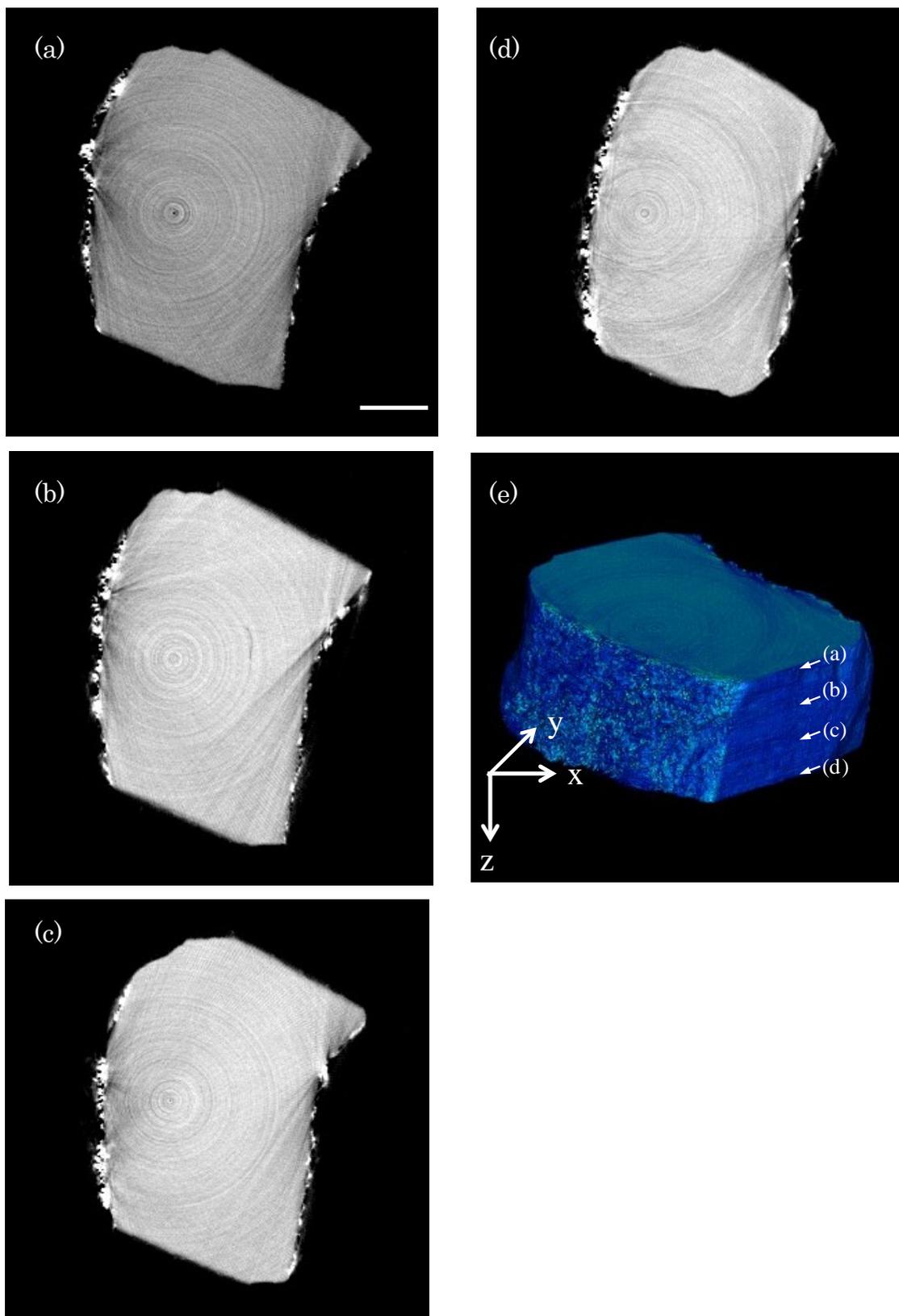


Figure 4.13 Cross-section image of a part of natural gas hydrate pellet after 14 days storage by means of XII. Images (a), (b), (c) and (d) are different cross-section shown in (e). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

以上より、位相 X 線 CT によって改良後の天然ガスハイドレートペレットはその内部に空隙を含まないことがわかったが、さらに詳細に天然ガスハイドレートペレット内部の空間分布を観察するため、製造直後及び貯蔵約 3 ヶ月後の天然ガスハイドレートペレットについては、SEM 観察を行った (Fig. 4.14)。SEM 写真中の滑らかな部分が氷、小さな凹が密集している部分が天然ガスハイドレートである [77, 78]。製造直後の天然ガスハイドレートペレットの内部には、数十 μm の天然ガスハイドレート結晶が密集し、これらの隙間を埋めるように氷が存在している。すなわち、位相 X 線 CT で均質に見えていた天然ガスハイドレートペレットの内部は、天然ガスハイドレートと氷が細かく混在し、その平均として均質に見えていることが新たにわかった。なお、この構造は貯蔵約 3 ヶ月後の試料についても同様であり、マイクロ構造の観点からも空隙がないことと、貯蔵中の著しい分解がないことを確認した。

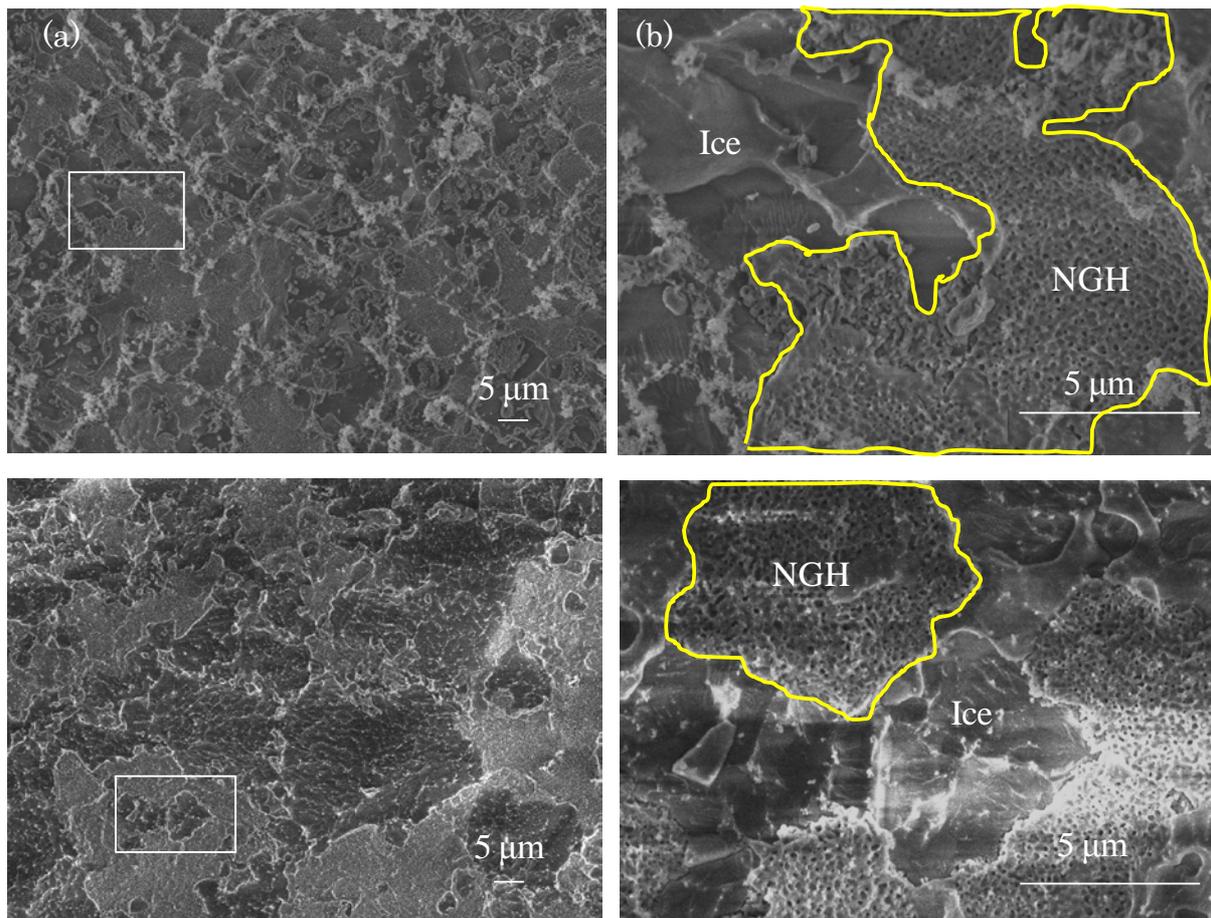


Figure 4.14 Internal microstructure images of natural gas hydrate (NGH) pellets by means of cryogenic SEM: (a) NGH pellet flesh out of BSU, (b) enlarged image of the box outlined in image a, (c) NGH pellet after 93 days of storage at 253 K under atmospheric pressure, and (d) enlarged image of the box outlined in image c.

また、粉末 X 線回折からは、これらの試料はいずれも sI、sII、Ih の混合物であることが示され、製造工程の温度調整によって改良された天然ガスハイドレートペレットには仮説のとおり sI が混在することが確認された (Fig. 4.15)。天然ガスハイドレート率は製造直後、2 週間後、約 3 ヶ月後の順に、70%、70%、73% といずれも同等の値になった。ここで求めた天然ガスハイドレート率は貯蔵試験 (ペレット 10 個の平均値) とは異なり、各々異なる 1 個体のペレットの値である。そのため、製造直後の天然ガスハイドレート率が貯蔵試験に比べて低い点、約 3 ヶ月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。ここでは、253 K、大気圧で貯蔵した天然ガスハイドレートペレットは、(1) 位相 X 線 CT から取得した組織的な特性が製造直後と約 3

ヶ月後とで大差ないと判明したこと、(2) 組織的な特性と天然ガスハイドレート率を関連付けられたこと、(3) 約3ヶ月後にも天然ガスハイドレート率70%を維持することが現実的に可能であると示されたことが重要である。

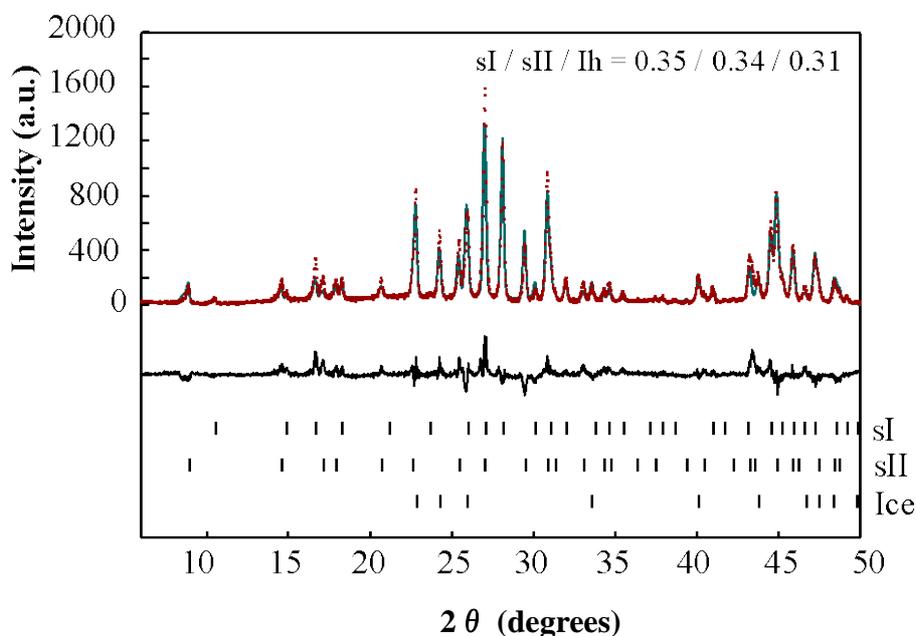


Figure 4.15 Powder X-ray diffraction patterns of improved natural gas hydrate. Lower line shows the deviation between observed and calculated intensities. Dashes represent peak positions of methane hydrate of structure I (top), natural gas hydrate of structure II (middle), and hexagonal ice (bottom). Bottom line shows deviation between observed and calculated intensities.

4. 4 貯蔵性能の高い天然ガスハイドレートペレットの製造条件と貯蔵機構

以上のように、天然ガスハイドレートペレットの貯蔵試験、DEI法、XII法を利用した位相X線CT、粉末X線回折、SEM観察を実施し、それらの結果を統合した。天然ガスハイドレートペレット製造において生成工程の温度、圧力条件をその後続く脱水、成形工程にも適用することにより貯蔵性能の高い天然ガスハイドレートペレットの製造が可能となった (Table 4.3)。また、貯蔵性能の高い天然ガスハイド

レートペレットは内部に空隙を含まず、その内部構造は約 3 ヶ月の間維持され、天然ガスハイドレート率としては 70%以上を維持したことが示された。天然ガスハイドレートペレットの表面では、貯蔵時間の経過に伴い徐々に氷膜を確認できるようになり、試料表面から分解が進行する様子が観察された。試料表面からの分解に起因して生じる氷膜は貯蔵約 3 ヶ月後でも 100 μm 程度であり、また、その内部では著しい分解が起こっていないことが位相 X 線 CT によって明らかになった。これらの結果から考えられる天然ガスハイドレートペレットの貯蔵機構は既往の自己保存機構を支持するものとなった (Fig. 4.16)。

Table 4.3 Summary of the relationship between temperature conditions of the process and self-preservation of the natural gas hydrate pellet.

Formation temperature (T_f)	$T_f < T_{\text{eqMH}}^{\text{a)}$	
Temperature after formation process (T_a)	$T_a < T_{\text{eqMH}}$	$T_{\text{eqMH}} < T_a < T_{\text{eqNGH}}^{\text{b)}$
Self-preservation effect	Higher	Lower
Internal structure	Almost uniformly	Some ices and cracks
Crystal structure of hydrates	Mixture of sI and sII	sII

a): Equilibrium temperature of methane hydrate at given pressure.

b): Equilibrium temperature of natural gas hydrate at given pressure.

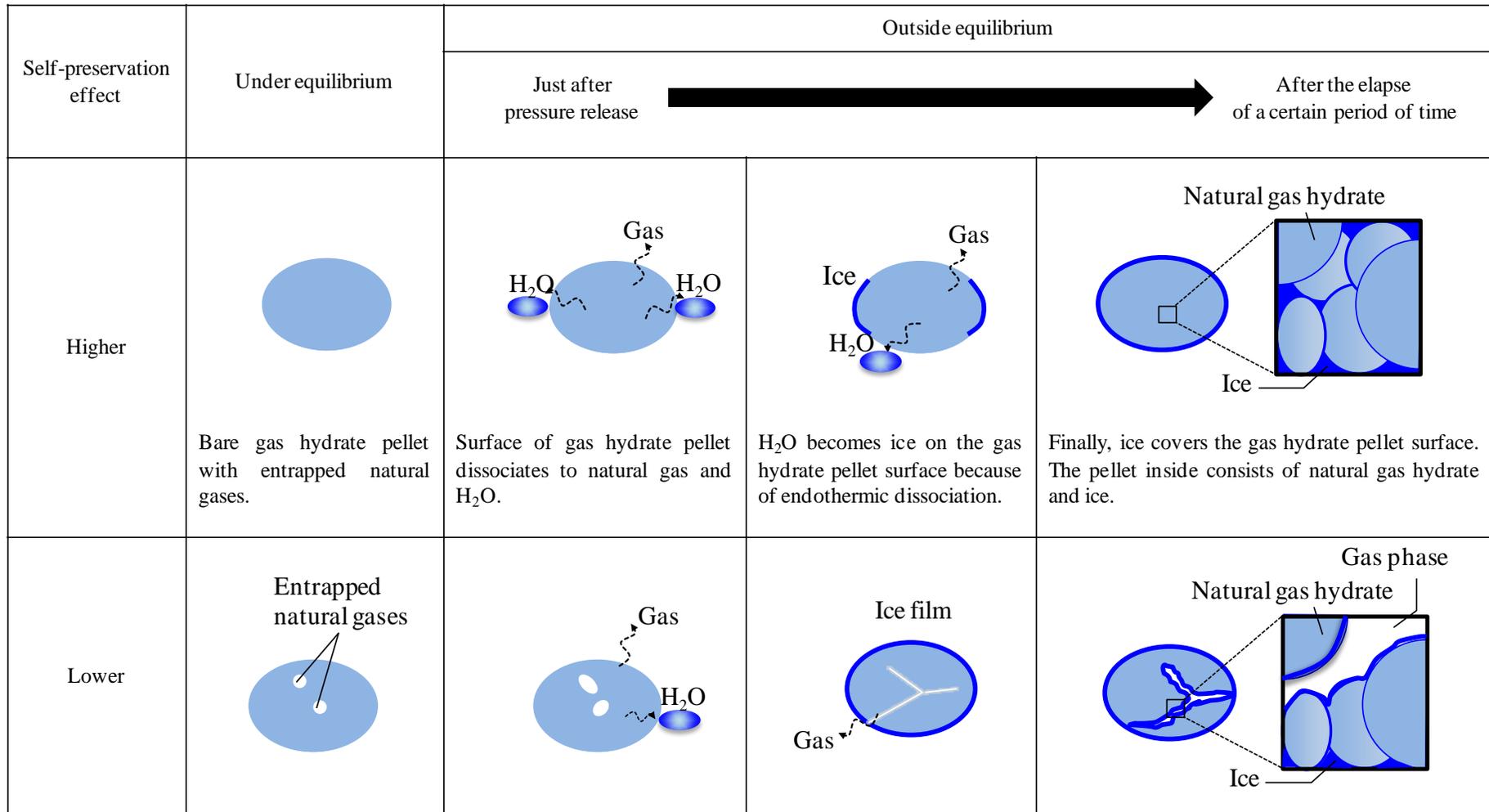


Figure 4.16 Storage mechanisms of NGH pellet.

The detailed explanation of the bottom column is obtained from Fig. 4.5.

4. 5 第4章のまとめ

長期間の貯蔵を実現するための知見を得ることを目的に、天然ガスハイドレートペレットの貯蔵試験、粉末 X 線回折、位相 X 線 CT 及び SEM 観察を行い、天然ガスハイドレートペレットの高品質化のための検討を行った。

温度 253 K、大気圧での貯蔵開始直後の天然ガスハイドレートペレットの分解を抑制するため、位相 X 線 CT と粉末 X 線回折を利用して原因を検討した結果、製造工程のうち脱水、成形工程の一部が生成温度に対して高温であることが分解の引き金になっていると特定した。温度が高いことで、以下の機序で貯蔵初期の分解が促進されたと考えられた。

1. sII の天然ガスハイドレートと共存していた sI のメタンハイドレートが生成平衡条件から外れたために分解。
2. sI のメタンハイドレートの分解で生じたメタンガスが天然ガスハイドレートケーキに残留。
3. 残留ガスとともに天然ガスハイドレートケーキをペレットに成形。
4. ペレットを大気圧に減圧する際、ガス層の体積膨張あるいは大気との圧力差によるガス層の排出によって亀裂が発生し、新たな面が露出。
5. 新たな面が分解。

この機序に基づき、脱水、成形工程の温度と生成工程の温度を同等に調整するよう製造方法を改良した。その結果、天然ガスハイドレートペレットの貯蔵開始直後の分解は解消され、天然ガスハイドレート率の初期値は 10% 向上し、本章の目標である天然ガスハイドレートペレットの高品質化を達成した。

さらに、空間分解能の異なる 2 つの観察手法として位相 X 線 CT と SEM を用いて天然ガスハイドレートペレット内部の貯蔵中の変化を観察した。その結果、天然ガスハイドレートペレットは表面からのみ分解し、約 3 ヶ月の貯蔵中の分解によってペレット表面に存在する氷膜は 100 μm 程度の厚さになるが、内部には明確な分解がないことを明らかにした。すなわち、ガスハイドレート結晶粒子を対象とした既存の自己保存モデルは、巨視的にはペレットを結晶粒子と見做すことで、そのまま適用できることを示した。一方、微視的には、天然ガスハイドレートペレットの内部

は数十 μm の天然ガスハイドレート結晶が密集し、これらの隙間を埋めるように氷が存在していることが明らかになった。天然ガスハイドレートペレットの貯蔵においては、この氷が既存の自己保存モデルにおける氷膜と同等の役割を果たすことで分解が抑制されており、これは天然ガスハイドレートペレット特有の自己保存機構に関する知見となった。

以上より、天然ガスハイドレートペレットの製造工程の温度調整によってペレット内部の亀裂を低減することで、製造直後の分解を抑制できること、さらに、貯蔵中の天然ガスハイドレートペレットの分解は、ペレット表面に貯蔵中に形成された氷、及びペレット内部の天然ガスハイドレート結晶粒子の間に密に存在する、ペレット成形時に形成された氷によって天然ガスハイドレート結晶粒子が外気と遮断されることで抑制されることがわかった。

第5章 天然ガスハイドレートペレットの貯蔵機構への比表面積の影響

5. 1 試料径の異なる天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性能

本章では、長期間の貯蔵を実現するための知見を得ることを目的とした2つ目の目標である、天然ガスハイドレートペレットのサイズ検討を行った。

試料は3. 1. 2に従い、sIIのみからなる天然ガスハイドレートペレットをモデル物質として製造し、貯蔵性能に対する試料径の影響を調査するとともに第4章で明らかになった天然ガスハイドレートペレットにおける表面からの分解進行を検証した。天然ガスハイドレートペレットの包接ガス組成はメタン84.5%、エタン10.4%、プロパン4.2%、イソブタン0.4%、ノルマルブタン0.4%、イソペンタン0.1%であり、案分によって算出される分子量 M_w は19.1となった。

最初に、製造直後の天然ガスハイドレートペレットの粉末 X線回折の結果を示す (Fig. 5.1)。結晶構造は sII / Ih = 81 / 19 となり、想定通りペレットに sI は含まれないことを確認した。また、同試料の DEI 断層像を Fig. 5.2 に示した。試料はこれまでと同様に、測定直前に液体窒素雰囲気の一部を加工しており、図中に矢印で示す未加工の面には既往の報告[35]と同等に試料表面に沿って氷が存在すること、さらに、試料の内部は空隙を含まず密であることを確認した。

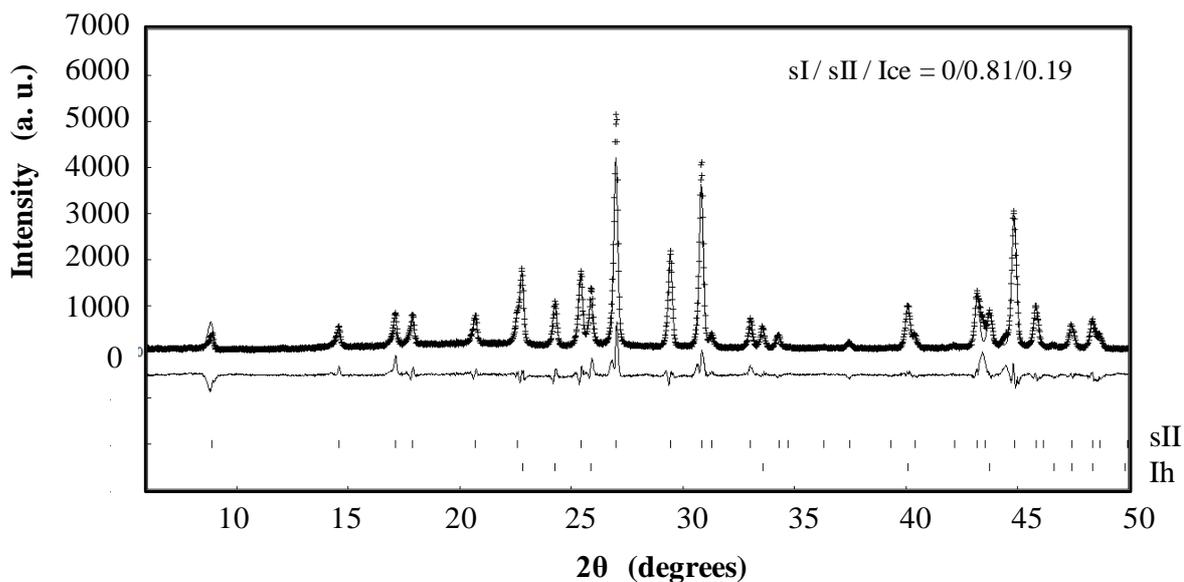


Figure 5.1 X-ray diffraction patterns of powdered natural gas hydrate. Lower line shows the deviation between observed and calculated intensities. Dashes represent peak positions of natural gas hydrate of structure II (top), and hexagonal ice (bottom). Bottom line shows deviation between observed and calculated intensities.

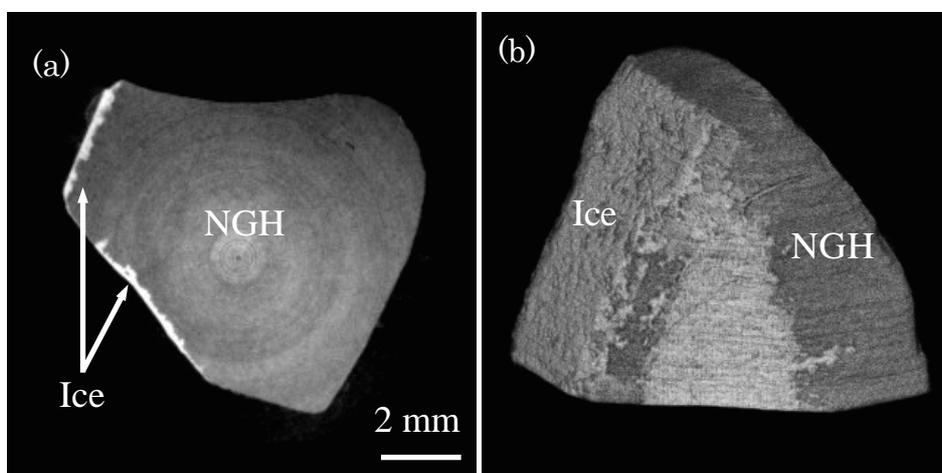


Figure 5.2 Cross section image of the natural gas hydrate (NGH) (a) and 3D image of NGH by DEI method (b).

Table 5.1 に天然ガスハイドレートペレットの試料特性を、Fig. 5.3 に貯蔵試験の結果を示す。貯蔵開始時の天然ガスハイドレート率 H_0 は試料径が大きい、すなわち比表面積が小さいほど高い傾向にあり、試料径から球形近似で算出される比表面積が 188 m^{-1} (試料径 $\phi 33 \times 30 \text{ mm}$) のときは 75%、 $300 - 600 \text{ m}^{-1}$ (試料径 10 - 20 mm) のと

きは72%、896-1500 m^{-1} (試料径 4.0 - 6.7 mm) のときは59%、1500 - 6000 m^{-1} (試料径 1.0 - 4.0 mm) のときは34%になった。2週間の貯蔵後には、天然ガスハイドレート率 H_x は比表面積が小さい順に74%、67%、57%、32%になり、いずれの試料も分解量は5%以内に収まった。全体の傾向としては比表面積の小さいほうが貯蔵後の天然ガスハイドレート率が高く、より高品質であるが、188 m^{-1} (試料径 $\phi 33 \times 30$ mm) と300 - 600 m^{-1} (試料径 10 - 20 mm) の天然ガスハイドレート率では有意差が無いことから、試料のサイズ10 mm以上であれば、天然ガスの貯蔵量に大差はない結果になった。

Table 5.1 Sample properties.

Sample [mm]	Specific surface [m^{-1}]	H_0 [%]	H_x [%]
Cylindrical $\phi 33 \times 30$	188	75 ± 4.4	74 ± 4.4
Screening 10 - 20	300 - 600	72 ± 3.6	67 ± 3.6
4.0 - 6.7	896 - 1500	59 ± 4.3	57 ± 4.3
1.0 - 4.0	1500 - 6000	34 ± 6.2	32 ± 6.2

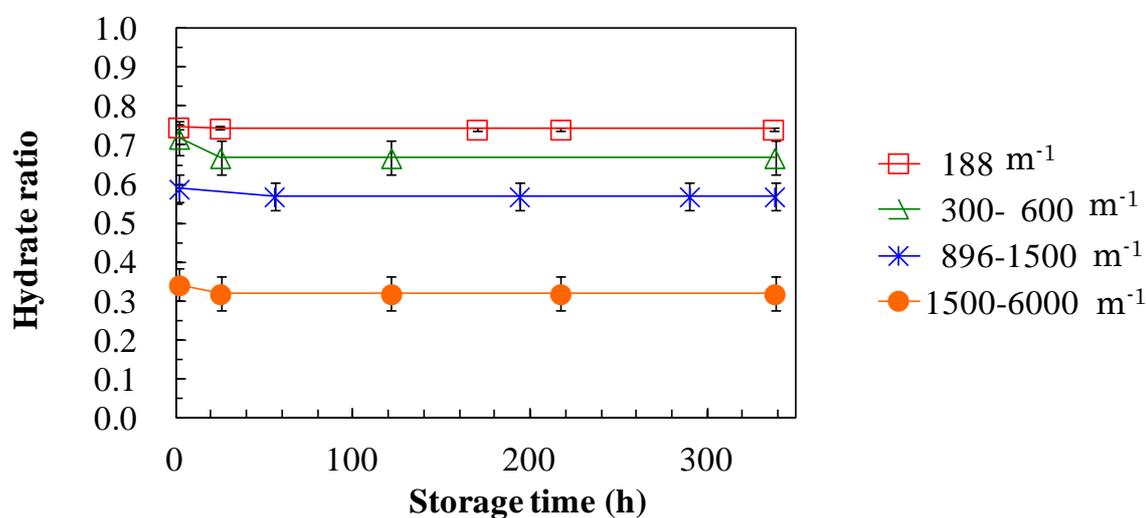


Figure 5.3 Variations of hydrate ratio with storage time.

5. 2 ガスハイドレート率に基づく氷膜厚さの推算

貯蔵試験に使用した試料は同一の円柱状ペレットを分割したものであるが、試料径から算出される比表面積に応じて初期値が異なった。これは、貯蔵雰囲気である

253 K、大気圧の下で試料を加工した際に出現した新たな表面に氷が生じたことが原因である。ここで、未加工の円柱状ペレットの天然ガスハイドレート率 H_0 を、粉末X線回折により取得したsIIの比率である81%とし、この値と各々の試料径の初期値 H ($< H_0$) の差分が、ペレットの分割・加工によって新たな表面ができることに伴う天然ガスハイドレートの分解量であるとするモデルを考える。分解により生じた水は氷として試料表面から内部に向かって均一に成長し、その際のガスハイドレートから氷への体積変化は無視できると仮定すると、氷の厚さ x は次式(5.1)で表される(導出は付録2参照)。

$$x = r_0 \left(1 - \alpha^{\frac{1}{3}}\right) \quad (5.1)$$

なお、 r_0 は試料半径、 α は天然ガスハイドレートの残存率であり

$$\alpha = \frac{H}{H_0} \quad (5.2)$$

である。 $\phi 33 \times 30$ mmの試料を除き、 r_0 の値は対象とした粒径範囲の中央値を代表値として計算すると、氷の厚さ x は試料サイズによらず150 μm から450 μm 程度の範囲になった (Fig. 5.4)。

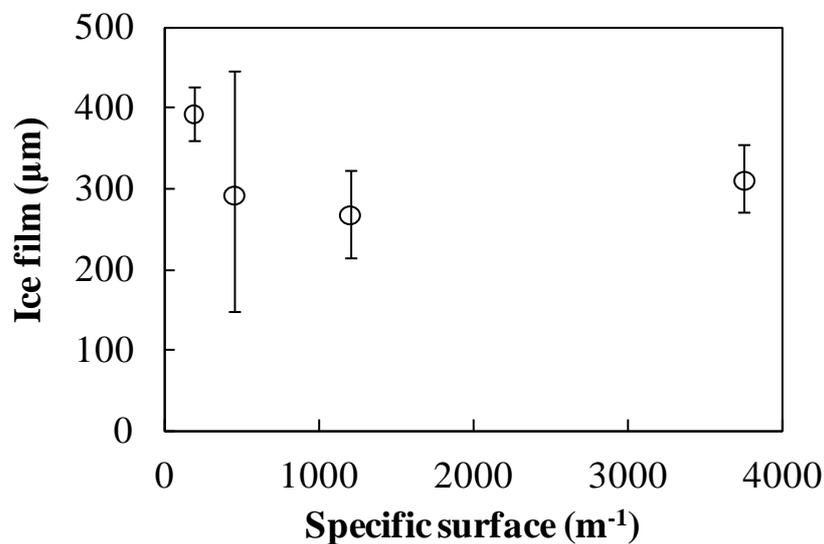


Figure 5.4 Calculated thickness of ice film on natural gas hydrate particle by the experimental data.

天然ガスハイドレートペレット表面に発生した氷の体積は、球形近似した場合にはその厚さの三乗に比例するため、同じ厚さの氷であっても、小粒径の試料では天

然ガスハイドレート率に対する影響がより大きくなる。253 K、大気圧下では試料の新表面は分解して氷が生じるため、貯蔵開始時に小粒径であるほど天然ガスハイドレート率は低くなったと考えられる (Fig. 5.3)。一方、その後は新表面が無いため、試料径に因らず分解が抑制されたと推察される。

5. 3 位相 X 線 CT による氷膜厚さの検証

5. 2 で天然ガスハイドレート率から算出した氷膜厚さの妥当性を位相 X 線 CT により取得した断層像から検証した。Fig. 5.5、Fig. 5.6 には、図上で相対的に左側と右側に存在する 2 箇所 of 氷膜に対して、これを垂直に横切る線 (Figs. 5.5a、5.5b、5.5c、5.6a、5.6b、5.6c) に沿った相対 CT 値を 2.5 mm (100 スライス) ごとに示した (Figs. 5.5d、5.5e、5.5f、5.6d、5.6e、5.6f)。いずれも一つのピークが存在し、この幅が試料表面の氷の厚さに相当する。ラインプロファイルにおいて、ピークを除き、より高い相対 CT 値を示す部分が天然ガスハイドレートであり、より低い部分がバックグラウンドの酢酸メチルである。ここでは、天然ガスハイドレートの相対 CT 値の平均値よりも 0.15 高い値を氷と見做して、これを満たすピクセル数を求めた。その結果、これら 2 箇所の氷厚さに相当するピクセル数は 9 から 53 に及び、これらを 12.5 $\mu\text{m} / \text{pixel}$ で換算すると氷の厚さの範囲は 100 μm 未満から 700 μm 近くに及んだ (Table 5.2)。

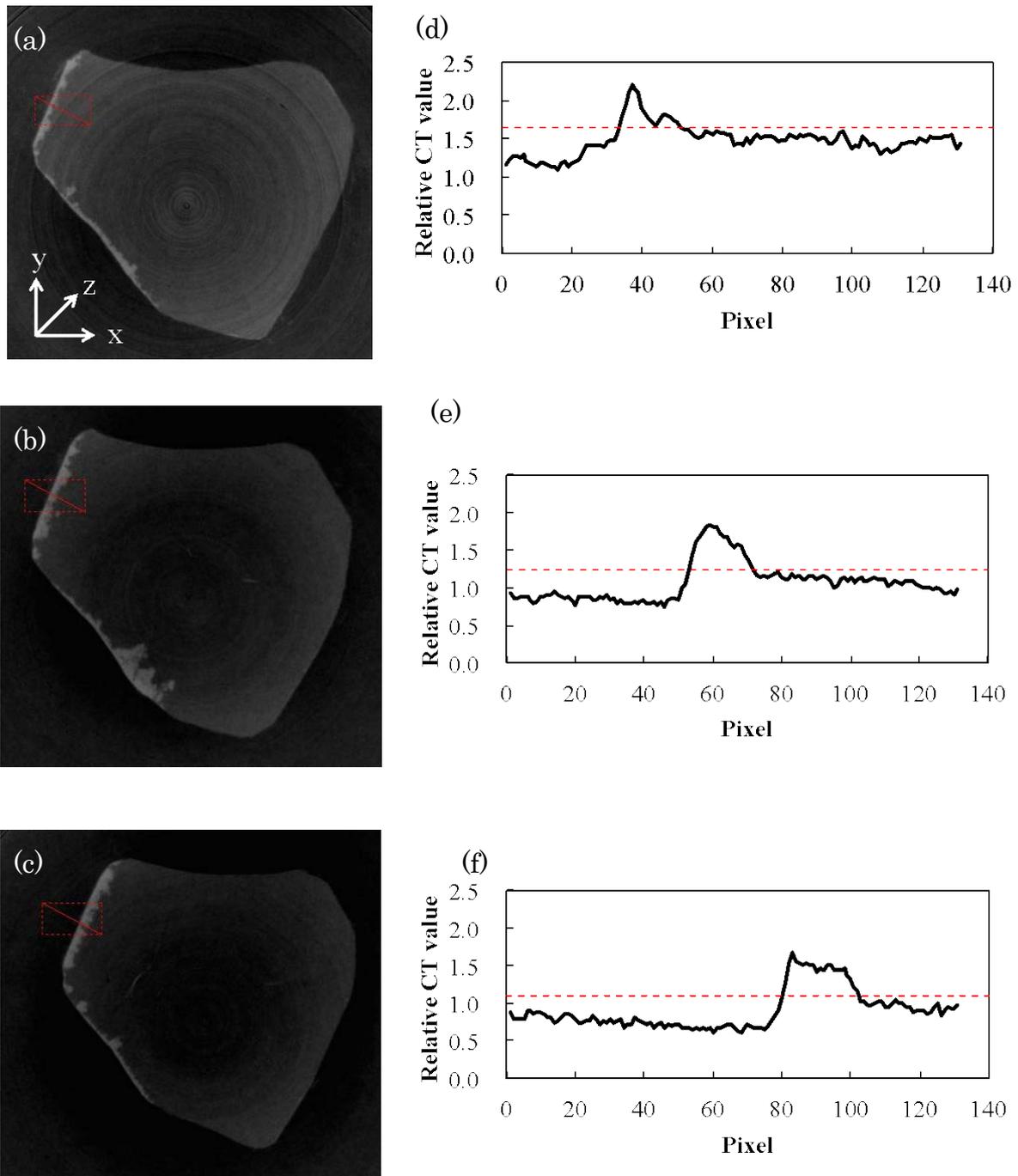


Figure 5.5 Line profile across the ice film on the left side.

Cross-section images are obtained at slice 0 (a), slice 100 (b) and slice 200 (c). Width between each slice is 2.5 mm along z axis. Line profiles across the ice film are described in (d) for (a), (e) for (b) and (f) for (c), respectively. Dashed lines in (d), (e) and (f) indicate a lower threshold of ice. The positions of line profiles are shown in (a), (b) and (c) as a red line.

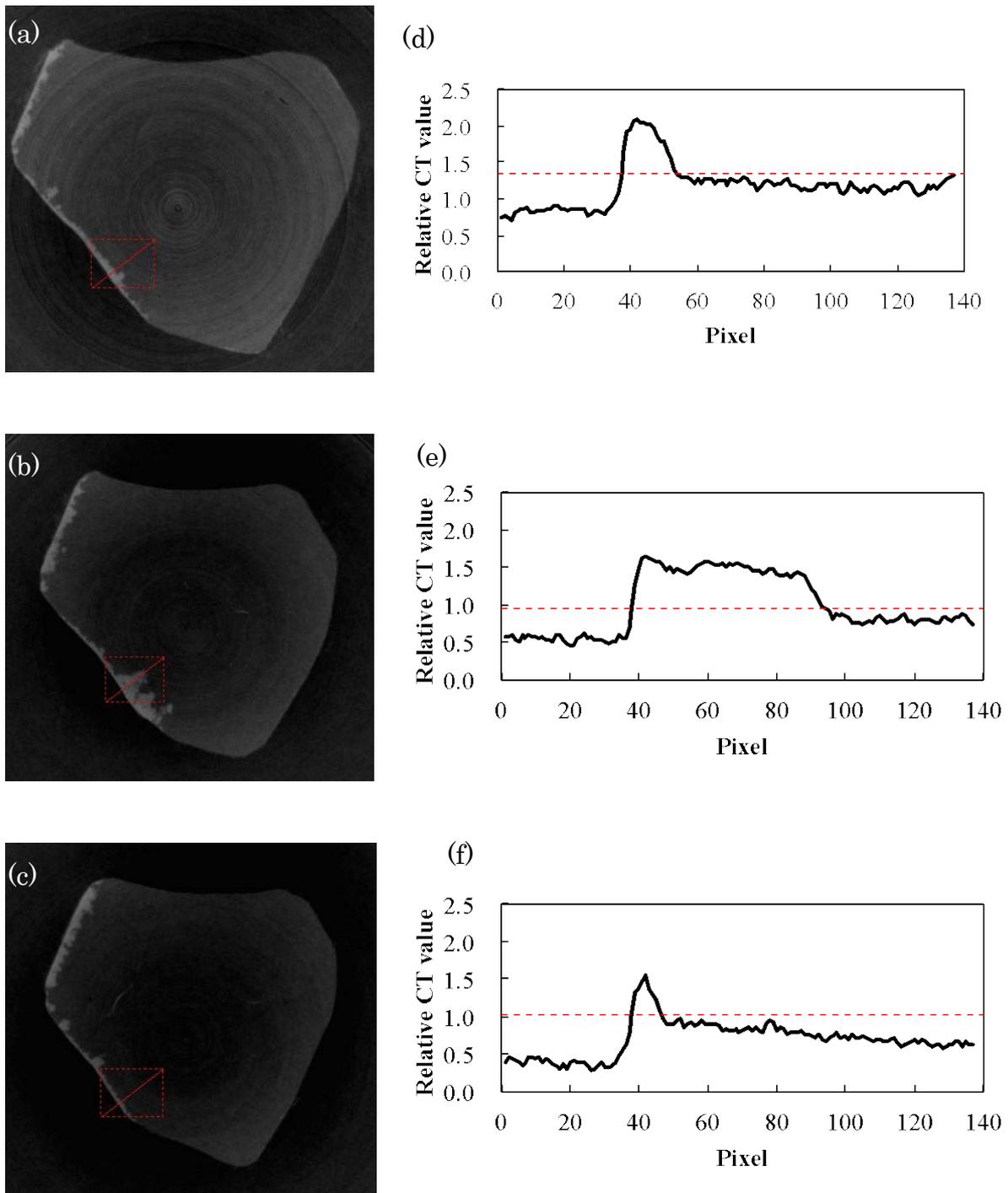


Figure 5.6 Line profile across the ice film on the right side.

Cross-section images are obtained at slice 0 (a), slice 100 (b) and slice 200 (c). Width between each slice is 2.5 mm along z-axis. Line profiles across the ice film are described in (d) for (a), (e) for (b) and (f) for (c), respectively. Dashed lines in (d), (e) and (f) indicate a lower threshold of ice. The positions of line profiles are shown in (a), (b) and (c) as a red line.

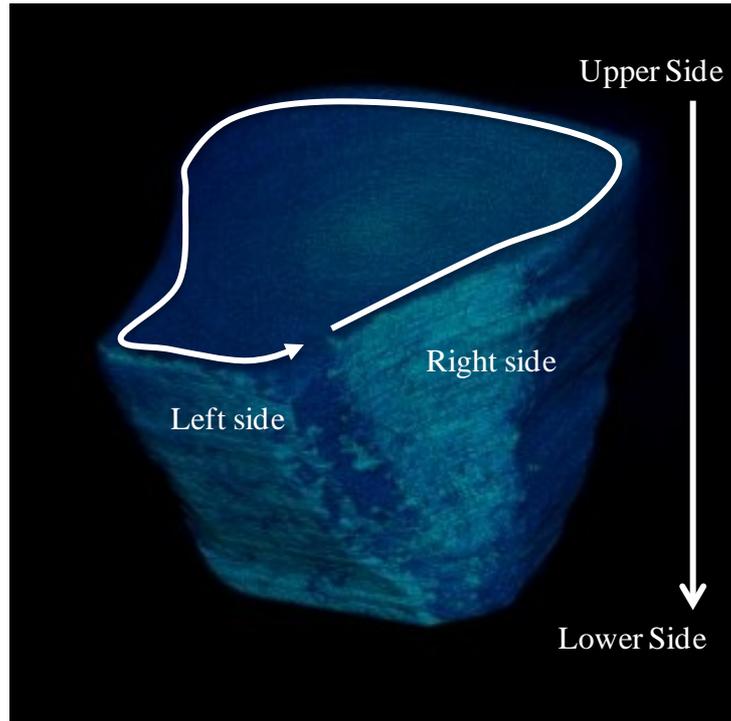
Table 5.2 Ice thicknesses of each slice number of right and left sides.

Slice No.	Left side		Right side	
	pixel	μm	pixel	μm
0	15	187.5 ± 12.5	15	187.5 ± 12.5
100	17	212.5 ± 12.5	53	662.5 ± 12.5
200	23	287.5 ± 12.5	9	112.5 ± 12.5

さらに、同様の氷膜厚さの解析を試料全体に適用した。Fig. 5.7aは試料の3次元像であり、Right sideからLeft sideに沿った氷の厚さに相当するピクセル数をUpper sideから順にLower sideに向けて求めた。Fig. 5.7aをメルカトル図法¹⁴のように展開した図がFig. 5.7bである。ここではピクセル数が大きいほど、すなわち氷が厚いほど明るいトーンで表示している。

¹⁴ 地球を円筒面に投影して展開した地図投影法。メルカトルが1569年に航海用の世界地図として発表したことからこのような名称で呼ばれる。日本で一般的によく見られる世界地図の図法。

(a)



(b)

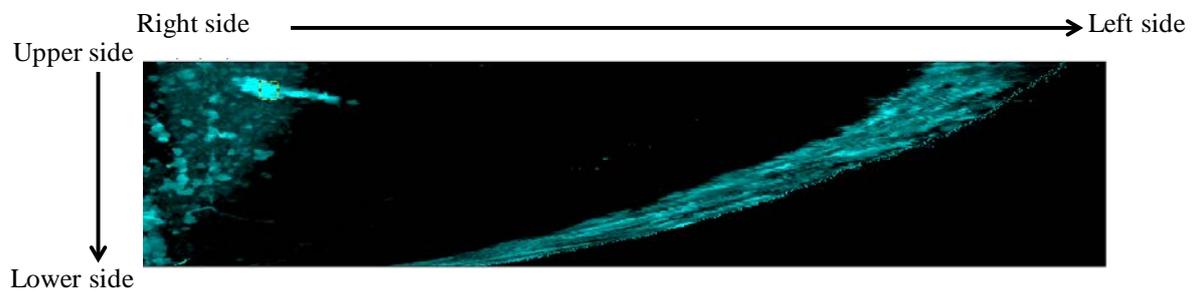


Figure 5.7 Map of ice thickness on the natural gas hydrate pellet.

A 3D image of the natural gas hydrate pellet (a). Expansion plan of ice on the natural gas hydrate pellet like Mercator's projection (b).

これを元に氷が無い部分である度数 0 - 50 μm を除外してヒストグラムを作成し (Fig. 5.8)、対数正規分布近似して平均値を求めると $340 \pm 22 \mu\text{m}$ となった。また、Fig. 5.6b では 700 μm 近い氷膜が検出されたが (Table 5.1)、Fig. 5.8 より、度数が小さいことから、このように厚い氷の分布は局所的であることが明らかになった。従って、天然ガスハイドレートペレットの分解は全般的には表面から一様に進行すると考えることが妥当である。実際に、表面から一様に分解するとして天然ガスハイドレート率から算出した氷膜厚さ (約 150 - 450 μm) は、DEI による実測から得られた値に比べて、やや狭い範囲ながら同程度の値を示している (Fig. 5.9)。なお、既往の報告では天然ガスハイドレートペレット (sII) の氷の厚さは 300 μm - 500 μm [35]であり、算出値、実測値ともに既往の値と概ね同等のオーダーになった。

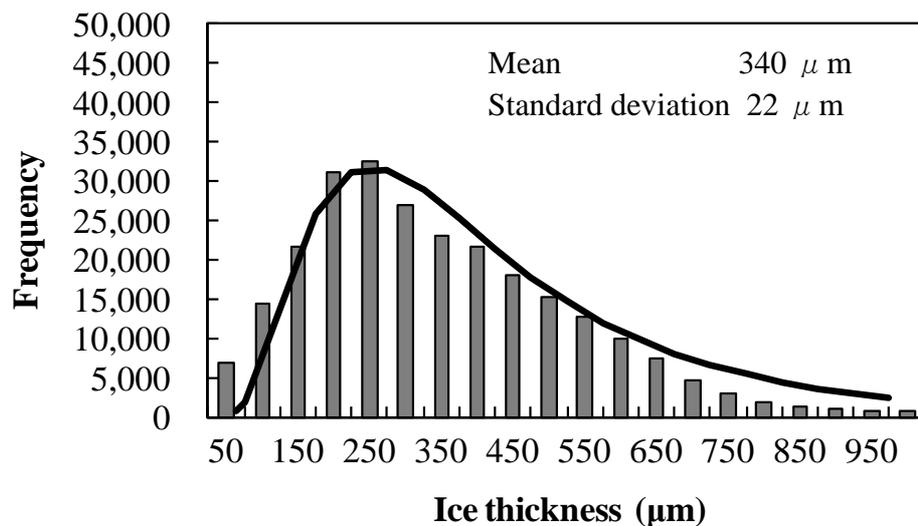


Figure 5.8 Histogram of ice thickness of the whole NGH pellet.

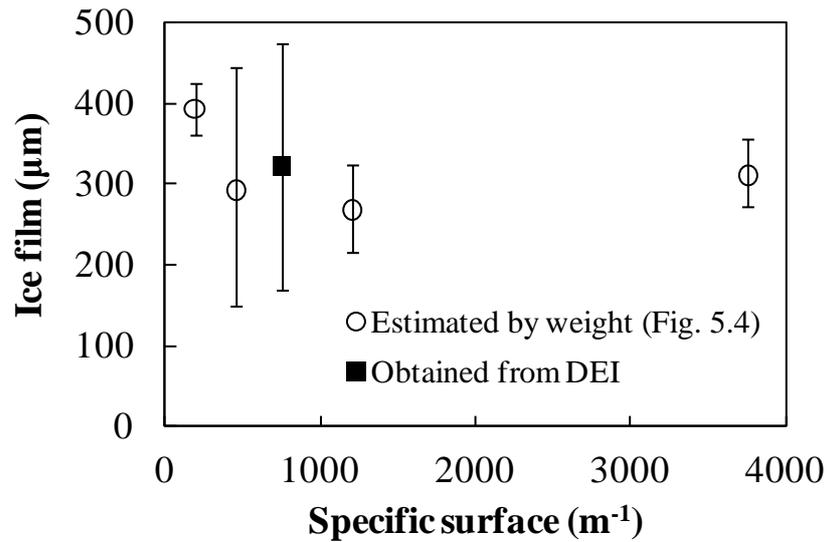


Figure 5.9 Ice thickness measured by DEI.

5. 4 第5章のまとめ

天然ガスハイドレートペレット (sII) は 253 K、大気圧の貯蔵では、比表面積の小さい方が貯蔵前、貯蔵後ともに天然ガスハイドレート率は高い傾向にあるが、試料径が 10 mm 程度以上では貯蔵性能の高さに有意差はなかった。すなわち、実工程において、天然ガスハイドレートペレット製造後に破砕が起こった場合にも、試料径 10 mm 程度以上であれば体積に対する表面積の比率が小さいため、新たなハイドレート分解による天然ガスの貯蔵量への影響は低いことがわかった。また、同貯蔵条件においてはペレットの表面に 300 μm 前後の氷膜が存在することが DEI を用いた実測により明らかになった。さらに、既往の自己保存モデルに基づいてペレットの表面からのみ一様に分解が進行すると仮定することで、天然ガスハイドレート率を用いた計算からも同等の氷膜厚さを得られ、同モデル計算の妥当性が示された。同計算法を用いれば、所定の試料径及び天然ガスハイドレート率の天然ガスハイドレートペレットに氷膜が形成されたとき、どの程度天然ガスハイドレート率の低下が起こるか見積もることが可能であり、天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性能の事前評価に有用である。

第6章 不純物共存下におけるガスハイドレートペレットの

貯蔵機構

6.1 塩化ナトリウム濃度および試料径のメタンハイドレートペレットの貯蔵性能への影響

天然ガスハイドレートペレットは天然ガスハイドレート結晶と氷で密になった固体であり、その貯蔵性能は、ペレット内部のガス相（第4章）及び比表面積（第5章）の低減により向上することができた。本章では、天然ガスハイドレートペレットの自己保存モデルを構築するために、ペレット中の相の影響をより明確化する基礎実験として、自己保存現象への液相の影響を検討した。

天然ガスハイドレートが自己保存する環境は大気圧下の氷点下であるため、通常、液相は共存しない。一方、佐藤らは、粉末状メタンハイドレートに塩化物（塩化ナトリウム：NaCl、塩化カリウム：KCl、塩化マグネシウム：MgCl₂、塩化アンモニウム：NH₄Cl）を中心とした電解質が高濃度に（例えばNaCl濃度で約0.2 wt%）含まれるとき、電解質と水との共晶点温度より高温では、たとえ氷点下であっても電解質水溶液の共存によって自己保存性が弱まると報告している[79, 80]。また、近年は自然界から採取したメタンハイドレートの粒界に海水の主成分であるNaClが分布する様子が観察されており[78]、電解質と自己保存性の関係は資源として存在するメタンハイドレートにとっても重要な知見となる。

ここでは、天然ガスハイドレートペレットのモデル物質としてメタンハイドレートペレットを、氷点下で液相を共存させる電解質の代表物質としてNaClを対象に、ペレット内部に液相が存在する場合の自己保存機構を検討した。

メタンガスとNaCl水溶液からメタンハイドレートを生成する場合、NaClは不純物であるためメタンハイドレート結晶には取り込まれず、NaCl水溶液として結晶外に排出される。一軸圧縮製造装置にてメタンハイドレートペレットを成形する工程では、生成器で生成したメタンハイドレートスラリー中のNaCl水溶液を機械的に排出することでメタンハイドレート結晶を濃縮してメタンハイドレート率を高めている。このため、メタンハイドレートペレット中のNaCl濃度は原料水に比べて低下す

る。今回は 3 wt% と 10 wt% の NaCl 水溶液を原料水としてメタンハイドレートペレットを製造した。その結果、メタンハイドレートペレット中の NaCl 濃度は前者は 0.5 wt% に、後者は 2.7 wt% になった（以降は、これらの試料は原料水の NaCl 濃度ではなく、メタンハイドレートペレット中の NaCl 濃度で識別する）。また、これらの試料の製造直後のメタンハイドレート率は順に 84%、82% となった。比較対象として用いた NaCl を添加していないメタンハイドレートペレット（以下、純水メタンハイドレートペレット）のメタンハイドレート率と合わせ Table 6.1 に示す。

Table 6.1 Quantitative properties of methane hydrate samples.

C_{fw} (wt%)	P_{ex} (MPa)	T_{ex} (K)	T_{eq}^a (K)	C_{mh} (wt%)	H^b (wt%)
0	5.5	277	281	N/A	86
3	5.5	277	279	0.5	84
10	5.5	273	276	2.7	82

C_{fw} : NaCl concentration of feed water, P_{ex} : formation pressure, T_{ex} : formation temperature, T_{eq} : equilibrium temperature, C_{mh} : NaCl concentration in the methane hydrate pellet, H : mass fraction of methane hydrate, as-formed.

a: Calculated by the phase equilibrium program CSMGem [81].

b: The sample sizes are 10 - 20 mm.

Fig. 6.1aに、試料径 10 - 20 mm（比表面積 $300 - 600 \text{ m}^{-1}$ ）のメタンハイドレート率の経時変化を示す。温度 253 K、大気圧で 1 週間貯蔵すると、0.5 wt% の NaCl を含むメタンハイドレートペレットは 80%、2.7 wt% の NaCl を含むメタンハイドレートペレットは 9%、純水メタンハイドレートペレットは 84% にメタンハイドレート率は低下した。0.5 wt% の NaCl を含むメタンハイドレートペレットの分解速度は 0.7% / 日となり、純水メタンハイドレートペレットの 0.3% / 日には及ばないものの、この期間であれば 80% 以上の高いメタンハイドレート率を維持しており、0.5 wt% の NaCl の含有があっても実用上は適切な貯蔵期間の管理により許容されうる貯蔵性能であった。一方、2.7 wt% の NaCl を含むメタンハイドレートペレットは貯蔵 1 日後にはメタ

ンハイドレート率は初期値の半分に低下し、一週間後には一割未満にまで低下したため、253 K、大気圧の貯蔵には不適切であることが明らかになった。また、0.5 wt%のNaClを含むメタンハイドレートペレットについては、4.0 - 6.7 mm（比表面積 896 - 1500 m⁻¹）、1.0 - 4.0 mm（比表面積 1500 - 6000 m⁻¹）のより小さな粒径でも貯蔵試験を行い、比表面積の自己保存への影響を確認した。その結果、比表面積の増大に伴い、0.5 wt%のNaClを含むメタンハイドレートペレットの分解は純水メタンハイドレートに比べて増加し、NaClの影響がより顕著になった（Fig. 6.1b、Fig. 6.1c）。

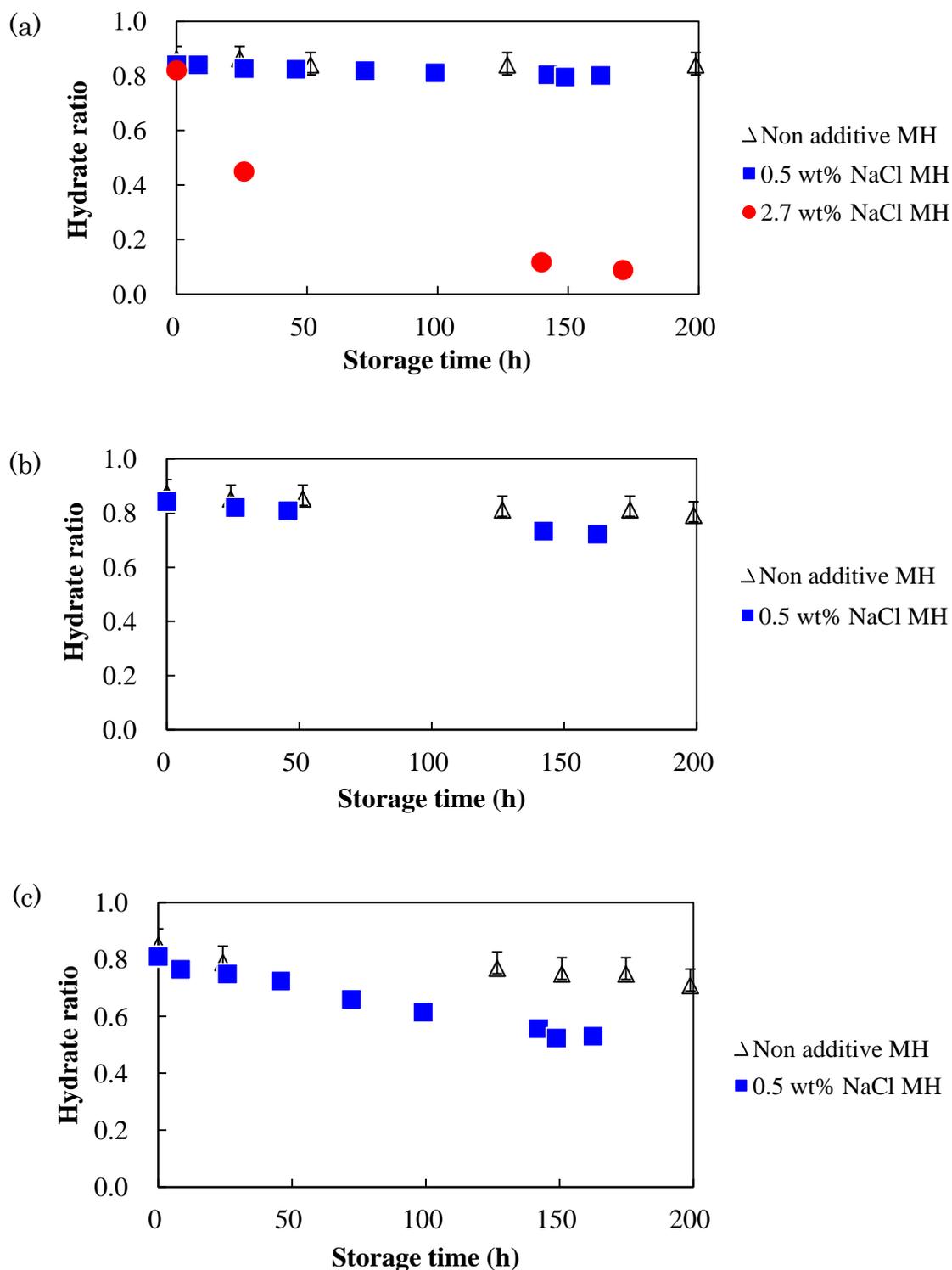


Figure 6.1 Dependence of particle sizes on methane hydrate dissociation. Solid circles indicate methane hydrate with 2.7 wt% NaCl, solid squares indicate methane hydrate with 0.5 wt% NaCl, and open triangles indicate pure methane hydrate. The variations in the specific areas are 300 - 600 m⁻¹ (10 - 20 mm) in (a), 896 - 1500 m⁻¹ (4 - 6.7 mm) in (b), and 1500 - 6000 m⁻¹ (1 - 4 mm) in (c). The error bars of the sample with NaCl fall within the plotted symbols.

6. 2 塩化ナトリウム含有メタンハイドレートペレットの分解進行過程の観察

NaClを含有するメタンハイドレートペレットの分解が進行する様子を位相 X 線 CTで観察した。前章までに、すでに天然ガスハイドレートペレットは 253 K、大気圧の下で表面が分解することが明らかになっているため、今回は試料内部の変化を取得することに主眼を置いて試料を加工した。試測定として、DEIにてこれまでと同様の 193 K で測定を実施したが、NaClを含有するメタンハイドレートペレットでは、試料と酢酸メチル液の境界で分解に起因すると考えられる気泡の発生が顕著であり、試料が安定した状態で測定することができなかった。そのため、本試料については測定温度をより低温の 188 K とした。また、試測定によって測定中の気泡発生が懸念されたため、本測定も DEI を用いることにした。

0.5 wt%の NaCl を含むメタンハイドレートペレットは、製造直後には試料内部に顕著な氷や空隙はなく(Fig. 6.2a)、自己保存効果の高い天然ガスハイドレートペレットで見られたものと同様の内部構造であった。しかし、貯蔵 1 日が経過すると周囲のメタンハイドレートよりも低密度の部位が点状に所々出現し(Fig. 6.2b)、7 日が経過すると点状の低密度部位はさらに増加して、試料全体に広がった(Fig. 6.2c)。

2.7 wt%の NaCl を含むメタンハイドレートペレットは、製造直後にすでに試料内部に歪な形状の低密度部位が現れており(Fig. 6.2d)、7 日後にはよりコントラストの強い点状の低密度部位が試料全体に広がった(Fig. 6.2e)。また、これら 5 つの試料をスライス幅 1.25 mm の断層像で並べたものが Fig. 6.3 - Fig. 6.7 である。Fig. 6.4 - Fig. 6.7 より、低密度部分が複数の断層面で確認できることから、NaCl を含むメタンハイドレートペレットは試料全体に亘って分解が進行していることが確認された。

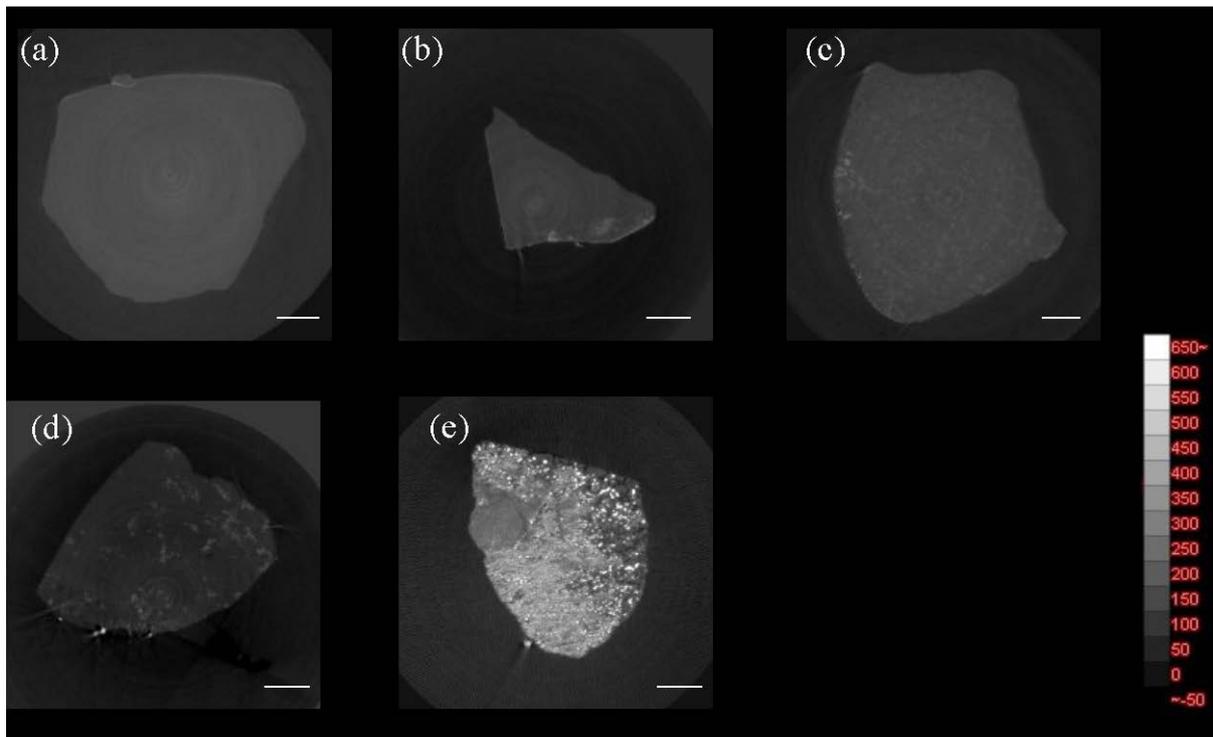


Figure 6.2 Cross-section images of methane hydrate samples: a) just after formation containing 0.5 wt% NaCl, b) after 1 day storage containing 0.5 wt% NaCl, c) after 7 day storage containing 0.5 wt%, d) just after formation containing 2.7 wt% NaCl, e) after 7 days storage containing 2.7 wt% NaCl. Scale bar shows 2 mm in length. Gray scale reflects relative CT value.

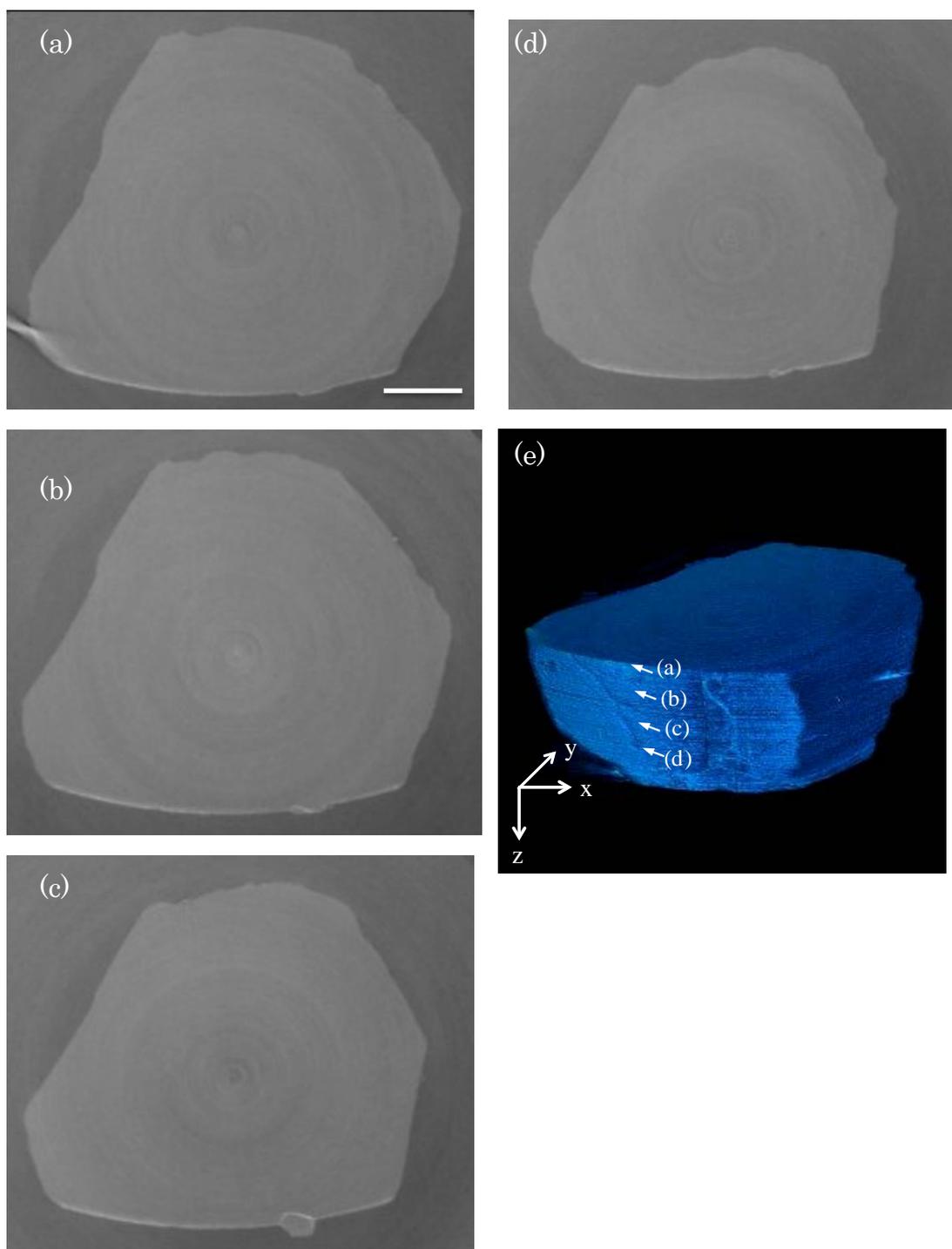


Figure 6.3 Cross-section images of methane hydrate samples just after formation containing 0.5 wt% NaCl. Images (a), (b), (c) and (d) are different cross-section shown in (e). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

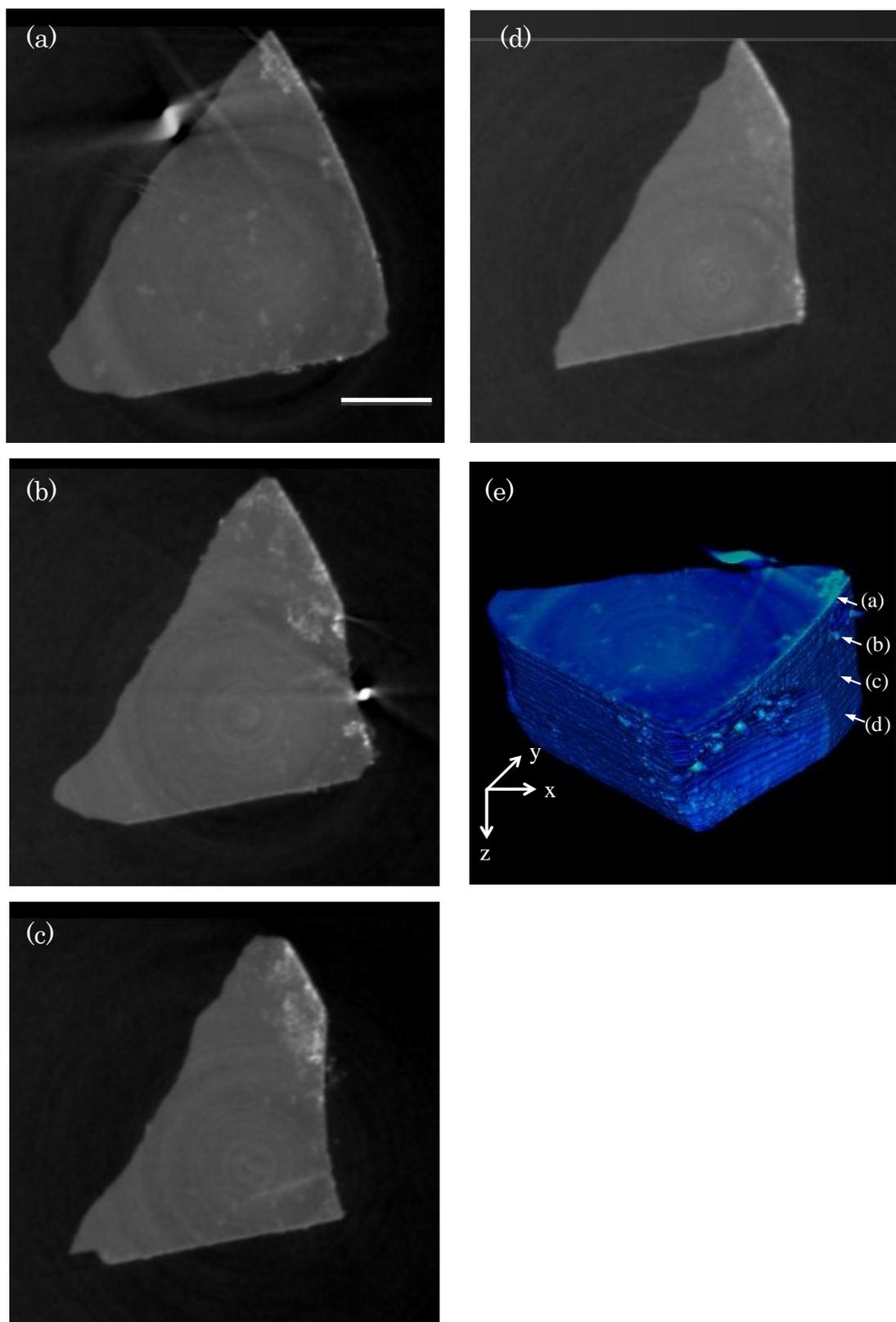


Figure 6.4 Cross-section images of the methane hydrate samples containing 0.5 wt% NaCl after 1 day storage. Images (a), (b), (c) and (d) are different cross-section shown in (e). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

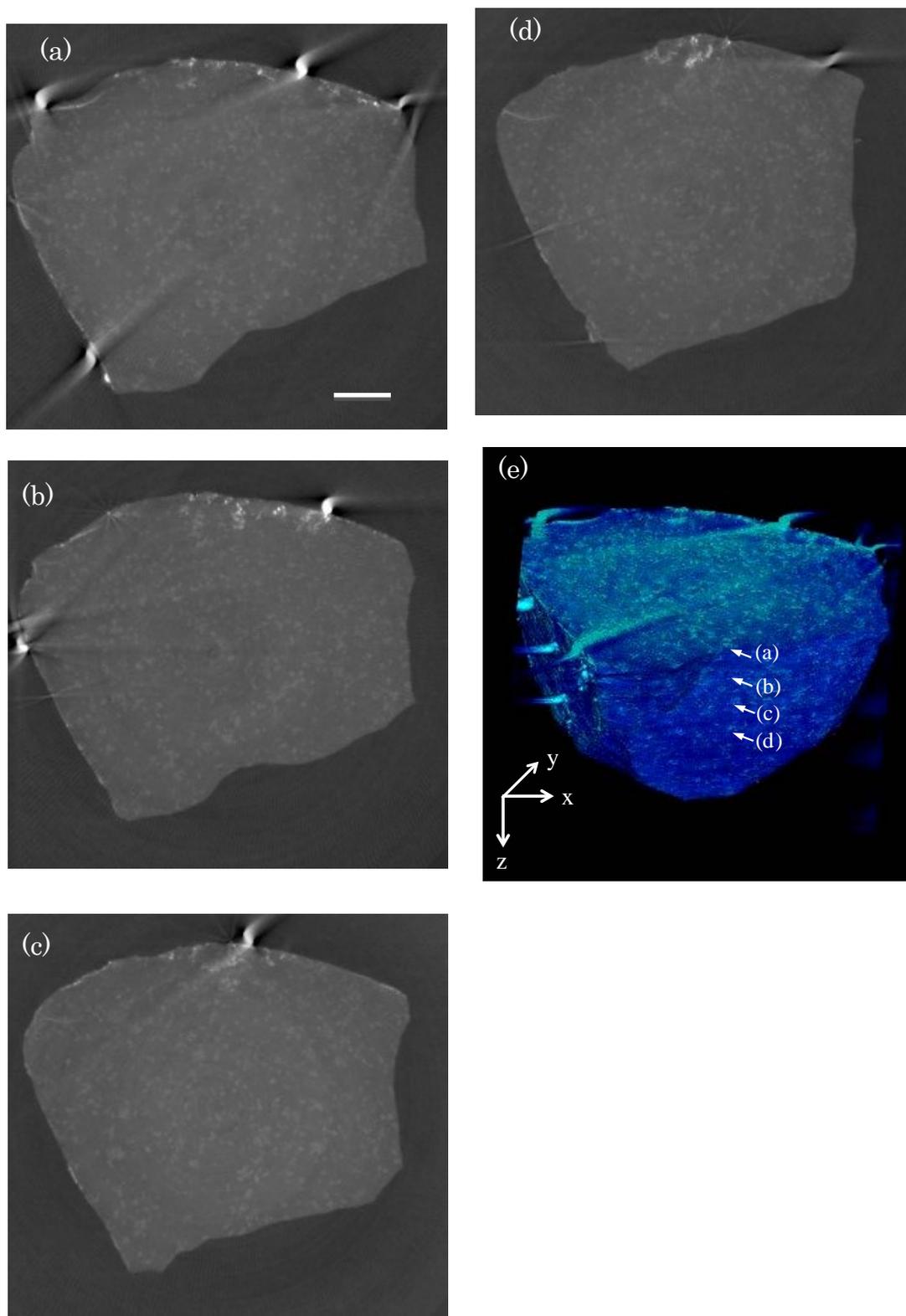


Figure 6.5 Cross-section images of the methane hydrate samples containing 0.5 wt% NaCl after 7 day storage. Images (a), (b), (c) and (d) are different cross-section shown in (e). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

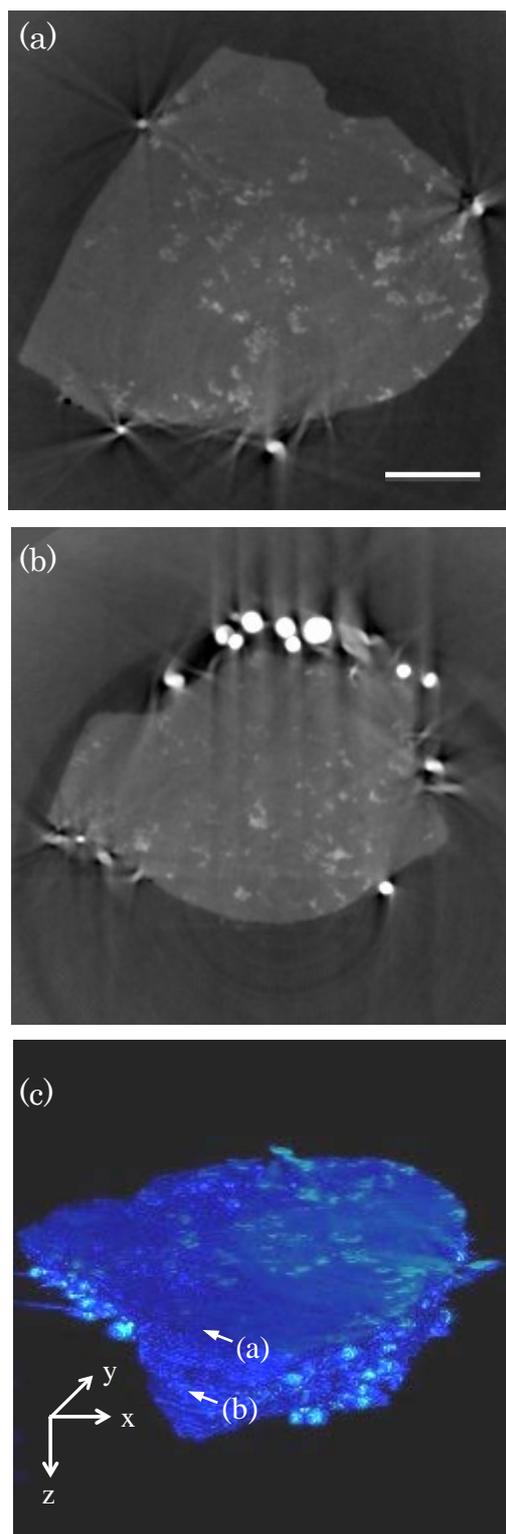


Figure 6.6 Cross-section images of the methane hydrate samples just after formation containing 2.7 wt% NaCl. Images (a) and (b) are different cross-section shown in (c). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

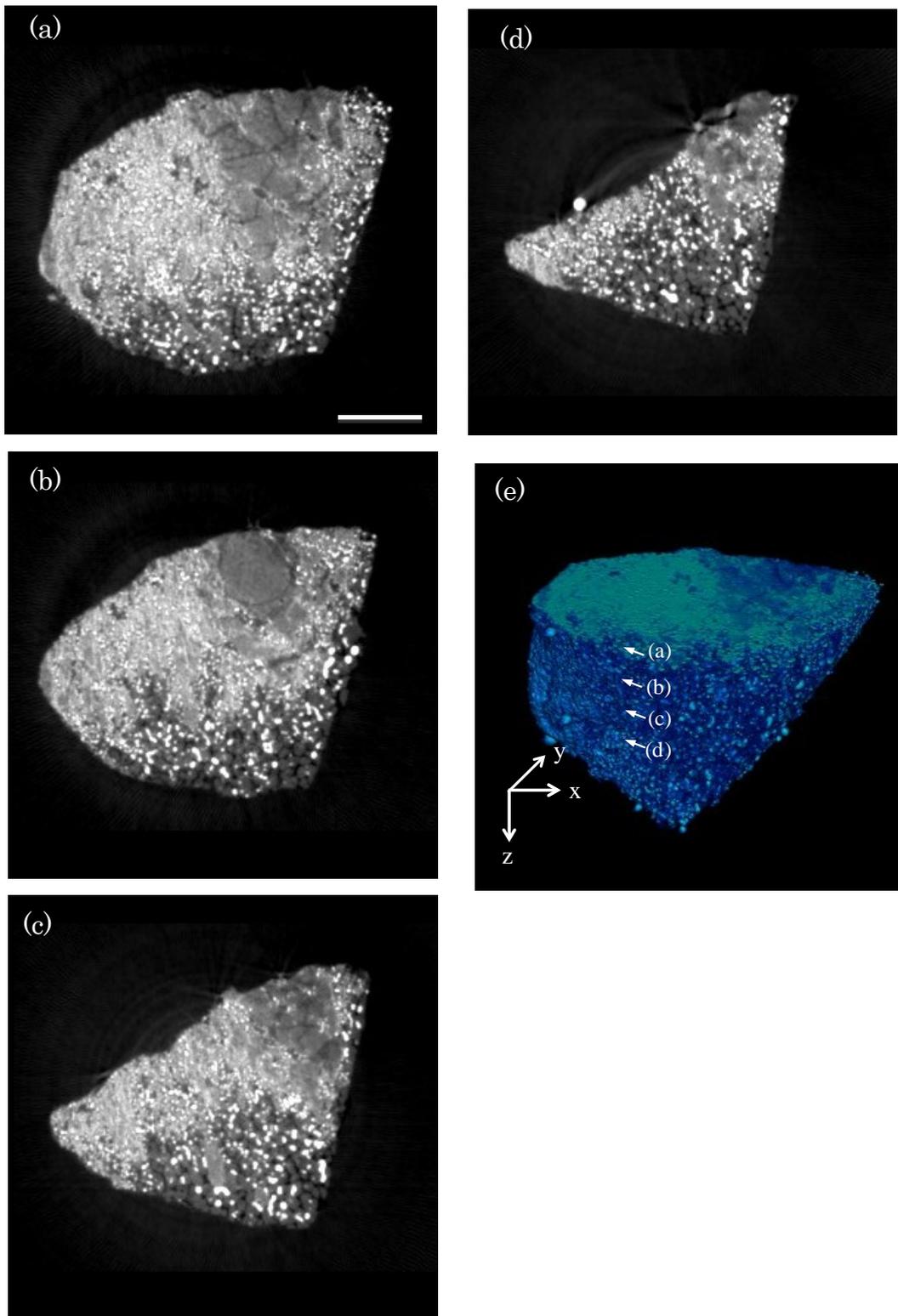


Figure 6.7 Cross-section images of the methane hydrate samples containing 2.7 wt% NaCl after 7 day storage. Images (a), (b), (c) and (d) are different cross-section shown in (e). Width between each slice is 1.25 mm along z axis. Scale bar shows 2 mm in length.

さらに、0.5 wt%のNaClを含むメタンハイドレートペレットの微細構造をSEMにより取得した (Fig. 6.8)。Fig. 4.14と同様にサブミクロンサイズの凹が全体に広がっており、メタンハイドレートが密集していることが示された [77, 78]。また、数 μm ～数十 μm の径の杵状の構造物 (以下、杵状構造物) が多数見られた。同様の杵状構造物はインドの Krishna-Gdavari 盆地から採取した天然のガスハイドレートからも確認されている。天然のガスハイドレートに見られた杵状構造物はSEM観察と同時に実施した、エネルギー分散型X線分光装置によってNaClであると同定されている [78]。

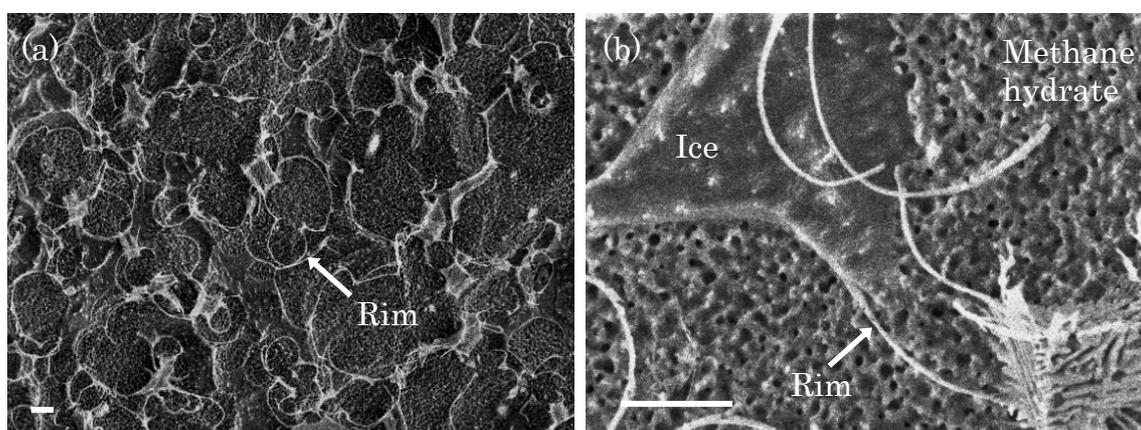


Fig. 6.8 Micro structure of methane hydrate containing 0.5 wt% NaCl. The bar located at the lower left is a 2 μm scale. SEM image of methane hydrate after 1 day at 253 K (a). Enlarged SEM image of another site in the same sample (b).

ここで、メタンハイドレートペレットに含まれるNaClの試料中での構造を明らかにするため、粉末X線回折を実施した。NaClを含有するメタンハイドレートが分解しない温度である 93 Kで測定したところ、メタンハイドレートを示すsIのピークとともにIhが検出された (Fig. 6.9a)。NaClがメタンハイドレートペレット試料の中で構成する物質としてNaCl結晶とNaCl \cdot 2水和物 (NaCl \cdot 2H $_2$ O) 結晶を想定したが、同温度ではsIのピークが強いためNaClに由来する結晶構造を同定することができなかった。そこで、温度を 233 Kまで上昇したところ、メタンハイドレートの一部が分解し、相対的にNaCl \cdot 2H $_2$ O結晶に起因するピークは大きくなった (Fig. 6.9b)。一方、NaCl結晶に相当するピークは検出限界以下であった。さらに 253 Kまで温度を上昇するとNaCl \cdot 2H $_2$ Oのピークは消失した (Figs. 6.9c, 6.9d)。その後、一旦 269 K

まで温度を上昇し、再び 233 K に温度を下げたところ、メタンハイドレートは完全に分解して sI のピークは消失し、再び $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが出現した (Fig. 6.9e)。

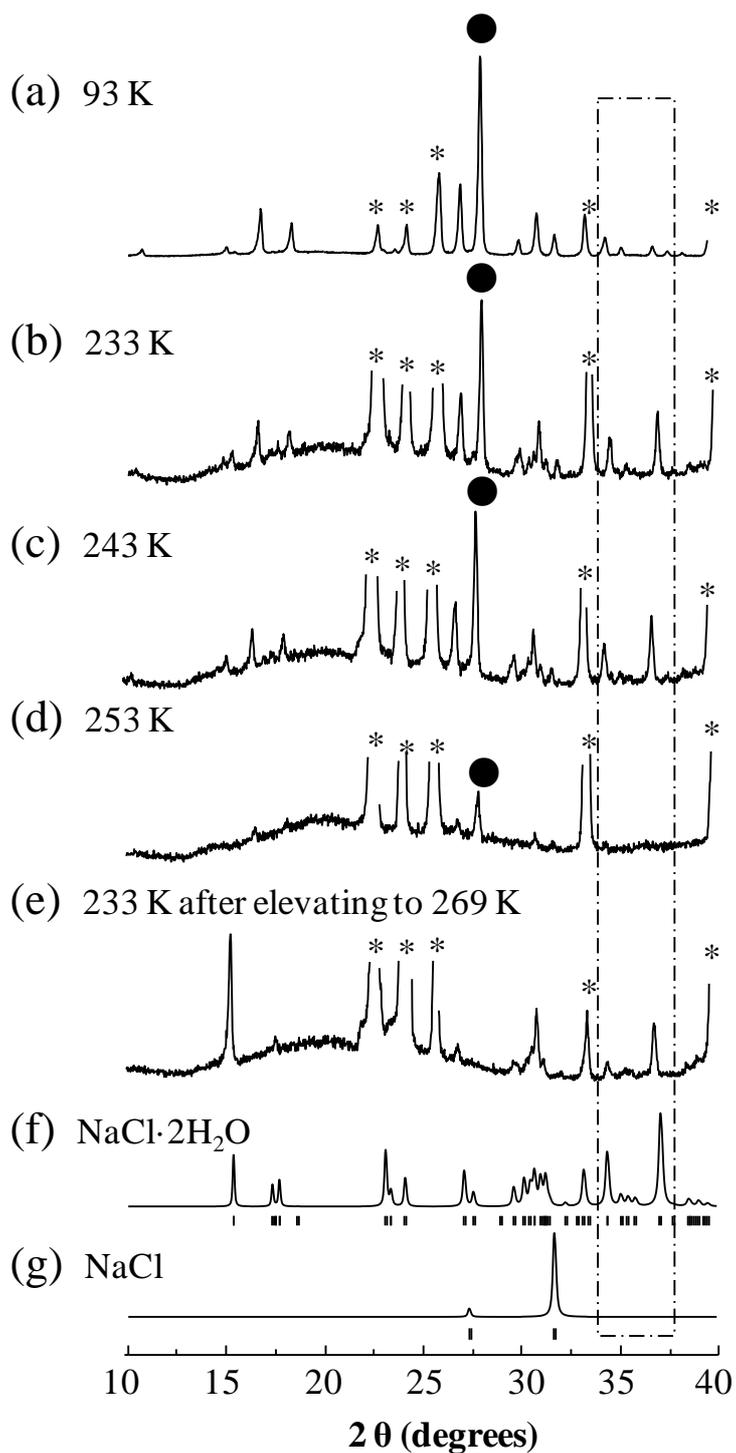


Figure 6.9 Powder X-ray diffraction patterns of methane hydrate containing 2.7 wt% of NaCl.

(a) Observed pattern at 93 K, (b) 233 K, (c) 243 K, (d) 253 K, (e) 233 K after elevating temperature to 269 K, (f) and (g) calculated intensities (line) and peak positions (dashes) for $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaCl , respectively. Asterisks indicate typical hexagonal ice peaks and closed circle indicates typical methane hydrate peak. The peaks in the dashed-dotted line box result from mainly $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

このような温度変化に対する $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の出現と消失は NaCl と水の状態図によく一致した (Fig. 6.10) [70]。この図上では、メタンハイドレートペレットは点Aで製造、点Bで貯蔵、点Cで低温測定を行う。共晶点濃度である NaCl 23.3%未満の範囲では、共晶点温度である 252 K以上の範囲、すなわち貯蔵温度である 253 Kで NaCl は水溶液として存在する (点B)。そして、位相X線CT、粉末X線回折、SEM観察を実施した、温度が共晶点温度未満の範囲では、水溶液中の NaCl は $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶となる (点C)。なお、氷点下では NaCl が 62%以上もの高濃度のときに NaCl 結晶は析出するため、本研究結果からは NaCl 結晶の存在が同定されなかった。このことからハイドレートの形成で濃縮された NaCl は、位相X線CT、粉末X線回折、SEM観察を実施したような温度まで冷却した際に NaCl 結晶とはならず、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶として析出すると推測された。

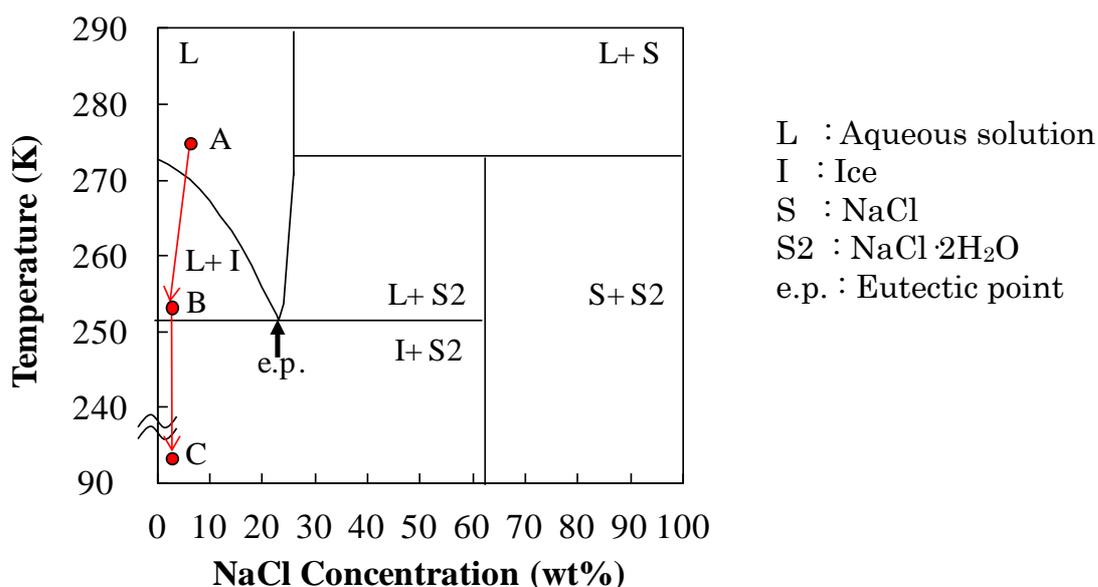


Figure 6.10 Phase diagram of water and NaCl system. The methane hydrate procedure is indicated as A (formation), B (dissociation), and C (measurements).

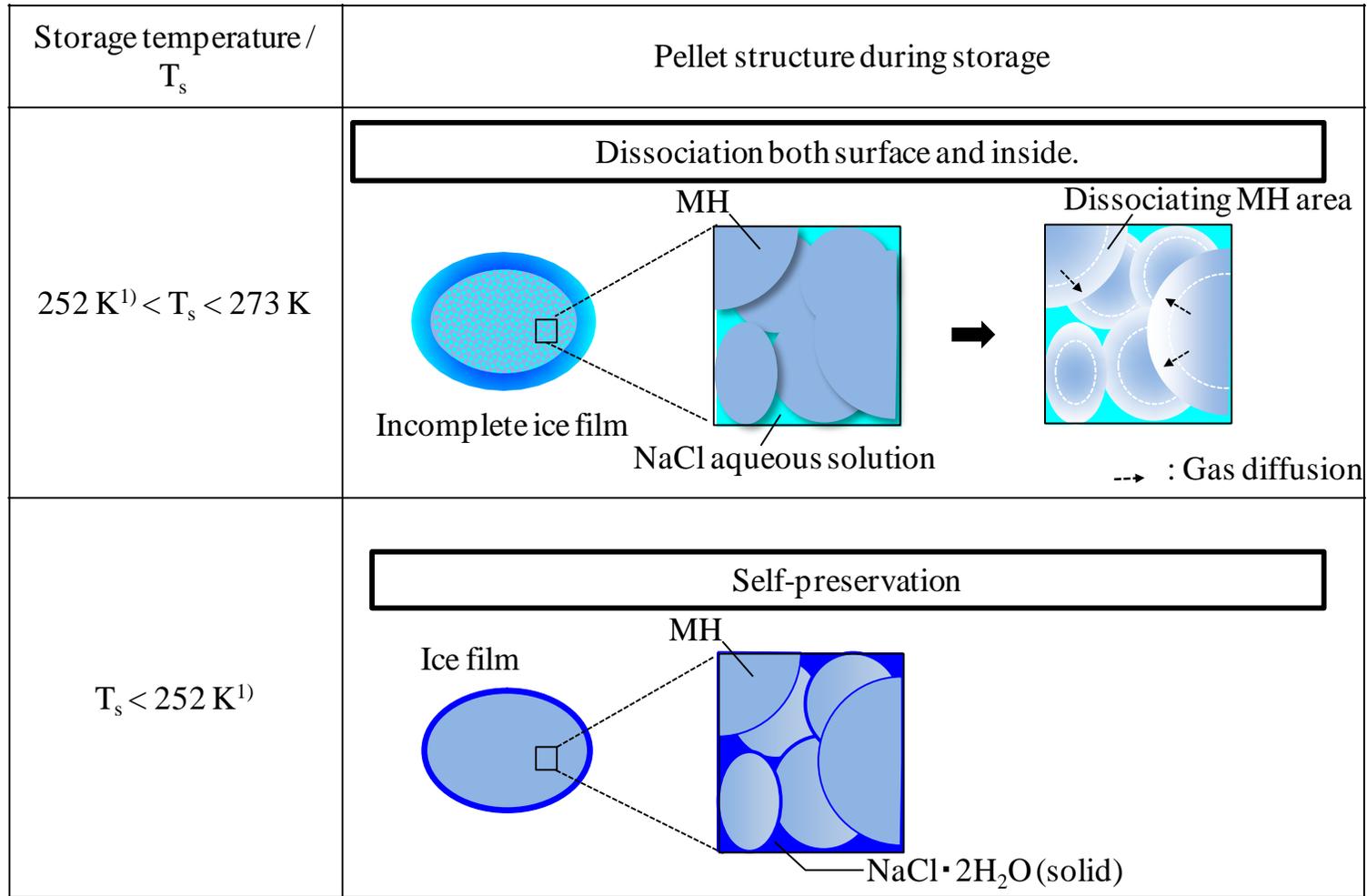
すなわち既往の研究から NaCl 由来であるとわかっているFig. 6.9で観察された棒状構造物は、粉末X線回折によって $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であると同定された。

6. 3 塩化ナトリウムと水の相図に基づくメタンハイドレートペレットの貯蔵機構

Fig. 6.3 - Fig. 6.5 より、0.5 wt%のNaClを含むメタンハイドレートペレットの内部には低密度部位が存在し、その割合は貯蔵時間とともに増加した。さらに、同試料のSEM観察からは、メタンハイドレートペレット内部のメタンハイドレート結晶間に杵状構造物が存在していることが明らかになり (Fig. 6.8)、粉末X線回折によってそれはNaCl·2H₂Oの結晶であると同定された。一方、貯蔵温度である 253 Kは共晶点温度である 252 Kよりも高温であるため、メタンハイドレート結晶間のNaCl·2H₂Oの結晶は、NaClと水の状態図 (Fig. 6.10) よりNaCl水溶液に状態変化する。すなわち、NaCl水溶液を原料水として製造したメタンハイドレートペレットを 253 Kで貯蔵する際、ペレット内部のメタンハイドレート結晶間は未反応水の凍結によって固化した氷で緻密になっているのではなく、NaCl水溶液が共存することになる。氷ではなくNaCl水溶液がメタンハイドレートペレットの表面や内部の結晶間に存在することにより、自己保存状態にならず、メタンハイドレートペレットの分解が抑制されない。従って、高濃度のNaClを含むメタンハイドレートペレットでより分解が促進されたと考えられる (Fig. 6.11)。

また、粒径が小さいほど NaCl による分解促進効果が大きい点については、粒径縮小に伴い比表面積は増大するため、表面の氷を融解する影響がより大きく反映されたと推察される。

これまで、氷点直下、大気圧でのメタンガスハイドレートペレット、天然ガスハイドレートペレットの分解は、亀裂を含め気相に接する試料表面のみから進行すると考えられていたが、本章の検討によって、メタンハイドレート結晶 (固体) と NaCl 水溶液 (液体) のような境界があれば、そこから分解が進行する機構を新たに提案することができた。



1) Eutectic temperature of H_2O and NaCl .

Figure 6.11 Storage mechanisms of methane hydrate pellets with NaCl .

ここで、位相 X 線 CT を実施した試料は、製造後に 10 - 20 mm 径に加工、貯蔵した試料を測定直前にさらに加工したものである。この試料径においては、0.5 wt% の NaCl を含むメタンハイドレートペレットの分解は Fig. 6.1a より、NaCl を添加していない試料の貯蔵性能と大差なく、1 週間の貯蔵後のメタンハイドレート率の減少は 5 % であった。このように比較的少量の分解であるにも関わらず、Fig. 6.5 では試料内部に点状の分解箇所が広がっている様子が確認され、定量評価と画像評価とで印象の異なる結果になった。分解で生じたメタンガスがメタンハイドレート結晶粒界の NaCl 水溶液に留まり、重量に基づく指標であるメタンハイドレート率では検出されなかったと推察される。この点についてはさらに SEM 等の高空間分解能の測定と合わせて今後検証が必要である。

6. 4 第 6 章のまとめ

天然ガスハイドレートペレット中に電解質が混在するモデル物質として NaCl を含有するメタンハイドレートペレットの貯蔵性能を調べ、位相 X 線 CT、SEM、粉末 X 線回折を利用して NaCl を含むメタンハイドレートペレットの貯蔵機構を検討した。253 K、大気圧の貯蔵雰囲気では NaCl 濃度の高いほうが貯蔵性能は低下し、これは氷点下でもメタンハイドレートペレット中に存在する NaCl 水溶液が原因であることが示唆された。貯蔵条件下では NaCl 水溶液はペレット内部のメタンハイドレート結晶の粒界に存在するため、ペレットの表面からの分解だけでなく内部からも分解が進行し、貯蔵性能は NaCl 濃度が高いほど低下したと考えられる。ガス層を含む天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性能低下の事例も考慮すると、ガスハイドレートペレット内部に相の異なる界面が存在すると分解が進行し、自己保存しないことが新たにわかった。

第7章 結論

本研究では、天然ガスの貯蔵媒体として天然ガスハイドレートを利用することを目的に天然ガスハイドレートペレットを製造し、定量評価として重量変化測定による 253 K、大気圧の貯蔵試験、粉末 X 線回折を行い、また、試料の組織的变化の観察には位相 X 線イメージング、SEM を用いて、以下を明らかにした。

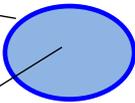
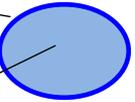
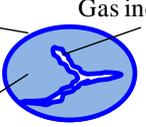
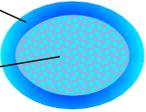
1. 天然ガスハイドレートペレット連続製造プラントにおいて、貯蔵性能の観点から、より高品質な天然ガスハイドレートペレットの製造を行うには、生成工程で生じたガスハイドレート結晶を分解させないことが重要であり、そのためには生成、脱水、成形工程を、メタンハイドレートの生成平衡温度以下に維持する必要があること。
2. 1 に従って天然ガスハイドレートペレットの製造条件を改良することで、貯蔵後の天然ガスハイドレート率が約 3 割向上すること。
3. 2 の天然ガスハイドレートペレットは、直径数十 μm の微細なガスハイドレート結晶とその粒界に氷相が存在する緻密な混合相であること。
4. 天然ガスハイドレートペレットはガスハイドレート結晶と気相との界面から分解すること。
5. 緻密な混合相からなる天然ガスハイドレートペレットは表面から分解し、試料径に因らず 300 μm 前後の一定の範囲の氷膜が貯蔵初期に形成されること、すなわち小さいサイズのペレット試料は比表面積が大きいため、天然ガスハイドレート率が低くなること。
6. 貯蔵性能の観点からは天然ガスハイドレートペレットは径 10 mm 以上のサイズが望ましいこと。

7. NaCl を少なくとも 0.5 wt%～2.7 wt% 含むメタンハイドレートペレットの貯蔵では、メタンハイドレート結晶の粒界に濃集した NaCl が NaCl 水溶液となり、それを起点にペレット内部でも分解が進行すること。
8. NaCl を 0.5 wt% 程度含む径 10 mm 以上の径のメタンハイドレートペレットは、NaCl に起因する貯蔵性能の低下が 1 週間は無視できる範囲であること。

以上のことから、本研究で用いた天然ガスハイドレートペレットの自己保存性能の高さは「微細なガスハイドレート結晶とそれを緻密に取り囲む氷相の混合相」という構造に起因することがわかった。本研究で使用した天然ガスハイドレートペレット連続製造プラント及び一軸圧縮型製造装置では、生成された微細なガスハイドレート結晶が水と混合したケーキ状態あるいはスラリー状態から液体の水を圧搾除去してペレット化することで内部空隙をなくし、必要最小限の水を天然ガスハイドレート結晶の周りに残す機構になっている。そのためペレット内部に気泡が残ったり、粒界に NaCl 濃集相が残ったりすると、貯蔵中にそこを起点に新たな表面が形成され、天然ガスハイドレートペレットの自己保存性能が低下する。従って、Fig. 1.6 に示す「ガスハイドレートの自己保存現象は緻密な氷相がガスハイドレート結晶を覆うことで発現する」というこれまで提唱されている機構は、ガスハイドレートペレットにおいても普遍的なメカニズムであることを確認した。

また位相 X 線 CT による非破壊観察から、天然ガスハイドレートペレットの内部は以上のような機構で分解が抑制されるが、ペレットの表面層は貯蔵中にある程度分解することがわかった。その量を定量的に見積もったところ、2 週間貯蔵してもペレットの大きさによらず表面から数百 μm 程度しか分解が進まないことを確認した。この結果から、工業的な規模での天然ガスハイドレートペレットの分解量を推定するペレットの分解モデルを考案した。

さらに、これらの実験事実から、ガス相や電解質を含む天然ガスハイドレートペレットの分解現象を既存の自己保存機構を基に検討し、天然ガスハイドレートペレットの自己保存機構として新たに提案した (Fig. 7.1)。

Self-preservation effect	NGH pellet composition	Pellet structure during storage	Temperature	
			After formation process in the device / $T_a^{1)}$	Storage / T_s
Higher	Solid	Ice film Mixture of NGH, ice and $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  【With NaCl】	$T_a < T_{eqMH}^{2)}$	$T_s < 252 \text{ K}^{3)}$
		Ice film Mixture of NGH and ice  【No additives】		
Lower	Solid + Gas	Ice film Mixture of NGH and ice Gas inclusion ⁴⁾  【No additives】	$T_{eqMH}^{2)} < T_a < T_{eqNGH}^{5)}$	$253 \text{ K} < T_s < 273 \text{ K}$
	Solid + Liquid	Incomplete ice film Mixture of NGH and NaCl aqueous solution (Liquid)  【With NaCl】		

1) : Process temperature after hydrate slurry formation. 2) : Equilibrium temperature of methane hydrate. 3) : Experiments have not been conducted. 4) : Gas inclusion that occurred in the depressurization process. 5) : Equilibrium temperature of natural gas hydrate.

Figure 7.1 Summary of storage mechanisms of NGH pellet.

また、本研究で得た結果から今後、産業界において以下のような展開が期待できる。

1. 本研究で明らかにした天然ガスハイドレートペレット連続製造プラントにおける運転温度条件は、実用化に向けてさらなる製造規模の拡大を検討する際に、大型化プラントの基本仕様の一つとなる。
2. 天然ガスハイドレートペレットによる天然ガスの供給が実用化すれば、天然ガスの供給元として、現状では未開発の中小ガス田の天然ガスや原油生産時の随伴ガスなどへ選択肢の幅が広がる。
3. 本研究で提案した NaCl を含む天然ガスハイドレートペレットの自己保存機構は、同じく電解質を含んでいる、海洋に存在するメタンハイドレートの資源回収・利用時の基礎的な知見の一つとして、広く活用されうる。
4. 天然ガスハイドレートペレットの位相 X 線イメージングは、NaCl を含むガスハイドレートの観察にも適用できることがわかったため、海洋に存在する資源としてのガスハイドレートのように、電解質を含むガスハイドレートでも同手法を適用した内部構造解析が可能である。

ここで上記 4 に関し、資源としてのガスハイドレートはその賦存状態から、砂層型と表層型に大きく分類される。前者は砂粒の間を埋めるようにガスハイドレートが存在し、後者は未だ調査段階ではあるが、ガスハイドレートが塊状で存在すると報告されている[82]。表層型のガスハイドレートと同じく塊状のガスハイドレートである天然ガスハイドレートペレットでは XII、DEI を利用した観察から有用な情報を得られたため、表層型のガスハイドレートへの適用も期待される。また、砂層型であっても、位相検出手法にダイナミックレンジの広い DEI 法を利用すれば測定可能であると考えられる。

論文及び口頭発表のリスト

原著論文

1. H. Mimachi, S. Takeya, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, Y. Gotoh, T. Murayama, Natural Gas Storage and Transportation within Gas Hydrate of Smaller Particle: Size Dependence of Self-Preservation Phenomenon of Natural Gas Hydrate, *Chemical Engineering Science* 118 (2014) 208–213.
2. H. Mimachi, S. Takeya, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, T. Murayama, Effect of Long-Term Storage and Thermal History on the Gas Content of Natural Gas Hydrate Pellets under Ambient Pressure, *Energy & Fuels* 29 (2015) 4827–4834.
3. H. Mimachi, M. Takahashi, S. Takeya, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, T. Murayama, Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions, *Fluid Phase Equilibria*, In Press

共著論文

4. H. Sato, T. Tsuji, T. Nakamura, K. Uesugi, T. Kinoshita, M. Takahashi, H. Mimachi, T. Iwasaki, K. Ohgaki, Preservation of Methane Hydrates prepared from Dilute Electrolyte Solutions, *International Journal of Chemical Engineering* (2009) 843274.
5. S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, T. Takeda, H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, K. Sano, H. Yamawaki, Y. Gotoh, Non-destructive Imaging of Anomalously Preserved Methane Clathrate Hydrate by Phase Contrast X-ray Imaging, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (32) (2011) 16193-16199.
6. S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, H. Mimachi, M. Takahashi, K. Sano, K. Hyodo, T. Takeda, Y. Gotoh, Anomalously Preserved Clathrate Hydrate of Natural Gas in Pellet Form at 253 K, *Journal of Physical Chemistry C* 116(26) (2012) 13842–13848.
7. H. Sato, H. Sakamoto, S. Ogino, H. Mimachi, T. Kinoshita, T. Iwasaki, K. Sano, K. Ohgaki, Self-preservation of Methane Hydrate Revealed Immediately below the Eutectic Temperature of the Mother Electrolyte Solution. *Chemical Engineering Science* 91 (2013) 86-89.
8. C. T. Moryama, T. Sugahara, D. Y. Y. Franco, H. Mimachi, In situ Raman Spectroscopic Studies on Small-Cage Occupancy of Methane in the Simple Methane and

Methane+Deuterated Tetrahydrofuran Mixed Hydrates, Journal of Chemical & Engineering Data, In Press.

Proceedings

9. H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, T. Kinoshita, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki, Effect of Preparation Temperature on Self-preservation of Mixed Gas Hydrates via Raman Spectroscopic Analysis, In Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, 2011.

解説記事

10. H. Mimachi, S. Takeya, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, Y. Gotoh, T. Murayama, Storage Performance and Structural Characteristics of Natural Gas Hydrate, Photon Factory Activity Report 2014 Highlights 58-59.
11. 三町博子、竹谷敏、米山明男、兵藤一行、武田徹、DEI法による天然ガスハイドレート成形物の位相差 X 線イメージング、放射光 28 (5) (2015) 1-6.
12. 三町博子、竹谷敏、米山明男、兵藤一行、武田徹、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構造解析、PF NEWS 33 (3) (2015) 11-14.

技報

13. 三町博子、伊藤真人、高橋正浩、岩崎徹、佐野健一、混合ガスハイドレートペレットのラマン分光による局所構造分析、三井造船技報、203 (2011-7)、26-30.
14. 三町博子、伊藤真人、高橋正浩、佐野健一、内部構造分析によるハイドレートペレットの自己保存性メカニズムの検証、三井造船技報、205 (2012-3)、20-24.

口頭発表

15. H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, T. Kinoshita, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki, Effect of Preparation Temperature on Self-Preservation of Mixed Gas Hydrates via Raman Spectroscopic Analysis, 12th International Conference on the Physics and

Chemistry of Ice (2010).

16. H. Mimachi, M. Takahashi, K. Sano, Size Effect on Self-preservation Phenomena of Natural Gas Hydrates, The 8th International Workshop on Methane Hydrate Research & Development (2012).
17. 三町博子、岩渕渉、伊藤真人、高橋正浩、村山哲郎、佐野健一、天然ガスハイドレートペレットの貯蔵性への成形圧の影響、第53回高圧討論会（2012年）。
18. H. Mimachi, M. Takahashi, T. Sugahara, Low Dissociation Rate of Molded Natural Gas Hydrate with Electrolyte at 253 K and 1 atm, The 9th International Workshop on Methane Hydrate Research & Development (2014).

依頼講演

19. 資源としてのメタンハイドレートと輸送媒体としてのNGH、21世紀播磨科学技術フォーラム 第45回セミナー（2013年）。
20. 工業的に製造したガスハイドレートペレットへの放射光測定の適用、PF研究会（2014年）。
21. 放射光によるガスハイドレートペレットの形態観察、日本エネルギー学会 天然ガス部会 資源分科会 GH研究会 第46回GH研究会（2015年）。

謝辞

本論文の執筆にあたり、研究者としての基本的な考え方をご指導いただくとともに、多くのご配慮と励ましをいただきました高エネルギー加速器研究機構の兵藤一行氏に深く感謝の意を表します。

位相 X 線 CT の技術的なご助言はもちろん、幅広い知見から研究をわかりやすく伝えるエッセンスを与えてくださった北里大学の武田徹氏に感謝申し上げます。

ガスハイドレートの測定、分析結果に対し、計測の観点からの的確にご助言いただきました産業技術総合研究所の後藤義人氏に感謝申し上げます。位相 X 線 CT における低温計測や粉末 X 線回折などのガスハイドレートを対象とした計測へのご協力、また研究の進め方に悩む際に多くのご助言をいただきました産業技術総合研究所の竹谷敏氏に感謝申し上げます。

ガスハイドレートペレットの内部構造評価は、産業技術総合研究所の長尾二郎氏、神祐介氏、木田真人氏にご協力いただきました。ここに感謝申し上げます。

(株) 日立製作所の米山明男氏には、位相 X 線 CT や解析方法の検討にご協力いただくとともに、研究を楽しむ姿勢を見せていただきました。また本論文の執筆に踏み出そうと考えるきっかけをいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

本論文の執筆へのご理解、ご支援をいただきました三井造船 (株) 宍倉進氏、村山哲郎氏に深く感謝いたします。ガスハイドレートの生成プロセスの議論に対し、ご助言とご協力をいただきました三井造船 (株) 高橋正浩氏に感謝申し上げます。

最後になりましたが、位相イメージング研究会の皆様 (京都大学 山田重人氏、北里大学 Thet Thet Lwin 氏、(株) 日立製作所 馬場理香氏) には異分野の私を受け入れていただき、講演の機会や議論の場を持っていただきました。また、このように様々なご所属の皆さまとの交流は大変刺激的で、研究者として、企業の人間として多くを学びました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Exxon Mobil Corporation, The Outlook for Energy: A View to 2040, 2015.
- [2] 資源エネルギー庁、平成 25 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2014）
- [3] 資源エネルギー庁、平成 26 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2015）
- [4] Kidnay, A. J., Parrish, W. R., McCartney, D. G., Fundamentals of natural gas processing, 2nd Ed., CRC Press, 2011, 133.
- [5] Cedigaz, 2014 年天然ガス受給データ速報値
- [6] Thomas, S., Dawe, R. A., Review of Ways to Transport Natural Gas Energy from Countries Which Do Not Need the Gas for Domestic Use. Energy 2003, 28, 1461–1477.
- [7] Nogami, T., Oya, N., Ishida, H., Matsumoto, H., Development of Natural Gas Ocean Transportation Chain by Means of Natural Gas Hydrate (NGH), Proceedings of 6th International Conference on Natural Gas Hydrates, Vancouver, 5547, 2008.
- [8] Gudmundsson, J. S. Method for Production of Gas Hydrates for Transportation and Storage. US Patent 5,536,893A, Jul. 16, 1996.
- [9] Gudmundsson, J. S., Børrehaug, A., Frozen hydrate for Transport of Natural Gas, Proceedings of 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, Toulouse, 1996.
- [10] Gudmundsson, J. S., Andersson, V., Levik, O. I., Gas Storage and Transport Using Hydrates, Proceedings of Offshore Mediterranean Conference, Ravenna, 19-21, 1997.
- [11] Kanda, H., Uchida, K., Nakamura, K., Suzuki, T., Economics and Energy Requirements on Natural Gas Ocean Transport in Form of Natural Gas Hydrate (NGH) Pellets, Proceedings of 5th International Conference on Natural Gas Hydrates, Trondheim, 2005, 4023.
- [12] 内田和男、エネルギーと動力、2008 年春季号、No.270、88-96.

- [13] 鈴木信市、新しいガス田開発技術は、どこまで天然ガス田の開発可能性を広げるか? —CNG 技術を中心に—、石油・天然ガスレビュー 2006.11、Vol.40、No.6、37-49.
- [14] Powell, H. M., The Structure of Molecular Compounds. Part IV. Clathrate Compounds, Journal of the Chemical Society 1948, 61-73.
- [15] Jeffrey, G. A., Hydrate Inclusion Compounds, Journal of Inclusion Phenomena 1984, 1, 211-222.
- [16] Sloan, E. D., Koh, C. A., Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd Ed., CRC Press, 2008, 86.
- [17] Sloan, E. D., Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., 1998, 602–629.
- [18] Yakushev, V.S., Istomin, V.A. Gas-Hydrates Self-Preservation Effect. In Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, 1992, 136–140.
- [19] Davidson, D. W., Garg, S. K., Gough, S. R., Handa, Y. P., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Geochimica et Cosmochimica Acta 1986, 50, 619-623.
- [20] Takeya, S., Shimada, W., Kamata, Y., Ebinuma, T., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H., In Situ X-ray Diffraction Measurements of the Self-Preservation Effect of CH₄ Hydrate, The Journal of Physical Chemistry A 2001, 105, 9756-9759.
- [21] Takeya, S., Ebinuma, T., Uchida, T., Nagao, J., Natrita, H., Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate, Journal of Crystal Growth 2002, 237-239 (Part 1), 379-382.
- [22] Kuhs, W.F., Genov, G., Satykova, D.K., Hansen, T., Ice Perfection and Onset of Anomalous Preservation of Gas Hydrates. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6, 4917–4920.
- [23] Handa, Y. P., Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton, The Journal of Chemical Thermodynamics 1986, 18, 891-902.
- [24] V.S. Yakushev、A review of research on self-preservation of gas hydrates、ガスハイドレート資源化技術先導研究開発フォーラム講演要旨集、平成 12 年

- [25] Stern, L. A., Circone, S., Kirby, S. H., Durham, W. B. Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105(9), 1756–1762.
- [26] Takeya, S., Ripmeester, J.A. Dissociation Behavior of Clathrate Hydrates to Ice and Dependence on Guest Molecules. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47(7), 1276–1279.
- [27] Sun, D., Shimono, Y., Takeya, S., Ohmura, R., Preservation of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate at Temperatures below the Water Freezing Point under Atmospheric Pressure, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 13854-13858.
- [28] Stoporev, A.S., Manakov, A.Y., Altunina, L.K., Bogoslovsky, A.V., Strelets, L.A., Aladko, E.Y., Unusual self-preservation of methane hydrate in oil suspensions, *Energy & Fuels* 2014, 28, 794-802.
- [29] Stern, L. A., Circone, S., Kirby, S. H., Durham, W. B. Temperature, Pressure, and Compositional Effects on Anomalous or “Self” Preservation of Gas Hydrates. *Canadian Journal of Physics* 2003, 81(1–2), 271–283.
- [30] Uchida, T., Kida, M., Nagao, J. Dissociation Termination of Methane-Ethane Hydrates in Temperature-Ramping Tests at Atmospheric Pressure below the Melting Point of Ice. *Chem Phys Chem* 2011, 12(9), 1652–1656.
- [31] 日本化学会編、改訂3版化学便覧基礎編II、丸善株式会社、1984年、159.
- [32] Shimomura, N., Nagao, J., Jin, Y., Shimada, W., Ebinuma, T., Narita, H., Observation of the Self-preservation Effect of Methane and Ethene Hydrate, *Proceedings of The Seventh ISOPE Ocean Mining Symposium, Lisbon, 2007*, 113-118.
- [33] Nagao, J., Shimomura, N., Ebinuma, T., Narita, H., Observation of Ice Sheet formation on Methane Hydrates Using a Scanning Confocal Microscopy, *Proceedings of 6th International Conference on Natural Gas Hydrates, Vancouver, 2008*, 5453.
- [34] Zhang, G., Rogers, R.E. Ultra-Stability of Gas Hydrates at 1 atm and 268.2 K. *Chemical Engineering Science* 2008, 63(8), 2066–2074.
- [35] Takeya, S., Yoneyama, A., Ueda, K., Mimachi, H., Takahashi, M., Sano, K., Hyodo, K., Takeda, T., Gotoh, Y. Anomalously Preserved Clathrate Hydrate of Natural Gas in Pellet Form at 253 K. *Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116(26), 13842–13848.

- [36] Nakata, T., Hirai, K., Takaoki, T., Study of natural Gas Hydrate (NGH) Carriers, Proceedings of 6th International Conference on Natural Gas Hydrates, Vancouver, 2008, 5539.
- [37] Katoh, H., Fukazawa, K. Development of the Silo for Natural Gas Hydrate (NGH) Pellet. Proceedings of 7th International Conference on Natural Gas Hydrates, Edinburgh, 2011, 571.
- [38] Takaoki, T., Iwasaki, T., Katoh, Y., Arai, T., Horiguchi, K., Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas-I -Advantage of Pellet Form of Natural Gas Hydrate in Sea Transportation, Proceedings of 4th International Conference on Natural Gas Hydrates, Yokohama, 2002, 982.
- [39] Takaoki, T., Hirai, K., Ishiyama, T., Tanaka, S. Gas Hydrate Carrier. WO03006308A1, Jan. 23, 2003.
- [40] Mori, Y. H., Recent Advances in Hydrate-based Technologies for Natural Gas Storage-A Review, Journal of Chemical Industry and Engineering (China) 2003, 54, 1-17.
- [41] Takahashi, M., Iwasaki, T., Katoh, Y., Uchida, K., Experimental Research on Mixed Gas Hydrate Pellet Production and Dissociation, Proceedings of 5th International Conference on Natural Gas Hydrates, Trondheim, 2005, 4027.
- [42] 吉川孝三、近藤雄一、木村隆宏、藤本哲朗、ハイドレートの製造方法および製造装置、特開 2000-256224.
- [43] Fujita, S., Watanabe, K., Mori, Y. H., Clathrate-Hydrate Formation by Water Spraying onto a Porous Metal Plate Exuding a Hydrophobic Liquid Coolant, AIChE Journal 2009, 55, 1056-1064.
- [44] Wu, Q., Wang, Y., Zhan, J., Effect of rapidly depressurizing and rising temperature on methane hydrate dissociation, Journal of Natural Gas Chemistry 2012, 21, 91-97.
- [45] Iwasaki, T., Katoh, Y., Nagamori, S., Takahashi, S., Oya, N., Continuous Natural Gas Hydrate Pellet Production (NGHP) by Process Development Unit (PDU) , Proceedings of 5th International Conference on Natural Gas Hydrates, Trondheim, 2005, 4003.
- [46] Kanda, H., Economic Study on Natural Gas Transportation with Natural Gas Hydrate (NGH) Pellets, Proceedings of 23rd World Gas Conference, Amsterdam 2006.

- [47] Mettler Toledo International Inc., Operating Instructions: Density Kit For Solids and Liquids Determination,
[http://us.mt.com/us/en/home/supportive_content/product_documentation/operating_instructions/NC_density_OI/jcr:content/download/file/file.res/Operating_Instructions_Density%20Kit_\(OP-EN\).pdf](http://us.mt.com/us/en/home/supportive_content/product_documentation/operating_instructions/NC_density_OI/jcr:content/download/file/file.res/Operating_Instructions_Density%20Kit_(OP-EN).pdf)
- [48] Takeya, S., Yoneyama, A., Ueda, K., Hyodo, K., Takeda, T., Mimachi, H., Takahashi, M., Iwasaki, T., Sano, K., Yamawaki, H., Gotoh, Y. Nondestructive Imaging of Anomalously Preserved Methane Clathrate Hydrate by Phase Contrast X-ray Imaging. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115(32), 16193–16199.
- [49] Takahashi, M., Moriya, H., Katoh, Y., Iwasaki, T., Development of Natural Gas Hydrate (NGH) Pellet Production System by Bench Scale Unit for Transportation and Storage of NGH pellet, *Proceedings of 6th International Conference on Natural Gas Hydrates, Vancouver, 2008*, 5566.
- [50] Takahashi, M., Kanda, N., Sano, K., Iwasaki, T. Method for Operating Plant for Producing Mixed-Gas Hydrate. U.S. Patent 8,921,626 B2, Dec. 30, 2014
- [51] Watanabe, K., Suganoya, K., Yoshida, T., Ogawa, K., Nanbara, S., Imai, S. Gas Hydrate Compression Molding Machine. U.S. Patent 8,096,798 B2, Jan. 17, 2012.
- [52] H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, T. Kinoshita, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki, Effect of Preparation Temperature on Self-preservation of Mixed Gas Hydrates via Raman Spectroscopic Analysis, In *Physics and Chemistry of Ice*, Hokkaido University Press, 2011, 243-247.
- [53] Jin, S., Takeya, S., Hayashi, J., Nagao, J., Kamata, Y., Ebinuma, T., Narita, H., Structure Analyses of Artificial Methane Hydrate Sediments, *Japanese Journal of Applied Physics* 2004, 43 (8A), 5673-5675.
- [54] Ohno, H., Narita, H., Nagao, J., Different Modes of Gas Hydrate Dissociation to Ice Observed by Microfocus X-ray Computed Tomography, *Journal of Physical Chemistry Letters* 2011, 2, 201-205.
- [55] Murshed, M. M., Klapp, S. A., Enzmann, F., Szeder, T., Huthwelker, T., Stampanoni, M., Marone, F., Hintermüller, C., Bohrmann, G., Kuhs, W. F., Kersten, M., Natural gas

- hydrate investigations by synchrotron radiation X-ray cryo-tomographic microscopy (SRXCTM), *Geophysical Research Letters* 2008, 35 (23), L23612.
- [56] Kerkar, P., Jones, K. W., Kleinberg, R., Lindquist, W. B., Tomov, S., Feng, H., Mahajan, D., Direct observations of three dimensional growth of hydrates hosted in porous media, *Applied Physics Letters* 2009, 95, 024102.
- [57] Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I., McLaurin, G. E., Simard, B., Ripmeester, J. A., Hydrate Layers on Ice Particles and Superheated Ice: a ^1H NMR Microimaging Study, *Journal of Physical Chemistry A* 1999, 103 (26), 4969-4972.
- [58] Takeya, S., Honda, K., Yoneyama, A., Hirai, Y., Okuyama, J., Hondoh, T., Hyodo, K., Takeda, T., Observation of low-temperature object by phase-contrast x-ray imaging: Nondestructive imaging of air clathrate hydrates at 233 K, *Review of Scientific Instruments* 2006, 77, 053705.
- [59] Takeya, S., Honda, K., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yoneyama, A., Hirai, Y., Hyodo, K., Takeda, T., Imaging and density mapping of tetrahydrofuran clathrate hydrates by phase-contrast x-ray computed tomography, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 081920.
- [60] Momose, A., Fukuda, J., Phase-contrast radiographs of nonstained rat cerebellar specimen, *Medical Physics* 1995, 22, 375-380.
- [61] Dilmanian, F. A., Zhong, Z., Ren, B., Wu, X. Y., Chapman, L. D., Orion, I., Thomlinson, W. C., Computed tomography of x-ray index of refraction using the diffraction enhanced imaging method, *Physics in Medicine and Biology* 2000, 45, 933-946.
- [62] Yoneyama, A., Takeda, T., Tsuchiya, Y., Wu, J., Lwin, T. T., Hyodo, K., Hirai, Y., high-energy phase-contrast X-ray imaging using a two-crystal X-ray interferometer, *Journal of Synchrotron Radiation* 2005, 12, 534-536.
- [63] Yoneyama, A., Wu, J., Hyodo, K., Takeda, T., Quantitative comparison of imaging performance of x-ray interferometric imaging and diffraction enhanced imaging, *Medical Physics* 2008, 35 (10), 4724-4734.
- [64] 岸本俊二、田中義人編、放射光ユーザーのための検出器ガイド-原理と使い方、株式会社講談社 2011.

- [65] 大橋治彦、平古馨一編、増補版 放射光ビームライン光学技術入門 はじめて放射光を使う利用者のために、日本放射光学会 2013.
- [66] 百生敦、コヒーレンスと X 線イメージング、日本放射光学会 第 6 回日本放射光学会 放射光基礎講習会資料 「初心者のための放射光入門講座」.
- [67] 米山明男、馬場理香、竹谷敏、兵藤一行、武田徹、X線干渉計を用いた Z_{eff} イメージング法の開発、顕微鏡 2015、50 (1)、67-70.
- [68] Takeya, S., Gotoh, Y., Yoneyama, A., Hyodo, K., Takeda, T., Observation of the growth process of icy materials in interparticle spaces: phase-contrast X-ray imaging of clathrate hydrate, Canadian Journal of Chemistry 2015, 93 (9), 983-987.
- [69] 溝口忠一、プレス造粒法の技術、日本海水学会誌1985、第39巻、第1号、48-54.
- [70] Timmermans, J., The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions VOL.3, Interscience Publishers, Inc., New York 1960, 308-311.
- [71] Dholabhai, P. D., Englezos, P., Kalogerakis, N., Bishnoi, P. R., Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions, The Canadian Journal of Chemical Engineering 1991, 69, 800-805.
- [72] Sloan, E. D. Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc. 1998, 406-408.
- [73] Kumar, R., Linga, P., Moudrakovski, I., Ripmeester, J. A., Englezos, P., Structure and kinetics of gas hydrates from methane/ethane/propane mixtures relevant to the design of natural gas hydrate storage and transport facilities AIChE Journal 2008, 54, 2132-2144.
- [74] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, Low-temperature cross-polarization/magic angle spinning carbon-13 NMR of solid methane hydrates: structure, cage occupancy, and hydration number, The Journal of Physical Chemistry 1988, 92 , 337-339.
- [75] Izumi, F., Momma, K., Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction. Solid State Phenomena 2007, 130, 15–20.
- [76] Murshed, M. M., Kuhs, W. F., Kinetic Studies of Methane–Ethane Mixed Gas Hydrates by Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry B 2009, 113, 5172-5180.

- [77] Kuhs, W. F., Genov, G., Goreshnik, E., Zeller, A., Techmer, K. S., Bohrmann, G., The Impact of Porous Microstructures of Gas Hydrates on Their Macroscopic Properties. *International Journal of Offshore and Polar Engineering* 2004, 14 (4), 305–309.
- [78] Stern, L., A., Lorenson, T. D., Grain-Scale Imaging and Compositional Characterization of Cryo-Preserved India NGHP 01 Gas-Hydrate-Bearing Cores, *Marine and Petroleum Geology* 2014, 58, 206–222.
- [79] H. Sato, T. Tsuji, T. Nakamura, K. Uesugi, T. Kinoshita, M. Takahashi, H. Mimachi, T. Iwasaki, K. Ohgaki, Preservation of Methane Hydrates prepared from Dilute Electrolyte Solutions, *International Journal of Chemical Engineering* (2009) 843274.
- [80] H. Sato, H. Sakamoto, S. Ogino, H. Mimachi, T. Kinoshita, T. Iwasaki, K. Sano, K. Ohgaki, Self-preservation of Methane Hydrate Revealed Immediately below the Eutectic Temperature of the Mother Electrolyte Solution. *Chemical Engineering Science* 91 (2013) 86-89.
- [81] Sloan, E. D., Koh, C. A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd Ed., CRC Press, 2008, 685-692.
- [82] 松本良ほか 28 名、日本海東縁、上越海盆の高メタンフラックス域におけるメタンハイドレートの成長と崩壊、*地学雑誌* 2009、118(1)、43-71.

付録

1. DEIの測定フロー

測定開始時のバックグラウンドの測定

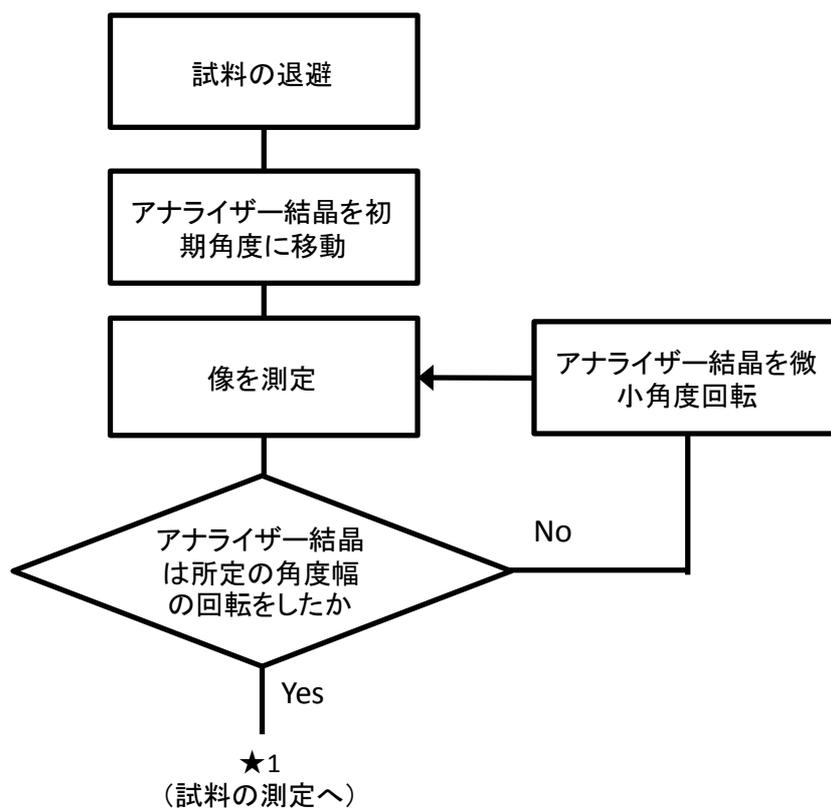


Figure 1. 1 Measurement scheme of DEI (1/3).

試料の測定

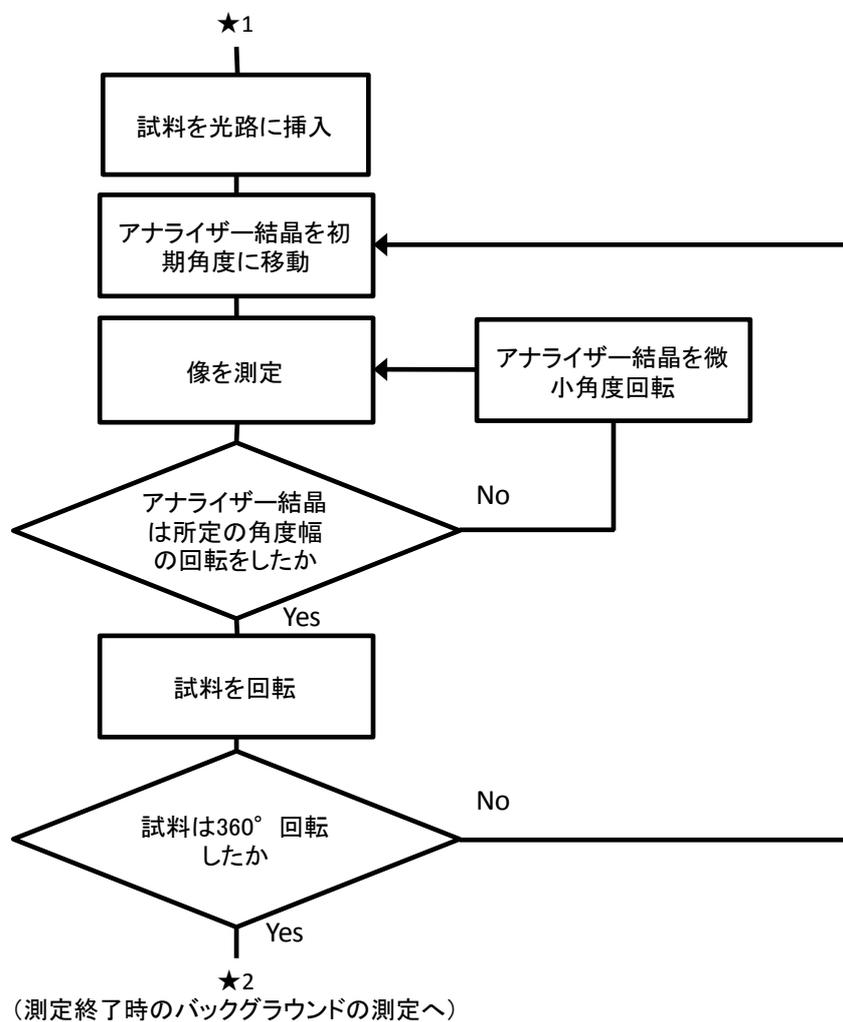


Figure 1. 2 Measurement scheme of DEI (2/3).

測定終了時のバックグラウンドの測定

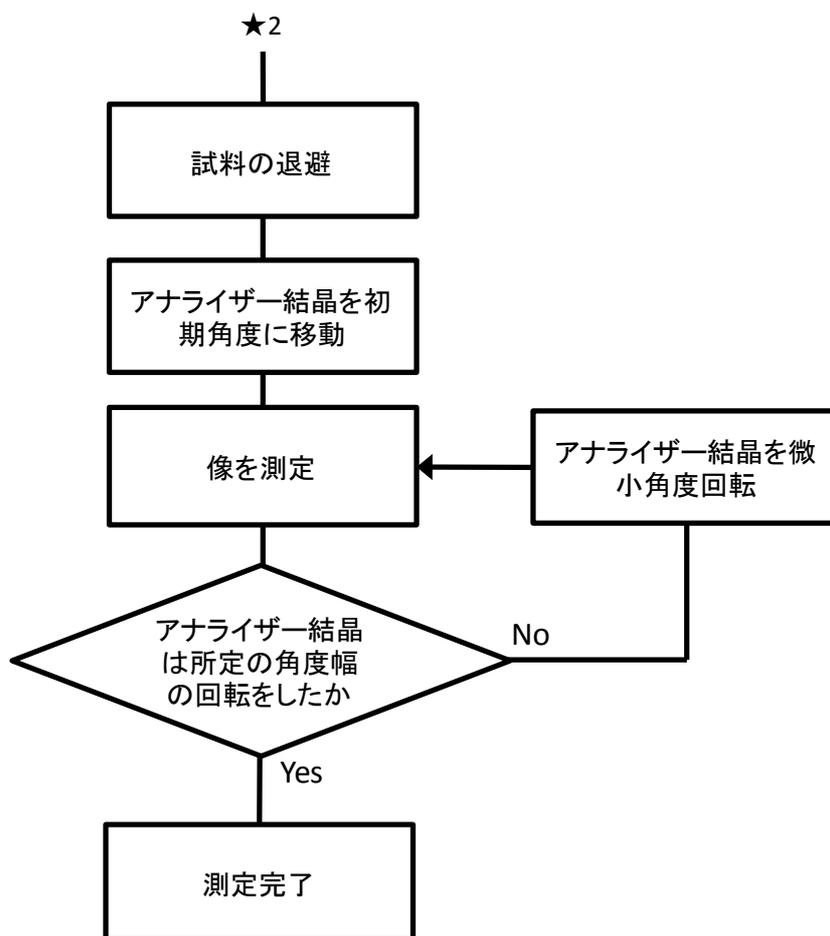


Figure 1. 3 Measurement scheme of DEI (3/3).

2. ガスハイドレート率からの氷膜厚さの算出手順

初期の天然ガスハイドレートペレット体積 V_0 と、分解して氷膜厚さが x になったときの天然ガスハイドレートペレットの体積 V は

$$V_0 = 4/3 \pi r_0^3 \quad (1)$$

$$V = 4/3 \pi r^3 = 4/3 \pi (r_0 - x)^3 \quad (2)$$

r_0 : 初期の天然ガスハイドレート (=ペレット) 半径

r : 氷膜厚さ x になったときの天然ガスハイドレート半径

(1)式と(2)式の両辺を割ると

$$V/V_0 = ((r_0 - x)/r_0)^3 \quad (3)$$

となる。

初期の天然ガスハイドレート率を基準とする分解率 β は

$$\beta = (H_0 - H)/H_0 \quad (4)$$

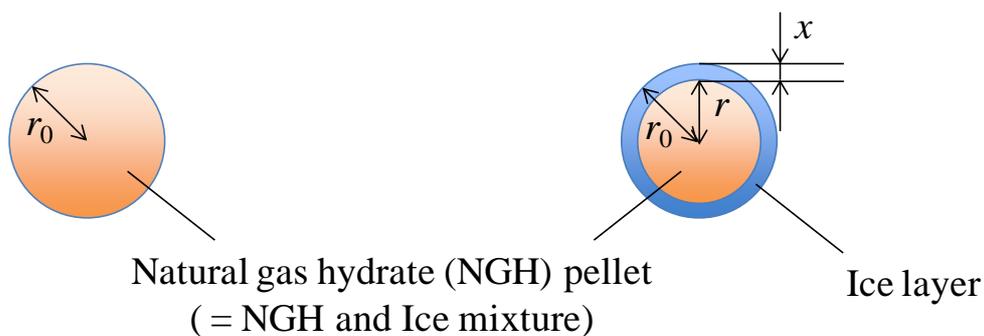
H_0 = 初期の天然ガスハイドレート率

H = 任意の時間貯蔵した後の天然ガスハイドレート率

となるため、残存率 α は

$$\alpha = 1 - \beta = 1 - (H_0 - H)/H_0 = H/H_0 \quad (5)$$

となる。



Hydrate ratio : H_0

NGH and Ice
mixture volume : V_0

Hydrate ratio : H

Shrunk core volume of
NGH and Ice mixture : V

Ice layer volume : V_I

Pellet volume : $V_0 = V + V_I$

Figure 2.1 Surface dissociation model of natural gas hydrate pellet.

ここで、天然ガスハイドレートペレット（ハイドレートと氷の混合物）の密度を ρ_p 、試料の初期重量を w_0 、初期の試料中のハイドレート重量を w_{h0} (w_0 と融解後の水重量 w_w の差、すなわち初期のガス重量から算出)、貯蔵後の試料中のハイドレート重量を w_h (w_0 と貯蔵後の試料重量 w_x の差、すなわち分解で放出したガス重量から算出) とすると、天然ガスハイドレート率 H_0 、 H は

$$H_0 = w_{h0} / w_0 \quad (6)$$

$$H = w_h / w_0 \quad (7)$$

のように定義される。

(6)、(7)より

$$\begin{aligned} H / H_0 &= w_h / w_{h0} \\ &= V \rho_p / (V_0 \rho_p) \\ &= V / V_0 \end{aligned} \quad (8)$$

(5)、(8)より

$$V = \alpha V_0 \quad (9)$$

となるため、(3)、(9)より

$$\begin{aligned} \alpha &= ((r_0 - x) / r_0)^3 \\ \alpha^{(1/3)} &= 1 - x / r_0 \\ x &= r_0 (1 - \alpha^{(1/3)}) \end{aligned} \quad (10)$$

となり、氷膜厚さ x は初期の天然ガスハイドレート半径 r_0 と天然ガスハイドレートの残存率 α から求められる。