

氏 名 三町 博子

学位(専攻分野) 博士(工学)

学位記番号 総研大乙第244号

学位授与の日付 平成28年3月24日

学位授与の要件 学位規則第6条第2項該当

学位論文題目 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

論文審査委員 主 査 教授 足立 伸一
准教授 兵藤 一行
教授 河田 洋
教授 木村 正雄
准教授 内田 努 北海道大学大学院

論文内容の要旨
Summary of thesis contents

資源の乏しい日本において、エネルギーの安定供給はエネルギーセキュリティの観点から極めて重要である。中国、インドを中心として、年々着実に増加するエネルギー需要に伴い、天然ガスの生産形態も広がりを見せている。在来型の大規模ガス田だけでなく、非在来型のガスであるシェールガスなども生産の対象となり、2040年にはガス生産の35%が非在来型のガスになると試算されている。また、これらのガスの輸送方法として従来のパイプラインや液化天然ガス以外に、圧縮天然ガスや天然ガス液、そして天然ガスハイドレートを利用する研究開発が行われている。

天然ガスハイドレートは、水分子が形成する籠状構造をメタン、エタン、プロパン等の天然ガス分子が占有した包接水和物であり、低温、高压の条件の下で生成する。例えばメタンのみを包接するメタンハイドレートは、273 K (0 °C)ではメタンガス圧力2.6 MPa程度が必要である。通常、天然ガスハイドレートは大気圧では氷点下数十度という低温で安定に存在するが、253 K(-20 °C)で生成雰囲気からの大気圧に急減圧すると、生成平衡条件の範囲外である同条件であっても準安定に存在する自己保存と呼ばれる現象が知られている。また、天然ガスハイドレートは自身の体積の約170倍ものガスを包蔵できることから、天然ガスの輸送・貯蔵媒体としての利用が期待されている。また、ガスハイドレートの自己保存効果は貯蔵する温度や圧力、包接するガスの種類、試料のサイズ、ガスハイドレート試料中に混在する電解質等によって変化し、未だ自己保存現象の発現機構は明らかになっていない。しかしながら、自己保存したガスハイドレートの表面には氷の存在が確認されており、これらの氷と自己保存の関係を明らかにすることで自己保存現象の発現に寄与する条件がより明確になる。

氷の分布と自己保存の関係を明らかにしようとする多くの研究事例はあるが、天然ガスハイドレートと氷は密度差が小さいために吸収型のX線CTでは、放射光を利用しても識別ができない。一方、放射光を利用した位相X線CT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法である。軽元素において位相シフトを与える散乱断面積は、強度変化のそれに比べて1000倍以上大きいため、天然ガスハイドレートと氷のようにC、H、Oのみからなる密度の近い物質であっても識別が可能である。これまでに回分式反応器やラボレベルで製造した天然ガスハイドレートでは、位相X線CTによる氷の分布の取得に成功しているが、より大規模な製造を想定した連続式装置やベンチスケール以上の規模で製造されたガスハイドレートによる報告は無い。

そこで本論文では、

1. 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内部構造を位相X線CT等の手法を用いて明らかにし、製造条件にフィードバックしてより貯蔵性の高い天然ガスハイドレートペレットを製造すること
2. 基礎実験として、天然ガスハイドレートペレットの試料サイズと貯蔵性の関係とともに、位相X線CTにより試料内部の密度分布を明らかにし、貯蔵に適する試料サイズを提示すること
3. 天然ガスハイドレートペレットの原料水として海水の利用を検討する基礎実験として、塩化ナトリウムを含むメタンハイドレートペレットの貯蔵性の取得と位相X線CT等による試料の内部構造の取得を行い、電解質を含むメタンハイドレートペレット

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

のガス貯蔵媒体としての利用条件を提示することを目的とした。

位相X線CTにおける位相シフトの検出方法として、X線が試料を透過する際の屈折から位相シフトの空間微分量を検出する屈折法(DEI: Diffraction Enhanced Imaging)、X線干渉計によって位相シフトを強度に変化して検出する干渉法(XII: X-ray Interferometric Imaging)の2手法を使用した。これらの手法による測定は、放射光科学研究施設において35 keVの放射光単色X線を利用して実施した。両手法を比較した場合に、密度分解能はやや劣るがダイナミックレンジが大きいDEI法は、天然ガスハイドレートペレット試料の表面を含む部分、すなわち氷膜が存在すると考えられている部分に適用し、密度分解能が1 mg/cm³程度まで高いXII法は天然ガスハイドレートペレット試料の内部を削り出した試料に適用した。これに加えて、目的に応じて、試料の重量変化測定による貯蔵試験、結晶構造取得のための粉末X線回折、ミクロな内部構造取得のためのSEM観察を実施した。

その結果、

1. 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において、貯蔵性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、複数の製造工程の温度を、メタンハイドレートの生成平衡温度以下に調整することが重要であること
2. そのように製造された天然ガスハイドレートペレットは約3ヵ月後にもペレット重量の約7割の天然ガスハイドレートを保持することが可能で、表面には100 μm程度の氷膜が存在したこと
3. 試料サイズ1 mm~33 mmの範囲では、基礎実験試料の表面には300 μm程度の氷膜が存在し、貯蔵初期のガス包蔵量の観点からは試料サイズ10 mm以上の天然ガスハイドレートペレットが望ましいこと
4. 塩化ナトリウムを0.5 wt%~2.7 wt%含むメタンハイドレートペレットは、塩化ナトリウム濃度の高いほうが貯蔵性は悪く、貯蔵後のメタンハイドレートペレットの氷の分布から試料の内部でも分解が進行すること
5. 塩化ナトリウムを0.5 wt%含むメタンハイドレートペレットが塩化ナトリウムを添加しないものと同等の貯蔵性能になるためには、試料サイズ10 mm以上が望ましいことを明らかにした。

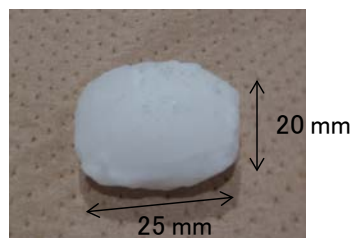


Figure 1 Photograph of natural gas hydrate pellet.

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

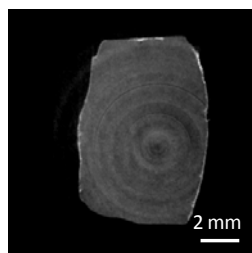


Figure 2 Cross section image of natural gas hydrate pellet by XII.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

三町 博子氏は、「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」の標題で、博士論文審査の発表を行った。

エネルギーの安定供給は、資源の乏しい日本において国家的重要課題である。世界的には、ガス田で採掘されるメタン、エタン、プロパンなどの混合ガスである天然ガスの生産形態の多様化が進んでおり、在来型の大規模ガス田だけでなく非在来型のガスであるシェールガスなどが生産の対象となっている。これらのガスの輸送方法として従来のパイプラインや液化天然ガス以外に、圧縮天然ガスや天然ガスハイドレートを利用する研究開発が世界各国で進められている。ガスハイドレートは、温度マイナス 20 度以下程度で、水分子が形成する籠状構造の中にガス分子が取り込まれたものであり、天然ガスハイドレートやメタンガスのみで生成されるメタンガスハイドレートなどが知られている。天然ガスハイドレートは自身の体積の約 170 倍ものガスを包蔵できることから、天然ガスの輸送・貯蔵媒体としての利用が期待されている。特に、天然ガスハイドレートをペレット化することにより、長期間の保存が可能となる「自己保存効果」が発現することが知られているが、なぜペレット化することにより長期保存が可能となるのか、そのメカニズムが明らかではなかった。

これらの社会的背景をもとに、本論文ではより長期の保存が可能な天然ガスハイドレートペレットを開発するという観点から、ペレットの「自己保存効果」メカニズムに関する知見を得ることを目的にして、画像の濃度分解能に優れる放射光位相 X 線イメージング法を利用した天然ガスハイドレートペレットの物理的特性に関する以下の基礎的評価研究を行った。

1. 製造条件の異なる天然ガスハイドレートペレットの位相 X 線イメージングを行うことにより、天然ガスハイドレートペレットの自己保存効果のメカニズムに関する知見を得ること。これにより、より貯蔵性の高い、実用的な天然ガスハイドレートペレットの製造工程に関する知見を得ること。
2. 天然ガスハイドレートペレットの原料水として海水の利用を検討するため、電解質を含むメタンハイドレートペレットの位相 X 線イメージングを行い、ガス貯蔵媒体としての利用に関する知見を得ること。

その結果、以下のことが明らかとなった。

1. メタンハイドレートの生成平衡温度以下で製造された天然ガスハイドレートペレットを温度マイナス 20 度、大気圧条件下で保存した結果、ペレットの表面にのみ厚さ 100 μ m 程度の氷膜が存在し、氷膜内部の天然ガスハイドレートペレットは均質に保たれており、約 3 ヶ月後にも重量の約 7 割の天然ガスハイドレートを保持するのに対し、製造工程においてメタンハイドレートの生成平衡温度を超える製造条件の場合には、ペレット表面だけでなくペレット内部にもひび割れが生じることにより、天然ガスハイドレートの貯蔵性能が低下すること。
2. 天然ガスハイドレートペレットの自己保存効果は、ペレット内部で均質な天然ガスハイドレートの表面が安定な氷膜に覆われることで実現していること。
3. 貯蔵性の観点から、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、複数の製造工程の温度をメタンハイドレートの生成平衡温度以下に調整することが重要であること。
4. 塩化ナトリウムを 0.5wt%~2.7wt%含むメタンハイドレートペレットでは、塩化ナトリウム濃度が高くなるほど、ペレット内部に塩化ナトリウムが析出することによるひび割れ等が生じて貯蔵性が低下し、試料の内部でもメタンハイドレートペレットの分解が進行すること。
5. 塩化ナトリウムを 0.5wt%含むメタンハイドレートペレットが塩化ナトリウムを添加しないものと同等の貯蔵性能になるためには、試料サイズ 10 mm 以上が望ましいこと。

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

これらは、氷とガスハイドレートという密度の近い物質の空間的な分布を、放射光位相 X 線イメージング法で定量的に評価することによって初めて可能となった学術的知見であると判断されるとともに、産業における製造工程に直結する価値のある知見であると判断される。特に上記 1、4 については、関連分野において、世界的に評価される研究成果である。研究成果の一部は、すでに査読付き英文学会誌に掲載されるとともに、国際会議における英語での発表がなされている。

予備審査での指摘事項を考慮して、学術研究を主題とする標題に変更するとともに、その他の個々の指摘事項に関して対応がなされたと判断される。論文については、学術的な知見と産業界で利用が期待される知見が明瞭に区別して記述されており、今回の研究で得られたオリジナリティのある研究成果が明確な表現で記述されていることから、博士論文本審査は合格であると判断した。