

DEI 法による天然ガスハイドレート成形物の位相 X 線イメージング

三町博子

三井造船株式会社 〒290-8531 千葉県市原市八幡海岸通 1

竹谷 敏

産業技術総合研究所 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

米山明男

株式会社日立製作所 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

兵藤一行

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

武田 徹

北里大学医療衛生学部 〒252-0373 神奈川県相模原市南区北里 1-15-1

要旨

世界的なエネルギー需要の高まりに伴い、天然ガスの流通形態は従来のパイプラインや液化天然ガスに加えて、天然ガス液、天然ガスからの液体燃料化など多様化が進んでいる。天然ガスハイドレートはその一つの候補であり、ガス密度の高さと自己保存効果を利用した穏やかな条件下での貯蔵性能の高さが特徴である。自己保存効果の発現した天然ガスハイドレートでは表面に氷が存在していることが知られているが、その分布状態と自己保存効果との関係は明らかになっていなかった。今回、位相 X 線イメージングにおいて **Diffraction Enhanced Imaging (DEI)** 法を利用して天然ガスハイドレート成形物の内部の天然ガスハイドレートと氷の分布を解析したので、天然ガスの貯蔵性能とともに紹介する。

1. はじめに

1.1 天然ガスの輸送

エネルギー資源の少ない日本にとって、それらの安定確保は常に大きな関心事である。加えて、近年の中国やインドなどの急速な経済発展によって世界的にエネルギー需要は高まり続けている¹⁾。とりわけ天然ガスは燃焼時の二酸化炭素排出量が石炭や石油に比べて少ないことから利用が拡大しており、在来型の大規模なガス田だけでなく、シェールガスなどの非在来型のガスの開発が進んでいる。同時にガスの輸送・貯蔵方法もパイプライン、液化天然ガス (LNG)、圧縮天然ガス (CNG)、天然ガスからの液体燃料化 (GTL) 燃料、天然ガス液 (NGL) など選択肢が広がりつつあり^{1,2)}、将来的には天然ガスの貯蔵状態と供給地の環境に応じてより適切な手法を選ぶことが可能になると期待される。天然ガスハイドレートはこれらに並ぶ天然ガス供給方法の一つとして研究対象になっており、CNG に比べて貯蔵圧力が低いこと、LNG に比べて輸送、貯蔵温度が穏やかであることが特徴である³⁻⁷⁾。

1.2 天然ガスハイドレートとは

天然ガスハイドレートとは水分子の作る籠構造の中に、天然ガスの主成分であるメタンやエタン、プロパンなどの分子が取り込まれた包接水和物 (クラスレートハイドレート) (Fig. 1) であり、自身の体積の約160倍のガスを包接できる⁸⁾。一般的には低温、高圧条件の下で生成するた

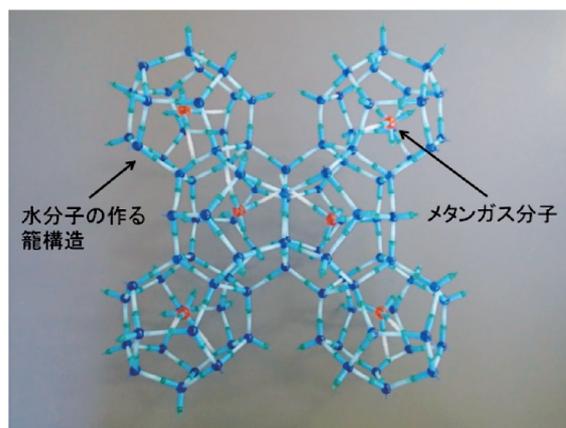


Fig. 1 (Color online) Crystal structure of methane hydrate.

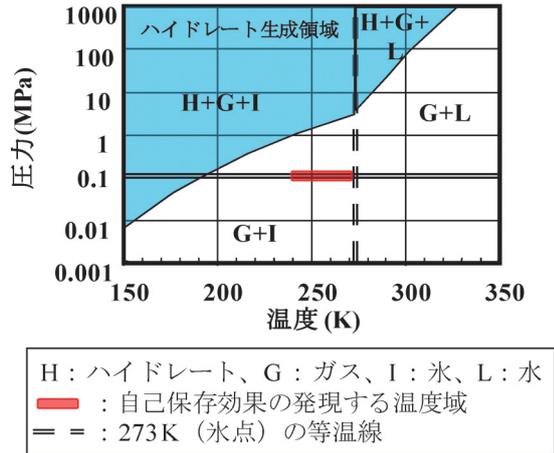


Fig. 2 (Color online) Equilibrium curve of methane hydrate.

め、天然ガスパイプラインの閉塞物質として、また自然界では数千メートルの深海底面下や永久凍土層に存在する物質として知られている。特に包接するガスがメタンの場合にはメタンハイドレートまたはメタンガスハイドレートと呼ばれ、例えば大気圧では193 K以下の温度で生成し、同条件の下では安定に存在する (Fig. 2)。一方で、氷点直下から30 K程度の温度範囲においては、大気圧でも準安定に存在する特性「自己保存効果」の発現が知られており^{9,10)}、このような特性を利用することで穏やかな条件下の天然ガス貯蔵が可能になる。

1.3 天然ガスハイドレート評価への放射光利用

自己保存効果の発現した天然ガスハイドレートの表面には水の存在が確認されており、これが自己保存効果の発現に重要であると考えられている。しかしながらその分布状況については、天然ガスハイドレートと水の密度の近さから吸収型の X 線 CT では識別が困難であり、測定には造影剤やより分子量の大きいガスの使用が必要であった¹¹⁻¹³⁾。

位相差型の X 線 CT では、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。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¹⁴⁾、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^{15,16)}。今回は位相シフトを検出する手法として低温測定対応型の屈折コントラスト (Diffraction Enhanced Imaging, 以下 DEI) 法を用いて天然ガスハイドレート成形物の断層像を取得したので、その貯蔵性能と合わせて紹介する。

Table 1 The condition for natural gas hydrate formation.

工程	ハイドレート率 %	圧力 MPa	温度 K
生成	15	5.5	278
脱水	40~60		
成形	80~90	0.1	253
冷却			
減圧	~90		



Fig. 3 (Color online) A natural gas hydrate pellet at 253 K under atmospheric pressure.

2. 実験方法

2.1 天然ガスハイドレート試料の製造および貯蔵性能評価

天然ガスハイドレート成形物の製造は主に生成、脱水、成形、冷却、減圧の主に5つの工程からなる (Table 1)^{17,18)}。生成工程では、温度278 K、圧力5.5 MPa で水とガスを攪拌接触させてハイドレート率15%程度のスラリーを生成した。ハイドレート率とは、試料中の天然ガスハイドレートの重量比率である。次に同温度、同圧力条件下、スラリーを脱水してハイドレート率を40~60%まで濃縮し、さらにそれを圧搾成形することでハイドレート率80~90%の成形物を製造した。成形物は一旦ドラムに蓄積した後、253 Kまで冷却して、大気圧に減圧して製造装置から取り出した (Fig. 3)。今回は、3種のガス組成の天然ガスハイドレート (メタン90.2%, エタン7.5%, プロパン2.3%), 6種のガス組成の天然ガスハイドレート (メタン94.4%, エタン3.1%, プロパン1.8%, イソブタン0.4%, ノルマルブタン0.3%, イソペンタン0.1%未満) を製造した。

天然ガスハイドレート成形物の貯蔵性能は、貯蔵中の天然ガスハイドレートの分解に伴うガスの放出による重量変化を基に評価した。放出したガスによる圧力上昇を避けるため外気に通じる1 mm程度の小穴を開けた容器に、製造直後の成形物10個を入れ、253 Kにて最長6日間貯蔵した。所定の時間が経過するごとに重量を計測し、貯蔵期間終了後には成形物を常温でガスと水に分解し、容器に残っ

た水の重量を計測した。試料及び水の重量からハイドレート率（試料中の天然ガスハイドレートの重量比率）を式(1)により算出し、貯蔵性能評価の指標とした。

ハイドレート率＝

$$\frac{(w_x - w_w) + (w_x - w_w) \div M_g \times n \times M_w}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

式(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 は分解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)、 M_w は水の分子量であり、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。

2.2 DEI法を利用した位相 X線イメージング

天然ガスハイドレート成形物の位相差 X線イメージングは Fig. 4 に示す低温測定対応型の DEI システムにより実施した¹⁹⁾。本手法では、屈折角が位相シフトの空間的な微分の関数として与えられることに基づき、試料によって生じた X線の屈折角を検出し、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。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。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。

入射 X線のエネルギーは35 keV とし、光源は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-14C を使用した。X線は低温チャンバー内の試料を透過して屈折し、その後アナライザー結晶で回折されて検出器に入る。試料は、不要な分解を防ぐため150 K 以下の液体窒素蒸気の雰囲気中で加工し、また、表面に起因するアーチファクトの低減と分解防止のため、測定中は193 ± 1 K の酢酸メチル液に浸した。本システムにおいて密度分解能 ~ 0.01 g/cm³¹⁴⁾、空間分解能 0.04 mm¹⁵⁾ で天然ガスハイドレート成形物の断層像を取得した。

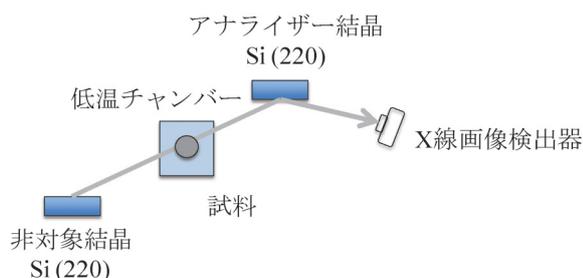


Fig. 4 (Color online) Top view of the DEI system with a cold chamber.

3. 結果

3.1 天然ガスハイドレート成形物の貯蔵性能

Fig. 5 に天然ガスハイドレート成形物の253 Kにおける貯蔵に伴うハイドレート率の変化を示す。メタン、エタン、プロパンの3種のガスを包接する天然ガスハイドレート (Fig. 5における3組成 GH)、メタンからイソペンタンまでの6種の炭化水素ガスを包接する天然ガスハイドレート (Fig. 5における6組成 GH) の初期値はともに82% (水和数 $n=6.07^{20}$) としたときの10個の成形物の平均値) であった。5日経過すると、3種のガスを包接する天然ガスハイドレートは81%に、6日経過すると6種のガスを包接する天然ガスハイドレートは80%にハイドレート率は減少したが、包接ガスの種類が異なる場合にも、5日間程度であれば重量の8割が天然ガスハイドレートとして保持される高い貯蔵性を確認した。

3.2 DEI法による天然ガスハイドレート成形物の構造解析

このように高い貯蔵性を示す天然ガスハイドレート成形物の内部の状態を DEI法を利用した位相 X線イメージングにより取得した。Fig. 6 は253 K に27日間貯蔵した6種のガスを包接する天然ガスハイドレート成形物の一部の断

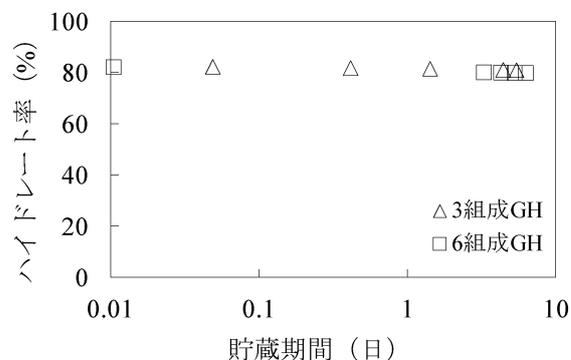


Fig. 5 Change of the natural gas hydrate ratio along with time.

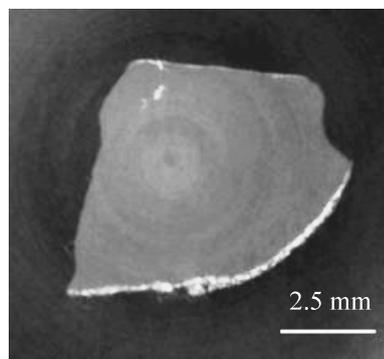


Fig. 6 Cross section image of a part of natural gas hydrate formed from 6 mixed gases after storage for 27 days at 253 K.

層像である²¹⁾。本試料は上述の3.1のように期間中のハイドレート率変化を複数回に亘って測定することは行っていないが、期間経過後のハイドレート率は85%以上であることを確認した。天然ガスハイドレートは分解に伴いガスが放出されて、同時に籠構造を形成していた水は氷になるため、氷の分布は分解進行の指標になる。Fig. 6では密度の違いは色調に反映されており、黒色が酢酸メチル液、灰色が天然ガスハイドレート、白色が氷を示し、色調が明るいほど密度の小さい物質となる。なお、図の中心に見られる年輪状の様子はアーチファクトであり、試料の密度分布に起因するものではない。試料の直線的な縁は測定直前に液体窒素蒸気雰囲気中で加工した面であり、曲線的な縁は天然ガスハイドレート成形物の未加工の表面である。加工面の近くに若干の氷が見えるが、それ以外の部位には見られないことからこの氷は貯蔵に伴う分解の結果ではなく、試料加工時に偶然入ったものと推測する。また、成形物の未加工表面を覆うように氷が分布し、その内部にある天然ガスハイドレートは色調が均一であった。すなわち、氷膜で覆われた天然ガスハイドレート成形物の内部は貯蔵中に明確な分解が無く、27日間の貯蔵後に確認された高いハイドレート率のとおり天然ガスハイドレートが保存されたことが DEI法により示された。

4. まとめ

天然ガスの輸送形態の多様化に伴い、貯蔵方法の一つの可能性として天然ガスハイドレートに着目し、その特性を調べた。メタン、エタン、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタンのうち、3種または6種のガスを包接する天然ガスハイドレート成形物を製造し、253 Kで貯蔵した結果、包接する炭化水素ガスの種類によらず、5日後にも重量割合で80%の天然ガスハイドレートが保持されていることがわかった。また、低温測定に対応した DEI法を利用した位相 X線イメージングによって天然ガスハイドレートの形態観察を行った結果、天然ガスハイドレート成形物にはその表面を覆うように氷が存在し、さらにその内部は天然ガスハイドレートの分解が抑制されていることが明らかになった。

謝辞

本研究における DEI法を利用した位相 X線イメージングは高エネルギー加速研究機構放射光施設の2012年度フロンティア形成事業「フロンティア形成事業「フロンティア形成事業」の産業利用促進」の産業利用促進課題2012I001の下で

行った。

参考文献

- 1) Exxon Mobil Corporation, The Outlook for Energy: A View to 2040, 2015.
- 2) S. Thomas and R. A. Dawe: *Energy* **28**, 1461 (2003).
- 3) J. S. Gudmundsson: US Patent 5,536,893A, Jul. 16, 1996.
- 4) H. Najibi, R. Rezaei, J. Javanmardi, K. Nasrifar and M. Moshfeghian: *Appl. Therm. Eng.* **29**, 2009 (2009).
- 5) Y. Tamsilian, A. N. Ebrahimi and A. Ramazani: *J. Dispr. Sci. Technol.* **34**, 259 (2013).
- 6) H. Shirota, K. Hikida, Y. Nakajima, S. Ota, T. Takaoki, T. Iwasaki and K. Ohgaki: *Recent Adv. Mar. Sci. Technol.*, 161 (2002).
- 7) G. Rehder, R. Eckl, M. Elfgen, A. Falenty, R. Hamann, N. Kähler, W. F. Kuhs, H. Osterkamp and C. Windmeier: *Energies* **5**, 2499 (2012).
- 8) E. D. Sloan: *Nature* **426**, 353 (2003).
- 9) V. S. Yakushev and V. A. Istomin: *Physics and Chemistry of Ice*, Hokkaido University Press, 136 (1992).
- 10) L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby and W. B. Durham: *J. Phys. Chem. B* **105**, 1756 (2001).
- 11) M. M. Murshed, S. A. Klapp, F. Enzmann, T. Szeder, T. Huthwelker, M. Stampanoni, F. Marone, C. Hintermüller, G. Bohrmann, W. F. Kuhs and M. Kersten: *Geophys. Res. Lett.* **35**, L23612 (2008).
- 12) P. Kerkar, K. W. Jones, R. Kleinberg, W. B. Lindquist, S. Tomov, H. Feng and D. Mahajan: *Appl. Phys. Lett.* **95**, 024102 (2009).
- 13) Y. Jin, J. Nagao, J. Hayashi, W. Shimada, T. Ebinuma and H. Narita: *J. Phys. Chem. C* **112**, 17253 (2008).
- 14) A. Yoneyama, J. Wu, K. Hyodo and T. Takeda: *Med. Phys.* **35**, 4724 (2008).
- 15) S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, T. Takeda, H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, K. Sano, H. Yamawaki and Y. Gotoh: *J. Phys. Chem. C* **115**, 16193 (2011).
- 16) S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, H. Mimachi, M. Takahashi, K. Sano, K. Hyodo, T. Takeda and Y. Gotoh: *J. Phys. Chem. C* **116**, 13842 (2012).
- 17) K. Watanabe, K. Suganoya, T. Yoshida, K. Ogawa, S. Nanbara and S. Imai: U.S. Patent 8,096,798 B2, Jan. 17, 2012.
- 18) M. Takahashi, N. Kanda, K. Sano and T. Iwasaki: U.S. Patent 8,921,626 B2, Dec. 30, 2014.
- 19) S. Takeya, K. Honda, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Ueda, A. Miyamoto, T. Hondoh, A. Hori, D. Sun, R. Ohmura, K. Hyodo and T. Takeda: *J. Synchrotron Rad.* **19**, 1038 (2012).
- 20) R. Kumar, P. Linga, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester and P. Englezos: *AIChE J.* **54**, 2132 (2008).
- 21) 佐野健一, 高橋正浩, 三町博子, 伊藤真人, 後藤義人, 竹谷敏, 上田和浩, 米山明男: 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業「フロンティア形成事業」の産業利用促進」の利用報告書, 2012I001 (2012).

著者紹介



三町博子

三井造船株式会社 技術開発本部 千葉技術開発センター 主任

E-mail: h-mimachi@mes.co.jp

専門：ガスハイドレート物性

【略歴】

2006年3月大阪大学大学院原子力工学専攻博士前期課程修了。2006年4月より現職。



兵藤一行

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 准教授

E-mail: kazuyuki.hyodo@kek.jp

専門：医学物理、放射光科学

【略歴】

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



竹谷 敏

国立研究開発法人産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 精密結晶構造解析グループ 主任研究員

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

専門：温度制御下におけるX線イメージング、粉末X線結晶構造解析

【略歴】

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



武田 徹

北里大学医療衛生学部 教授

E-mail: t.takeda@kitasato-u.ac.jp

専門：核医学

【略歴】

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



米山明男

株式会社日立製作所 研究開発グループ 主任研究員

E-mail: akio.yoneyama.bu@hitachi.com

専門：X線イメージング

【略歴】

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

Phase contrast X-ray imaging of a gas hydrate pellet using DEI method

- Hiroko MIMACHI** Mitsui Engineering and Shipbuilding Co., Ltd.,
1 Yawatakaigandori, Ichihara, Chiba 290-8531, Japan
- Satoshi TAKEYA** National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
- Akio YONEYAMA** Hitachi Ltd., Research & Development Group,
1-280 Higashi-koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo, 185-8601, Japan
- Kazuyuki HYODO** High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
- Tohoru TAKEDA** Allied Health Sciences, Kitasato University,
1-15-1 Kitasato, Minami-ku, Sagami-hara, Kanagawa 252-0373, Japan

Abstract With rise of a world energy demand, natural gas distribution channels are getting diversified into not only conventional ways such as pipeline and liquefied natural gas but also natural gas liquids, gas to liquids and so on. Natural gas hydrate has been developed as one of the candidate for natural gas distribution channels. It is notable that the natural gas hydrate shows higher energy density and higher stability caused by the self-preservation phenomenon under mild temperature and ambient pressure condition. Ices on the surface of the natural gas hydrate are observed when it is under self-preservation, but the precise mechanism between covering ice and self-preservation is not cleared. We analyzed the distribution of natural gas hydrates and ices in the natural gas hydrate pellets using a phase contrast X-ray imaging equipped with Diffraction Enhanced Imaging (DEI) system and introduce the results from DEI and the stability of the natural gas hydrates as a tool of natural gas storage.