慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	海水系におけるクラスレート水和物の結晶成長 : 新規エネルギー技術の高度化に向けて
Sub Title	Crystal growth of clathrate hydrates in systems with seawater : towards advancement of novel energy technologies
Author	大村, 亮(Omura, Ryo)
Publisher	
Publication year	2013
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2012.)
JaLC DOI	
Abstract	海水とゲスト物質流体相とから成る液・液,あるいは気・液系におけるクラスレートハイドレートの生成と結晶成長を視覚的に観測して, その結晶形態(結晶モルフォロジー)と結晶成長速度とを明らかにした. ハイドレートの生成・分解を活用した海水淡水化やハイドレートを用いる天然ガス輸送・貯蔵技術の開発への貢献を意図して, シクロペンタン, メタン, エタン, プロパン等の炭化水素系ガスをゲスト物質として用いた. 観測実験結果と結晶成長の駆動力の関係を整理する解析から海水中の塩がハイドレート生成系における核生成と結晶成長とに及ぼす影響を明らかにした.
Notes	研究種目 : 若手研究(B) 研究期間 : 2010 ~ 2012 課題番号 : 22760157 研究分野 :熱工学 科研費の分科・細目 : 機械工学・熱工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_22760157seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２５年　３月３１日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2010～2012
課題番号：２２７６０１５７
研究課題名（和文）　海水系におけるクラスレート水和物の結晶成長(新規エネルギー技術の高度化に向けて)
研究課題名（英文）　Crystal growth of clathrate hydrates in systems with seawater - towards advancement of novel energy technologies
研究代表者
大村　亮（OHMURA RYO）
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号：70356666

研究成果の概要（和文）：海水とゲスト物質流体相とから成る液・液，あるいは気・液系におけるクラスレートハイドレートの生成と結晶成長を視覚的に観測して，その結晶形態（結晶モルフォロジー）と結晶成長速度とを明らかにした．ハイドレートの生成・分解を活用した海水淡水化やハイドレートを用いる天然ガス輸送・貯蔵技術の開発への貢献を意図して，シクロペンタン，メタン，エタン，プロパン等の炭化水素系ガスをゲスト物質として用いた．観測実験結果と結晶成長の駆動力の関係を整理する解析から海水中の塩がハイドレート生成系における核生成と結晶成長とに及ぼす影響を明らかにした．

研究成果の概要（英文）：Experiments were performed to visually observe the clathrate hydrate crystal growth in the systems with seawater, thereby investigating the effects of salts in seawater on the crystalline morphology of the hydrate crystals and the crystal growth rates.　Considering the relevance to the natural gas storage/transportation in the form of hydrates and the hydrate-based desalination, cyclopentane and hydrocarbon gases were used as the guest substances.　The results were analyzed in terms of the driving force of the crystal growth revealed the effects of salts in seawater on the nucleation and the subsequent hydrate crystal growth.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
２０１０年度	1,100,000	330,000	1,430,000
２０１１年度	1,300,000	390,000	1,690,000
２０１２年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総　計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：熱工学
科研費の分科・細目：機械工学・熱工学
キーワード：クラスレートハイドレート　メタンハイドレート　海水　熱工学　結晶成長

１．研究開始当初の背景

クラスレート水和物とは，水分子が水素結合によって作るかご状構造の内部に別の物質の分子が包み込まれてできる結晶のことをいう．かご状構造を構成する水はホスト分子（ホスト物質）と呼ばれ，かご状構造内部の分子（物質）はゲスト分子（ゲスト物質）と呼ばれる．水和物は一般に高圧・低温で熱力学的に安定な物質であり（例えばメタンをゲスト物質とするメタンハイドレートの平衡

条件は 0 ℃にて 2.5 MPa 程度)，高密度にガスを包蔵する，生成・分解熱が大きいなどの特徴を持つ．またゲスト物質の化学種や組み合わせによって主に三種類の異なる結晶構造（構造 I, II, H と呼ばれる）が知られている．

過去 15 年間ほどの期間には，クラスレート水和物の物性・特性を積極的に活用した新規なエネルギー技術・環境関連技術の研究・開発が着実に進められつつある．これらの例には，クラスレート水和物の形での天然ガスや水素の輸送・貯蔵，天然に存在するメタンハイドレート資源開発などをあげることができる．これら水和物利用技術はいずれも実用化された例はなく成熟したものではないが，実用化・事業化へ向けて研究開発は着実に進展していると言える．特に天然ガス輸送･貯蔵については 5 トン/日のハイドレート製造能力を有するベンチスケールプラントの運転が行われつつある．これらの技術においては，純水ではなく海水とゲスト物質との接触によるハイドレート生成に関する知見が求められる場合が多い．これまでにも二酸化炭素海洋隔離や海域での在来型石油・天然ガス設備の運用を背景に，海水中の塩がハイドレート生成の平衡条件（生成・分解条件）に及ぼす影響については実験研究の報告例も多く，熱力学的理論モデルに基づく予測方法も確立していて，十分な理解が得られていると言える．具体的には，海水程度の質量濃度 3-4 mass%の塩が含まれる系では平衡条件は 1.5 K 程度低温条件となる（これは水の凝固点降下と同様の現象である)．しかしながら，海水中の塩がハイドレート生成の動的な面，つまり結晶の成長速度や結晶形態に及ぼす影響については実験的知見は不十分である．2002 年に塩の濃度に依存した CO2 ハイドレートの生成速度についての実験研究が報告されている以外には，塩を含むハイドレート生成系における結成成長に関する報告は理論，計算，実験のいずれについても無い．

結晶を活用した技術においては，結晶成長速度と共に結晶のモルフォロジー，すなわち幾何学的形状・大きさの理解が重要である．最近では“Crystal Shape Engineering”という用語が学術誌上で用いられることも多くなり，結晶形態の理解の重要性は高まっている．水和物を人工的に生成させて活用する技術においても，水和物結晶の個々の結晶モルフォロジー（結晶粒子のサイズや樹枝状，多面体状などの幾何学的形状）を考慮した機器の設計や生成時の熱力学的・流体力学的条件の設定が重要性が強く認識されつつある．

具体的に述べれば，個々の結晶粒子の大きさと樹枝状か多面体状かというような結晶モルフォロジーは，水和物スラリーの脱水や搬送に必要な動力にに大きく影響し，また生成した水和物の保存性や分解速度にも大きな影響を有する．申請者らは，水和物結晶のモルフォロジーと大きさが水和物結晶成長の駆動力に応じて，数十ミクロン程度の樹枝状あるいは棒状から数ミリの大きさを有する柱状あるいは多面体状へと変化することを明らかにしてきた．このような知見を海水系において成長する水和物についても得る必要がある．海水系においては，塩が水和物結晶内部には取り込まれることなく水中に排出されるため，成長しつつある水和物結晶の近傍において水中の塩の濃度が高まり，水和物の結晶成長速度を低下させると共に結晶形態や結晶の大きさに影響を与えることが予測される．

２．研究の目的

クラスレート水和物の生成・分解を活用した新規技術においては，純水ではなく，海水からの水和物生成に関する知見が不可欠となる場合が多い．これらには海上ガス田での天然ガスハイドレート化による天然ガス輸送・貯蔵技術，海水淡水化，二酸化炭素の海域地中隔離などを挙げることができる．これまでに海水中の塩がハイドレートの生成・分解平衡条件に及ぼす影響については多くの知見があるが，動的な特性である結晶成長・結晶形態・成長速度等については実験的知見が不足している．本研究では，人工海水から生成するハイドレートの結晶成長過程について視覚的観測実験を実施し，海水中の塩が結晶成長に及ぼす影響を明らかにする．

３．研究の方法

本研究で用いた実験装置の模式図を図 1 に示す．ガラス製の試験管(外径 10 mm，内径 8 mm，高さ 90 mm)に NaCl 水溶液，ゲスト物質流体を入れ，これらの流体相界面上に生成・成長するハイドレートを顕微鏡で観察した．また，顕微鏡に取り付けた CCD カメラを用いて電子データとして観察画像を保存した．

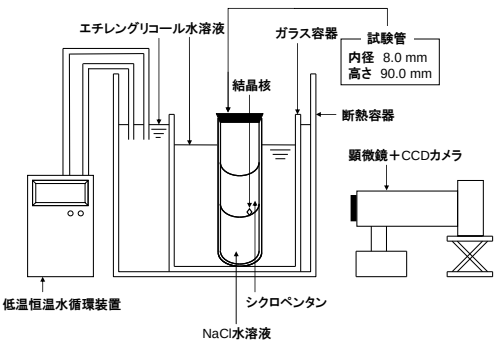

図 1　ハイドレート生成成長観測装置

サブクール度を決定するため，観察実験を行う前に各系での平衡温度を測定した．一度ハイドレートを生成させた後，徐々に系の温度を上昇させ，ハイドレートが完全に溶解する直前の温度を平衡温度とした．サブクール度とは実験温度とハイドレートの平衡温度の差であり，結晶成長の駆動力の指標として用いることができる値である．実験温度範囲はサブクール度 1.8～5.8 K とし，系の温度を低温恒温水循環装置で設定した．系の温度の測定は，ガラス容器の中に挿入した白金測温抵抗体によって行った．なお，温度測定の不確かさは±0.1 K である。系の温度を所定の値に設定し，白金測温抵抗体による計測から温度が定常状態に達したことを確認し，その後，あらかじめ別の容器にて生成したシクロペンタンハイドレートの結晶核を微少量投入することで，人為的にハイドレート結晶の核生成を引き起こした．この結晶核を投入した時点を結晶成長開始時刻(t = 0)とした．
実験に用いた NaCl 水溶液の NaCl 質量分率は 0.05，0.07，0.23 とした．0.23 は実験系の温度-20.0°C における飽和 NaCl 水溶液の質量分率である．

４．研究成果

今回の観察結果の代表例として，図 2 に質量分率 0.05 NaCl 水溶液系，サブクール度 5.8 K の液－液界面に成長するハイドレートの観察結果を示した．他のいずれの条件下においても，ハイドレートは結晶核を投入してから界面を覆うように成長することが確認された．どの条件下においても界面に生成したハイドレートが水側に成長していく過程は見られなかった．これはシクロペンタンが水に対して不溶性であり，水中にゲスト物質が拡散しないためと考えられる．以下に，これらの観測結果のより詳細な説明とその結果の解析による議論を結晶形態と結晶成長の二つの観点について述べる．

(1) 結晶形態

図 3 に NaCl 水溶液の質量分率 0.05, サブクール度 1.8 K のときのハイドレート結晶の生成・成長過程の観察画像を示す．ハイドレート結晶核を投入した時刻を t = 0 として，数時間ごとに結晶を観察した．質量分率 0.05 の NaCl 水溶液系の平衡温度は 4.5 ˚C であった．この図と図 2 とを比較するとハイドレートの結晶形態と成長速度とはサブクール度に強く依存することがわかる．

図 4 に複数の質量分率レベルの系において複数のサブクール度の条件下にて観察されたハイドレートの代表的な結晶の画像を整理して示した．いずれの系においてもサブクール度 5.8 K 付近で 0.05～0.5 mm の剣状や細長い多角形状であることがわかる．サブクール度が 3.1 K 程度に小さくなると一辺 0.1～0.8 mm の三角形状あるいは多角形状となり，サブクール度が 1.8 K 付近まで小さくなると，一辺 0.1～1.9 mm の多角形状の結晶が観察されたことがわかる．この図からサブクール度が大きいほど結晶のサイズが小さくなっていることが確認できる．これはサブクール度が大きい場合は核生成過程において臨界核が小さいため核生成頻度が大きいか

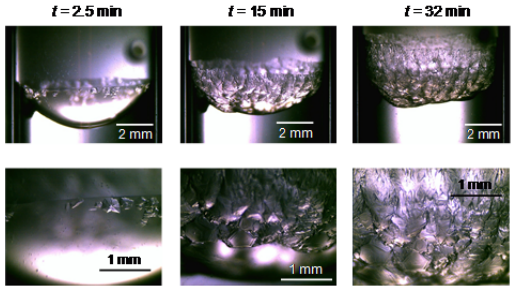

図 2　質量分率 0.07 NaCl 水溶液系，サブクール度 5.8 K の液－液界面に成長するハイドレートの連続観察画像．下段の画像は上段のものの拡大画像．

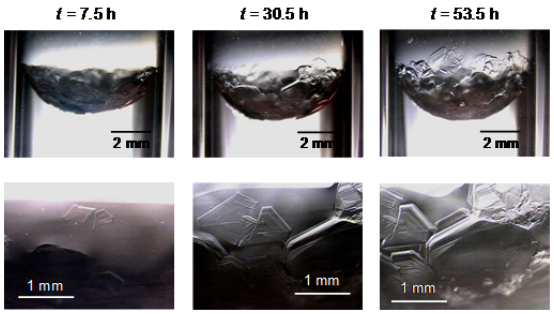

図 3　質量分率 0.05 NaCl 水溶液系，サブクール度 1.8 K の液－液界面に成長するハイドレートの連続観察画像．下段の画像は上段のものの拡大画像．

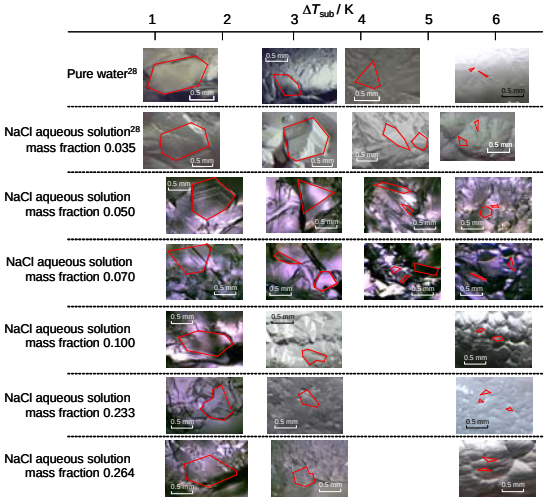

図 4　NaCl の質量分率とサブクール度とによるハイドレートの結晶形態の多様性の整理

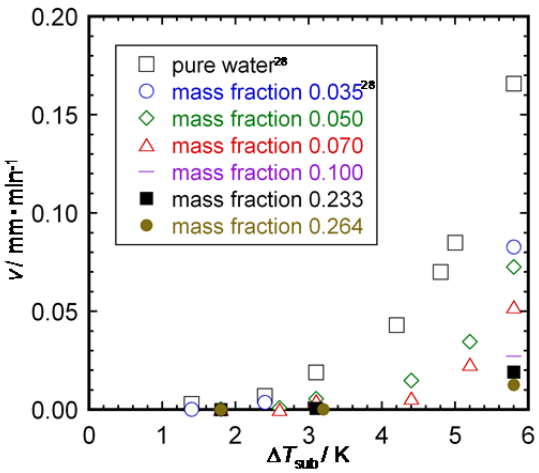

図 5　質量分率 0.05 NaCl 水溶液系, ΔT_{sub} = 1.8 K の液－液界面に成長するハイドレートの連続観察画像．下段の画像は上段のものの拡大画像．

らであるいと解釈できる．また，結晶成長の駆動力が大きいため成長の速い面と遅い面の差が大きく生じ，剣状でサイズの小さい結晶が生成すると考えられる．一方，サブクール度が小さい場合は核生成頻度が小さく，単位面積当たりの核生成数が少ない．また，結晶成長の駆動力が小さいため成長が速い面と遅い面とで成長の速度に差が生じにくい．このためサイズの大きい結晶が生成すると考えられる．

(2) 結晶成長速度

図 5 に結晶成長速度 v とサブクール度との関係を NaCl 濃度をパラメータとして示した．結晶成長速度の測定においては，観察されるある結晶に着目し，その 1 次元的な結晶成長速度を観察画像から算出したものが v である．いずれの系においてもサブクール度 1.8 K とサブクール度 5.8 K での結晶成長速度は 100 倍程度の差があり，このことからも結晶成長速度は結晶成長の駆動力に大きく依存していることがわかる．また，純水系と質量分率 0.264 NaCl 水溶液系を比較すると，同一のサブクール度であっても結晶成長速度は 100 倍程度の差があり，塩の濃度にも大きく依存することがわかる．塩の存在によってハイドレートの平衡温度が低下することはサブクール度の定義に組み込んでいるため，結晶成長の駆動力がほぼ同じ条件下でも塩の濃度によって結晶成長速度が異なることになる．この現象の明確な説明を与えることは難しいが，水中の塩の拡散が影響している可能性が推察される．

NaCl 濃度が結晶成長速度に大きな影響を及ぼすのにもかかわらず，同一のサブクール度下では NaCl 濃度によらず類似した結晶モルフォロジーがみられた．結晶形態は結晶成長速度と核生成頻度の両者によって決定される．つまり，駆動力が大きな条件では核生成頻度が大きく，各結晶の成長速度が大きいため，成長する結晶が別の結晶と接触してしまうために大きな結晶が成長することはない．一方，駆動力が小さい条件では核生成頻度が小さいために結晶の数は小さくなり，個数の限られた結晶がゆっくりと成長するために大きな結晶が成長できる．これらから NaCl 水溶液中の塩が核生成頻度に影響を及ぼしていると推察される．

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 5 件）

(1) Masatoshi Kishimoto, Satoshi Iijima and Ryo Ohmura, “Crystal Growth of Clathrate Hydrate at the Interface between Seawater and Hydrophobic-guest Liquid: Effect of Elevated Salt Concentration”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, Issue 14, 2012, pp. 5224-5229. 査読有

(2) Masatoshi Kishimoto and Ryo Ohmura, Correlation of growth rate of hydrate layer at guest/liquid-water interface to mass transfer resistance, *Energies*, Vol. 5, Issue 1, 2012, pp. 92-100. 査読有

(3) Sho Watanabe, Kota Saito and Ryo Ohmura, “Crystal Growth of Clathrate Hydrate in Liquid Water Saturated with a Simulated Natural Gas”, *Crystal Growth & Design*, Vol. 11, Issue 7, 2011, pp. 3235-3242. 査読有

(4) Kota Saito, Masatoshi Kishimoto, Ryo Tanaka, and Ryo Ohmura, “Crystal Growth of Clathrate Hydrate at the Interface between Hydrocarbon-gas Mixture and Liquid Water”, *Crystal Growth & Design*, Vol. 11, Issue 1, pp. 295-301, 2011. 査読有

(5) Kota Saito, Ryo Ohmura, Amadeu K. Sum, “Correlation of hydrate-film growth rate at the guest/liquid-water interface to mass transfer resistance,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, No. 15, pp. 7102-7103, 2010. 査読有

６．研究組織

(1)研究代表者

大村　亮（OHMURA　RYO）
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号：70356666

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし