

Liaison News

No.19
Sep 2014

〒930-8555富山市五福3190 TEL : 076-445-6938 FAX : 076-445-6939
URL : <http://www3.u-toyama.ac.jp/sangaku/>

CONTENTS

- 大学発新技術の紹介(1) 1
- 大学発新技術の紹介(2) 3
- 産学交流振興会 会員企業便り(1) ... 5
- 産学交流振興会 会員企業便り(2) ... 6
- トピックス 7
- 新任の紹介 8
- 今後の主な行事 8

大学発新技術の紹介(1)

クラスレートハイドレートの物性と応用



大学院理工学研究部(理学) 准教授 島田 互

生年月日：1965年7月

略歴：1995年北海道大学大学院理学研究科博士後期課程修了，同年国立極地研究所気水圏グループCOE研究員，1998年九州大学総合理工学研究院(日本学術振興会特別研究員)，2001年産業技術総合研究所(科学技術振興事業団重点研究支援協力員)，2005年富山大学理学部助教授，2006年同准教授，博士(理学)

共同研究可能な分野：氷やクラスレートハイドレートの物性利用，結晶成長

連絡先：076-445-6645 shimada@sci.u-toyama.ac.jp

1. 研究の背景

近年，“メタンハイドレート”という言葉が新聞やニュースでよく聞きますが，正確にはメタン・クラスレートハイドレートと呼びます。クラスレートハイドレート(Clathrate Hydrate：CHと以後略称)とは，水分子が作るカゴ状構造(以下カゴと省略)の中にさまざまなガス分子が入った結晶です。カゴの中にメタンガスが入ったものを，通称メタンハイドレートと省略しているようです。

メタン以外のガスがこのCHのカゴの中に入ることも可能で，プロパン，硫化水素や炭酸ガスも入ります。

また南極大陸の氷床と呼ばれる巨大な氷河では，積雪の空隙に存在する空気が雪と共に圧縮され，浅いところでは気泡として存在しますが，深いところではエアー・CHとして保存されています。これらは，氷床コアとして掘削され，分析されて過去数十万年の地球環境復元などの研究に利用されています。

日本近海では，メタン・CHの探査が進んでいます。そして，これらは次世代のエネルギー源としても注目されています。海底下の砂層などに含まれる固体のメタン・CHをどのように分解し，メタンガスを回収するかという技術が，さまざまな研究機関で進められています。

さて、エネルギー資源として注目されているCHですが、その物理的な性質にも面白い特徴があります。この記事では、CHの物性を利用した技術を紹介したいと思います。

2. CHの特徴

CHは、水分子とガス分子からなる結晶ですが、ガス分子は水とは結合していません。言い換えれば、ガス分子は水分子が作るカゴの中に「生け捕り」された状態になっています。このカゴには12個の水分子からなる12面体、14個の水分子からなる14面体、16個の水分子からなる16面体などの種類があります。ガス分子の大きさに応じて、いくつかの結晶構造が存在します。

次に温度圧力条件としては、低温・高圧で安定な結晶です。高温・低圧では解離して水とガスに分離します。また、カゴの中に入るガスの種類によって、平衡圧が大きく異なるのも特徴の一つです。0℃であれば、硫化水素は約1気圧以上でハイドレートになりますが、窒素であれば200気圧以上が必要です。

3. CHを利用したガス種分離技術

続いてCHの特性を応用した混合ガスから単一ガスの抽出方法について紹介しましょう。

これまでの話は水とガスだけの話でしたが、一種のオニウム塩水溶液からもセミCHと呼ばれる結晶を作ることができます。ある実験で、一昼夜かけて非常にゆっくりと成長させたこのセミCHを解離させたところ、結晶から気泡が発生しました(図1)。水溶液から結晶を成長させたのですから、ガスが入る余地などないはずだと目を疑いましたが、結晶構造を調べたところ12面体のカゴの中には何も入っていない状態だということがわかりました(図2)。この12面体にはサイズのメタンガスは入りますが、エタンガスやプロパンガスは大き過ぎて入らないのではないかと考えました。そこで、試しにメタン+プロパン、メタン+エタンの混合ガスを泡立てながらこのセミCHを作って、どのガスが含まれているかを調べました(図3)。その結果、予想どおり90%以上の割合でメタンガスのみが入っていることが確認できました¹⁾。

これは、ガスの分子サイズによる篩い分けに成功したということを示しています。このように、結晶構造との比較から、新しいCHの利用方法を見いだすことができました。この技術により特許を取得できました²⁾。

4. まとめ

さまざまな物質の特性を詳しく調べることから、これまで考えられてこなかった利用方法を見つけた事例を紹介しました。よくわからない現象も、基本に立ち返って物性から調べ直すことによって、新たな理解に繋がるものと考えています。

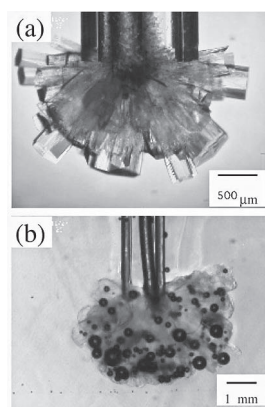


図1 セミCH結晶
(a) 成長中
(b) 解離中

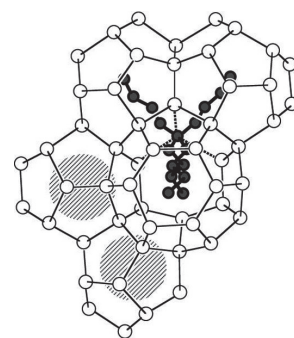


図2
セミCHの結晶構造の一部。黒い丸はオニウムイオンで、網をかけてある部分が何も入っていない12面体を指す。

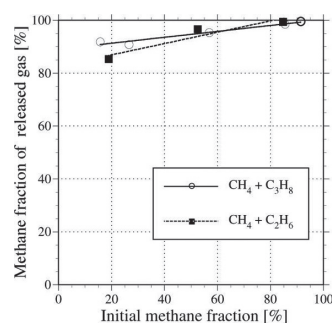


図3
混合ガスからのメタンガス分離の割合。○印はメタン+プロパン、■印はメタン+エタンの混合ガスを示し、横軸は初期のメタンガスの割合、縦軸はセミCHに含まれていたメタンガスの割合を示す

脚注

- 1) W. Shimada, et al., Japanese Journal of Applied Physics, 42, pL129-L131, (2003) .
- 2) 登録番号 第3826176号, 出願番号 特願2002-173153, 権利者 産業技術総合研究所