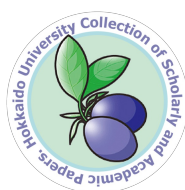




Title	ガスハイドレートを用いたガス貯蔵 : ガスハイドレートの自己保存現象からの新展開
Author(s)	竹谷, 敏; Takeya, Satoshi
Citation	低温科学, 84, 175-182
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.175
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99029
Type	departmental bulletin paper
File Information	18_p175-182_LT84.pdf



ガスハイドレートをを用いたガス貯蔵 — ガスハイドレートの自己保存現象からの新展開 —

竹谷 敏¹⁾

2025 年 9 月 3 日受付, 2025 年 10 月 14 日受理

氷点下温度でのガスハイドレートの分解は、分解によって放出される水分子の凝固により成長する氷膜により抑制されることから、自己保存と呼ばれている。このガスハイドレートの特性を用いたガス保存性や、自己保存に対する添加剤の影響、さらにはガス貯蔵に関する最近の研究の進展を紹介する。

Gas Storage Using Gas Hydrates — New Developments from the Self-Preservation Phenomenon of Gas Hydrates —

Satoshi Takeya¹

The decomposition of gas hydrates at sub-zero temperatures is suppressed by the growth of an ice film formed by the condensation of water molecules released during decomposition, a phenomenon termed self-preservation. This paper introduces gas storage properties utilizing this characteristic of gas hydrates, the effects of additives on self-preservation, and recent advances in gas storage research.

キーワード: クラスレートハイドレート, 二酸化炭素ハイドレート, 分解, 氷, メタンハイドレート
Clathrate hydrate, carbon dioxide hydrate, dissociation, ice, methane hydrate

1. はじめに

ガスハイドレート（クラスレート水和物）は包接化合物の一種で、水分子の水素結合ネットワークによって形成される多面体のかご型構造（ケージ）中に、メタンや二酸化炭素など（ゲスト）を包接する氷状の結晶である。メタンを主成分とする天然ガスを包接する天然ガスハイドレート（NGH）は、新たな天然ガス資源として注目されている。近年の気温上昇により、永久凍土中や海底下のNGHに包接されている天然ガスの大気放出による温暖化促進も危惧されている（Hassanpouryouzband et al., 2020）。本稿では、メタンを主成分としエタンやプロパンなどの炭化水素な

ど混合ガスを包接するガスハイドレートをNGH、メタンのみをゲストとして包接するガスハイドレートをメタンハイドレート（MH）、と総称する。ガスハイドレートを形成するゲストとしては、メタンや二酸化炭素の他にも200種類以上が知られ、標準状態で体積の100倍以上のガスを結晶中に包接している。ガスハイドレートは、一般に高圧（～数MPa）条件下、もしくは大気圧下においては氷点下の低温環境で安定して存在する。その結晶構造は、I型（ $Pm3n$ ）、II型（ $Fd3m$ ）、H型（ $P6/mmm$ ）の3種類が知られており、水分子で形成される12面体（ $5^{12}, 4^3 5^6 6^3$ ）、14面体（ $5^{12} 6^2$ ）、16面体（ $5^{12} 6^4$ ）、20面体（ $5^{12} 6^8$ ）の多面体ケージの組合せにより構成されている（Ripmeester et al., 2022）。

連絡先
竹谷 敏
産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門
〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1
Email: s.takeya@aist.go.jp

1) 産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門
Energy Process Research Institute (EPRI), National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

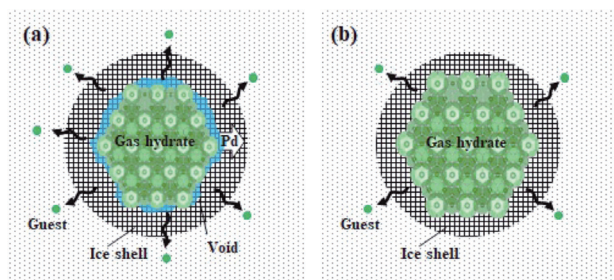


図1：ガスハイドレートの分解モデル

(a) 氷膜との間に空隙を介在するガスハイドレート、(b) 空隙を介在せずに氷膜で覆われたガスハイドレート。図中のPdは、ガスハイドレートの平衡圧力。

Fig.1: Gas Hydrate Decomposition Models

(a) Gas hydrate with a void between it and the ice film, (b) gas hydrate covered by an ice film without a void. Pd in the figure represents the equilibrium pressure of the gas hydrate.

NGHからの効率的なメタンの回収や、地球温暖化との因果関係の理解のため、ガスハイドレートの分解メカニズムの理解は重要である。その研究は古くから行われており、Handa (1986) により、氷点下温度でのキセノンおよびクリプトンハイドレートの分解時、氷の融点まで一部のハイドレートが保存されることが報告された。また、Hallbrucker and Mayer (1990) は、水蒸気蒸着法で生成したアモルファス氷から窒素、酸素、一酸化炭素、アルゴンハイドレートを生成した後、これらガスハイドレートの一部は氷の融点近傍まで残存することを見出した。さらに、Yakushev and Istomin (1992) は、塊状MHの氷融点直下温度での長期保存性に関するモデルとして、MH外表面の分解と氷膜形成によるMH分解抑制を考え、ガスハイドレートの自己保存 (self-preservation) と名付けた。その後、Takeyaほか (2001) は、MHの大気圧下で氷点下温度における氷膜の形成によるMHの分解速度の抑制が、氷膜中のメタンの拡散で律速されることを定量的に示した (図1 (a))。Sternほか (2001) は、氷融点直下の特定温度領域 (240~270 K) のみにおいて、MH安定圧力条件から大気圧まで急減圧するとMHの分解速度が極端に遅くなる”anomalous preservation”を見出した。自己保存というMHの分解特性を利用することにより、ペレット化したNGHによる液化天然ガス (LNG) に替わる天然ガス輸送が提案された (高沖, 2008)。

一方、自己保存現象の発現の有無は、ゲストの種類によって示されている。昇温でのガスハイドレート分解において、MH以外にも窒素ハイドレートなど解離圧が比較的高い種類のガスハイドレートは、昇温過程での分解が特定の温度域 (～220 K) で抑制される。これに対し、メタン+エタン混合ガスハイドレートの分解実験を行う

と、メタン+エタン混合ガスハイドレートの平衡圧はMHよりも低く安定で分解しにくいはずであるにも関わらず、自己保存は発現しない (Stern et al, 2003)。また、プロパンハイドレートなど解離圧が比較的低い種類のガスハイドレートは、200～220 K程度の温度領域で一気に分解してしまう (Takeya and Ripmeester, 2008)。

一方、界面活性剤を含む水とメタン+エタン+プロパン混合ガスとで形成された塊状のNGHでは、金属表面に圧縮されNGH内部の空隙が最小化することで、268 Kにおいても高い自己保存性を示す (Zhang and Rogers, 2008)。また、253 Kの温度条件下で減圧により大気圧に取出し保存された数cm程の塊状サンプルのX線CTを用いた非破壊内部観察で、MHは100 μm 程度の厚さの氷層に覆われ (Takeya et al., 2011)、NGHは1 mm程度の厚い氷で覆われ (Takeya et al., 2012)、共に内部構造は保存されていた。このように、エタンやプロパンなど分解しやすいガスを包接するNGHにおいても、製造方法を最適化することにより、大気圧下での保存の可能性が示されている。ガスハイドレートの分解メカニズムの理解には、結晶の熱力学的な安定性、熱拡散やガスなどの物質拡散だけでなく、ゲストと水との相互作用や分解により生じる H_2O からの氷成長など、様々な要因を考慮しなければならないであろう。

ガスハイドレートの自己保存現象に関する研究の進展は、本誌にて二度の報告をおこなってきた (竹谷, 2005; 竹谷, 2013)。前回の報告の後の10年程の間に、プラントで製造されたNGHペレットでの保存性の実証研究や、ガスハイドレートをを用いた新たなガス保存に関する技術も多く報告されている (Veluswamy et al., 2018; Ravichandran et al., 2024; Zhu, et al., 2025)。本稿においては、氷点下温度において出現するガスハイドレートの保存現象や添加剤の影響、さらにはガス貯蔵に関する最近の研究の進展を紹介する。

2. NGHペレットの自己保存

NGHの天然ガス輸送・貯蔵媒体として利用は、輸送の効率化やさらなるエネルギー需要に対応するものと期待されている。NGHを産業用途に活用するためには、NGHペレットの製造技術と貯蔵システムの確立が必要である。

NGHペレットの製造技術として、スラリー形成反応器、脱水機、成形ロール、冷却・減圧用ドラムを備えた装置により実現されている。278 Kおよび5.5 MPaの天然ガス条件下、水と天然ガスを反応器に継続的に供給してNGHスラリーを生成する。スラリーを機械的に圧搾し、水分を

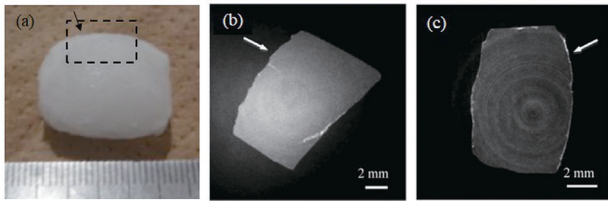


図2：NGHペレットとそのX線CT断面画像

(a) NGHペレットの全体像, (b) 製造直後に83 Kまで冷却したペレット断面像, (c) 253 Kの大気圧下で93日間保存後のペレット断面像. X線CT像中の白色部分が氷, 灰色部分がNGHである. X線CT測定のためにNGHペレット試料は点線のところから切り出して小さく整形しており, ペレット試料のもとの外表面を矢印で示されている. ここで, 画像内のリング状パターンはX線CT撮影によるアーティファクトである. 文献Mimachi et al. (2015)を改変.

Fig.2: NGH Pellets and Their X-ray CT Cross-sectional Images
(a) Overall view of NGH pellets, (b) pellet cross-section immediately after cooling to 83 K during manufacturing, (c) pellet cross-section after 93 days of storage at 253 K under atmospheric pressure. White areas in the X-ray CT images represent ice, while gray areas represent NGH. For X-ray CT measurement, the NGH pellet sample was cut from the dotted line and shaped into a small form, with the original outer surface of the pellet sample indicated by arrows. The ring-like patterns in the image are artifacts from the X-ray CT imaging process. Modified from Mimachi et al. (2015).

除去することでNGHハイドレート比率を40-60%まで増加させ, さらに回転ドラムを備えた成形工程に供給しハイドレート比率80-90%に調整する. 次に, 25×20×16 mmのピロー型NGHペレットに成形する. その後, 温度変化により圧力 (1 MPa未満) をわずかに低下させながら253 Kまで冷却, 最後に圧力を0.1 MPa/分未満の一定速度で大気圧まで解放する.

このように作成したNGHペレット (図2 (a)) は, 試料中の天然ガス量の計測から, 253 Kの大気圧下で3ヶ月以上保存をした後も, 試料中に天然ガスを貯蔵している. X線CT測定による非破壊内部観察を行うと, 図2 (b) に示される製造直後では, 図中の矢印で示されるNGHペレットの試料表面には, X線CT測定の空間分解能 ($\sim 30 \mu\text{m}$) 程度のごく薄い氷膜 (白色) がNGH (灰色) 表面に見られる. 図2 (c) は253 Kの大気圧下で3ヶ月保存した後の試料で, ペレット表面の氷膜は全体的に厚くなっているものの, ペレット内でのNGH分解による氷への変化やクラック発生などの変化は見られない (Mimachi et al., 2015). このようにNGHペレットを用いたガス貯蔵システムが可能である. また, ガスハイドレートの自己保存現象に関し, マクロスケールでのモデルの検証にも繋がっている.

NGHペレットが, 添加物なしで卓越した保存性を示した点は, 注目に値する. NGHペレットを使用して天然ガ

スを貯蔵するには, 家庭用冷凍庫と同等の能力を持つ一般的な冷凍庫があれば十分となった. 貯蔵中にNGHペレットから天然ガスがほとんど発生しないため, 必要な圧力耐性構造が低減され, 容器やタンクのコスト削減の可能性がある.

3. ガスハイドレートの自己保存に及ぼす塩の影響

電解質や界面活性剤などの添加物を含むガスハイドレートの特性は, 添加物の種類に大きく影響される. 例えば, 海水の主要成分のNaClは, ガスハイドレートの生成阻害剤として知られているが, そのガスハイドレート分解への影響についてはほとんど調べられてこなかった. NaCl水溶液からMHペレットを形成すると, 結晶化とその後の脱水による脱塩で, ペレット試料全体でのNaCl濃度は給水中の濃度よりも低くなる (Murayama et al., 2011). 電子顕微鏡観察の結果では, MHペレット試料中の微細構造は, NaClから構成される数 μm 程の層がMH粒子の周囲を取り囲んでいる (Mimachi et al., 2016). 同様の形態は, 天然の海底で採取されたNGH試料でも報告され (Stern et al., 2014), X線回折測定ではナトリウムクロライド二水和物 ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が検出されており, MHが成形される際に結晶粒界にNaClが凝集して結晶化したといえる.

NaCl, Na_2SO_4 , または MgCl_2 を含む水溶液からMHを生成すると, 昇温にともなうMHの分解は, 添加物に依存して分解速度の温度依存性が変化する (Sato et al., 2013). 海水中の塩分の約80%はNaClであるため, NaClに着目した研究が行われるようになっていく. NaCl水溶液から生成したMHペレットの場合, 図3 (a) ~ (c) に示すように, 濃度3 wt%のNaCl水溶液から生成したMHペレット (試料中の塩分濃度0.5 wt%) は, 図2の純水から生成したNGHの場合と同様に253 Kでの7日間の保存後も自己保存性を示す. これに対し, 濃度10 wt%のNaCl水溶液から生成したMHペレット (試料中の塩分濃度2.7 wt%) は, 図3 (d) に示す初期状態から図3 (e) で示す253 Kでの7日間の保存後では, MH (灰色) から氷 (白色) への分解が進行している. この分解反応は, ペレット表面だけでなく内部でも進行しており, NaCl水溶液から生成したMHペレットは自己保存性を示さない (Mimachi et al., 2016). 一方, この10wt% NaCl溶液から形成されたMHペレットの保存温度依存性として, 5 K低い248 Kでは7日後でも約90%が保存される (Takeya et al., 2018). $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の共晶温度は252 Kであり, 253 Kでは融解してNaCl水溶液になることからMH周囲の氷形成によ

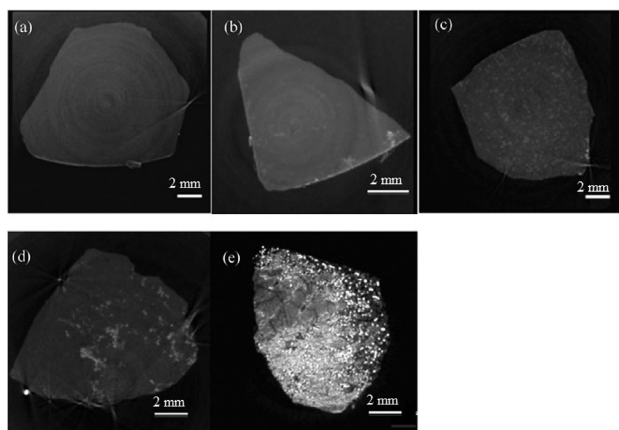


図3：NaCl水溶液から作成したMHペレット一部分のX線CT断面画像

(a) 生成直後の0.5wt% NaClを含むMH, (b) 253 Kの大気圧下で1日間保持した後のMH, (c) 253 Kの大気圧下で7日間保持した後のMH. 一方, (d) 生成直後の2.7wt% NaClを含むMH, (e) 253 Kの大気圧下で7日間保持した後のMH. 図中の灰色部分がNGH, 白色部分が氷である. (e)に示される2.7wt% NaClを含むMHペレットでは, 内部のほとんどが分解して氷に変化している. 文献Mimachi et al. (2016)より引用.

Fig.3: X-ray CT cross-sectional images of a portion of MH pellets prepared from NaCl aqueous solution

(a) MH containing 0.5 wt% NaCl immediately after formation, (b) after holding for 1 day at atmospheric pressure at 253 K, and (c) after holding for 7 days at atmospheric pressure at 253 K. Meanwhile, (d) MH containing 2.7 wt% NaCl immediately after formation and (e) after holding for 7 days at atmospheric pressure at 253 K. The gray regions in the figures represent NGH, and the white regions represent ice. In the MH pellet containing 2.7 wt% NaCl shown in (e), most of the interior has decomposed and transformed into ice. Adapted from Mimachi et al. (2016).

る自己保存現象は期待できないのに対し, 共晶温度より低温の248 KではNaCl・2H₂OがMHを取り囲むためMHが保存されたと考えられる. 分解するMHはCH₄とH₂OをNaCl水溶液に放出するため, ペレット中のNaCl水溶液がCH₄の拡散経路となり, さらなる解離を促進すると考えられる. 技術的には, ガスハイドレートのペレット化装置で適用される圧縮成形圧力を制御することで, 生成時にペレット内に残存するNaCl溶液の量を調整し, ペレット内の塩分濃度を変えることができる (Murayama et al., 2011). 例えば, ペレット化装置の圧力を増加させると, ペレットからより多くの過剰な水が絞り出され, ペレット内の塩分濃度が低下する. この方法の最適化により, 溶液の初期塩分濃度に関係なく, 253 KでMHペレットを保存することが可能になるかもしれない.

最近, 天然から採取されたNGH試料の回収後の保存について, マイクロX線CTを用いた分解過程のその場観察が行われた (Takeya et al., 2025). 大気圧下, 氷点下温度263 K

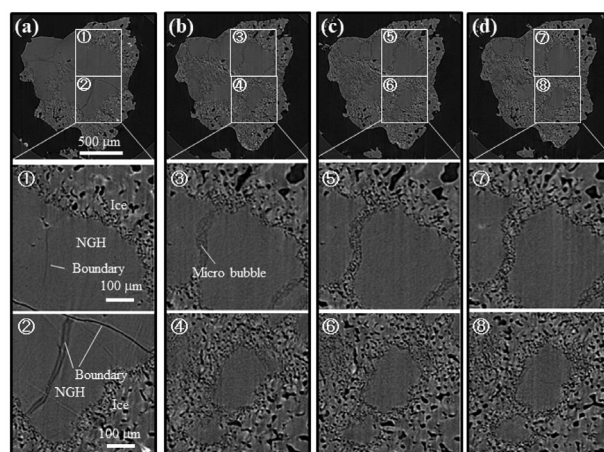


図4：天然のNGHの分解過程の進展

(a) 初期状態, (b) 263 Kまでの昇温1回 (5分) 後, (c) 263 Kまでの昇温2回 (5×2分) 後, (d) 263 Kまでの昇温3回 (5×3分) 後にNGHが安定な123 Kで測定したX線CT像. NGHは, NGHの粒界から優先的に分解する. 図中の白色部分が析出した塩, 灰色部分がNGH, 黒い部分が気泡である. 文献Takeya et al. (2025)を改変.

Fig.4: Progress of the Natural NGH Decomposition Process

(a) Initial state, (b) After one heating cycle to 263 K (5 min), (c) After two heating cycles to 263 K (5 × 2 min), (d) After three heating cycles to 263 K (5 × 3 min). X-ray CT images of NGH measured at a stable 123 K. NGH decomposes preferentially from its grain boundaries. The white areas in the figure represent precipitated salt, the gray areas represent NGH, and the black areas represent gas bubbles. Modified from Takeya et al. (2025).

における天然のNGHの分解は試料内で均一ではなく, 図4 (a) の①, ②に示されるようにNGH-NGH粒界から優先的に発生する. 図4 (b) の③, ④で示される小さな気泡 (黒色) が粒界に発生し, そのサイズと領域は図4 (c), (d) に示されるように時間とともに増加することから, 粒界の三次元的な伝播を考慮する必要がある. これとは対照的に, NGHの分解水の凍結により生成された氷層とNGHの境界では, NGHの分解が抑制されている. これは, NGH中には塩が含まれておらず, NGHの分解水により生成された氷層中の塩分濃度が低いことに起因すると考えられる.

NGHの自己保存を基盤とした天然ガスの貯蔵と輸送は広く研究されてきたが, この概念は純水の使用と組み合わせのみ検討されてきた. 今後は海水からNGHペレットを製造する可能性について検討することで, 沖合でのNGHペレット生産が実現できるかもしれない.

4. ガスハイドレートの液中保存

銀に薄い金コーティングを施した場合, 銀は融点以上に昇温しても融解せずに過熱状態が維持される (Daeges et

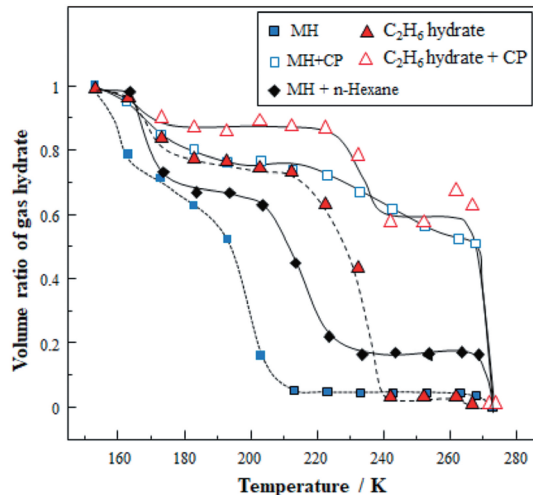


図5：温度上昇にともなうガスハイドレート率変化

粉末X線回折の昇温測定から求めたMHおよびエタンハイドレートの昇温にともなう体積減少率。文献Takeya et al. (2022)を改変。

Fig.5: Changes in gas hydrate content in samples with increasing temperature

Volume reduction rates of MH and ethane hydrate measured by powder X-ray diffraction during heating. Modified from Takeya et al. (2022).

al., 1986). 銀と金は同型合金系のため、この現象は銀と金の間に連続的で欠陥のない境界の形成に起因すると考えられている。もし、低融点のガスハイドレートに対し、その最外層を高融点のガスハイドレート膜で覆うことで、低融点ハイドレートが通常の融点で融解するのを防ぐことができれば、氷による自己保存よりも高温での保存が実現できるかもしれない。

MHと融点277.5 Kのテトラヒドロフラン (THF) ハイドレートの粉体試料をペレット化することにより、MHの氷点下温度における分解速度の抑制効果が示されている (Kida et al. 2011)。また、II型THFハイドレートをシクロペンタン (CP) 液体に浸けることで、THFハイドレートの外層を常圧下で融点280.8 KのII型シクロペンタン (CP) ハイドレートでコーティングでき、過熱状態でのTHFハイドレートを安定化できる (Sharifi et al. 2018)。

I型ガスハイドレート (メタン、エタン、および二酸化炭素ハイドレート) に対し、液体CP中に浸け結晶構造の異なるII型CPハイドレートでコーティングする方法の有効性が示された。図5に示されるように、MHの分解は全温度範囲で著しく抑制され、大気圧下の268 Kまでほぼ50%のハイドレートが保存されている (Takeya et al., 2022)。これに対し、従来の気相中では、MH (および二酸化炭素ハイドレート) は約200 Kで急速に分解が進行し、氷の融点 (約

273 K)直下の温度まで保存されるのはごく一部である。エタンハイドレートに関しても、CPハイドレートでのコーティングなしの場合、220 K付近で急激に分解が進むが、CPハイドレートでのコーティングを行うことにより、同温度域での分解が著しく抑制される。

上述の液中保存に収縮コアモデル (Takeya et al., 2001) を適用し、MH粒子が直径30 μm の球状粒子と仮定する場合、MHの分解率の実測値から268 Kでは約3 μm の厚さのII型CPハイドレート膜が形成されMHを保存していることになる。異なる結晶構造のハイドレート (I型、II型、H型)の界面での結合について、理論研究 (Nguyen et al. 2012; Pang et al., 2020) から、二つの異なるガスハイドレート構造の間に連続的な欠陥のない境界が形成されることが示されている。CPハイドレート膜の場合、15面体の $5^{12}6^3$ ケージがこれら二つの相の間に存在すると、I型とII型ハイドレートの間に明確な界面は必要なくなる。上述の3 μm のCPハイドレート膜の厚さはそのような遷移には十分である。MHの自由表面はCPハイドレートの連続的な膜でコーティングされており、銀の金コーティングと同様に平衡条件の外でもMHの表面起因の分解を抑制しうるのであろう。一般にMHは、平衡条件下でほぼすべての小さな 5^{12} ケージと大きな $5^{12}6^2$ ケージがメタンで占有されているのに対し、II型CPハイドレートは大きな $5^{12}6^4$ ケージのみがCPで占有され 5^{12} ケージは空になっている。このため、MHの初期分解で放出されるメタンは、CPハイドレート形成時に 5^{12} ケージにも取り込まれる。実際、MHをコーティングするCPハイドレート中にはメタンも取り込まれることが実験で示されているが (Takeya et al., 2022)、ケージ内に取り込まれたメタンはケージ間の分子拡散によりゆっくりと抜けていくと考えられる。

液体CP中での塊状のMHの保存状態は、X線CTでも可視化されている (図6)。263 Kにおける液体CP中のMHでは、外部表面のCPハイドレート層のコーティングは測定の空間分解能 ($\sim 30 \mu\text{m}$) 以下の薄いものであり、外部形態をほぼ維持したままの状態に残っている。MHの部分的な分解によって放出される H_2O は、水とCPの不混和性により、MHとCP液体の境界でCPハイドレートを優先的に形成する。270 Kまで昇温すると、MHは外部表面の一部から内部へと分解、273 Kでは内部のさらなる分解が起こりCPハイドレートで構成されているであろう外殻のみが残り、273 K以上の温度の大気圧下でMHを保存することはできなかった。275 Kまで加熱するとMHサンプルは完全に分解し、X線CTによる測定は行えない。

液体CPの代わりに、水溶性が非常に低くガスハイドレー

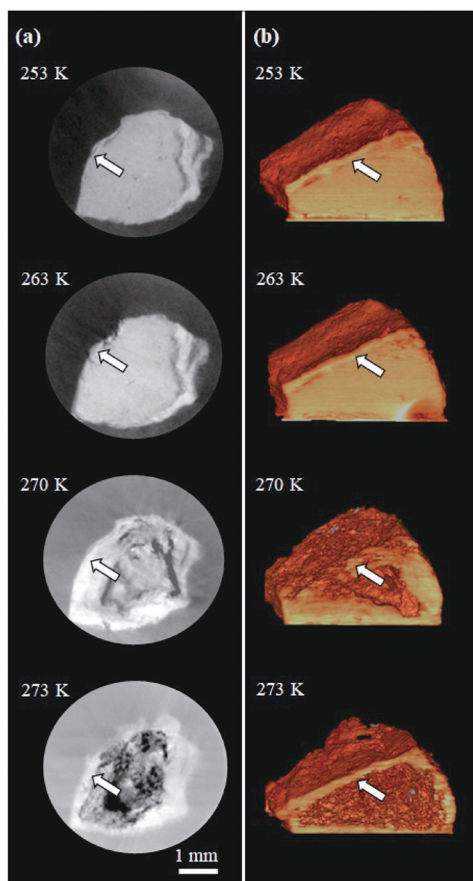


図6：CP中のMHのX線CT画像

(a) 253～273 Kで測定したMHの断面図。(b) 同一MHの3D画像。X線CT測定は150分ごとに実施。各図のCPハイドレート膜は矢印で示される。文献Takeya et al. (2022)より引用。

Fig.6: X-ray CT images of MH during CP

(a) Cross-sectional view of MH measured at 253–273 K. (b) 3D image of the same MH. X-ray CT measurements were performed every 150 minutes. CP hydrate films in each figure are indicated by arrows. Adapted from Takeya et al. (2022).

トを形成しない液体ノルマルヘキサンに浸けた場合にも、図5に示すようにMHの従来の自己保存を上回る高い保存性が示されている (Takeya et al., 2022)。これは、従来の自己保存と同じく氷膜生成によるものである。MHの部分的な分解によって放出される H_2O は、ノルマルヘキサンの水溶性が非常に小さいことにより、MHとノルマルヘキサン液体の境界のみで水を形成するであろう。界面が氷膜によってしっかりと覆われ結合されることにより、従来の自己保存よりもMHの表面誘発による分解が抑制されると考えられる (図1 (b))。もしMH-氷界面に欠陥が発生すると (図1 (a))、MHの分解によって放出されたメタンガスによって、欠陥内の圧力がMHの平衡圧 (例えば、273 Kで2.7 MPa) よりも高く保たれる場合のみ、大気圧下での自己保存現象は維持される。実際には、数 μm の厚さの薄い氷膜は、

そのような圧力差に耐えるには十分な強度を持たないため、氷膜で保存されるMHの割合は高温では減少するであろう。

ガスハイドレートの液中保存のプロセスは、機械的プロセスなしで不安定なハイドレートを薄い安定したハイドレートの層で覆うことができる。このため、ガスハイドレートをを用いたガス貯蔵および輸送技術の可能性をより高めるであろう。一方で、界面や膜内における、欠陥や結晶粒界などのガス拡散に関与する微細構造に関する研究は、今後さらに必要である。このようなプロセスのメカニズムを理解するための実験的研究は、ガスハイドレートのより優れた安定性の達成に役立つであろう。

5. 今後の課題

本稿では、最近のガスハイドレートの自己保存性の研究に関する進展と、ガスハイドレートをを用いたガス貯蔵に関する新たな技術について紹介した。結晶安定性は、試料サイズや試料内部の不均一性などに依存するものの、これらの制御によりガスハイドレートの保存性を制御可能であることが明らかになった。今後、ガスハイドレートの製造方法の改良により、ガスハイドレートの保存性の向上が期待される。

一方で、ガスハイドレートの自己保存は、全てのガスハイドレートに普遍的なものではないこと、また、ガスハイドレートの分解にともなう氷の成長機構や、氷形成に対するゲスト分子のガス種依存性については、未解明のままである。これらの現象は、ガスハイドレート結晶の分解だけの問題ではなく、ゲスト分子と水分子との相互作用や氷の結晶成長機構とも密接に関係していると思われる。今後、実験と理論による総合的な現象の理解が、ガスハイドレートをを用いた新たなガス貯蔵・輸送技術の確立に繋がることを期待している。

謝辞

本稿で紹介した研究は、John A. Ripmeester氏 (National Research Council Canada)、三町博子氏 ((株) 三井E&S)、八久保晶弘氏 (北見工業大学)、室町実大氏 (産業技術総合研究所、現在：横浜国立大学)、と共同で行ったものである。放射光を用いたX線CT測定は、米山明男氏 (九州シンクロトロン光研究センター)、兵藤一行氏、平野馨一氏 (高エネルギー加速器研究機構)、と共同で行った。

参考文献

- Daeges, J., H. Gleiter, and J. H. Perepezko (1986) Superheating of metal crystals. *Phys. Lett. A*, **119**, 79-82.
- Hallbrucker, A. and E. Mayer (1990) Unexpectedly stable nitrogen, oxygen, carbon monoxide and argon clathrate hydrates from vapour-deposited amorphous solid water: an X-ray and two-step differential scanning calorimetry study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3785-3792.
- Handa, Y.P. (1986) 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. *J. Chem. Thermodynamics*, **18**, 891-902.
- Hassanpouryouzband, A. et al. (2020) Gas hydrates in sustainable chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 5225-5309.
- Kida, M. et al. (2011) Effective control of gas hydrate dissociation above the melting point of ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 18481-18484.
- Mimachi, H. et al. (2015) Effect of Long-Term Storage and Thermal History on the Gas Content of Natural Gas Hydrate Pellets under Ambient Pressure. *Energy Fuels* **29**, 4827-4834.
- Mimachi, H. et al. (2016) Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions. *Fluid Phase Equilib.*, **413**, 22-27.
- Murayama, T., et al. (2011) Effects of guest gas on pelletizing performance of natural gas hydrate (NGH) pellets. *Proc. 7th Int. Conf. Gas Hydrates*, 181-186.
- Nguyen, A. H., L. C. Jacobson and V. Molinero (2012) Structure of the Clathrate/Solution Interface and Mechanism of Cross-Nucleation of Clathrate Hydrates. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19828-19838.
- Pang, J. et al. (2020) Methane–Ethane Mixture Hydrate in a Hydrate/Water/Hydrocarbon Three-Phase Coexistence System: Effect of Gas Concentration. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 16924-16937.
- Ravichandran, S. et al. (2024) Greenhouse gas (GHG) transport as solid natural gas (SNG) hydrate Pellets: Assessment of Self-Preservation & dissociation controls. *Fuel*, **357**, 129545.
- Ripmeester, J. A., S. Takeya and S. Alavi (2022) *Clathrate Hydrates: Molecular Science and Characterization*, Wiley, VCH GmbH, 141.
- Sato, H. et al. (2013) Self-preservation of methane hydrate revealed immediately below the eutectic temperature of the mother electrolyte solution. *Chem. Eng. Sci.*, **91**, 86-89.
- Sharifi, H. et al. (2018) Superheating Clathrate Hydrates for Anomalous Preservation. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 17019-17023.
- Stern, L.A. et al. (2001) Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1756-1762.
- Stern, L.A. et al. (2003) Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or “self” preservation of gas hydrates. *Can. J. Phys.*, **81**, 271-283.
- Stern, L. A. and T. D. Lorenson (2014) Grain-scale imaging and compositional characterization of cryo-preserved India NGHP 01 gas-hydrate-bearing cores. *Mar. Pet. Geol.* **58**, 206-222.
- 高沖達也 (2008) NGHによる天然ガス輸送技術. 石油技術協会誌, **73** 158.
- Takeya, S. et al. (2001) In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9756-9759.
- 竹谷 敏 (2006) ガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究. 低温科学 **64**, 231-236.
- Takeya, S. and J. A. Ripmeester (2008) Dissociation behavior of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 1276-1279.
- Takeya, S. et al. (2011) Nondestructive Imaging of Anomalous Preserved Methane Clathrate Hydrate by Phase Contrast X-ray Imaging. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16193-16199.
- Takeya, S. et al. (2012) Anomalous preserved clathrate hydrate of natural gas in pellet form at 253 K. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13842-13848.
- 竹谷 敏 (2013) クラスレート水和物の分解と氷の結晶成長：自己保存現象のメカニズム. 低温科学 **71**, 153-160.
- Takeya, S., H. Mimachi and T. Murayama (2018) Methane storage in water frameworks: Self-preservation of methane hydrate pellets formed from NaCl solutions. *Appl. Energy*, **230**, 86-93.
- Takeya, S. et al. (2022) Superheating of Structure I Gas Hydrates within the Structure II Cyclopentane Hydrate Shell. *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 2130-2136.
- Takeya, S. et al. (2025) Microscopic kinetic model of gas hydrate and the effect of brine: a case study of natural gas hydrate from the seabed off the Tokachi coast. *CrystEngComm*, **27**, 695-702.
- Veluswamy, H. P. et al. (2018) A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates. *Appl. Energy* **216**, 262-285.
- Yakushev, V. S. and V. A. Istomin (1992) Gas-hydrate self-preservation effect. *Physics and Chemistry of Ice*, Hokkaido University Press, Sapporo, 136.

- Zhang, G. C. and R. E. Rogers (2008) Ultra-stability of gas hydrates at 1 atm and 268.2K. *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 2066-2074.
- Zhu, X. et al. (2025) Can gas hydrates be transported at atmospheric pressure? A review of the self-preservation phenomenon in gas hydrates. *Appl. Energy* **392**, 126034.