

弱攪拌下でのメタンハイドレート生成反応に対する酸化鉄および炭素の触媒効果

高畑 雅博*・柏谷 悦章*・大内 聖正*²・石井 邦宜*³

Effect of Catalyst of Iron Oxide–Carbon on Methane Hydrate Formation under Weak Stirring Condition

Masahiro TAKAHATA, Yoshiaki KASHIWAYA, Masayori OUCHI and Kuniyoshi ISHII

Synopsis : Methane gas hydrate, MGH, has cage-like crystal structures of water molecules having a methane gas in it. Under atmospheric temperature and pressure, the amount of methane gas contained in MGH is equivalent to 172 times volume of methane gas hydrate. Many researchers are planning to develop the storage and transportation system of methane gas using MGH according to gas hydrate properties.

The goal of this study is to develop the technology of collection and transportation of the methane gas from small-scale methane sources.

In this study, the possibility of catalyst of iron oxide and carbon was investigated. And effect of catalyst of iron oxide, carbon and its mixture on the methane hydrate formation under weak stirring condition was studied and kinetic analysis was carried out. The acceleration effect of catalyst of iron oxide, carbon and its mixture on the hydrate formation was elucidated, when they became fine and activated by the mechanical milling.

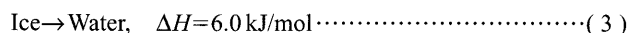
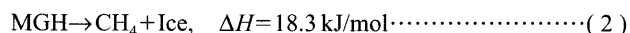
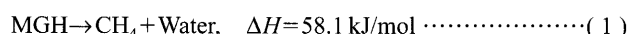
Key words : methane; gas hydrate; catalyst; mechanical milling; iron oxide; graphite; kinetic analysis; reaction mechanism; environmental control.

1. 緒言

ガスハイドレートは、低温・高圧の状態ではメタン、プロパン、二酸化炭素などのガスと水から形成される氷状の物質である¹⁻¹⁰⁾。Fig. 1にメタンハイドレート(MGH)結晶の典型的な結晶構造(正12面体, 14面体, 16面体)を示す。ハイドレートは、これらの結晶の組み合わせで、I型構造とII型構造に分けられる。メタンハイドレートの構造は、I型構造をとり、平均の組成は、 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ である。

メタンハイドレートの場合、ハイドレート1 m^3 に水0.8 m^3 、メタンガス172 m^3 という高密度にガスを含むこと

が特徴である。液化メタンと比較しても、液化するための必要な圧力、温度条件が4 MPa, -80°C なのに対し、ハイドレート化するのに必要な条件は3 MPa, 0°C であればよい。一般的に利用されている、7 m^3 のボンベにメタンハイドレートを詰めた場合、約8 m^3 のメタンガスが、3 MPa, 0°C の環境で保存出来ることになる。また、ガスハイドレートは自己保存効果と呼ばれるガスを取り囲む氷が圧力容器の役目を果たすため、大気圧近傍でも急速には溶解しないことも特徴である。また、式(1)~(3)に示されるように大きな潜熱を持っていることも大きな特徴である。



これらの性質を利用し、現在天然ガスの輸送・貯蔵への応用が考えられている。ガス貯蔵における体積効率、LNG (Liquid Natural Gas)に比較してNGH (Natural Gas Hydrate)は、約1/4であるが、トータルのエネルギー効率、LNGより高い。ノルウェーの天然ガス田の開発において、Gudmundssonら¹¹⁾は、LNG, NGHそれぞれのプロセスで開発した場合の建設費の試算を行った。その結果をTable 1に示す。これは、LNGプロセスを100として、ハイドレー

	12-hedron	14-hedron	16-hedron
Type I	2	6	-
Type II	16	-	8

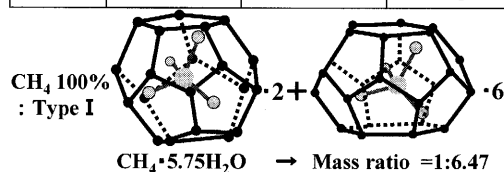


Fig. 1. Structures of methane hydrate.

平成17年10月19日受付 平成18年2月8日受理 (Received on Oct. 19, 2005; Accepted on Feb. 8, 2006)

* 北海道大学大学院工学研究科 (Student of Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku Kita 13-jo Nishi 8-chome Sapporo 060-8682)

* 2 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

* 3 北海道大学名誉教授 (現: JFE スチール(株)スチール研究所) (Professor Emeritus, Hokkaido University, now Steel Research Lab., JFE Steel Corp.)

Table 1. Comparison of the cost of initial investment of NGH and LNG processes.

	Hydrate /LNG formation	Transportation by ship	Re-gasification process	Total cost for construction
NGH Process	33	30	13	76%
LNG process	51	32	17	100%

ト生成または液化、輸送および再ガス化の3段階に分けてそれぞれのプロセスの初期投資を評価したものである。この結果によると、ハイドレート使用プロセスにおいて初期投資額で24%の低減が可能と見積もられている。これは生成工程においては、液化に比べてより低圧・高温で行えること、輸送工程では、ガス密度の影響で輸送船の隻数は増えるものの自己保存効果によって船倉の圧力が高ならずすむため船舶の建造費が大幅に抑えられること、再ガス化工程もより低圧で行えることが要因であると考えられる。さらに、本研究の延長線上に現在検討中である、北海道の雪を利用した天然ガス貯蔵システムを用いれば、ハイドレート生成に対するエネルギーが必要なくなるため、40%以上の投資減額が期待出来る。

一方、林地残材や、農業・畜産残渣などに代表されるバイオマスエネルギーは、国内のエネルギーポテンシャルとしては究極値で1000~3000 PJ(10^{15} J)/年、実際値では500~700 PJ(10^{15} J)/年程度と見積もられている。これは国内の1次エネルギー総量23 EJ(10^{18} J)/年に対して、4~13% (実際値で2~3%) となり、有効に活用できればエネルギー問題や地球温暖化という環境問題の解決に大きく寄与すると考えられる。これらバイオマスエネルギーのうち、メタンガスを発生するものは廃棄系バイオマスといわれ、食品廃棄物、家畜排せつ物、下水汚泥などがあり、そのエネルギー総量はバイオマス全体の50%程度である。これら廃棄系バイオマスは現在、主に堆肥として3割程度が利用されているが、エネルギー利用はほとんどされていないのが現状である。これは、発生規模が、種類にもよるが一箇所あたり、0.1~10 t/d程度と小規模なものがほとんどであり、既存の火力発電所等の大規模プラント技術の応用はほとんど期待できないことが原因に挙げられる。そこで、バイオマスから発生するメタンガスをハイドレートの形態で回収することが、上述のように貯蔵・輸送システムにおける使用エネルギーを緩和出来るため有効であると考えられる。さらに、ハイドレート生成反応そのものの速度を上げることができれば、トータルのエネルギー使用量を軽減出来るものと思われる。しかしハイドレート生成反応は、基本的に遅い反応であるため、水の攪拌やメタンガス中の水の噴霧といった方法で反応速度を上げる製造方法が各種考えられている¹²⁾。これらの方法に加えて、有効な触媒を開発することは、ハイドレートを利用する上で重要であると考えられる。しかしながら、メタンハイドレート生成の触媒に関する研究はほとんど無く、わずかに特許が数件

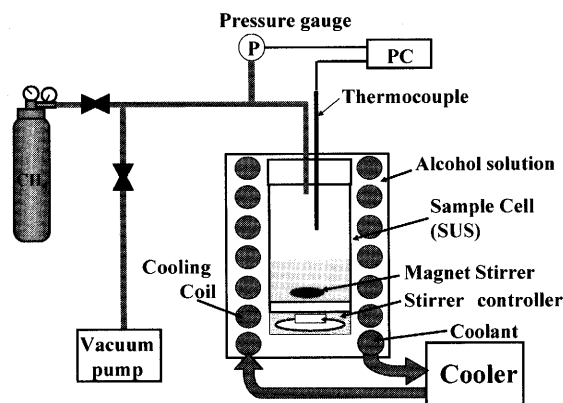


Fig. 2. Schematics of experimental apparatus.

出されている程度である¹²⁾。この中でガスハイドレート製造用触媒としては高価で寿命の短い活性炭触媒が用いられている。

これらのことから、本研究では、ボールミリングを利用して、酸化鉄、炭素(グラファイト)を粉碎し、メタンハイドレート触媒として利用することを目的とした。メカニカルミリングの一種であるボールミリングを用いた理由は、当研究室で行われた研究結果を基にしている¹³⁻¹⁵⁾。それによると、酸化鉄と炭素を混合ミリングすると極一部ではあるが、還元反応が進行することがわかっている¹³⁾。このとき、試料のほとんどの部分は、還元の途中で停止した状態(遷移状態)にあり、非常に活性であることがわかった。つまり、酸化鉄-炭素混合ミリングによって、活性化状態をつくることのできるということである^{14,15)}。この活性化された状態が、酸化鉄の還元反応だけでなく、全く異なる反応(メタンハイドレート生成)にどのように影響するのか調査することも目的の1つである。

本研究の最終目的は、北海道の多量の雪を、メタンハイドレート製造や貯蔵のための熱源(冷媒)と原材料として活用すること、さらには二酸化炭素ハイドレートへ応用しCO₂排出量削減問題に直接結びつけることでエネルギー問題を緩和することである。

その基礎研究として、本報告ではより低圧・高温でのガスハイドレート生成を可能とするため、安価に入手でき環境負荷が小さい酸化鉄、炭素系に着目しそれらの触媒の可能性を調査した。

2. 実験および方法

2.1 実験装置、方法

Fig. 2に本研究で用いたメタンハイドレート製造装置を示す。ハイドレートの製造はステンレス製耐圧容器(反応容器)を用いて行った(内径30mm、深さ200mm)。これに、蒸留水(20cc)を入れると、浴の深さは約30mmとなる。次に、所定量の触媒(0.5%; 0.1g)を入れた後、容器全体を

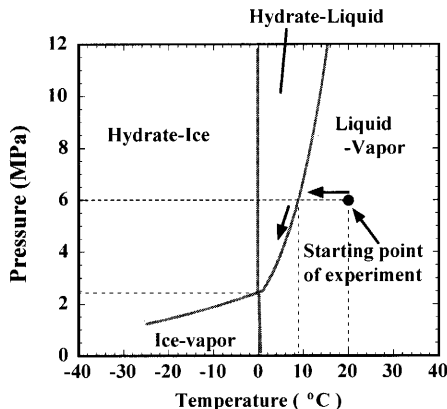


Fig. 3. Phase diagram of Methane hydrate-water system.

真空に引き、メタンガスで置換した。反応容器は、冷却機によって冷却されるが、冷媒が流れるホースと反応容器間の伝熱をよくするため両者をアルコール浴中に浸して、温度制御を行った。このとき、温度の制御性は±0.3°C程度であった。攪拌は、マグネットスターラーを用いた（回転速度 300 rpm）。この攪拌条件を、弱攪拌条件と定義し、攪拌用プロペラを直接挿入して行った実験（強攪拌条件として発表準備中）に対する比較用とした。弱攪拌条件は、単に回転子の回転速度が遅いだけでなく、トルクが小さいためハイドレートの生成により回転が阻害され、その結果、攪拌がさらに弱まり反応速度も低く、反応到達度も平衡値より、かなり低いものである。また、ある程度ハイドレート（および氷）が生成すると回転が止まり、以後の反応は、メタンの反応界面までの拡散律速となるものと予想される。今回は酸化鉄および炭素の触媒効果を調査するため、ハイドレート生成においては不利な条件としてこの実験方法を用いた。

2.2 実験条件と反応率、反応速度の算出

Fig. 3に、水-メタン系の状態図を示す。相律 (F=C-P+2)より、水-メタン二成分系であるので、実線に囲まれた領域は、二相領域、線上が三相共存領域、四重点が四相共存点となる。Fig. 3を基に、実験のスタート条件を、20°C、6 MPaとした。反応容器を、スタート条件に安定させた後、-2°Cに保持している浴に浸漬して実験をスタートさせた。Fig. 4は、実験開始からの反応容器内の温度と圧力の変化を示している。この時、初期の冷却速度は、10°C/minであり、容器内温度が10°Cを過ぎると徐々に冷却速度は低下し、約40 minを経過して浴温度と容器内温度は、ほぼ等しくなった。一方、測定される圧力 P_{obs} は、温度低下による圧力低下 P_{cal} と反応(6)による圧力低下 P_{reac} の差によって表される。

$$P_{obs} = P_{cal} - P_{reac} \dots\dots\dots (4)$$

従って、反応による圧力低下は、

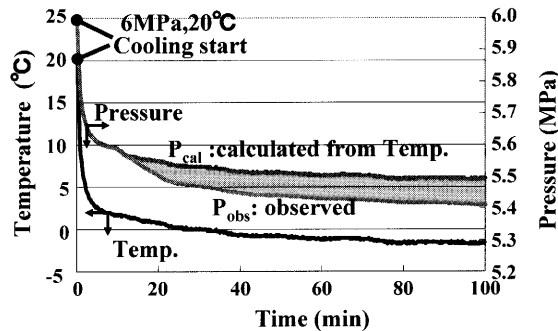
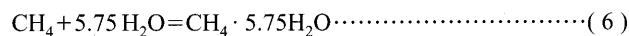


Fig. 4. Typical variation of temperature and pressure

$$P_{reac} = P_{cal} - P_{obs} \dots\dots\dots (5)$$

で表される。



式(6)の反応が進行していない初期においては、 $P_{obs} = P_{cal}$ である。Fig. 4は、触媒を添加しない蒸留水を反応物として用いているため、反応速度が遅いだけでなく反応開始点も実験間で一定しない。またFig. 3に示される状態図で、ハイドレート生成領域に温度、圧力条件が入っていたとしても反応開始しない場合がある（特に、触媒が無い場合）。Fig. 4で、 P_{obs} と P_{cal} が離れ始める（反応が開始する）のは、5.55 MPa、+2°Cと完全にハイドレート生成領域に入ってから反応が開始していることが分かる。触媒添加や、攪拌条件を改善すると、反応開始点は、状態図の境界線にほぼ一致することを確認している。

反応率 $R(-)$ は、式(7)より計算出来る。

$$R = (P_{cal} - P_{obs}) / (P_{cal} - P^e) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 P^e は、加圧したメタンが水と反応し、平衡値に達した場合の圧力である。

また、反応速度 $r(1/s)$ は、(7)式の時間微分によって得られる。

$$r = \frac{dR}{dt} = \frac{d(P_{cal} - P_{obs})}{dt} \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 5に、触媒の無い場合の典型的な反応速度曲線と反応率曲線を示す。反応は冷却開始から、約13分後に開始し、19分後に反応速度は最大($0.22 \times 10^{-4} (1/s)$)に達している。その後急激に減少し、約28分以降は、 $0.05 \times 10^{-4} (1/s)$ 以下の遅い反応速度が、断続的に続いている。これらは、上述したように、ある程度ハイドレート層が生成すると、弱い攪拌力のため、回転子の動きが阻害され、メタンの反応界面への拡散律速となるためと考えられる。これらの現象の総和として、反応率が存在するものと思われ、100分後で、反応率 R は、0.1(10%)に達している。

2.3 触媒

本実験では、上述したようにメタンハイドレート生成触

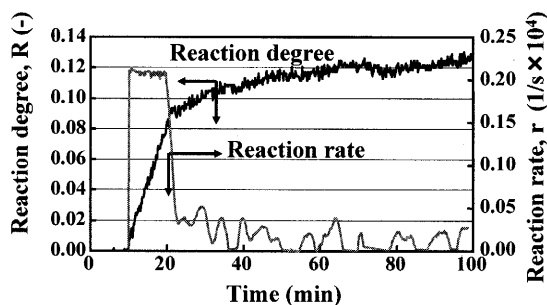


Fig. 5. Typical variation of reaction degree and reaction rate for methane hydrate formation without catalyst.

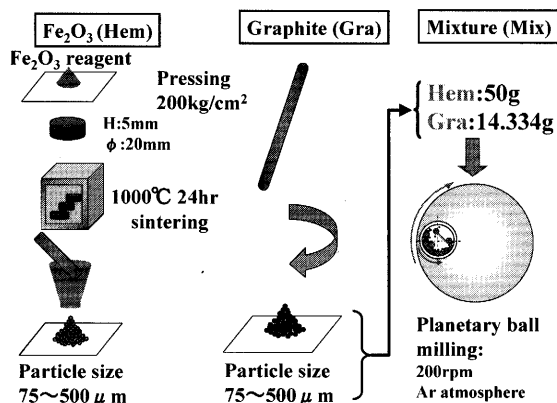


Fig. 6. Procedures of catalyst preparation.

媒として酸化鉄および炭素を用いた。これは、安価で入手しやすく環境負荷が小さいことを基準に選んだ。酸化鉄としては、特級試薬ヘマタイト(Fe_2O_3)と電極用高純度グラファイト(灰分 <100 ppm)を用いた。これらの試料を高純度アルミナ製粉碎容器(内容積 500 cm^3)およびアルミナボール(直径 $20\text{ mm}\phi$, 20 g を 10 個)を用いて、遊星ボールミルによって粉碎、混合し、ハイドレート生成に対する触媒とした。遊星ボールミルは、自転と公転の二種類の回転運動をあたえることによって効率よく試料を粉碎混合する装置で、試料はボールと容器内壁間で粉碎される。ボールの直径が大きく、回転速度が大きく、またミリング時間が長いほど、より微細に粉碎される。本実験では、同一のボールを用い、回転数は 200 rpm 一定として粉碎時間による影響を調査した。

触媒作製の手順をFig. 6にまとめた。ヘマタイト試料 4 g を用い、約 200 kgf/cm^2 (約 3 t)で圧粉成形し、タブレットとした(直径 $20\text{ mm}\phi$, 高さ 5 mm)。その後、圧粉体を、電気炉において 1000°C , 24 h 焼結した後、ステンレス製乳鉢によって粗粉碎し、篩を用いて粒度を $75\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ に調節した。グラファイトは旋盤を用いて粗粒の粉末を作製したのち、ヘマタイトと同様に篩を用いて粒度を $75\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ に調節した。これらの予備調整は、出発試料の粒度、結晶粒のサイズがミリングによって得られる試料の性質に大きな影響を与えるため、実験間で統一する必要

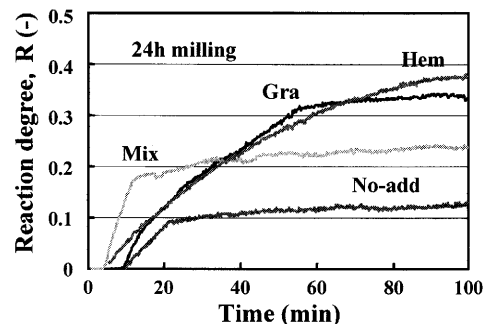


Fig. 7. Effect of catalysts on the variation of reaction degree of methane hydrate formation.

があるために採用された手法である¹³⁻¹⁵。

触媒は、ヘマタイト、グラファイト単体で用いること以外にそれらの混合物も用いた。粒度調整したヘマタイト、グラファイトを所定の混合比で所定の時間ミリングすることで触媒を作製した。本実験においては、ミリングに用いた重量はヘマタイトは 50.0 g 、グラファイトは 14.3 g 、混合触媒はその合計とした($\text{O/C}=1.0$ に対応)。また、ミリング時に触媒中へ不純物として、粉碎容器およびボールからアルミナが混入するが、量的には 0.1% 以下であることから、アルミナの影響は無視した。

便宜上、以下において、ヘマタイト、グラファイトそれぞれ単体の試料と混合した試料を、それぞれHem, GraおよびMixと表す。

3. 結果と考察

3.1 反応率曲線と触媒の影響

Fig. 7に無添加(no-add.)のものと、Hem, GraおよびMixをそれぞれ 24 時間ミリング触媒で行った実験の反応率曲線を示す。触媒を添加した実験は、添加なしの場合(no-add.)と比較して反応潜伏期が $4\sim 6$ 分短くなり、初期反応速度、 100 min における最終到達反応率がいずれも大きくなったことからメタンハイドレート生成に対して、触媒効果があると考えられる。また初期反応速度に対する触媒の影響では、Mixが最も大きく、次にGra(グラファイト)、Hem(ヘマタイト)の順であった。しかしながら、 100 min 後における到達反応率は、Hem, Gra, Mixの順と逆になっている。これは、上述(Fig. 5に関する説明)のように生成ハイドレート層の攪拌阻害効果に起因するものと考えられる。

Fig. 8にMix試料を $0\sim 168$ 時間ミリングした触媒を添加した実験の反応率曲線を示す。 0 h は、ミリングしない触媒(粒度 $75\sim 500\text{ }\mu\text{m}$)をそのまま添加した実験である。初期の反応速度(曲線の勾配)は、無添加(no-add.)とほぼ同じか若干低いが、その反応速度の持続性は高く 100 min 後には、 24 h ミリングの触媒と同等の反応率となった。また、 24 h ミリングの初期反応速度は、最も速いものとなった。

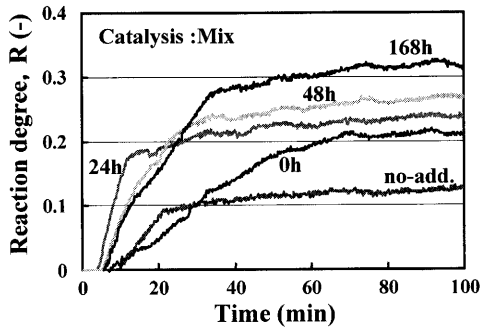


Fig. 8. Effect of milling time and catalyst "Mix" on the variation of reaction degree of methane hydrate formation.

これは三回の再現性実験によって、同様の反応曲線となることを確かめた結果である。現在のところその詳細は不明であるが、ハイドレート生成に関して、その粒径分布に何らかの最適値が存在する可能性がある。なぜならMixのみならず、HemおよびGraにおいても6~24hミリングの間の触媒に対して最高値を示す傾向が存在したからである。

ミリング時間が、48h、168hとさらに長くなると、初期反応速度は、徐々に低下したが、100min後の到達反応率は、上昇することが分かった。ミリング時間が長くなるほど触媒は活性になるとともに細くなる。ハイドレート生成において、この触媒の活性度と粒径が相互に作用してハイドレート生成の見かけの挙動を決めているものと考えられる。それらの関係をまとめて、Table 2に示す。ミリング時間が長くなると、触媒の活性度は上がり、粒径は細くなる。微細な触媒は、反応サイトの数を増やすことになる。このような二つの要因から、見かけの反応速度が決定されるものと考えられる。しかしながら、ハイドレート生成をさらに複雑にする要因が存在するものと考えられる。それらは、上述したハイドレート生成層による、メタンの反応界面への供給抑制に加えて触媒の失活の問題である。ミリング時間が長くなるほど、触媒は活性化することが一般的であるが、活性になればなるほど試料は、瞬時に雰囲気ガスと反応して失活してしまう¹⁴⁾。このためミリング時間の効果は直接的に反応速度に効いてこないものと思われる。Fig. 8において、本来なら48h、168hと触媒が活性になり、初期の反応速度(曲線の勾配)は、24hよりも大きくなってよいと思われた。しかし結果が逆であったのは、触媒の失活の問題があるためであり、結果として、触媒が微細になった効果のみが残ったため、Fig. 8のような結果になったものと思われる。Fig. 9は、100min後の到達反応率とミリング時間の関係を、各触媒に対してプロットしたものである。本研究で使用した試料をミリングした結果、全ての触媒で反応促進効果があることが分かった。しかし、ミリング時間との関係は、触媒によって異なる。グラファイト(Gra)は、ミリング時間が長くなるほど、反応率が下がった。これに対して、ヘマタイト(Hem)は、6h→24hで

Table 2. Relationship between the milling time and nature of catalyst.

Nature of catalysis	short ← milling time → long
Activeness	low ← reaction rate → high (low ← reaction rate → high)
Particle size	large ← reaction site → small (low ← reaction site → high)

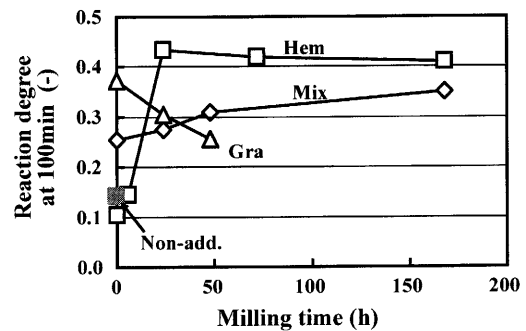


Fig. 9. Effect of kind of catalyst on the reaction degree of methane hydrate formation.

急激に触媒効果が上がることが分かった。一方、ヘマタイトとグラファイトを混合した触媒(Mix)は、ミリング時間によって大きな変化を示さず、徐々に反応率が上がっている。これらの挙動も触媒の種類による活性化とその失活の度合いの違いとして説明されると考えられる。グラファイトは、粉碎されアモルファスカーボンに近づくほど活性になり、ガスの吸着能を増加する。そのため、ミリング容器から取り出したとたん爆発的に燃焼する場合がある。また、そこまでの状況に至らなくても空気中に取り出した瞬間に、多量のガスを吸着することは、当研究室の他の実験で確かめられている¹³⁾。この性質によって、グラファイトは、ミリング時間とともに失活し、反応率を低下させたものと考えられる。一方、ヘマタイトは、粉碎されても元々酸化物であるため、それほど大きな活性化は望めない。わずかに、その破面がアクティブサイトとして作用するものと考えられる。また、酸化物であるため、グラファイトのような大きなガス吸着性能は示さず、結果的に失活の度合いも低いため、ハイドレートの反応率に対して効果的に作用したものと考えられる。これらに対して、混合試料(Mix)は、ミリング中に微量ながら還元反応も進行し、またある程度は活性化された状態にとどまっているが、やはり空気中では酸素と化合して失活することが分かっている^{13,14)}。これらのことから、混合触媒では、ヘマタイトとグラファイトの中間的な値をとったものと思われる。

これらの結果を確認するため、以下のような実験を行い検討した。

3.2 ミリングによる触媒の活性化と失活

ミリング直後からハイドレート生成実験の間に、触媒が空気中にさらされるため、ヘマタイト(Hem)と混合触媒(Mix)の場合は再酸化、炭素(Gra)ではガスの吸着により触媒が失活し、反応率の増加があまり見られないということが推測された。そこで、触媒の空気への暴露による失活を防止するため、次の二つ対策を考え、実験を行った。

(1) グローブボックスの使用：ミリング容器をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で開け、少量の触媒をサンプリングして蒸留水入りの容器内に保存する。その触媒懸濁水溶液を直接、反応容器内に添加し、ハイドレート生成実験に供する。このとき触媒量が一定となるよう、水溶液の比重を測定し、所定量の触媒(0.1g)となるよう計量した。このようにして空気への暴露を防止した実験結果をそれぞれMix(2), Hem(2), Gra(2)と表す。

(2) milling pot内に水を入れた粉碎実験：一部の実験において、ボールおよび触媒試料が隠れる程度の蒸留水(100mL)を添加してミリングを行った。これらの実験では、粉碎時に水を入れたため粉碎効果が低下し、触媒の活性化が図られなかったため、結果の詳細は省略する。

上記(1)の対策によって、明確な効果が現れたのは100min後の反応率に対してであり、初期の反応速度に対しては、条件によって逆の効果になった。ここではまず、100min後の反応率に対して、対策を実施する前後での実験結果をFig.10~Fig.12に示す。ここで白抜きは空気中で保存した実験結果を、黒塗りは水中で保存したものを示す。Fig.10は、グラファイト触媒を24hミリングし、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で試料を取り出し、蒸留水中に保存したもの(Gra(2))を、空気中で保存した触媒(Gra)と比較した結果である。水の中で保存することによって、触媒能が上がるということが証明された。これに対して、Fig.11は、ヘマタイトを、上記と同様の手順で実験し比較したものである。ヘマタイトの場合は、逆の効果となった。これは、活性化したヘマタイト表面に水酸化物が生成し反応を抑制した可能性があり詳細については現在調査中である。一方、Fig.12に示す混合触媒(Mix(2))では、100min後の反応率に対する促進効果が存在することが確かめられた。また、これまで示した触媒の効果で最も高い値となった。これらのことからミリングによる触媒の活性化効果は、物質によって異なり、ガス吸着に起因する場合で、水と反応しない物質に対しては、ある程度水中保存効果があることが確かめられた。

3.3 速度解析

Fig.13は、Mix触媒を24hミリングし、空気中で保存したものと、アルゴン雰囲気下で水中に保存した二種類の触媒の効果と比較した結果である。上述のように、100min後の反応率は水中保存の触媒が上回っていたが、初期反応速度は、逆に空気中保存の触媒が上回っていた。ミリング

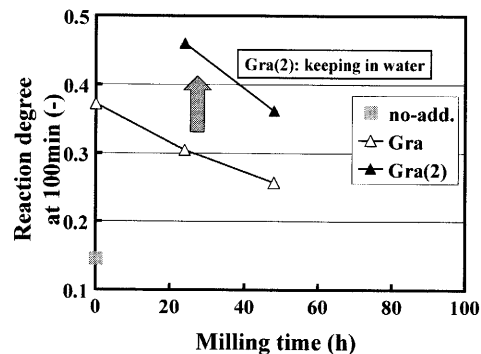


Fig. 10. Effect of water keeping method for preventing the deactivation of catalyst after mechanical milling (Graphite).

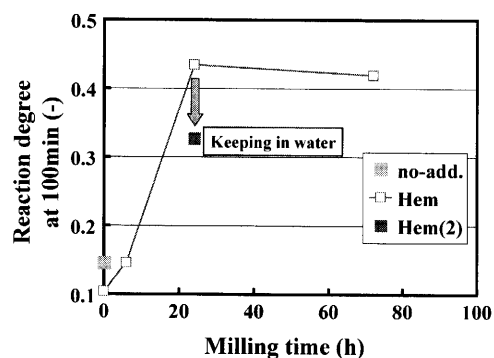


Fig. 11. Effect of water keeping method for preventing the deactivation of catalyst after mechanical milling (Hematite).

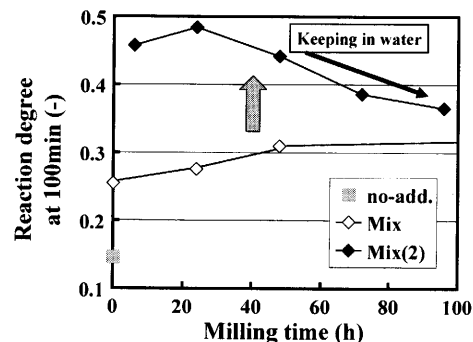


Fig. 12. Effect of water keeping method for preventing the deactivation of catalyst after mechanical milling (Mix: hematite+graphite).

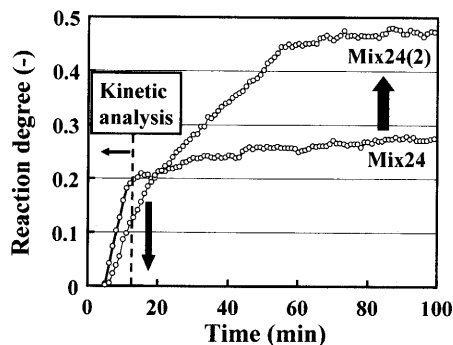


Fig. 13. Effect of water keeping method of catalyst on the reaction curve (Mix: hematite+graphite).

による触媒活性化の効果を明らかにするため、反応の初期(約13 min以下)の領域に対して、以下のような速度解析を行い、見かけの速度定数、活性化エネルギーを求め反応機構について考察した。

反応によるメタンの変化速度は dn/dn (mol/s)は、メタンの圧力変化に比例するため、(9)式のように表される。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} (P_0 - P_t) \cdot V / RT = kAP_t / RT \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 P_0 は、初期メタンの圧力(atm)、 P_t は時間 t におけるメタン圧力(atm)である。 V は反応ガスの体積(cm^3)、 A は反応界面積(cm^2)、 k は反応速度定数(cm/s)である。 R は気体定数、 T は絶対温度である。(9)式を整理して(10)式を得る。

$$\int \frac{d(P_0 - P_t)}{P_t} = k \frac{A}{V} \int dt \dots\dots\dots(10)$$

(10)式を積分すると(11)式を得る(このとき、 $t=0$ のとき、 $C' = -\ln(P_0)$ である)。

$$\ln(P_0/P_t) = -k't \dots\dots\dots(11)$$

ここで、

$$k' = k \frac{A}{V} \dots\dots\dots(12)$$

である。

(11)式によって、 $\ln(P_0/P_t)$ と時間 t をプロットすると、その勾配から見かけの速度定数 k' を得る(Fig.14)。実験中温度は、設定温度(-2°C)に向かってゆっくりと変化する。各微小区間(0.5°C以内)において、(11)式を適用して k' を求めた。その結果の一例を、Fig.15に示す。速度定数は、アレニウス型の式($k' = F \exp(-E/RT)$)に従うと仮定し、アレニウスプロットすることによって活性化エネルギー E (kJ/mol)を求めた。このような手法で見かけの速度定数 k' と活性化エネルギー E を各実験条件で求め、Table 3にまとめた。

Fig.16は、Mix触媒に対する初期反応速度定数 k' を、空气中と水中保存で比較した結果である。48h以下の比較的短いミリング時間では、空气中保存で連続減少、水中保存で連続上昇と水中保存の効果があることが分かった。しかし、48h以上の長いミリング時間では、どちらの保存法でも失活の度合いが大きいことが分かった。

Fig.17は、各実験条件に対する活性化エネルギーを比較したものである。通常活性化エネルギーは、同じ反応であれば、1つの値を持つだけであるが、反応機構が変化するとそれに対応して変化する。本研究で種々の触媒によって活性化エネルギーが大きく変化したことは、反応機構が投入された触媒によって大きく変化したことを意味する。活

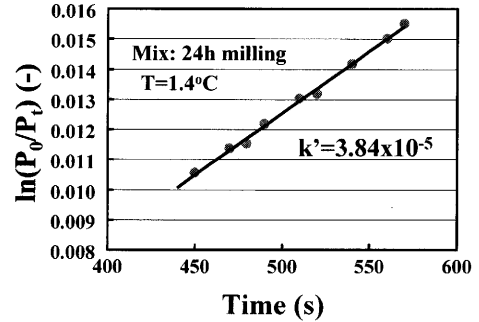


Fig. 14. Plot of $\ln(P_0/P_t)$ vs. time for evaluating the apparent rate constant k' .

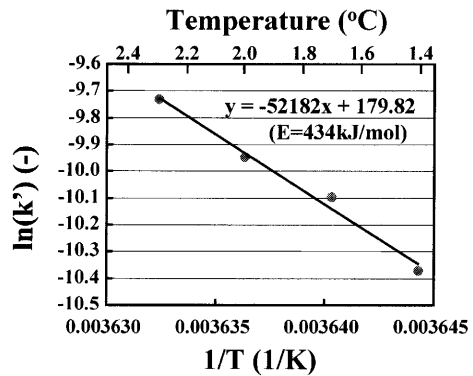


Fig. 15. Arrhenius plot of the rate constant k' .

Table 3. Activation energy obtained by kinetic analysis on the methane hydrate formation. ($\ln(k') = -(E/R)/T + F$).

	$(-E/R)$	F	E(kJ/mol)	$k' \times 10^5$ at 0°C
No-add	-47613	163	396	0.96
Mix0	-36786	123	306	1.22
Mix24	-52182	180	434	1.21
Mix48	-63984	223	532	0.92
Mix168	-99032	347	823	0.02
Mix6(2)	-31597	104	263	0.79
Mix24(2)	-25011	80	208	1.05
Mix48(2)	-16766	50	139	1.22
Mix72(2)	-38505	129	320	0.74
Mix96(2)	-79335	277	660	0.12

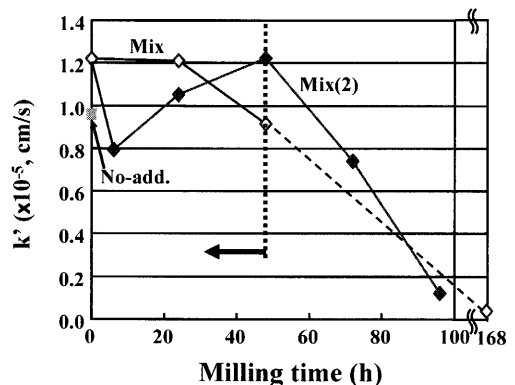


Fig. 16. Variation of the rate constant k' with milling time.

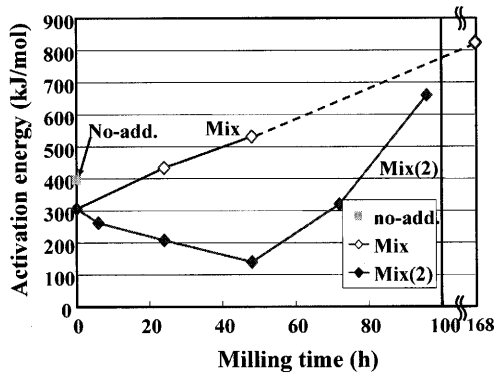


Fig. 17. Activation energy of methane hydrate formation for different catalysis treatment.

性化エネルギーは、空气中保存で300 kJ/mol以上とかなり大きく、固体中（氷またはハイドレート層）のメタンの拡散律速となっている可能性がある。一方、水中保存のMix(2)では200 kJ/mol前後（48 h ミリング以下）となった。メタンの水中への溶解の活性化エネルギーは、約13 kJ/mol、メタンの水中における拡散の活性化エネルギーは、約2 kJ/molである。本実験のMix(2)では化学反応律速と同等の値となったことから、水中保存の効果は存在したと考えられる。しかし、Table 3に示す頻度因子 F の値は、水中保存では低いために見かけの速度定数 k' は低く、結果としてあまり大きな反応速度が得られなかった。これは、触媒をミリング後に水中に保存することで生じる他の効果、たとえばヘマタイトのみの触媒(Hem)のように水酸化物を形成したり、化合物を作らなくても H_2O の触媒表面への物理吸着から化学吸着への変化などが生起している可能性があるためと考えられる。また、反応生成物層の性質（緻密質、多孔質）によっても活性化エネルギーの値は異なるので今後さらに詳しい研究が必要であると思われる。

4. 結言

酸化鉄、炭素およびそれらの混合物をメカニカルミリングによって活性化し、メタンハイドレート生成に対する触媒として用いた場合の効果进行调查した。その結果をまとめると以下ようになる。

(1) ヘマタイト、グラファイトおよびそれらの混合物をミリングすると触媒効果があることが明らかになった。

(2) ミリングの効果は、その触媒の性質によって異なり、長時間のミリングは効果を減少させるが、混合触媒(Mix)に対しては、48h以下で良好な触媒効果があることが分かった。

(3) 触媒を、ミリング処理の直後に水中に保存することで、初期反応速度は低下するが、長時間反応が持続するため、100分後の反応率では、空气中保存触媒よりも上回る。

(4) 速度解析の結果、得られた混合触媒(Mix)の活性化エネルギーは、空气中保存では、固体（メタンハイドレートまたは氷）中のメタンの拡散律速、水中保存では化学反応律速に近いと考えられる。

文 献

- 1) E.D.Sloan, Jr.: Clathrate Hydrates of Natural Gases, Dekker, New York, (1998).
- 2) R. Ohmura, M.Ogawa, K.Yasuoka and Y.Mori: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003), 5289.
- 3) C.Giavarini and F.Maccioni: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004), 6616.
- 4) S.Takeya, W.Shimada, Y.Kamata, T.Ebinuma, T.Nagao and H.Narita: *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001), 9756.
- 5) S.Takeya, A.Hori, T.Hondoh and T.Uchida: *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 4164.
- 6) P.Buchanan, A.K.Soper, R.E.Westacott, J.L.Creek and C.A.Koh: *J. Chem. Eng. Data*, **48** (2003), 778.
- 7) L.Fournaison, A.Delahaye and I.Chatti: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, (2004), 6521.
- 8) I.L.Moudrakovski, G.E.McLaurin, C.I.Ratcliffe and J.A.Ripmeester: *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 17591.
- 9) S.Garrault and A.Nonat: *Langmuir*, **17** (2001), 8131.
- 10) M.T.Kichner, R.Boese, W.E.Billups and L.R.Norman: *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004), 9407.
- 11) J.S.Gudmundsson and A.Borrehang: Proc. 2nd Int. Conf. Natural Gas Hydrate, Toulouse, (1996), 415.
- 12) 特許公開2001-354981 低級炭化水素ガスハイドレートの製造方法, 特許公開2000-120995 メタンガス貯蔵方法, 特許公開平10-324647 高密度メタンハイドレートおよびその製造方法, 特許公開平10-324646 低級炭化水素のハイドレート状物を含む材料およびその製造方法.
- 13) Y.Kashiwaya, H.Suzuki and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1970.
- 14) Y.Kashiwaya, H.Suzuki and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1975.
- 15) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1981.