

酸化鉄－炭素混合触媒を用いた メタンハイドレート生成反応の研究

学位論文内容の要旨

ガスハイドレートは、籠状の水分子の結晶中にメタン・ブタン・二酸化炭素等を取り込んだ氷状の物質である。内包されるガスがメタンのみである場合、化学式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ となる。メタンハイドレートの特徴は、ハイドレート 1m^3 に水 0.8m^3 、メタンガス 172m^3 と高密度にガスを含むことと、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し、大気圧下でも急速には分解しないことである。その性質を利用したメタンガスの貯蔵・輸送の大幅な効率化が期待されている。そこで本研究では、北海道の各所に存在する農業・漁業から発生するバイオマス等を利用した小規模メタン発生源からの簡便なメタンガスの回収・輸送および貯蔵システムに必要であり、同時に北海道の冬季における多量の雪を原料および冷媒として利用できる環境低負荷エネルギーシステム構築のための基礎研究として、メタンハイドレート製造のための触媒の開発に取り組んだ。これは、バイオマスエネルギーの有効利用と、従来のハイドレート生成法にくらべて、原料となる水を冷却するエネルギーの削減効果を同時にもたらす北海道の地域特性に即したプロセスである。触媒には、安価に入手でき環境負荷が小さい酸化鉄－炭素系材料に着目した。酸化鉄－炭素系材料は、メカニカルミリングを利用して活性化することでその触媒能を変化させ、ハイドレート生成におよぼす影響とその機構を調査した。また、酸化鉄－炭素系材料の一種で、鉄鋼業において余剰となっているコークス粉の有効利用を考慮して、コークス粉の発生機構とハイドレート生成触媒への効果について調査を行った。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章において、ガスハイドレート研究を分類し、それぞれの研究の現状および既往の研究のレビューを行った。加えて北海道における農業、漁業および林業から排出されるバイオマスの種類と量を調査し、エネルギーとして利用する場合の可能性を調査することによって、ガスハイドレート利用の観点からの検討を行った。これにより、研究課題を抽出し、本研究の目的を明らかにした。

第2章においては、弱攪拌条件でのハイドレート生成実験を行った。弱攪拌条件の定義は、ハイドレートや氷などの固体が生成すると、それによって回転

が停止する条件に対応し、ハイドレート生成にとっては不利な条件を意味している。したがって本研究では、反応の初期段階に着目して解析を行った。この結果、酸化鉄-炭素系触媒が比較的高温、低圧においてハイドレート生成に対して有効であることを明らかにした。速度解析の結果、得られた混合触媒の活性化エネルギーは、空气中保存触媒では、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、水中保存触媒では化学反応律速に近いと推定された。

第3章においては、強攪拌条件でのハイドレート生成実験を行った。強攪拌条件では、ハイドレート生成しても攪拌が継続され、270K までは停止しない。弱攪拌条件では、明らかにならなかった、酸化鉄-炭素系材料をミリングした効果についても速度解析によって明確にした。気液界面における液境膜中のメタンの物質移動とハイドレート表面での化学反応（ハイドレート生成）からなる反応モデルを提案し、それに基づいて速度解析を行った。その結果、ハイドレート生成反応は 273K から 276K へと温度が 3K 上昇すると、律速段階は、化学反応律速から物質移動と化学反応の混合律速へと変化することが分かった。速度解析の結果から触媒の存在は、液境膜中の物質移動に大きな影響を持つことが分かった。ミリングの効果としては、6 時間ミリングした触媒の効果に比べて、長時間のミリング効果は小さく、ハイドレート生成反応に対しては、短時間のミリングで十分な効果があることが示された。

第4章では、実際に自然の雪を原料とした実験を行った。これによって雪を原料とした、ハイドレート製造が可能であることを示した。積雪によって、雪は結晶粒を成長させ、氷の粒子の集合体となる。これを想定し、粉碎した氷による実験結果と合わせて、未反応核モデルを用いた速度解析を行い、雪によるハイドレート製造プロセスの可能性を検討した。その結果、自然の雪を用いたハイドレートの生成は可能であり、降雪直後の雪は、粉碎した氷（直径約 2mm ϕ ）に比べて最大約 3 倍の反応速度となることを明らかにした。また、速度解析の結果から自然の雪、粉碎した氷および粉碎した氷に混合触媒を添加した場合での活性化エネルギーは、それぞれ、94.2kJ/mol、79.6kJ/mol および 109.8kJ/mol と決定された。粉碎した氷に触媒を添加した場合も、弱攪拌、強攪拌の場合と同様、触媒効果があることが分かった。

第5章では、現在鉄鋼業で多量に発生している、コークス粉をハイドレート生成反応の触媒として適用可能であるかどうかを調査した。その結果、コークス粉は、ミリングした酸化鉄-炭素材料と同等またはそれ以上の効果があることが分かった。

第6章は、本論文の総括であり、以上の研究により得られた知見をまとめるとともに、ガスハイドレート利用技術についての展望、課題についてまとめた。

以上の様に、本研究が念頭に置く、雪を原料・冷媒として用いた場合の比較的高温・低圧下でのハイドレート生成が可能であること、また酸化鉄-炭素系材料がメカニカルミリング処理によって有効な触媒能を示すことを明らかにした。これらの結果によって、自然の雪を出発材料に、メタンハイドレートの製造プロセス構築が可能であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 助 教 授 柏 谷 悦 章
副 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 井 口 学
副 査 教 授 林 潤一郎

学 位 論 文 題 名

酸化鉄－炭素混合触媒を用いた メタンハイドレート生成反応の研究

ガスハイドレートは、籠状の水分子の結晶中にメタン・ブタン・二酸化炭素等を取り込んだ氷状の物質である。内包されるガスがメタンである場合の特徴は、高密度にガスを含むことと、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し、大気圧下でも急速には分解しないことである。その性質を利用したメタンガスの貯蔵・輸送の大幅な効率化が期待されている。そこで本研究では、北海道の各所に存在する農業・漁業から発生するバイオマス等を利用した小規模メタン発生源からの簡便なメタンガスの回収・輸送および貯蔵システムに必要であり、同時に北海道の冬季における多量の雪を原料および冷媒として利用できる環境低負荷エネルギーシステム構築のための基礎研究として、メタンハイドレート製造のための触媒の開発に取り組んだ。これは、バイオマスエネルギーの有効利用と、従来のハイドレート生成法にくらべて、原料となる水を冷却するエネルギーの削減効果を同時にもたらす北海道の地域特性に即したプロセスである。触媒には、安価に入手でき環境負荷が小さい酸化鉄－炭素系材料に着目した。酸化鉄－炭素系材料は、メカニカルミリングを利用して活性化することでその触媒能を変化させ、ハイドレート生成におよぼす影響とその機構を調査した。また、酸化鉄－炭素系材料の一種で、鉄鋼業において余剰となっているコークス粉の有効利用を考慮して、コークス粉の発生機構とハイドレート生成触媒への効果について調査を行った。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章において、ガスハイドレート研究を分類し、それぞれの研究の現状および既往の研究のレビューを行った。加えて北海道における農業、漁業および林業から排出されるバイオマスの種類と量を調査し、エネルギーとして利用する場合の可能性を調査することによって、ガスハイドレート利用の観点からの検討を行った。これにより、研究課題を抽出し、本研究の目的を明らかにした。

第2章においては、弱攪拌条件でのハイドレート生成実験を行った。弱攪拌条件の定義は、ハイドレートや氷などの固体が生成すると、それによって回転が停止する条件に対応

し、ハイドレート生成にとっては不利な条件を意味している。したがって本研究では、反応の初期段階に着目して解析を行った。この結果、酸化鉄-炭素系触媒が比較的高温、低圧においてハイドレート生成に対して有効であることを明らかにした。

第3章においては、強攪拌条件でのハイドレート生成実験を行った。強攪拌条件下では、ハイドレート生成反応が生起後も攪拌が継続され、270K まで反応は停止しない。気液界面における液境膜中のメタンの物質移動とハイドレート表面での化学反応（ハイドレート生成）からなる反応モデルを提案し、それに基づいて速度解析を行った。その結果、ハイドレート生成反応は 273K から 276K へと温度が 3K 上昇すると、律速段階は、化学反応律速から物質移動と化学反応の混合律速へと変化することが分かった。速度解析の結果から触媒の存在は、液境膜中の物質移動に大きな影響を持つことが分かった。ミリングの効果としては、6 時間ミリングした触媒の効果に比べて、長時間のミリング効果は小さく、ハイドレート生成反応に対しては、短時間のミリングで十分な効果があることが示された。

第4章では、実際に自然の雪を原料とした実験を行った。これによって雪を原料とした、ハイドレート製造が可能であることを示した。積雪によって、雪は結晶粒を成長させ、氷の粒子の集合体となる。これを想定し、粉碎した氷による実験結果と合わせて、未反応核モデルを用いた速度解析を行い、雪によるハイドレート製造プロセスの可能性を検討した。その結果、自然の雪を用いたハイドレートの生成は可能であり、降雪直後の雪は、粉碎した氷（直径約 2mm ϕ ）に比べて最大約 3 倍の反応速度となることを明らかにした。

第5章では、現在鉄鋼業で多量に発生している、コークス粉をハイドレート生成反応の触媒として適用可能であるかどうかを調査した。その結果、コークス粉は、ミリングした酸化鉄-炭素材料と同等またはそれ以上の効果があることが分かった。

第6章は、本論文の総括であり、以上の研究により得られた知見をまとめるとともに、ガスハイドレート利用技術についての展望、課題についてまとめた。

これを要するに、著者は、雪を原料・冷媒として用いた場合の比較的高温・低圧下でのハイドレート生成が可能であること、さらに酸化鉄-炭素系材料がメカニカルミリング処理によって有効な触媒能を示すことを明らかにした。これらの結果は、北海道の雪の有効利用、およびメタンガス輸送・貯蔵に関わるエネルギーの効率化に関する工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。