

室内合成実験による天然ガスハイドレートの 物理化学的性質の解明

前川 竜 男¹⁾

はじめに

近年,天然ガスハイドレートは地球表層付近における天然ガスの巨大な貯蔵体として注目されている。これらの天然ガスハイドレートが,近未来のエネルギー資源として期待され,また温室効果ガスの放出源となる可能性が危惧されるようになると,天然ガスハイドレートの物理化学的性質について大きな関心もたれるようになった。ここでは,まず天然ガスハイドレートの研究の歴史をふり取り,さらに天然ガスハイドレートの物理的・化学的性質の解明のためにどのような室内合成実験が行われてきたかについてレビューする。

天然ガスハイドレートの研究の歴史

クラスレート(包接化合物)の一種であるガスハイドレートが最初に発見されたのは,1810年にDavyによって合成された塩素のガスハイドレートであった。この発見以来,ガス分子が水と反応して固体物質をつくることが知られるようになると,さらにどのようなガス分子がこのような固体の化合物をつくるかなどガスハイドレートの物理化学的性質を解明する研究がなされた。天然ガスの主成分であるメタンや,より高分子の炭化水素ガスであるエタン・プロパンのガスハイドレートは1888年にVillardによって発見された。20世紀初頭までのガスハイドレート研究の対象はガスハイドレートを生成するガス分子を同定したり,その組成や物性を定量的に記述したりする研究がさかんに行われた。

1930年代になってシベリアなどの寒冷地域に敷設された天然ガスパイプライン中で,天然ガスが水

と反応して固体の天然ガスハイドレートが生成し,パイプラインを閉塞・破損させてしまう事故が起こった。天然ガスパイプライン中では,ガス輸送のために圧力をかけており,パイプライン中でガスハイドレートが生成可能な温度・圧力条件が達成されたと考えられ,天然ガスとパイプライン中に含まれるわずかな水が反応して固体のガスハイドレートが生成し,パイプラインを閉塞・破損させたと推測された。その当時の天然ガスハイドレートはパイプラインを破損させる厄介者として認識されていたが,このころから石油化学工業的な面から天然ガスハイドレートの研究が数多くなされるようになった。特に,天然ガスハイドレートの生成する温度・圧力条件の測定や,天然ガスハイドレートの生成を抑制し,分解を促進させるための実験が数多く行われた。Hammer-schmidt(1934)は室内合成実験の結果から0℃より高い温度で天然ガスハイドレートが生成し,パイプラインを閉塞させることを示した。Deaton and Frost(1946)はメタン・エタン・プロパンのガスハイドレートの相平衡条件を決定したほか,これらのガスの混合ガスやさらに重い炭化水素成分を加えた混合ガスを用いてガスハイドレートを生成し,その相平衡条件を決定した。Katzら(Katz et al.(1959)等)はメタンのガスハイドレートの相平衡条件を決定し,さらに天然ガスが大気と混合したときの割合によってガスハイドレートの相平衡条件が変化することを定量的に示した。また,パイプライン中でのガスハイドレートの生成を抑制するための添加剤であるガスハイドレートの生成阻害剤の研究が行われた(Kobayashi et al.,1951)。特に,カルシウムやナトリウム,カリウムの塩化物やメタノールなどを水に添加した水溶液からガスハイドレートを生成させると,そ

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード:天然ガスハイドレート,メタンハイドレート,相平衡条件,音波伝播速度

の相平衡条件が低温・高圧側にシフトし、ガスハイドレートが生成しにくくなるのが室内合成実験により示された。

一方、物理化学的研究では、ガスハイドレートの相平衡条件を統計熱力学的に記述しようとする研究が行われた。van der Waals and Platteeuw(1951)がはじめてガスハイドレートの相平衡条件を統計熱力学的に記述するモデルを示して以来、そのモデルに用いられたさまざまなパラメータについてより詳細な検討がされるようになり、さらに精度の高い相平衡条件の測定が望まれるようになった。メタンなどの炭化水素ガスのほかアルゴンやキセノンなどいろいろなガス分子についてさらに精度の高いガスハイドレートの合成実験が行われた。

1960年代になると地球表層付近の低温・高圧な環境下で天然にガスハイドレートが存在している可能性があることが推定され、Makogon(1974)によって、シベリアでガスハイドレートが天然に産出することが報告された。それ以来、高緯度地方の永久凍土やその下盤堆積物中、および大陸縁辺海域の深海堆積物中に天然ガスハイドレートが存在していることが推定され、実際、アラスカの天然ガス生産井や深海掘削計画において掘られたボーリング孔で天然ガスハイドレートの白い固体結晶が回収された。1980年代には地球表層に存在するガスハイドレートの総量が試算され、天然ガスハイドレートに含まれる天然ガスの炭素量は現在の石油・天然ガス鉱床に存在する炭素量と匹敵するか、それ以上であると推測された(Kvenvolden,1988)。天然ガスハイドレートは地球表層付近に多量に存在し、巨大な炭素貯蔵体であることが明らかにされたが、現在では、天然ガスハイドレートに取り込まれている膨大な量の天然ガスをエネルギー資源として利用しようとする資源利用のための研究、地球環境問題の視座からメタンなどの温室効果ガスの放出源としての可能性を検討する研究、および深海堆積物中の天然ガスハイドレートが海底地すべりを誘発しうることから災害面からの研究が天然ガスハイドレートを対象に行われている。特に資源的研究からは、天然ガスハイドレートの探査のための海洋音波探査が行われており、ガスハイドレートの音波伝播速度の測定や、天然ガス回収技術の確立に向けてガスハイドレートの相平衡条件の精密測定など、室内合成実験を用い

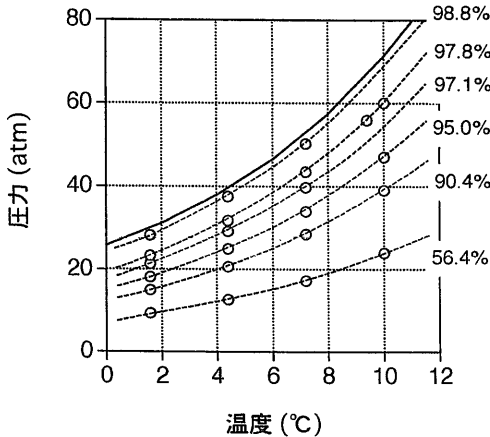
た研究が進められている。これらのガスハイドレートの物理化学的性質の解明のために行われた室内合成実験について以下にレビューする。

ガスハイドレートの相平衡条件の決定

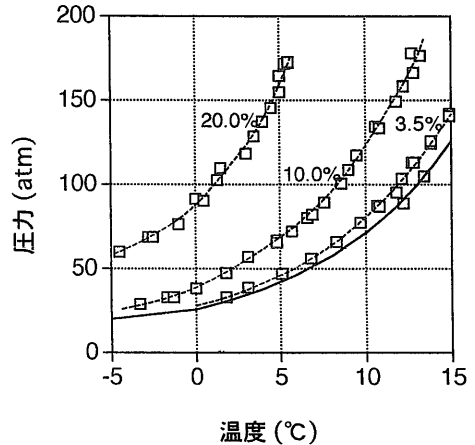
1930年代からは石油化学工業の視座から天然ガスハイドレートが注目されると、ガスハイドレートの相平衡条件を測定するための室内合成実験が数多く行われた。ガスハイドレートは、低温・高圧の温度・圧力条件下で多量のガス成分が水と共存することによって生成する。室内で天然ガスハイドレートを合成するためには、高圧のガスが密閉できる耐圧反応容器と低温まで冷却するための冷却装置、さらにガスと水を攪拌させるための攪拌装置が必要である。このような機能をもつ天然ガスハイドレートの合成装置が製作され、天然ガスと水から天然ガスハイドレートが合成され、その相平衡条件が測定されている。また、天然ガスパイプライン中で天然ガスハイドレートの生成を抑制するためにはどうするか、また生成した天然ガスハイドレートを分解するにはどうすればよいかなどの問題について実験室内でその条件を模した実験が続けられた。さまざまな天然ガスハイドレートの合成実験が行われた結果、いろいろな要因によって天然ガスハイドレートの相平衡条件が変化することが明らかにされてきた。つぎに天然ガスハイドレートの相平衡条件を変化させる要因についてレビューする。

1. ガス混合の効果

Deaton and Frost(1946)は、天然ガスがメタンガスを主成分とし、その他エタンやプロパン・二酸化炭素などを含む混合ガスであることから、ガスの混合比を変化させた混合ガスをを用いてガスハイドレートの合成実験を行い、その相平衡条件を測定した。実験の結果、混合ガスから合成されたガスハイドレートの相平衡条件は、混合ガスのガスの割合に対応して変化することがわかった(第1図)。彼らの製作した合成装置は、温度制御のできる水槽内にガスハイドレートの生成・分解を観測するための耐圧ガラス窓が取り付けられた反応容器が浸されているものである。ガスと水の攪拌は反応容器全体を



第1図 メタン・エタン混合ガスのガスハイドレートの相平衡条件(データは Deaton and Frost (1946) より). 実線はメタンのガスハイドレートの相平衡条件. 数字は混合ガス中のメタンの割合.



第3図 塩化ナトリウム水溶液と共存するメタンのガスハイドレートの相平衡条件(データは Maekawa et al. (1995)より). 実線はメタンのガスハイドレートの相平衡条件. 数字は塩化ナトリウムの濃度.

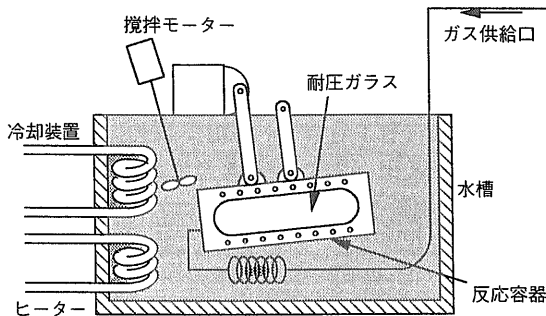
揺らすことによって行う. 彼らの製作した合成装置は, その後のガスハイドレート合成装置の基本となるものであった. Holder and Hand (1982) は, Deaton and Frost (1946)と同様の合成装置を用いて, メタン・エタン・プロパンおよびそれらの混合ガスのガスハイドレートの合成を行い, それらの相平衡条件の測定を行った(第2図). 彼らの実験は, まず反応容器内を排気し, 水と加圧したガスを供給する. つぎに反応容器を振動させ, ガスと水を平衡状態にした後, 反応容器全体を冷却させ, ガスハイドレートを生成させる. ガスハイドレートの生成するとき大きな過冷却現象が見られ, 続いて急激な結晶成長が観測される. ガスハイドレート生成後, 再び温度を上昇させ, ガラス窓からガスハイドレート結晶が

完全に消失するまで昇温する. 微細なガスハイドレート結晶がわずかに残っているときの温度・圧力条件をガスハイドレートの相平衡条件としている. 同様の実験は Marshall et al. (1964)等によっても行われ, ささまざまなガス成分・ガス組成の混合ガスからガスハイドレートが合成され, それらの相平衡条件が求められている.

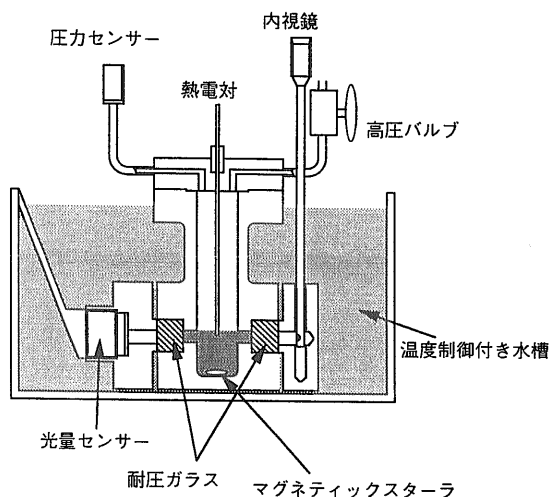
2. 水への添加物の効果(溶質効果)

20世紀初頭の天然ガスパイプライン破損事故以来, 水に添加してガスハイドレートを生成しにくくさせたり, ガスハイドレートの分解を促進させたりするガスハイドレート生成阻害剤の研究がさかんに行われてきた. これまでに塩化ナトリウム等の塩類やメタノール等のアルコール類の一部にガスハイドレート生成阻害効果があることが知られている(第3図).

Kobayashi et al. (1951)は, 塩化ナトリウム水溶液を用いてメタンのガスハイドレートを合成し, 塩化ナトリウム濃度が増加するにつれてメタンのガスハイドレートの相平衡条件が低温・高圧側にシフトし, ガスハイドレートが生成しにくくなることを示した. 同様の実験は de Roo et al. (1983)によっても行われている. また, その他の塩類がガスハイドレートの相平衡条件に与える影響を調べるために, Englezos and



第2図 ガスハイドレートの相平衡条件の測定に用いた合成実験装置の概観図 (Holder and Hand, 1982)



第4図 Maekawa et al. (1995) が用いたガスハイドレート合成装置の概観図

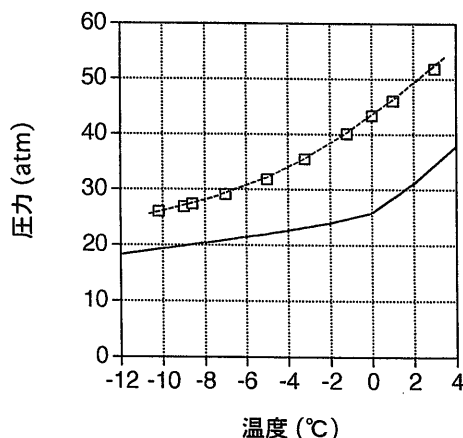
Bishnoi (1988) や Dholabhai et al. (1991) は塩化ナトリウムや塩化カリウム、塩化カルシウムなどの水溶液中でガスハイドレートの相平衡条件を決定し、ガスハイドレートの相平衡条件が低温・高圧側にシフトすることを示した。最近では、海域に産出する天然ガスハイドレートはほぼ海水組成の堆積物間隙水と共存していることから、それらがどのような環境下で安定に存在しているのかを評価するため、人工海水や天然海水を用いた室内実験が行われている (Dickens and Quinby-Hunt; 1994, Maekawa et al.; 1995)。Maekawa et al. (1995) は、ほぼ海水濃度の塩化ナトリウム水溶液を用いてメタンのガスハイドレートを合成しその相平衡条件を測定するための実験装置 (第4図) を製作した (前川ほか, 1995)。彼らの実験装置は水溶液の攪拌に磁場を利用したマグネティックスターラを用いている。また、反応容器中のガスハイドレートの生成・分解を検出するために水溶液を透過する光を利用した検出装置を開発し、測定精度の向上を図っている。彼らの実験の結果、海水と共存するメタンのガスハイドレートの相平衡条件は、純水の場合と比較して約1.1℃低温側にシフトすることが報告された。また塩類の他に、メタノールやエチレングリコールなどのアルコール類も同様のガスハイドレート生成阻害効果をもつことが Ng and Robinson (1985) 等の合成実験より示されている。

一方、ガスハイドレートの相平衡条件を低圧・高

温にシフトさせ、ガスハイドレートを安定化させる効果をもつ添加剤について横井ほか (1993) が報告している。彼らは、シクロペンタノール等のアルコール類の一部、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、環状ケトン類、アミン類にガスハイドレートの相平衡条件を低圧・高温にシフトさせ安定化させる効果があることを示した。ガスハイドレートを安定化させることによって、低圧条件での天然ガスの取り扱いが可能になり、ガスハイドレートをを用いた天然ガスの貯蔵・輸送などへの応用が期待されている。

3. 堆積物の間隙の効果

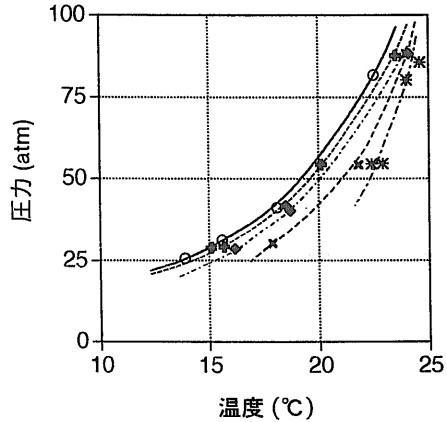
天然に産出するガスハイドレートのほとんどは堆積物の間隙中に存在している。Handa and Stupin (1992) は、間隙中でのガスハイドレートの生成環境を検討するため、70 Å の孔隙半径をもつシリカゲル中でメタンのガスハイドレートを合成し、その相平衡条件を測定した。その結果、間隙中では水の移動が制限され、水の活動度が減少するためガスハイドレートが生成しにくくなり、ガスハイドレートの相平衡条件が低温・高圧側にシフトする傾向があることが示された (第5図)。この効果は最近まで知られていなかったためほとんど研究が進んでいないが、海域の深海堆積物中など天然に産出する天然ガスハイドレートの生成環境に影響を与える効果であると考えられている。



第5図 70 Å の孔隙半径をもつシリカゲル中のメタンのガスハイドレートの相平衡条件 (データは Handa and Stupin (1992) より)。実線はメタンのガスハイドレートの相平衡条件。

4. 堆積物の活性表面の効果

ガスハイドレートの合成装置の壁面などの金属表面がガスハイドレートの生成に影響を与えているのではないかと推測されていたが、固体表面がガスハイドレートの相平衡条件に与える影響を定量的に評価するため、Cha et al. (1988)は、粘土鉱物を含むベントナイトや一部加水分解させたポリアクリルアミド (PHPA) を混合してガスハイドレートの合成を行った。ベントナイトは水分子を吸着させる大きな表面積をもつ一方、PHPAは親水性のポリマーであり、水分子を溶媒和する性質がある。彼らの実験結果より、これらの固体物質表面がガスハイドレートの生成に関与し、水分子のエントロピーやガスハイドレートの生成熱を変化させ、ガスハイドレートの相平衡条件を変化させる効果があることがわかった(第6図)。この効果についても最近まで知られていなかったため、現在はまだほとんど研究が進んでいない。

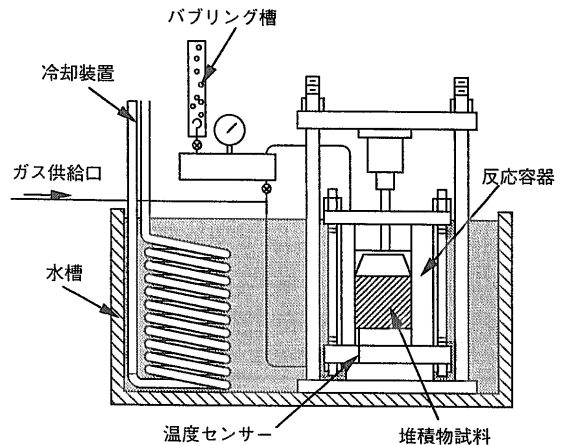


- * bentonite + water
- + bentonite/thinner/caustic + water
- x PHPA + water
- ◇ bentonite/thinner/caustic + water + PHPA
- water

第6図 固体物質表面によるガスハイドレートの相平衡条件の変化(データは Cha et al. (1988)より)。実線は混合ガスのガスハイドレートの相平衡条件。混合ガスのガス組成: CH₄;87.2%, C₂H₆;7.6%, C₃H₈;3.1%, i-C₄H₁₀;0.5%, n-C₄H₁₀;0.8%, i-C₅H₁₂;0.2%, n-C₅H₁₂;0.2%, N₂;0.4%。

ガスハイドレートの音波伝播速度の測定

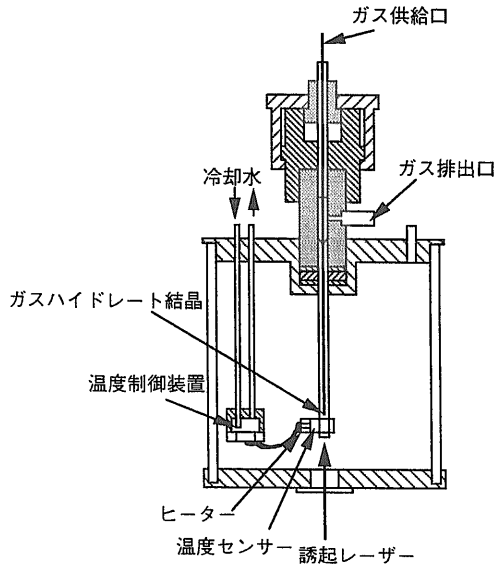
海洋における音波探査から、天然ガスハイドレートを胚胎する海洋堆積物はBSR(海底疑似反射面)と呼ばれる特徴的な音波反射面を示すことが知られるようになった。この反射面は天然ガスハイドレートが堆積物の間隙中に存在することによって、堆積物全体の音波伝播速度を変化させていることが原因であると考えられている。堆積物中のガスハイドレートの音波伝播速度を測定するため、Stoll et al. (1971)は堆積物中にメタンのガスハイドレートを生成させ、その音波伝播速度を測定する室内合成実験を行った。彼らは、音波の発振器と受振器を取り付けた反応容器を製作し(第7図)、その容器中に砂粒の堆積物と水を入れ密閉した。実験は、温度を2.0°Cに保ったまま、メタンガスを82気圧まで加圧して供給する。ガスハイドレートが生成すると気相のガスの圧力が低下するが、47~54気圧まで低下したらメタンガスをさらに供給する。このメタンガスの供給を20回繰り返すと音波の伝播速度は、1.85km/secから1.97km/secまで徐々に増加した。その後、音波の波形が急激に変化し音波伝播速度も2.55km/secまで増加した。その後は波形は安定し、



第7図 堆積物中のガスハイドレートの音波伝播速度の測定に用いた合成実験装置の概観図(Stoll et al., 1971)

伝播速度はわずかずつ増加する傾向がみられた。この実験結果より海洋堆積物中で天然ガスハイドレートが生成すると、堆積物全体の音波伝播速度は大きく増加することが示唆された。

一方、ガスハイドレート結晶の音波伝播速度は、ブ

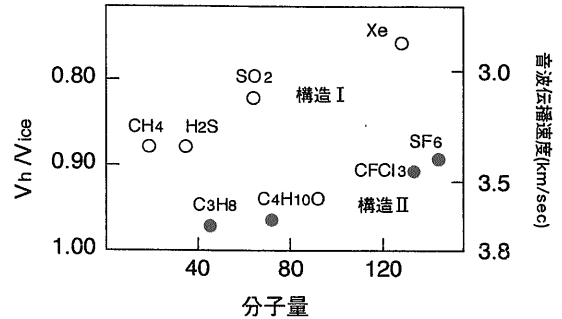


第8図 ガスハイドレート結晶の音波伝播速度測定に用いた合成実験装置の概観図(Kiefte et al., 1985)

リュアン分光分析(Brillouin spectroscopy)によって測定されている。この方法では熱によってガスハイドレート結晶内で自発的に誘起される超音波からの光の散乱を調べることによって、ガスハイドレート結晶内の音波伝播速度を局部的に測定することができる。Kiefte et al. (1985)は、100気圧までの耐圧性をもつ石英ガラス製の反応容器中でガスハイドレートを生成し、この結晶に誘起レーザーを照射しその散乱光を調べることによってガスハイドレートの音波伝播速度を決定した(第8図)。彼らはメタンなど8種類のガスについてそのガスハイドレートの音波伝播速度を測定した。実験の結果、メタンなどの構造Ⅰのガスハイドレートの方がプロパンなどの構造Ⅱのガスハイドレートよりも音波伝播速度が小さいこと、また、取り込まれるガスの分子量が大きくなると音波伝播速度は小さくなることを示した(第9図)。構造Ⅰの結晶構造をとるメタンのガスハイドレート結晶では、音波伝播速度は3.3km/secであり、水の音波伝播速度の0.88倍であると測定されている。

おわりに

ここでは、ガスハイドレートの相平衡の温度・圧力条件の測定や、ガスハイドレートの音波伝播速度の測定などについてガスハイドレートの物理化学的性質



第9図 ガス分子の分子量とガスハイドレート結晶の音波伝播速度の関係(Kiefte et al., 1985)。ガス分子の分子量とガスハイドレートの構造によって音波伝播速度が変化する。

質を解明するための室内合成実験についてレビューした。しかし現在、天然ガスハイドレートが多極的な視座から注目を集めるにつれて、その物理化学的性質の解明のための合成実験も多岐にわたっている。たとえば、深海堆積物中の天然ガスハイドレートから天然ガスを回収するための技術を確立するためのガスハイドレートの分解熱や熱伝導度など熱的性質の解明や、X線回折やラマン分光、核磁気共鳴(NMR)によるガスハイドレート結晶の微視的な結晶構造解析などが室内合成実験を用いてさかんに研究されている。また、天然環境における堆積物中のガスハイドレートの生成環境を評価するため、砂粒や多孔質媒体を用いた合成実験も行われるようになった。それぞれの目的のためにガスハイドレートの合成方法も工夫・改良されているが、今日、天然ガスハイドレートへの注目度が高まるとともに、室内合成実験によるガスハイドレートの物理化学的性質の解明がますます重要となってくるであろうと思われる。

参考文献

- Cha, S.B., Ouar, H., Wildeman, T.R. and Sloan, E.D. (1988) : J. Phys. Chem., 92, 6492.
 Deaton, W.M. and Frost, E.M. (1946) : U.S. Bureau of Mines Monograph 8.
 de Roo, J.L., Peters, C.J., Lichtenthaler, R.N. and Diepen, G.A.M. (1983) : AIChE J., 29, 651.
 Dholabhai, P.D., Englezos, P., Kalogerakis, N. and Bishnoi, P.R. (1991) : Can. J. Chem. Eng., 69, 800.
 Dickens, G.R. and Quinby-Hunt, M.S. (1994) : Geophys. Res. Lett., 21, 2115.

Englezos, P. and Bishnoi, P.R. (1988) : *AIChE J.*, 34, 1718.
 Hammerschmidt, E.G. (1934) : *Ind. Eng. Chem.*, 26, 851.
 Handa, Y.P. and Stupin, D. (1992) : *J. Phys. Chem.*, 96, 8599.
 Holder, G.L. and Hand, J.H. (1982) : *AIChE J.*, 28, 44.
 Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R., Poettmann, F.H., Vary, J.A., Elenbaas, J.R. and Weinaug, C.F. (1959) : *Handbook of Natural Gas Engineering*.
 Kieft, H., Clouter, M.J. and Gagnon, R.E. (1985) : *J. Phys. Chem.*, 89, 3103.
 Kobayashi, R., Withrow, H.J., Williams, G.B. and Katz, D.L. (1951) : *Proc. 30th Ann. Convention Natural Gasoline Assc. Amer.*, 27.
 Kvenvolden, K.A. (1988) : *Chem. Geol.*, 71, 41.
 Maekawa, T., Itoh, S., Sakata, S., Igari, S. and Imai, N. (1995) : *Geochem. J.*, 29, 325.
 前川竜男・猪狩俊一郎・坂田 将・伊藤司郎・今井 登 (1995) : *地質調査所月報*, 46, 425.

Makogon, Y.F. (1974) : *Hydrates of Natural Gas*.
 Marshall, D.R., Saito, S. and Kobayashi, R. (1964) : *AIChE J.*, 10, 202.
 Ng, H.-J. and Robinson, D.B. (1985) : *Fluid Phase Equilibria*, 21, 145.
 Stoll, R.D., Ewing, J. and Bryan, G.M. (1971) : *J. Geophys. Res.*, 76, 2090.
 van del Waals, J.H. and Platteeuw, J.C. (1951) : *Adv. Chem. Phys.*, 2, 1.
 横井誠一・奥井智治・川崎達治・高橋哲郎・立岩幹雄・横山成男 (1993) : *日本化学会誌*, 4, 387.

MAEKAWA Tatsuo (1997) : The physicochemical characteristics of natural gas hydrates determined by laboratory experiments.

< 受付 : 1996年12月4日 >

メタンハイドレートの資源量

メタンハイドレート中のメタン量とは、メタンハイドレート中にトラップされている全メタンガス量を指し、全世界で約 $10^{16}m^3$ と試算されている。この量は在来型のメタンガス可採資源量と比べて2桁大きく、石油、石炭など含めた化石燃料の炭化水素鉱床中の炭素量の約2倍にもおよぶ量(炭素量換算で、 $10^{19}g$ 以上)である。

一方メタンハイドレートの資源量は、メタン量の試算と異なり集積率および回収率を考慮しており、ハイドレート層直下のフリーガスを対象としている。地質調査所ではメタンハイドレートの資源量について試算を行い、原始資源量について、四国沖南海

トラフ海域でハイドレート分解ガス $2.71 \times 10^{12}m^3$ 、フリーガス $1.6 \times 10^{12}m^3$ 、日本周辺海域でハイドレート分解ガス $4.65 \times 10^{12}m^3$ 、フリーガス $2.7 \times 10^{12}m^3$ 、世界の海域でハイドレート分解ガス $(1.94 \sim 3.88) \times 10^{14}m^3$ 、フリーガス $1.13 \times 10^{14}m^3$ という結果を得た。日本周辺海域の値は、日本の天然ガス年間消費量 $5.4 \times 10^{10}m^3$ (1994年)と比べて2桁大きく、また世界についての量は、既知の在来型天然ガスの資源量 $(4.37 \times 10^{14}m^3)$ に匹敵する(図)。なおこれらの試算についての詳細は佐藤ほか(1996)論文(地質学雑誌vol.102, no.11, p.959-971)を参照されたい。(佐藤幹夫)

