

メタンハイドレートの合成と分解条件の測定

前川竜男*・猪狩俊一郎*・坂田 将*・
伊藤司郎**・今井 登*

MAEKAWA Tatsuo, IGARI Shun-ichiro, SAKATA Susumu, ITOH Shiro and IMAI Noboru
(1995) Synthetic experiments for determination of the dissociation conditions of
methane hydrate. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.46(8) p.425-431, 5figs., 1table.

Abstract: The dissociation conditions of methane hydrate were determined in the temperature range of -3 to 20°C and the pressure range up to 22MPa to evaluate the stability of naturally occurring methane hydrate. The methane hydrate formation and dissociation is detected by utilizing an optical sensor for the light penetrated through water in the pressurized cell, which is more sensitive than the conventional methods by eyes.

The results show that the formation temperature of methane hydrate is lower than the dissociation temperature at a constant pressure, and that methane hydrate is formed through metastable super-cooling stage of water. The dissociation temperature of methane hydrate becomes higher as the pressure rises, which agrees well with the previously reported data.

要 旨

天然のメタンハイドレートが安定に存在する温度・圧力条件を解明するため、メタンハイドレートを合成する装置を製作し、-3~20°C、22 MPa 以下の温度・圧力範囲でメタンハイドレートの生成・分解条件を測定した。また、水中を透過する光を利用したメタンハイドレート検出装置を用い、従来の肉眼による検出法より明確にメタンハイドレートの生成・分解を検出することができた。実験の結果、圧力一定ではメタンハイドレートの生成温度は、分解温度よりも低く、メタンハイドレートは水の過冷却状態を経て生成することがわかった。メタンハイドレートの分解温度は、圧力が高くなるにつれて高くなり、本研究で得られた結果は、これまで報告された値とよく一致した。

1. はじめに

メタンハイドレートはメタンと水からなる氷状の固体

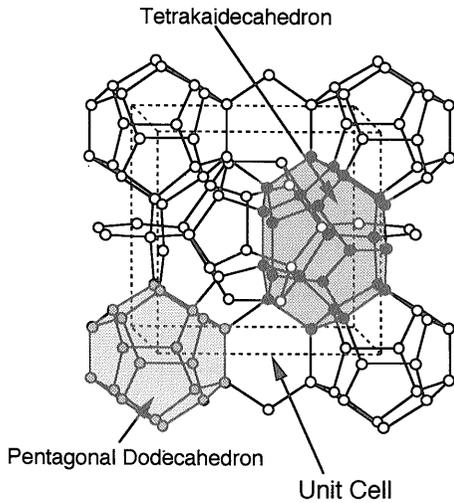
物質であり、クラスレート（包接化合物）と呼ばれる化合物の一種である。メタンハイドレートの結晶は水分子がつくる籠状立体格子にメタン分子が取り込まれた構造をしており (Fig. 1), 単位格子は46個の水分子と8個のメタン分子から構成される。メタンハイドレートは結晶中に大量のメタンガスを取り込んでおり、1 m³のメタンハイドレートに164 m³ (25°C, 1気圧)のメタンガスを貯蔵することができる (Kvenvolden, 1993)。

メタンハイドレートは1888年にVillardによって初めて合成された。1930年代になると、シベリアやアラスカなど寒冷地の天然ガスパイプライン中にメタンハイドレートが生成し、パイプラインを閉塞させる原因になることがわかった。天然ガスの輸送を妨害するメタンハイドレートを除去するため、メタンハイドレートの分解条件を求める実験が数多く行われた (例えば、Deaton and Frost, 1946)。これらの実験から、メタンハイドレートはメタンと水が低温・高圧の条件で反応して生成することが明らかにされた。1960年代には、高緯度地方の永久凍

* 地殻化学部

** パキスタン地質調査所

Keywords: methane hydrate, clathrate hydrate



第1図 メタンハイドレートの結晶構造 (McMullan and Jeffrey, 1965)
 Fig. 1 Crystal structure of methane hydrate. (McMullan and Jeffrey, 1965)

土下の堆積物中や海洋の深海堆積物中など広範囲に天然のメタンハイドレートが存在することが確認されている。近年、これらのメタンハイドレートは天然ガスの主

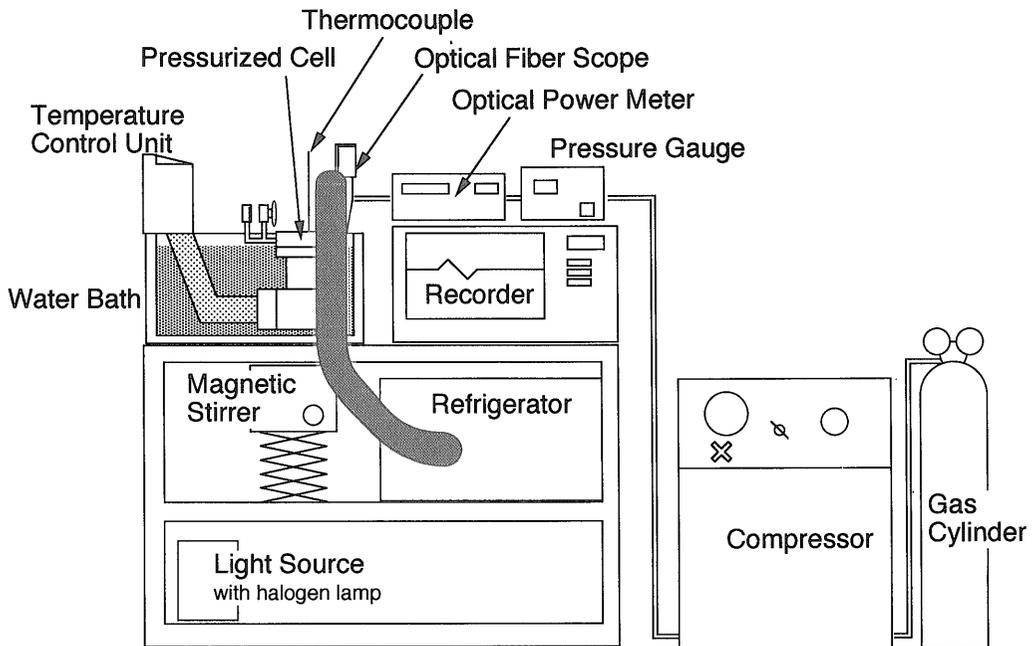
成分であるメタンガスを大量に貯蔵していることから、近未来のエネルギー資源として有望視されるようになった。天然に存在するメタンハイドレートの資源量を評価したり、それらを効率的に採掘する方法を確立するためには、メタンハイドレートの安定条件を求めることが不可欠となってきている。

そこで、本研究では、天然のメタンハイドレートが安定に存在する環境を推定するため、メタンハイドレート合成装置を製作し、その分解条件を測定した (Fig. 2)。この装置は 30 MPa までの圧力でメタンハイドレートを合成することができる。以下に、本装置の概要と、それを用いたメタンハイドレートの分解実験の結果を報告する。

2. メタンハイドレート合成装置の構成

今回製作したメタンハイドレート合成装置は基本的に以下の5つの部分から構成される。

- 1) 圧力容器
- 2) 温度制御装置 (ヒーター・投げ込み式冷却器・温度コントローラー・熱電対)
- 3) 圧力制御装置 (コンプレッサー・デジタル式圧力センサー)
- 4) 攪拌装置 (マグネティックスターラー)



第2図 実験装置の概観図
 Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus.

5) メタンハイドレート検出装置 (ハロゲン光源・光ファイバケーブル・光量センサー・光量測定器・内視鏡)

度は約 32°C/時, 昇温速度は約 20°C/時である。圧力容器内の水温は容器中央部に取り付けられた熱電対 (精度 0.75 級の K 型熱電対) によって測定される。

2.1 圧力容器

メタンハイドレートを合成する圧力容器を Fig. 3 に示す。この容器はステンレス製で、内容積は約 100 ml であり、圧力 0 ~ 30 MPa, 温度 -10 ~ 25°C で実験を行うことができる。圧力容器側面には 2 つのガラス製のぞき窓がはめ込まれ、光ファイバースコープを用いて容器内部が観察できる。圧力容器の上面にはメタンガスを導入・放出する 2 つの高圧バルブとデジタル式圧力センサーが取り付けられている。圧力容器中央には熱電対が取り付けられており、水面付近の水温を測定することができる。この圧力容器は温度制御が可能な水槽に浸されている。

2.2 温度制御装置

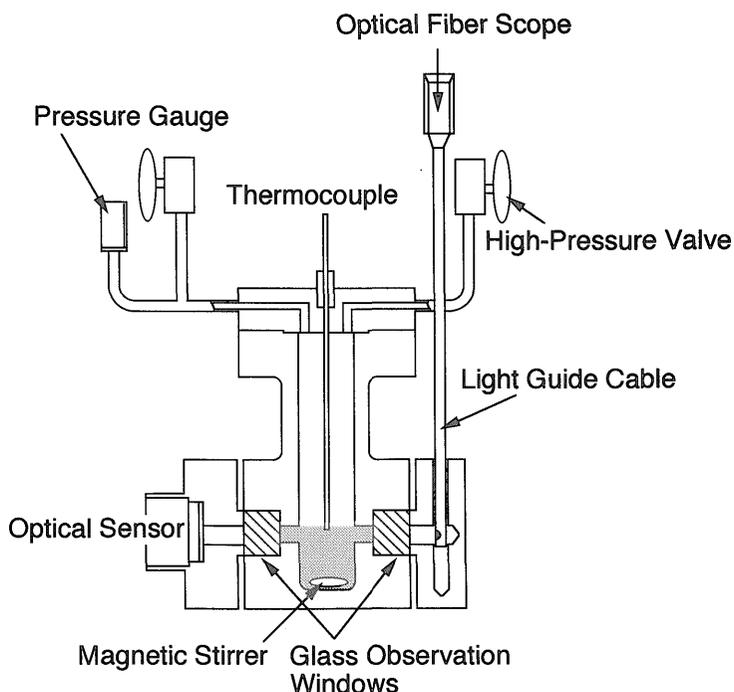
圧力容器内の温度は、水槽の水温をヒーターと投げ込み式冷却器で制御して変化させる。冷却器は実験中常時作動し、ヒーターを停止・作動させることで、冷却・昇温を制御する。冷却・昇温の速度はヒーターと冷却器の能力差によって決まり、今回製作した実験装置の冷却速

2.3 圧力制御装置

実験に用いられるメタンガスはコンプレッサーにより圧縮され、圧力容器内に圧入される。このコンプレッサーは 0.5 MPa の圧縮空気駆動し、20 MPa の圧力まで約 12 分で加圧する能力をもつ。容器内の圧力は容器上面に取り付けられたデジタル式圧力センサーにより測定され、記録計に出力される。

2.4 攪拌装置

メタンハイドレートの結晶が生成するには水と大量のメタンガスが必要である。しかし、液相の水に溶解するメタンガスは少量であるため、液相中ではメタンハイドレートは生成せず、液相の水とメタンガスの界面である水面付近よりメタンハイドレートの結晶が生成し始めると考えられる。メタンハイドレートの結晶は密度が 0.91 g/cm³ (Kiefte *et al.*, 1985) で水より軽いため、水面を膜で覆うように結晶が成長する。水面がメタンハイド



第 3 図 メタンハイドレートの合成に用いる圧力容器

Fig. 3 Hydrate cell for the synthesis of methane hydrate.

レートの結晶膜で完全に覆われると、液相の水へのメタンガスの供給はこの結晶膜を通して行われる。しかし、メタンハイドレート結晶中のガスの浸透率が低いため、結晶膜を通しての水へのメタンガスの供給はほとんど行われず、メタンハイドレート結晶の成長速度は急激に遅くなる。このためメタンハイドレートを成長させるためにはメタンガスが液相の水と直接接触することが重要であり、そのためには水面を十分に攪拌することが必要である。

従来のメタンハイドレート合成実験で一般的に用いられてきた攪拌方法は、圧力容器を回転または振とうさせる方法や、回転羽根を用いて機械的に液相の水を攪拌させる方法などがあるが、今回製作した実験装置ではマグネティックスターラを用いて水を攪拌させる方法を用いた。この方法では外部の磁場発生装置で容器内のスターラを磁氣的に回転させるため、容器に機械的可動部を取り付ける必要がなく、容器の密閉性が増し耐圧能力が高められるという利点がある。

2.5 メタンハイドレートの検出装置

メタンハイドレートの生成や分解を検出するのに一般的に用いられる方法は、ガラス製のぞき窓の付いた圧力容器を用い、水面でのメタンハイドレート結晶の生成・分解を肉眼で観察する方法である(例えば、Katz *et al.*, 1959)。圧力容器内の温度を下げて水面に白い氷状のメタンハイドレート結晶を生成させた後、温度を徐々に上げてメタンハイドレート結晶の分解を肉眼で観察し、その時の温度・圧力をメタンハイドレートの分解条件としている。

今回の実験で用いたメタンハイドレートの検出方法は、メタンハイドレートの結晶が生成したときに、水中を透過する光がメタンハイドレート結晶によって散乱されることを利用している。メタンハイドレート検出装置はハロゲンランプ光源・光ファイバケーブル・光センサー・光量測定器および内視鏡より構成される。ハロゲンランプ光源から発せられた光は光ファイバケーブルによって圧力容器内に導かれ、容器側面のガラス窓より入射する。そして容器内の水中を透過して対面に取り付けられた光量センサーにより検出される。水面でメタンハイドレートの結晶が生成した時、結晶によって透過光が散乱され、対面する光量センサーで検出される透過光の光量に変化する。この透過光の光量の変化を光量測定器で測定することによって、メタンハイドレートの結晶が生成したことがわかる。また、メタンハイドレートの結晶が分解し液相の水に変化した時も同様に、光量セン

サーに入射する透過光の光量に変化する。冷却中に光量が急激に変化し、メタンハイドレート結晶が生成したのを確認した後、温度を上昇させて、再び光量が大きく変化し実験開始時の光量に戻り始めた温度・圧力をメタンハイドレートの分解条件とする。

この方法はメタンハイドレート結晶の生成・分解を肉眼で観察する方法よりも明確にメタンハイドレートの生成と分解の温度・圧力条件を知ることができる。また、光量変化によるメタンハイドレートの検出とともにファイバースコープを用いた内視鏡でも圧力容器の内部を観察することができ、メタンハイドレート結晶の生成・分解を確認することができる。

3. 実験方法

今回の実験では、22 MPa 以下の圧力で一定量の高純度メタンガスと蒸留水を圧力容器内に密閉し、温度を低下・上昇させてメタンハイドレートの生成・分解を行った。圧力容器内の温度は冷却速度 32°C/時、昇温速度 20°C/時で変化させた。冷却時間、昇温時間を一定にするため温度変化を 20°C とし、高圧では 0~20°C、低圧では -3~17°C の温度範囲で実験を行った。メタンガスを圧力容器に密閉した後は、冷却・昇温を繰り返してメタンハイドレートの生成・分解条件を測定した。実験開始時の圧力を変えるには、圧力容器からメタンガスを一部放出させ、容器内の圧力を減圧させた。実験中の容器内の温度・圧力および透過光の光量は常時測定され、記録用紙に記録される。容器内の水を攪拌するマグネティックスターラの回転数は約 300 回転/分とした。

まず最初に、圧力容器内に蒸留水を注入する。メタンハイドレートの結晶は水面で生成するため、ガラス製のぞき窓から水面が見えるようにすると、約 27 ml の蒸留水が圧力容器に注入される。圧力容器の上蓋を閉じた後、コンプレッサーによって高純度メタンガスを圧力容器に圧入する。容器内の圧力が所定の実験開始圧力に達したら導入バルブを閉じ、一定量のメタンガスを圧力容器内に密閉する。メタンガスと水が平衡になるまでしばらく放置した後、圧力容器内の温度を低下させる。冷却中に急激な光量変化が観測されるが、これはメタンハイドレート結晶が生成し、水を透過する光が散乱されたためである。同時に内視鏡によってもメタンハイドレートの結晶が生成したことが確認される。最低温度で 20 分間放置した後、ヒーターを作動させ、温度を上昇させる。昇温中に光量が再び大きく変化した時点の温度・圧力を記録計より読みとりメタンハイドレートの分解条件とする。メタンハイドレートの分解後は次の実験の開始温度

まで昇温する。実験開始圧力を変化させる場合は、実験開始温度を一定に保ったまま、圧力容器の放出バルブを開け、容器内のメタンガスを一部放出し、減圧させる。

4. 実験結果と考察

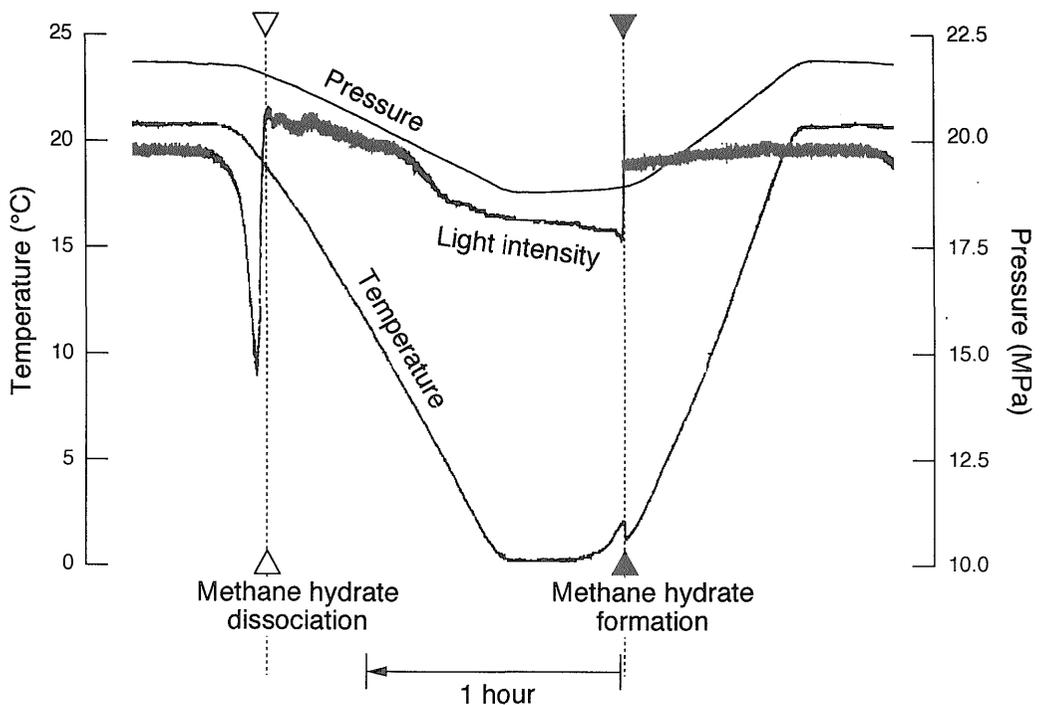
4.1 温度・圧力および光量の経時変化

実験中の温度・圧力および光量の経時変化を Fig. 4 に示す。メタンハイドレートが生成していない時、光量は小さな振幅で振動している。これは容器内の水の攪拌によって水面が振動しているため、その揺らぎが容器内に入射した光を散乱させ、光量センサーで検出される光の光量を変化させているものと考えられる。圧力容器内のガス量は一定であるので、容器内の温度が低下するにつれて圧力も減少する。透過光の光量はしばらくの間ほとんど変化しないが、メタンハイドレートが生成する時(▲印)、顕著な光量変化が検出される。同時に温度がわずかに上昇しているが、これはメタンと水からメタンハイドレートが生成する反応は発熱的であるため、潜熱が水に放出されたのが原因であると考えられる。メタンハイドレートが生成すると光量の小さな振動は見られなくなる

が、これはメタンハイドレートの結晶が水面全体を完全に覆ったためであると推測される。

温度上昇中に再び光量のわずかな振動が観測されるが、これはメタンハイドレートの結晶片が攪拌され透過する光を散乱させるためであると推測されるが明確ではない。メタンハイドレートが分解する時(△印)にも光量の大きな変化が見られる。メタンハイドレートが分解し始めた直後は、光量は大きく変化しているが、徐々に実験開始時の光量に回復していく様子が観察される。さらに高い温度ではメタンハイドレート結晶は完全に分解し、水面が攪拌によって振動している様子が観察される。

メタンハイドレートの生成・分解による光量変化のパターンは各実験で異なるが、光量変化の振幅は非常に大きく、顕著である。光量変化パターンの違いは水面の高さや生成したメタンハイドレートの形状などに依存していると推測される。また、これまでに報告された実験では、メタンハイドレートの生成時に、気相のメタンガスが結晶内部に取り込まれるため、圧力が大きく減少する現象が観察されている(例えば Schroeter *et al.*, 1983) が、今回の実験ではメタンハイドレート結晶が生成して



第4図 メタンハイドレート合成実験中の温度・圧力および光量の経時変化

Fig. 4 Typical changes of the temperature, pressure and light intensity in determining the dissociation condition of methane hydrate.

も顕著な圧力減少は見られなかった。これより、本研究で生成したメタンハイドレート結晶は水面付近のわずかな部分でしか成長しておらず、水のほとんどは液体の水として存在していたのではないかと推測される。

4.2 メタンハイドレートの生成と分解

Fig. 4より、光量が顕著に変化するメタンハイドレートの生成時と分解時の温度が異なっていることがわかる (Table 1)。このような現象は各実験において常に観察されており、圧力が等しければ生成温度は分解温度よりも低いことがわかった。このことはメタンと水が反応してメタンハイドレートに変化する際には、必ず水の過冷却状態を経ることを示しており、水の過冷却状態はメタ

ンハイドレートの分解温度と生成温度の間で継続される。このような現象はこれまでも Berez and Balla-Achs (1983) や Schroeter *et al.*, (1983) 等によって報告されている。

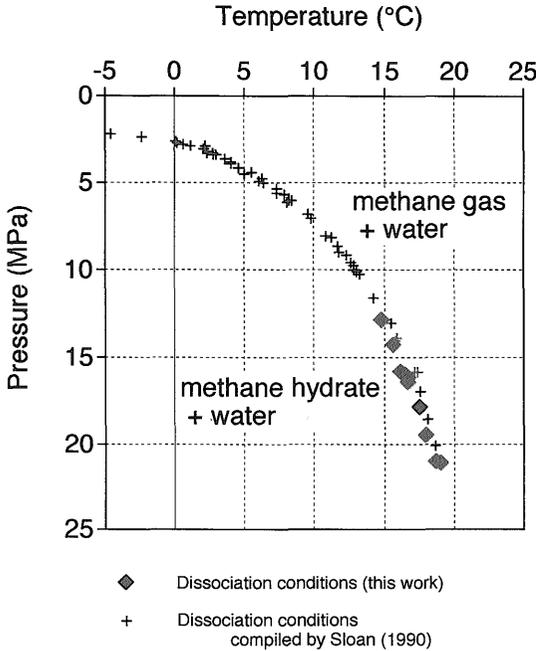
メタンハイドレートの生成時の水の大きな過冷却現象は、微視的な水分子によるハイドレート構造の生成過程と関連づけられて説明されている (Muller-Bongatz *et al.*, 1992)。メタンハイドレートの結晶成長は、水分子がガス分子の周囲に籠状のハイドレート構造のクラスター核を形成することから始まる。このクラスター核は不安定であるが、その一部は結合し大きなハイドレート構造へと成長する。水の過冷却時には、準安定な状態のハイドレート構造が存在し、それらが結合し最終的に安定なハイドレート結晶になると考えられている。

実験結果より、メタンハイドレートの生成温度は分解温度よりも低く、メタンハイドレート生成時には必ず水の過冷却状態を経ることを示した。この水の過冷却の程度は、水中のハイドレート構造の生成・成長過程と関連がある。本研究では冷却速度一定で実験を行ったが、水の過冷却の程度がこの冷却速度に依存するかどうかは今後の重要な課題であると考えられる。

本研究で測定されたメタンハイドレートの分解条件を Fig. 5 に示す。縦軸に圧力、横軸に温度をとると、メタンハイドレートはこの分解条件よりも低温、高圧領域で安定に存在しており、分解条件より高温・低圧領域ではメタンハイドレートは水とメタンガスに分解する。また、メタンハイドレートの分解条件は、圧力が高くなると分解温度も高くなり、メタンハイドレートが高温でより安定に存在できることがわかった。Fig. 5 にこれまでに報告され、Sloan (1990) によってまとめられたメタンハイドレート分解条件も示すが、本研究で求められたメタンハイドレートの分解条件とよく一致している。

5. おわりに

天然のメタンハイドレートが安定に存在できる環境を推定するため、メタンハイドレートの合成装置を製作し、メタンハイドレートの分解条件を測定した。この装置に



第5図 メタンハイドレートの分解温度・圧力条件
Fig. 5 Pressure-temperature conditions of methane hydrate dissociation.

第1表 第4図より求めたメタンハイドレートの生成・分解条件
Table 1 Formation and dissociation conditions of methane hydrate determined by Fig. 4

Formation		Dissociation	
Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Pressure (MPa)
1.2	18.5	18.7	21.1

は水を透過する光の光量変化を利用する光学的検出装置を用いることによって、メタンハイドレートの生成・分解を明確に検出することができた。測定されたメタンハイドレートの生成温度は、分解温度よりも低温側にあり、メタンハイドレートの生成時には水の過冷却状態を経ることがわかった。また、メタンハイドレートの分解条件について本研究で得られた結果はこれまで報告された値とよく一致し、圧力が高くなるにしたがって分解温度も高くなることがわかった。

本研究では純粋なメタンと水を用いてメタンハイドレートを合成し、その生成・分解条件を測定した。天然のメタンハイドレートが存在する環境は、塩分を含む海水組成の堆積物間隙水中であったり、実際に採取されたメタンハイドレートには、メタンだけではなくエタンやプロパンなどの低分子炭化水素ガスが含まれていることが多い。このため今後は、水の塩分濃度やガス組成など実際のメタンハイドレート環境を模した条件下で、メタンハイドレートの合成実験を行い、その生成・分解条件を測定することが必要であると考えている。

文 献

- Berecz, E. and Balla-Achs, M. (1983) Gas Hydrates. Studies in Inorganic Chemistry Vol.4, Elsevier, New York, 343p.
- Deaton, W. M. and Frost, E. M. (1946) Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipe lines. U.S. Bureau of Mines Monograph 8.
- 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, McGraw-Hill, New York, 802p.
- Kiefte, H., Clouter, M. J. and Gagnon, R. E. (1985) Determination of acoustic velocities of clathrate hydrates by Brillouin spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, vol.89, p.3103-3108.
- Kvenvolden, K. A. (1993) A primer on gas hydrates. *U. S. Geological Survey Professional Paper 1570*, p.279-291.
- McMullan, R. K. and Jeffrey, G. A. (1965) Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate. *J. Chem. Phys.*, vol.42, p.2725-2737.
- Muller-Bongatz, B., Wildeman, T. R. and Sloan, E. D. (1992) A hypothesis for hydrate nucleation phenomena. *Proceedings of the Second International Offshore and Polar Engineering Conference*, p. 628-635.
- Schroeter, J. P., Kobayashi, R. and Hildebrand, M. A. (1983) Hydrate decomposition in the system hydrogen sulfide-methane-propane. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol.22, p.361-364.
- Sloan, E. D. (1990) Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, New York, 641p.

(受付：1995年7月5日；受理：1995年8月1日)