

水の高度利用に関する研究

ハイドレートの生成条件と相平衡

辻 智也 (応用分子化学科)

【はじめに】原油価格高騰が続く今日、石油に由来しない新エネルギー資源がにわかに注目を集めるようになってきている。石炭・天然ガスなどの従来からのエネルギーの拡大利用、水素、ジメチルエーテルのような新燃料開発、タールサンドビチューメンなど、これまであまり利用しなかった低利用資源開発など方法はさまざまである。わが国にて天然ガスの拡大利用と低利用資源開発の同時進行として期待されているものにメタンハイドレートがある。メタンハイドレートは日本近海の深海底に存在し、これまで「海のエネルギー」として利用されてきた海底炭、海底油田、海底ガス井とは異なる新たな資源となる可能性がある。もちろん、海底ガス井は天然ガスを産出し、海底炭、海底油田では天然ガスも随伴する。しかし、埋蔵形態を考えるとメタンハイドレートはこれらとは異なる新たな資源と考えるべきであり、採掘方法も似て非なるものである。ここでは、著者自身の観点からメタンハイドレートについて紹介をしたい。

【ハイドレートの生成条件】図1はメタン+水およびプロパン+水系の相平衡関係を比較したものである¹⁾。Gibbsの相律に従えば、2成分3相系の自由度は $f=2$ となるので、3相共存

領域は圧力と温度の関係を一意的に表すことができる。考えられる共存相は気相(V)、水相(L_w)、液体プロパン相(L_p)、水の固相すなわち氷(S_w)、ハイドレート相(H)のうちの3相である。なお、図にしめした温度領域ではメタンは気液臨界温度 190.4K を越えているために液体メタン相は存在しない。図より、メタン+水系では V- L_w -H 共存線の下側では V- L_w 、上側では L_w -H となるから、V- L_w から低い圧力でメタンハイドレートを作ろうとした場合、温度を 272.9K として少なくとも 2.563MPa の圧力が必要である。また、温度がある程度高くても圧力を印加すればメタンハイドレートは生成することになる。さらに 272.9K, 2.563MPa は V- L_w -H, V-H- S_w , V- L_w - S_w , L_w -H- S_w の4つの共存線が交差する4重点 Q_1 である。すなわち、気相(V)、水相(L_w)、ハイドレート相(H)、氷(S_w)が4相共存状態となる。プロパン+水系でも同様に 272.1K, 0.172MPa に気相(V)、水相(L_w)、ハイドレート相(H)、氷(S_w)の4重点 Q_1 があるが、278.8K, 0.556MPa にも気相(V)、水相(L_w)、液体プロパン相(L_p)、ハイドレート相(H)の4重点 Q_2 もある。この Q_2 でハイドレート相は切断され、これ以上の温度では圧力をかけてもプロパンハイドレートは生成しないのである。言い換えると、メタンハイドレートは生成に必要な圧力がプロパンハイドレートよりも大きい反面、高温でも圧力をかけさえすれば、高温でも安定に存在しうることがわかる。このような Q_2 を持たないハイドレートとしては窒素ハイドレートもあるが、 Q_2 の存在そのものが不明なものも少なくない。

【メタンハイドレートの分布】メタンハイドレートが広く知られるようになったのは、1930年代に急激に埋設が行われた天然ガスパイプラインにおいて 273K 以上でも管閉塞する事故が相次いで起こり、Hammerschmidt がメタンハイドレートによる原因と明言したことによると言われている。これを契機にメタンハイドレートの研究が盛んになったといえるが、資源として着目したのではなくメタンハイドレートが

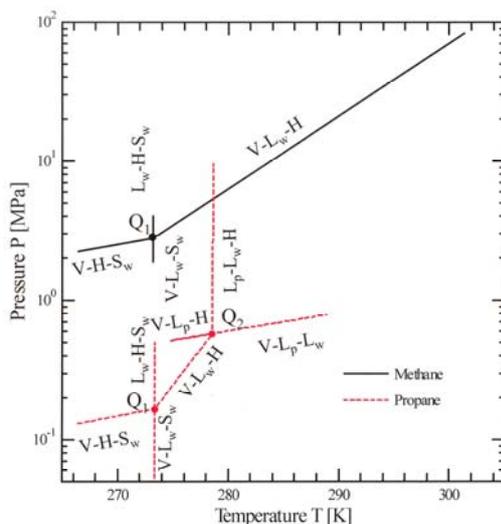


図1 ハイドレートの生成条件

出来にくくするための相平衡条件を探索していた印象をうける。本当に資源として着目したのは1965年にMakogonが影響永久凍土下にメタンハイドレートの存在を明らかにし、以降「ガス包接化合物」として注目されるようになったといえる¹⁻³⁾。ご存知のように水の密度は 1000kg/m^3 であり、10m潜水するごとに0.1MPa水圧が増加する。一方、地面を掘削すると、いわゆる地熱により10,000m程度までは、100mごとに2.5~3.0Kの割合で上昇することになる。この値は永久凍土ではやや緩慢になる。すなわち、永久凍土下では温度上昇もあるが、凍土の質量によって圧力が増大し、ハイドレートが生成する。しかし、この後も温度上昇は続き、あるところでメタンハイドレートの存在は途切れることになる。また、重要なのは永久凍土にも、一般の堆積層にもメタンハイドレートは存在することになる。海底下でも同様であり、海面から僅かに温度が低下する海中では水圧によって、まずメタンハイドレートが生成する。メタンハイドレートは組成 $8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ であり、格子定数1.20nmを考えると概ね 920kg/m^3 の密度をもつ⁴⁾。そのため、海底の土砂間隙に保持されない限りは浮遊して上昇して分解するであろう。一方、堆積層に保持されても深度とと

もに地熱で再び温度上昇し、同じように存在範囲は限られる。すなわち、永久凍土下では200~1000m、海底では1200~1400mがメタンハイドレートの存在しやすい深度であることがわかる。Sloanの成書¹⁾には永久凍土下、海底下のメタンハイドレート分布がまとめられている。図2はSloanによるメタンハイドレートの世界分布を筆者らが描きなおしたものである。永久凍土下ではアラスカ、カナダ北部およびシベリアに分布する。一方、海底ではカリブ海、アラスカ、アメリカ西海岸、東海岸に多く発見され、北海や日本、オーストラリア、ニュージーランド近海にも分布する。さらに黒海、カスピ海、バイカル湖などの内水面の湖底にも分布する。大雑把に考えるとメタンハイドレート 1m^3 から165倍の体積のメタンになる。Makogonの推定量によると、永久凍土下に $1.0 \times 10^{14}\text{m}^3$ 、海底に $1.0 \times 10^{16}\text{m}^3$ 埋蔵されていることになる。研究者間で違いはあるものの、最も少ない量を見積もっているMclverですら、Makogonらの1/3の量をはじき出していることを考えると、決して少ない量である。

【メタンハイドレートの生成起源と堆積状態】
海底のメタンハイドレートは深度1200~1400mに存在しうることはすでに述べた。次にどのよ

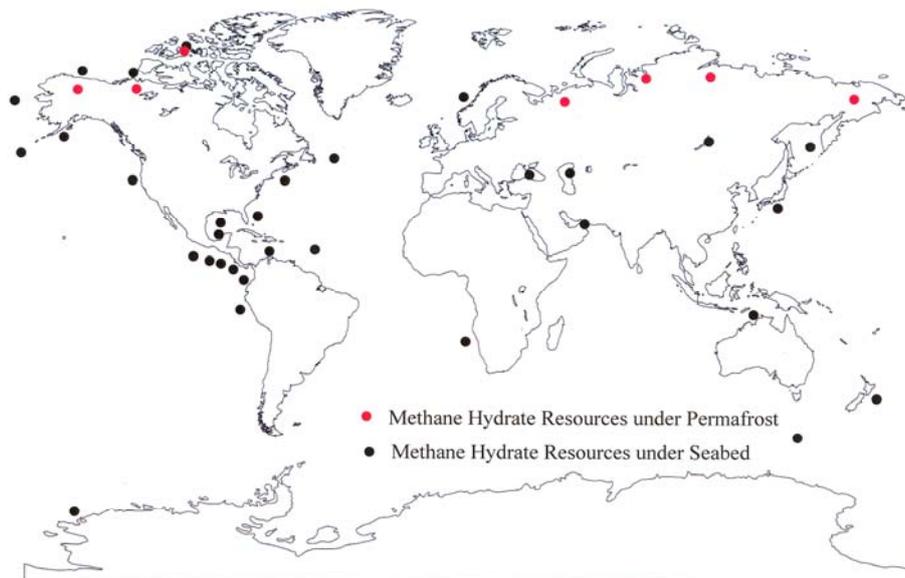


図2 メタンハイドレートの分布

うにしてこれらのメタンハイドレート資源が形成されていったのかを考えて見たい。メタンハイドレートに限らず天然ガスそのもの由来は、微生物起源と熱分解起源の2つに大別されている。微生物起源は堆積層中の嫌気性微生物が有機物を徐々に分解しメタンを生成する場合である。一方、熱分解起源はいわゆる原油が地熱の作用でメタンに分解されることにより生成する。天然ガスの由来については微生物起源：熱分解期限が概ね1:4と言われている。これらを区別するには一般にガス組成分析と同位体存在比による分析が適用される。メキシコ湾で採取された2つのメタンハイドレート Green Canyon-257 および Green Canyon-234 サンプルの Brooks らによる分析によると Green Canyon-257 サンプルはほとんど純粋なメタンとして産出され、 ^{13}C 同位体存在比は小さい。一方 Green Canyon-234 はプロパンを多く含み、 ^{13}C 同位体存在比は大きい。すなわち、前者が微生物起源、後者が熱分解起源である。このように組成や同位体比に相違が現れる一つの理由は、微生物起源は高選択的にゆっくりと分解反応が進行するためと考えられている。一方、熱分解起源は、あるとき突然に地熱上昇により原油分解が起こるためである。一般にメタンの同位体比は微生物起源では-55~-85‰、熱分解起源では-25~-60‰とされている。なお、天然ガスでは砂との孔隙はメタンで満たされているのが一般的であるが、メタンハイドレートでは孔隙はメタンハイドレートそのもので充填されていることが多い。これは、砂層の孔隙からメタンが浸透し海水との界面でメタンハイドレートを生成することが予想される。さらに、この状態のメタンハイドレート層は結晶成長に伴ないモルフォロジーも変化すると考えられている。はじめは分散状態 (Dessiminated) でメタンハイドレートは生成するが塊状 (Nodular) となり、層状 (Layered) を経て、大塊状 (Massive) になる。この成長も地球の温暖化と寒冷化を繰り返し、それに伴ない海面が変化して、溶解、再結晶を繰り返すとも言われているが詳細については成書¹⁻³⁾を参照されたい。

【**我国のメタンハイドレート開発と我々の取組**】^{5,6)} 我国のメタンハイドレート開発はメタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム

が (独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC), (独) 産業技術総合研究所 (AIST), (財) エンジニアリング振興協会 (ENAA) が中心となり、遂行されている。当初は 2001~2006 年度までの 6 年間で予定されていた。この間、2 回に亘るカナダ・マッケンジーデルタにおける陸上産出試験、南海トラフ海域を中心とした賦存調査と 2002 年度の東海沖~熊野灘における基礎試錐調査がおこわれた。基礎試錐では例えば東海沖では水深 720m, 海底下 164m の地点において砂層孔隙に分散したもの、熊野灘海域の水深 1862m, 海底下 126m の地点で泥質層内に塊状のもの、佐渡南西沖では大塊状の露出したものなどが採取されており、微生物起源のものが多いのも特徴である。特に南海トラフ海域ではメタンハイドレートが開発可能な砂泥互層に存在することが明らかになっている。予想される埋蔵量は $7.37 \times 10^{12} \text{m}^3$ ともいわれおり、年間使用量の 100 倍以上の量に相当する。これにより、研究課題が増加し、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアムのフェーズ 1 と呼ばれる研究期間が 2008 年度まで延長されるに至っている。実際に海底に存在するメタンハイドレートを回収するには、カナダでの陸上産出試験に基づいて、温水循環法、減圧法が検討され後者が期待されている。減圧法はメタンハイドレート層まで掘削し、減圧することによりメタンハイドレート層を分解して水とメタンする。気液混相状態をポンプでくみ上げると、メタンは分離回収され、排水も同時に行われるために減圧も促進されるものである。この際、メタンハイドレート分解に伴ない融解熱により熱移動が起こる。著者らは砂、水、メタンハイドレートからなる高圧層の熱伝導モデルの構築に携わってきた⁷⁻⁹⁾。これまでの研究によると、多成分系の熱伝導度は図 3 のような単純化した直列モデル、並列モデルを適用することが多い。そこで、我々は幾何学、形態学的な物理量を導入したモデルの構築を試みた。すなわち直列モデルでは、層の厚さが各成分の体積分率に比例するので次式となる。

$$\frac{l}{A\lambda} = \frac{l\phi_s}{A\lambda_s} + \frac{l\phi_h}{A\lambda_h} + \frac{l\phi_f}{A\lambda_f} \quad (1)$$

すなわち

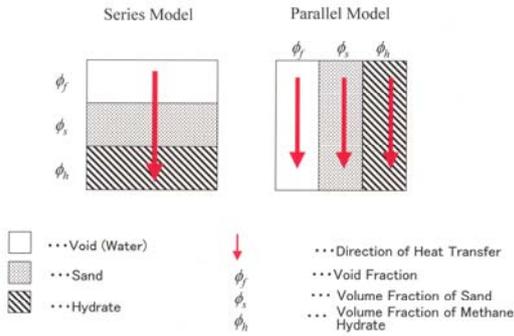


図3 直列モデルと並列モデル

$$\lambda^{-1} = \phi_s \lambda_s^{-1} + \phi_h \lambda_h^{-1} + \phi_f \lambda_f^{-1} \quad (2)$$

並列モデルも有効面積が各成分の体積分率に比例するので次式となる。

$$\frac{1}{A\lambda} = \frac{1}{A\phi_s \lambda_s} + \frac{1}{A\phi_h \lambda_h} + \frac{1}{A\phi_f \lambda_f} \quad (3)$$

同様に

$$\lambda^1 = \phi_s \lambda_s^1 + \phi_h \lambda_h^1 + \phi_f \lambda_f^1 \quad (4)$$

両者を比較すると直列モデルは熱伝導率の-1乗、並列モデルは1乗を平均化したものであることがわかる。従って、普遍化したものとして次式が定義できる。

$$\lambda^n = \phi_s \lambda_s^n + \phi_h \lambda_h^n + \phi_f \lambda_f^n \quad (5)$$

ここで n は特性次元であり、直列モデルでは $n=-1$ 、並列モデルでは $n=1$ をとる。また、直列と並列の区別が付かなくなる条件は $n=0$ であり、熱伝導度が同じ場合、または分子レベルで完全均一系において起こりうる。すなわち、モルフロジーモデルでは特性次元は $-1 < n < 1$ で変化し、負であれば直列モデル、正であれば並列モデルになるため、形態学的（モルフロジー）を定式化したモデルと考えることができる。実際に人工的に調製したメタンハイドレート層のサンプルで特性次元を調べると $n=0.01 \sim 0.05$ の値をとる。砂孔隙にメタンハイドレートが分散状態で生成した際でも、ある程度はメタンハイドレートは層状にならなければならない可能性が示唆される。

【さいごに】化学工学、特に化学工学熱力学を専門としている筆者がメタンハイドレートと出会ったのは、今から十数年前のことである。物性として、温度、圧力、組成を得て相平衡を調べる方法は変わらないが、メタンハイドレートは起源や分布を調べる際には化学工学にはない、大げさに言えば推理小説をとくような地球化学的な側面をもつことを知り、この感動を少しでも伝えられることを祈っている。特に名ナノバブルの応用についてご指導いただいた千葉工大尾上薫教授、また、メタンハイドレートについて新たな共同研究の契機をいただいた（独）産総研北海道センター成田英夫ラボ長、長尾二郎主任研究員に感謝したい。

【引用文献】

- 1) E. D. Sloan Jr. "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Marcel Dekker, New York (1990)
- 2) Y. F. Makogon, "Hydrates of Natural Gas", PennWel, Tulsa, U.S.(1981)
- 3) E. Berez and M. Balla-Achs, "Gas Hydrates", Elsevier, Amsterdam, Netherland (1983)
- 4) T. Tsuji, M. Otake, T. Kawamura, T. Hiaki, Y. Yamamoto and S. P. Kang, "Density Measurement of Hydrate Slurry using Oscillation U-tube and its Application to the development for natural Resources", Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn, 62, pp96-103 (2008)(Japanese)
- 5) The Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan, "Japan's Methane Hydrate Exploitation Program", The Research Consortium for Methane Hydrate Resources in Japan, Tokyo (2008) (Japanese)
- 6) <http://www.mh21japan.gr.jp/kiso/>
- 7) T. Tsuji, T. Hiaki, M. Otake, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Komai and S. P. Kang, "A Model for Thermal Conductivity of Artificial Methane Hydrate Sediment Sample", Proceedings of 12th Asian Chemical Congress, KL, Malaysia (2007)
- 8) T. Tsuji, T. Hiaki, M. Otake, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Komai, and S. P. Kang, "An Empirical Model for Thermal Conductivity of Methane Hydrate Sediment Sample",
- 9) submitted to Asia-Pacific J. Chem. Eng.