



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究
Author(s)	竹谷, 敏; Takeya, Satoshi
Description	3章 クラスレートハイドレート研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 231-236
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/8336">https://hdl.handle.net/2115/8336</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEI0N231-236.pdf





# ガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究

竹谷 敏 産業技術総合研究所

氷点下温度でのガスハイドレートの分解は、ハイドレートの分解によって形成される氷が圧力容器の働きをし、解離圧以下の圧力条件においてもハイドレートの分解が抑制されると考えられてきた。近年、Sternらにより“anomalous preservation”も報告され、ガスハイドレートの分解メカニズムはいまだ解明されていない。本稿では、ガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究を紹介するとともに、そのメカニズムについて考察する。

## 1. はじめに

ガスハイドレートは、体積の約170倍程度に相当するガスを包接している。ガスハイドレートの高いガス包蔵性は、ガスハイドレート結晶を構成する水分子の水素結合ネットワークによって形成される12面体(5<sup>12</sup>, 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>), 14面体(5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>), 16面体(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>), 20面体(5<sup>12</sup>6<sup>8</sup>)などの多面体中にガス分子が包接されることに起因する。その結晶構造は、多面体の組み合わせによりI型(Pm3n), II型(Fd3m), H型(P6/mmm)と呼ばれる3種類の結晶構造を形成することが知られている<sup>1)</sup>。

近年、地球温暖化とエネルギー利用技術の観点から、氷点下温度でのガスハイドレート(特にメタンハイドレート)の解離(分解)機構に関する研究が盛んに行われるようになってきている。気温の上昇にともない、永久凍土中や海底下にメタンハイドレートとしてトラップされているメタンガスが大気中に放出され、温暖化を促進することが指摘されている<sup>2)</sup>。メタンハイドレートと地球温暖化との関係の定量的理解のため、メタンハイドレートの分解メカニズムの解明が重要である。また、メタンハイドレートは液化天然ガス(LNG)に代わる天然ガスの輸送・貯蔵媒体として期待されている<sup>3)</sup>。LNGの製造にあたっては冷凍機の機械効率の低いメタンの液化温度(-162°C)以下に冷却しなければならないのに対し、メタンハイドレートは高圧(3-4 MPa)条件下では0°C近傍温度までの冷却で製造することができるため、少しでも高い温度、低い圧力でのメタンハイドレートの安定条件を明らかにすることにより、LNGより省エネルギー的な天然ガス輸送・貯蔵手段になると期待されている。

氷点下温度でのガスハイドレートの分解では、ハイドレートの分解によって形成される氷により、ハイドレート自身の分解が抑制されることが以前より指摘されている。このような現象は、HandaのXeハイドレート(I型

結晶構造)、Krハイドレート(II型結晶構造)の熱量測定実験によってはじめて報告され、氷中にハイドレートが保存された状態では、氷が圧力容器の働きをし、解離圧以下の大気圧下においてもハイドレートの分解が抑制されるためであると考えられた<sup>4)</sup>。その後、Yakeshevらによりガスハイドレートの自己保存効果(self-preservation effect)と名付けられた<sup>5)</sup>。近年、Sternらにより特定温度領域においてメタンハイドレートの分解速度が極端に遅くなるという“anomalous preservation”も報告されている<sup>6)</sup>。しかし、氷点下温度でのガスハイドレートの分解のメカニズムは明らかにされていない。本稿においては、氷点下温度において出現するガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究の一端を紹介する。

## 2. ガスハイドレートの生成方法

ガスハイドレートは、主に図1中の点Aに示すような高圧低温条件下で安定に存在する。温度制御可能な高圧セル中に水をセットし、高圧セルにガスハイドレートの生成圧力(解離圧)以上の圧力でガスを加圧注入する。高圧セル内の回転翼で水とガスを攪拌し気液接触面積を増加させることにより、水中に徐々にガスハイドレート粒子が形成されていく。反応速度は遅いものの、氷とガスからもハイドレート生成は可能で、攪拌棒で高圧セル中の氷を粉碎しながら、氷表面にガスハイドレートを形成させる。

高圧セル中でガスハイドレートが生成され始めると、生成されたガスハイドレート結晶中にガスが取り込まれ、高圧セル中のガス圧が低下する。ほぼ全ての水(氷)がガスハイドレート化して反応が終了すると、ガスの消費が停止する。このため、消費ガス量の時間変化(もしくは、ガス圧低下の時間変化)から、ハイドレートの生成状況を間接的にモニタリングすることができる。また、

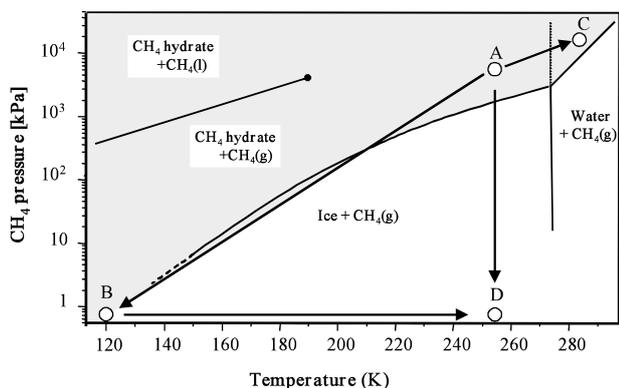


図1. メタンハイドレートの相図  
 図中の灰色の部分、メタンハイドレートの存在領域を示している

その生成に伴って消費されたガス量と水（氷）量から、生成されたガスハイドレート量を概算することができる。

また、Sternらにより、予め氷点下温度で高压セル中に氷粒を入れ、ガスで加圧後に高压セル温度を氷点以上の温度に昇温させ、氷から効率的に高純度のガスハイドレートを生成する方法が提案された<sup>7)</sup>。この手法で生成されたガスハイドレートは、種結晶となる氷粒子のサイズの調整により、生成される結晶粒径の調整が可能である。Sternらは高压セル中に約30gの200 $\mu$ m程度に粉碎した氷粒子を挿入し、内径が直径約25mm、長さ約93mmの円筒形型容器で、同サイズのメタンハイドレート粒子凝集体の生成を行った。

### 3. マクロレベルでの分解挙動

Sternらは、上記の方法で作成した高純度のメタンハイドレート試料を、高压容器の中から取り出すことなく、メタンハイドレートの分解実験を行い、メタンハイドレートの分解により発生するメタンガス量の時間変化から、その分解速度を測定した。その結果、図1においてA $\rightarrow$ C $\rightarrow$ A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ Dの手順で温度圧力条件を変化させた場合、メタンハイドレートの分解速度は温度上昇に伴って早くなるのに対し、A $\rightarrow$ C $\rightarrow$ A $\rightarrow$ Dの手順で温度圧力条件を変化させた場合、242K-271Kの温度領域において、242K以下の低温領域に比べメタンハイドレートの分解速度が極端に遅くなるという“anomalous preservation”現象を報告した<sup>6)</sup>(図2)。このメタンハイドレートの“anomalous preservation”現象が報告された242K-271Kの温度領域は、冷凍機のエネルギー効率の高い温度範囲であり、メタンハイドレートの高効率な

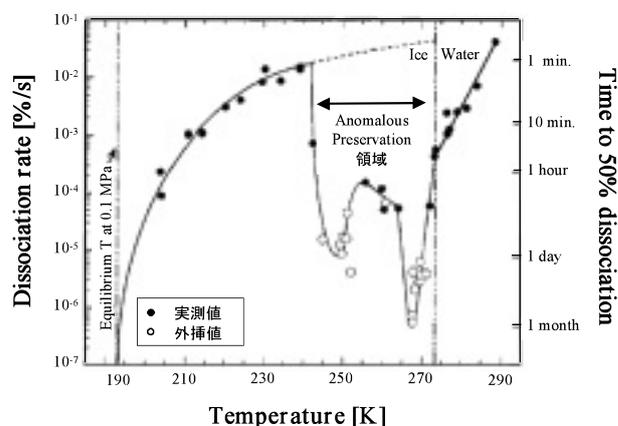


図2. Sternらにより測定されたメタンハイドレートの分解速度の温度依存性  
 242K-271Kの温度領域がメタンハイドレートの“Anomalous preservation”領域 Stern et al<sup>6)</sup>の図を一部変更

輸送・貯蔵を可能にする現象として大いに注目されている。その後、Circone他<sup>8)</sup>、Stern他<sup>9)</sup>により同一の実験方法で、炭酸ガスハイドレート(I型結晶構造)、メタン+エタン混合ガスハイドレート(II型結晶構造)の分解実験が行われたが、メタンハイドレートのような“anomalous preservation”現象は観測されていない。

### 4. ミクロレベルでの分解挙動

ガスハイドレートの分解反応は吸熱反応であり、ガスハイドレートの分解に伴い、その試料温度は局所的に温度低下することが知られている。また同時に、分解に伴いガスが発生するため、試料中からのガス拡散の大小によりガスハイドレートの試料雰囲気条件は異なる。前述のマクロレベルの分解実験においては、このような各種の要因が複雑に絡み合っていることが予想される。このため、熱拡散や物質拡散の効果を限りなく小さくしたミクロレベルの実験を行うことにより、ガスハイドレートの分解素過程の理解が可能となると考えられる。

Takeyaらは、粒径30 $\mu$ m程度の高純度メタンハイドレート粉末を2mm径のガラス管に詰め、エネルギー分散型X線回折法により、148~253Kの常圧窒素ガス雰囲気下でメタンハイドレート結晶から氷結晶へと組織変化する過程をその場観察した<sup>10,11)</sup>。図3に示すのは、メタンハイドレートから氷へと変化する過程でのX線回折パターンの時間変化である。X線回折の回折ピーク強度は結晶の体積に比例することから、特定の回折ピークの積分強度の時間変化からハイドレート結晶の分解率を求めることができる。さまざまな温度条件下で分解実験を行った結果、198K以下の温度条件下では、2段階の分解

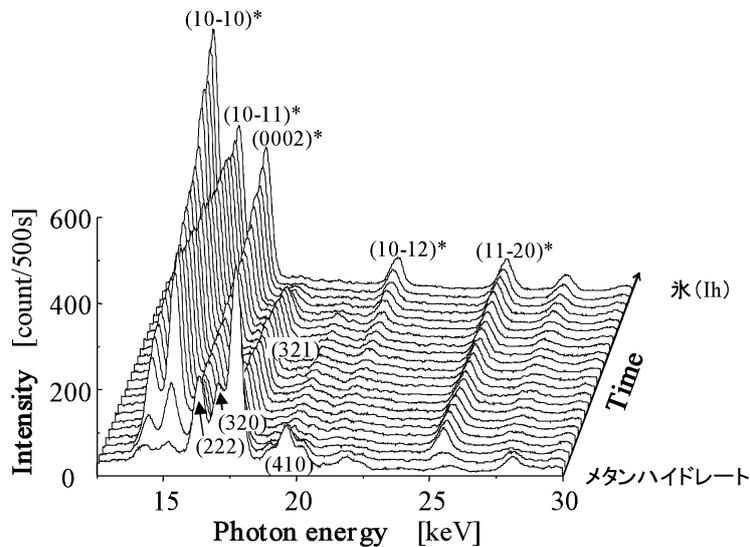


図3. メタンハイドレート結晶から氷結晶へと変化する過程の500秒毎の時分割X線回折プロファイル  
 実験条件は、窒素雰囲気常圧、189 K 図中の数字はハイドレートの面指数、\*付数字は氷の面指数  
 Takeya et al<sup>10)</sup>の図を一部変更

(分解初期の急激な分解過程, 分解後期の非常にゆっくりとした分解過程)が観測された(図4)。この実験結果は、分解初期過程はメタンハイドレートの分解によってハイドレート周囲に氷皮膜を形成する過程、分解後期過程はハイドレートの分解に伴って発生するメタンガスの氷皮膜中の拡散によって反応が律測される氷皮膜モデルにより説明することができた(図5)。このモデルに従って氷皮膜中のメタンガスの拡散速度を算出し、その拡散係数の大きさから氷皮膜中のメタンガスの拡散は、氷粒子の粒界拡散もしくは氷皮膜内の細孔中の拡散、と結論づけられた。一方、205 K以上の温度条件では2段階の分解過程は観測されず、分解速度は温度上昇に伴って早くなる傾向が示された<sup>11)</sup>。2段階の分解過程が観測されたうちで最も高温の198 Kは、メタンハイドレートがメタンガス雰囲気常圧条件下で安定となる温度(193 K)に近い温度条件である。この温度領域においては、氷皮膜の機械的強度がメタンハイドレートの解離圧と試料雰囲気の圧力差に耐えられずに破壊されてしまい、氷皮膜は形成されずにメタンハイドレートの分解速度は温度の上昇に伴って速くなっていくと考えられる。その後、Takeyaらは、共焦点走査型光学顕微鏡による試料表面観察を行い<sup>12)</sup>、図6に示すように分解途中のメタンハイドレート試料の周囲は、ハイドレートの分解によって生じた水分子の蒸発凝結により形成されたと思われるような霜状の氷皮膜によって覆われることを明らかにした。このような氷皮膜の内外にガスハイドレートの分解にともなう圧力差が生じれば、氷皮膜は容易に破壊されてしまうであろう

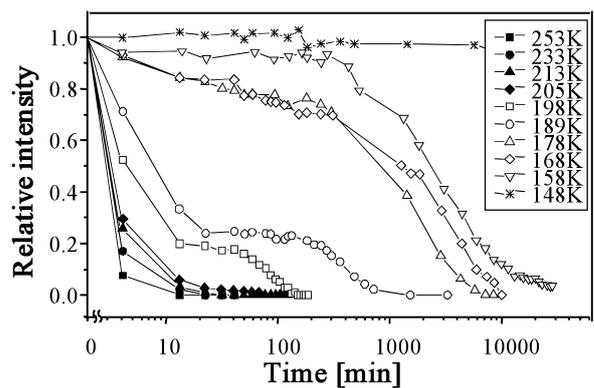


図4. 時分割X線回折によって測定されたメタンハイドレート粉末の分解率の温度依存性  
 Takeya et al<sup>11)</sup>の図を一部変更

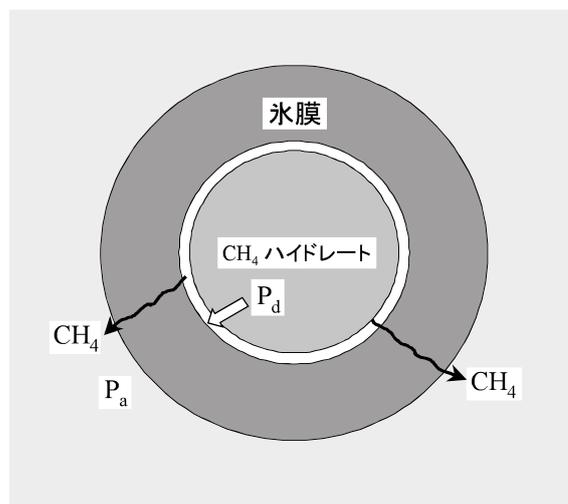


図5. メタンハイドレートの分解モデル  
 Pdはガスハイドレートの解離圧, Paは雰囲気中のガス圧

うことから、前述のモデルを支持している。また、Takeyaらは、エネルギー分散型X線回折法により約20  $\mu\text{m}$ ~1.4 mmの異なる粒子径のメタンハイドレート試料の分解速度を比較することにより、いずれの試料径においても氷皮膜の形成される速さはほぼ一定であり、試料サイズが小さく試料の表面積/体積の比が大きいほど、分解速度は速くなると報告している<sup>12)</sup>。これは、微粒子(粉末)では自己保存効果が現れず、ある程度以上の粒子径のメタンハイドレートでなければ193 K以上への昇温時の急激な分解により瞬時に分解してしまうことを示唆している。

一方、Kuhsらは、中性子線回折法を用いたメタンハイドレート結晶から氷結晶へと変化する過程をその場観察を行い、240 K以下の温度では、メタンハイドレートの分解により立方晶氷(Ic)が形成され、Icは240 K以上の温度で六方晶氷(Ih)に相転移することを明らかにした<sup>13)</sup>。一般に、Ic中にはIhよりも多くの格子欠陥が含まれていることから、Kuhsらは、前述の2段階の分解過程において、240 K以下の温度ではIc中の格子欠陥中をメタンガスが拡散することにより比較的早い分解が生じるのに対し、240 K以上で氷膜がIcからIhに相転移することにより氷膜中の格子欠陥が減り、ガス拡散が抑制され分解速度が遅くなると報告した。このIc相の出現に関しては、Takeyaらのエネルギー分散型X線回折の結果においても、同様の結果が見られている。しかし、Takeyaらの結果においては、200 K以下の温度一定条件下においても、経時的に氷のIc相からIh相への相転移が見られていることから、必ずしもKuhsらの考えを支持するものではない。

最近、Shimadaらは、共焦点走査型光学顕微鏡を用い、常圧メタンガス雰囲気中においてメタンハイドレートの分解にともなうハイドレート試料表面の変化を観察した(図6)<sup>14)</sup>。その結果、200 Kの一定温度で90分間保持した場合、90分間にメタンハイドレート表面は霜状の氷粒子で覆われ、その後の表面性状に変化は見られなかったのに対し、230 K以上の一定温度で90分保持した場合の試料表面は霜状の氷粒子から氷膜へと変化した。メタンハイドレートの分解によって放出されるメタンガス量は230 K以下の温度条件よりも減少することを明らかにした。Komaiらは、時分割ラマン分光測定により、メタンハイドレート粉末を押固めたペレット試料(直径12 mm, 高さ6 mm)の、氷融点直下の分解速度を求めた<sup>15)</sup>。Takeyaらと同様なメタンガスの氷皮膜内拡散モデルを仮定して解析した結果、メタンガスの拡散速度は、氷結晶中のメタンガスの拡散速度と同程度であることを示し

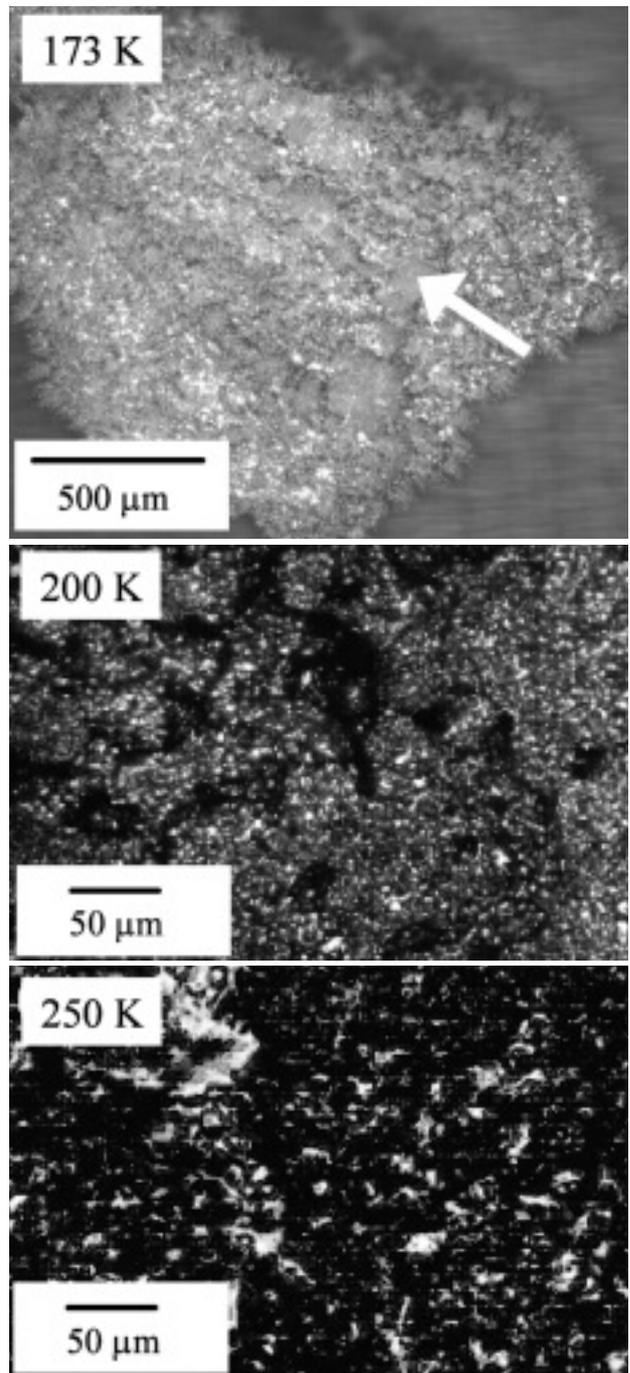


図6. 共焦点走査型顕微鏡によって観察されたメタンハイドレートの分解表面  
 173 K: 白く見える部分はメタンハイドレートの試料表面  
 図中の白矢印は霜状の氷を示している  
 200 K: 170 Kから200 Kまで5 K/minで昇温した後のメタンハイドレートの試料表面  
 250 K: 170 Kから250 Kまで5 K/minで昇温後、250 Kで90 min保持した後のメタンハイドレートの試料表面  
 Takeya et al<sup>12)</sup>, Shimada et al<sup>14)</sup>の図を一部変更

た。これらの実験結果は、ガスハイドレート試料のサイズがある程度以上の大きさで、230 K以上の温度まで昇

温しても分解しきらずに残っているような場合、メタンハイドレート試料表面の分解によって形成された氷粒子が氷膜へと変化し、メタンハイドレートの分解を抑制することを示している。

## 5. 今後の課題

これまでの研究から、メタンハイドレート表面における氷膜の形成とメタンハイドレートの分解および“anomalous preservation”との関係が明らかにされてきた。一方で、Circone 他, Stern 他により、炭酸ガスハイドレート (I 型結晶構造)、メタン+エタン混合ガスハイドレート (II 型結晶構造) では“anomalous preservation”現象が観測されなかったと報告されている。これらのガスハイドレートの解離圧は同一温度条件においては、メタンハイドレートの解離圧よりも低いため、氷膜が解離圧と試料雰囲気との圧力差を保持することによって氷膜内のガスハイドレートを安定に保っていると仮定した場合、炭酸ガスハイドレートやメタン+エタン混合ガスハイドレートにおいても“anomalous preservation”は観測されるはずであることと矛盾する。また、形成された氷および氷膜が機械的に解離圧と試料雰囲気との圧力差に耐えられるかについては更なる検討が必要であると思われる。

これまでに明らかにされた自己保存効果のメカニズムだけでは、様々なガスハイドレートの自己保存現象を完全には説明することができない。今後、X 線回析法や共焦点走査型顕微鏡による静的な構造観察以外にも、固体 NMR 法、ラマン分光法、中性子線回折・散乱法など様々な動的構造の解析を行うことによって、ガスハイドレートの自己保存効果の全体像がより明らかにされていくことと思われる。

また、本稿で述べたようなマイクロレベルでの分解機構をより深めていくことで、メタンハイドレートの利用技術等へと応用できるマクロレベルでの分解機構の理解へと発展していくことと期待される。

## 参考文献

- 1) E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1998.
- 2) 青木豊; 海洋と生物 **23** 2001, p.483.
- 3) J. Gudmundson, A. Borrehaug, *Proc. 2nd Intl. Conf. on Natural Gas Hydrates*, ed., Monfort, J. P., Toulouse, 1996, p.415.
- 4) Y. P. Handa, *J. Chem. Thermodynamics* **18** 1986, p.891.
- 5) V. S. Yakushev, V. A. Istomin, *Physics and Chemistry of Ice*, Hokkaido University Press, Sapporo, 1992, p.136.
- 6) L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham, *J. Phys. Chem. B* **105** 2001, p.1756.
- 7) L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, *Science* **273** 1996, p.1843.
- 8) S. Circone, L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, B. C. Chakoumakos, C. J. Rawn, A. J. Rondinone, Y. J. Ishii, *Phys. Chem. B* **107** 2003, p.5529.
- 9) L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham, *Can. J. Phys.* **81** 2003, p.271.
- 10) S. Takeya, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, H. J. Narita, *Phys. Chem. A* **105** 2001, p.9756.
- 11) S. Takeya, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita, *J. Crystal Growth* **237-239** 2002, p.379.
- 12) S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, H. Narita, *Chem. Eng. Sci.* **60** 2005, p.1383.
- 13) W. F. Kuhs, G. Genov, D. K. Staykova, T. Hansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 2004, p.4917.
- 14) W. Shimada, S. Takeya, Y. Kamata, T. Uchida, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita, *J. Phys. Chem. B* **109** 2005, p.5802.
- 15) T. Komai, S. Kang, J. Yoon, Y. Yamamoto, T. Kawamura, M. Ohtake, *J. Phys. Chem. B* **108** 2004, p.8062.

(2006年1月4日 改訂受付)

---

## Recent studies on the self-preservation effect of gas hydrates

Satoshi Takeya  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

abstract:

It was found that CH<sub>4</sub> hydrate and ice could be stored at an atmospheric pressure below 273 K for long periods; this phenomenon was named as self-preservation. However, a remaining puzzle is the anomalous preservation behavior of CH<sub>4</sub> hydrate samples in which the storage stability of CH<sub>4</sub> hydrate is greater between 242 and 271 K than it is below 240 K. In this paper, I summarize recent studies on the self-preservation phenomena and discuss the mechanism of self-preservation during dissociation of CH<sub>4</sub> hydrate.

## 竹谷 敏

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5  
産業技術総合研究所  
計測フロンティア研究部門  
URL: <http://unit.aist.go.jp/riif/ci/index.html>  
e-mail: s.takeya@aist.go.jp