

# 化学ポテンシャルを考慮したハイドレート生成形態の分類

大阪支所 \*綾 威雄、小島 隆志、山根 健次  
海上安全研究領域 城田 英之、中島 康晴  
海技研顧問(前 環境・エネルギー-領域長) 波江 貞弘

## 1. まえがき

クリーンで CO<sub>2</sub> 排出量の少ないメタンが"燃える氷"と呼ばれるガスハイドレートとして大陸縁辺の海域とツンドラ地帯に大量に分布していることが分かり、新エネルギー源・石油代替資源として世界各国から熱いまなざしが注がれるようになった<sup>(1)(2)</sup>。特に、エネルギー資源の乏しい我が国では、南海トラフを始めとする近海でも埋蔵が確認され、実用化への期待を込めた大型プロジェクトが目白押しとなっている。そして当所では、ハイドレートに関連する研究として、CO<sub>2</sub> 深海貯留法<sup>(3)</sup>やメタンハイドレートの船舶輸送法<sup>(4)</sup>を精力的に進めている。

一方、ハイドレートは、微弱な van der Waals 力を結合力とする準安定化合物である<sup>(5)</sup>ことから、強力なイオン結合や共有結合により安定化した通常の化合物に慣れ親しんできた我々にとって、予測しがたい不思議な性質を有しており、物性値の宝庫<sup>(6)</sup>と称されることもある。言い換えれば、僅かな条件の違いがハイドレートの生成状況に大きな違いをもたらすことが多い。そのため、ハイドレート研究者には、自らの目で確認していない他研究者の見たハイドレートの生成状況を信じない傾向が強く、ハイドレート研究とその利用法の開発にとって一つの障害となっている。

著者らは、CO<sub>2</sub> 深海貯留に関する二つの国際共同研究<sup>(7)(8)</sup>を遂行する過程で、ハイドレートの特異な物性について、ベルゲン大学の Kvamme 教授(化学理論)、テキサス A&M 大学の Makogon 教授(実験研究の権威)とモンテレー湾海洋研究所の Brewer 博士(CO<sub>2</sub> 海洋隔離実海域実験の第一人者)を交え、議論を重ねてきた。この長く続いた議論の結論として、不思議な様相を示すハイドレートの生成が化学ポテンシャル差を基に幾つかの様式に分類できるこ

とが判明した。本報告で提案する分類法が受け入れられれば、理解しがたい生成状況の理解を助け、ハイドレート研究の進展を促すものと期待できる。

## 2. ハイドレートとゲスト分子の化学ポテンシャル

### 2.1. 溶解度の二元性と化学ポテンシャル

ハイドレート生成条件下では、ハイドレート共存溶解度(ハイドレートの溶解度)と非共存溶解度(ゲスト分子の溶解度)の二つの溶解度が存在することが、CO<sub>2</sub> とメタンについて相次いで発見された<sup>(9)(10)</sup>。つまり、ハイドレート生成域では、溶解度に二元性が現れる。図 1<sup>(10)</sup>は、Makogon によって発見されたメタン溶解度の二元性を示している。圧力と温度条件がハイドレート生成域にあるにもかかわらず、ハイドレート非共存溶解度が存在することは、この状態が準安定であることを意味している。つまり、図 2 に示すように、より安定なハイドレート共存溶解度に移行するためには、ある化学ポテンシャルの山を越える必要があることを意味している。この山がかなり高いため、例えば、準安定であるはずの非ハイドレート共存状態が、直径 1cm の CO<sub>2</sub> 液泡が溶解し終わる 2 時間以上も続くことになる。このことが、ゲスト分子の溶解過程を複雑化させるばかりでなく、ハイドレートの生成にも大きな影響を与えている。

なお、図 1 から分かるように、ハイドレート共存溶解度は温度の低下とともに減少し(固体溶解度の性質)、非共存溶解度は温度の低下とともに増加する(ガス溶解度の性質)。そして、解離温度で両者は一致し、その差は解離温度からのサブクール度にほぼ比例して、増加する。

### 2.2. 3 相(ハイドレート-ゲスト-水)共存状態

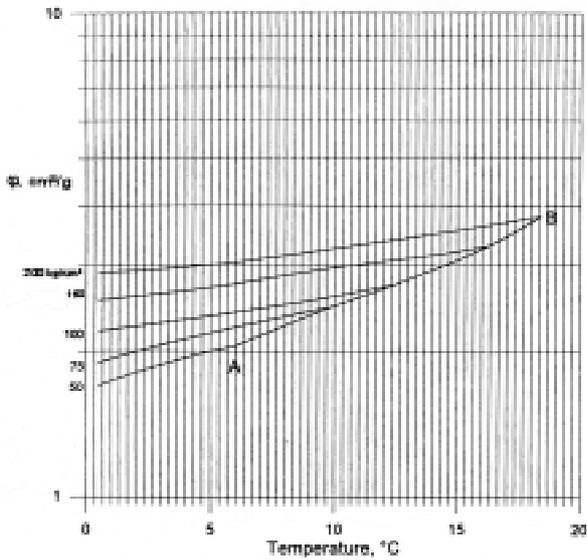
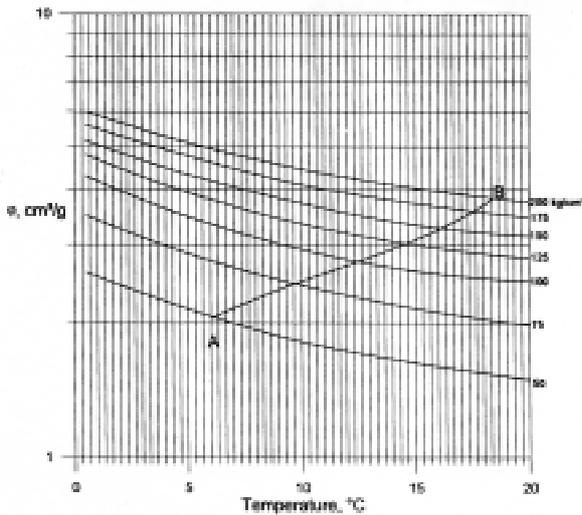


図1 メタンにおける溶解度の二元性データ<sup>(10)</sup>。  
 上図：ハイドレート非共存溶解度。ゲスト分子（メタンガス）の溶解度がハイドレート平衡曲線 AB より低温側へ連続的に伸びている。  
 下図：ハイドレート共存溶解度。ハイドレート生成域である曲線 AB より低温側のみに存在。低温ほど溶解度が増加するという、固体の性質を示す。

ハイドレートは、多くの場合、一定空間内に溶解水、ゲスト単体とハイドレートの3相共存状態で生成する。図3はその様子を概念的に示したものである。ハイドレートに接する溶解水はハイドレート共存溶解度になっており、ハイドレートとの間で平衡関係にある。しかし、その化学ポテンシャルは、ゲストの化学ポテンシャルより小さい。即ち、このよ

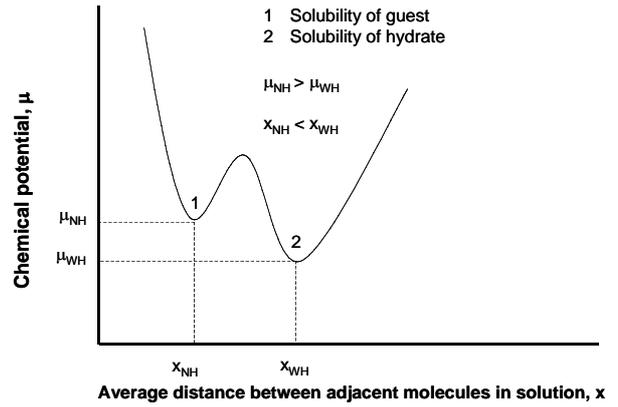


図2 ハイドレート共存溶解度と非共存溶解度における化学ポテンシャル。

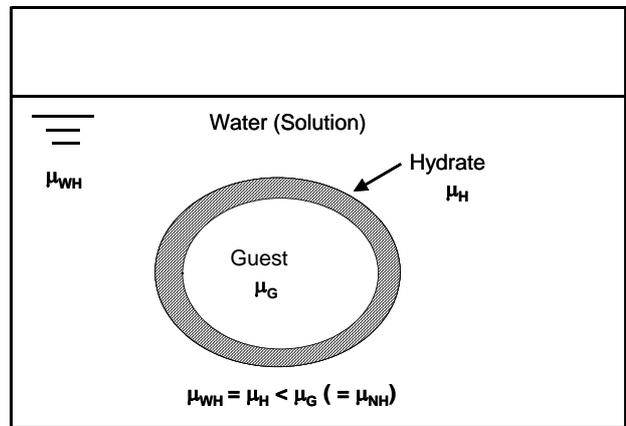


図3 ハイドレート-ゲスト-水共存状態の非平衡性。

うな3相共存状態は常に化学的非平衡状態にある。この非平衡性、つまりゲスト分子とハイドレート(或いはハイドレート共存溶解度)との化学ポテンシャル差が、ハイドレートの成長が持続できる最も基本的なドライビングフォースとなっている。このポテンシャル差が効果的に作用する場合とそうでない場合とで、ハイドレート生成の様相が全く異なるであろうことは、容易に想像できるであろう。

### 3. ハイドレート生成の分類

上述の3相共存状態の化学的非平衡性を念頭に、ハイドレートの生成形態を分類すると、ハイドレート非生成を含め、表1の様にとまとめることができる。以下に各生成形態の特徴と例について述べる。

#### 3.1. 静的生成 (Static Formation)

ゲスト分子とハイドレート共存溶液がハイドレー

表1 ハイドレート生成の分類

分類		支配因子	ハイドレートの様相
静的生成	水側拡散支配	水(溶液)側乱流拡散	流速に応じ、膜厚一定
	ハイドレート内拡散支配	ハイドレート膜内の固体拡散	膜厚が徐々に増加
動的生成		ゲスト分子と水分子の直接接触 (化学ポテンシャル差が直接作用)	急速成長
析出		過飽和状態からの解放	針状ハイドレートの急速成長(動的生成に類似)
非生成 (圧力温度条件は生成条件下)		非ハイドレート共存溶解度 準安定状態	ハイドレート非生成。 やがて、核生成により、 静的 or 動的生成へ移行

ト膜を介して隔てられている状況下でハイドレートが生成する場合が静的生成である。

この場合、薄いハイドレート膜を介して大きな化学ポテンシャル差が存在するが、膜が完全無欠であれば、ゲスト分子、溶液分子とも、すぐ近くにポテンシャルの異なる空間が存在することを認識できず、拡散は起こらない。しかし、どのような薄膜も分子レベルで見ると熱的統計力学に支配された欠陥(転位や微細クラック)が存在するため、それらを介して、ポテンシャル差が伝達され、拡散が生じる。この欠陥分布は、同条件下では統計的に同程度となるため、ポテンシャル差に基づく溶解速度データが研究者間で余り違わない理由と考えられる。

静的生成は水側の乱流輸送が大きい場合と小さい場合とに分けられ<sup>(11)</sup>、それぞれ「水側乱流支配」と「ハイドレート内拡散支配」と名付けることができる。水側乱流支配では、ハイドレート膜は水側乱流による溶解フラックスとハイドレート内拡散フラックスが等しくなるような厚みに保たれる(乱流拡散が強くなるほど、膜厚が薄くなる)<sup>(12)</sup>。図4<sup>(13)</sup>は、水側乱流に支配された静的生成の例として、ハイドレート膜に覆われた球面状のCO<sub>2</sub>界面を示す。図4から分かるように、ハイドレート膜で覆われた後の映像から、それがハイドレートで覆われているか否かの判断は難しいが、ハイドレートの存在しない界面をハイドレート膜が成長する過程では、ハイドレートに皺が生じるためその存在が分かる(図9参照)。



図4 ビーカーに溜められた液体CO<sub>2</sub>を薄いハイドレート膜が覆っている様子。膜で覆われた後では、膜の存在が分かりにくい(膜強度計測用の白金リングが写っている)。

これに対し、水側の流れが非常に弱くなると界面水は飽和状態となり、流れによる輸送が事実上ゼロとなる。そして、大きな化学ポテンシャル差による膜内拡散が勝るようになり、流れにより持ち去られる量を超えるゲスト分子が水側でハイドレートとして析出し、膜厚はゆっくりと増加する。

### 3.2. 動的生成 (Dynamic Formation)

ゲスト分子と水との直接接触が持続される場合の生成形態で、大きなポテンシャル差によりハイドレートが様々な形状で急速に成長する。両相の接触が

持続されるメカニズムは不明であるが、ハイドレートの工業生産に道を開く動的生成の制御法の確立が待たれる。図 5<sup>(14)</sup>に動的生成の典型例として、ウィスカー状に急成長する CO<sub>2</sub> ハイドレートの様相を示す。また、図 6<sup>(15)</sup>は、カリフォルニア沖 3627m の深海底で行われた貯留実験で観察されたオーバーフロー現象であるが、その原因は、ピーカー(4 リットル)の底で動的生成するハイドレートにより上部の液体 CO<sub>2</sub> が間欠的に押し出されたことが、その後の陸上実験<sup>(16)</sup>から明らかになっている。

### 3.3. 析出 (Precipitation)

2.1. 節で述べたように、準安定な非ハイドレート共存溶解度は共存溶解度より大きい、化学ポテンシャルは逆に小さい。そのため、何らかのきっかけでハイドレートの安定核が生成されると、溶解度差分のゲスト分子がハイドレートとなって一気に析出する。図 7<sup>(17)</sup>は、9.5 MPa で非ハイドレート共存共存溶解度に達した CO<sub>2</sub> 溶解水中に、内部から 1 ~ 2 MPa に冷却されたパイプ外面に析出する針状 CO<sub>2</sub> ハイドレートである。各フレーム間隔が 3 秒であることから、析出の速さが理解できる。また、図 8<sup>(18)</sup>は、内容積 33 リットルの高圧ループで起こった析出時のループ内温度履歴を示している。析出に伴う反応熱によりループ内温度が上昇するが、この温度上昇に要する時間から、約 1 分で析出が完了することが分かる。

### 3.4. 非生成 (Non-hydration)

温度・圧力条件がハイドレート生成域にあるにもかかわらず、ハイドレートが生成しないことがよく

ある。この場合、温度刺激や物理刺激など、何らかのきっかけでハイドレートの安定核が生成されると、そこからハイドレートの生成が始まる。生成されるハイドレートは静的となるか動的となるかは重要で



図 5 CO<sub>2</sub> ハイドレートの動的生成の様子<sup>(14)</sup> .



図 6 CO<sub>2</sub> ハイドレートの動的生成によって引き起こされたオーバーフロー現象<sup>(16)</sup> .

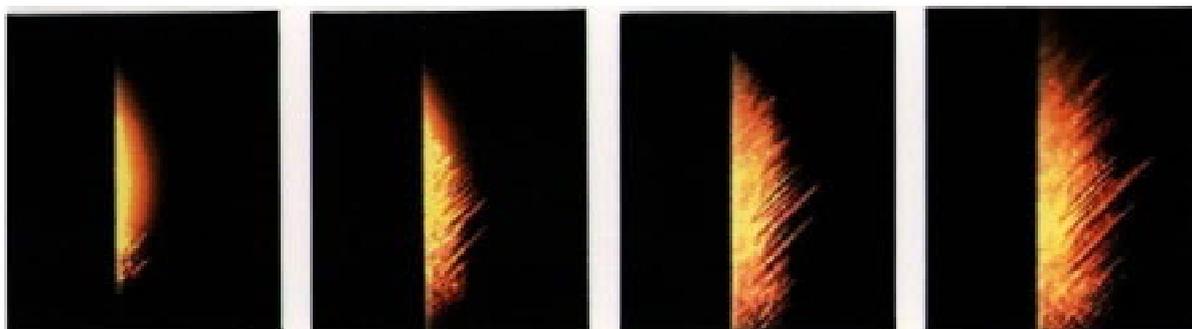


図 7 冷却管外面に析出する針状 CO<sub>2</sub> ハイドレート。フレーム間隔：3 秒、針状ハイドレートの直径：約 60μm、長さ：3 ~ 4mm、バルク温度 9.5 MPa、冷却管内温度：1 ~ 2 MPa .

あるが、それを決定づける要因は十分には明らかにされていないのが現状である。

図9は、ハイドレートの存在しない界面上をハイドレート膜が成長する様子を示したものである。図9に示されるような静的ハイドレート膜が界面を成長する速度は、解離温度からのサブクール度等に依存するが、概ね、1cm/s前後である<sup>(19)(20)</sup>。

#### 4. 考察と今後の課題

表1の分類では表現しにくいだが、通常、ハイドレート生成にはかなりの待ち時間(Induction time)を要する。この待ち時間にハイドレート生成の重要なメカニズムが隠されていると考えられるが、同一条件でも実験ごとに異なることから、その解明は容易ではなく、これまで、実験あるいは理論的に検討された例はほとんどない。

不規則な待ち時間の後、ハイドレート生成が始まる。溶解水が低濃度であったり、界面近傍の流れが穏やかな場合は静的となり、溶液中のゲスト分子濃度が飽和に近かったり、流れが激しい乱流状態であれば、動的生成となりやすいことは知られているが、その生成が静的となるか動的となるかの正確な予測は容易ではない。例えば、ゲスト分子中の不純物が影響する<sup>(21)</sup>とか、ハイドレート生成自身がケオス的である<sup>(22)</sup>とかの説が登場している。さらには、動的生成が制御できれば、ハイドレートの工業的生産に大いに役立つが、化学的ポテンシャル差の大きいゲスト分子と溶液との直接接触がどのようなメカニズムで持続されるのかといった問題について、一部、モデルの提案<sup>(16)</sup>がなされているが、解決にはほど遠い状況にある。

ハイドレート研究とその利用が飛躍的に進展することを願い、今後、このような重要で基本的な課題が解決されることを強く望むものである。

#### 4. まとめ

バラエティーに富むハイドレートの生成を、ゲスト分子とハイドレート共存溶解水との化学ポテンシャル差に基づき、静的生成、動的生成、析出と非生成とに分類することができた。今回提案した分類法により、様々な生成形態の現れる基本的な原因が理解でき、他の研究者が観察した異なる生成状況への

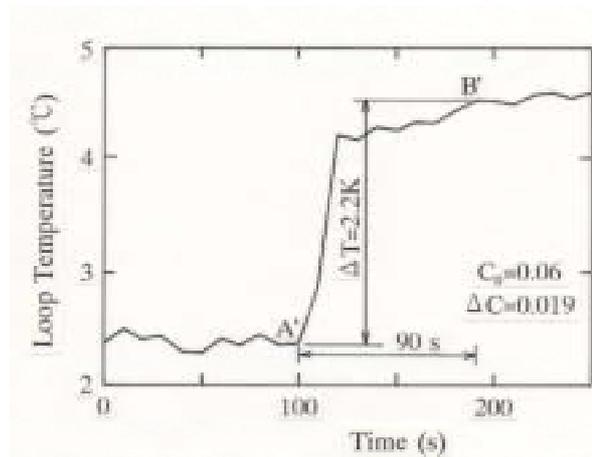


図8 高圧ループ内でハイドレートが析出した際の温度変化例。1分程度で析出が完了する。

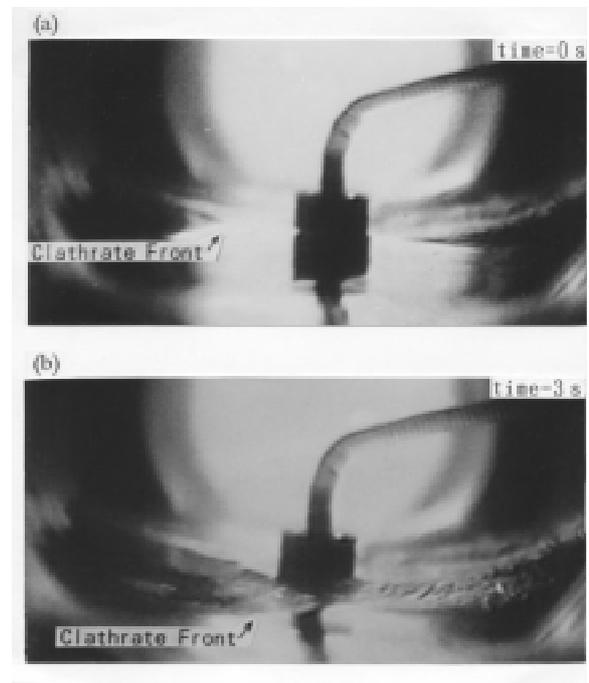


図9 水 - CO<sub>2</sub> 界面上を膜状に成長するハイドレートの様子。(a)、(b)の時間差が3秒であることからおよその成長速度が分かる。

理解が容易となり、ハイドレート研究の進展を促進することが期待される。

しかし、各様式の発現条件、特に、工業的価値の高い動的生成が持続するメカニズムが解明されておらず、今後の研究に期待したい。

謝辞

本報告は、NEDO 国際共同研究の遂行過程における、ベルゲン大学の Kvamme 教授、テキサス A&M 大学の Makogon 教授とモンテレー湾海洋研究所の Brewer 博士らとの議論をヒントとして得られた結論であり、これら各氏に深い謝辞を表したい。

## 文献

- (1) Masutani S. M. and Coffin R. B. (eds.), *1st Int. Workshop on Methane Hydrates*, Honolulu, 2001.
- (2) Coffin R. B. et al. (eds.), *2nd Int. Workshop on Methane Hydrates R&D*, Washington, 2002.
- (3) 綾威雄, 他 10 名, 二酸化炭素深海実験, OACE 新投入技術 COSMOS と環境影響, 第 2 回海上技術安全研究所講演会, 2002-12, p. 33-46.
- (4) 太田進, 他 8 名, ガスハイドレートによる天然ガス海上輸送に関する研究-1 天然ガスハイドレート輸送の概念及び研究課題, 第 2 回海技研研究発表会講演集, 2002-6, p. 121-126.
- (5) Makogon Y. F., Holditch S. A. and Lee S. Y., Solubility of Natural Gas in Water and its Role in Formation of Hydrate Deposit, *International Gas Research Conference*, Amsterdam, 2001.
- (6) 綾威雄, ハイドレートの不思議な性質(未知物性の宝庫), *混相流* 16-3, 2002, pp. 223-231.
- (7) 新エネルギー産業技術総合開発機構編, 99GP3 二酸化炭素深海貯留のための新投入システム COSMOS の開発に関する研究, *NEDO 国際共同研究助成事業* 2002, p. 143-144.
- (8) 新エネルギー産業技術総合開発機構編, 02GP4 二酸化炭素深海実験, *NEDO 国際共同研究助成事業* 2003, p. 103-104.
- (9) Yamane K. and Aya, I., Solubility of Carbon Dioxide in Hydrate Forming Region at 30 MPa, *Int. Conf. on Technologies for Marine Environment Preservation, MARIENV'95*, Tokyo, 1995, Vol. 2, p. 911-917.
- (10) Makogon, Y. F., Formation of Hydrate in Shut-down Pipelines in Offshore Conditions, *Proc. Offshore Technology Conf. (OTC) 8235*, Houston, 1996, pp. 749-756.
- (11) Kojima, R., Yamane, K. and Aya, I., Dual Nature of CO<sub>2</sub> Solubility in Hydrate Forming Region, *4th Int. Conf. on Gas Hydrates*, Vol. 1, Yokohama, 2002, pp. 286-289.
- (12) Tabe, Y., Hirai, S. and Okazaki, K., Measurement of Clathrate-Hydrate Film Thickness Formed at the Interface between Liquid CO<sub>2</sub> and Water, Eliasson, B., Riemer, P. W. F. and Wokaun, A. (eds.), *Greenhouse Gas Control Technologies*, 1999, p. 311-315, Pergamon.
- (13) Aya, I., Yamane, K., Kojima, R., Yamamoto, T., and Nariai, H., Unexpected Natures of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane in Saturated Water: An Explanation by the Free Water Molecule Model, *11th Int. Offshore and Polar Eng. Conf., Stavanger*, 2001, pp. 495-497.
- (14) Makogon, Y. F., *Hydrates of Hydrocarbons*, Chapter 3, 1997, Penn Well Books, Tulsa, Oakland.
- (15) Brewer, P.G., Friederich G., Peltzer, E.T. and Orr, F. M. Jr., Direct Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO<sub>2</sub>, *Science*, Vol. 287 1999, pp. 943-945.
- (16) Aya, I., Yamane, K. and Kojima, R., Simulation Experiment of CO<sub>2</sub> Storage at 3600m Deep Ocean Floor, *5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies*, CSIRO Publishing, Australia, 2000, p. 492-498.
- (17) 綾威雄, 山根健次, 成合英樹, 析出 CO<sub>2</sub> ハイドレート層の熱伝導率, 第 34 回日本伝熱シンポジウム, F163, 1997, p. 331-332.
- (18) Yamane, K., Aya, I. and Nariai, H., Temperature Dependence of CO<sub>2</sub> Solubility in Hydrate Region, 2nd ISOPE Ocean Mining Symposium, 1997, Seoul, p. 154-58.
- (19) 綾威雄, 山根健次, CO<sub>2</sub> 海洋処理法の基礎研究, 船舶技術研究所報告 33-2, 1996, pp. 91-135.
- (20) Uchida, T., Ebinuma, T., Kawabata, J. and Narita, H., Microscopic Observation of Formation Process of Clathrate-Hydrate Films at an Interface between Water and Carbon Dioxide, *Crystal Growth*, 204, 1999, pp. 348-356.
- (21) Peltzer, E. T., Brewer, P. G., Friederich, G. and Rehder, G., *Reprint of American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 45-4, 2000, p. 794-798.
- (22) Brewer, P. G., *Private communication*, 2002.