



## ガスハイドレートの機能と利用

大垣 一成\*

### Function and Utilization of Gas Hydrates

**Key Words** : Global Warming Problem, CO<sub>2</sub> Storage, Natural Gas Exploitation, Gas Hydrate Crystal

#### 資源開発と地球環境問題

産業革命からすでに200年という歳月が流れ、近年の大量消費社会は私たちのライフスタイルを大きく変化させたと同時に、化石燃料の需要を大幅に増大させた。そしてついに1980年代に入って、化石燃料の大量消費に伴う地球温暖化問題が注目されるようになってきた。これは大気中のCO<sub>2</sub>濃度が極端に増大することにより、地表から放射される熱線をCO<sub>2</sub>が吸収して熱を蓄えてしまうというものである。地球温暖化問題は私たちがかつて経験したことがないほど大規模な環境問題で、このことは人類の存亡のみならず、生態系としての地球そのものが脅威に晒されていることを意味する。それと同時に、今後も大量に消費されてゆくであろうエネルギー資源をどのように開発してゆくのかも、また重要な課題である。

我々は一見相反するようなこれらの課題を同時に解決すべく、図1に示すような、深海底地中に眠る膨大な埋蔵量の天然ガスハイドレート地帯から天然ガスを採掘し、同時にその地点にCO<sub>2</sub>をハイドレートとして隔離貯蔵するプロセスを提案した。天然ガスハイドレート地帯は世界各地の深海底地中に存在するが、四国沖の南海トラフを例にとると、日本の

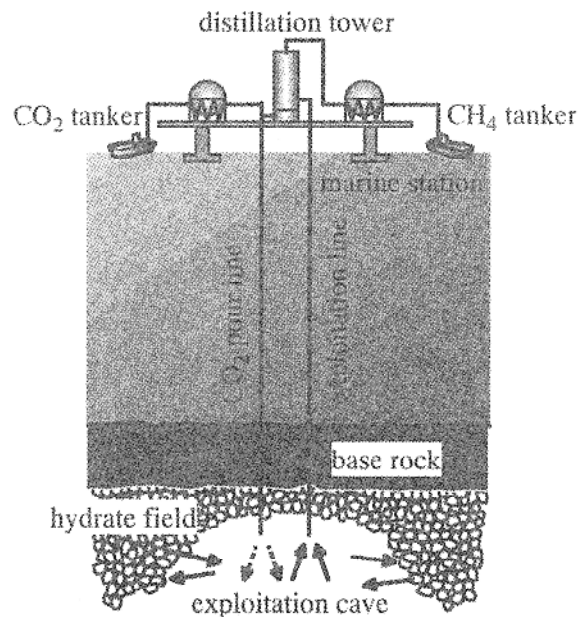


図1 提案した複合プロセスの概念図

消費量に換算して実に数十年分もの天然ガスが眠っているとされている。この複合プロセスでは、そういったところにCO<sub>2</sub>を沈めてCO<sub>2</sub>のハイドレートを海底で生成させ、安定性の違いからCO<sub>2</sub>の方が選択的にハイドレートになり易いことを利用し、天然ガスハイドレートを分解させる。まさに一石二鳥の方法であるが、その実現のためにはまず、海底においてCO<sub>2</sub>ハイドレートが天然ガスハイドレートに比べてどの程度安定であることを示す必要があるし、さらに広く考えると、反応特性や分子レベルの構造を知ることも重要である。このプロジェクトでは、様々な角度からガスハイドレートの性質を明らかにし、複合プロセスの実現可能性を検討している。

#### ガスハイドレートとは

ガスハイドレートは気体包接化合物とも呼ばれ、

\*Kazunari OHGAKI  
1949年1月25日生  
1976年大阪大学・大学院基礎工学研究科・博士課程化学系専攻修了  
現在、大阪大学大学院・基礎工学研究科・化学系専攻・化学工学分野、教授、工学博士、地球環境・エネルギー資源  
TEL 06-6850-6290  
FAX 06-6850-6290  
ただし3月までは06-6850-6268に連絡して下さい。  
E-Mail ohgaki@cheng.es.osaka-u.ac.jp



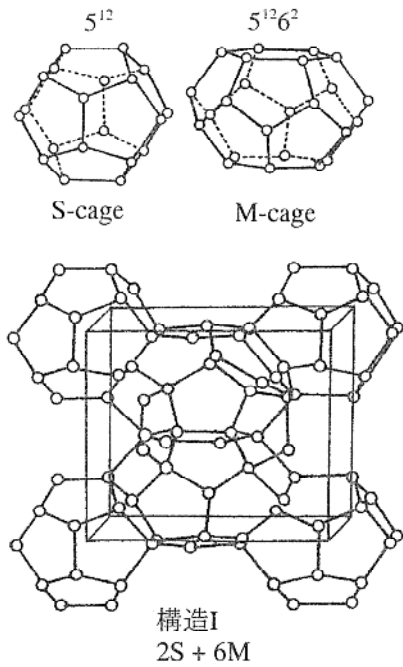


図2 ガスハイドレートの単位格子のカゴ

一般には気体分子と水分子からなる氷状の固体結晶を指す。水分子は水素結合によって図2に示すような立体的な包接カゴを形成する。図中の○印は水分子の酸素原子を表し、水素原子はそれらの間に存在している。本研究で取り上げるCO<sub>2</sub>やメタンのハイドレートは2個のS-cageと6個のM-cageで、合計46個の水分子から「構造I」とよばれる単位格子を形成する。このときCO<sub>2</sub>やメタンはゲスト分子としてそのカゴの中に取り込まれる格好になる。すべてのカゴにゲスト分子が包接される理想的なハイドレートならば、46個の水分子に対して8個のカゴなので、例えばメタンハイドレートの化学式はCH<sub>4</sub>・5.75H<sub>2</sub>Oと表される。

ガスハイドレートの熱力学的安定性と反応特性

上述のように、CO<sub>2</sub>ハイドレートとメタンハイドレートの安定性を比較することは、複合プロセス実現のために、極めて重要な課題である。図3にCO<sub>2</sub>-メタン混合ハイドレート系の高圧相平衡関係を示す。この中で最も重要な知見は、ハイドレート+水+混合気体の三相が共存する条件下では、混合ハイドレート中のCO<sub>2</sub>組成は気相のそれよりもずっと大きく、メタンの平均分離係数は約2.5となったことである。換言すると、このことはハイドレートカゴ中のメタンは選択的にCO<sub>2</sub>に置き換えられて、

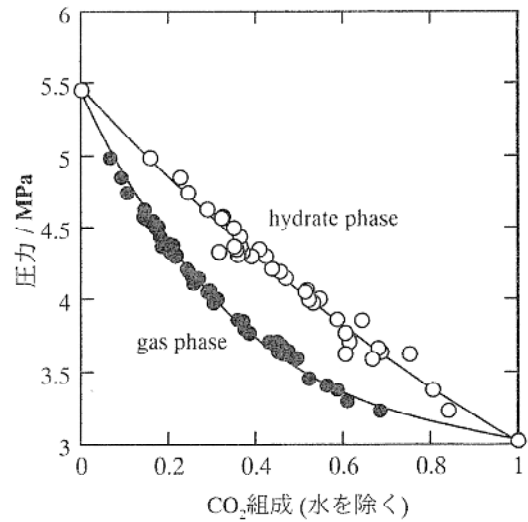


図3 CO<sub>2</sub>混合ハイドレートの高圧相平衡

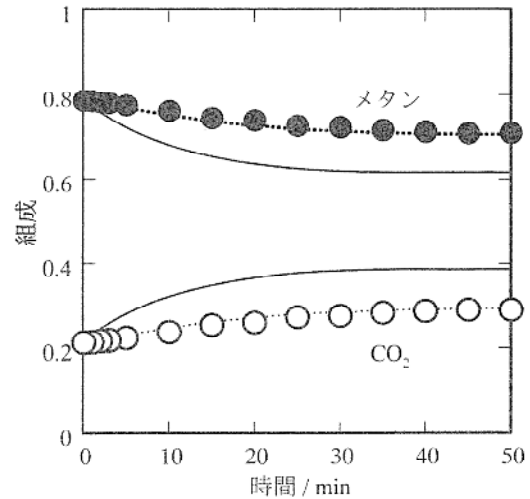


図4 CO<sub>2</sub>-メタン混合ハイドレートの分解挙動

メタンが選択的に気相に追い出されると言うことである。これは複合プロセスの熱力学的な実現可能性を初めて実験的に証明したものである。

CO<sub>2</sub>-メタン混合ハイドレートの分解挙動を図4に示す。この図はハイドレートを分解させたときに系から流出するガス成分の組成と時間との関係を表している。白と黒のキーがそれぞれ装置の出口で測定した実験値で、実線はCO<sub>2</sub>とメタン、それぞれのハイドレートが独立に存在していると仮定したモデルでの計算結果である。CO<sub>2</sub>を例にとって実験値と計算値を比較すると、実験値の方がCO<sub>2</sub>の流出ガス組成が小さい、すなわちCO<sub>2</sub>の分解が遅いことが判る。言い換えれば、CO<sub>2</sub>ハイドレートはメタンの存在によって純粋の時よりも分解速度が小

さくなり、逆にメタンはCO<sub>2</sub>の存在により分解が速くなるということである。このことは、CO<sub>2</sub>を利用したメタンの採掘が速度論的にも有利に行われることを示す結果となった。

### ガスハイドレートの分子レベル構造

ガスハイドレートの分子構造に関する情報は、貯蔵・採掘プロセスの基礎情報としてのみならず、化学的興味という観点からも極めて重要である。すなわち、水の特性に関する先端的な課題と関連しており、水分子の特異性を研究する分野にとって、ガスハイドレートは良好なモデルであるとも言える。本研究では顕微レーザーラマン分光法を用いて、ハイドレート結晶や共存する水、およびガス流体の分子レベル構造解析を試みている。代表例として、メタン分子のラマンスペクトルを図5に示す。流体メタンでは2900cm<sup>-1</sup>付近に1本のピークが出現する。これに対して、ハイドレート中に存在するメタンのスペクトルは2本に分岐した。このことは、メタン分子がハイドレートのSおよびMの両方のカゴに包接されていることを示す。また、圧力が増加すると圧縮エネルギーの影響を直接受け、S-cageを占有するメタンの振動エネルギーが高エネルギー側にシフトすることを確認した。このことは水分子間振動エネルギーにも見られる。ところが、M-cageを占有するメタンは圧縮エネルギーの影響を殆ど受けていない。これらの現象はより大きなレベルのエネルギー保持機構の存在を示唆するもので、ガスハイドレートの温度・圧力履歴現象に関連する本質的な問題ではないかと考えられる。

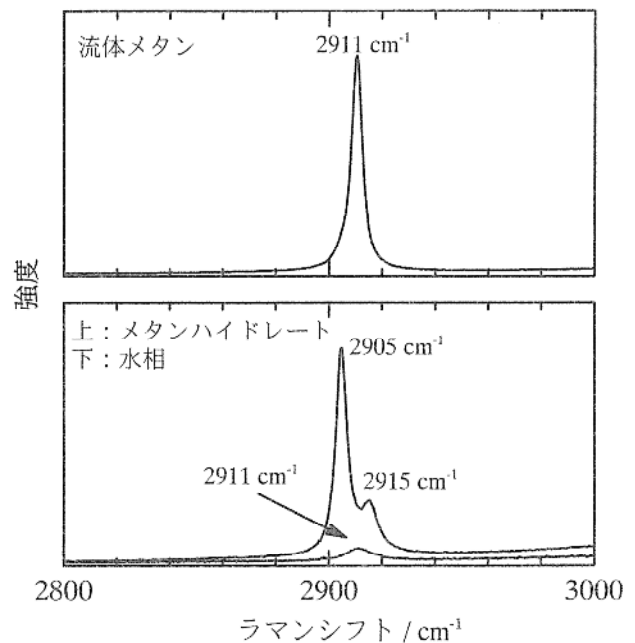


図5 メタン分子のラマンスペクトル

### おわりに

地球温暖化対策とエネルギー資源開発を同時に解決する一石二鳥の複合プロセスを紹介し、その実現可能性と周辺の基礎研究について述べた。限られた地球環境の中で人間の活動領域は着実に広まり、ついにはCO<sub>2</sub>対策を海に求めつつある。しかし地球環境問題に対するスタンスは、基本的には省資源・省エネルギーであるべきで、科学技術者はそのことを念頭に置かなければならない。果たしてここで述べた技術開発は長い目で見て人類の幸福に結びつくのだろうか。そんな風に自問自答しながらこれからの研究に取り組んでいきたい。

