

メタンハイドレート

独立行政法人 産業技術総合研究所 成田 英夫

1. はじめに

天然ガスは、発熱量当たりの炭酸ガス排出量が石炭の6割以下であるという環境特性や発電などにおける高いエネルギー効率が期待できるため、世界的に需要が急増している。わが国においても、2030年には1次エネルギー総供給の18%を占めるとの長期需給見通しがある¹⁾。メタンは、天然ガスの主成分であるが、その包接水和物であるメタンハイドレートという物質が最近メディアに取り上げられるようになってきた。ここでは、そのメタンハイドレートの特徴、わが国周辺海域の海底下に賦存するメタンハイドレート資源の開発および物理的性質を利用した産業技術への応用技術について概説する。

2. 物理的特性

メタンハイドレートは、ガスハイドレートと総称されるガス包接水和物の1つであり、複数の水分子同士が水素結合によって作る多面体のケージがメタン分子を包み込み、その多面体同士が互いに面を共有して結晶格子を形成しているものである。ガスハイドレートの結晶構造を図1に示したが、I型とII型が一般的に認められ、それらは水分子で構成する3種類のケージ(5角12面体(5¹²), 5角12面6角2面体(5¹²6²), 及び5角12面6角4面体(5¹²6⁴))のうち2種類の多面体の組み合わせで結晶構造を構成する。これらのケージの内部にガス分子が1個充填されることによって安定になる。その他、ヘキサンなどの有機化合物が共存すると20面体の大ケージにヘキサンを包接し、12面体にガス分子を包接したH型と呼ばれる構造をとるものもある。とり得る結晶構造は、基本的にケージ

6²), 及び5角12面6角4面体(5¹²6⁴))のうち2種類の多面体の組み合わせで結晶構造を構成する。これらのケージの内部にガス分子が1個充填されることによって安定になる。その他、ヘキサンなどの有機化合物が共存すると20面体の大ケージにヘキサンを包接し、12面体にガス分子を包接したH型と呼ばれる構造をとるものもある。とり得る結晶構造は、基本的にケージ

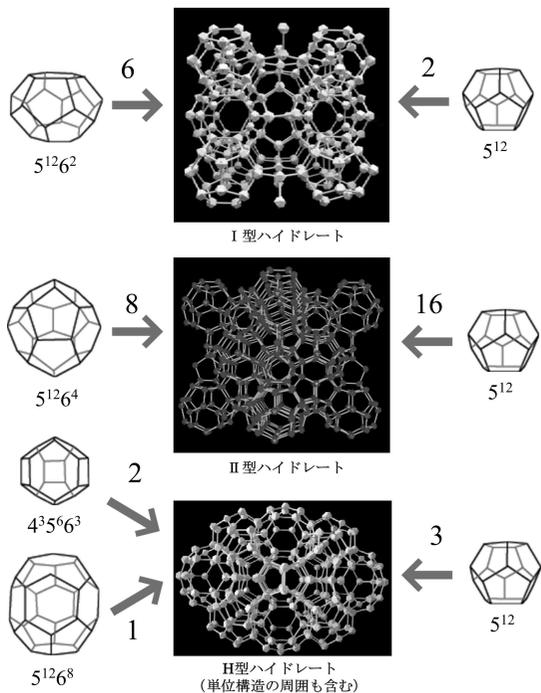


図1 ガスハイドレートの結晶構造

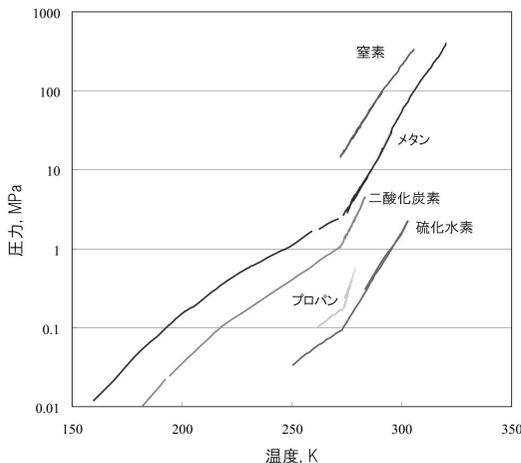


図2 メタンハイドレートの生成・解離平衡条件

に内包されるガスの分子径に支配されている。結晶の外観は、氷と変わらないが、結晶構造が氷のそれと異なるため、誘電率、音波速度、弾性係数、熱伝導率等の物性値が氷と大きく異なる²⁾ほか。I型の構造をとるメタンハイドレートの理論的組成は、単位格子に含まれる水分子(46個)とメタン分子(8個)の個数から、 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ となる。メタン分子と水分子の個数比5.75は水和数と呼ばれ、計算上水1gに対し約220ml(標準状態換算)のメタンが包蔵される。これらガスハイドレートは、図2の生成・解離平衡線図³⁾ほか)に示したように、比較的低温・高圧下で安定であり、例えばメタンハイドレートが安定に存在するには0.1MPa下で193K、273Kでは約2.5MPaの圧力を必要とする。メタンハイドレートの分解に伴う潜熱は、約100 kcal/kgであり氷の1.3倍と大きい。

3. メタンハイドレート資源

1970年コロンビア大学の地質観測所が、米国ジョージア州の沖約400kmのブレーク海嶺において、海底から500~600mに異常な反射面の存在を発見した。この反射面は、海底面とほぼ並行し明瞭に認められることから、海底疑似反射



図3 わが国周辺海域のBSR分布

面(BSR: Bottom Simulating Reflector)と呼ばれた。その後、大陸縁辺部を中心に同様な反射面が数多く広い範囲に発見され、1995年の米国東部海岸沖における国際深海掘削計画(Ocean Drilling Program, ODP)の航海実験によって、BSRがメタンハイドレート層の下層からの反射によるものであることが確認された。これまでに、BSRの分布面積及び地層の圧力・温度条件から求められる層厚をもとに計算した資源量が見積もられており、Kvenvolden⁴⁾はメタン量で21,000兆 m^3 、佐藤ら⁵⁾は原始資源量として317兆 m^3 と報告している。ここでメタン量とは、集積の如何に関わらず存在するメタンガスの量であり、原始資源量とはメタン量に資源として認められるだけの集積率を考慮した値である。世界の在来型天然ガスの確認埋蔵量は180兆 m^3 ⁶⁾であり、メタンハイドレートの資源ポテンシャルは高いといえる。我が国周辺海域でも、図3に示すように北海道周辺の日本海、オホーツク海、太平洋および本州から四国、九州西岸に至る太平洋側の大陸斜面などにBSRが認められて

いる。前述の佐藤らによると、その分布面積は九州と四国を合わせた面積に匹敵する約60,000 km²と見積られており、その原始資源量は集積率0.5%と仮定して7.4兆m³と推定されている。

4. メタンハイドレート資源開発の状況

4.1 世界の取り組み

近年、世界的にメタンハイドレートの掘削・生産に向けた研究開発が開始されている。米国エネルギー省においては2001年度から2005年度の5年計画が承認され、アラスカ陸上での産出試験、メキシコ湾での掘削実験を目標としたプロジェクトを既に開始し、2006年、総予算155百万ドルでさらに5年間（2006 - 2010年）の延長が決定された。インドでも1999年より、ムンバイ沖やベンガル湾を対象地域とした地震探査及び坑井掘削作業からなる研究開発を長期計画のもと開始している。

4.2 わが国における取り組み

わが国では、通商産業省（現経済産業省）が、1999年から2000年にかけて天竜川河口沖合の水深945mの地点において基礎試錐「南海トラフ」を実施した。検層並びに地層コアの分析の結果、砂層の孔隙率（砂以外の空間の割合）は30~40%、メタンハイドレートは孔隙を充填する形で存在し、その飽和率（孔隙内のメタンハイドレートの体積割合）は60~80%であることなどを明らかにした。これは、メタンハイドレート堆積層には、常温常圧状態で貯留層の体積あたり40倍以上に相当するメタンを包蔵していることを示唆していた。

基礎試錐「南海トラフ」における成果を踏まえ、経済産業省は2000年に東京大学田中彰一名誉教授を委員長とする「メタンハイドレート開発検討委員会」を設け、2001年7月に「我が国におけるメタンハイドレート開発計画」を策定した。本計画は、16年計画であり、3フェーズ

から構成されている。第Iフェーズ（FY2001 - FY2008）は、メタンハイドレート探査技術の最適化による賦存場所、賦存量を把握すること、海洋産出試験対象となりうるメタンハイドレート資源フィールドを選択すること、陸上産出試験を通じ、連続性をもってメタンハイドレートを分解し地表に取り出す技術を検証することなどを目標としている。

4.3 メタンハイドレート研究コンソーシアム (MH21 Research Consortium, Japan)

前述の開発計画を実行するために2002年3月に「メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム」、通称MH21研究コンソーシアム⁷⁾が設立され、図4に示すように石油天然ガス・金属鉱物資源機構（当時は石油公団）、（独）産業技術総合研究所および（財）エンジニアリング振興協会がそれぞれ「資源量評価」、「生産手法開発」、「環境影響評価」の各分野の研究開発を実施する体制が構築された。

本研究コンソーシアムでは、これまで国際協同によるカナダ極域での陸上産出試験、我が国周辺海域の3次元探査などが実施されたほか、2004年1月から資源量評価、開発技術の検討、堆積層の性状解明などに向け、基礎試錐「東海沖～熊野灘」が実施された。本基礎試錐では、海域の16地点を掘削し、メタンハイドレートの

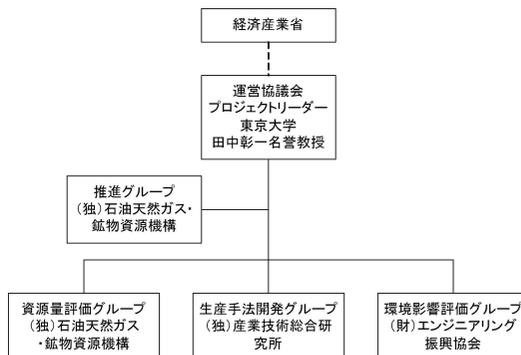


図4 メタンハイドレート資源開発の研究開発体制 (MH21研究コンソーシアム)

存在区間を示す検層データなどを得ると共に、天然コアの回収などを行い、コアの性状、基礎物性、分解特性などを明らかにした。それらの研究を通じ、わが国周辺海域のメタンハイドレート資源の生産手法が提案されたほか、東部南海トラフに賦存するメタンハイドレート原始資源量は40Tcf（約1兆1500億 m^3 、わが国年間消費量の14年分）であることが明らかにされた。

4.4 わが国周辺海域のメタンハイドレート資源の態様と生産手法

基礎試錐「東海沖～熊野灘」において実施された検層結果、コア試験結果の解析によって、東部南海トラフ海域のメタンハイドレート層は、典型的なタービダイト成であることが判明した。これは、大昔の海底土石流により混濁流となって運搬された砂泥が海底において粗粒砂から細粒砂、シルト質の順に再堆積し、その後、上層に半遠洋性の泥が堆積した連続した砂泥互層の態様をとっている。メタンハイドレートは、砂層の孔隙に存在しており、孔隙率は約40%、

孔隙中に占めるメタンハイドレートの割合は60%～80%であった。また、泥層中にはメタンハイドレートは認められなかった。

このようなメタンハイドレート層から天然ガスを生産するためにはまずメタンハイドレートを分解させる必要があるが、その原理は単純である。つまり、図2に示した生成解離平衡条件において、メタンハイドレートの安定領域である低温・高圧の条件を高温側か低圧側の条件にするだけで反応は進む。これらの手法はそれぞれ加熱法及び減圧法と呼ばれている。この他、濃塩水、窒素や炭酸ガスの圧入により生成・解離平衡条件自体を変化させて分解を促進するインヒビタ圧入法、異種ガス交換法などの方法も開発中である。MH21研究コンソーシアムでは、2007年および2008年の冬季にカナダの極域において減圧生産手法の実証試験を予定している。

5. ガスハイドレートの機能活用技術

前述したガスハイドレートの物理的特性を産業技術へと活用する技術開発（図5）が、国立

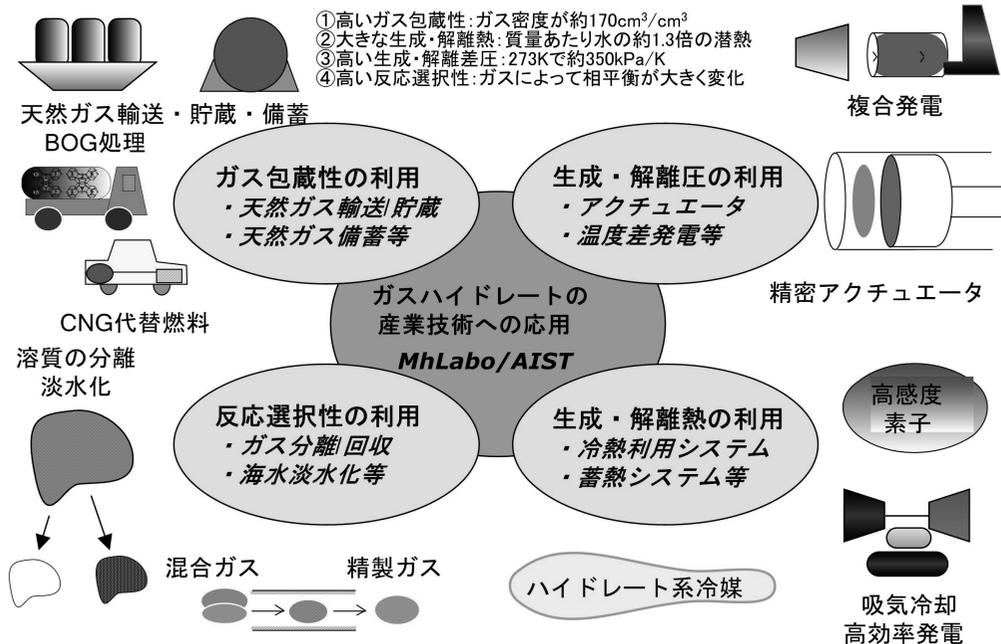


図5 ガスハイドレート機能活用技術体系

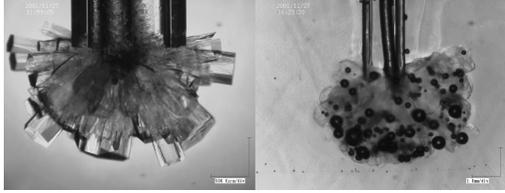


図6 TBABハイドレート結晶と分解の様子

研究所、大学および産業界において実施されている。我が国が消費する天然ガスは、その96%強が中東や東南アジアから液化天然ガス(LNG)として専用船舶により輸送されている。天然ガスの液化は、巨額の初期投資を必要とするほか、製造時のエネルギー効率も高くない。このため、天然ガスハイドレートによる天然ガス輸送・貯蔵技術開発が三井造船(株)などにおいて実施されている。一方、将来的には燃料電池向けなどの水素利用技術の導入が考えられるが、水素ハイドレートによる高密度水素貯蔵技術の開発が進められている。シカゴ大学では、約200~300MPa、 -43°C ~ -24°C の条件下で水素ハイドレートを生成させ、5.3重量パーセントという高い水素密度が得られたと報告している。また、デルフト工科大学、コロラド鉱山大学などのチームは、テトラヒドロフラン(THF)と水素を使用して、水素を含むⅡ型のハイドレートを生成させた⁸⁾。この場合は、5 MPa、 6.6°C の条件においても安定化しており、工業技術としての将来性が期待できる。

このほか、ガスハイドレートの持つ大きな融解潜熱に着目した高性能なヒートポンプ媒体としての利用、臭化テトラ n -ブチルアンモニウム(TBAB)のハイドレートを利用した効率的な硫化水素分離剤も新たに開発されている⁹⁾。図6は、TBABハイドレートの結晶と結晶生成時に包接したガスが分解時に放出される様子を示している。

6. おわりに

世界的なエネルギーの天然ガスシフトの中、

わが国周辺海域のメタンハイドレート資源を将来のエネルギーとするためには、技術的可能性と経済性の両面からのアプローチが必要であるほか、環境に対する影響評価を含め安定・確実に生産する技術を確認することが重要である。「メタンハイドレート開発促進事業」の第Ⅱフェーズで予定している海洋産出試験は世界でも初めての挑戦であり、それを成功に導くためにも、陸上産出試験による生産技術の立証と経済性評価が急がれる。また最近、産業界においてガスハイドレートを利用した天然ガス輸送・貯蔵技術の実用化を目指した新会社が設立されるなど、機能活用技術も注目され始め、その展開が期待される。

参考文献

- 1) 総合資源エネルギー調査会需給部会, 「2030年のエネルギー需給展望」(中間とりまとめ), 2004.10
- 2) <http://www.aist.go.jp/RIODB/ghdb/index.htm>
- 3) E.Dendy Sloan, Jr.: Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc, (1990)
- 4) Kvenvolden, K.A.: Methane Hydrates Resources in the Near Future?, JNOC-TRC of Japan, October 20-22. (1998)
- 5) 佐藤幹夫ほか: 地質学雑誌, 102(11), 59-97(1996)
- 6) BP Statistical Review of World Energy, BP, June 2005
- 7) <http://www.mh21japan.gr.jp/>
- 8) L.J. Florusse, J.Peters, J.Schoonman, K.C. Hester, C. A. Koh, S.F.Dec, N.Marsh, E.D. Sloan, Science, 306, Issue 5695, 469-471 (2004)
- 9) Y.Kamata, H.Ohyama, W,Shimada, T.Ebinuma, S.Takeya, T.Uchida, J.Nagao, H.Narita, Japanese Journal of Applied Physics, 43, 1,362-365 (2004)