

修士論文

メタンハイドレートの教材化に向けた  
簡便な生成方法の開発

弘前大学大学院教育学研究科  
教科教育専攻 理科教育専修 化学分野  
13GP210 和田 幸恵  
指導教員 長南 幸安

## 目次

第1章 緒論 .....	3
第2章 先行研究紹介	
2.1 メタンハイドレートの基礎物性 .....	6
2.2 メタンハイドレート教材について .....	10
第3章 メタンハイドレート生成のための簡易装置	
3.1 使用した原料及び器具 .....	13
3.2 メタンハイドレート生成装置 .....	15
3.3 保存に用いた器具及び装置 .....	17
第4章 メタンハイドレートの生成方法の検討	
4.1 氷とメタンガスから攪拌した場合と水とメタンガスから攪拌した場合の比較 .....	19
4.2 容器内の空気を抜いて生成した場合の生成状況に関する実験 .....	26
4.3 生成したメタンハイドレートのメタン包摂量 .....	31
4.4 まとめ .....	33
第5章 都市ガスでの代用	
5.1 都市ガスを利用したガスハイドレート生成 .....	34
5.2 攪拌子の回転が止まった時の圧力容器内の様子 .....	37
5.3 短時間で生成したガスハイドレートの燃焼実験 .....	41
5.4 まとめ .....	43
第6章 生成したメタンハイドレートの保存に関する実験	
6.1 生成したメタンハイドレートの保存について .....	44
6.2 実験 .....	45
6.3 結果 .....	46
5.4 考察 .....	51
第7章 結論 .....	52

引用文献

謝辞



## 第1章 緒論

日本は東日本大震災以降、原発停止に伴う化石燃料の需要増加や資源価格の上昇等により、燃料調達費が大幅に増大しており、資源の安定的かつ安価な供給の確保が喫緊の課題となっている。そのため、政府は供給源の多角化に向けた取り組みを推進してきた。その取り組みの一つに、メタンハイドレート開発促進事業がある<sup>1)</sup>。メタンハイドレートは、水分子からなる籠状の構造の中に、メタン分子が包摂された構造をしている。熱を加えたり減圧したりすると分解し、結晶体積の160倍の体積のメタンガスが得られるため、エネルギー資源となる<sup>2)</sup>。日本周辺では、東部南海トラフでメタンハイドレートの存在が確認されており、メタンハイドレートを将来のエネルギー資源として利用可能にすることを目的として、日本でも開発に必要な調査や技術整備を進めている<sup>1)</sup>。経済産業省は2001年に資源開発研究計画(MH21研究コンソーシアム)を産学連携で立ち上げ、その活動を3つのフェーズで進めている。2014年度現在は海洋産出試験に入り、メタンハイドレート生産の実証実験や生産時の地層変形、海中メタン濃度など周辺環境への影響を評価している段階である。

メタンハイドレートの開発に関する研究が進む一方で、メタンハイドレート採掘の危険性も報告されている。メタンハイドレートに含まれるメタンガスは温室効果ガスの一種であり、二酸化炭素の約21倍におよぶ温室効果を発揮するため<sup>3)</sup>、採掘の過程でメタンガスの一部が大気中に放出された場合、地球環境へ影響を及ぼす危険性がある。メタンハイドレートの開発にあたっては、これらの危険性を考慮して進めていく必要がある。

また、菅原他(2012)によると、「ガスを圧縮して利用する」というガスハイドレートの特徴を活かして、ガスハイドレートを天然ガスや水素の貯蔵・輸送媒体として利用する研究も進められている<sup>4)5)</sup>。日本では現在、天然ガスを液化天然ガスとして海上輸送しているが、メタンを主成分とする天然ガスが液体になる温度は $-160^{\circ}\text{C}$ 付近であり、莫大なエネルギーが必要である。そのため、新規に開発される中小規模のガス田について経済的な輸送方法がないか検討されており、ガスハイドレートはその一つの候補となっている<sup>2)</sup>。高沖(2008)によると、液化天然ガスが大量・長距離輸送に適しているのに対して、ガスハイドレートは年間ガス輸送量150万トン以下、輸送距離1000~1600 km程度の中規模、中距離輸送に適している<sup>6)</sup>。

このように、ガスハイドレートに関する研究やメタンハイドレートの技術開発が進められる中で、学校の理科の授業に置いてもメタンハイドレートに関する内容を取り入れていくことが重要である。中学校学習指導要領解説理科編では、「今後、環境への負荷がなるべく小さいエネルギー資源の開発と利用が課題であることを認識させるとともに、太陽光、

風力、地熱、バイオマスなどのエネルギー資源の利用、燃料電池や新たなエネルギーの開発の現状や課題についても触れる」と記載されている<sup>7)</sup>。新たなエネルギーを取り扱うにあたって、その開発の現状や課題を身近なものとして捉えさせ、実感を持って学ばせたい。メタンハイドレートは見た目が氷に似ているにも関わらず、中のメタン分子が炎をあげて燃焼する。メタンハイドレートを教材として利用できれば、その様子をみせることができ、生徒にエネルギー資源への関心を持たせる機会になると考える。実物を見せることの有用性について、濁川(2011)は、メタンハイドレートを教材として授業実践したことで、生徒たちがエネルギーについて学ぶことの意義や有用性を実感できたと述べている<sup>8)</sup>。しかし、同じ方法による生成は、大掛かりな装置が必要であること、高圧ガス保安法に基づいて生成を行う必要が出てくることから、広く教育現場で実践するには難しいのが現状である。その他にもメタンハイドレートの生成方法については数多く報告されているが、生成の目的が研究（構造解明、物理化学的性質の把握、採取法の検討等）であるため、圧力制御装置、温度制御装置、圧力容器、攪拌装置が繋がった大掛かりな生成方法である。メタンハイドレートを生成する設備が整っていない場合でも、器具の購入や貸し出しにより揃えることのできる器具を用いて生成できるようになれば、教育現場でも生成できる教材としてメタンハイドレートを利用することが可能となる。

そこで、本研究では、教育現場でも広くメタンハイドレートを生成できるようにするため、簡便な生成方法の開発を目的とした。これまで、福岡(2013)により、ガスボンベと切り離した小規模な装置で生成可能なことが明らかになっている<sup>10)</sup>。しかし、攪拌の状況によっては生成できる場合と出来ない場合があるため、安定した生成方法の確立には、メタンハイドレートの生成状況を調べ、水とメタンガスの攪拌を効率良く行う必要があった。福岡(2013)の方法で生成した場合、メタンハイドレートが生成されると、メタンガスが取り込まれた分、容器内の圧力が低下する。本研究ではこの性質を利用し、福岡(2013)の方法でメタンハイドレートを生成した場合の生成状況を圧力の変化から調べ、水とメタンガスの攪拌を効率良く行うための方法を再検討した。また、メタンハイドレートの生成に用いるメタンガスはガスボンベで購入すると費用がかかる。このメタンガスを都市ガスで代用して生成することができれば大幅な費用削減となる。そこで、メタンガスの代わりに都市ガスを用いて生成を行い、教材として利用できるガスハイドレートであるかを検討した。さらに、生成したメタンハイドレートが大気圧下で保存可能であれば、教育現場ではより便利な教材となる。そこで、生成したメタンハイドレートを冷凍庫へ入れ、大気圧下で何日間保存可能であるかを調べた。

本論文では、第2章で先行研究について紹介し、第3章ではメタンハイドレート生成のために用いた装置、第4章ではメタンハイドレートの生成方法の検討、第5章では都市ガ

スを用いたガスハイドレート生成，第 6 章では生成したメタンハイドレートを大気圧下で保存した場合の様子について述べていく。第 7 章では，それまでの結果と考察を踏まえ，結論を述べることとする。

## 第 2 章 先行研究調査

### 2.1 メタンハイドレートの基礎物性

#### 2.1.1 メタンハイドレートの構造及び生成条件

メタンハイドレートは、メタンと水からなる氷状の固体物質である。ガスハイドレート（包接化合物）の一種で、水分子が水素結合により多面体のケージを構築し、そのケージの中にメタンガスを包摂した構造をとる。複数の水分子が水素結合によってつくる多面体のケージがメタン分子を包摂し、その多面体同士が互いに面を共有して結晶構造を形成している。ガスハイドレートの結晶構造には I 型と II 型、H 型があり、それらは水分子で構成する 3 種類のケージ（5 角 12 面体 ( $5^{12}$ )、5 角 12 面 6 角 2 面体 ( $5^{12}6^2$ )、及び 5 角 12 面 6 角 4 面体 ( $5^{12}6^4$ )）のうち 2 種類の多面体の組み合わせで結晶構造を構成している（図 1）<sup>11)</sup>。

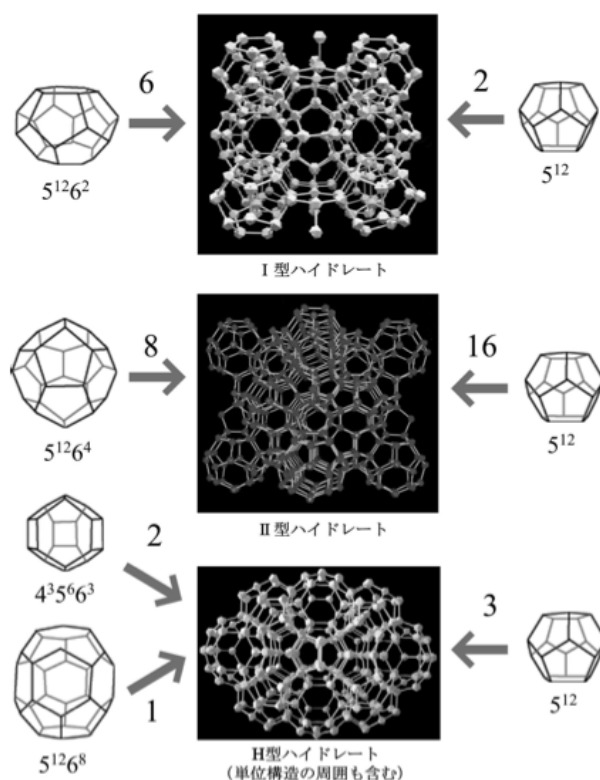


図 1. ガスハイドレートの結晶構造 <sup>11)</sup>

引用：独立行政法人 産業技術総合研究所 成田英夫

技術情報 メタンハイドレート p.7

ガスハイドレートは、図 1 に示したケージの内部にガス分子が 1 個充鎮されることによって安定になる。通常、このガス分子とケージをつくる水分子との間に明確な化学結合は存在せず、ファンデルワールス的相互作用によって構造が安定化されている。これらのうち構造 I 型、II 型を生成するガス分子は、それぞれに固有の温度・圧力条件を満たすことでハイドレートを生成する<sup>2)</sup>。メタンハイドレートは I 型の構造をとり、その単位格子は 46 個の水分子と 8 個のメタン分子から構成されるため、化学式は  $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  と表される。このような構造をしたメタンハイドレートを生成するためには、低温・高圧な条件下で生成する必要がある。図 2 は井川他(2004)が明らかにしているメタンハイドレートの相図である<sup>12)</sup>。

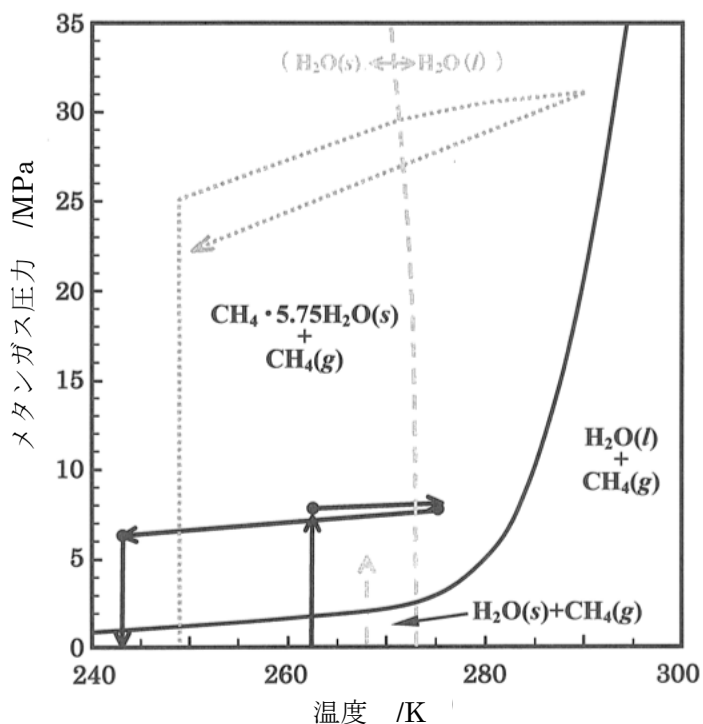


図 2 メタンハイドレートの相図<sup>12)</sup>

引用：井川他(2004)（破線は水と氷の境界線を示す。太い実線は日本原子力研究所の合成実験の合成経路，点線は USGS，一線は産業総合技術研究所における合成経路を示している。）

井川他(2004)によると、産業総合技術研究所ではメタンガス圧 5.0 MPa の下、 $-5^{\circ}\text{C}$  で約 72 時間かけて粉碎処理をしながら生成を行っている。アメリカ地質調査所 (USGS) では、メタンガス圧 30 MPa の高圧下で  $-25^{\circ}\text{C}$  から  $10^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で生成を行っている。また、

日本原子力研究所では、メタンガス圧を 6～8 MPa にし、冷凍庫の温度を $-10^{\circ}\text{C}$ から氷の融点直上まで上昇させ、メタンハイドレートの生成を行っている<sup>12)</sup>。これらのことから、メタンハイドレートの生成には低温・高圧の条件が必要であり、純粋な水とメタンから生成するには $0^{\circ}\text{C}$ で約 2.6 MPa、 $10^{\circ}\text{C}$ で約 7.0 MPa 以上の圧力が必要である。

### 2.1.2 メタンハイドレートの自己保存効果

メタンハイドレートが大気圧で存在する温度は 193 K 以下だが、氷点下の比較的高い温度 (253 K) でも準安定に保存が可能な特性 (自己保存効果) を持つ<sup>13)</sup>。Yakushev 他(2000)は、ガスを浸透させない氷の膜がハイドレート粒子の表面に形成されるため、自己保存性が発現されると説明している<sup>14)</sup>。さらに、自己保存性が発現するには図 3 に示すようにハイドレートの表面が一部分解し、表面が氷の膜で覆われる必要があるとしている (図 3)<sup>15)</sup>。竹谷(2005)は、この自己保存性を表皮膜モデルによって説明している (図 4)<sup>16)</sup>。

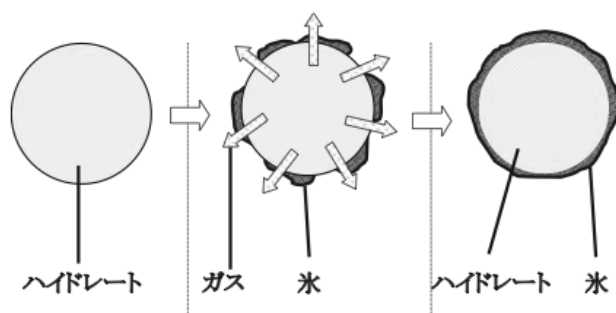


図 3 自己保存性メカニズム<sup>15)</sup>

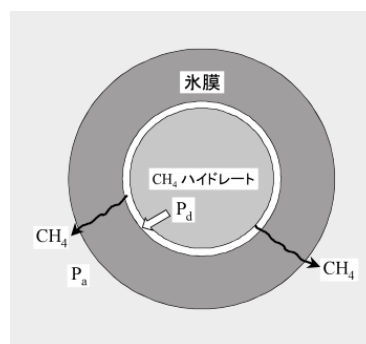


図 4 自己保存性の表皮膜モデル<sup>16)</sup>

( $P_d$  はガスハイドレートの解離圧,  
 $P_a$  は周囲のガス圧)

さらに岩崎他(2006)は、生成したガスハイドレートをペレット状にした場合、メタンガスハイドレート及び天然ガス主成分を模擬した混合ガスハイドレートの自己保存性が 226～268 K の限られた温度範囲で発現し、253 K 付近で最も安定性が高いとしている (図 5, 図 6)<sup>13)</sup>。図 7 は、213 K で 60 分間保持したメタンハイドレートの表面と 253 K で 60 分間保持した場合の表面の比較である。253 K で保持した表面の方が生成した微結晶氷が高密度の氷膜に変化していることがわかる<sup>13)</sup>。

このようなメタンハイドレートの自己保存効果の性質を利用することで、メタンハイドレート生成後、すぐに燃焼実験を行うことが困難なケースでも、生成したメタンハイドレートの分解を遅らせ、一時的に保存することが可能となる。

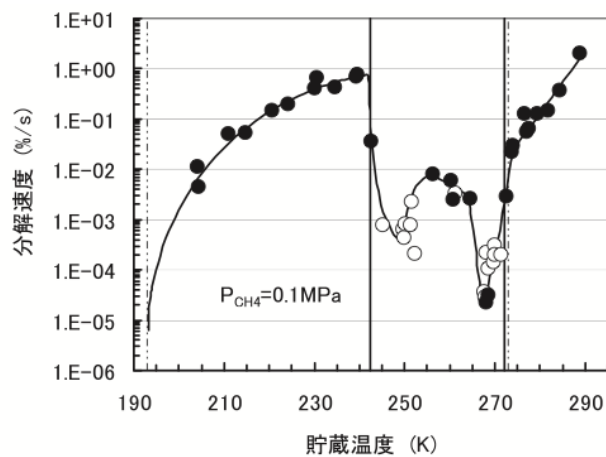


図3 メタンハイドレートの分解速度温度依存性<sup>4)</sup>  
 注) 文献<sup>4)</sup>を参考に筆者が作成  
 Dissociation Rate of Methane Hydrate

図5 メタンハイドレートの分解速度温度依存性<sup>13)</sup>

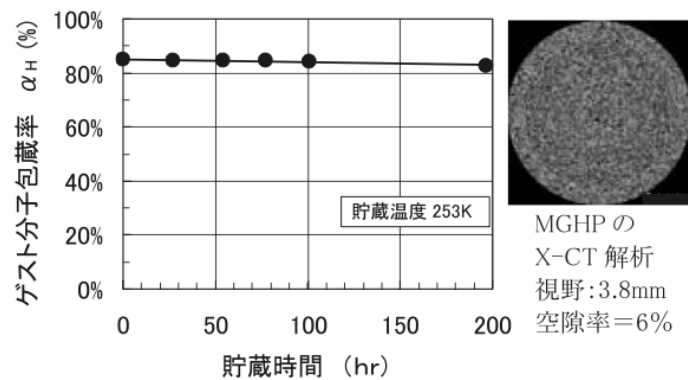


図6 235 Kで保存した場合の貯蔵時間とメタンガス包蔵率<sup>13)</sup>

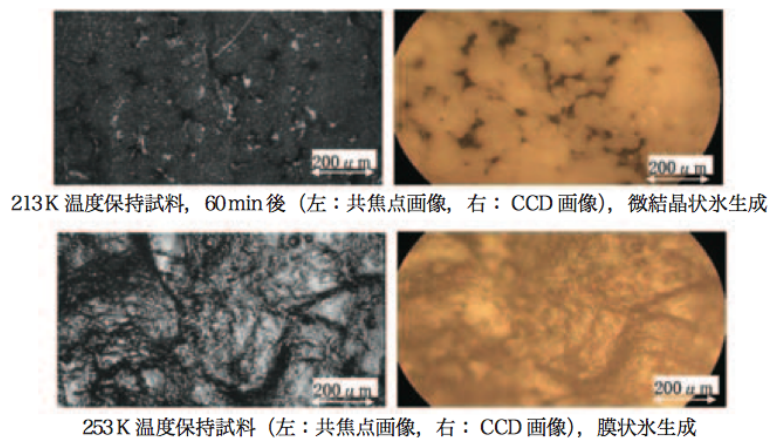


図7 共焦点顕微鏡によるメタンハイドレート表面観察結果<sup>13)</sup>

## 2.2 メタンハイドレート教材について

### 2.2.1 メタンハイドレートを教材とした授業実践

実感を伴うエネルギー教育を行うため、エネルギー資源としてのメタンハイドレートを教材とした授業実践も行われている。濁川(2011)は、持続発展教育(ESD)の視点に立ち、理科を学ぶ意義や有用性を実感できる教材が必要であると考え、メタンハイドレートの教材開発に着手した<sup>8)</sup>。濁川(2011)は、授業実践の中でメタンハイドレートのサンプルを生徒が実際に手にとり、分解する音を確認する場面や火を近づけると炎を上げることを確認する場面をつくっている。さらに、より理解を深めるため、生徒たちの手でメタンハイドレートを生成する活動を行っている。この生成方法では、金属容器に霜状氷とメタンガスを入れ、圧力を8 MPaまで高め、約2日間かけて生成している。生成したメタンハイドレートは、エネルギー利用の構想を練るために燃焼させたり、水をかけて気化させるなど様々な実験に用いている。授業後の生徒の感想の中には、「今まで目にしたことのない物質を作製したり、燃やしたりすることで、身近なものとして実感が湧いた」「持続可能な未来を築くためには、メタンハイドレートは石油の代替エネルギーとして考えていくというよりも、太陽光や風力、地熱といった自然エネルギーに移行していくまでの繋ぎと考えた方が、人類にとって明るいものとなるのではないか」等が述べられている。この授業実践から、実物を見せることで、エネルギー資源の問題を生徒が身近なものとして捉え、考えようとする態度に繋がっていると考えられる。今後、ESDの視点からもメタンハイドレートを利用したエネルギー教育が重要となるといえる。

### 2.2.2 教材化を目的としたメタンハイドレートの生成方法の現状

2.1で述べたように、メタンハイドレートは低温・高圧な条件で生成されることから、メタンハイドレートの生成には高い圧力に耐えられる圧力容器、高い圧力を維持するための圧力制御装置、温度を保つための恒温槽、攪拌装置が必要である。メタンハイドレートの合成と分解条件を測定することを目的として、前川他(1995)が生成に用いた装置が図8である<sup>17)</sup>。メタンガスと圧力容器をつなぎ、恒温槽で冷却しながら攪拌を行うことで、メタンハイドレートを生成している。これらの装置を用いて生成することで確実にメタンハイドレートを作ることができ、メタンガスの包接率も高くなると考えられるが、学校で教材として用いるために生成するには、簡単には準備できない装置である。また、岩崎他(2006)は、大気圧の自己保存性を評価するため、図9に示す小型ハイドレート装置を使用している。圧力容器設置部分が図8と比べて小型化している。しかし、冷媒恒温槽による温度制御とレギュレータを使用した圧力制御を行っており、教材化に向けた生成方法としては大



掛かりな方法である。このように、これまでの生成はメタンハイドレートの物性を評価するための方法が中心であった。メタンハイドレートの教材化には、限られた研究機関以外の実験室でも生成できる方法の確立が必要である。

この課題に対し、福岡(2013)は厳密な圧力制御や温度制御を必要としない簡易的な装置での生成が可能であるとし、図 10 に示す生成装置でメタンハイドレートを生成した<sup>10)</sup>。ガスボンベからの直接的なメタンガス充鎮は行わず、ガスを充鎮したゴム風船を圧力容器へ繋ぎ、圧力容器を液体窒素で冷却することで風船内のメタンガスを容器へ移している。メタンガス充鎮後、圧力容器を液体窒素から取り出すと、圧力容器内を高圧にすることができる。さらに、 $0^{\circ}\text{C}$ で約  $2.6\text{ MPa}$  以上という安定条件に着目し、 $0^{\circ}\text{C}$ で約  $4\sim 5\text{ MPa}$  の圧力をかけて攪拌しながら生成している。温度制御装置の代わりとして、細かく砕いた氷で圧力容器の外側を冷却することで、生成中の温度を  $0^{\circ}\text{C}$ に保っている。この生成方法においては、メタンガス封入時の圧力を  $4\text{ MPa}$  以上にしておくことでメタンハイドレートが生成でき、圧力制御の必要がない<sup>10)</sup>。福岡(2013)によると、液体窒素を用いてメタンガスを容器内へ移した後、すぐに  $0^{\circ}\text{C}$ の氷水へ入れ、圧力容器内が  $4.0\text{ MPa}$  の状態で攪拌を始めると、攪拌を初めて 5 時間で容器内の圧力が  $3.4\text{ MPa}$  まで低下する。この圧力低下はメタンガスが水分子に包接されたことを示し、メタンハイドレートが生成されたといえる。しかし、時間経過による圧力の変化については明らかになっていない。また、メタンハイドレートの生成には攪拌が重要だとしているが、どの方法で生成を行った場合に十分に攪拌されるのかについては明らかになっていない。

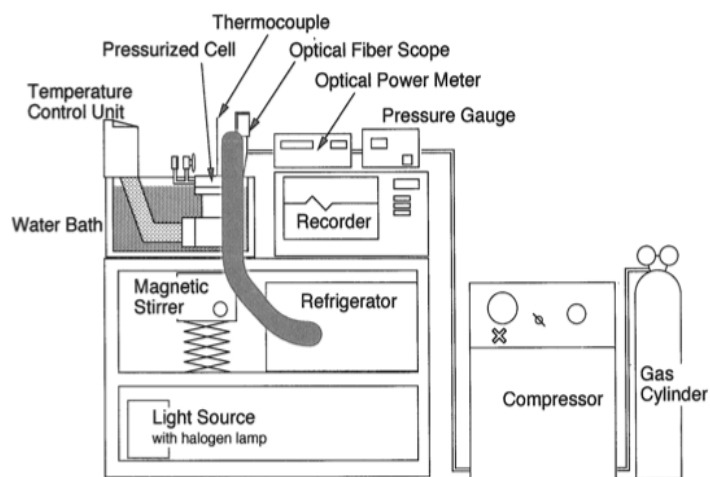


図 8 前川(1995)の用いた実験装置の概念図<sup>17)</sup>

圧力  $0\sim 30\text{ MPa}$ 、温度  $-10\sim 25^{\circ}\text{C}$  の範囲で実験を行うことができる。圧力容器は温度制御が可能な水槽に浸されており、ガスボンベとは圧力制御装置を介してつながっている。

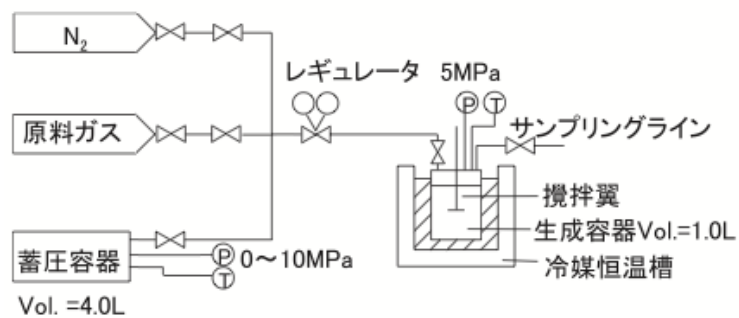


図 9 岩崎(2006)の用いた小型ハイドレート生成装置<sup>13)</sup>

生成容器内の温度は冷媒恒温槽で 275 K となるように制御され、圧力はレギュレータで 5 MPa に保持されている。

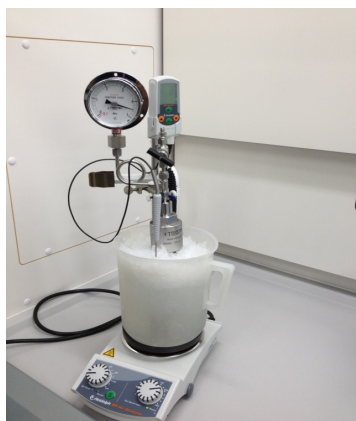


図 10 福岡(2013)の用いた生成装置<sup>10)</sup>

メタンガス充鎮後、0℃の氷水に浸して攪拌している様子。攪拌開始時の圧力を 4.0 MPa にした後には圧力制御を行っていない。

## 第3章 メタンハイドレート生成のための簡易装置

### 3.1 使用した原料及び器具

メタンハイドレートの生成には以下の原料及び器具を使用した。

#### 3.1.1 原料

##### メタンガスを用いたメタンハイドレートの生成で使用した原料

- ・メタンガス（純度 99.9%以上）（太陽日酸株式会社）
- ・精製水 10 mL（大和薬品株式会社）

##### 都市ガスを用いたメタンハイドレートの生成で使用した原料

- ・13A 都市ガス（弘前ガス）
- ・精製水 10 mL（大和薬品株式会社）

#### 3.1.2 使用した器具

##### 圧力容器の組立てに必要とした物

- ・耐圧硝子 TVS-N2-100 mL ポータブルリアクター（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 接続ユニット本体用（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 圧力計 連成 5 MPa  $\phi$  75 mm（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 バルブ 1/4 “Swagelok 継手(1/8 変換継手付)”（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 プラスチックパッキン本体用 D - 36S（耐圧硝子工業株式会社）
- ・コンパクトバイス 75 mm TKB-75（トラスコ中山株式会社）
- ・モンキーレンチ

##### 生成に必要とした物

- ・真空断熱容器（デュワー瓶） BTC-451（アズワン株式会社）
- ・マグネティックスターラ SW-RS007D（株式会社日伸理科）
- ・強力攪拌子オーバル型 25 m/m（株式会社フロンケミカル）
- ・鉄製スタンド
- ・20 mL メスシリンダー
- ・ビニールチューブ
- ・ゴム風船
- ・（都市ガスで生成する場合）テドラーバッグ 10 L タイプ 6SN（SANSYO）
- ・輪ゴム
- ・発泡スチロール容器
- ・軍手
- ・液体窒素
- ・氷



図 11 圧力容器の組立てに用いたコンパクトバイス



図 12 メタンガスの充鎮に用いたゴム風船  
二重にしたゴム風船にゴムチューブを付けて  
圧力容器と接続した。



図 13 都市ガスの充鎮に用いたテドラーバッグ  
取り出し口にゴムチューブを付けて圧力容器と  
接続した。



図 14 液体窒素冷却時に使うデュワー瓶



図 15 攪拌に使用したマグネティックスターラ

## 3.2 メタンハイドレート生成装置

福岡(2013)の生成装置をもとに、以下に示す圧力容器と冷却装置、攪拌装置を組み立ててメタンハイドレートの生成を行った。

### 3.2.1 圧力容器

メタンハイドレートの生成に用いた容器を図 16 に示す。圧力容器の本体部分は、内側の底部分が半球状になっている。この容器はステンレス製で、内容積は 100 mL であり、最高使用圧力 20 MPa、最高使用温度 260℃まで実験を行うことができる。圧力容器には、容器内の圧力を調べるため、5 MPa まで測ることのできる圧力計が取り付けられている。圧力容器上部にメタンガスを封入したゴム風船を取り付け、圧力容器を冷却することで風船内のガスを圧力容器へ入れることができる。



図 16 メタンハイドレートの生成に用いた圧力容器

### 3.2.2 冷却装置

圧力容器の温度を一定に保つためには、温度制御装置が必要となる。今回、発砲スチロール容器へ氷水を入れ、0℃に保つことで圧力容器を冷却した。冷却のための氷は、圧力容器の壁面を接触させるため、細かく砕いた氷を用いた。この氷は、室温 20℃の部屋でもおよそ 4 時間溶けきることなく保持できるため、生成に必要な時間 0℃を保つことができる。

### 3.2.3 攪拌装置

メタンハイドレートの結晶が生成するには、水と大量のメタンガスが必要となる。しかし、液相の水に溶解するメタンガスは少量であるため、液相中ではメタンハイドレートは生成せず、液相の水とメタンガスの界面である水面付近でメタンハイドレートの結晶が生成し始める。メタンハイドレートの結晶は密度が 0.91 g/m<sup>3</sup>で水より軽いため、水面を膜で覆うように結晶が成長するとされている<sup>17)</sup>。水面がメタンハイドレートの結晶膜で完全に

覆われると、液相である水へのメタンガスの供給はこの結晶膜を通して行われるようになる。しかし、メタンハイドレート結晶中のガスの浸透率が低いため、結晶膜を通しての水への供給は行われにくくなり、メタンハイドレート結晶の成長に時間がかかる。このため、メタンハイドレートの生成には、液相の水とメタンガスが十分に接触する必要がある<sup>17)</sup>。攪拌方法には様々な方法があるが、今回はマグネティックスターラを用いて攪拌を行った(図 17)。この方法では、外部の磁場発生装置で容器内のスターラを磁氣的に攪拌させるため、容器を密閉した状態で攪拌することができるという利点がある。今回は、すべて 1020 回転/分で攪拌を行った。

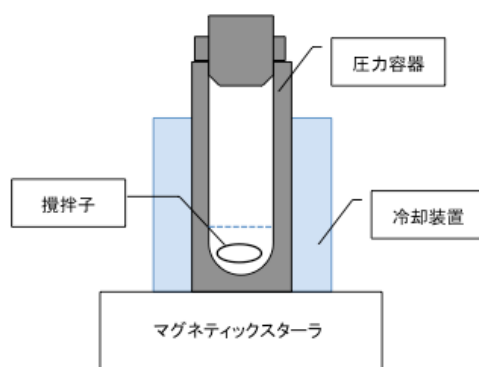


図 17 マグネティックスターラを用いた攪拌時の断面図

### 3.3 保存に用いた器具及び装置

生成したメタンハイドレートの実験では、以下に示す容器と冷却のための冷凍庫を使用した。

#### 3.3.1 Dish-shaped Dewar vessel 260 mL (アズワン株式会社)

生成したメタンハイドレートを入れるための容器は内側がガラスになっているデュワー瓶を用いた。あらかじめ保存条件と同じ温度に設定した冷凍庫に 24 時間以上入れ、保存条件と同じ温度に冷却して使用した。このデュワー瓶に蓋はついておらず、メタンハイドレートを大気圧下で保存することができる。



図 18 生成したメタンハイドレートの保存に用いたデュワー瓶

#### 3.3.2 SANYO MEDICOOL (三洋電気)

生成したメタンハイドレートを入れたデュワー瓶の保存には、薬用保冷庫である MEDICOOL の冷凍庫部分（図 12 の冷凍庫右下部分）を使用した。この冷凍庫部分は、 $-15\sim 35^{\circ}\text{C}$ まで温度設定が可能で、 $1^{\circ}\text{C}$ 単位で温度を設定することができる。本研究では、24 時間以上前に温度設定を行った上でメタンハイドレートの保存に使用した。

保存においては、メタンハイドレートを入れたデュワー瓶に蓋をすることなくデュワー瓶ごと冷凍庫へ入れることで、大気圧下での保存を行った。



図 19 保存に使用した薬用保冷库  
(太枠で示した冷凍庫右下が冷凍庫部分)



## 第4章 メタンハイドレートの生成方法の検討

### 4.1 氷とメタンガスから攪拌した場合と水とメタンガスから攪拌した場合の比較

#### 4.1.1 圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を行うに至った経緯

メタンハイドレートの生成には、メタンガスと水の接触が必要である。そのためには、容器内の水とメタンガスを十分に攪拌させることが重要となる。福岡(2013)によると、圧力容器を液体窒素で冷却してすぐに  $0^{\circ}\text{C}$  の氷水につけて攪拌する生成方法を行っていた(図 20)。この生成方法の場合、氷が溶けるまで約 2 時間かかり、生成に 6 時間かかっていた。また、生成したメタンハイドレートが燃焼しないケースがあった。

この要因について、氷とメタンガスからの攪拌の場合、攪拌がバランスよく行われず、水とメタンガスが十分に接触できないと考えた。そこで、メタンガス封入後に圧力容器を室温に置き、圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を行った(図 21)。

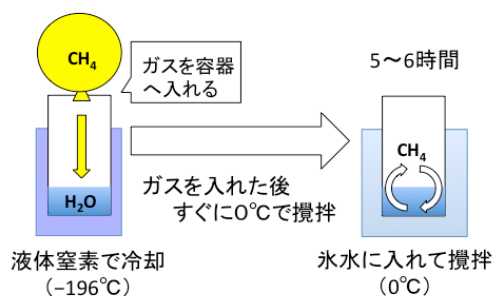


図 20 福岡(2012)によるメタンハイドレート生成の手順

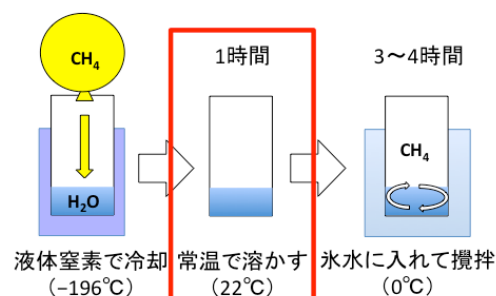
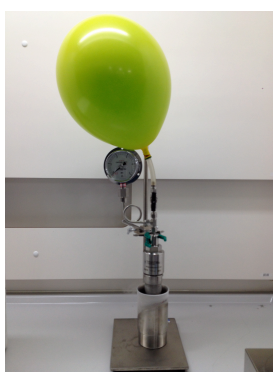


図 21 本研究で行ったメタンハイドレート生成の手順

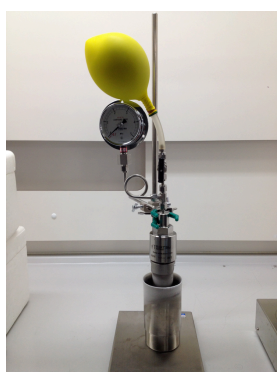
#### 4.1.2 実験

今回の実験では、高純度メタンガスと生成水を圧力容器に密閉し、温度を  $0^{\circ}\text{C}$  に保ちながら、 $4.0\sim 5.0\text{ MPa}$  の圧力でメタンガスと水を攪拌することでメタンハイドレートの生成を行った。容器内の水を攪拌するマグネティックスターラの回転数は  $1020\text{ 回転/分}$  とした。

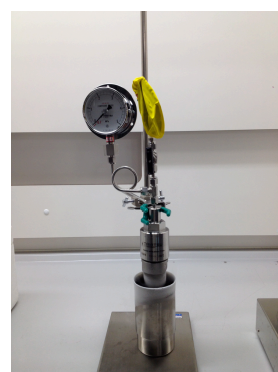
まず、圧力容器に精製水  $10\text{ mL}$  と攪拌子を入れて組み立て、メタンガスを入れたゴム風船を取り付けた。ゴム風船を取り付けた圧力容器を液体窒素（ $-196^{\circ}\text{C}$ ）で冷却し、風船内のメタンガスを圧力容器へ入れた（図 22）。攪拌開始時の圧力容器内のメタンガス圧は、風船内にガスを逃がすことで調節した。その後、すぐに  $0^{\circ}\text{C}$  で攪拌をした場合と、約 1 時間かけて圧力容器内の温度を室温（ $20^{\circ}\text{C}$  前後）にし、中の氷を水に戻してから（図 23）攪拌を始めた場合との比較を行った。3～4 時間かけて攪拌し（図 24）、圧力の低下が見られなくなったところで攪拌を終了した。攪拌を終了した後は圧力容器を液体窒素で冷却し（図 25）、容器内の圧力を下げてから圧力容器を開封した。容器内の生成したメタンハイドレートは容器の壁面に付着して取り出しにくい。そのため、生成したメタンハイドレートを取り出す際は圧力容器の外側の面を流水であたため、メタンハイドレート表面の氷を溶かしてからメタンハイドレートを取り出した。



(i) 液体窒素冷却直後



(ii) 冷却を始めて 2 分後



(iii) 冷却を始めて 3 分後

図 22 ゴム風船内のメタンガスを圧力容器へ移している様子

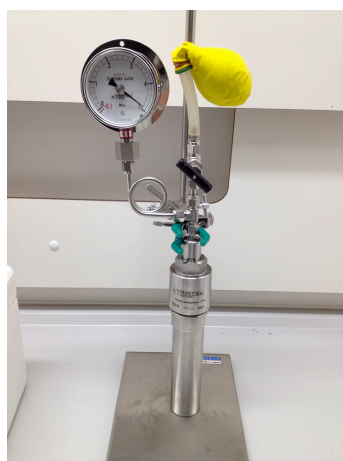
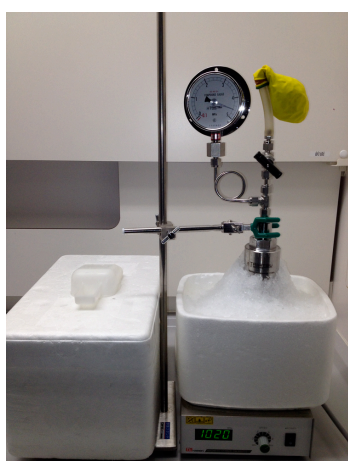
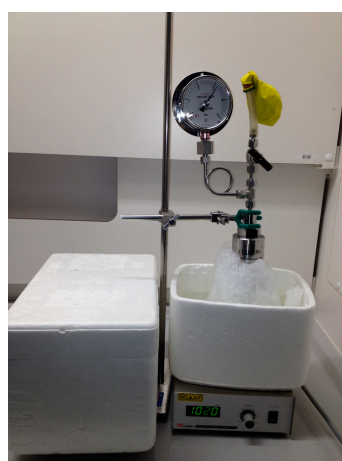


図 23 容器内の氷を溶かすため、室温に置いている様子



(i) 攪拌開始直後



(ii) 攪拌 4 時間後

図 24 0℃で攪拌をしている様子

氷水に入れた直後は 4.9 MPa を示している。4 時間後、圧力計は 3.2 MPa を示している。  
メタンガスがとりこまれることで圧力が下がる。

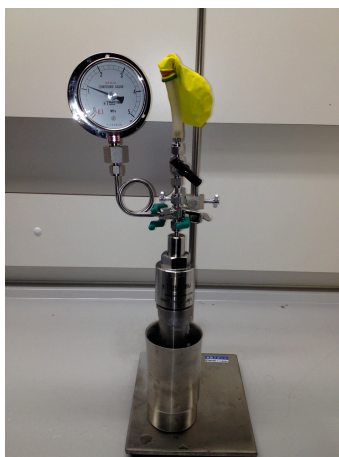


図 25 攪拌後，液体窒素で冷却し圧力を下げている様子

生成したメタンハイドレートは，燃焼実験によりメタンガスを取りこんでいるかを確認した。福岡(2013)は，生成したメタンハイドレートの実験について，燃焼により溶けた氷が器にたまらないよう配慮し金網を用いている。そこで，本研究においても金網を用いて燃焼実験を行うこととした(図 26)。



図 26 燃焼実験に用いた金網

#### 4.1.3 結果

圧力容器を液体窒素で冷却してメタンガスを封入した後，すぐに  $0^{\circ}\text{C}$  の氷水に入れて攪拌した場合，圧力容器内の圧力は図 27 のように変化した。 $0^{\circ}\text{C}$  の氷水に入れた後，圧力は徐々に高くなり，80 分後に最高圧力  $4.59\text{ MPa}$  になった。その後 100 分経過したあたりから圧力が下がり始め，170 分経過したところで攪拌子が回転する音が聞こえ始めた。220 分経過したところで攪拌子の回転する音が再び聞こえなくなった。230 分で  $3.99\text{ MPa}$  まで低下した後，圧力の低下が見られなくなった。

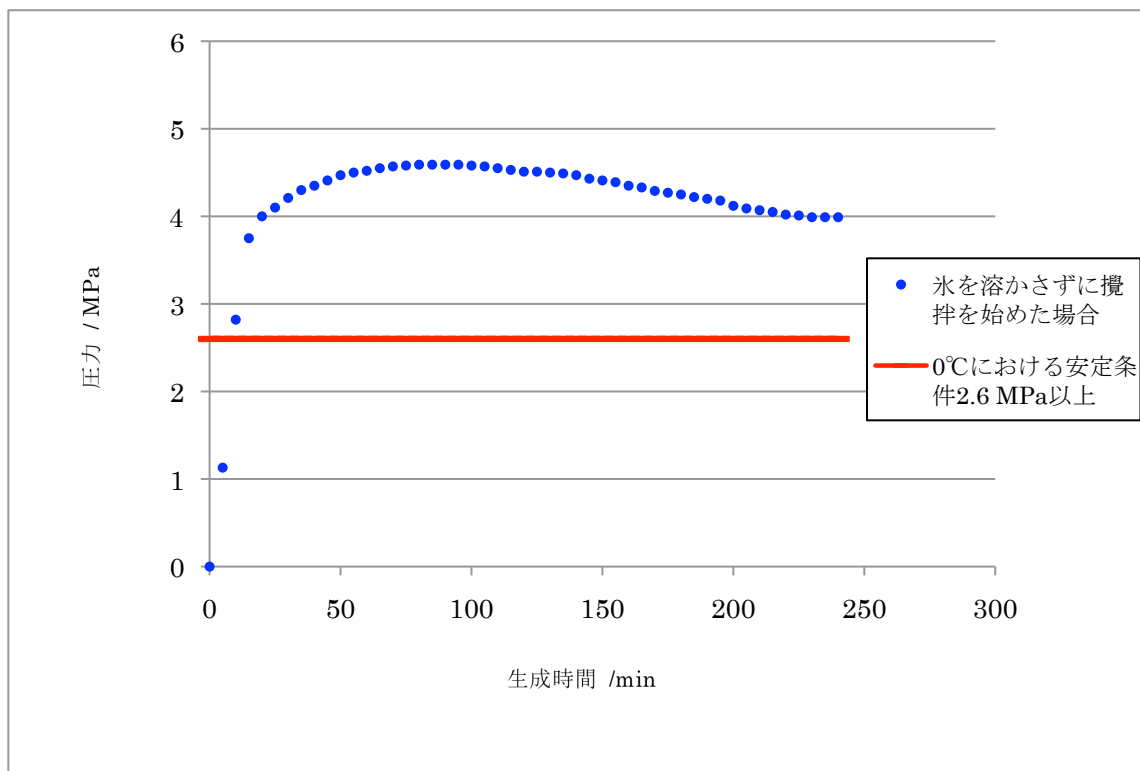


図 27 水を溶かさずに攪拌を始めた場合の圧力変化

0℃の氷水に入れ、攪拌を開始した点を 0 分としている。170 分経過したところで攪拌子の回転する音が聞こえ始めた。220 分経過後に再び攪拌子の回転する音が聞こえなくなり、230 分後から圧力の変化が見られなくなった。

図 28 は、氷を溶かさずに攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方と水を溶かしてから攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方を比較したグラフである。圧力容器内の氷を溶かさずに攪拌を始めた場合のグラフは、最高圧力 5.9 MPa に達した点を 0 分とした。圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を始めた場合のグラフは、0℃の氷水に入れ、攪拌を始めた点が生成を始めた点と考え、0 分とした。2つの圧力の低下の仕方を比べると、圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の方が圧力の低下の仕方が大きく、最低圧力 3.39 MPa まで圧力が低下した。一方、圧力容器内の氷を溶かさずに生成を始めた場合は圧力の低下の仕方がゆるやかで、最低圧力は 3.99 MPa であった。氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の 0 分の圧力が高いのは、直前まで室温と同じ 22 ℃にしていたためである。

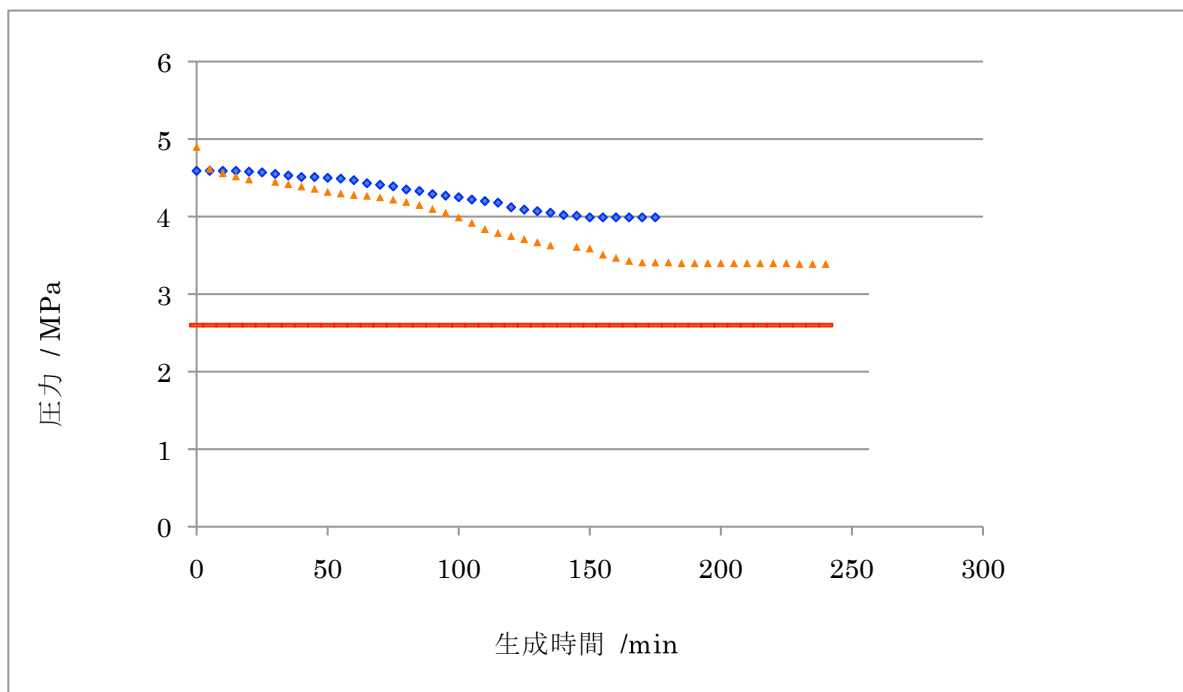


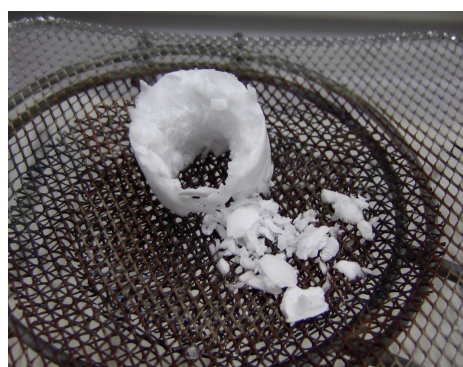
図 28 氷を溶かさずに攪拌を始めた場合の圧力変化と氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の圧力変化の比較

氷を溶かさずに攪拌を始めた場合の圧力変化は，最高圧力 4.59 MPa に達した点を 0 分とした。氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の圧力変化は，0℃の氷水に入れた点を 0 分とした。

生成後のメタンハイドレートの様子を比較したものを図 29 に示す。圧力容器内の氷を溶かさずに攪拌を始めたメタンハイドレートの形状は，中心部分が白く周りは半透明で固まっていた。圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を始めたメタンハイドレートは全体的に白く，くずれやすかった。見た目や形状は異なるが，どちらもシュワシュワ音を立てて分解する様子を確認できた。



(i) 氷を溶かさずに攪拌を始めた場合



(ii) 氷を溶かしてから攪拌を始めた場合

図 29 生成したメタンハイドレートの比較写真



取り出したメタンハイドレートに火を付けると、圧力容器内の氷を溶かさずに生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 39 秒だった。燃焼中は炎が大きく揺らぎ、燃焼の仕方が不安定であった（図 30・i）。その後再び火をつけると 3 ～ 5 秒ほどの燃焼を 3 回ほど繰り返したが、1 分以上燃焼することは無く、図 24 の大きさに燃え残った。一方、圧力容器内の氷を溶かしてから生成したメタンハイドレートは、最長で 1 分 11 秒間燃焼しつづけた。炎は安定した形で最後まで燃焼した（図 30・ii）。



(i) 氷を溶かさずに攪拌を始めた場合

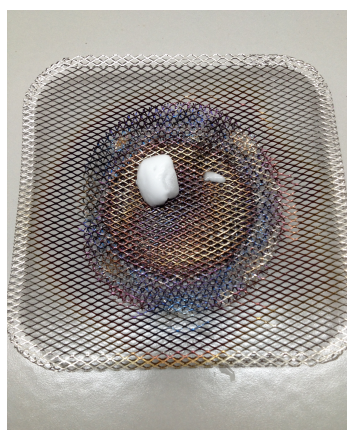


(ii) 氷を溶かしてから攪拌を始めた場合

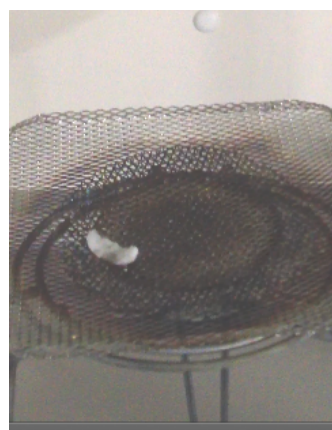
図 30 生成したメタンハイドレートの燃焼実験の様子

(i) は燃焼時に炎が大きく揺らいだ。(ii) は安定した形で最後まで燃焼した。

燃焼後に残った部分の大きさを比較したものを図 31 に示す。圧力容器内の氷を溶かさずに生成を始めたメタンハイドレートは燃え残った部分が多いことがわかる(図 31・i)。その後、しばらくシュワシュワと音を立てていたが、途中で音がしなくなりゆっくりと溶けていった。一方、圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を始めたメタンハイドレートは燃え残った量が少なく(図 31・ii)、炎が消えた後、完全に無くなるまでシュワシュワと気泡を出しながら分解していた。



(i) 氷を溶かさずに攪拌を始めた場合



(ii) 氷を溶かしてから攪拌を始めた場合

図 31 燃え残ったメタンハイドレートの比較写真

#### 4.1.4 考察

図 27 より、圧力容器内の圧力が最高圧力 4.59 MPa に達している点で、液体窒素での冷却で固体化もしくは液化していたメタンがガス化し、内部の圧力が高まったと考える。また、攪拌子の回転する音が聞こえ始めた 170 分後に、凍っていた氷が攪拌可能な程度まで溶けたと考える。しかし、実際には 100 分後から内部の圧力が低下し始めているため、回転子が完全に回り始める前からメタンガスが水分子の間に入りこみ、メタンハイドレートの生成が始まっていた可能性が高い。攪拌子の回転する音が聞こえなくなった 220 分後は、圧力の変化も見られなくなった。これは、内部が結晶化し、水とメタンガスが攪拌されなくなったことで、メタンガスが水分子の間に入りにくくなったためと考える。

図 28 より、圧力が低下していた時間は圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の方が長い。圧力が低下していた時間をメタンガスが取り込まれた時間だとすると、氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の方がメタンガスを取り込む時間が長い。また、圧力の低下の仕方を比べると、氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の方が圧力の低下する速度が速い。これは、水とメタンガスがよく混ざっていることを示していると考えられる。このことから、氷を溶かしてから攪拌を始める方法は生成時間を短くでき、確実に水とメタンガスの攪拌を行うことができるといえる。

図 29 の生成したメタンハイドレートを見比べると、氷を溶かしてから攪拌を始めた場合の生成物の方が白っぽいため、メタンガスをより多く取り込んでいるといえる。これは、圧力の低下が大きかったこととも関係している。また、生成したメタンハイドレートの形状に着目すると、氷を溶かさずに攪拌を始めて生成したメタンハイドレートは中心部分まで凍っているのに対し、氷を溶かしてから攪拌を始めたメタンハイドレートは中心部分が空洞になっていることがわかる。このことから、氷を溶かしてから攪拌を始めた場合は圧力が変化しなくなる直前まで攪拌子が回転し、攪拌されていたといえる。

燃焼の様子を比べると、どちらも炎を上げて燃焼する様子が確認できたため、メタンガスが取り込まれ、メタンハイドレートが生成されていたといえる。また、どちらもシュワシュワと音を立てながら分解する様子を観察できたことから、生成したメタンハイドレートには、水だけでなくメタンガスが含まれていることが十分確認できるといえる。しかし、氷を溶かさずに攪拌を始めて生成したメタンハイドレートは炎が大きく揺らぎ、不安定であった。また、燃焼時間は最長で 39 秒であった。このことから、メタンガスが取り込まれていない部分が多く存在していたと考える。一方、氷を溶かしてから攪拌を始めて生成したメタンハイドレートは、1 分以上燃焼しつづけたことから、教材として燃焼の様子を観察するのに十分なメタンガスの包接量であるといえる。

これらの結果から、氷を溶かさずに攪拌を始める生成方法の場合も、メタンハイドレートは生成されており、分解する様子を見ることはできるが、メタンガスが水分子に取り込まれて白っぽくなっている様子を観察したり、燃焼する様子を観察したりするには、氷を溶かしてから攪拌を始める生成方法が適しているといえる。これ以降の実験からは、氷を溶かしてから攪拌を始める方法でメタンハイドレートの生成を行うこととした。

## 4.2 容器内の空気を抜いた場合の生成状況に関する実験

### 4.2.1 圧力容器内の空気を抜いて生成を行うに至った経緯

メタンハイドレート生成の際、圧力容器内には水、メタンガス、攪拌子しか入れていないが、これまで圧力容器内の空気を抜く作業をしていないため、容器内には空気も存在している。メタンガスは空気よりも軽いため、水面と接触しやすいのはメタンガスよりも空気であると考えられる（図 32）。容器内の空気を取り除くことができれば、水とメタンガスの接触面積が増え、メタンハイドレートの生成時間を短くすることが可能ではないかと考えた。そこで、容器内の空気を抜かずメタンハイドレートを生成した場合と、容器内の空気を抜いてから生成した場合では、容器内の圧力の変化にどのようなちがいが起こり、生成したメタンハイドレートの見た目や形状、燃焼の仕方にちがいはあるのかを調べ、教材化のために提示する生成方法としてどちらが適した方法であるかを考察することとした。

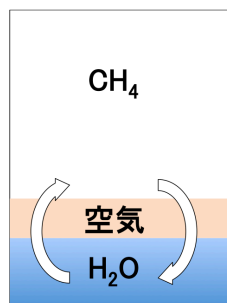


図 32 メタンハイドレート生成時の圧力容器内の状況予想図

### 4.2.2 実験

圧力容器に水 10 mL と攪拌子を入れ、蓋を閉めて密閉したあと、アスピレータ（サンクションポンプ SP-20 アズワン株式会社）と接続し、圧力容器内の空気を抜く工程を追加した。圧力容器の中にはあらかじめ水を入れているため、真空にすることは不可能だったが、空気をうすくしてからメタンガスを充鎮した風船を取り付けた。圧力容器内の空気がうすくなったことは、風船を取り付けた際、少量のメタンガスが圧力容器内へ入る音が聞こえることで確認できた。その後、圧力容器を液体窒素で冷却し、風船内のメタンガスを圧力容器へ封入した。冷却したことで凍っていた氷を常温で溶かしてから 0℃ の氷水につけて攪拌を行った（図 33）。0℃ の氷水につけて攪拌を開始した直後の圧力はどちらも 4.9 MPa にして攪拌を行った。そのときの圧力容器内の圧力の変化を 5 分ごとに調べ、空気を抜かずにメタンハイドレートを生成した場合の圧力の変化の仕方と比較した（図 34）。



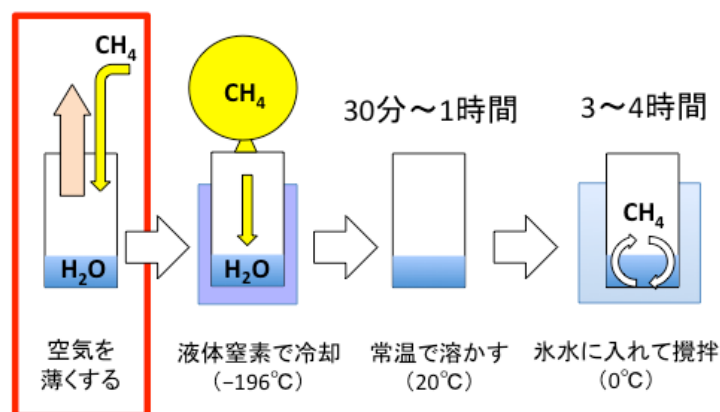


図 33 圧力容器内の空気を抜いた場合のメタンハイドレート生成手順

また、生成後は圧力容器を流水であたため、壁面に付着していた氷をとかしてから取り出した。取り出したメタンハイドレートの見た目による違いがあるかを目視により確認し（図 35）、火を近づけて燃焼の様子および燃焼時間を調べた（図 36）。

#### 4.2.3 結果

0°Cの氷水につけて攪拌を開始した時の圧力は 4.9 MPa であった。メタンハイドレート生成前に圧力容器内の空気を抜いた場合、4 時間で 3.27 MPa まで圧力が低下し、その後圧力の低下が見られなくなった。圧力容器内の空気を抜かずに生成した場合は 3 時間で 3.40 MPa まで圧力が低下し、その後は圧力の低下が見られなくなった。空気を抜かずに生成した場合と比べて、空気を抜いて生成した場合は圧力が低下していることがわかる。また、図 34 のグラフから、空気を抜かない場合は約 90 分後に急激に圧力が低下するのに対して、空気を抜いてから攪拌を行った場合は一定のスピードで圧力が低下していることがわかる。

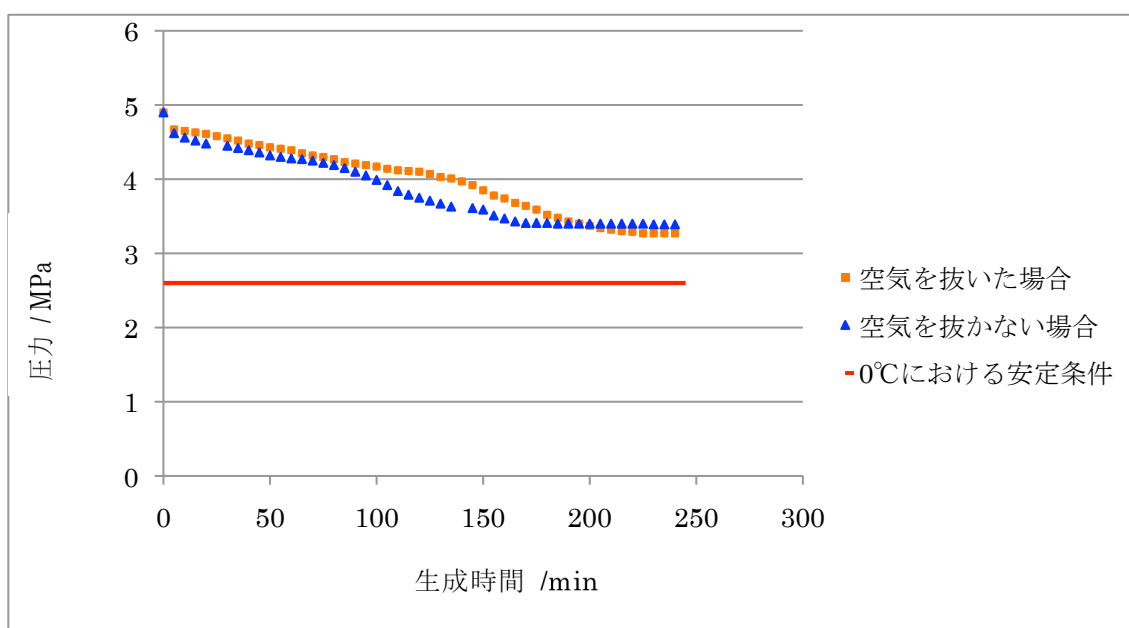


図 34 圧力容器内の空気を抜いてからメタンハイドレートを生成した場合と空気を抜かずに生成した場合の圧力容器内の圧力の変化の比較

図 35 は生成したメタンハイドレートを容器から取り出した直後の写真である。圧力容器内の空気を抜いてから生成した場合のメタンハイドレートの方が全体的にフワフワとしており、容器から取り出す際形がくずれた(図 35・i)。一方、圧力容器内の空気を抜かずに生成した場合、図 35・ii のように固まりとして容器から出てきた。空気を抜いた場合の方は全体的に色が白く、空気を抜いていない方は外側の一部がわずかに透明である。どちらも取り出した直後からシュワシュワと音をたてながら溶け始めた。気泡を出し、小刻みに動きながら溶ける様子を観察できた。



(i) 空気を抜いて生成したメタンハイドレート

(ii) 空気を抜かずに生成したメタンハイドレート

図 35 生成したメタンハイドレートの比較

これらのメタンハイドレートを燃焼させた様子が図 36 である。圧力容器の空気を抜いてから生成したメタンハイドレートは勢い良く燃焼し炎の大きさも大きかった(図 36・i)。燃焼中はパチパチとはじけるような音がしていた。空気を抜かずに生成したメタンハイドレートは炎が小さく、静かに燃焼した。燃焼中のメタンハイドレートの下の部分からは気泡

が発生している様子を確認できた(図 36・ii)。圧力容器内の空気を抜いてから生成したメタンハイドレートの燃焼時間は 42 秒、空気を抜かずに生成したメタンハイドレートの燃焼時間は 1 分 11 秒であった。燃焼後の様子を比べると、どちらも残っていた粒子が気泡を出しながらシュワシュワと分解していく様子を確認できた。残った物の量を示したのが図 37 である。空気を抜いているかどうかに関わらず、どちらのメタンハイドレートも最後の小さな粒になるまで燃焼し続けた。



(i) 空気を抜いて生成した場合  
炎を上げながら激しく燃焼し、燃焼中はパチパチと音を立てていた。



(ii) 空気を抜かずに生成した場合  
炎の大きさは大きくなく、シュワシュワと静かに燃焼した。炎の下の部分では、気泡が確認した。

図 36 生成したメタンハイドレートの燃焼の様子の比較



(i) 空気を抜いて生成したメタンハイドレートの燃焼後の様子



(ii) 空気を抜かずに生成したメタンハイドレートの燃焼後の様子

図 37 燃え残ったメタンハイドレートの比較

#### 4.2.4 考察

どちらも攪拌を始めた時の圧力は 4.9 MPa であったが、空気を抜いて生成した場合は、3.27 MPa まで圧力が低下し、空気を抜かずに生成した場合は、3.40 MPa まで圧力が低下した。また、空気を抜いて生成したメタンハイドレートは全体が白く、フワフワとしていた。この結果から、圧力容器内の空気を抜いて生成を行うことでより多くのメタンガスを取り込むことができると考える。

燃焼の様子を比較すると、空気を抜いて生成したメタンハイドレートは勢いよく燃焼した。このことから、空気を抜いて生成したメタンハイドレートには、全体にバランス良くメタンが含まれていると考える。さらに、全体もフワフワとしていることから、燃焼中に周りから酸素の供給がされやすいと考える。

燃焼時間は、空気を抜いて生成したメタンハイドレートが 42 秒、空気を抜かずに生成したメタンハイドレートが 1 分 11 秒だった。空気を抜いて生成したメタンハイドレートは、空気を抜かずに生成したメタンハイドレートより多くのメタンを含んでいるはずであるが、空気を抜いて生成したメタンハイドレートは燃焼時間が短い結果となった。これは、空気を抜いて生成したメタンハイドレートの場合、勢いよく燃焼したことで一度に大量のメタンが燃焼に使われてしまったことが原因と考える。

これらの結果から、空気を抜いて生成する方法はより多くメタンガスを取り込むが、燃焼時間が短いことがわかった。このことから、教材として利用する目的でメタンハイドレートを生成する場合、事前に圧力容器内の空気を抜く手間や燃焼時間を考慮すると、空気を抜かずに生成する方法が適していると考ええる。