

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420841

研究課題名(和文) ガスハイドレート生成に伴う包接炭化水素分子の安定同位体分別過程の解明

研究課題名(英文) Investigation of the stable isotope fractionation process of the hydrate bound hydrocarbon molecule during the formation of gas-hydrate

研究代表者

坂上 寛敏 (SAKAGAMI, HIROTOSHI)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：70271757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：天然に存在するガスハイドレートの産状と起源を解明する上で、ガスハイドレートに包接されている炭化水素ガスの組成・同位体比分析は重要な情報を提供する。本研究では、種々条件において人工的にガスハイドレート生成を行い、ゲストガスの安定同位体分別について検討を行った。さらに、生成したガスハイドレートのガス相を異なる安定同位体比のガスに置き換え、ゲストガスの同位体組成に及ぼす影響を調べた。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the formation environments and the origin of natural gas hydrates, the results of measurements of compositions and isotopic ratios of hydrate bound hydrocarbons give important information. The isotopic fractionation of hydrocarbon gases during synthetic gas hydrate formation has been investigated in this study. And the exchange reaction between hydrate phase and gas phase methane was investigated using synthetic methane hydrate samples.

研究分野：物理化学・触媒化学

キーワード：メタンハイドレート 同位体分別 安定同位体比 ガス交換 比表面積

1. 研究開始当初の背景

石油資源の枯渇が、そう遠くない未来に現実のものとなることから、石油に代わるエネルギー資源の開発が急がれている。世界各地の海底堆積層、およびシベリア、カナダ等の永久凍土層に大量に埋蔵されているメタンハイドレートも、未利用エネルギーの一つとして注目を集めている。メタンハイドレートは、水分子のつくる籠状の構造(ケージ)の中にメタン分子が取り込まれた物質であり、安定に存在するためには高圧・低温の条件を必要とする。ガスハイドレートの結晶構造は、*型*、*型*およびH型の三つが存在する(Sloan, 1998 [1])。日本近海では、試験生産が始まる南海トラフをはじめ、日本海上越沖、奥尻島沖、オホーツク海網走沖などに存在することが明らかになっている。しかしながら、その資源化にあたっては、今後乗り越えなければならない技術的課題が山積みであり、メタンハイドレートの物理的・化学的特性解明に向けての基礎的研究の蓄積が急務となっている。メタンハイドレートは、上述のようにエネルギー資源として期待されているが、その一方で地球環境の面からも注目されている。すなわち、メタンが二酸化炭素に比べてさらに強い温暖化効果ガスであり、近年の大気温度の上昇がもたらす永久凍土層ハイドレートの分解による大気中へのメタン放出により、地球温暖化が促進される可能性が指摘されている。したがって、メタンハイドレートに関する基礎的研究の蓄積は、エネルギー資源としての面ばかりでなく、地球環境保全の面からも重要なことである。

先に述べたように、ガスハイドレートは、ホスト分子である水分子で構成されたカゴ状の構造にゲストガスを包接した結晶である。幾つかの例外を除き、ゲストガス分子はホスト分子との相互作用がないと考えられ、「カゴの中に閉じ込められた気体分子」とみなされる。したがって、水分子に関しては、ガスハイドレート生成時に氷凍結時と同様の安定同位体(D, ^{18}O)の濃縮がみられるものの(Maekawa et al., 2000; 2004 [2, 3])、ゲストガス分子の同位体分別はないものと考えられてきた。一方、申請者らの研究グループでは、海底下・湖底下・永久凍土中に存在する天然ガスハイドレートの生成過程解明を目的として、メタンおよびエタンに関するガスハイドレート生成時のゲストガス同位体分別を詳しく調査した。その結果、メタンの水素同位体に関して数%の僅かな分別を確認し、ハイドレート相にはより軽いメタン分子が包接される傾向にあること、一方で炭素同位体については有意な分別がみられないことがわかった(Hachikubo et al., 2007 [4])。しかしながら、海底下・湖底下で回収されたガスハイドレートのゲストガス、および堆積物間隙水溶存ガスとの間のメタン安定同位体比の差は、必ずしも先行研究で示唆

される値ではない(Hachikubo et al., 2009; 2010 [5, 6])。例えば、水底下からのガス湧出が活発な地点では明瞭なメタン D の差が確認できるものの、差がほとんどみられない地点の方が多く、堆積物間隙水溶存ガスの安定同位体比が変化し、あるいは生成過程が止まりガスハイドレートが分解するステージにあった、などの理由が考えられる。また、申請者らは最近、人工的に生成したメタンハイドレートのガス相を生成時とは全く異なる安定同位体比のメタンに置き換えることで、結晶中のゲストガスがどの程度の速度で交換されるかを報告した(Sakagami et al., 2012 [7])。ゲストガス安定同位体比は、数週間~1ヶ月のオーダーで容易に変化することが明らかとなったが、その詳細な過程の解明には至っていない。

「引用文献」

- [1] Sloan, E. D., Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, (1998).
- [2] Maekawa, T. and N. Imai, Hydrogen and oxygen isotope fractionation in water during gas hydrate formation, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **912**, 452–459, (2000).
- [3] Maekawa, T., Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation, *Geochem. J.*, **38**, 129–138, (2004).
- [4] Hachikubo et al., Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557, (2007).
- [5] Hachikubo et al., Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504, doi:10.1029/2009GL039805, (2009).
- [6] Hachikubo et al., Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk, *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313–319, DOI 10.1007/s00367-009-0178-y, (2010).
- [7] Sakagami et al., Molecular and isotopic composition of hydrate-bound and dissolved gases in the central basin of Lake Baikal, *11th International Conference of Gas in Marine Sediments abstract*, pp.140, (2012).

2. 研究の目的

本研究では、人工ガスハイドレートを用いた系によるゲスト炭化水素ガスの水素および炭素同位体分別の詳細を明らかにすることを目的とした。さらに、生成したガスハイドレートのガス相を異なる安定同位体比の

ガスに置き換え、ゲストガスの同位体組成に及ぼす影響を調べた。また、ガスハイドレート多孔質体のガス吸着法による比表面積測定技術の開発を目指した。

3. 研究の方法

人工的に炭化水素ガスハイドレートの生成を行い、得られた炭化水素ガスハイドレート包接ガスと気相ガスについて炭素および水素安定同位体比の測定を実施した。さらに、得られた炭化水素ガスハイドレートについて、メタンを吸着させて比表面積の測定を行った。また、ガスハイドレートの生成後に、気相に残ったガスを別の安定同位体比のものにそっくり入れ替えることにより、ハイドレート包接ガスと気相ガスの交換過程の時間変化を調べた。

4. 研究成果

(1) ゲストガス安定同位体分別

先行研究 (Hachikubo et al., 2007 [1]) ではメタンについて、 $-30 \sim +5$ の範囲でゲストガス安定同位体 (炭素・水素) 分別が求められている。温度上昇とともに分別が小さくなる傾向がみられるが、データが少なく、さらに低温域ではデータが存在しない。また、生成圧力上昇とともにケージサイズが変化することで分別に影響する可能性があるが、圧力依存性は未確認である。種々条件において人工的にガスハイドレート生成を行い、ゲストガス安定同位体分別の温度依存性、および圧力依存性について検討を行った。先行研究の結果と同様に、メタンについては炭素の同位体分別は認められなかったが、水素の同位体分別は認められた。エタンについても同様に、炭素の同位体分別は認められなかった。水素の同位体分別については僅かに認められる結果を得たが、さらなるデータの蓄積が必要である。

(2) 氷/ガスハイドレート多孔質体の比表面積測定技術の開発

氷点下温度領域では、氷の微粉末と高圧のゲストガスを接触させることによりガスハイドレートを生成する。この時、氷・ガス間の接触面積はガスハイドレート生成速度に影響するため、氷/ガスハイドレート多孔質体の比表面積を求めることが肝要となる。報告者は触媒の比表面積測定に関する経験を有し (Sakagami et al., 1997; 2001; 2005; 2006 [2, 3, 4, 5]) 報告者の研究グループでは雪にメタンを吸着させて比表面積を測定する方法を開発中である (八久保ほか, 2012 [6])。本研究では、これらをガスハイドレート多孔質体に応用し、ガス吸着法による比表面積測定技術の開発を目指した。まず、メタ

ンハイドレート生成前の粉末氷の比表面積測定を行った。これらの粉末氷の一辺が d の立方体の粒子と仮定し、比表面積を S 、密度を ρ とすると、一般的に $S = 6/(\rho d)$ と表され、 d として氷の削り出しに使用したマイクロトームの設定値を用いて比表面積を算出した値は、測定により得られた比表面積の値と近い値であった。従って、メタンハイドレート生成前の氷は、削った状態とほぼ変わらないことが分かった。次に、メタンハイドレートを生成し 1 日保存後に比表面積測定を行った。メタンハイドレート生成をしていない氷の比表面積は、最初の値から大きく減少している。一方、メタンハイドレート生成をした場合は、氷に比べるとその減少の程度は小さいが、1 日保存後で最初の氷と比較して 1 割程度減少していた。7 日保存後では、さらに減少し、最初の氷と比較して 5 割程度の値になっていることが分かった。さらに、21 日保存後では、4 割程度の値まで減少した。以上のことから、メタンハイドレートの比表面積は、保存日数の経過に伴い最初の 7 日あたりまでは大きく減少し、その後は緩やかに減少する傾向を示すことが分かった。

(3) ガス相とハイドレート相の間のガス交換速度の測定

海底下・湖底下で回収されたガスハイドレートのゲストガス、および堆積物間隙水溶存ガスとの間のメタン安定同位体比の差は、先行研究で示唆されるものと異なる値であることが多い。考えられる理由の一つに、結晶生成後の経年変化による存在環境のガス同位体比の変化などが挙げられるが、一旦形成されたガスハイドレートと環境のガスとの同位体交換がどの程度行われるか、不明である。そこで、本研究では人工的にガスハイドレートを生成し、ガス相を別の安定同位体比のものにそっくり入れ替えることにより、ゲストガス交換過程の時間変化を調べた。これまでに予備実験が実施され (Sakagami et al., 2012 [7]) 予察的な結果が得られている。まず、炭素同位体比の値が大きいメタンを用いて人工的にメタンハイドレートを生成し、生成後に残った気相メタンを抜き出して炭素同位体比の値が小さいメタンと置き換えることにより、メタンハイドレート包接メタンと気相メタンの交換を行い、それぞれの炭素安定同位体比の測定を行った。その結果、メタンハイドレート包接メタンの炭素同位体比についてみると、経過日数の増加に伴いその値は、元の値から徐々に小さい値に変化した。一方、気相メタンについての値は、徐々に大きい値に変化した。また、それぞれの同位体比は最初の 7 日間で大きく変化し、その後日数の経過に伴い緩やかに変化し包接メタンと気相メタンの同位体比の平均値へ近づく挙動が見られた。したがって、ハイドレート包接メタンと気相メタンの交換が進行し、数週間程度で比較的容易にハイドレート

包接メタンの同位体比が変化することが分かった。

「引用文献」

- [1] Hachikubo *et al.*, Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557, (2007).
- [2] Sakagami *et al.*, Location of Active Sites for 3-Pentanone Formation during Ethene Hydroformylation on Rh/Active-Carbon Catalysts, *J. Catal.*, **171**, 449-456, (1997).
- [3] Sakagami *et al.*, Effects of rhodium dispersion on catalytic behavior of Rh/active-carbon catalysts for H/D exchange reaction between CH₄ and D₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1930-1934, (2001).
- [4] Sakagami *et al.*, H₂ reduction of hydrogen molybdenum bronze to porous molybdenum oxide and its catalytic properties for the conversions of pentane and propan-2-ol, *Applied Catalysis A General*, **284**, 123-130, (2005).
- [5] Sakagami *et al.*, Reduction of H_xMoO₃ with different amounts of hydrogen to high surface area molybdenum oxides, *Applied Catalysis A General*, **297**, 189-197, (2006).
- [6] 八久保ほか, ガス吸着法による積雪比表面積測定装置の開発, *北海道の雪氷*, **31**, 45-48, (2012).
- [7] Sakagami *et al.*, Molecular and isotopic composition of hydrate-bound and dissolved gases in the central basin of Lake Baikal, *11th International Conference of Gas in Marine Sediments abstract*, pp.140, (2012).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計4件)

坂上寛敏、北海道周辺海域における天然ガスハイドレート調査、*日本海水学会第67年会*(招待講演) 2016年6月10日、登別グランドホテル(北海道・登別市)。

坂上寛敏・高野靖哉・八久保晶弘・南尚嗣・山下聡・庄子仁・高橋信夫・廣田正史・中村賢太郎・伊藤茂、オホーツク海網走沖海底表層堆積物コア中のガスハイドレート包接メタンの安定同位体分析および¹⁴C計測、*化学系学協会北海道支部2016年冬季研究発表会*、2016年1月20日、北海道大学フロンティア応用科学研究棟(北海道・札幌市)。

坂上寛敏・高野靖哉・八久保晶弘・南尚嗣・

山下聡・庄子仁・高橋信夫・廣田正史・中村賢太郎・伊藤茂、オホーツク海網走沖海底表層堆積物コア中の間隙水含有成分分析およびガスハイドレート包接メタンの¹⁴C計測、*日本分析化学会第64年会*、2015年9月11日、九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)。

佐々木春香・高野靖哉・常盤祥平・坂上寛敏・八久保晶弘・南尚嗣・山下聡・庄子仁・高橋信夫、人工ガスハイドレートを用いた包接メタンと気相メタンの交換、*化学系学協会北海道支部2015年冬季研究発表会*、2015年1月28日、北海道大学フロンティア応用科学研究棟(北海道・札幌市)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

坂上 寛敏 (SAKAGAMI, Hirotoshi)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：70271757

(2)連携研究者

八久保 晶弘 (HACHIKUBO, Akihiro)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：50312450