

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06981

研究課題名(和文) ガスハイドレート包接炭化水素分子と気相炭化水素分子の交換挙動の解明

研究課題名(英文) Investigation of the exchange behavior between clathrate phase and gas phase hydrocarbon molecule on artificial gas hydrate

研究代表者

坂上 寛敏 (SAKAGAMI, Hirotochi)

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) 3,600,000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、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。特にメタンを用いた系について、交換日数の経過に伴い、メタンハイドレート包接メタンの炭素安定同位体組成の値は小さくなり、気相メタンの炭素安定同位体組成の値は大きくなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界各地および日本近海の海底堆積層に大量に埋蔵されている天然に存在するガスハイドレートの資源化にあたっては、海底などに安定な状態で存在するメタンハイドレートを天然ガスとして回収するための手法を確立する必要がある。そのためには、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は必要不可欠である。本研究で得られた研究成果は、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、重要となる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および同位体組成に関する重要な情報を提供するものである。

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 exchange of methane between clathrate phase and gas phase on artificial methane hydrate was studied. These results suggest that the exchange between the clathrate phase and gas phase methane proceeded in the period of the scale for several weeks. And the isotopic fractionation of hydrocarbon gases during synthetic gas hydrate formation has been investigated in this study.

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 ガスハイドレート 炭素安定同位体比 水素安定同位体比 比表面積 ガス交換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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。日本近海では、試験生産が実施された南海トラフ（例えば Yamamoto *et al.*, 2017 [1]）をはじめ、日本海上越沖（例えば八久保ほか, 2012 [2]）、奥尻島沖（例えば Tamaki *et al.*, 1990 [3]; 八久保ほか, 2012 [2]）、オホーツク海網走沖（例えば渋谷ほか, 2018 [4]）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、海底などに安定に存在するメタンハイドレートを天然ガスとして回収するための手法を確立する必要がある。先に述べた、南海トラフでは、減圧法による試験生産が実施されたが、メタンハイドレート回収においては、一度地層で分解したメタンハイドレートが配管内で再生成し管閉塞を起こす可能性が想定されており、この対策も含めて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。また、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。

メタンハイドレートは、水分子がつくる籠状の構造（ケージ）の中にメタン分子が取り込まれた（包接された）結晶物質であり、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、 T 型、 H 型および H 型の三つが存在する（Sloan, 1998 [5]）。幾つかの例外を除き、包接（ゲスト）ガス分子とケージを形成する水（ホスト）分子の間にはファンデルワールス力による相互作用はあるが、「カゴの中に閉じ込められた気体分子」とみなされてきている。そして、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 [6, 7]）、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ている。これまで、申請者らは、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包接ガス同位体分別を詳しく調査してきた。その中で、メタンの水素同位体に関して数%の僅かな分別を確認し（Hachikubo *et al.*, 2007 [8]）、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を明らかにするとともに、その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を明らかにした（Hachikubo *et al.*, 2007 [8]）。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包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスとの間のメタンの炭素および水素安定同位体組成の差は、必ずしも先行研究で示唆される値ではない（Hachikubo *et al.*, 2009; 2010 [9, 10]）。天然のガスハイドレートでは、包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスのメタンの炭素安定同位体組成（ $\delta^{13}C$ ）が異なるものも観測されている。また、水底下からのガス湧出が活発な地点では明瞭なメタンの水素安定同位体組成（ δD ）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い。その理由としては、堆積物間隙水溶存ガスの炭素および水素安定同位体比がガスハイドレート生成時と子と異なる組成に変化したと考えられ、包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスのメタンの $\delta^{13}C$ は異なり、 δD には差がみられない場合もある。あるいは生成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と考えられ、この場合は、包接ガスと堆積物間隙水溶存ガスのメタンの $\delta^{13}C$ および δD に差がみられないことなどが考えられる。しかし、この点を明らかにするためには、同位体分別から得られる知見に加えて、形成されたガスハイドレートの包接ガスと周囲のガスとの交換がどの程度進行するかを知ることが必要不可欠である。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気相を生成時とは全く異なる安定同位体組成のメタンに置き換えることで、ハイドレート中の包接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 [11]）。包接ガス安定同位体組成は、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] Yamamoto, K., Kanno, T., Wang, -X. X., Tamaki, M., Fujii, T., Chee, -S. S., Wang, -W. X., Pimenov, V., Shako, V., 2017: Thermal responses of a gas hydrate-bearing sediment to a depressurization operation. *RSC Adv.*, **7**, 5554–5577, doi: 10.1039/c6ra26487e.
- [2] 八久保 晶弘・柳川 勝紀・戸丸 仁・松本 良, 2012: 日本海東縁ガスハイドレート調査（MD179）で得られた海底表層堆積物中の間隙水溶存ガス分析. 石技誌, **77**(4), 268–273.
- [3] Tamaki, K., Pisciotta, K., Allan, J. and Shipboard Scientific Party, 1990: *Proc. ODP, Init. Repts.*, 127: College Station, TX (Ocean Drilling Program), doi:10.2973/odp.proc.ir.127.1990.
- [4] 渋谷 義顕・山下 聡・八久保 晶弘・小西 正朗・坂上 寛敏, 南 尚嗣, 仁科 健二・内田 康人, 2018: 道東沖オホーツク海海底地盤における重力式コーン貫入試験. 土木学会論文集 B3 (海洋開発), **74**(2), I_868–I_873.
- [5] Sloan, E. D., Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, (1998).

- [6] 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).
- [7] Maekawa, T., Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation, *Geochem. J.*, **38**, 129– 138, (2004).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] 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を用いた系による包接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念頭に置き，生成したガスハイドレートの気相を異なる安定同位体組成のガスに置き換え，包接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改良および確立を目指した。

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組成の測定を実施した。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組成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， $-30^{\circ}\text{C} \sim +5^{\circ}\text{C}$ 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。申請者らは触媒の比表面積測定に関する経験を有し (Sakagami *et al.*, 1997; 2001; 2005a; 2005b [3, 4, 5, 6])，申請者ら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 [7])。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および改良を目指した。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边が 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。これは最初の内は細かい氷の粒子あるいはハイドレートの粒子であったものが，時間の経過に伴い粒子同士の焼結が進む

ことにより粒子サイズが大きくなり、その結果表面積が減少したものと考えられる。さらに、炭化水素ガスとしてエタンを用いてエタンハイドレートを生成し同様の実験を行った。表面積の測定にあたり、生成後に気相のエタンを排気して取り除く必要があるが、メタンハイドレートの場合と異なり液体窒素温度で排気を行った場合、エタンの蒸気圧が僅かであり数時間程度では容器内のエタンを排気出来ず、エタンが残存した状態のエタンハイドレートの比表面積しか測定できなかった。そこで、エタンの蒸気圧がある程度高く、エタンハイドレートの平衡圧が低い値となる温度の寒剤を選定する必要がある。メタンハイドレートを液体窒素温度で排気する場合、メタンの蒸気圧は約 1.3 kPa であるので、エタンの場合も同程度の蒸気圧が望ましいと考え、排気温度を -130°C 以下となるように設定するために、寒剤としてイソペンタン（融点約 -160°C ）と液体窒素の組合せを用い、 $-160\sim-130^{\circ}\text{C}$ の温度を保つようにした。この温度条件でエタンの排気を行ったところ、約 1 kPa 程度の圧力で系内のエタンを 1~2 時間で排気することが出来、表面積の測定を行った。この手順で得られた結果は、メタンハイドレートの場合と同様の傾向を示すことを確認した。しかし、現段階では、エタン排気後のエタンハイドレートの状態に関する知見が不足していること、本研究で用いた寒剤より排気に適する寒剤の模索など、今後もさらなる測定手順の改良とデータの蓄積が必要である。

(3) ガス相とハイドレート相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包接ガス、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組成の差は、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組成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、気相を別の安定同位体組成のものにそっくり入れ替えることにより、包接ガスとの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 [8]), 予察的な結果が得られている。まず、炭素および水素同位体組成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の生成をおこなった。気相ガスの交換にあたり、メタンハイドレート生成時におけるメタンの炭素同位体分別がないことおよび水素同位体分別があることを確認した。この結果は、先行研究 (Hachikubo *et al.*, 2007 [1]) の報告を支持するものである。次に、生成後に残った気相メタンを抜き出して炭素および水素同位体組成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組成の分析を行った。その結果、メタンハイドレート包接メタンの炭素同位体組成についてみると、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、それぞれのメタンの炭素同位体組成は最初の 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量比から計算した系全体の炭素同位体組成の平均値へ近づく挙動が見られた。さらに、それぞれのメタンの水素安定同位体組成についても分析を行った。水素同位体に関しては、先にも述べたように生成時に同位体分別があり包接メタンの水素同位体組成の値は、気相メタンの水素同位体組成の値より小さい値になった。交換を行うと炭素同位体の場合と同様に、包接メタンの水素同位体組成は徐々に小さい値に変化し、気相メタンの水素同位体組成の値は、徐々に大きい値に変化した。しかし、炭素の場合は系全体の平均値へ近づく挙動が観察されたが、水素の場合は包接メタンの水素同位体組成の値は平均値より小さい値に変化し、気相メタンの水素同位体の値は平均値より大きい値に変化した。このことは、交換過程においても水素同位体分別があることを示唆している。以上のように、ハイドレート包接メタンと気相メタンの交換が進行し、ハイドレート包接メタンの炭素および水素同位体組成が変化することが分かった。本研究結果より、天然のメタンハイドレートにおいても同様にメタンハイドレート包接メタンと周囲のメタンの交換が起こる可能性が高いことが分かった。

また、人工メタンハイドレート生成後から交換を行うまでの保存時間と共に交換速度が変化している傾向が見られた。(2)でも述べたように、氷と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ことから、包接ガスと気相ガスの交換においてもその交換速度にガスハイドレートの比表面積が影響すると考えられる。また、人工メタンハイドレート生成後から保存日数が長くなると表面積が減少する。そこで、メタンハイドレート生成後 2 日保存で交換を行った場合と 7 日保存で交換を行った場合の比較を行った。メタンハイドレートの比表面積については、2 日保存したものの方が、7 日保存したものよりも大きな値であった。水素および炭素同位体組成の値の変化については、両者とも 2 日保存後に交換したものの方がより大きい値の変化が観察された。したがって、人工メタンハイドレート生成後から交換を行うまでの保存時間が長くなるとハイドレートの比表面積が減少し、そのため交換速度が低下することがわかった。さらに、両者の炭素同位体組成の値、およびハイドレートの比表面積の値を用いて包接メタンと気相メタンの交換における速度を単位表面積あたりの速度で評価して比較したところ、2 日保存後に交換したものの方がより大きい値であった。このことから交換速度を評価する上で比表面積以外の因子、たとえば拡散の影響等についても考慮する必要があることが分かった。

「引用文献」

[1] Hachikubo *et al.*, *Geophysical Research Letters*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557,

(2007).

[2] Falabella B. J. A Study of Natural Gas Hydrates, *Ph.D. Thesis, University of Massachusetts*, (1975).

[3] Sakagami *et al.*, *J. Catal.*, **171**, 449-456, (1997).

[4] Sakagami *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1930-1934, (2001).

[5] Sakagami *et al.*, *Applied Catalysis A General*, **284**, 123-130, (2005a)

[6] Sakagami *et al.*, *Applied Catalysis A General*, **297**, 189-197, (2005b)

[7] 八久保ほか, *北海道の雪氷*, **31**, 45-48, (2012).

[8] Sakagami *et al.*, *11th International Conference of Gas in Marine Sediments abstract*, pp.140, (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 2. 坂上 寛敏・八久保 晶弘・南 尚嗣・山下 聡・高橋 信夫・庄子 仁	4. 巻 84
2. 論文標題 人工メタンハイドレートにおける包接メタンと気相メタンの交換	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 石油技術協会誌	6. 最初と最後の頁 162-165
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂上寛敏
2. 発表標題 天然の表層型ガスハイドレートの解析と人工系ガスハイドレートにおける取組
3. 学会等名 材料理化学セミナー（大阪大学）（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂上寛敏
2. 発表標題 網走沖オホーツク海における天然ガスハイドレート調査
3. 学会等名 例会卓話（北見西ロータリークラブ）（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
連携研究者	八久保 晶弘 (Hachikubo Akihiro) (50312450)	北見工業大学・工学部・教授 (10106)	