

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05346

研究課題名（和文）多孔質媒体のハイドレート生成・分解の実験的解釈と熱・物質移動特性のモデル化

研究課題名（英文）Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in porous media and modeling of heat and mass transfer

研究代表者

今野 義浩（Konno, Yoshihiro）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：80739558

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：ハイドレートの存在形態が水理特性などの地層特性に及ぼす影響を定量的に評価するためのモデル化に資することを目指して、多孔質媒体中のハイドレートの存在形態を再現し観察するための実験的手法を構築した。セミクラスレートハイドレート（準水和物）を使用することで、高圧ガス設備を必要としない、水リッチ環境下でのハイドレート生成法を確立するとともに、模擬堆積物およびハイドレートのX線CT装置による観察に向けて、X線の透過性が高く、かつ、構造強度の高い素材を探索し、観察用セルの開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハイドレートの集積・分解メカニズムの解明には、実験室内で自然界のハイドレートを模擬した試料を作成し分析することが有効であるが、従来手法は膨大なハイドレート生成時間を要し、また、高圧ガス設備を必要とするなど、実験上の制約が大きいという課題があった。本研究では、水リッチ環境下でのハイドレート生成手法としてセミクラスレートハイドレートを利用し、ガラス状炭素素材を取り入れたX線CT観察用セルを開発することによって、ハイドレートのモホロジーデータの取得に対して一定の成果が得られた。今後、自然界のハイドレートの生成メカニズムや、メタンハイドレート層からのガス生産挙動の解明に貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：We have developed an experimental method to reproduce and observe the morphology of hydrate in porous media with the aim of contributing to modeling for quantitative evaluation of the effects of the hydrate morphology on sediment properties such as hydraulic property. By using semi-clathrate hydrate, we established a hydrate formation method in a water-rich environment that does not require high-pressure gas facilities. In order to observe simulated hydrate-bearing sediments with an X-ray CT system, we searched for materials with high radiolucency and high structural strength, and developed observation cells.

研究分野：資源工学、海洋工学

キーワード：ハイドレート X線 CT 堆積物 モホロジー

### 1. 研究開始当初の背景

永久凍土下や大陸縁辺部の海底下に存在するメタンハイドレートは、地球の炭素循環において重要な役割を担っており、また、次世代の天然ガス資源としても期待されている。砂を主構成物とする多孔質媒体中に存在する砂層型メタンハイドレートは、孔隙中のハイドレートの存在形態（モホロジー）によって、地層の水理・伝熱・力学特性に大きな変化が生じる（図1）。また、これらの地層特性の変化自体も、ハイドレートの集積過程や分解過程に影響を及ぼしており、ハイドレートの集積・分解メカニズムとハイドレートモホロジーは、相互に密接に関連している。

地球の炭素循環を担うメタンハイドレートの集積過程の理解と、資源化に向けた効率的なガス回収技術の開発に貢献するためには、ハイドレートの集積・分解メカニズムとハイドレートモホロジーの関係を解明することが求められる。そのためには、実験室内で自然界のハイドレート生成環境を再現し、自然界の砂層型メタンハイドレートを模擬した試料を作成し分析することが有効であるが、従来、室内実験で用いられてきたガス溶解法は膨大なハイドレート生成時間を必要とし、また、メタンなどを使用する場合は高压ガス設備を必要とするため、実験上の制約が大きいという課題があった。

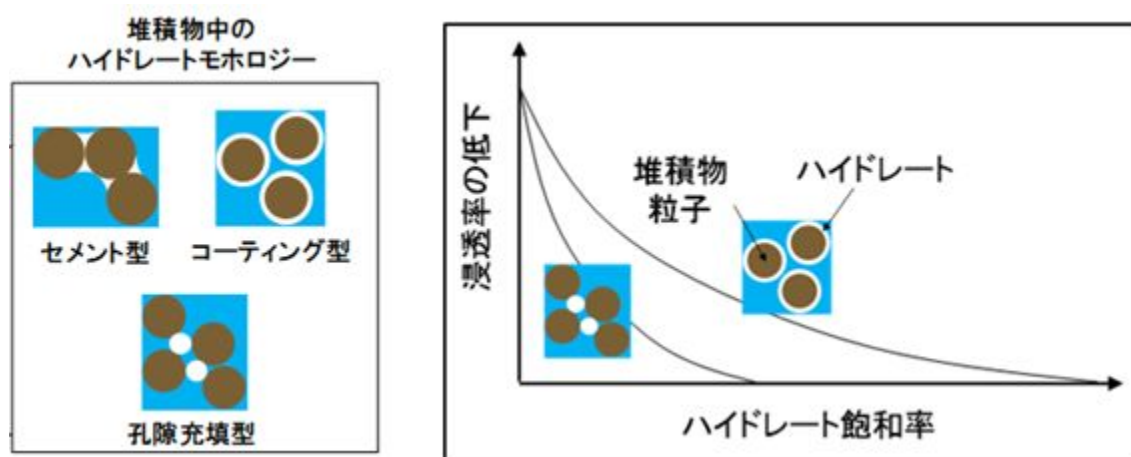


図1 ハイドレートモホロジーと水理特性（浸透率）の関係

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、ハイドレートの存在形態が水理特性などの地層特性に及ぼす影響を定量的に評価するためのモデル化に資することを目指して、多孔質媒体中のハイドレートの存在形態を再現し観察するための実験的手法を構築することを目的とする。これにより、自然界のハイドレートがどのような地層にどのような形態で集積するかを推定する手掛かりが得られ、ハイドレートの集積過程の理解につながるほか、資源としてのハイドレートの探査の指標、さらには、地層特性に応じたガス生産手法の開発への貢献が期待できる。具体的には、以下の2点の目的を設定し、研究を実施した。

- (1) 高压ガス設備を必要としない、水リッチ環境下でのハイドレート生成法の確立
- (2) 孔隙中のハイドレート生成・分解過程の観察を実現するためのセルの開発

### 3. 研究の方法

各目的に対して、以下の方法で研究を実施した。

- (1) 高压ガス設備を必要としない、水リッチ環境下でのハイドレート生成法の確立  
従来のガス溶解法は、生成時間などの実験上の制約が大きいため、セミクラスレートハイドレート(準水和物)の使用を検討する。また、観察に適した模擬堆積物構成粒子を検討する。
- (2) 孔隙中のハイドレート生成・分解過程の観察を実現するためのセルの開発  
模擬堆積物およびハイドレートの観察に向けて、X線CT装置の使用を検討する。そのため、X線の透過性が高く、かつ、構造強度の高い素材を探索し、セルの開発を行う。

#### 4. 研究成果

各目的に対して、以下の成果が得られた。

##### (1) 高圧ガス設備を必要としない、水リッチ環境下でのハイドレート生成法の確立

本目的において、従来の研究では、テトラヒドロフラン (THF) が一般的に用いられてきたが、危険物に該当するため、THF に代わる物質を検討した。本研究では、テトラブチルアンモニウムプロミド (TBAB) および、テトラブチルアンモニウムクロリド (TBACl) を検討した。ハイドレート生成実験と X 線 CT 装置による観察を行った結果、ハイドレート生成時間の短縮や X 線による視認性の観点などから、これらのセミクラスレートハイドレートが水リッチ環境下でのハイドレート生成に有用であることが明らかになった。

また、ハイドレートの生成環境、ならびに、X 線による観察に適した模擬堆積物構成粒子を検討するため、ジルコニアボール、粒径分布のばらつきが比較的大きいガラスビーズ、粒径の揃ったガラスビーズを用いて、X 線 CT 装置による観察を行った。その結果、孔隙分布の再現性の高さや、X 線による視認性の高さなどから、粒径の揃ったガラスビーズが本研究の目的に最も合致していることが明らかになった (図 2)。

##### (2) 孔隙中のハイドレート生成・分解過程の観察を実現するためのセルの開発

X 線の透過性が高く、かつ、構造強度の高い素材を探索した結果、炭素材が適しているとの結論に達し、炭素材を用いたセルを設計・製作した。製作したセルを用いて予備実験を行った結果、既存のジュラルミン製のセルに比べ、高い視認性を確認することができ (図 2) 炭素材は本研究の目的に合致した素材であると判断した。

次に、模擬堆積物およびハイドレートの X 線による観察に向けて、観察システムの総合的な検討を行った。本セルを用いて模擬堆積物中のハイドレートの観察を行うためには、X 線 CT 装置に設置した状態で、セルの圧力・温度をハイドレート安定条件内に保持し続ける必要がある。そこで、X 線 CT 装置に干渉しない、本セルのサイズに対応した圧力・温度の保持機構を検討・準備した。これにより、計測中もハイドレートが分解してしまうことなく、安定的に観察することが可能となった。

本システムを用いて、総合的な実験を行ったところ、温度管理は問題なく行うことができ、X 線 CT 装置によるハイドレート模擬堆積物の観察も鮮明に行うことができたが、炭素材の圧力保持性能に課題があることが明らかになった。そこで、X 線透過部を気体・液体の不浸透性の高いガラス状炭素材で作製し、精密加工が必要な配管との接続部等は PTFE 素材で作製する改良をセルに施した (図 2)。これにより、X 線の透過性を確保しつつ、気密性と強度を有したセルを開発することに成功した。

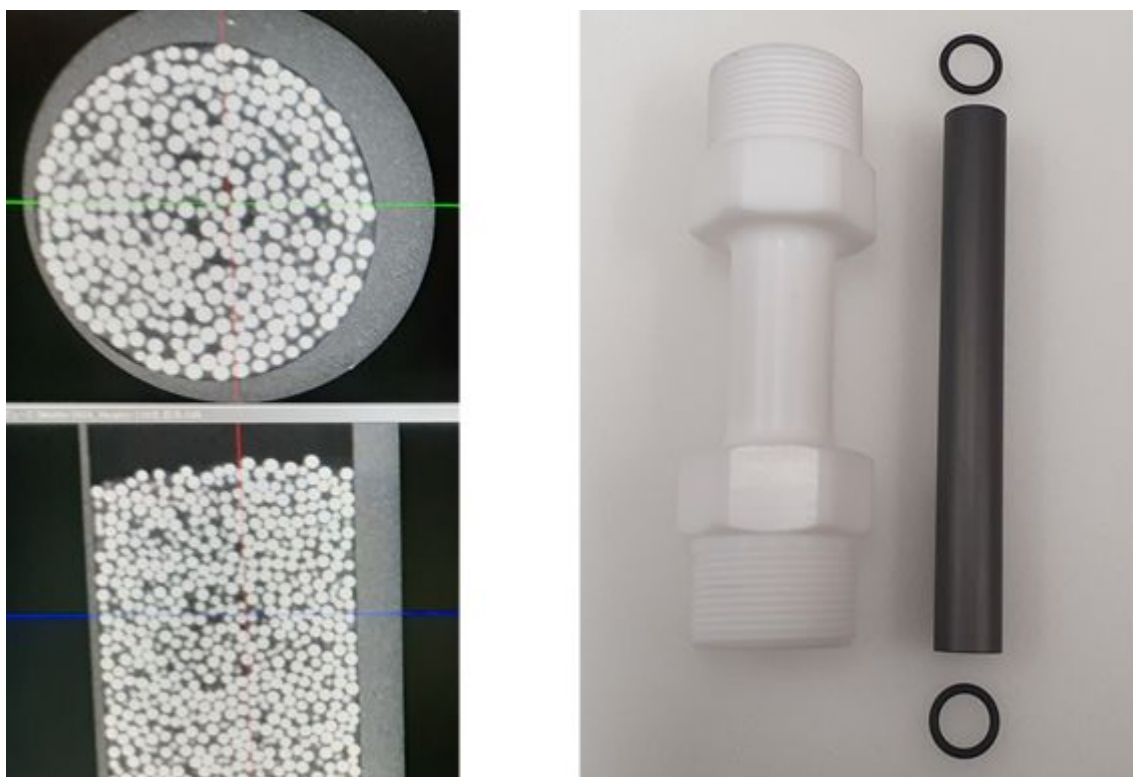


図 2 炭素材セル中のガラスビーズの撮影例と改良型セル

本研究を通じて、多孔質媒体のハイドレート生成・分解を観察する実験手法として、模擬堆積物としては粒径の揃ったガラスビーズが最適であること、水リッチ環境下でのハイドレート生成には TBAB、および、TBACl によるセミクラスレートハイドレートが適当であることを明らかにするとともに、ガラス状炭素素材を取り入れた X 線 CT 観察用セルと圧力・温度保持機構からなる総合的な観察システムを開発・構築した。

以上の成果は、ハイドレート堆積物における熱・物質移動特性のモデル化に資する、ハイドレートの微視的な孔隙レベルでのモホロジーに関するデータの取得を可能にするものであり、自然界に存在するハイドレートの生成メカニズムや、メタンハイドレート層からのガス生産挙動の解明に貢献することが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Zelin Xu, Yoshihiro Konno
2. 発表標題 A review on the permeability anomalies of in situ hydrate-bearing sediments: Challenges, solutions, and future prospects
3. 学会等名 10th International Conference on Gas Hydrates (ICGH10) (国際学会)
4. 発表年 2023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
研究分担者	神 裕介 (Jin Yusuke) (30462857)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究グループ長  (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------