

学位論文題名

天然ガスハイドレート資源開発における
ハイドレート分解挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

天然ガスハイドレートは近年海底や永久凍土下に大量に存在することが確認されており、近い将来のエネルギー資源として注目されている。天然ガスハイドレート層から天然ガスを回収するためには、海底地層の現位置でハイドレートを分解させることが必須である。したがってハイドレートの分解挙動は、生産手法の検討を行なう上で必要不可欠な基礎データである。また、天然に存在する天然ガスハイドレートは、純粋なメタンハイドレートであるよりもむしろ、エタンやプロパンが混入した混合ガスハイドレートである場合が多く、その組成により熱的特性は大きく異なる。したがって、その分解挙動もまた異なると予想される。しかしながら、これらの混合ガスハイドレートの諸物性や分解挙動は明らかにされていない。本論文は、混合ガスハイドレートに特徴的な分解動特性に影響を与える複雑な因子を検討、定量化し生産手法開発に有用な基礎データ、及び知見を得ることを目的とした。

第1章は序章であり、天然ガスハイドレート資源開発技術の現状及び既往の研究をレビューした。問題点及び研究課題を抽出し、本研究の課題を明らかにした。

第2章においては、高純度ガスハイドレート試料の合成手法を検討した。合成手法は、0℃以下で氷とガスを反応させる「固-気界面接触法」を採用し、合成の最適条件を検討した。ラマン分光法により、氷の融点付近におけるハイドレート成長の初期段階を観察した結果、ガス分子がハイドレートのケージに取り込まれることが確認され、その経時変化が明らかとなった。また、ハイドレート成長により消費されるガス量を精密に測定し、成長速度を定量的に求めた。氷の融点付近におけるハイドレート成長は2段階で進行し、融点に近づくにしたがって、第1段階の成長が全体の成長に占める割合が大きくなることが明らかとなった。すなわち、氷の融点付近の温度域におけるハイドレートの成長傾向は、第1段階における成長速度と反応の割合に大きく支配されることがわかった。第1段階のハイドレートの成長に対して成長速度の予測式を導出し、氷の融点近傍におけるハイドレート成長の第1段階の予測を可能とした。これらの検討により、高純度ハイドレート試料合成手法を確立した。

第3章においては、第2章において検討された固-気界面接触法の最適条件にしたがって、氷粒と天然ガスを模した炭化水素系混合ガスから高純度混合ガスハイドレートを

合成した。合成に用いたガスはメタン・エタン、メタン・プロパン、メタン・エタン・プロパンの3種類と純メタンである。得られた試料に対して、ラマン分光法などによって結晶構造とゲスト組成、水和数などの諸物性を求めた。その結果、今回のガス組成においては、メタンハイドレートのみがⅠ型で、混合ガスハイドレートはすべてⅡ型であることが明らかとなった。また、混合ガスハイドレートのゲスト組成は初期の混合ガス組成と大きく異なり、エタン及びプロパンが選択的にハイドレートに取り込まれていることが明らかとなった。さらに、試料のゲスト分子含有量を実測し、これらのデータにより水和数、ケージ占有率、密度を求めた。この試料を用いて、海底地層中の天然ガスハイドレート層を模擬した模擬ハイドレート堆積物を作製し、その空隙率を推定した。

第4章においては、得られた模擬ハイドレート堆積物の分解速度を測定した。いずれの場合も、それぞれの平衡条件からの温度差（または圧力差）が大きいほど分解速度が速く、平衡に近づくにしたがって指数関数的に遅くなる傾向が見られた。氷の分解と比較することにより、ハイドレートに特徴的な分解挙動として発生氣泡による伝熱促進と、阻害の影響を検討した。メタン・エタンハイドレートの場合、メタンハイドレートと同等の分解速度を得るためには2~2.5MPa、メタン・プロパン及びメタン・エタン・プロパンハイドレートの場合2.5~4MPaほど低い圧力条件が必要であることが明らかとなった。熱伝導に基づいたハイドレート分解モデルを、実験結果に適用したところ、メタンハイドレートの場合は、計算値は実験値を比較的良好に再現した。混合ガスハイドレートの場合は、バルクのガス組成を気相パラメータとすると、計算値は実測値を全く再現しなかった。しかしながら、ゲスト組成を気相パラメータとすると、計算値は精度良く実測値を再現した。これにより、混合ガスハイドレートの分解挙動が以下のように考察された。ガスハイドレートの分解反応は、固体から水とガスへの相転移現象である。すなわち分解反応中は、ハイドレートの分解表面において、水とガスが連続的に供給される。混合ガスハイドレートの場合、供給されるガスはバルクのガスではなくゲストと同一の組成を持つ。分解反応中は、このガスが連続的に分解界面に供給され、水に溶解、あるいは気泡を形成する。したがって、まさに反応が起こっている分解界面においては、バルクガスの影響は小さく、逆にゲストのガスが支配的であると考えられる。分解界面におけるゲストの組成をもつ混合ガスは、界面から離れるにしたがって拡散し、バルクのガス組成に近づいていくと推察された。

第5章は本論文の総括であり、以上の研究により得られた知見を総括するとともに、天然ガスハイドレート資源開発における展望、課題について述べた。

以上のように高純度ガスハイドレート合成手法の確立、炭化水素系ガスハイドレートの諸物性の検討、ガスハイドレートの分解挙動の検討を行ない、混合ガスハイドレートに特徴的な分解速度の予測方法、及び分解反応機構を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 樋 口 澄 志

副 査 教 授 米 田 哲 朗

副 査 教 授 金 子 勝 比 古

副 査 教 授 本 堂 武 夫 (低温科学研究所)

学 位 論 文 題 名

天然ガスハイドレート資源開発における

ハイドレート分解挙動に関する研究

近年、天然ガスハイドレートが海底や永久凍土下に大量に存在することが確認されており、将来のエネルギー資源として注目されてきている。しかし、従来のガスハイドレート研究は、主に相平衡や結晶構造解析を中心に行われており、資源開発を検討する際に重要となる分解反応に関する速度論的な知見は非常に限られている。

本論文は、混合ガスハイドレートに特徴的な分解動特性に影響を与える複雑な因子を検討、定量化し、生産手法開発に有用な基礎データ、及び知見を得ることを目的としたものである。

第1章は序章であり、天然ガスハイドレート資源開発技術の現状、及び既往の研究をレビューしている。天然ガスハイドレート層から天然ガスを回収するためには、海底地層の現位置でハイドレートを分解させることが必須であることから、ハイドレートの分解挙動は生産手法の検討を行なう上で必要不可欠な基礎データであると位置付けている。また、天然に存在する天然ガスハイドレートは、純粋なメタンハイドレートであるよりもむしろ、エタンやプロパンが混入した混合ガスハイドレートである場合が多いが、これらの混合ガスハイドレートの諸物性や分解挙動は十分に明らかにされていないと指摘している。

第2章においては、高純度ガスハイドレート試料の合成手法を検討している。合成手法は、0℃以下で水とガスを反応させる「固-気界面接触法」を採用し、ハイドレート成長により消費されるガス量を精密に測定することで、成長速度を定量的に求めている。その結果、氷の融点付近におけるハイドレート成長は2段階で進行し、融点に近づくにしたがって、第1段階の成長が全体の成長に占める割合が大きくなることを明らかにしている。さらに第1段階のハイドレートの成長に対して成長速度の予測式を導出し、氷の融点近傍におけるハイドレート成長の予測を可能としている。

第3章においては、氷粒と天然ガスを模した炭化水素系混合ガスから高純度混合ガスハイドレートを合成し、その諸物性を検討している。合成に用いたガスはメタン-エタン、メタン

・プロパン、メタン-エタン-プロパンの3種類と純メタンである。得られた試料に対して、ラマン分光法などによって結晶構造とゲスト組成、水和数などの諸物性を検討し、メタンハイドレートはⅠ型、混合ガスハイドレートはすべてⅡ型であること、また混合ガスハイドレートのゲスト組成は初期の混合ガス組成と大きく異なり、エタン及びプロパンが選択的にハイドレートに取り込まれていることを明らかにしている。これらの検討により水和数、ケージ占有率、密度等の諸物性を明らかにしている。

第4章においては、得られた高純度混合ガスハイドレート試料を用いて、その分解速度を検討している。それにより、ハイドレートの分解速度は、平衡条件からの温度差（または圧力差）が大きいほど速く、平衡に近づくにしたがって指数関数的に遅くなる傾向を明らかにしている。また、混合ガスハイドレートの場合、メタンハイドレートと同等の分解速度を得るためには2~4MPaほど低い圧力条件が必要であると指摘している。熱伝導に基づいたハイドレート分解モデルによる予測結果を実験結果と比較検討し、混合ガスハイドレートの場合、バルクのガス組成を気相パラメータとせず、ゲスト組成を気相パラメータとすることにより、精度の良い分解速度の予測を可能としている。これにより、混合ガスハイドレートの分解挙動を以下のように考察している。ガスハイドレートの分解反応は、固体から水とガスへの相転移現象であるから、分解反応中はハイドレートの分解表面において、水とガスが連続的に供給される。混合ガスハイドレートの場合、供給されるガスはバルクのガスではなくゲストと同一の組成を持つ。分解反応中は、このガスが連続的に分解界面に供給され、水に溶解、あるいは気泡を形成する。したがって、まさに反応が起こっている分解界面においては、バルクガスの影響は小さく、逆にゲストのガスが支配的であると推察している。以上のように、混合ガスハイドレートに特徴的な分解速度予測方法を確立し、分解反応機構について新知見を述べている。

第5章は本論文の総括であり、以上の研究により得られた知見を総括するとともに、天然ガスハイドレート資源開発における展望、課題について述べている。

これを要するに、著者は、高純度ガスハイドレート合成手法の確立、炭化水素系ガスハイドレートの諸物性の検討、ガスハイドレートの分解挙動の検討を行ない、混合ガスハイドレートに特徴的な分解速度の予測方法、及び分解反応機構についての新知見を得たものであり、資源開発工学の進展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。