

II メタンハイドレートの研究開発の現況

II.1 メタンハイドレートの基礎

一定の圧力・温度条件で、水素結合で水分子 (H₂O) が結びつきかご状の構造を作って他の分子 (ゲスト分子) を閉じ込めて形成される固体を包摂水和物 (クラスレート・ハイドレート) と呼び、特にゲスト分子が気体分子の場合はガスハイドレートと呼ぶ。天然には、炭素と水素から構成される最も軽い炭化水素であるメタン (CH₄) をゲスト分子とする MH が地殻中に大量に存在されている可能性が 20 世紀中より指摘されていて、地球の歴史における炭素循環や気候変動に大きな影響を与えてきたと考えられるようになった。また、資源開発の観点からは、その物を資源として捉えつつ、一方では石油開発等の掘削現場でガス噴出等が発生させるハザードとも考えられてきた。

包摂水和物の水分子が形作るカゴには、12 面体 (5 角形 12 個(5¹²)の S₁ ケージ, 4 角形 3 個・5 角形 6 個・6 角形 3 個(4³5⁶6³)の S₂ ケージ)、14 面体 (5 角形 12 個・6 角形 2 個(5¹²6²)の M ケージ)、16 面体 (5 角形 12 個・6 角形 4 個(5¹²6⁴)の L ケージ、20 面体 (5 角形 12 個・6 角形 8 個(5¹²6⁸)の LL ケージ) があり、MH の場合は、2 個の S₁ ケージと 6 個の M ケージから構成される「構造 I 型」と呼ばれる構造からなっていて、全てのケージにメタン分子が入っていれば、CH₄・5.75H₂O と分子式を書くことができる。ただし、実際にはケージの全てにメタン分子が入ることはなく、概ね 9 割程度のケージがメタン分子を収めている。この割合をケージ占有率と呼んでいる。ちなみに、収められる分子がメタンや二酸化炭素の場合は構造 I 型のハイドレートが形成されるが、より大きな分子やブタンより重たい炭化水素との混合ガスであれば、構造 II 型 (16S₂ + 8L) あるいは構造 H 型 (3S₁+2S₂+LL) などの結晶構造のガスハイドレートが生成される (図 1)。

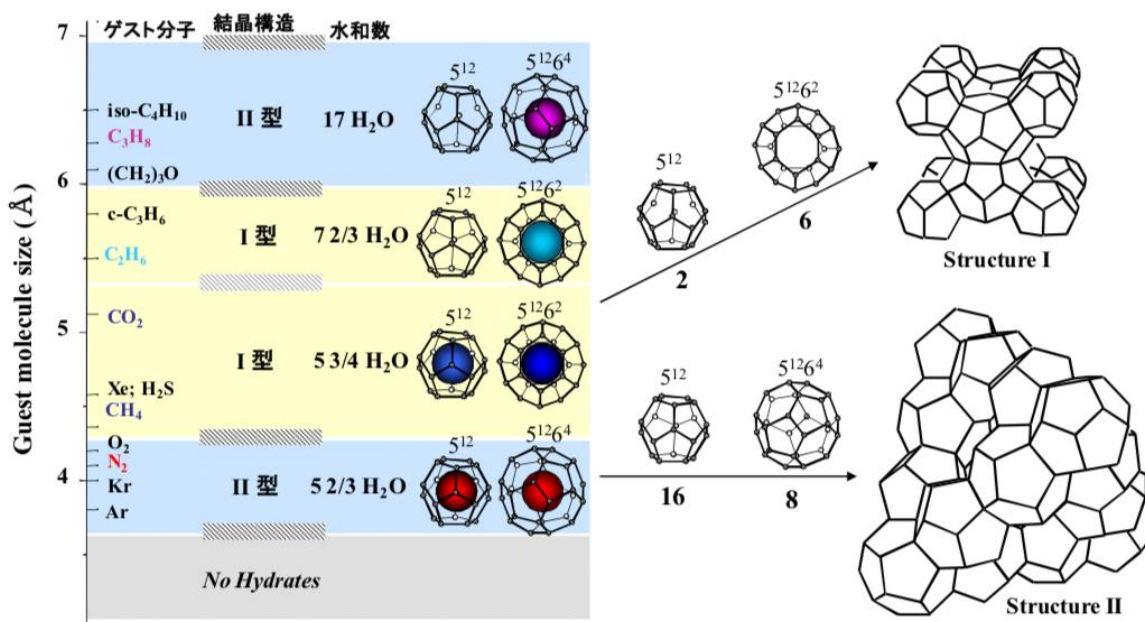


図 1 ゲスト分子とハイドレートの構造の関係[1]

MH は、大気圧下 (100kPa) では -80°C 、一方 0°C の温度条件下では約 2.6MPa (約 26 気圧) で、水中のメタン濃度が溶解度を越えた時に生成される。MH の分解潜熱は 436kJ/kg であり、この値は氷の 1.3 倍と高く、MH と同質量の 0°C の水を沸騰直前まで温めるより大きなエネルギーである。このことは、MH の分解が吸熱反応であり、分解させるためには大変多くのエネルギーを要することを示している。

MH が安定に存在していただける圧力・温度の条件を結んだ曲線を、メタンハイドレート安定曲線、(MH と気相のメタンの) 相平衡曲線などと呼ぶ (図 2)。また、この相平衡曲線は、水分子が溶質を溶かしている場合に不安定となる方向に移動する。ハイドレートの生成を阻害、あるいは分解を促進する溶質をハイドレートインヒビター (生成阻害剤)* と呼び、溶質の溶解度が高く、分子量が小さい方が、効果が現れやすい。アルコール類 (メタノール、エチレングリコールなど) や塩分 (塩化ナトリウムなど) がインヒビターとして用いられる。

*相平衡曲線を移動させるインヒビターを特に熱力学インヒビター (thermodynamics inhibitor) と呼び、相平衡曲線は変わらないが生成速度が遅くなるインヒビターを反応速度インヒビター (kinetic inhibitor) と呼ぶ。

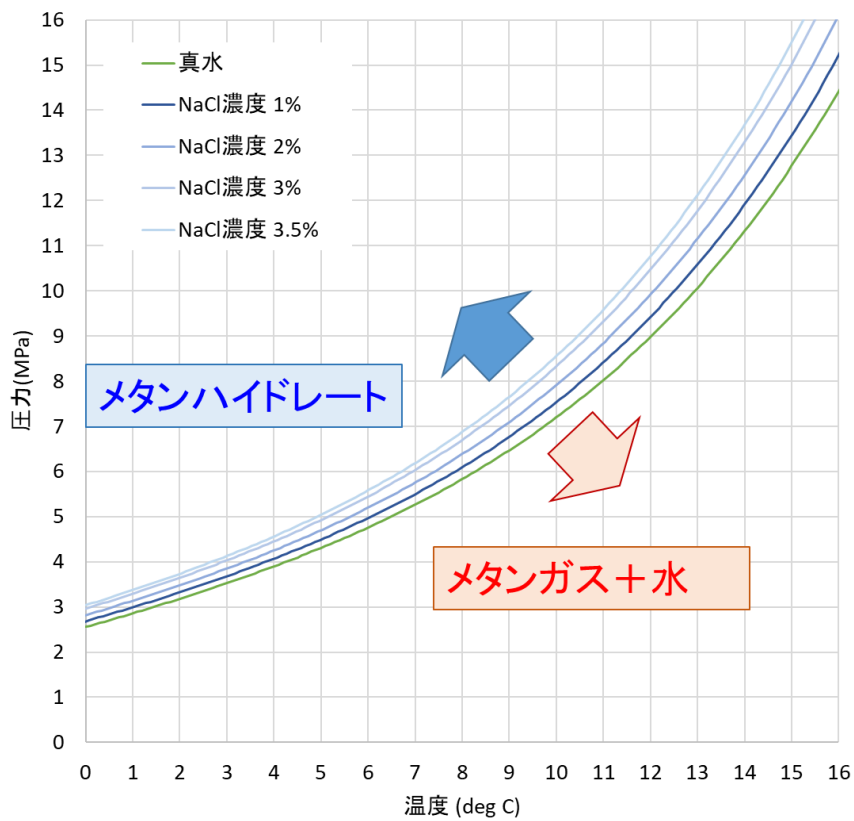
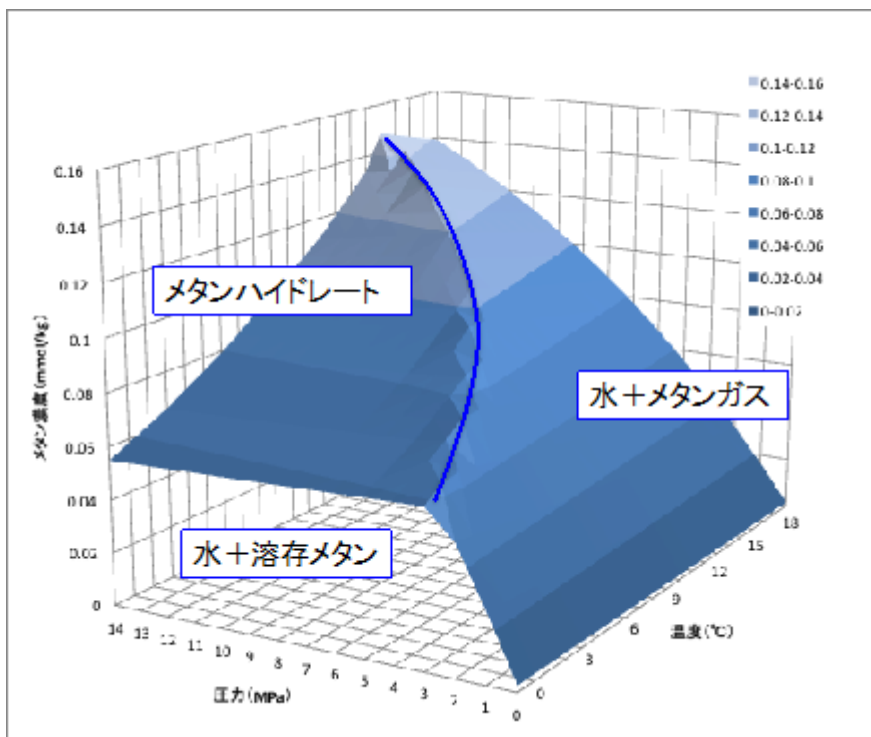


図2 メタン・水系の相図

地球上では、MH が安定に存在できる温度圧力条件は、大水深（概ね水深 400 m 以上）の海底及び海底面下の比較的浅い地層中（海底面下数 100 m 以内）か、極地・高山の永久凍土層中または下に限られる。

地層中に存在する MH は、砂層など多孔質の堆積物中で、孔隙を埋めるように存在している場合、粘土層中に層状・レンズ状、あるいは断層やき裂を埋めるように存在している場合など、様々な存在形態がある（図 3）。そのため、MH の生成・分解を考えると、資源開発だけではなく、環境問題や気候変動への影響などに関しても、MH そのものの物性だけではなく、それが存在している堆積物の物性、特に水理物性（浸透率）、熱物性（熱伝導率・比熱）、力学物性（強度・弾性定数）などを知ることが重要となる。

MH を含む堆積物と含まない堆積物の物性値の違いから、弾性波・電磁気等を用いた物理探査的手法により、その存在を知ることができ、代表的な手法としては海上からの反射法地震探査により、BSR（海底擬似反射面：Bottom Simulated Reflector）を捉えることでその二次元的な広がりを推定することができる。

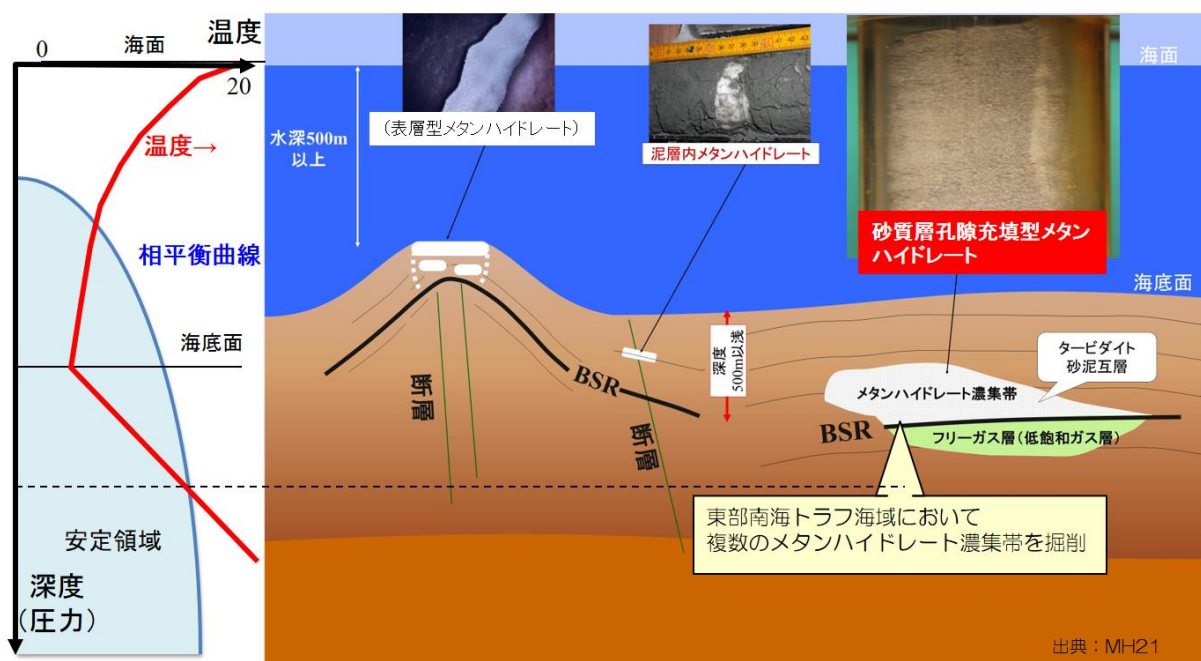


図 3 海中・地中の温度分布と MH の存在形態

地球の地殻・海洋にどれだけの MH があるかについては多くの試算がされてきたが、計算方法や使用するデータの種類によって大きな開きがあり、未だ精度の高い情報は得られていないのが現状であるが、その不確実性は世界各地で行われている探査の結果徐々に縮小している。

研究の初期の時代であった 20 世紀後半には、温度圧力条件のみから、炭素量 $10^3 \sim 10^6$ Gt（大気圧下のメタン体積 $10^{15} \sim 10^{18}$ m³ オーダー）という試算も為されていた²が、近年の研究の進展から、近年は炭素量 100 Gt \sim 10⁵ Gt（大気圧下のメタン体積 $10^{14} \sim 10^{17}$ m³）の範囲の中に試算されている³。ただし、いずれの試算においても、数字は回収率を考慮しない原始資源量に相当し、

全てのMHを資源として利用できる訳ではない。

ちなみに、現在の在来型天然ガスの可採埋蔵量（技術的・経済的に生産できる量）は 10^{14} m³ 程度、世界の年間の天然ガス消費量は 4×10^{12} m³ とされている [US Energy information administration, 2010]。

また、日本周辺海域については、1996年に、当時知られていたBSRの面積に仮定的な垂直方向のMH分布（ハイドレートを含む堆積物厚さ2m、うち25%がハイドレート）を乗じた上、BSRの下位に同量のフリーガスが存在するとして加え、さらにそれぞれに一定の回収率（ハイドレート10%、フリーガス75%）を乗じた量（ 2.27×10^{12} m³）を試算値として発表した研究があり^[4]、当時の国内ガス消費量（ 5.4×10^{10} m³、ちなみに2016年の消費量は 1.11×10^{11} m³）より2桁多いと表現されたため、しばしば「100年分の資源がある」と称されるようになった。ただし、ここで採用された分布の仮定は、東部南海トラフ海域での詳細な調査の結果とは異なっており、また回収率については依然未知である。また、MH21研究のフェーズ1で試算された東部南海トラフ海域の原始資源量は 1.1×10^{12} m³（確率論的評価における平均値）で、その約半分が「濃集帯」に存在していると試算されている^{[5][6]}。

参考文献

- [1] 成田英夫 (2010): メタンハイドレート, メタンハイドレート資源開発国際シンポジウム: マリックから南海トラフへ, 2010年11月17日.
http://www.mh21japan.gr.jp/mh21wp/wp-content/uploads/20101117_01.pdf
- [2] Kvenvolden, K.A. (1988): Methane hydrates and global climate, *Global Biogeochemical Cycles*, 2(3), 221-229. <https://doi.org/10.1029/GB002i003p00221>
- [3] Boswell, R. and Collett, T.S. (2011): Current perspectives on gas hydrate resource, *Energy Environmental Sci.* 4, doi: 10.1039/C1030EE00293H, pp.10.
- [4] 佐藤幹夫、前川竜男、奥田義久 (1996): 天然ガスハイドレートのメタン量と資源量の推定、地質学雑誌、Vol. 102, No.11, 959-971.
- [5] メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (2009): 「我が国におけるメタンハイドレート開発計画」フェーズ1 総括成果報告書, pp. 15,
http://www.mh21japan.gr.jp/pdf/seika/phase1_20110622.pdf
- [6] T. Fujii, T. Saeki, T. Kobayashi, T. Inamori, M. Hayashi, O. Takano, T. Takayama, T. Kawasaki, S. Nagakubo, M. Nakamizu and K. Yokoi (2008): Resource Assessment of Methane Hydrate in the Eastern Nankai Trough, Japan, OTC19310, 2008 Offshore Technology Conference held in Houston, Texas, U.S.A., 5-8 May 2008.

II.2 フェーズ2及び3におけるMH21 研究開発の概要と最近の海外の研究開発動向

II.2.1 フェーズ2及び3におけるMH21 研究開発の概要

フェーズ1（2001-2008年度）に実施した第1回及び第2回陸上産出試験、並びに東部南海トラフにおける二次元・三次元地震探査及び基礎試錐「東海沖熊野灘」の掘削調査の成果を引き継いで、フェーズ2及び3においては以下の事業を実施した。

- 日本周辺海域におけるMH起源BSR分布図を更新・発表（2009年7月）
2000年に発表したBSR分布図以降、日本周辺海域の物理探査データを見直し、新しいBSR分布を公表した。
- 日本海東縁で科学調査を実施（2010年6月）
東京大学及びAISTにより日本海東縁フラクチャ型MH地質調査を実施。多数のMH試料を採取し、日本海東縁のMHの詳細な賦存状況を確認するため、試料を使った様々な分析を行った。
- アラスカメタン-二酸化炭素置換ガス回収実証プロジェクト（世界初のフィールドCO₂/CH₄置換試験）（2012年1-4月）
ConocoPhillips社（米国）と米国アラスカ州ノーススロープにおいてMH層でのCO₂置換実験を実施。約13日間のCO₂圧入試験を行い、引き続き減圧法の試験を行って試験期間中のべ約30日間のメタンガス生産を確認した。
- 第1回海洋産出試験（2012年2月-2013年8月）
渥美半島～志摩半島沖（第二渥美海丘）にて事前掘削作業（2012年2-3月）、減圧法によるガス生産実験（2013年1-3月）、廃坑作業（2013年8月）を実施。6日間にわたり、累計ガス生産量約12万m³、平均約2万m³/日のガスを生産した。これは海洋における世界初の実証実験となったが、出砂及び天候悪化が見込まれたため試験を終了した。
- 米国エネルギー技術研究所（NETL）とMOUを締結（2014年11月）
米国エネルギー省（DOE：U.S. Department of Energy）傘下のNETL（National Energy Technology Laboratory（米国エネルギー技術研究所））とJOGMECが陸上産出試験の実現に向けた協同作業実施に関する覚書（MOU：memorandum of understanding）に調印した。
- 第2回海洋産出試験（2016年5月-2018年6月）
第1回試験同区域にて事前掘削作業（2016年5-6月）、減圧法によるガス生産実験（2017年4-7月）、廃坑作業（2018年3-6月）を実施。1坑目の生産井では12日間で約4万m³、2坑目の生産井では24日間で約22万m³のガスを連続生産した。1坑目では出砂がおきたも

の、2 坑目では出砂の問題もなく試験を終了した。

- NETL と合同で 2018 年 12 月に米国アラスカ州ノーススローププルドーベイ鉱区において試験掘削を実施した。

II.2.2 最近の海外の研究開発動向

各国は探査・生産技術の開発などを引き続き実施している。日本に続いて中国が陸上及び海洋の産出試験に着手し、インドも海洋産出試験を目指した検討を開始している。一方で、海洋産出試験を計画していた韓国は、計画の延期を発表している。米国は、日本 (JOGMEC) と共同で 2012 年にアラスカにおいてメタン-二酸化炭素置換と減圧法による陸上産出試験を実施した。

(1) 中国

中国は 2009 年に青海省祁連山の永久凍土層地帯で小規模な陸上産出試験を行ったのに引きつづき、2017 年 5-7 月に南シナ海で海洋産出試験を実施した。この試験では、シルト質の孔隙充填型ハイドレート層に浸透率改善のため「水圧割縫法」を実施したうえ「減圧法」を適用し、約 60 日のフローを実施し、累計ガス生産量は 30 万 m³以上と発表されている。同年 11 月に MH が中国の 173 種目の鉱物として認定され、12 月には CNOOC (China National Offshore Oil Corporation) に MH 研究分野の国家重点実験室を設立することが報じられた^[1]。広東省広州市に、次世代資源 MH の探査・試験など海洋資源調査を行う研究センターを 2021 年完成の見込みで建設すると報道があった^[2]。

2018 年秋に海洋産出試験予定海域において 2 坑目を掘削し、2 年以内に試験を実施する見込み。商業化は 2030 年頃を目途と報じられている^[3]。

(2) 韓国

2010 年に、対馬海盆海域にて、調査井を掘削し、孔隙充填型 MH のコアを取得している (UBGH-2)。その後海洋産出試験の実施を計画していたが、現在は延期中とみられる。

(3) 台湾

資源調査を継続しており、2018 年 6 月、台湾とフランスの研究者チームにより、海底より MH を採掘した。同年 10 月には台湾とドイツの研究者チームによる 34 日間にわたる MH 探査を実施するとの報道があった^[4]。

(4) インド

2015 年に実施された試験作業 (NGHP-02) では、日本も協力しベンガル湾沖合にて砂層型を対象に 42 坑の調査井を掘削。2018 年 5 月、インド政府はフェーズ 3 (NGHP-3) に進むこととしパイロットテストが計画されている。また ONGC (Oil and Natural Gas Corporation) はガスハイドレート研究センターを Panvel (Navi Mumbai) に設立した^[5]。

日本 (JOGMEC) は Advisory Committee の一員となりアドバイス等を行っている。また 2007 年から結んでいる DGH (炭化水素局 : Directorate General of Hydrocarbon) と日本 (JOGMEC) の MH 研究に関する MOU は現在も継続している。

(5) アメリカ

2012年に NETL が ConocoPhillips 社及び日本 (JOGMEC) と共同でメタン・二酸化炭素置換実験を行ったのに引き続き、アラスカでの試験をめざした研究が継続された。海洋では、2017年5月に、GOM2 Expedition-1にてメキシコ湾大水深の MH 層からコアの取得を実施した^[6]。プロジェクトの最終段階では圧力コアリングを含む探査を計画している。

NETL と日本 (JOGMEC) は、MH 陸上産出試験の実現に向けた協同作業実施に関する MOU を 2014 年 11 月に締結し、合同で 2018 年 12 月に米国アラスカ州ノーススローププルドーベイ鉱区において試掘井掘削を実施している。

(6) ドイツ

Submarine Gas Hydrate Reservoirs(SUGAR)プロジェクトを 2008-2018 年に実施し、終了した。プロジェクトに参加した自国企業からは、環境モニタリング技術の開発事例や貯留層シミュレータ LARS (LArge Reservoir Simulator) の開発事例があるとの発表がある^[7]。

(7) ニュージーランド

The Advisory Board for the Gas Hydrates Resources (GHR) の一員として日本 (JOGMEC) がアドバイス等を行っている。

(8) EU

Marine gas hydrate - an indigenous resource of natural gas for Europe (MIGRATE)が設立、2015 年 10 月にキックオフミーティングが開催され、日本 (JOGMEC) からも発表をしている。定期的にワーキンググループやワークショップの会合がもたれている^[8]。

参考資料

[1] 国立研究開発法人科学技術振興機構研究開発戦略センター。

<http://crds.jst.go.jp/dw/20180201/2018020115159/>, (2018-11-9 閲覧)

[2] 産経新聞社 THE SANKEI NEWS.

<https://www.sankei.com/life/news/180704/lif1807040024-n1.html> (2018-11-9 閲覧)

[3] China Energy Net. <https://www.china5e.com/news/news-1041873-1.html> (2018-11-9 閲覧)

[4] Taipei Times. <http://www.taipeitimes.com/News/taiwan/archives/2018/10/14/2003702362>
(2018.11/9 閲覧)

[5] business-standard.

https://www.business-standard.com/article/economy-policy/india-might-hold-world-s-second-largest-gas-hydrate-reserves-118060501430_1.html (2018-11-22 閲覧)

[6] NETL website. FIRE IN THE ICE.

https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/publication/MHNews_2017_Summer.pdf
(2018-11-9 閲覧)

[7] GEOMAR website.

https://www.geomar.de/index.php?id=4&no_cache=1&tx_ttnews%5btt_news%5d=5809&tx_ttnews%5bbackPid%5d=185&L=1 (2019-2-12 閲覧)

[8]MIGRATE website. <https://www.migrate-cost.eu/meetings-workshops> (2018-11-9 閲覧)