



HOGERE ZEEVAARTSCHOOL ANTWERPEN

NAUTISCHE FACULTEIT

Diepzeemijnbouw: de ontginning van methaanhydraten

Cédric De Boom

Scriptie voorgedragen tot het behalen
van de graad van
Master in de Nautische Wetenschappen

Promotor: Prof. Capt. Dr. Kris De Baere

Academiejaar: 2019 - 2020.

Woord vooraf

De ontginning van grondstoffen op en onder de zeebodem en nieuwe energiebronnen zijn twee van mijn grootste interesses. Bovendien wordt natuurlijk gas als de dominante brandstof beschouwd voor de toekomst. Door dit alles zijn methaanhydraten een aantrekkelijk onderwerp. Het feit dat er nog zeer weinig over gekend is, maakt het des te aantrekkelijker.

Vooraleerst zou ik graag mijn promotor, Prof. Capt. Dr. Kris De Baere, willen bedanken om me de kans te geven aan dit onderwerp te werken. Ook zou ik hem willen bedanken om dit werk in goede banen te leiden door middel van zijn expertise.

Ten tweede zou ik ook graag mijn vrienden willen bedanken die me nieuwe invalshoeken en bronnen aanwezen. Ten slotte zou ik graag mijn ouders willen bedanken zonder wiens onvoorwaardelijke steun en geduld dit werk nooit tot een goed einde zou gekomen zijn.

Samenvatting

Methaanhydraten zijn vaste, kristallijne stoffen opgebouwd uit een raster van watermoleculen die een methaanmolecule vasthouden. Deze methaanhydraten zijn stabiel in de “gas hydrate stability zone” (GHSZ). Voornamelijk temperatuur en druk bepalen de dikte van deze zone. De detectie van een methaanhydraatreservoir gebeurt voornamelijk seismisch. Dit door middel van het bepalen van de bottom-simulating reflector (BSR), dat bovendien de basis van de GHSZ markeert. De BSR is de scheiding onder de zeebodem tussen sedimenten die hydraten bevatten (boven de BSR) en vrij methaangas (onder de BSR). Het onttrekken van methaangas uit de methaanhydraat steunt op de verplaatsing van de methaanhydraat uit de GHSZ. De meeste gebruikte technieken hiervoor zijn thermische stimulatie, decompressie en chemische inhibitor injectie. Deze dissociatie van methaanhydraten kan wel tot instabiliteit van de bodem leiden. De impact van de ontginning op het klimaat is kleiner dan bij conventionele gasontginning. Pijpleidingen, LNG- of CNG-carriers transporteren vervolgens het methaangas, maar dit kan ook via een “natural gas hydrate pellet carrier” gebeuren. Het transport door een “hydrate carrier” is het voordeligste indien de afstand klein is en de hoeveelheid niet groot is. Het kan een belangrijk alternatief zijn waar LNG-tankers te duur zijn en er geen pijpleidingen zijn.

Abstract

Methane hydrates are solid, crystalline substances made up of a grid of water molecules that hold a methane molecule. These methane hydrates are stable in the gas hydrate stability zone (GHSZ). The thickness of this zone is mainly determined by temperature and pressure. The detection of a methane hydrate reservoir is mainly seismic. This is done by determining the bottom-simulating reflector (BSR), which marks the basis of the GHSZ. The BSR is the separation under the seabed between sediments containing hydrates (above the BSR) and free methane gas (below the BSR). The extraction of methane gas from the methane hydrate is based on the displacement of the methane hydrate outside the GHSZ. The most common techniques are thermal stimulation, decompression and chemical inhibitor injection. The dissociation can lead to instability of the seafloor. The impact of the methane hydrate exploitation on the climate will be smaller than the conventional exploitation of gas. The methane gas can then be transported via pipelines, LNG or CNG carriers, but also via a natural gas hydrate pellet carrier. The hydrate carrier will be the most lucrative when the distance is small and the amount to be transported is relatively small. It can be an important alternative in cases where LNG tankers are too expensive and pipelines are not installed.

Inhoudstafel

Woord vooraf.....	i
Samenvatting	iii
Abstract.....	v
Lijst van figuren.....	ix
Lijst van tabellen	xiii
Inleiding.....	1
1 Wat zijn methaanhydraten?	3
1.1 Samenstelling	3
1.2 Vormingsproces	6
1.2.1 Oorsprong methaan.....	6
1.2.2 Condities	9
1.3 Gashydraat stabiliteitszone	11
1.3.1 Invloed gassamenstelling, zoutgehalte en natuurlijke gassen	13
1.4 Afbraak methaan	14
1.5 Distributie	17
2 Detectie en saturatiebepaling.....	21
2.1 Detectie	21
2.1.1 Seismisch onderzoek	21
2.1.2 Staalnames	25
2.1.3 Geochemisch onderzoek.....	28
2.2 Bepalen van gassaturatie.....	29
2.2.1 Neutron porositeitsmethode.....	29
2.2.2 Weerstandsmethode.....	29
3 Exploitatie.....	33
3.1 Thermische stimulatie.....	35

3.2	Decompressie	39
3.2.1	Gaslifting methode.....	41
3.3	Chemische inhibitor injectie.....	43
3.4	Water als bijproduct	44
3.5	Complicaties.....	45
3.5.1	Zandaccumulatie	45
3.5.2	Hydraatreformatie	47
4	Transport.....	49
4.1	Zelfbehoudeffect	49
4.2	Methane hydrate carriers.....	50
4.2.1	Bestaande ontwerpen	51
4.2.2	Laad-en lossysteem.....	53
4.2.3	Alternatieve vervoerswijze	55
5	Experimenteel concept.....	57
6	Invloed methaanhydraten op milieu.....	65
6.1	Invloed methaanhydraten op klimaatopwarming.....	65
6.1.1	Klimaatteffect van atmosferisch methaangas	65
6.1.2	“Clathrate gun” theorie	67
6.1.3	Einde glacialen en stadialen.....	69
6.2	Destabilisatie methaanhydraten in de 21 ^{ste} eeuw	70
6.3	Relativering	71
6.3.1	Groote hydraatreservoir vatbaar voor smelten.....	71
6.3.2	Fractie dat atmosfeer bereikt.....	74
6.3.3	Tijdschaal van destabilisatie	75
6.3.4	Tegenstanders relativering	75
6.4	Vervuiling door methaanhydraatwinning.....	77
6.5	Invloed dissociatie van methaanhydraten op stabiliteit zeebodem	80
7	Financiële aspect.....	85

7.1	Vergelijking methaanhydraten met conventionele gaswinning	86
7.2	Rentabiliteit methaanhydraatexploitatie	88
7.3	Shaliegas	90
7.4	Transportmethodes aardgas	91
8	Besluit.....	95
	Bibliografie.....	99

Lijst van figuren

Figuur 1	Voorstelling van methaanhydraat	3
Figuur 2	Brandend methaanijs.....	4
Figuur 3	Methaan onder lake Minnenwanka (Canada)	4
Figuur 4	Verschillende hydraatstructuren	5
Figuur 5	Voorstelling productieproces methaan	8
Figuur 6	Voorstelling van oplosbaarheid van methaan in poriënwater in functie van de diepte onder de zeebodem.....	9
Figuur 7	Methaanhydraat stabiliteitszone (GHSZ-zone).....	11
Figuur 8	Fase diagram methaanhydraten (links, a) en stabiliteitszone methaanhydraten (rechts, b)	12
Figuur 9	Voorbeeld van SMTZ op de Jiulong.....	15
Figuur 10	Algemene voorstelling van SMTZ met methaan- en sulfaatconcentratie in functie van de diepte onder de zeebodem	15
Figuur 11	Afbraak van stijgend methaangas	16
Figuur 12	distributie van ontgonnen en gedetecteerde methaanhydraten	18
Figuur 13	Geschatte dikte van de GHSZ.....	18
Figuur 14	Schatting van hoeveelheid gashydraten per land/regio in tcf (biljoen kubieke voet)	19
Figuur 15	Snelheid van seismische golven (P en S) in de Blake rug (Atlantisch Oceaan) .	22
Figuur 16	Bottom-simulating reflector.....	22
Figuur 17	Hydraatheuvel en gasschoorsteen	23
Figuur 18	P-Cable system.....	25
Figuur 19	CT scan van methaanhydraat	25
Figuur 20	Staalnames van gashydraten door boringen van Geotek Coring Ltd. Witte oppervlakken zijn geconcentreerde gashydraten	26
Figuur 21	Raman Spectrometer op de ROV Ventana	27
Figuur 22	Raman shift van de 3 methaanhydraatstructuren	27
Figuur 23	Raman shift van methaangas, sI-methaanhydraat en sII-methaanhydraat.....	28
Figuur 24	Verband elektrische weerstand en hydraatsaturatie in een met water verzadigd sediment	31
Figuur 25	3 meest gebruikte exploitatietechnieken (a: thermische stimulatie, b: decompressie, c:chemische inhibitor injectie)	34

Figuur 26	Invloed van exploitatietechnieken op GHSZ.....	35
Figuur 27	Vereenvoudigde voorstelling van thermische geleidbaarheid in functie van temperatuur	37
Figuur 28	Concept opvangsysteem methaanhydraten.....	38
Figuur 29	Methaanhydraat dissociatiesnelheid door decompressie bij 2MPa en 1°C, bij verschillende hydraatsaturaties.....	41
Figuur 30	Schematische voorstelling van gaslifting methode	42
Figuur 31	Voorbeeld van de invloed van de productiesnelheid op de zandaccumulatie	46
Figuur 32	Transport aardgas in gashydraten	49
Figuur 33	Zelfbehoudeffect van methaanhydraten bij atmosferische druk.....	50
Figuur 34	Conceptueel ontwerp van natural gas hydrate pellet carrier door MES	51
Figuur 35	Conceptueel ontwerp van natural gas hydrate pellet carrier door Germanischer Lloyd	52
Figuur 36	Conceptueel ontwerp van natural gas hydrate pellet carrier door een Koreaanse scheepswerf	52
Figuur 37	Spanning-rekdiagram hydraat en ijs	53
Figuur 38	Conceptueel ontwerp van pellet-type lossysteem.....	54
Figuur 39	Verticale beweging van het lossysteem in de eerste en tweede kamer	54
Figuur 40	Ontwatering door centrifugaalkrachten	59
Figuur 41	Pelletiseringsinstallatie	59
Figuur 42	Schema FDPSO voor de ontginning van methaanhydraten	60
Figuur 43	Laadsysteem methaanhydraatpellets	61
Figuur 44	Ontwerp methaanhydraat carrier	62
Figuur 45	Ontwerp van een lossysteem met een “snakesandwich conveyor belt”	63
Figuur 46	Afkomst methaanemissies en toekomstvoorspelling (data van “US Environmental Protection Agency”)	66
Figuur 47	Toename van ¹³ C en ¹⁸ O op het einde van het Paleoceen	68
Figuur 48	Verband ijstijden en methaan- en koolstofdioxideconcentratie	70
Figuur 49	Voorspelling van de verandering van bodemwatertemperatuur voor de volgende 100 jaar. De stippellijn is de 300m isobaar. Met 1 de West continentale rand van Spitsbergen en 2 de Oost-Siberische Arctische ijskappen.	72
Figuur 50	Voorspelling van de verandering in dikte van de GHSZ voor de volgende 100 jaar. De stippellijn is de 300m isobaar.....	73

Figuur 51	Schematische voorstelling bodemverschuiving door methaanhydraatdissociatie, met verandering van de basis van de GHSZ.....	82
Figuur 52	Storegga landverschuiving en huidige BSR	82
Figuur 53	Bodemverschuiving door stijgend methaangas	83
Figuur 54	H/C verhouding van de globale, primaire energiebron.....	86
Figuur 55	Blue Whale I	88
Figuur 56	Prijs aardgas in US dollar per duizend standaard kubieke voet (of US dollar per mmBtu) volgens “New York Mercantile Exchange”	90
Figuur 57	Consumptie, productie en import van aardgas door de VS in biljoen kubieke voet. 91	
Figuur 58	Vergelijking verschillende transportmethodes van aardgas.	93

Lijst van tabellen

Tabel 1	Vergelijking koolstofdioxide en methaan.....	67
Tabel 2	Vergelijking verschillende methodes om aardgas te transporteren	93

Inleiding

De geschiedenis van methaanhydraten is geen onbeschreven blad. Reeds in 1811 beschreef de Britse chemicus Sir Humphry Davy gashydraten. In de jaren 30 van de twintigste eeuw beschouwde men methaanhydraten als hinderlijke objecten die aardgasleidingen blokkeerden, maar pas begin de jaren '70 zag men de veelbelovende eigenschappen van dit "vuurijs". Japan, het epicentrum van methaanhydraatonderzoek, benadrukt het belang van methaanhydraten door deze op te nemen in de top 5 van nieuwe energiebronnen.

Deze scriptie tracht te antwoorden op de centrale onderzoeksvraag: "Hoe worden methaanhydraten ontgonnen en getransporteerd?" Teneinde hierop te kunnen antwoorden dient men eerst te weten wat methaanhydraten zijn. Dit wordt beschreven in het eerste hoofdstuk. Niet enkel de samenstelling, maar ook het vormingsproces en de mondiale distributie worden hier besproken. Hoofdstuk twee onderzoekt de verschillende mogelijke detectietechnieken. De nadruk ligt hier op seismisch onderzoek en het bepalen van de gassaturatie. In het derde hoofdstuk worden de verschillende exploitatietechnieken geanalyseerd. Thermische stimulatie, decompressie en chemische inhibitorinjectie worden met al hun voor- en nadelen beschreven. Ook enkele complicatie van het ontginningsproces worden voorgesteld. Hoofdstuk vier beschrijft de transportfase van methaanhydraten. Aangezien hier nog niets ontwikkeld is, worden vooral de belangrijkste aspecten aangehaald voor het ontwerp van een "methane hydrate pellet carrier". Het volgende hoofdstuk geeft een eigen concept van hoe methaanhydraten ontgonnen en getransporteerd kunnen worden in de toekomst. Hoofdstuk 6 onderzoekt de invloed van natuurlijke methaanhydraatdissociatie en van de ontginning op het klimaat. Tenslotte beschrijft het laatste hoofdstuk de impact van methaanhydraatexploitatie op de economie.

Deze scriptie is een grondige studie over methaanhydraten waarin verschillende bronnen en eigen werk uniform zijn samengevoegd.

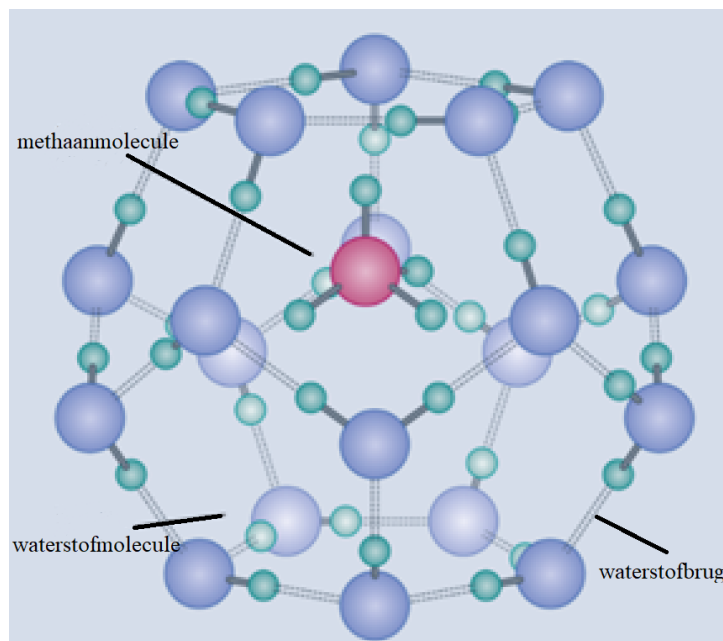
1 Wat zijn methaanhydraten?

Hydraten zijn vaste, kristallijne stoffen opgebouwd uit een raster van watermoleculen die “gastmoleculen” zoals methaan vasthouden (Qin, Hartmann, & Kuhs, 2018). De algemene chemische formule van een methaanhydraat is: $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, waarin “n” het aantal watermoleculen in de kooistructuur is.

1.1 Samenstelling

Om methaanhydraten te kunnen delven op de oceanabodem, moeten hun eigenschappen gekend zijn. Onder atmosferische omstandigheden is methaan een gas. Bij lagere temperatuur, hogere druk en in de aanwezigheid van water kunnen er vaste, ijsachtige methaanhydraten ontstaan.

Omdat methaanhydraten veruit de meest voorkomende soort hydraten zijn, worden andere soorten hydraten in deze scriptie niet behandeld. Strikt wetenschappelijk moet er gesproken worden over clathraten (insluitverbindingen) in plaats van hydraten, omdat er geen waterstofbruggen voorkomen tussen de methaanmoleculen en de watermoleculen. Er zijn wel vanderwaalskrachten¹ tussen de 2 verschillende moleculen, bovendien komen er waterstofbruggen voor tussen de watermoleculen. De term methaanhydraten is in de wetenschap wel algemeen geaccepteerd (Lonero, 2009).



Figuur 1 Voorstelling van methaanhydraat

Bron: Maribus (2014)

¹Vanderwaalskrachten zijn zwakke elektromagnetische krachten tussen atomen of moleculen.

In de volksmond zijn methaanhydraten beter gekend als methaanijs of “fire ice” (zie figuur 2). Men noemt dit zo omdat het lijkt alsof ijs brandt in een bevroren meer waar methaan aan het oppervlak gekomen is (zie figuur 3). In deze hydraten is methaan samengedrukt tot een dichtheid van ongeveer 160 keer deze van het natuurlijke gas (Maribus, Exzellenzcluster Ozean der Zukunft, & International Ocean Institute, 2014). 1 m³ van het methaanijs bevat dus 160 m³ methaangas, waardoor bij de sublimatie gas in grote hoeveelheden vrijkomt². Naast methaangas bevat 1 m³ methaanhydraten 0,8 m³ water. De dichtheid van methaanhydraten is vergelijkbaar met deze van ijs, namelijk 930 kg/m³. Methaanhydraten bevinden zich in het algemeen op een polaire continentaal plat en in sediment onder de zeebodem (S. E. Harrison, 2010). De bespreking van hydraten onder de permafrost valt buiten het doel van dit onderzoek, alhoewel er overeenkomsten zijn met deze van oceanische oorsprong.



Figuur 2 Brandend methaanijs

Bron: Chang (2013)



Figuur 3 Methaan onder lake Minnenwanka (Canada)

Bron: Agency (2015)

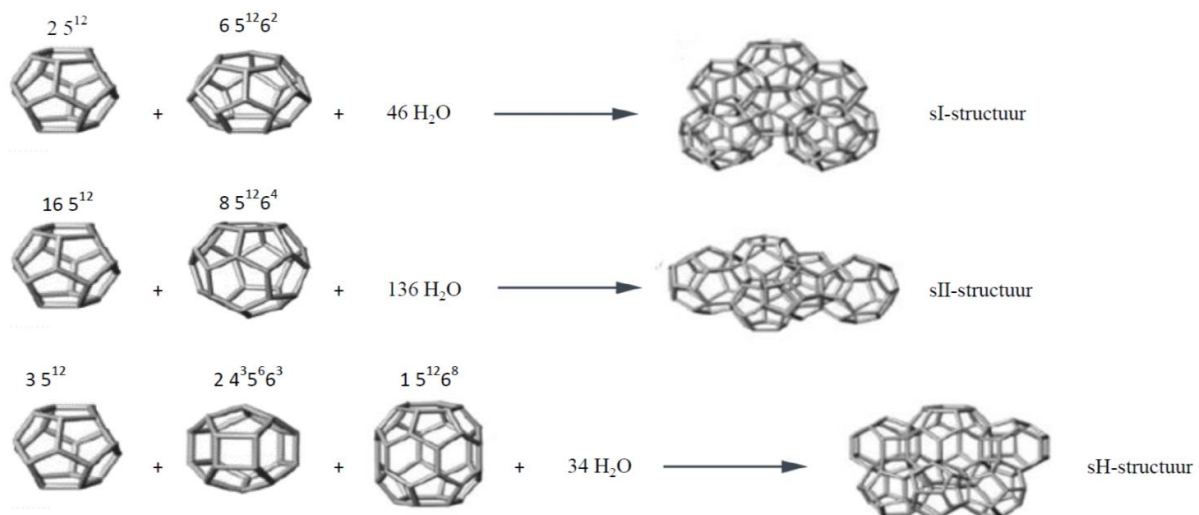
Gashydraten (en dus ook methaanhydraten) worden onderverdeeld in 3 structuren: I (sI), II (sII) en H (sH) (Andres-Garcia e.a., 2019).

- sI-hydraten bevatten kleine gasmoleculen zoals H₂, CO₂, maar ook methaan of ethaan, met een kleine bezettingsgraad. Er kan meer dan één gasmolecule in de kooistructuur zitten. Deze structuur ontstaat als eerste, maar is het minst stabiel door de kleine

²Dit is bij standaard omstandigheden. Op een diepte van 1000m verdubbelt het volume. Op een diepte van 500m bedraagt de expansiefactor 3,5. Verder is er 1 mol methaan voor 5,75 mol water en is de dichtheid ongeveer 0,9 kg/l.

bezettingsgraad. De structuur is als volgt: 2 5^{12} holtes/kooien (pentagonale dodecaëder) ($5,10 \text{ \AA}^3$) en 6 $5^{12}6^2$ (tetrakaidecaëder) holtes ($5,86 \text{ \AA}$). Deze hydraatstructuur bevat 46 H_2O ($2 \times 5 + 6 \times 6$) moleculen, met 8 CH_4 moleculen ($4,36 \text{ \AA}$), één in elke holte. Het hydratatiegetal n is bijgevolg 5,75 ($46/8$). Er zijn 5,75 watermoleculen per gasmolecule.

- sII-hydraten zijn groter dan de sI-structuur en kunnen methaan, ethaan, propaan of butaan bevatten. De grote gasmolecule zorgt ervoor dat de kooistructuur stabiel is. De structuur is als volgt: 16 5^{12} holtes en 8 $5^{12}6^4$ (hexakaidecaëder) holtes. Deze hydraatstructuur bevat 136 H_2O moleculen ($16 \times 5 + 8 \times 7$) en 24 CH_4 moleculen, één in elke holte. Het hydratatiegetal n is hier 5,66 ($136/24$). Zowel sI- en sII-hydraten kunnen gestabiliseerd worden door het opvullen van 70% van de holten door één enkele gasmolecule en worden hierdoor simpele hydraten genoemd (Demirbas, 2010).
- sH-hydraten hebben een hexagonale structuur en kunnen moleculen groter dan de sII-structuur bevatten (zoals koolwaterstoffen met een diameter groter dan die van butaan). De structuur is als volgt: 3 5^{12} holtes, 2 $4^35^66^3$ (onregelmatige dodecaëder), 1 $5^{12}6^8$ (icosaëder) holtes en 34 H_2O moleculen. De $5^{12}6^8$ holte is te groot voor een methaanmolecule. Bijgevolg moeten er 2 of meer moleculen in deze holte zitten om het te stabiliseren, om instorting te vermijden.



Figuur 4 Verschillende hydraatstructuren

Bron: Bewerkt van Siazik, Malcho, & Lenhard (2017)

Na het ontstaan van de sI-structuur transformeert de hydraat naar de sII-structuur bij 100 MPa en vervolgens naar de sH-structuur bij 600 MPa. Chou e.a. (2000) geeft kennis van de

³De ångström (\AA) is een lengte-eenheid gelijk aan 10^{-10}m .

bevordering van deze overgangen door de aanwezigheid van ethaan en propaan. Alhoewel het sI-hydraat het meeste voorkomt, zijn het sII- en sH-hydraat stabielere.

1.2 Vormingsproces

1.2.1 Oorsprong methaan

Methaanhydraten kunnen enkel op een natuurlijke manier ontstaan wanneer er voldoende methaan voor handen is. Methaan kan op verschillende manieren ontstaan (Archer, 2007):

- Methaan uit diepere aardlagen: Methaan dat vrijkomt door vulkanische gassen en via hydrothermale bronnen (spleten of scheuren in de korst van de aarde). Methaan van deze oorsprong is in hoeveelheid te verwaarlozen ten opzichte van biogeen en thermogeen methaan.
- Biogeen methaan: Ontstaat wanneer organische materie (biomassa) wordt afgebroken door micro-organismen. Deze biomassa bestaat uit afgestorven plankton dat naar de bodem zinkt en daar over een lange tijd een sedimentlaag met een hoog gehalte aan organisch materiaal opbouwt. *Methanogenic archaea* (methaan producerende bacteriën) zorgen door methanogenese in een anoxisch milieu voor:
 - Hydrogenotrofische methanogenese: $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
($\Delta G = -130 \text{ kJ/mol}$, door cytochrom⁴-afwezige *Methanogenic archaea*) (Müller, Blaut, & Gottschalk, 1993).
 - Acetoclastische methanogenese: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ($\Delta G = -33 \text{ kJ/mol}$, door *Methanosarcina* en *Methanosaeta*) (Miyamoto & Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1997)
 - Methylotrofische methanogenese: $4 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
($\Delta G = -105 \text{ kJ/mol}$, door cytochrom-aanwezige *Methanogenic archaea*) (Matassi, 2017).

Biogeen methaan kan zowel boven als onder de GHSZ (gashydraat stabiliteitszone) gevormd worden. Onderzoekers (Chong, Yang, Babu, Linga, & Li, 2016) linken biogeen methaan aan sI-hydraten. Ongeveer 99% van het methaan in methaanhydraten is van biogene oorsprong.

⁴Een cytochrom is een proteïne die elektronen kan transporteren door een chemische groep, genaamd heemgroep.

- Thermogeen methaan (abiologisch): Wordt op een heel andere manier dan biogeen methaan gevormd, namelijk zonder micro-organismen, veel dieper in de zeebodem en onder hogere temperaturen. Het productieproces valt te vergelijken met dat van ruwe aardolie. Op enkele kilometers onder de zeebodem, onder hoge druk en temperaturen worden de restanten van biomassa (zoöplankton) in rotsmassa omgezet in methaan. Deze omzetting is een chemisch proces gedreven door warmte. 3 stappen kunnen onderscheiden worden, die elk een hogere temperatuur vereisen en dus dieper onder de zeebodem gebeuren (Tissot & Welte, 1978):
 - Diagenese: Nadat de biomassa een sedimentlaag op de zeebodem heeft gevormd, wordt deze laag omgezet in een geconsolideerd gesteente⁵. Chemische en microbiologische reacties verwijderen zuurstof, stikstof, zwavel en water van het sediment. Kerogeen⁶ wordt hierbij gevormd. Dit gebeurt bij een temperatuur lager dan 50°C.
 - Catagenese: Na de diagenese is er het thermisch kraken van het kerogeen. Hoe hoger de temperatuur en druk, hoe completer het kraken is en hoe kleinere en lichtere koolwaterstoffen zich vormen. Dit gebeurt bij een temperatuur tussen 60 en 200°C.
 - Metagenese: Dit is de productie van methaan uit kerogeen afkomstig van de catagenese, bij hoge druk en bij een temperatuur hoger dan 200°C.

Thermogeen methaan wordt onder de GHSZ gevormd en wordt vooral gelinkt aan sII- en sH-hydraten (Chong e.a., 2016).

De oorsprong van het gas in een hydraatreservoir kan achterhaald worden aan de hand van de ratio van methaan (C_1) ten opzichte van ethaan (C_2) en propaan (C_3):

$$\frac{C_1}{C_2 + C_3}$$

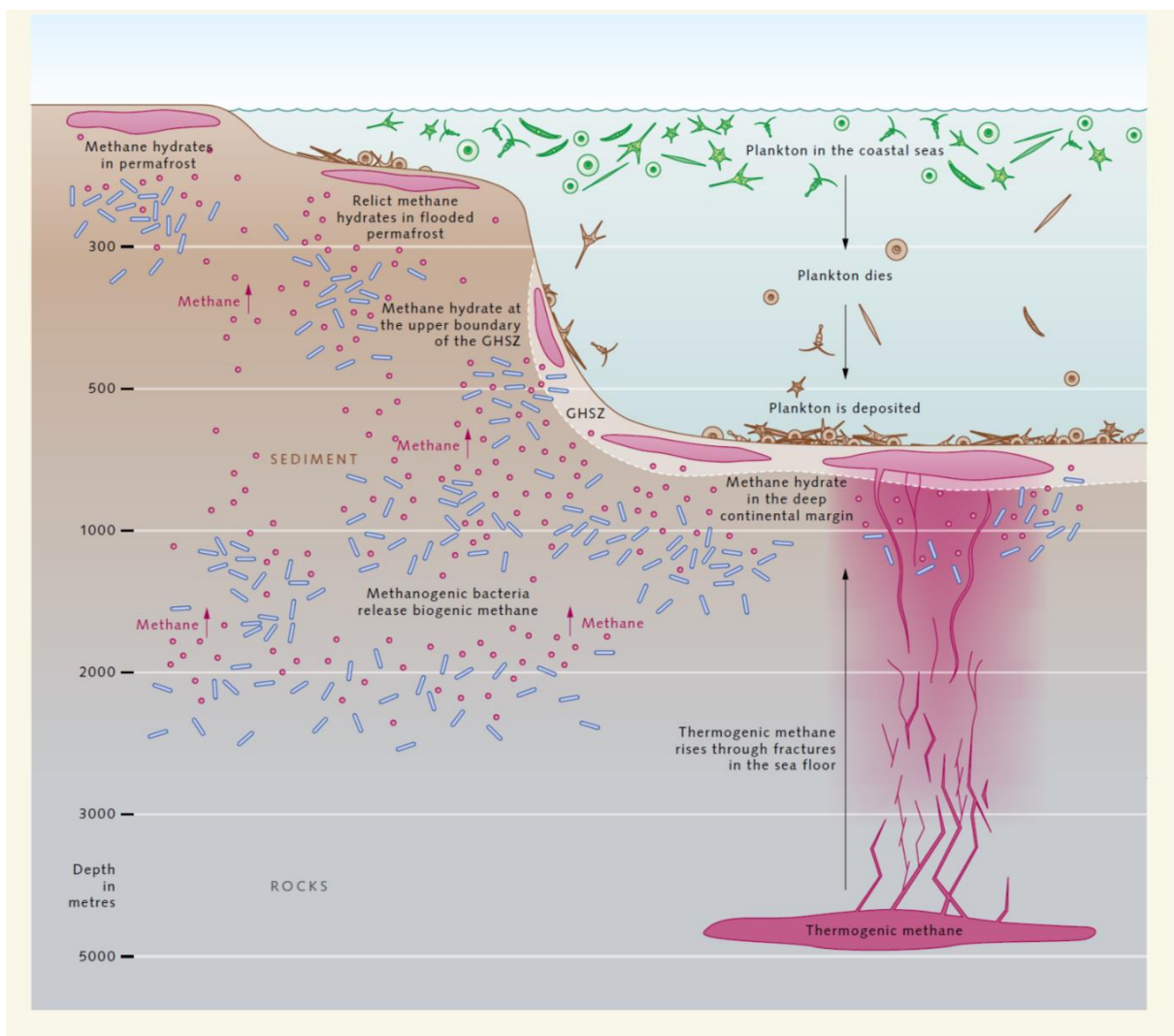
De oorsprong is zuiver biogeen indien deze ratio groter is dan 1000 en zuiver thermogeen indien kleiner dan 100. Tussen 100 en 1000 is de oorsprong een mix van bovenstaande (Bernard,

⁵Sediment dat omgezet is in rotsgesteente door compressie, door afzetting in de poreuze holten of door chemische of fysische reacties.

⁶Kerogeen is een verzamelnaam van gefossiliseerd, onoplosbaar organisch materiaal gevonden in sedimentair gesteente, waaruit later aardolie en aardgas gevormd kan worden.

Brooks, & Sackett, 1978). Een andere methode is het bepalen van de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, ofwel de verhouding tussen de stabiele ^{13}C isotopen en de stabiele ^{12}C isotopen van het staal ten opzichte van deze verhouding van het “Pee Dee Belemnite”, een marine fossiel die als standaard gebruikt wordt (Rogers, 2015).

Methaan kan zich op bovenstaande manieren vormen in de GHSZ of het kan via vloeistoffen naar de hoger gelegen GHSZ getransporteerd worden. De daling van oplosbaarheid van methaan in water bij lager wordende temperatuur en druk zorgt voor oververzadiging van de vloeistof. Hierdoor accumuleert methaan in het sediment en ontstaan er methaanhydraten (Davie & Buffett, 2001).



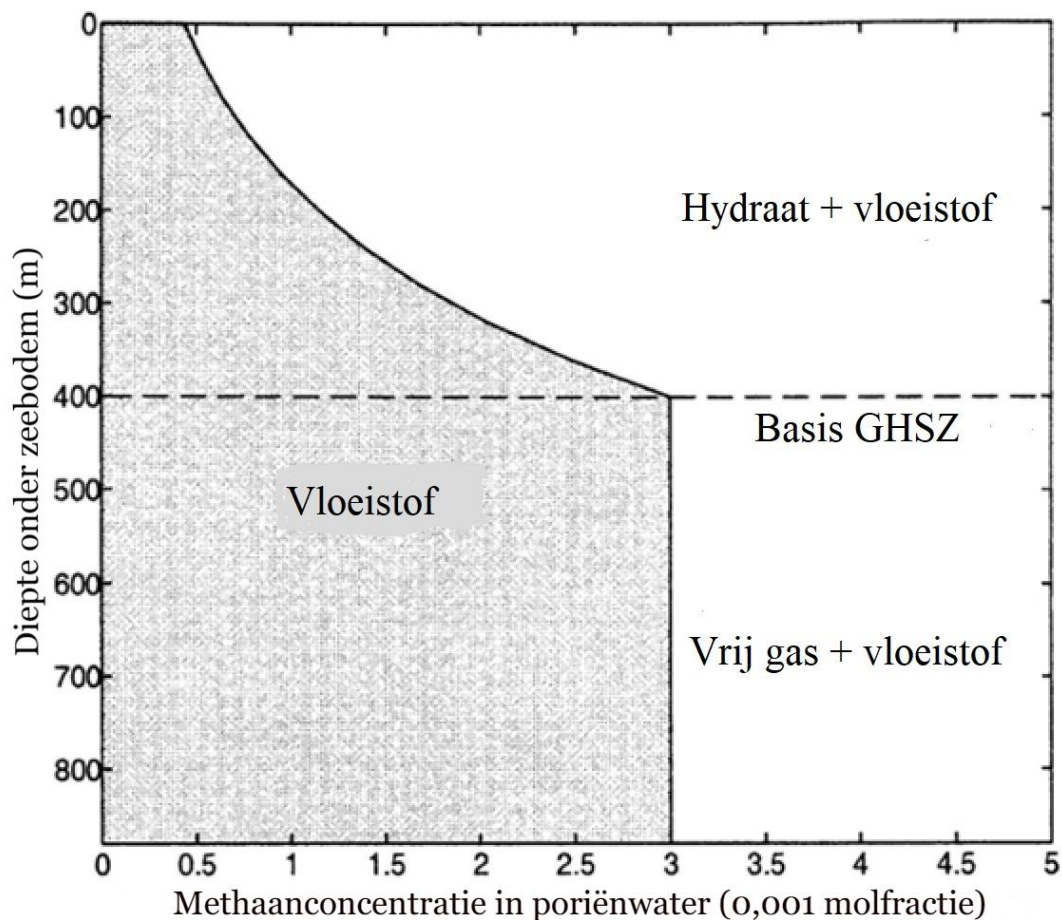
Figuur 5 Voorstelling productieproces methaan

Bron: Maribus, Exzellenzcluster Ozean der Zukunft, & International Ocean Institute (2014)

1.2.2 Condities

Er zijn 3 voorwaarden voor het ontstaan van methaanhydraten: de juiste temperatuur, de juiste druk en voldoende methaan. Per volume water moet er 150 volumes methaangas voor handen zijn (er is steeds voldoende water aanwezig, vermits in deze scriptie enkel hydraten op/onder de zeebodem besproken worden). Zoals op de kaart (Figuur 12, pagina 18) te zien is, is aan deze voorwaarden vaak voldaan in kustwateren (in het bijzonder op de continentale hellingen en een diepte groter dan 500m). Kustwateren zijn vaak rijk aan plankton (o.a. door de monding van voedingsrijke rivieren), waardoor er een rijke sedimentlaag van dode biomassa wordt afgezet. Verder verwijderd van de kust, daalt de hoeveelheid plankton en bijgevolg vermindert de methaanproductie. De noodzakelijke hoeveelheid methaangas is de beperkende factor, de juiste temperatuur en druk condities komen voor op veel plaatsen.

Gashydraatvorming wordt in de literatuur beschreven als kristallisatie, gekenmerkt door 2 belangrijke stappen, namelijk nucleatie en groei (Ke, Svartaas, & Chen, 2019). Nucleatie is het verzamelen van watermoleculen rond een methaanmolecule met als drijvende kracht het verschil in chemisch potentiaal tussen water in de vloeibare fase en de hydraatfase (Skovborg



Figuur 6 Voorstelling van oplosbaarheid van methaan in poriënwater in functie van de diepte onder de zeebodem
Bron: Davie & Buffett (2001)

& Rasmussen, 1994). Nucleatie start eenmaal het zeewater is verzadigd met methaan⁷ (Kulongoski e.a., 2018). Dit gebeurt voornamelijk bij de gas-water interface waar de gas concentratie het hoogste is. Berekeningen tonen aan dat de oplosbaarheid van methaan in poriënwater stijgt van de zeebodem tot de basis van de GHSZ. In de GHSZ is de oplosbaarheid onafhankelijk van de druk (door de kleine samendrukbaarheid van beide water en hydraat), maar stijgt deze wel bij een stijging van temperatuur. Onder de GHSZ is de oplosbaarheid recht evenredig met de druk (door de samendrukbaarheid van gassen), maar omgekeerd evenredig met de temperatuur (Thakur & Rajput, 2011). Onder de basis van de GHSZ, eveneens onder de GHSZ zijn er geen noemenswaardige verschillen in oplosbaarheid van methaangas.

Ook de juiste temperatuur en druk⁸ zijn noodzakelijk. De ijskristallen groeperen zich in een kooistructuur waarin ze een methaanmolecule vangen⁹. Buiten de vanderwaalskrachten zijn er geen verbindingen tussen de water- en gasmoleculen. Het is de aanwezigheid van de gasmolecule dat het hydraat stabiel en sterker maakt dan de ijskristallen en methaanmolecule afzonderlijk. Hierdoor kunnen afzonderlijke hydraatmoleculen meerdere hydraatmoleculen rond zich bouwen, dit is de groeifase.

Methaanhydraten zijn niet-stoichiometrisch, wat inhoudt dat niet in elke kooi een methaanmolecule hoeft te zitten. De chemische compositie is hierdoor niet vaststaand. Wel dient er een minimum aantal holtes gevuld zijn, anders zou het hydraat in elkaar storten. Zoals reeds vermeld, voor de meest voorkomende hydraat (de sI-structuur) volstaat er een opvulling van 70% (Demirbas, 2010). De opvulling is afhankelijk van de druk, temperatuur en de aanwezige gassen. De snelheid van de hydraatvorming is niet alleen afhankelijk van de druk en temperatuur, maar ook van warmte en massa-verplaatsing (Demirbas, 2010). Koeling is nodig om de geproduceerde warmte van de hydraatformatie tegen te gaan. Massatransport is noodzakelijk om het methaangas op te lossen in water en om dit methaangas te laten stijgen in poreus sediment en zo in contact te brengen met de groeiende hydraatstructuur. Het debiet van deze stroming in poreus sediment kan berekend worden via de wet van Darcy: $Q = -K \cdot \frac{dh}{dl}$, waar K de doorlatendheidscoëfficiënt van het sediment is, h de waterhoogte en l de lengte. Bij grofkorrelige sedimenten zal K groot zijn, wat leidt tot een hoog debiet en dus ook een snelle hydraatvorming. Op deze manier kan de wet van Darcy gebruikt worden om methaanhydraten

⁷Ter indicatie bij 28 mg/L bij atmosferische omstandigheden.

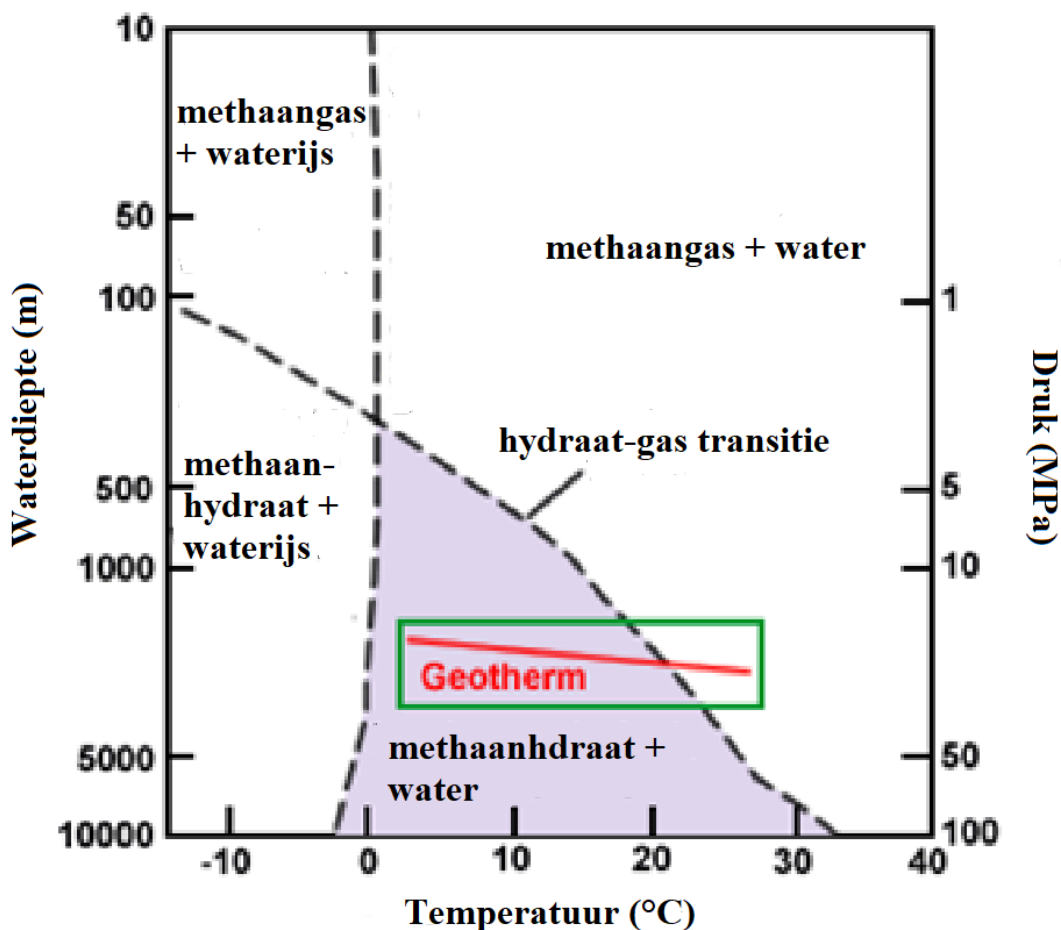
⁸Bijvoorbeeld bij 41 keer de atmosferische druk en 278 K (4,85°C)

⁹Door de hoge druk zijn de methaanmoleculen en watermoleculen dicht genoeg bij elkaar gekomen.

te detecteren (Lonero, 2009). Opmerkelijk is dat bij hydraten de soort gasmolecule (bv. methaan of ethaan) geen invloed heeft op de sterkte van het hydraat, zolang deze maar klein genoeg is om de kooistructuur op te vullen (Lonero, 2009).

1.3 Gashydraat stabiliteitszone

“Gas Hydrate Stability Zone” (GHSZ, zie Figuur 7 en Figuur 8) is de zone, met de juiste condities, waarin de hydraten in een stabiele vorm voorkomen. Boven de GHSZ is de druk te laag opdat het methaan en het water met elkaar zouden reageren. Onder de GHSZ is het te warm doordat je te ver van het aardoppervlak en te dicht bij de aardkern zit. Buiten de GHSZ is methaan een vrij gas of is het opgelost in water en komt het niet langer voor als methaanijs. De positie en dikte van de GHSZ verschilt van locatie tot locatie (zie Figuur 13, pagina 18).

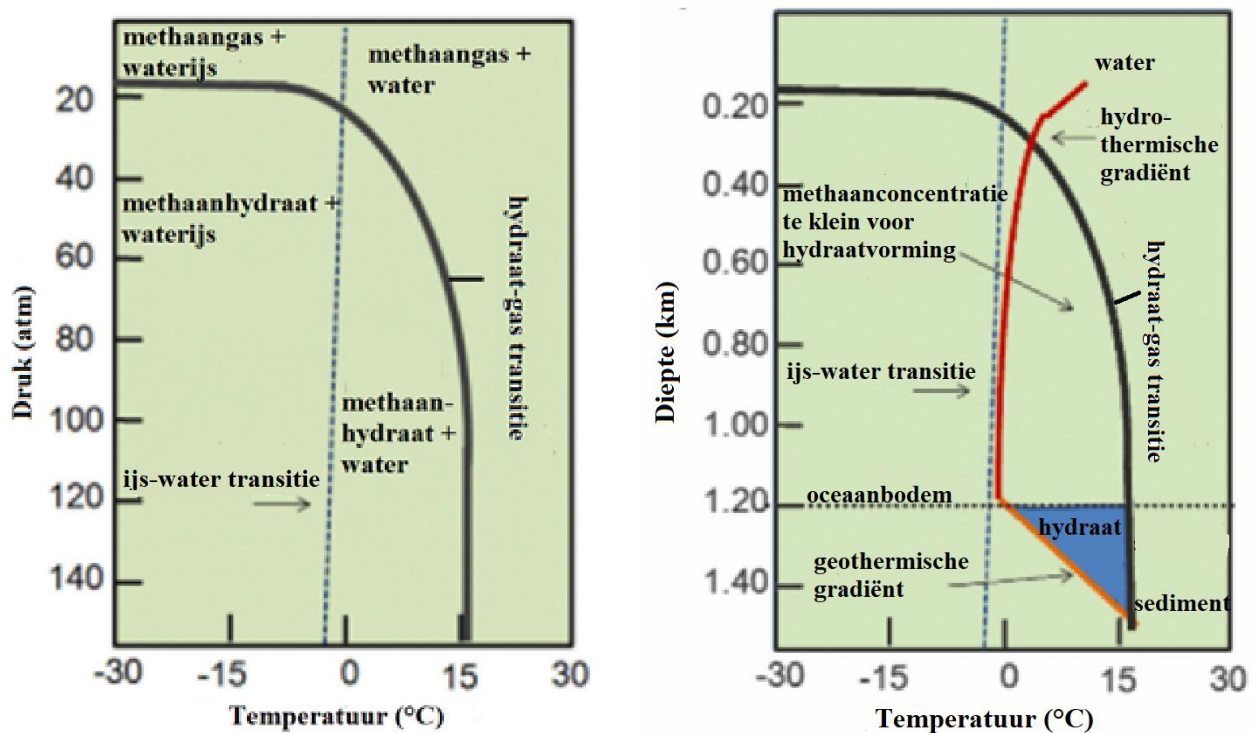


Figuur 7 Methaanhydraat stabiliteitszone (GHSZ-zone)

Bron: King (2005)

Grafisch wordt een GHSZ voorgesteld op een fasediagram. Methaanhydraten zijn stabiel bij een druk groter dan 35 bar en lage temperaturen (0-20°C). Onder 350m waterdiepte is de druk hoog genoeg, maar onder de zeebodem, zoals vermeld, stijgt de temperatuur door dichterbij de

aardkern te komen¹⁰ (Maribus e.a., 2014). Bij temperaturen hoger dan 30°C zijn er volgens het diagram geen methaanhydraten meer stabiel. Dit is echter wel de plaats waar er veel methaanproductie is. Methaانبellen stijgen vanuit grote bodemdiepten naar koudere poreuze sedimenten dichtbij de zeebodem waar de hydraten gevormd worden. Op de vormingsplaats van methaanhydraten heerst er dus een voldoende hoge druk en lage temperatuur. Hoe warmer het water, hoe groter de druk moet zijn. In polaire wateren vind je methaanhydraten op 300m waterdiepte, terwijl dit in de tropen op 600m is. Algemeen gezien worden de meeste methaanhydraten op een waterdiepte 500-3000m gevonden.



Figuur 8 Fase diagram methaanhydraten (links, a) en stabiliteitszone methaanhydraten (rechts, b)

Bron: Harrison (2010)

Op Figuur 8(b) zien we de GHSZ in het blauw in functie van de diepte en de temperatuur. De fasegrens (hydraat-gas transitie) verdeelt het methaan als hydraat (methaanijs) links van de lijn en methaangas rechts van de lijn. Het duidt meteen ook de grens aan van de GHSZ. De hydrothermische gradiënt duidt de watertemperatuur aan. De geothermische gradiënt¹¹ duidt de temperatuur van het sediment aan, dat stijgt met de diepte onder de bodem (Dorritie, 2007). Methaanhydraten kunnen zich vormen wanneer de lokale condities (geotherm) kouder zijn dan de fasegrens, tenminste als er voldoende methaan aanwezig is. Hoe groter de geothermische

¹⁰De geotherm (of geothermische gradiënt) is de toename van temperatuur met de diepte in de ondergrond. Dit is gemiddeld een stijging van 25°C per km, maar varieert sterk afhankelijk van locatie.

¹¹Varieert van 1,5 tot 3,0°C per 100m. Op de figuur: 3°C/100m.

gradiënt (horizontaler), hoe ondieper de GHSZ komt te liggen. Bovenstaande grafieken geven enkel aan waar methaanhydraten stabiel zijn, niet waar ze voorkomen in de natuur. De meeste methaanhydraten bevinden zich in een zone net boven de basis van de GHSZ (grootste diepte waar methaanhydraten stabiel zijn). Dit doordat de methaanconcentratie hier hoog is, omwille van twee redenen. Ten eerste vanwege de stijgende oplosbaarheid van methaan met groter wordende diepte en ten tweede omdat het methaangas vanuit grotere diepten naar boven komt. Net boven de basis van de GHSZ zijn methaanhydraten het minst stabiel (Chaplin, 2003). De stabiliteit van de methaanhydraten in de GHSZ stijgt met een kleiner wordende diepte. De dalende druk heeft een kleiner effect dan de dalende temperatuur. Bijgevolg hebben methaanhydraten dicht bij de zeebodem de meeste energie nodig om te dissociëren en de grootste concentraties van methaanhydraten de minste energie. Dit is voordelig voor de ontginning van methaanhydraten.

Bemerkt dat elke GHSZ specifiek is voor de gassamenstelling, afhankelijk van de structuur (sI, sII of sH) kunnen er naast methaan nog andere gassen (weliswaar in mindere mate) voorkomen. Bemerkt eveneens dat de GHSZ in tropische regionen dieper zal liggen in tegenstelling tot polaire regionen, aan de hand van de hydraat-gas transitie. Dit aangezien de temperatuur op grote diepte hoger is in de tropen dan op de polen.

1.3.1 Invloed gassamenstelling, zoutgehalte en natuurlijke gassen

De grafieken van de GHSZ zijn opgesteld voor een gassamenstelling van 100% methaangas. Zo ligt de basis van de GHSZ in de Golf van Mexico (voor een druk gelijk aan 2500m diepte) bij 21°C (Marcelle-De Silva & Dawe, 2011). Bij een zelfde druk maar een samenstelling van 93% methaan, 4% ethaan, 1% propaan en lichte koolwaterstoffen ligt de basis van de GHSZ op 23°C. Indien de samenstelling 62% methaan, 9% ethaan, 23% propaan en zware koolwaterstoffen is, ligt de basis van de GHSZ op 28°C

Bovendien spelen parameters als zoutgehalte en bepaalde gassen ook een rol. Een hoger zoutgehalte verschuift de fasengrens naar links. Zo verschuift het equilibrium 1,5°C naar een lagere temperatuur voor zeewater (massafractie 3,5% natriumchloride) ten opzichte van zuiver water (Loret, 2019). Thakur & Rajput (2011) verklaren dit door het inhibitie-effect van opgeloste zouten als electrolyten op de hydraatvorming. Deze opgeloste ionen doen het chemisch potentiaal van water dalen, waardoor het vriespunt daalt. Een bijkomend effect van een hoger zoutgehalte is dat de oplosbaarheid van methaan in water daalt. Bijgevolg is er minder

methaangas nodig voor hydraatvorming. Deze 2 effecten neutraliseren elkaar gedeeltelijk. Aan de ene zijde het zoutgehalte dat de oplosbaarheid van methaan doet dalen. Aan de andere zijde het zoutgehalte dat als inhibitor van methaanhydraatvorming functioneert. Volgens Tishchenko, Hensen, Wallmann, en Wong (2005) is de dalende oplosbaarheid significanter dan de inhibitor. De aanwezigheid van natuurlijke gasen zoals bijvoorbeeld CO₂ en H₂S verschuift de fasengrens naar rechts (Chaplin, 2003).

Indien er vrij methaangas in de GHSZ aanwezig is zal de geothermische gradiënt stijler worden, door de lage thermische geleidbaarheid van methaangas. Hierdoor zal de temperatuur aan de basis van de GHSZ stijgen (zie Figuur 7).

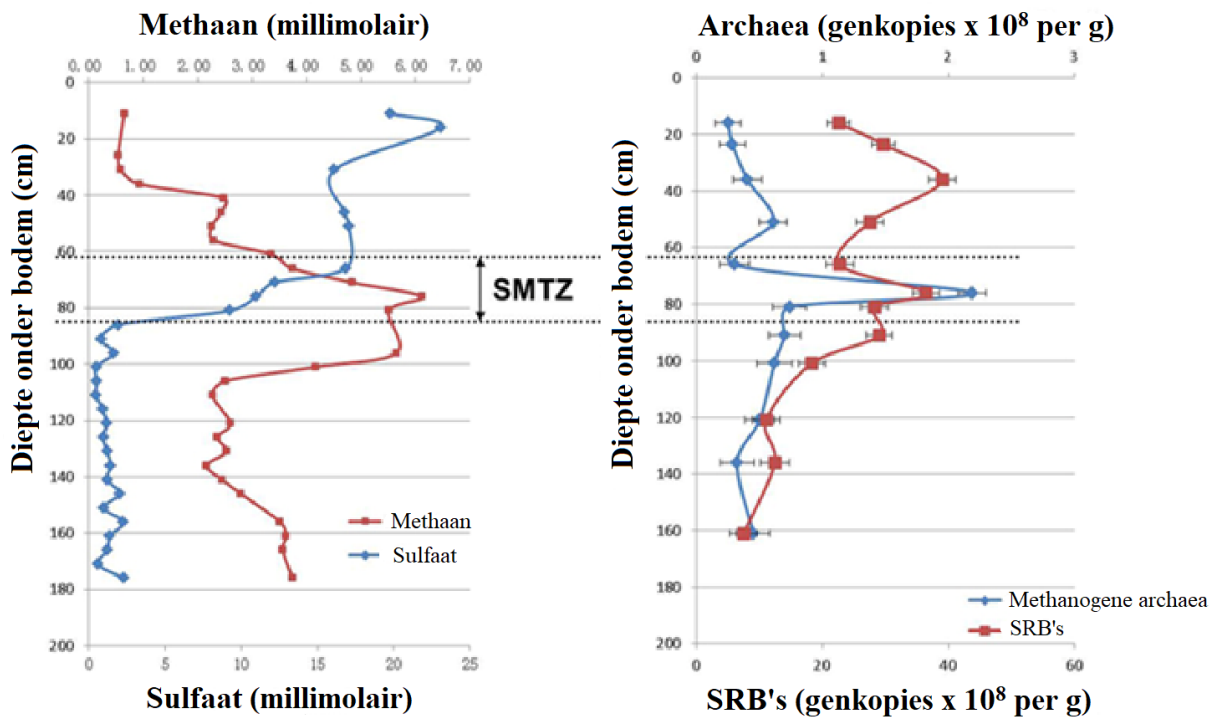
1.4 Afbraak methaan

In de GHSZ zijn methaanhydraten het stabielste op de zeebodem, maar ze zijn hier eerder zeldzaam. Anaerobe bacteriën (methanogene archaea en sulfaat reducerende bacteriën of SRB's) zetten methaan om in waterstofcarbonaat door middel van de reductie van sulfaten tot sulfiden: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ (Maribus e.a., 2014). Deze reactie wordt de sulfaat-afhankelijke anaerobische methaanoxidatie genoemd en gebeurt niet enkel op de bodem, maar voornamelijk bij de methaan-sulfaat interface. Deze interface wordt de sulfaat-methaan transitiezone (SMTZ) genoemd. Dit is een sedimentlaag, enkele meters onder de zeebodem, met een dikte van enkele tientallen centimeters. De diepte en dikte van de SMTZ zijn sterk afhankelijk van de locatie. De SMTZ wordt gekenmerkt door het voorkomen van zowel methaan als sulfaat (concentratie blijft relatief laag door het verbruik in de anaerobische methaanoxidatie) en een verhoogde microbiologische activiteit (B. K. Harrison, Zhang, Berelson, & Orphan, 2009). Er is een sterke daling van methaan- en sulfaatconcentratie, respectievelijk boven en onder de SMTZ.

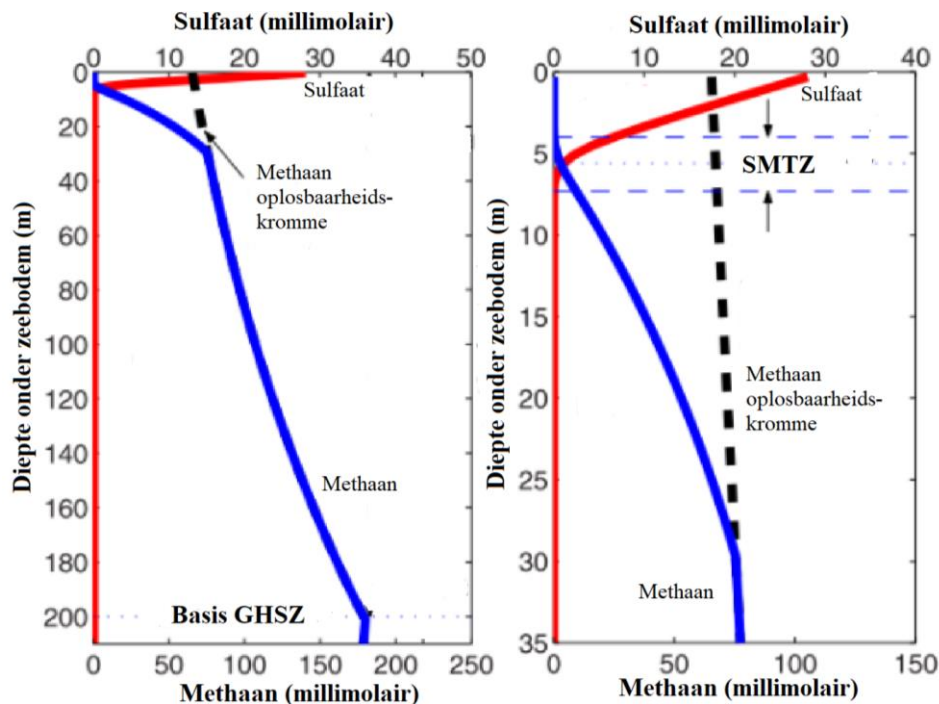
Boven de SMTZ is er de anaerobe sulfaatademhaling door de SRB's: $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HCO}_3^-$. In de SMTZ gebeurt de sulfaat-afhankelijke anaerobische methaanoxidatie. Door de consumptie van methaan in de SMTZ zullen er zich geen methaanhydraten vormen. Bij locaties met een dunne GHSZ en zwakke stijgende methaanstroom kan de SMTZ dieper liggen dan de basis van de GHSZ. Bijgevolg zullen er geen methaanhydraten zijn desondanks de temperatuur en druk dit toestaan. Onder de SMTZ is er de reeds beschreven hydrogenotrofische methanogenese door de methanogene archaea: $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (zie hoofdstuk 1.2,

pagina 6). Hierdoor is er onder de SMTZ een verhoogde methaanconcentratie ten opzichte van boven de SMTZ.

Figuur 9 is een voorbeeld van de SMTZ op de Jiulong (Chinese rivier). Figuur 10 is een algemene voorstelling van de SMTZ, met ook de GHSZ en de methaan oplosbaarheidscurve.



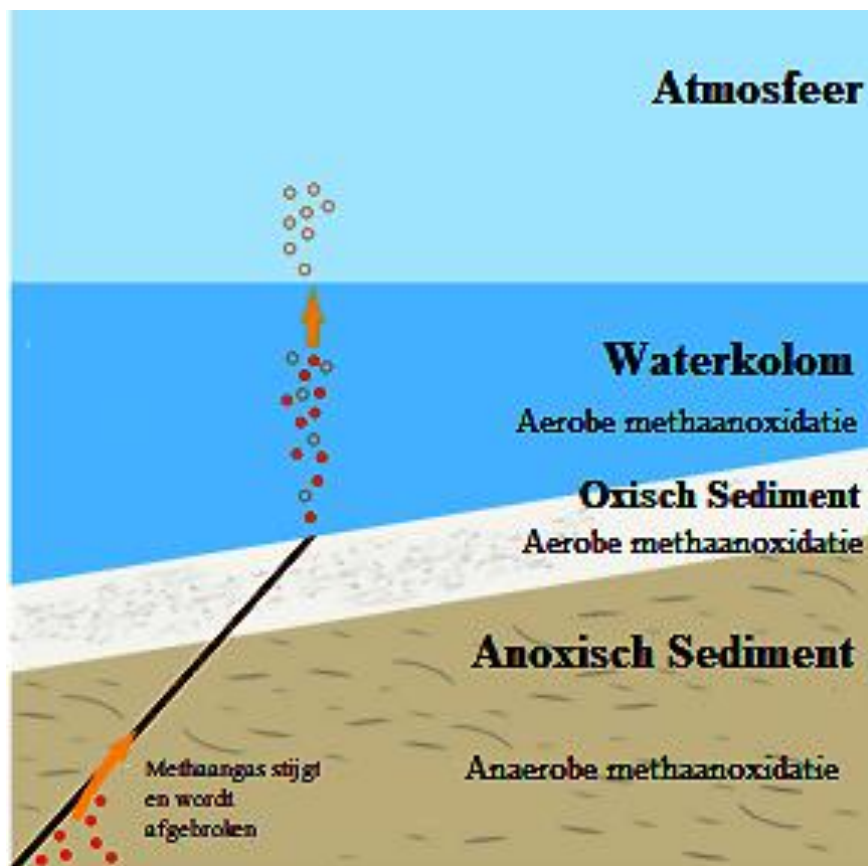
Figuur 9 Voorbeeld van SMTZ op de Jiulong
Bron: Li, Wang, Chen, Yin, & Xiao (2012)



Figuur 10 Algemene voorstelling van SMTZ met methaan- en sulfaatconcentratie in functie van de diepte onder de zeebodem
Bron: Bhatnagar, Chapman, Dickens, Dugan, & Hirasaki (2008)

Een deel van het methaan dat nog niet afgebroken is op en onder de zeebodem zal door aerobe bacteriën (methanotrofen) oxideren tot koolstofdioxide en water. De oxidatie van methaan start door het enzym methaan mono-oxygenase, waarin zuurstof gebruikt wordt om methanol te vormen. Vervolgens wordt methanol in formaldehyde, formaldehyde in methaanzuur en methaanzuur in koolstofdioxide omgezet door verschillende dehydrogenases (Acha, Alba, & Thalasso, 2002). Dit heeft als nadelige gevolgen daling van de pH (verzuring) en zuurstofverarming van oceanen.

De veralgemeende weg is: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Maribus e.a., 2014). Dit proces wordt de aerobe methaanoxidatie genoemd. Methaan zal dus langzaam vanuit diep onder de zeebodem op zijn weg naar het zeeoppervlak afgebroken worden, eerst anaeroob en dan aerob. Hoe dieper het startpunt, hoe minder methaan de bovenste waterlagen en atmosfeer zal bereiken.



Figuur 11 Afbraak van stijgend methaangas

Bron: Bewerkt van Beaudoin, Y. C. e.a. (2014)

Methaanhydraten kunnen dus zowel in de waterkolom als op de zeebodem in de GHSZ voorkomen. In hoeveelheid zijn deze te verwaarlozen ten opzichte van methaanhydraten onder de zeebodem. Aangezien methaanhydraten een kleinere dichtheid hebben dan zeewater

(namelijk 930 kg/m^3 ten opzichte van 1028 kg/m^3), zullen methaanhydraten op de zeebodem loskomen en stijgen in de waterkolom. Deze komen uiteindelijk buiten de GHSZ en dissociëren.

1.5 Distributie

Ondanks het feit dat methaanhydraten een nieuwe potentiële energiebron en een factor in de klimaatopwarming zouden kunnen zijn, is er nog weinig bekend over de distributie, grootte en diepte van hydraatvoorraden op aarde. Onderzoekers (Krey e.a., 2009) schatten de totale mondiale hoeveelheid tussen de 1000 en 10 000 miljard ton. ter vergelijking, de totale hoeveelheid fossiele brandstof wordt geschat op 5000 miljard ton. De totale geschatte hoeveelheid organisch gebonden koolstof in gashydraten is dus ongeveer tweemaal de hoeveelheid van deze in fossiele brandstoffen (Demirbas, 2010). Verder onderzoek is noodzakelijk om te weten hoeveel van deze voorraad effectief ontginbaar is.

Volgens Lonero (2009) gaan hydraten zich sneller vormen in grofkorrelige sedimenten dan in fijnkorrelige sedimenten (belangrijke factor om methaanhydraten te vinden). Lonero verklaart dit door de permeabiliteit¹² van de bodem. Bij grofkorrelige sedimenten is de doordringbaarheid groot, waardoor er veel water aanwezig is voor de vorming van methaanhydraten. Hierdoor is de methaanhydraatsaturatie in grofkorrelige sedimenten (60-90%) groter dan bij fijnkorrelige (1-12%). Bovendien is er in grofkorrelig sediment meer ongebonden water aanwezig in de poriën van het sediment om hydraten te vormen dan in fijnkorrelig sediment (Lu e.a., 2011). Niettemin wordt er algemeen aangenomen dat wereldwijd het merendeel van de methaanhydraten te vinden zijn in fijnkorrelige sedimenten, door een alsnog onbekende reden (Beaudoin, Y. C., Waite, W., Boswell, R., & Dallimore, S. R., 2014).

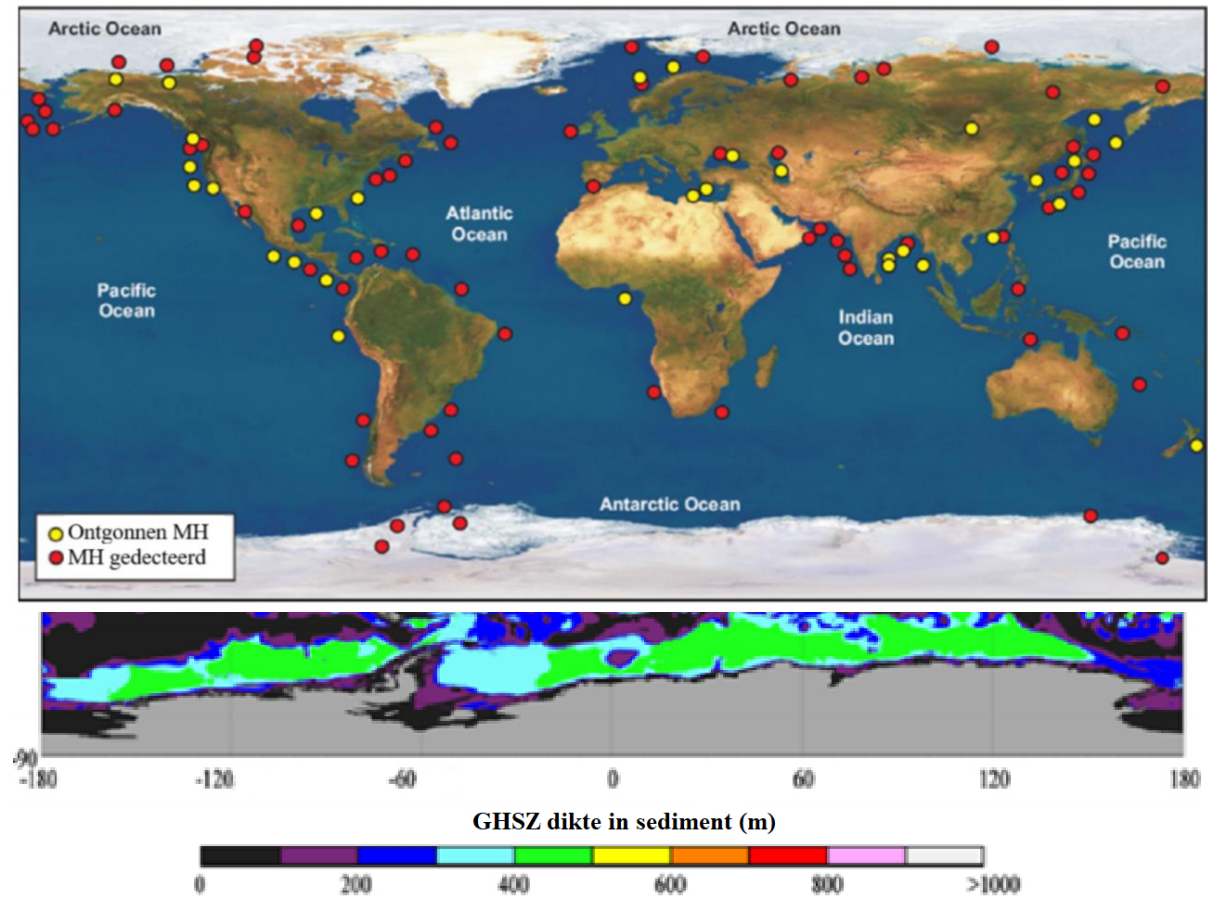
Onderzoekers zijn het er over eens dat het merendeel van de methaanhydraten wijd verspreid is, lage concentraties heeft en zich in fijnkorrelig sediment bevindt (Chong e.a., 2016). Maar lokaal zijn er grote, hoog geconcentreerde voorraden. Deze werden reeds (jaren '70) gedetecteerd op de grensgebieden van continentale platen en in gebieden waar oceaanstromingen samenkomen (Birchwood, Dai, & Shelander, 2010). Deze gebieden zijn immers rijk aan plankton waardoor er een grote opbouw is van biomassa en dus ook van methaan. Ruppel en Kessler (2017) stellen dat het overgrote deel van methaanhydraten zich bevinden op continentale hellingen (waterdiepte groter dan 500m) en dat reservoirs van

¹²De mogelijkheid van water of methaangas om de sedimentlagen te passeren.

methaanhydraten op abyssische vlakten¹³ eerder zeldzaam zijn. Figuur 12 toont aan waar er methaanhydraten ontdekt en ontgonnen zijn. Figuur 13 toont dan weer de geschatte dikte van de GHSZ. Uit deze figuur blijkt het enorme potentieel van deze grondstof. Alhoewel de USA de grootste hoeveelheid gashydraten zou bevatten (zie Figuur 14), kan men met zekerheid zeggen dat Japan het verste staat in de ontwikkeling van exploitatietechnieken. Meerdere succesvolle testen werden reeds uitgevoerd in de Nankai Trog.

Figuur 12 distributie van ontgonnen en gedetecteerde methaanhydraten

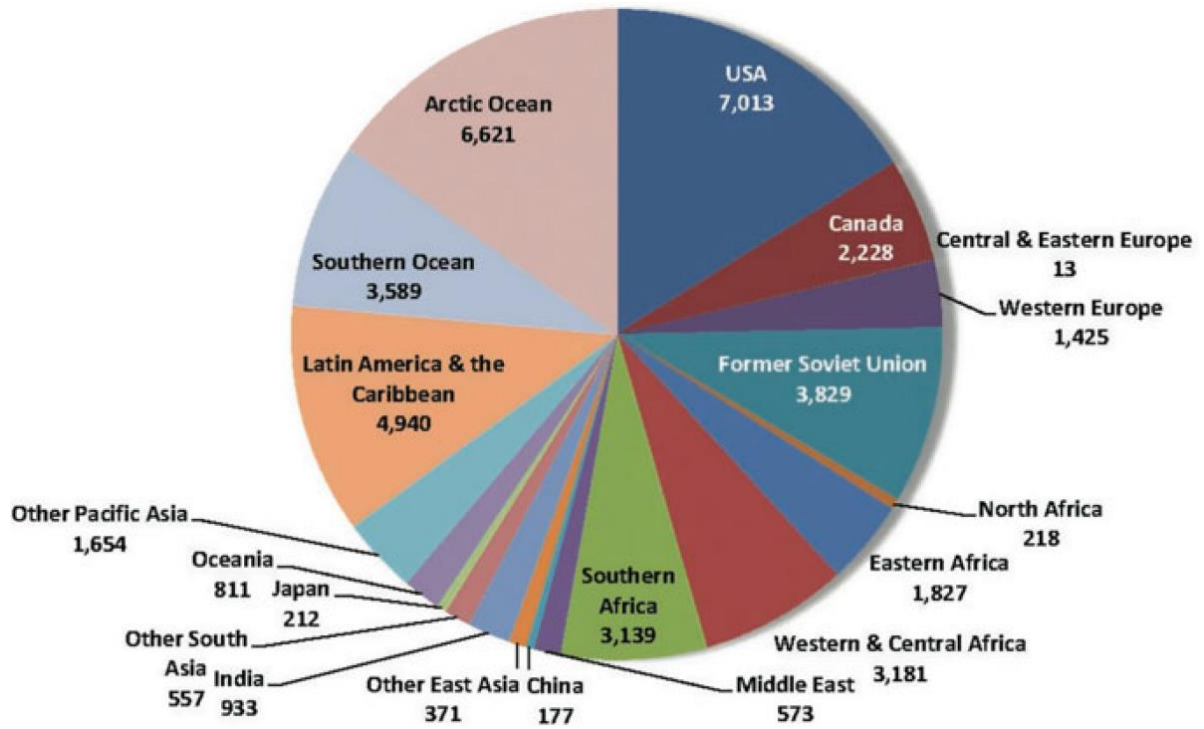
Bron: Krey e.a. (2009)



Figuur 13 Geschatte dikte van de GHSZ

¹³Abyssische vlakte is de bijna vlakke diepe oceaانبodem waar het gradiënt kleiner is dan 1:10 000.

Bron: Krey e.a. (2009)



Figuur 14 Schatting van hoeveelheid gashydraten per land/regio in tcf (biljoen kubieke voet)

Bron: H. Johnson (2011)

2 Detectie en saturatiebepaling

Detectie en saturatiebepaling gaan vooraf aan de ontginning van methaanhydraten.

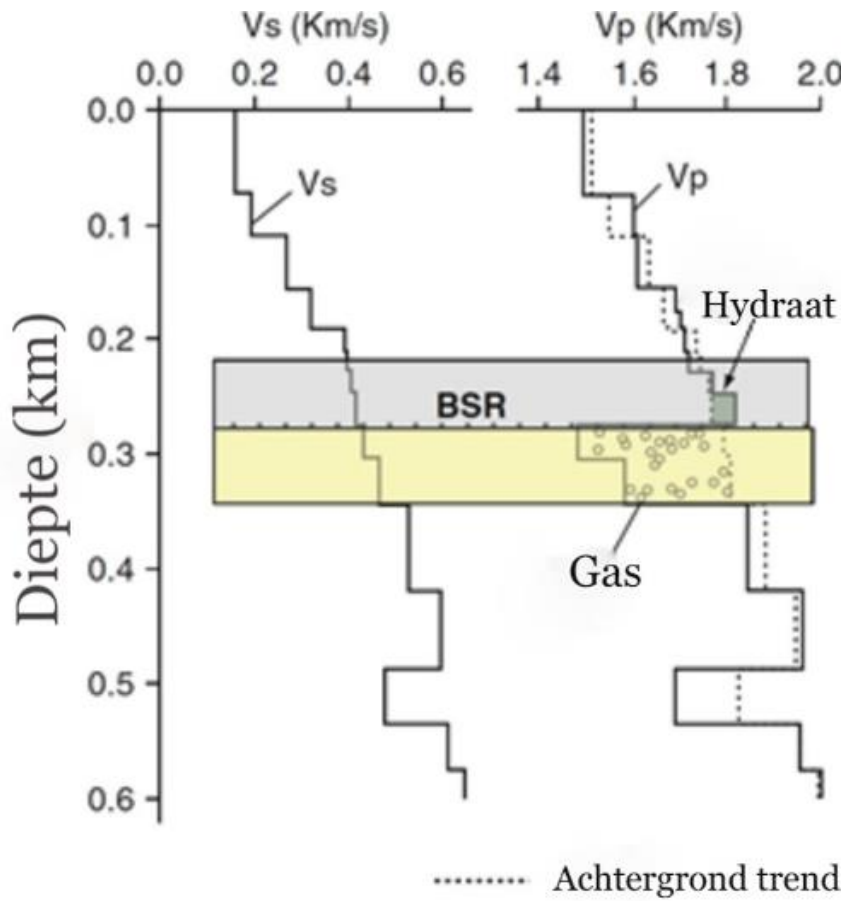
2.1 Detectie

De detectiefase gaat de exploitatiefase vooraf. De twee meest gebruikte detectietechnieken van gashydraten zijn seismisch onderzoek en boringen. Deze detecteren methaanhydraten aan de hand van respectievelijk de snelheid van seismische golven en elektrische weerstand.

2.1.1 Seismisch onderzoek

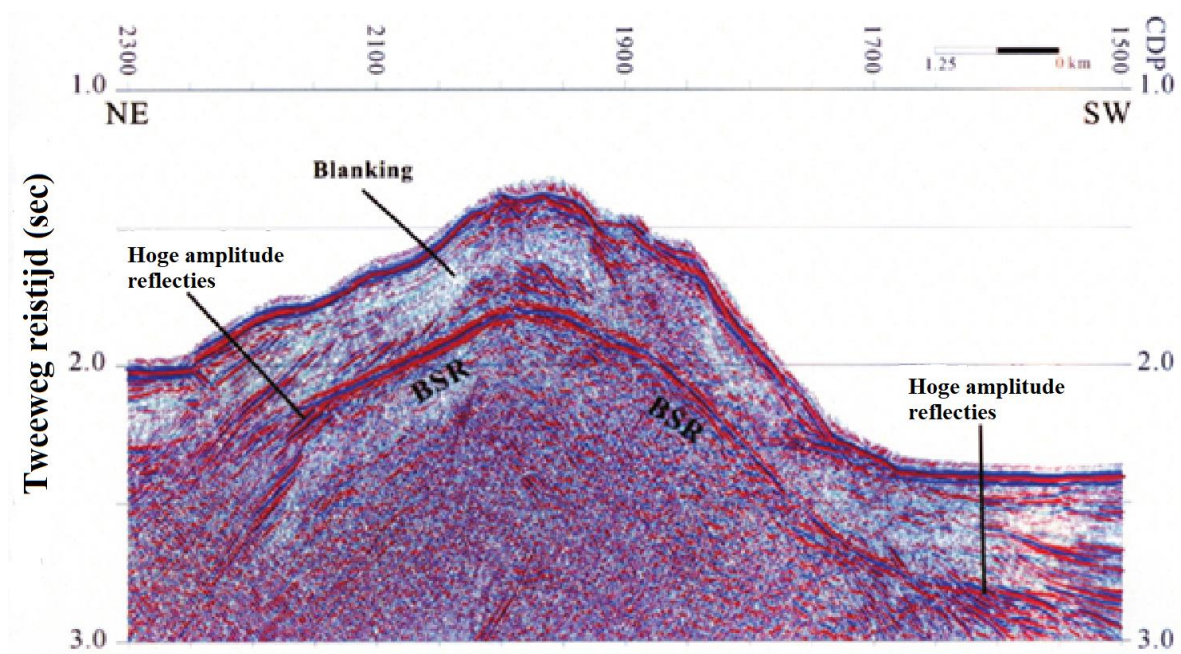
De basis van elk seismisch onderzoek naar methaanhydraten is de “bottom-simulating reflector” (BSR). Dit is de scheiding onder de zeebodem tussen sedimenten die hydraten bevatten (boven de BSR) en vrij methaangas (onder de BSR). De BSR markeert de basis van de GHSZ, want het wordt gevormd wanneer de temperatuur stijgt tot boven de condities beschreven in de GHSZ waardoor de hydraten ontbinden tot methaangas en water (Hornbach e.a., 2003). Het grote verschil in amplitude van de reflectie wordt voornamelijk veroorzaakt door de lage voortplantingssnelheid in het onderliggende vrije gas in contrast met de hoge snelheid in methaanhydraten¹⁴ (Thakur & Rajput, 2011). Hydrataatvorming zorgt voor cementatie van het sediment, waardoor zowel de samendrukbaarheid als de stugheid van dat zelfde sediment stijgt. Hierdoor stijgt de snelheid van de seismische golven in hydraten met een sterkere stijging voor primaire golven (P-golven) dan voor de secundaire golven (S-golven). De aanwezigheid van vrij gas doet voornamelijk de voortplantingssnelheid van P-golven dalen, de snelheid van de S-golven wijzigt weinig (Thakur & Rajput, 2011) (zie *Figuur 15*). De lage snelheid in het gas gaat gepaard met een frequentiedaling van ongeveer 140 Hz boven de BSR naar 75 Hz onder de BSR (Thakur & Rajput, 2011).

¹⁴Kristallijn ijs heeft een akoestische snelheid van ongeveer 3,6 km/s, methaanhydraten 3.3 km/s. Beide zijn afhankelijk van de geologische omstandigheden.



Figuur 15 Snelheid van seismische golven (P en S) in de Blake rug (Atlantisch Oceaan)

Bron: Thakur & Rajput (2011)

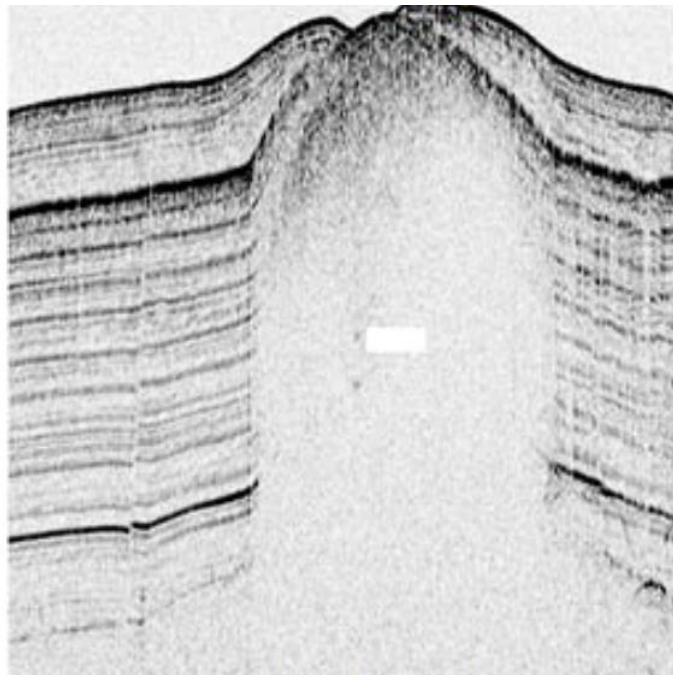


Figuur 16 Bottom-simulating reflector

Bron: Liu e.a. (2006)

De laatste 10 jaar zijn onderzoekers afgestapt van het idee dat er een BSR noodzakelijk is om methaanhydraten te vinden (Chong e.a., 2016), bijvoorbeeld bij lage hydraatsaturatie of bij het ontbreken van het vrije gas. Ruppel (2011) toonde bovendien aan dat er ook methaanhydraten (weliswaar met een verschillende hydraatstructuur) onder de BSR kunnen zitten. Afhankelijk van de plaats kan de BSR dus gezien worden als een overgang tussen verschillende hydraatstructuren (Paganoni, Cartwright, Foschi, Shipp, & Van Rensbergen, 2016).

Niet alleen een BSR, maar ook een hydraatheuvel (“hydrate mound”) kan via een seismische foto ontdekt worden. Deze hydraatheuvel kenmerkt zich door een opstuwing van de zeebodem waarrond de bodem eerder vlak is. Een huidige theorie (Somoza e.a., 2014) om deze hydraatheuvels te verklaren is dat methaanhydraten loskomen uit de GHSZ door zijn drijfvermogen, deels dissociëren en vergroten in volume waardoor de zeebodem naar boven gestuwd wordt. De hydraatheuvel komt bijna altijd voor boven een gasschoorsteen (“gas chimney”). Het waarnemen van hydraatheuvels, samen met een BSR, is een uitstekende indicator voor de aanwezigheid van methaanhydraten.



Figuur 17 Hydraatheuvel en gasschoorsteen

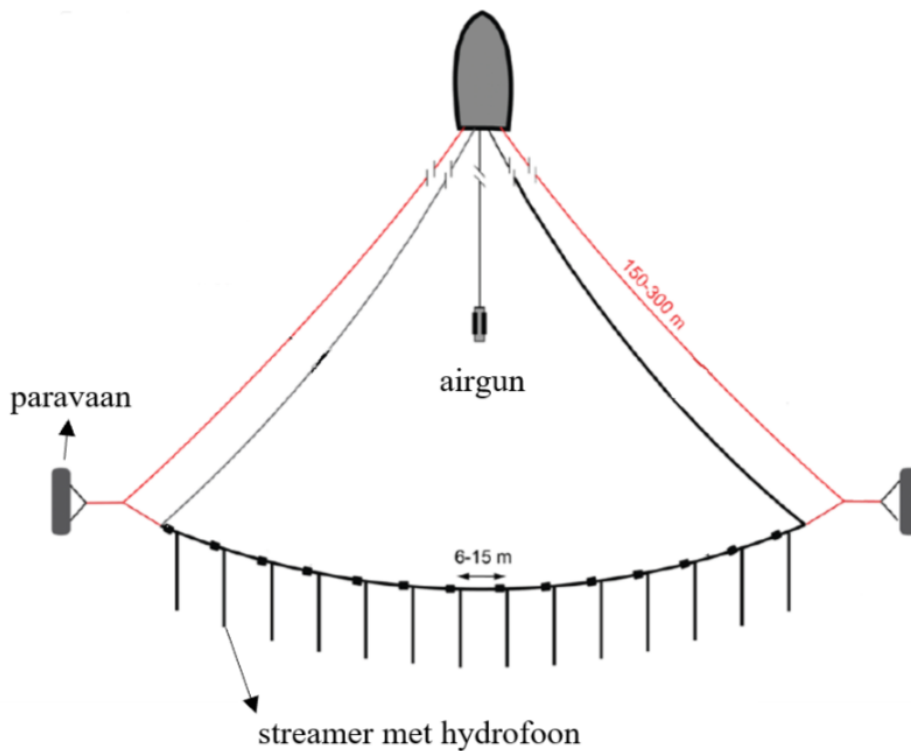
Bron: Matsumoto & Hiromatsu (2011)

De meest gebruikte seismische onderzoekstechniek bestaat erin een reeks van luchtgeweren (“airguns”) onder het wateroppervlak voort te slepen terwijl samengedrukte luchtpulsen naar de bodem verstuurd worden. Gesleepte seismische bronnen zenden hoge-energie pulsen met een frequentie van 10 tot 4000 Hz uit. Deze pulsen met lage frequentie kunnen diep in de bodem

penetreren en zorgen op deze manier voor een goede resolutie (Jakobsson e.a., 2016). De diepte waarop de luchtgeweren gesleept worden, bepaalt de frequentie en dus ook de resolutie van de data. De diepte wordt ook zo gemanipuleerd zodat interferentiepatronen van gereflecteerde pulsen door het wateroppervlak zo een klein mogelijk effect hebben. Hetzelfde schip sleept ook “streamers” voort met hierop de hydrofoons (ontvangers) die de weerkaatste luchtpulsen terug opvangen. De afstand tussen de streamers is 50-150m en de lengte van de streamers is gewoonlijk tussen de 10 en 12km (Thakur & Rajput, 2011). Bij slechte weerscondities wordt de diepte van de hydrofoons verhoogd om de “swell noise” te verminderen wat wederom de resolutie ten goede komt. Zowel luchtgeweren als streamers worden gepositioneerd aan de hand van navigatiemiddelen (GPS, akoestische transponders...). Aan de hand van de tijd tussen uitzending en ontvangst, na de nodige correcties (trim, list, stroming, densiteit...) wordt een amplitude spectrum en 3D datamap opgesteld. “Amplitude blanking”¹⁵, de BSR en opvallende amplitudeversterkingen zijn belangrijke indicaties voor de aanwezigheid van methaanhydraten.

Het “P-Cable system” (zie Figuur 18) is gebaseerd op de hierboven beschreven techniek. Het bevat één airgun en 14 streamers met elk 8 groepen ontvangers. De streamers (op een diepte van 1-3m) zijn vastgemaakt aan een kabel die dwars op de koers van het schip voortgesleept wordt en uitgestrekt wordt door 2 paravanen. De positionering van het seismische geheel wordt gedaan door GPS aan de hand van 2 antennes op de paravanen. Elke 6s wordt een luchtstoot gevuurd met een druk van 170 bar (Singhroha, Bünz, Plaza-Faverola, & Chand, 2016). Na het terug ontvangen van de pulsen wordt de data gecombineerd tot een precieze 3D data map met een hoge resolutie, dit onder andere door de afstand tussen de streamers klein te houden. Nadelen van deze techniek zijn de hoge kostprijs en de sleep die het gebruik in ijsgebieden bemoeilijkt.

¹⁵Amplitude blanking is gedefinieerd als een vermindering van seismische amplitude veroorzaakt door de reductie van akoestische impedantie tussen sedimentlagen ten gevolge van de aanwezigheid van gashydraten (Lee & P. Dillon, 2001). Amplitude blanking komt typisch voor net boven de BSR. Dit effect vergroot bij stijgende frequentie en hydratsaturatie.



Figuur 18 P-Cable system

Bron: Bewerkt van Jakobsson e.a. (2016)

2.1.2 Staalnames

Boringen, voor stalen of voor boorgatmetingen, worden vaak pas gedaan na het waarnemen van een sterke BSR via seismisch onderzoek. In sommige gevallen ook wanneer er helemaal geen BSR te bekennen is. Via boringen krijgt men meer info over de gassaturatie en de porositeit.

Allereerst wordt er een gat geboord met een speciale boorkop die tegelijkertijd een staal kan nemen. Idealiter wordt het staal onder dezelfde temperatuur en druk gehouden als voor de



Figuur 19 CT scan van methaanhydraat

Bron: Ramesh & Sanjay (2008)

boring in het sediment. Enkel dan vermijdt men dissociatie en kan het staal goed bestudeerd worden. Porositeit, doorlaatbaarheid en gasconcentratie worden dan bepaald via een CT scan (zie Figuur 19) of Ramanspectroscopie (Chandra & Surya, 2008). Bij een CT scan worden honderden X-ray scans in één dwarsdoorsnede omgezet. Onderzoekers kunnen aan de hand van dit beeld de gasdistributie van het staal bepalen.



Figuur 20 Staalnames van gashydraten door boringen van Geotek Coring Ltd. Witte oppervlakken zijn geconcentreerde gashydraten

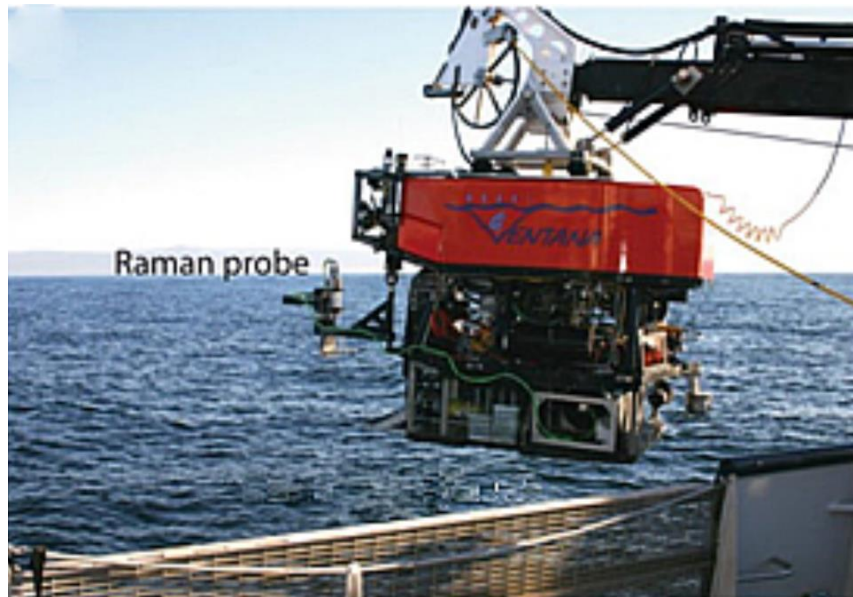
Bron: Max & Johnson (2019)

Bij een Ramanspectroscopie wordt het staal belicht door een laser, dit kan via een staalname, maar gebeurt meestal in situ via een ROV via een Raman probe (zie Figuur 21). Het weerkaatste licht wordt opgevangen en door een monochromator¹⁶ gestuurd. Golflengten dicht bij deze van de laser worden gefilterd aan de hand van Rayleighverstrooiing¹⁷. De golflengten in een bepaald spectraal venster worden opgevangen door een detector. Deze detector gaat de grote van het Ramaneffect, ook wel Ramanshift genoemd, bepalen. De fotonen, met energie in verhouding tot frequentie, bereiken dus de molecule van het staal. Het merendeel van de fotonen worden elastisch verstrooid en hebben dus dezelfde energie (en frequentie) en dus ook golflengte. Echter een fractie wordt verstrooid met een andere frequentie dan deze van de laser, door de opname/afgifte van energie door de moleculen van het hydraat. De verschuiving van frequentie door de inelastische verstrooiing wordt het Ramaneffect genoemd (Sum, Burruss, & Sloan,

¹⁶Een monochromator filtert één bepaalde golflengte uit straling bestaande uit verschillende golflengten.

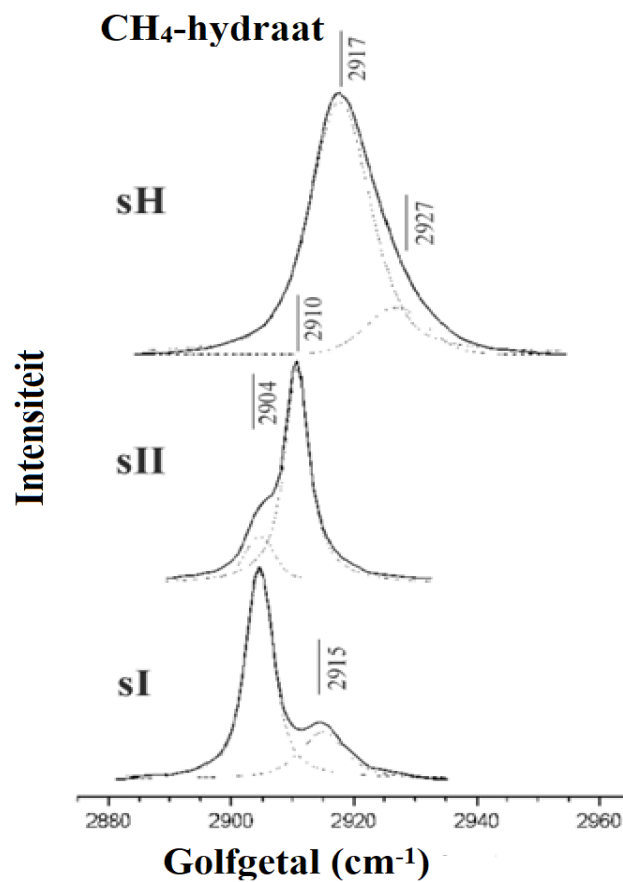
¹⁷Rayleighverstrooiing is de verstrooiing van licht door partikels kleiner dan de golflengte van het licht.

1997). Aan de hand van deze gemeten frequentieverschuiving kan men de hydraatstructuur en gasdistributie bepalen. De figuren (Figuur 22 en Figuur 23) tonen aan dat er geen vaststaande frequentieverschuiving is, maar dat de grootorde wel dezelfde is.



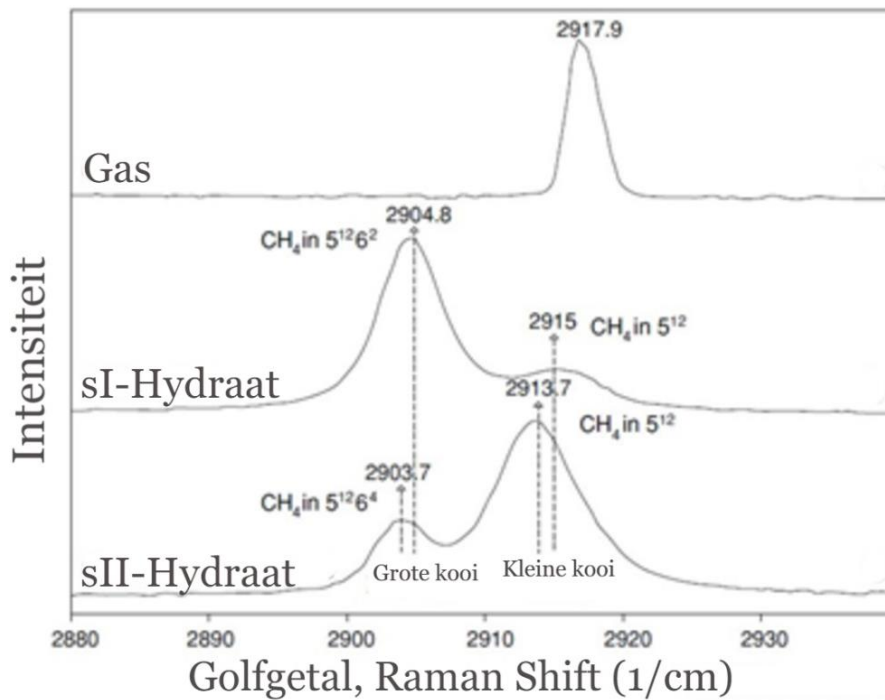
Figuur 21 Raman Spectrometer op de ROV Ventana

Bron: Giavarini & Hester (2011)



Figuur 22 Raman shift van de 3 methaanhydraatstructuren

Bron: Chou e.a. (2000)



Figuur 23 Raman shift van methaangas, sI-methaanhydraat en sII-methaanhydraat

Bron: Giavarini & Hester (2011)

2.1.3 Geochemisch onderzoek

Tijdens de vorming van methaanhydraten worden opgeloste ionen zoals Na^+ en Cl^- verstoten van het hydraatstructuur zodat enkel water en methaan (en in zeer kleine mate andere gassen) het methaanhydraat uitmaken (Thakur & Rajput, 2011). Het zoutgehalte van het water in het poreuze sediment en het bovenliggende zeewater zal dus stijgen. Na een lange tijd zal het overbodige zout afgevoerd worden en herstelt het oorspronkelijk zoutgehalte zich, tenzij het sediment impermeabel is. Indien onderzoekers metingen doen na een snelle en relatief recente methaanhydraatvorming, bij een incompleet herstellingsproces, zullen ze een hoog zoutgehalte waarnemen. Dit in tegenstelling tot een zoutgehalte van 0,5-3,5 ‰ in het methaanhydraat. Na dissociatie zal het zoutgehalte weer dalen door de afgifte van water. Net zoals Cl^- daalt SO_4^{2-} (zie 1.4, pg. 14) met de diepte in sedimenten die methaanhydraten bevatten. Deze onregelmatigheden kunnen het vermoeden bevestigen van de aanwezigheid van methaanhydraten.

Naast het zoutgehalte is ook de concentratie van ^{18}O een belangrijke parameter. Hydratformatie zorgt voor isotopische fractionering¹⁸ van zware isotopen (Hesse & Harrison, 1981). Er is een opname van ^{18}O in de vaste vorm (methaanhydraat) en een afgifte van ^{18}O door de vloeistof (water). Na dissociatie stijgt de hoeveelheid ^{18}O in het water van het sediment. De combinatie van een hoog zoutgehalte en een lage hoeveelheid ^{18}O in het sediment dat de methaanhydraten omringd is een betrouwbare indicator voor methaanhydraten. Deze werden voor het eerst waargenomen in de Guatemalatrog in 1979 (Thakur & Rajput, 2011).

2.2 Bepalen van gassaturatie

Om te weten of een methaanhydraatreservoir economisch gezien voordelig is om te ontginnen dient men op voorhand de methaanhoeveelheid (bij benadering) te kennen. Om de gassaturatie te bepalen wordt er via een boorgat meetapparatuur naar beneden gelaten. Er zijn meerdere technieken voor het meten van gassaturatie, de 2 meest voorkomende worden hieronder besproken (Majumder, 2019).

2.2.1 Neutron porositeitsmethode

In deze methode wordt de hoeveelheid waterstof van het sediment gemeten per cm^3 ten opzichte dat van puur water bij 75°F ($23,89^\circ\text{C}$). Onderzoek heeft aangetoond dat neutron porositeit daalt bij vrij, gesatureerd gas doordat het minder waterstof bevat dan water in hetzelfde sediment (Majumder, 2019). Deze techniek steunt op de interactie van het sediment met gamma stralen. In waterige zones met hoge waterstofgehaltes worden de gammastralen niet vertraagd. In zones met veel gas en dus weinig waterstof, worden de gammastralen wel vertraagd. Deze vertraging wordt gemeten en gelinkt aan de hoeveelheid methaangas in het sediment.

2.2.2 Weerstandsmethode

Volgens Thakur en Rajput (2011) vertoont sediment met methaanhydraten een 50 maal hogere elektrische weerstand dan sediment gesatureerd met puur water en meer dan 50 keer hogere elektrische weerstand indien gesatureerd met zout water. Tijdens de hydratformatie combineren water en methaan zich tot een hydraat. De hoeveelheid water in het sediment daalt en bijgevolg ook het contactoppervlak van water.

¹⁸Isotopische fractionering is de scheiding van zwaardere en lichtere isotopen tussen 2, naast elkaar bestaande, fasen in een natuurlijk systeem.

$$R = \frac{L}{\sigma A}$$

Met R de elektrische weerstand, L de lengte, σ de elektrische geleidbaarheid en A het contactoppervlak. Uit de formule is het duidelijk dat als het contactoppervlak daalt, de weerstand groter wordt.

De saturatie van gashydraten kan bepaald worden aan de hand van de weerstand tegen een elektrische stroom via de wet van Archie, aangezien methaanhydraten zich gedragen als een elektrische isolator. Deze wet geeft het verband tussen de saturatie van hydraten (S_h) en elektrische geleidbaarheid van het sediment (Spangenberg & Kulenkampff, 2006).

$$S_h = 1 - \left[\frac{a \cdot R_w}{\phi^m \cdot R_t} \right]^{1/n}$$

Met R_w de elektrische weerstand in een met water-gesatureerd sediment, a de empirische Archie constante, m de cementatie¹⁹ coëfficiënt, n de saturatie exponent, ϕ de porositeit en R_t de ware elektrische weerstand van het sediment (Riedel, Willoughby, & Chopra, 2010). Deze laatste bepaalt men aan de hand van elektrische dipoolzender (met hoge frequentie en wisselend magnetisch veld) die men net boven de zeebodem sleept (Thakur & Rajput, 2011). Deze velden genereren een secundaire stroom in het sediment waarvan de sterkte afhankelijk is van de geleidbaarheid van het medium. De spoelen registreren deze sterkte en via de wet van Ohm berekent men vervolgens de weerstand (inverse van geleidbaarheid). De weerstand van een met hydraat gesatureerd sediment varieert van 103 tot 106 ohm-m (Rajput & Thakur, 2016). Ter vergelijking, de weerstand van water is 10 ohm-m en van zand 102-103 ohm-m. Voor een hydraatsaturatie van 15-20% is de weerstand ongeveer 20 ohm-m. Aan de hand van de elektrische weerstand bepaalt men dus eenvoudig de saturatie.

De volgende vergelijking wordt vaker gebruikt om onderstaande beschreven reden (Pandey, Sain, & Sen, 2013):

$$S_h = 1 - \left[\frac{F_0}{F_t} \right]^n$$

¹⁹Cementatie is de maat waarin de poriën in een sediment dichtgegroeid raken door de neerslag van mineralen.

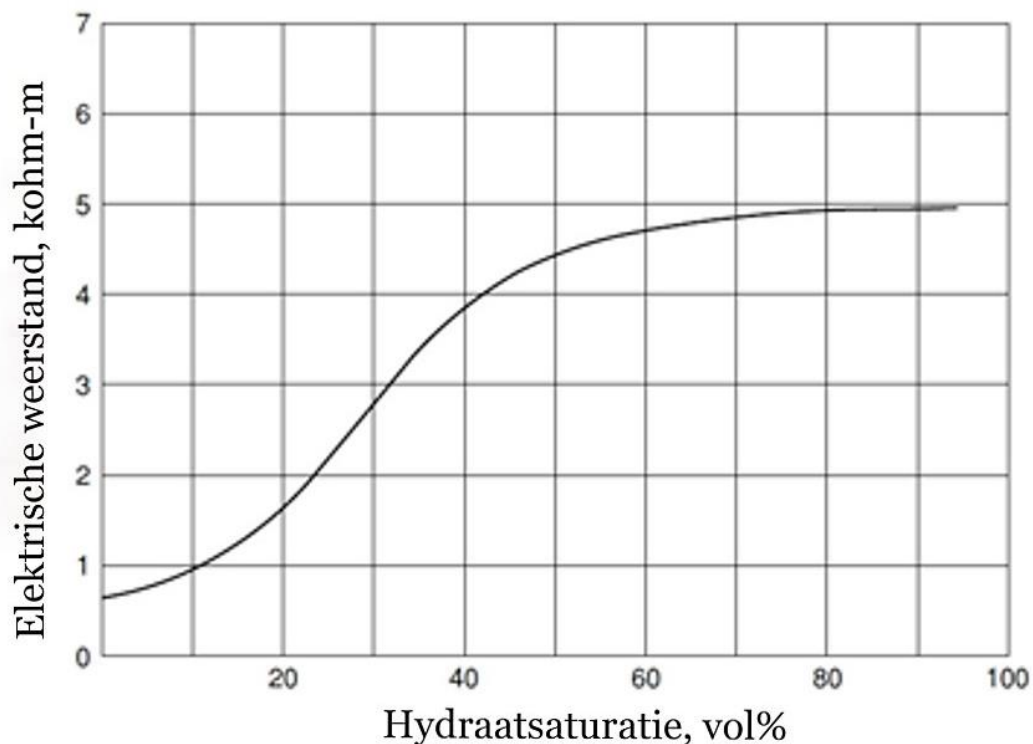
Met formatiefactor $F = a \cdot \phi^{-m}$, F_0 de formatiefactor voor sediment gesatureerd met water en F_t de ware formatiefactor van het sediment. F kan bepaald worden via de vergelijking van Faust, zodat het niet nodig is om de porositeit, de Archie constante en de cementatie coëfficiënt te bepalen. n moet wel nog zorgvuldig bepaald worden. De vergelijking van Faust:

$$V_p = 2,2888 \cdot (ZF)^{1/6}$$

Met V_p de seismische snelheid en Z de diepte onder de zeebodem. De vergelijking van Faust geldt enkel voor rigide sediment. Voor zacht sediment wordt de volgende vergelijking gebruikt:

$$\frac{1}{V_p} = \frac{0,9}{F} + C$$

waar C empirisch bepaald wordt en $0,27 \leq C \leq 0,32$. Via seismisch onderzoek kan men de seismische snelheid en zo ook de formatiefactor F bepalen. Op deze manier wordt de saturatie van hydraten berekend.



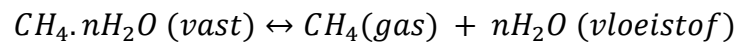
Figuur 24 Verband elektrische weerstand en hydraatsaturatie in een met water verzadigd sediment

Bron: Giavarini & Hester (2011)

Verder bestaan er ook nog methaansensoren die de methaanconcentratie rechtstreeks in het water kunnen meten (Maribus e.a., 2014). Deze worden echter weinig gebruikt.

3 Exploitatie

Methaanhydraten zijn enkel stabiel in de GHSZ, een factor waar we rekening moeten mee houden bij de exploitatie. Door druk en temperatuur te veranderen tot buiten de GHSZ of door de fasegrens te veranderen, kunnen we het hydraat scheiden in vrij methaangas en water. Het methaangas moet dus gevangen worden voordat het naar het wateroppervlak wordt gebracht. Chemisch gezien kunnen we de dissociatie (verbreken van de waterstofbruggen) voorstellen als



waar n het hydratatienummer is (aantal watermoleculen per gastmolecule in de hydraat). Voor een sI-hydraat is $n = \frac{46}{2\theta_s + 6\theta_l}$, waar 46 het aantal watermoleculen is, θ_s de bezettingsgraad van de kleine 5^{12} kooi en θ_l de bezettingsgraad van de grote $5^{12}6^2$ kooi is. Zoals reeds beschreven zijn er 2 kleine en 6 grote kooien in een sI-structuur. Bij $n_w = 5,75$ zijn de 8 kooien opgevuld door een gastmolecule. Indien n_w groter dan 5,75 is, bekomt men slechts een gedeeltelijke opvulling. Hydratatienummers van 5,75-7,40 werden reeds gevonden. De enthalpie van de methaanhydraatdissociatie, ΔH_d , kan als volgt berekend worden (Tsimpanogiannis, Michalis, & Economou, 2019):

$$\Delta H_d \left(\frac{kJ}{mol CH_4} \right) = H_{CH_4} + n_w \cdot H_{H_2O} - H_{hydraat}$$

waar H de enthalpie van de afzonderlijke moleculen voorstelt. Volgens (Lonero, 2009) schommelt deze enthalpie rond de +54.5 kJ/mol en is dus endotherm. Een schatting van deze enthalpie kan ook op een andere manier gemaakt worden aan de hand van de Clausius-Clapeyron vergelijking (Giavarini & Hester, 2011):

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_d}{zR}$$

waar z de samendrukbaarheid van het gas, R de ideale gas constante, T de temperatuur en P de dampdruk zijn. Onder kleine druk, minder dan 4MPa, is de samendrukbaarheid van het gas laag genoeg zodat dat de volumeverandering bij de dissociatie gelijk is aan het volume van het vrijgekomen gas. Bijgevolg is deze schatting accuraat. Naarmate de druk groter wordt, stijgt de fout.

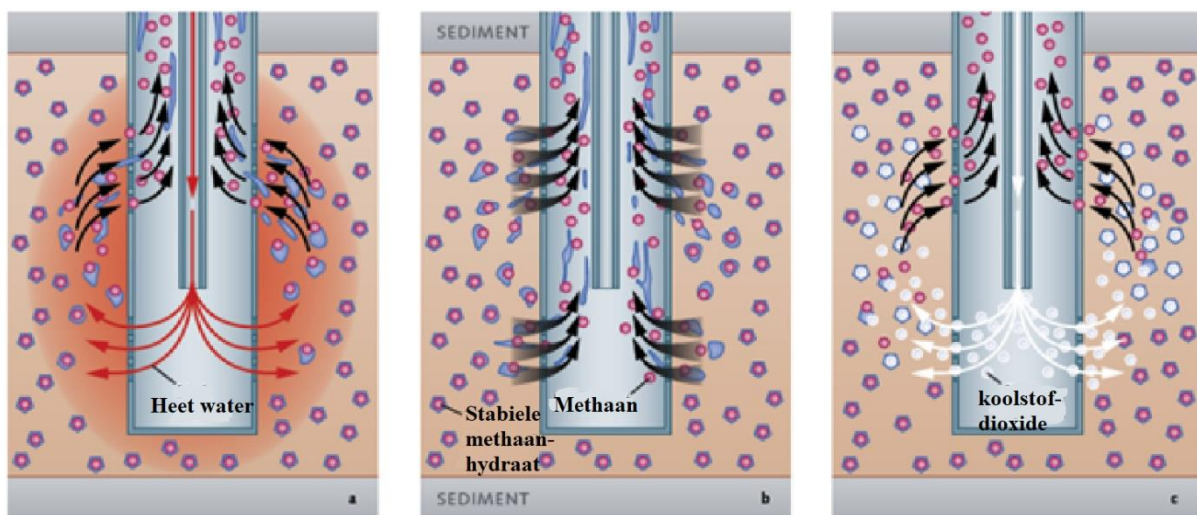
Beschouw 1 m^3 sediment met een porositeit van 30% en een hydratsaturatie van 50% van het poreuze volume. Hydraten bevatten gemiddeld 12,5 massapercent gas (Cranganu, 2009) en 1 mol methaan weegt 16,042g. Gemiddeld genomen hebben methaanhidraten een densiteit van 930 kg/m^3 .

$$1\text{ (m}^3\text{)} \times 0,3 \times 0,5 \times 0,125 \times 930 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3}\right) \times \frac{1}{16} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right) = 1090\text{ mol}$$

De totale energie om het hydraat in het hierboven beschreven sediment te dissociëren is bijgevolg:

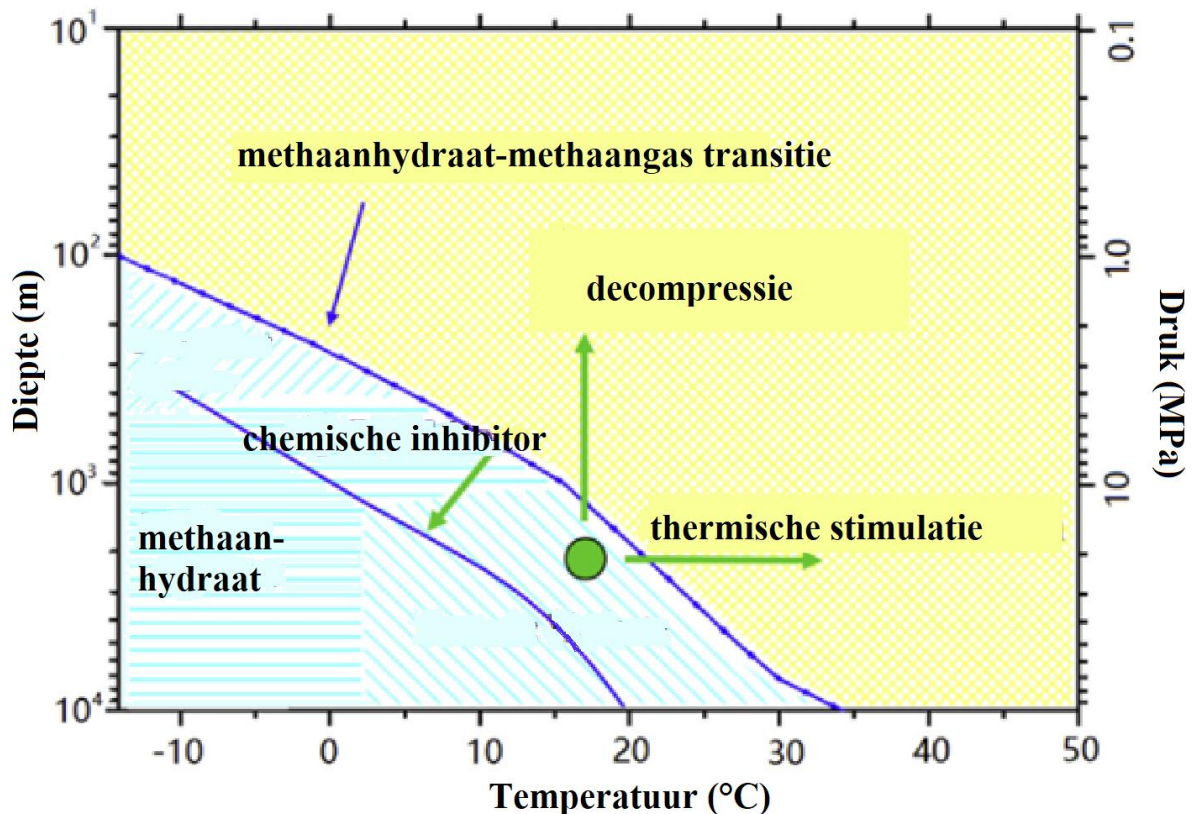
$$1090\text{ (mol)} \times 54,5 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 5,9 \cdot 10^4\text{ kJ}$$

Bovendien blijken methaanhidraten een belangrijke rol te spelen in de stabiliteit van de zeebodem, in die mate dat het niet mogelijk is om hydraten via grootschalige boringen te ontginnen (Alexander e.a., 2004). Ondanks het feit dat de exploitatie van methaanhidraten nog in zijn kinderschoenen staat, zijn er verschillende methoden ontwikkeld, waarvan er 3 frequent worden gebruikt.



Figuur 25 3 meest gebruikte exploitatietechnieken (a: thermische stimulatie, b: decompressie, c: chemische inhibitor injectie)

Bron: Maribus e.a. (2014)



Figuur 26 Invloed van exploitatietechnieken op GHSZ

Bron: Chen e.a. (2017)

3.1 Thermische stimulatie

Bij thermische stimulatie wordt heet (optimaal ongeveer 40°C) water in het methaanhydraatsediment gepompt, waardoor de temperatuur stijgt. De enige grootschalige productietest die gebruik maakte van deze methode was in de Mallik site (Beaufortzee, Canada) in 2002. Water van 50°C dissocieerde methaanhydraten op een diepte van 1100m onder de zeebodem. Slechts 470m³ methaangas werd geproduceerd gedurende 5 dagen (Song e.a., 2015). Indien het reservoir een hoge permeabiliteit en porositeit heeft, kan men ook opteren om stoom te gebruiken in plaats van water. Een ander medium is oplossingen van CaBr₂ of CaCl₂ in plaats van puur water of stoom. Een voordeel hiervan is dat het als inhibitor optreedt voor hydraatvorming en dat het de temperatuur verlaagt waar methaanhydraten stabiel zijn. Het reservoir moet bijgevolg minder opgewarmd worden. Een andere experimentele opwarmingsmethode voorgesteld door Ye & Liu (2013) is het opwarmen via elektromagnetisme.

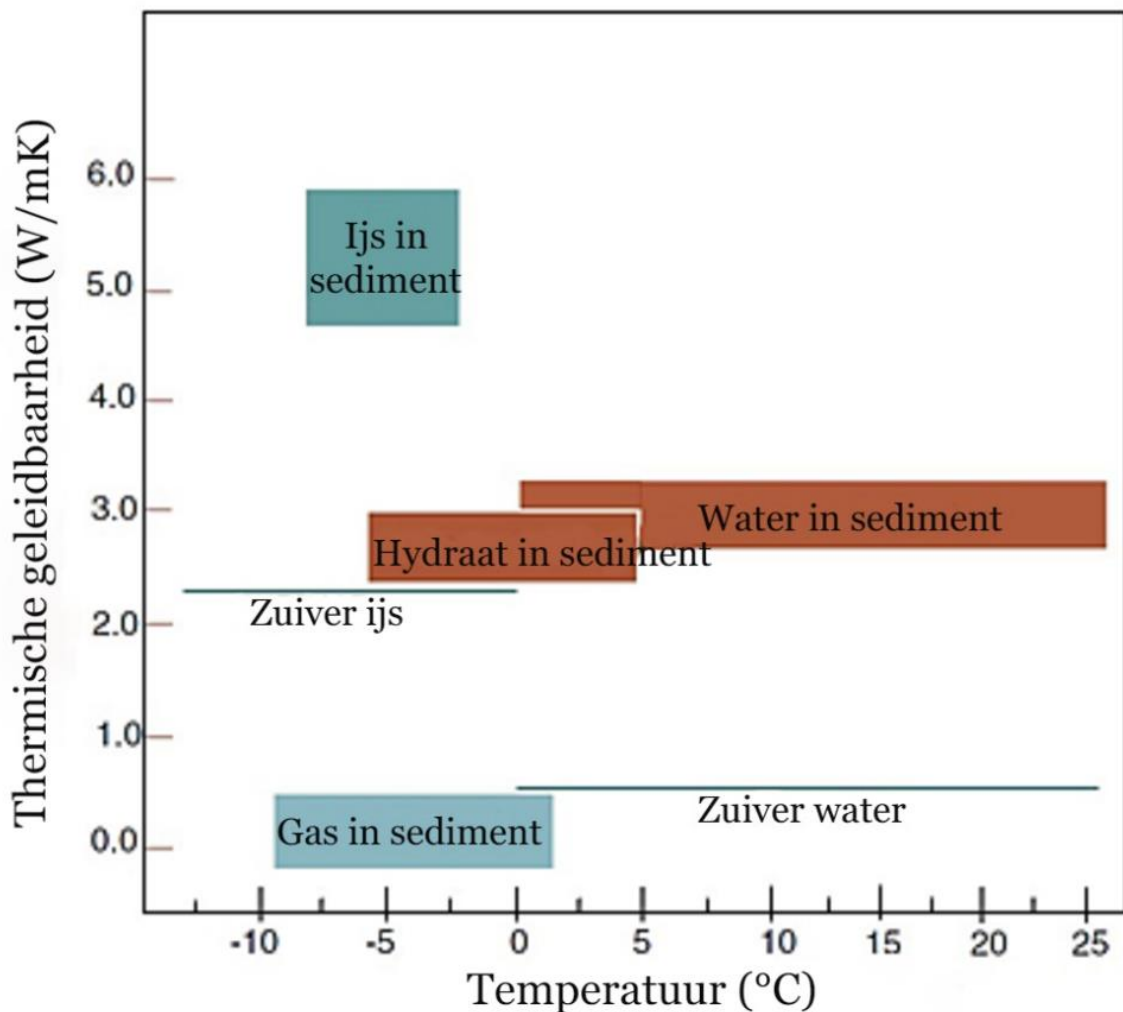
De warmte is cruciaal voor de destabilisatie van het hydraat, maar ook om ongecontroleerde reformatie van het hydraat tegen te gaan (aangezien het een endotherm proces is). Door de

temperatuur van het sediment op te drijven ver boven deze van de GHSZ vermijdt men deze reformatie en ook het geheugeneffect (zie 6.3.2). In tegenstelling tot ijs dat geleidelijk smelt als het blootgesteld wordt aan temperaturen boven het vriespunt, zullen hydraten initieel hun vaste structuur behouden. Slechts wanneer grote delen van het methaanhyaatreservoir blootgesteld worden aan hogere temperaturen gaan deze vrij plotseling van aggregatietoestand veranderen. De hydraten vallen grootschalig uit elkaar, het vrijgekomen methaangas mengt zich met het hete water en wordt via een pijp naar boven geleid. Aan het oppervlak worden het methaangas en het water gescheiden.

De efficiëntie van deze techniek is afhankelijk van de warmtestroom door het methaandragend sediment. Deze kan als volgend voorgesteld worden (Thakur & Rajput, 2011):

$$Q = \frac{K\Delta T}{\Delta Z}$$

met Q de warmtestroom, K de thermische geleidbaarheid, Z de diepte en $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$ de geothermische gradiënt. Deze methode vergt echter zeer veel energie en is niet rendabel. Ten eerste omdat het opwarmen van water zeer veel energie vraagt, namelijk $4186 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$. Ten tweede aangezien het overgrote deel van de warmte verloren gaat aan sediment dat geen hydraten bevat. Ten derde aangezien de thermische geleidbaarheid van methaanhyaaten in sediment zeer laag is (Giavarini & Hester, 2011). Het methaanmoleculen in de kooistructuur verstoort de warmtestroom zodat de thermische geleidbaarheid van een zuiver methaanhyaat in sediment (zonder andere gassen) $0,5\text{-}0,6 \text{ W/mK}$ is, vergelijkbaar met vloeibaar water. Figuur 27 is een vereenvoudigde voorstelling van de thermische geleidbaarheid in functie van de temperatuur. In realiteit stijgt de thermische geleidbaarheid van hydraten bij een stijgende temperatuur, terwijl deze van ijs daalt. In de range van de GHSZ zijn deze veranderingen echter minimaal (Rogers, 2015). Bovendien daalt de thermische geleidbaarheid bij een stijgende hydraatsaturatie (Ye & Liu, 2013).



Figuur 27 Vereenvoudigde voorstelling van thermische geleidbaarheid in functie van temperatuur

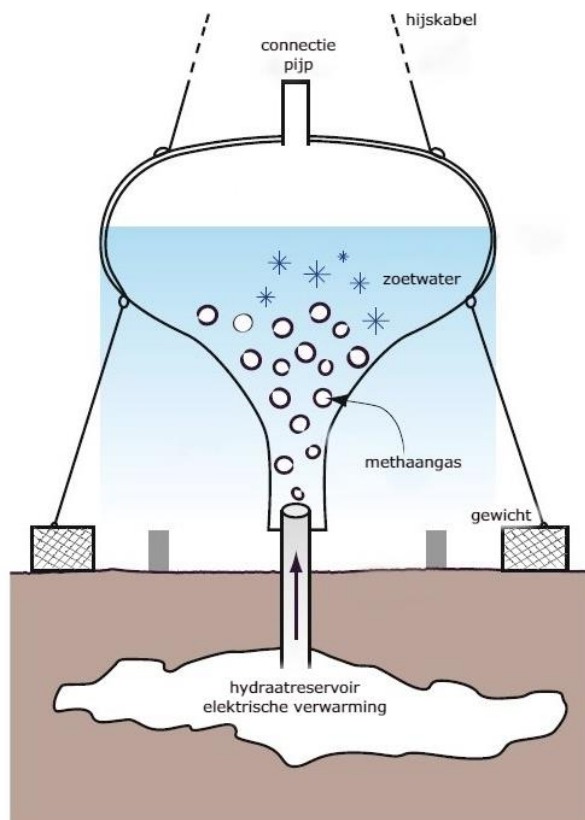
Bron: Giavarini & Hester (2011)

De decompositie van hydraten met 1 mol methaan, zonder energieverliezen, zou volgens Cranganu (2009) tussen de 60 en de 90 kJ kosten. Het energieverbruik kan beperkt worden door de hoeveelheid water en de temperatuur van dit water te laten dalen, ten koste van de gasproductiesnelheid. Volgens laboratoriumtesten daalt de energie-efficiëntie van 86% naar 84% naar 82% wanneer de opwarmingssnelheid respectievelijk 20, 50 en 100W is (Tupsakhare, Kattekola, & Castaldi, 2017). De totale gewonnen gashoeveelheid stijgt wel van 40% naar 52% naar 73%. De meest efficiënte procedure is niet om een constante opwarmingssnelheid aan te houden, maar om te starten met een lage opwarmingssnelheid en te verhogen wanneer het methaandebiet daalt.

Studies (Chong e.a., 2016) hebben uitgewezen dat er een temperatuurbufferzone bestaat, door de endotherme aard van de dissociatie. Dit is een veld van temperaturen waar de afkoeling van het hydraat (door de endotherme natuur) de opwarming door de injectie in die mate vertraagt

dat de efficiëntie keldert. Injectie van heet water in deze zone moet zoveel mogelijk vermeden worden. Rekening houdende met de grote warmteverliezen en de temperatuurbufferzone stellen Feng e.a. (2015) dat de optimale watertemperatuur bij injectie 38-39°C is. Verder opwarmen zou de kost-efficiëntie sterk doen dalen.

Een andere variant van thermische stimulatie is om via elektrische verwarming methaanhydraten te dissociëren. Bijkomend kan dan een opvangsysteem geplaatst worden om het stijgende methaangas en water te collecteren. Het methaangas zal in dit systeem terug in contact komen met koud zeewater waardoor de reformatie van methaanhydraten optreedt. Vervolgens kan dit systeem naar een ondieper gedeelte gebracht worden waar de methaanhydraten opnieuw dissociëren door de lagere druk. Het methaangas kan dan bovenaan, aan de pijpconnectie, gescheiden worden van het mengsel (water en gas). Een andere mogelijkheid is om het geheel los te koppelen van de bodem, waardoor dit systeem in zijn geheel getransporteerd kan worden. Methaanhydraten kunnen vervolgens naar verwerkingsplaatsten getransporteerd worden of in containers gestockeerd worden. Geen pompen op pijpleidingen zijn hiervoor nodig, wat het een redelijk lage kostenconcept maakt. Een uitgebreide omgevingsstudie moet gedaan worden alvorens men dit concept kan plaatsen. Het is namelijk zeer afhankelijk van de watertemperatuur, waterdiepte, stroming...



Figuur 28 Concept opvangsysteem methaanhydraten

Bron: Giavarini & Hester (2011)

3.2 Decompressie

Methaanhydraten zijn onderhevig aan grote druk, zowel hydrostatische druk van het water als druk van het bovenliggend sediment. Door in het hydraatreservoir te boren daalt de druk onder deze van de GHSZ en wordt methaan vrijgelaten. Dit kan men via 2 manieren bereiken. Ten eerste door het gewicht van vloeistoffen in het poreuze sediment te laten dalen door deze eruit te pompen. Ten tweede door de druk in het sediment bovenliggend aan de methaanhydraten te laten dalen. Het decompressieproces is zelflimiterend. Wanneer de druk onder een bepaald niveau daalt, zal de temperatuur ook dalen waardoor de methaanhydraten weer een solide blok zullen vormen. Om dit tegen te gaan wordt vaak decompressie gecombineerd met thermische stimulatie. Zo stijgt de efficiëntie van de thermische stimulatie en is er een warmtebron aanwezig bij de decompressie.

De temperatuurval kan als volgt berekend worden (verder gaande op het voorbeeld beschreven op pagina 33): $\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T$, waar ΔQ de warmteverandering is, m de massa, c de soortelijke warmte en ΔT de temperatuursverandering. Dit probleem wordt vereenvoudigd door de dichtheid (930 kg/m^3) en soortelijke warmtecapaciteit ($2040 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$) van ijs en hydraat gelijk te stellen. Enkele studies (Giavarini & Hester, 2011) tonen aan dat de soortelijke warmte van methaanhydraten stijgt met een stijgende temperatuur. Er is een lineair verband van 870 tot $2080 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$ bij een temperatuur tussen $-187,15^\circ\text{C}$ en het vriespunt. Deze waarden zijn gelijkaardig aan die van ijs, waardoor we zonder al te veel implicaties de soortelijke warmte van methaanhydraat en ijs gelijk mogen stellen. Van het vriespunt tot $12,85^\circ\text{C}$ stijgt de soortelijke warmte van methaanhydraat van 2080 tot $2280 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$. Deze waarden zijn ongeveer de helft van deze van vloeibaar water. Aangezien de porositeit 30%, hydraatsaturatie 50% en de soortelijke warmte van het sediment zonder methaanhydraten $800 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$ is (Cranganu, 2009), wordt c :

$$c = 0,7 \times 800 + 0,3 \times 0,5 \times 2040 = 866 \frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{C}}$$

Cranganu (2009) stelt dat de dichtheid van het sediment zonder methaanhydraten 2650 kg/m^3 is. Bijgevolg wordt de massa van het geheel:

$$m = 0,7 \times 1 (\text{m}^3) \times 2650 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) + 1 (\text{m}^3) \times 0,3 \times 0,5 \times 930 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) = 1994,5 \text{ kg}$$

De temperatuursverandering wordt:

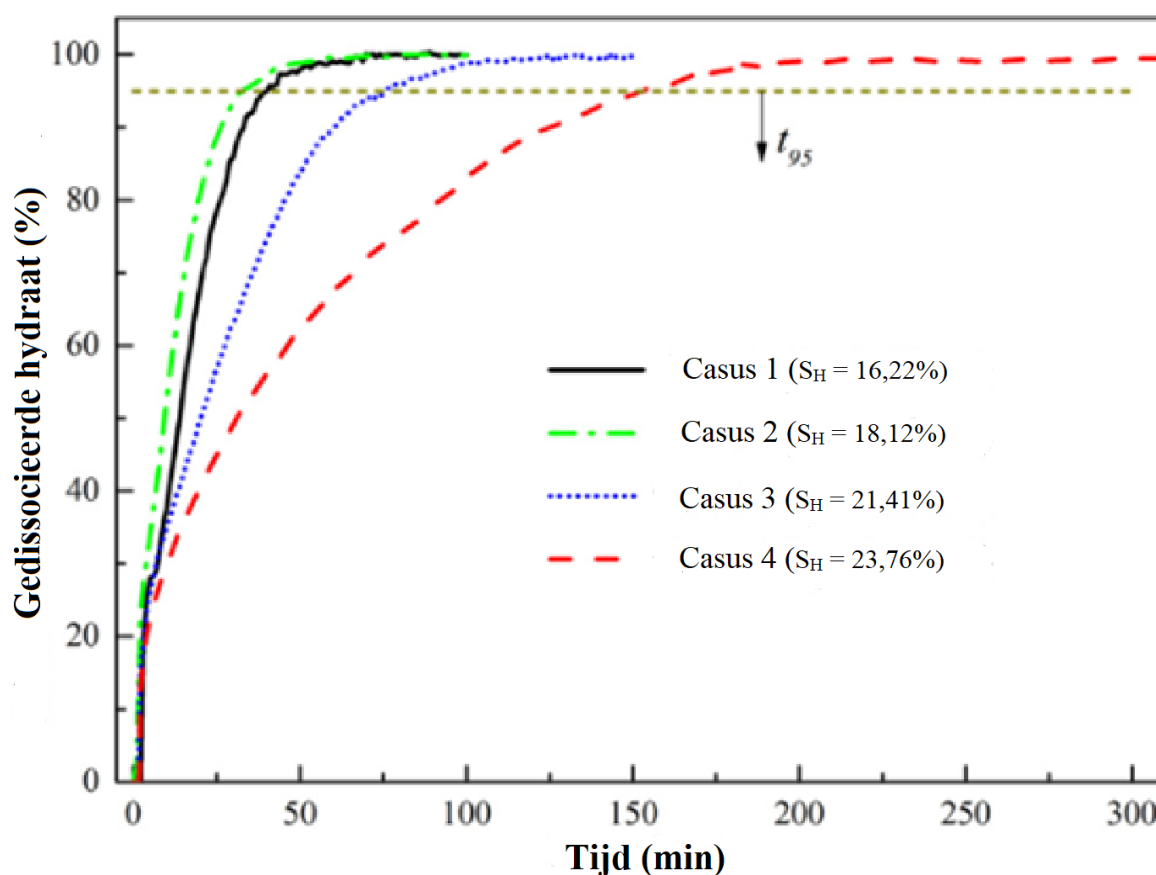
$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{c \cdot m} = \frac{5,9 \cdot 10^7}{866 \times 1994,5} = 34,4^\circ C$$

Een temperatuurdaling van 34,4°C zorgt er dus voor dat de methaanhydraat in een equilibrium wordt gebracht, zodat het methaanhydraat niet meer kan gedissocieerd worden door decompressie alleen en dus warmte toegevoegd moet worden. Een combinatie van decompressie en thermische stimulatie zal dan noodzakelijk zijn.

Decompressie is onder de 3 technieken de traagste (Chong e.a., 2016). De dissociatiesnelheid daalt over tijd, dit door 3 factoren (Maribus e.a., 2014). Ten eerste komt methaangas vrij bij de dissociatie, wat de druk in de kooi structuur verhoogt. Dit werkt de continue dissociatie tegen. Ten tweede worden ook watermoleculen vrijgelaten, waardoor het zoutgehalte in verhouding daalt. Dit zal de hydraatdecompositie chemisch belemmeren. Tenslotte gaat de omgeving rond het hydraat afkoelen, aangezien dissociatie een endotherm proces is. Deze afkoeling heeft een negatief effect op de dissociatiesnelheid. Het kan bovendien ook zorgen voor bevrozing van het sediment en de boor wat tot defecten kan leiden. Door de druk aan de boorkop te verlagen kan men de dissociatiesnelheid verhogen, maar een hoge druk zorgt voor stabiliteit in het reservoir. De druk aan de boorkop moet bepaald worden op basis van de stabiliteit en de gewenste dissociatiesnelheid. Bij de 3 methodes daalt de dissociatiesnelheid bij een kleiner wordende partikelgrootte en bij een groter wordende poriënholte (Rajput & Thakur, 2016). Buiten de trage productie zorgt deze methode ook voor vermindering van de bodemstabiliteit, wat tot landverzakkingen en verschuivingen kan leiden.

Veel onderzoekers wijzen deze methode aan als meest rendabele (Alexander e.a., 2004). Algemeen worden 3 mechanismen verantwoordelijk gesteld voor de decompressie, namelijk dissociatie, warmteoverdracht (conductie en convectie) en de verplaatsing van vloeistoffen en gassen. Verschillende modellen over hoe deze mechanismen elkaar beïnvloeden zijn reeds uitgewerkt, maar een algemene consensus is nog niet gevonden. Wel is het duidelijk dat ook hier warmteoverdracht een cruciale rol speelt. De decompressiemethode werd uitgebreid getest in 2013 en 2017 in het oostelijke deel van de Japanse Nankai Trog. In 2013 produceerde het boorschip “Chikyu” 120000m³ methaangas in 6 dagen door de druk in het reservoir te laten dalen van 13,5MPa tot 4,5MPa. De test werd gestopt door zandproductie die de methaangasstroom stopte, zie 3.5.1 pagina 45.

Experimenten (Yang, Zheng, e.a., 2019) in de Zuid-Chinese Zee wezen uit dat de dissociatie langer duurt bij sediment met een hogere hydraatsaturatie (zie Figuur 29). De tijd nodig voor het hydraat 95% te dissociëren voor situatie 2 en 4 is respectievelijk 33 en 153 min. Echter bij geval 1 zien we dat deze sneller dissocieert dan geval 2. Deze discrepantie wordt voornamelijk veroorzaakt door een verschil in de eerste minuten van het dissociatieproces. Onderzoekers wijten dit aan een onvoorspelbare reformatie van methaanhidraten voor situatie 1. Methaangas van gedissocieerde hydraten werd gebruikt in nieuw gevormde hydraten, waardoor het dissociatieproces langer duurt. De relatie tussen de hydraatsaturatie en de reformatie van methaanhidraten is nog niet voldoende onderzocht om een sluitende verklaring te geven.

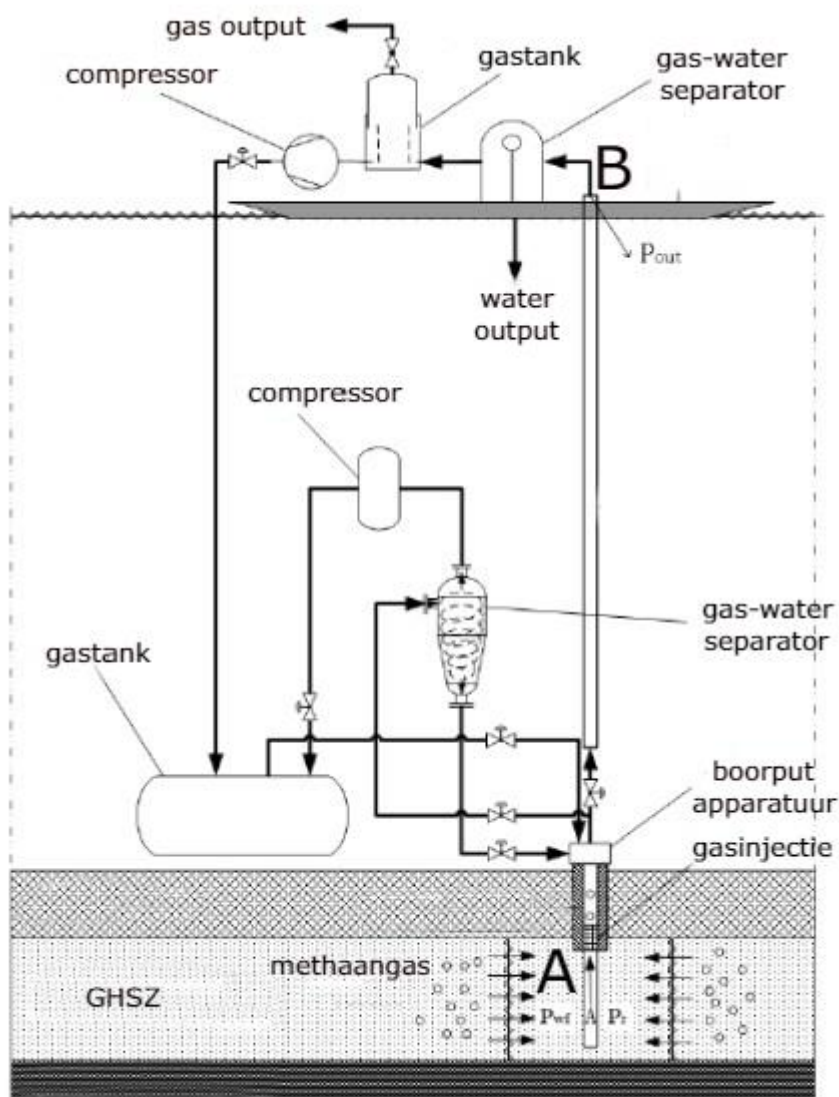


Figuur 29 Methaanhyaat dissociatiesnelheid door decompressie bij 2MPa en 1°C, bij verschillende hydraatsaturaties
Bron: Yang e.a. (2019)

3.2.1 Gaslifting methode

Na de decompressie van het methaanhyaatreservoir komt het methaangas vrij in een mengsel van methaan en water. De gaslifting methode bestaat erin dit mengsel via een verticale pijp naar het oppervlak te brengen. Het geproduceerde water door de dissociatie moet constant weggeleid

worden om een lage druk te behouden. Een hoge permeabiliteit van het sediment helpt hierbij, bovenop het verspreiden van de drukvermindering van de boorkop naar het omliggende sediment. Door het drijfvermogen van de vrijgekomen methaanbubbels hebben deze de neiging om samen met het omliggende water te stijgen. Meestal is de aanwezige hoeveelheid gas niet genoeg om een stroom te creëren, door het te kleine drukverschil tussen punt A en B (zie Figuur 30). Bijgevolg blaast men lucht en andere gassen onder hoge druk in de verticale pijp, via de onderste gastank. Door het mixen van deze gassen met water wordt een opwaartse stroom gecreëerd. Een complicatie kan zich voordoen wanneer er ongewenste reformatie is van methaanhydraten in de verticale pijp. Dit door de endothermische reactie, door het dalen van druk en door de hoge snelheid van gassen in de pijp. Dit leidt uiteraard tot operationele problemen.



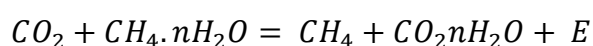
Figuur 30 Schematische voorstelling van gaslifting methode

Bron: Zhang e.a. (2018)

3.3 Chemische inhibitor injectie

Waar de vorige methoden de druk en temperatuur gaan veranderen, gaat deze techniek voor een verschuiving van de fasegrens zorgen. De fasegrens verschuift naar gunstigere omstandigheden, zijnde hogere druk en/of lagere temperatuur (B. Wang e.a., 2018). Methanol kan bijvoorbeeld geïnjecteerd worden waardoor de dissociatietemperatuur daalt. De nadelen van de injectie van zo'n vloeistof is schade aan het marine ecosysteem, de kostprijs en de mogelijke corrosie. Een bijkomend nadeel is dat inhibitors enkel werken bij voldoende concentratie. Aangezien methaanhydraten voor ongeveer 80 vol% uit water bestaan, wordt de inhibitor sterk verdund waardoor er grote hoeveelheden nodig zijn om effectief te zijn.

De chemische inhibitor is bijna uitsluitend CO₂, waardoor deze ook wel de koolstofdioxide injectie methode wordt genoemd. Methaanhydraten worden omgezet naar koolstofdioxidehydraten. De koolstofdioxide injectie methode steunt op de grotere oplosbaarheid van CO₂ in water ten opzichte van methaan, respectievelijk 1,45 g/l ten opzichte van 0,0227 g/l (beide bij 20°C) (Swaranjit Singh, 2015). Bijkomend voordeel is dat de enthalpie die vrijkomt bij de exotherme CO₂-hydraatformatie (-57,9 kJ/mol) groter is dan de enthalpie nodig bij de endotherme dissociatie van methaan (+54,5 kJ/mol). De warmtebalans is positief en dus is de uitwisseling van koolstofdioxide en methaan zelfvoorzienend. Methaan wordt vrijgelaten als koolstofdioxide het natuurlijke gas in de moleculaire kooi structuur verdringt. De vrije Gibbs energie is negatief, dus deze uitwisseling zal spontaan gebeuren. Er ontstaat een sterke binding tussen de watermoleculen en de koolstofdioxide, waardoor dit koolstofdioxidehydraat stabiel is dan het methaanhydraat. Het omzetten van een hydraat met methaanmoleculen naar een hydraat met koolstofdioxide heeft enkele voordelen. Zo is er een verminderde productie van water wat de methaanwinning bevordert. Een bijkomstig voordeel is dat de stabiliteit van de bodem behouden blijft doordat het water vrijgekomen bij de dissociatie van methaanhydraat gebruikt wordt bij het vormen van de koolstofdioxidehydraat (Chong e.a., 2016). Bovendien kan men door het toepassen van deze techniek veel koolstofdioxide uit de atmosfeer halen. Chemisch kan deze techniek als volgt voorgesteld worden:



Met n als hydratatienummer en E (energie) = 3,4 kJ/mol (57,9-54,5). Op moleculair niveau kan men wel een probleem vaststellen. Een methaanhydraat (van sI-structuur) bevat 6 grote holtes

van 5,86 Å en 2 kleine holtes van 5,10 Å. Een methaan molecule (4,36 Å) is klein genoeg voor beide holtes maar een koolstofdioxide molecule (5,12 Å) past enkel in de grote holtes. Slechts 6 van de 8 holtes zijn dus vatbaar voor de injectie van koolstofdioxide. 75% van de totale methaanhoeveelheid kan gewonnen worden. Minder belangrijk is dat de saturatie van een koolstofdioxidehydraat lager zal zijn dan bij zijn equivalent van methaan of er zal er een andere structuur gevormd worden (sII of sH).

Deze exploitatietechniek is eerder traag, waardoor verschillende onderzoekers naar manieren hebben gezocht om dit proces te versnellen (Maribus e.a., 2014). Een mogelijkheid is om de koolstofdioxide te injecteren als een warme superkritische vloeistof²⁰. Dit is een combinatie van thermische stimulatie en chemische inhibitor injectie. Er is een warmte uitwisseling bij de vervanging van methaan door koolstofdioxide, waardoor je een versneld, actief dissociatieproces krijgt.

3.4 Water als bijproduct

Naast de primaire exploitatie van methaangas kan water een waardevol bijproduct zijn. Waardevol hoeft niet economisch rendabel te zijn, maar kan belangrijk zijn voor landen met een grote waterschaarste. Vooral naar de toekomst toe zal water aan belang toenemen. Het water afkomstig van een gedissocieerde methaanhydraat is zuiver en bevat geen zouten aangezien deze uitgestoten zijn tijdens de hydraatformatie. Hierdoor is het omliggende poriënwater wel zouter, maar onderzoek (Lofi e.a., 2013) wees aan dat er op grote diepten onder de zeebodem poriënwater is met een zeer laag zoutgehalte. Zo is het zoutgehalte op 400m diepte in de New Jersey plat minder dan 3g/l. Poriënwater met een laag zoutgehalte komt voor in fijnkorrelig sediment, net zoals globaal gezien het grootste deel van de methaanhydraten zich in fijnkorrelig sediment bevinden. Extra onderzoek dient dus gedaan te worden naar het zoutgehalte op de specifieke ontginningsplaats. Indien het zuivere water van het gedissocieerde methaanhydraat tijdens de exploitatie zou mengen met zouter poriënwater heeft het nog talrijke toepassingen, zoals bijvoorbeeld voor landbouw. Mits het toepassen van enkele zuiveringstechnieken toegepast kan dit water overal worden gebruikt.

²⁰Een superkritische vloeistof is een stof met druk en temperatuur boven zijn kritisch punt. Er is geen onderscheid meer tussen vloeistof en gas. Het kritisch punt voor CO₂ ligt bij 31,10°C en 73,9 bar.

Volgens onderzoek (Max & Johnson, 2019) komt er na de dissociatie van 1m^3 methaanhydraat, 160m^3 gas en $0,8\text{m}^3$ water vrij. Indien we een exploitierbare methaanhydraathoeveelheid van 1000 miljard ton beschouwen, met een dichtheid van $930\text{kg}/\text{m}^3$, is er ongeveer $860 \cdot 10^{12}$ liter water ontginbaar. Aan $3,8\text{ US}\$/\text{m}^3$ (prijs zoet water in de haven van Singapore in maart 2020) komt dit neer op een totaal van 3268 miljard US dollar.

3.5 Complicaties

Enkele complicaties, zoals zandaccumulatie en reformatie van methaanhydraten, kunnen de exploitatie van methaanhydraten bemoeilijken.

3.5.1 Zandaccumulatie

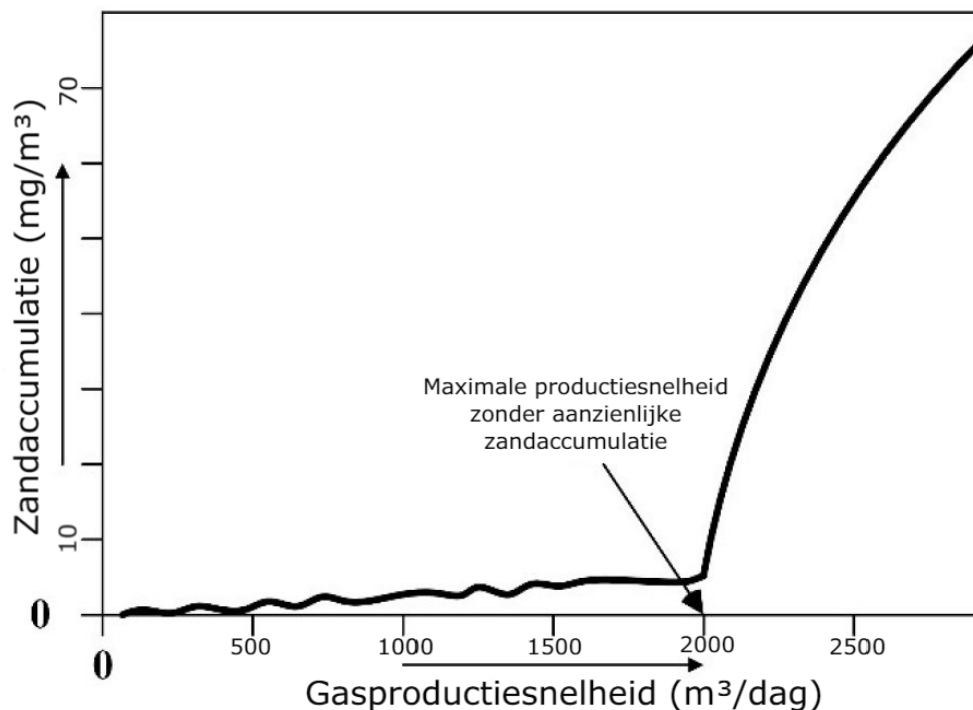
Enkele testen wezen reeds uit dat zandaccumulatie een potentieel gevaar kan zijn voor ontginning van methaanhydraten. Tijdens het dissociëren komen sedimentpartikels los die samen stijgen met het methaangas en het water. Naarmate meer zand accumuleert daalt de uitstroom van methaangas tot deze stopt. Indien dit het geval is moet de productie gestopt worden en de boorpijp gereinigd worden. Dit is een kostbare en tijdrovende operatie. Een bijkomend probleem is het eroderen van materieel en apparatuur door zand (erosiecorrosie). Tijdens de productietest in de Nankai trog in 2013 blokkeerde het boorgat door het opgehoopte zand (Max & Johnson, 2019). Problemen door zandaccumulatie zijn meer uitgesproken bij hydraten dan bij conventioneel gas door de ondiepere ligging van de hydraatreservoirs. Een bijkomstige complicatie is dat door de productie van water bij dissociatie smectieten (kleimineralen) zullen zwellen waardoor de permeabiliteit van het sediment daalt (Max & Johnson, 2019). Dit zal eerder een kleine invloed hebben op de ontginning van methaanhydraten.

De eenvoudigste oplossing is de verlaging van de gasproductiesnelheid. Elke gasbron heeft een productiesnelheid waarop men geen problemen ondervindt met het geaccumuleerde zand (zie Figuur 31), indicatief schommelt dit in de buurt van 8 mg zand per kubieke meter geproduceerd gas (Foidaş & Ștefănescu, 2017). Deze hangt af van het sediment (klei, leem, zand...), diepte onder de zeebodem, druk in het gasreservoir... Deze productiesnelheid is meestal economisch niet rendabel.

Verschillende andere technieken, zoals een grindfilter, zandscherm, frac-pack techniek en hydraulisch scherm, die gebruikt worden bij conventionele gaswinning kunnen eveneens dienst

doen bij hydraatexploitatie. Een grindfilter (ook wel gravel pack genoemd) is, net zoals een zandscherm, een filter onderaan de boorpijp die sedimentpartikels tegenhoudt. De grindfilter bestaat uit een scherm dat rond de boorpijp zit en een grindlaag rond dit scherm. Een gravelpack houdt de grote sedimentpartikels tegen (groter dan 2mm), een zandscherm de kleinere zandpartikels. In hoofdstuk 5, pagina 57 wordt een zandscherm gebruikt. Een belangrijke parameter bij het ontwerpen van zandschermen is de diameter van de holten. Als de diameter groter is dan 15 keer de diameter van de zandpartikels wordt het scherm nutteloos (Ding e.a., 2019). Indien de diameter te klein is, verstopt het scherm te snel. Ideaal is de diameter van de poriën van het zandscherm 11 keer groter dan de gemiddelde diameter van de sedimentpartikels (Ding e.a., 2019). De frac-pack techniek is een combinatie van een gravel pack en hydraulisch fractureren (zie 7.3, pagina 90). Een hydraulisch scherm zorgt voor een overdruk in de boorpijp waardoor er geen sedimentpartikels kunnen accumuleren.

Een alternatief is de chemische zandcontrole. Deze is vooral aantrekkelijk wanneer de chemische inhibitorinjectie gebruikt wordt waarbij gashydraten dissociëren door de fasegrens te verschuiven (zie hoofdstuk 3.3, pagina 43). Nu kan men in één keer een mengsel van chemische stoffen injecteren, nuttig voor zowel de dissociatie (bijvoorbeeld methanol) als voor de zandcontrole (bijvoorbeeld natriumwaterstofcarbonaat en calciumchloride).



Figuur 31 Voorbeeld van de invloed van de productiesnelheid op de zandaccumulatie

Bron: Bewerkt van Foidaş & Ștefănescu (2017)

3.5.2 Hydraatformatie

Methaanhydraten dissociëren als ze buiten de GHSZ worden gebracht. Tijdens het oppompen van het mengsel (methaangas en water) is het mogelijk dat de temperatuur (door de endotherme reactie) en de druk opnieuw binnen de GHSZ komen te liggen. Wanneer hydraatformatie zal optreden kan de boorpijp gedeeltelijk of volledig verstopt geraken. Hierdoor ontstaat er een accumulatie van methaangas onder de verstopping (of minder permeabele deel) waardoor de druk stijgt en hydraatformatie gestimuleerd wordt (zie hoofdstuk 1.3, pagina 11).

Verstoppingen door hydraten zijn geen nieuw fenomeen, dit gebeurt ook in conventionele olie- en gasontginning. Studies om dit probleem te verhelpen komen uit deze sectoren. Hydraatformatie kan op verschillende manieren worden vermeden. Door een combinatie van thermische stimulatie en decompressie gaat de warmte de endotherme reactie tegen. Anderzijds kan men ook hydraatinhibitoren injecteren. Algemeen bestaan er 3 soorten inhibitoren (Yang, Zhao, Zheng, & Song, 2019):

- Anti-agglomeratie inhibitoren: Hechten zich aan kleine hydraatpartikels en verspreiden deze, zodat zich geen grote methaanhydraten ontwikkelen die voor blokkeringen kunnen zorgen.
- Thermodynamische inhibitoren: Doen de formatietemperatuur van hydraten dalen. Deze bestaan meestal uit methanol en/of glycol.
- Kinetische inhibitoren: Verminderen de nucleatie en groeisnelheid van het methaanhydraat.

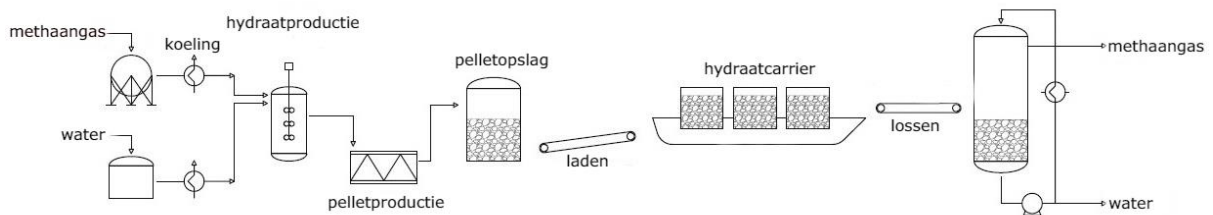
Combinaties van deze 3 inhibitoren zorgen voor een effectieve hydraatinhibitie. Nadelen zijn dat inhibitoren een hoge kostprijs hebben en weinig milieuvriendelijk zijn.

Indien de boorpijp toch geblokkeerd is door hydraten, kan dit opgelost worden zonder de pijp op te halen. Een ROV met opwarmingsapparatuur (door lasers) kan de plaats van de obstructie en de boorpijp opwarmen (Max & Johnson, 2019). Wanneer de blokkering zich voordoet bij een gesloten afsluiter kan een gevaarlijke situatie ontstaan. Door het opwarmen dissocieert het methaanhydraat en stijgt de druk in de leiding waardoor deze kan barsten. Indien de verstopping niet opgewarmd wordt, zorgt de afsluiter voor een verhoogde druk waardoor hydraatformatie bevorderd wordt. Dit kan eveneens de pijp doen barsten. Het opwarmen wordt vaak gecombineerd met het creëren van een vacuüm in de boorpijp (Max & Johnson, 2019). Indien

het methaanhydraat niet langzaam dissocieert maar, plotseling vrij komt door het vacuüm, ontstaat een projectiel met hoge snelheid, wat grote schade kan opleveren.

4 Transport

Vandaag transporteert men ontgonnen gas in LNG-tankers (liquefied natural gas), CNG-tankers (compressed natural gas) of pijpleidingen. Een nieuwe mogelijkheid is om het geproduceerde gas in de hydraatvorm te transporteren. Aardgas uit de conventionele gasontginning kan omgezet worden in hydraten en methaangas uit gedissocieerde methaanhydraten kunnen opnieuw omgezet worden in de hydraatvorm. Aangezien gasverwerking en transport (voor pijpleidingen, LNG en CNG) zeer duur is, gaat de voorkeur uit naar het transport (vooral voor korte afstanden) van het methaanhydraat. In hoofdstuk 7.4 (pagina 91) worden de verschillende transportmethodes van aardgas vergeleken. Naargelang de afstand en de te transporteren hoeveelheid is een andere transportmethode voordeliger. Er is weinig bekend over het zeetransport van methaanhydraten, vermits de meeste projecten nog niet in de exploitatiefase zitten. Figuur 32 is een algemeen schema voor het transport in de hydraatvorm.



Figuur 32 Transport aardgas in gashydraten

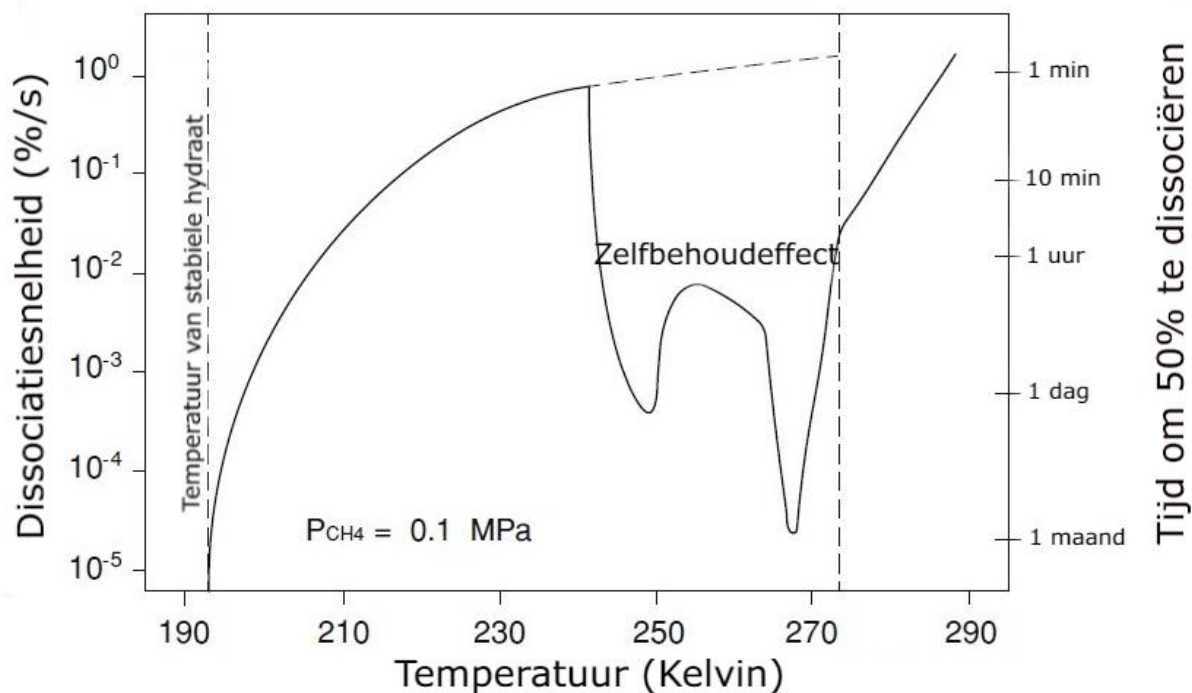
Bron: (Kim, Kang, & Kim, 2015)

4.1 Zelfbehoudeffect

Onderzoek wees uit dat de beste opslagcondities voor hydraten aan boord 0.3 MPa en -4°C zijn (Alexander e.a., 2004). Onder deze condities zou er een trage dissociatie zijn van het hydraat, met een maximum van 40 dagen waarop het hydraat volledig gedissocieerd is. Bij atmosferische druk en een temperatuur tussen -31°C en 2°C zou de dissociatie trager zijn dan theoretisch verwacht (Nakajima, Takaoki, Ohgaki, & Ota, 2002). Bij -5°C zou er na 24u 7% gedissocieerd zijn en na 1 maand 50%. Andere onderzoekers (Giavarini & Hester, 2011) spreken over een temperatuursinterval van -40 en 0°C , met in het bijzonder de traagste dissociatie tussen -8 en 0°C . Recente onderzoeken (Prasad & Kiran, 2019) wijzen dan weer op een interval van -32 tot 0°C . Alhoewel het temperatuursinterval nog niet exact bepaald is, zijn wetenschappers wereldwijd het er wel over eens dat er een zelfbehoud van methaanhydraten is bij een bepaald

temperatuursinterval. De meeste concepten zijn gebaseerd op een temperatuur van -20°C en atmosferische druk.

De dissociatie van hydraten verbruikt warmte. Het hydraat komt bijgevolg opnieuw dichterbij de GHSZ. Dit fenomeen kenmerkt zich door de zeer trage dissociatiesnelheid van hydraten wanneer deze uiteenvallen bij temperaturen onder het smeltpunt van ijs en een druk lager dan in de GHSZ. Chong e.a. (2016) verklaren dit door het endotherme dissociatieproces waarbij na dissociatie het water van het methaanhyaat weer ijs wordt. Er vormt zich een buitenste ijsbarrière die de binnenste gasmoleculen beschermt. Een bijkomende factor is de daling van het zoutpercentage door het vrijkomen van gemiddeld 5,75 watermoleculen per gasmoleculen bij de dissociatie. Door deze daling verschuift het evenwicht naar rechts en zijn methaanhyaaten dus stabiel bij hogere temperaturen (zie 1.3.1). Het zelfbehoud van methaanhyaaten is een natuurlijk hulpmiddel bij langdurig transport door de kleine “boil off rates” bij normale temperatuur en druk, waardoor je de lading niet hoeft te koelen tot zeer lage temperaturen.



Figuur 33 Zelfbehoudeffect van methaanhyaaten bij atmosferische druk

Bron: Stern, Circone, Kirby, & Durham (2001)

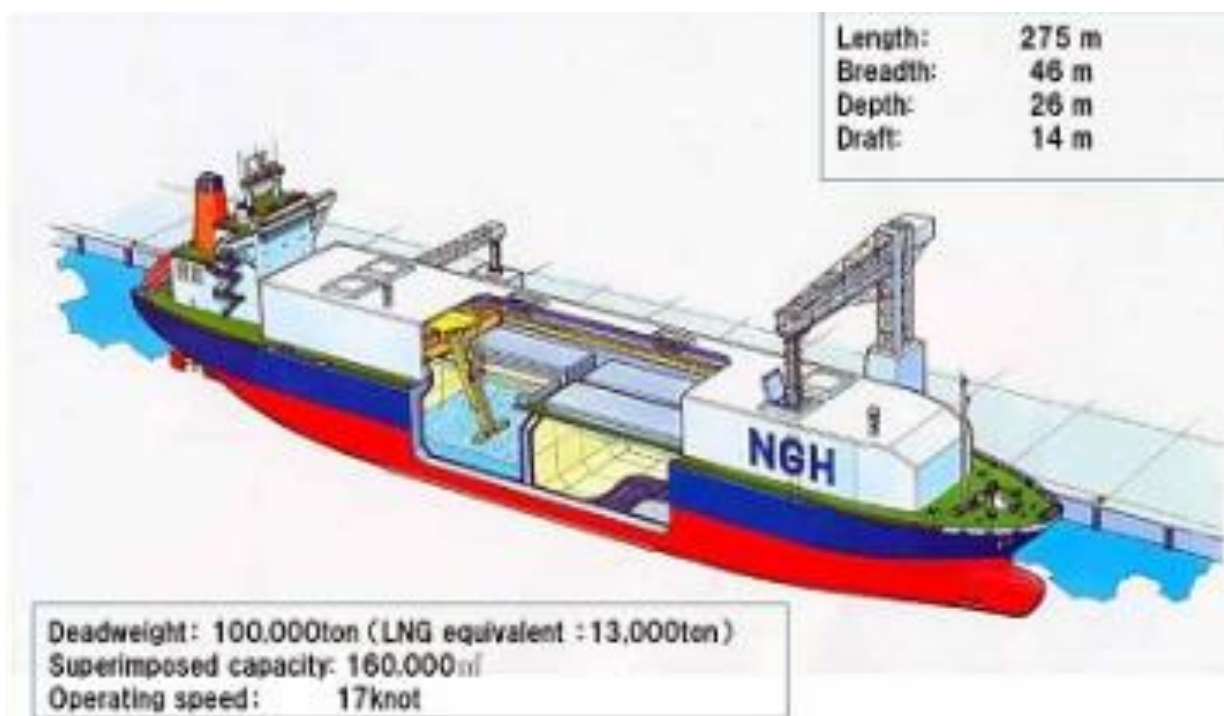
4.2 Methane hydrate carriers

Hydraten kunnen in vaste vorm getransporteerd worden in de vorm van vaste blokken, slurry of pellets. De plannen voor het vervoer in de pelletvorm zijn het meest concreet. Reeds enkele conceptuele ontwerpen van een “natural gas hydrate pellet carrier” werden gemaakt, maar net

zoals de exploitatie van methaanhydraten zitten deze nog in de onderzoeksfase. Japan stelde wel reeds voor aan de IMO om regels en wetten te ontwikkelen in verband met het transport van gashydraten. Japan stelde ook al enkele richtlijnen voor op basis van de IGC code, maar aangezien de IMO van oordeel is dat dit nog te voorbarig is, is er nog geen regelgeving voor “methane hydrate carriers” (Kim, Kim, & Kang, 2014). Het vervoer van methaanhydraten als pellets is vergelijkbaar met het transport in hydraatvorm, maar met optimalisatie van de cargoruimtes en een beter zelfbehoudeffect als voordelen. Na de dissociatie van het hydraat (beschreven in hoofdstuk 1, pagina 33), wordt het methaangas weer omgezet in hydraten. Het geheel wordt vervolgens gepelletiseerd en gekoeld tot -20°C waar volgens Kanda (2006) het zelfbehoudeffect economisch gezien maximaal is.

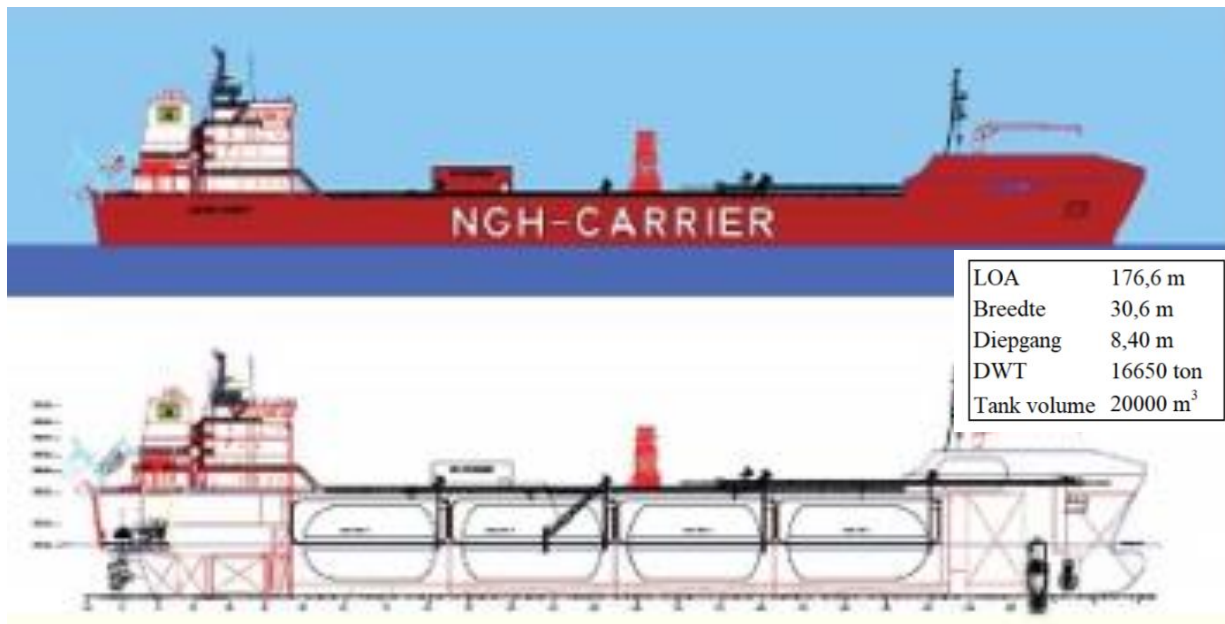
4.2.1 Bestaande ontwerpen

Onderstaande figuren zijn 3 conceptuele ontwerpen van een “natural gas hydrate pellet carrier”, van MES (Mitsui Engineering and Shipbuildings Co.), Germanischer Lloyd en een niet gespecificeerde Koreaanse scheepswerf.



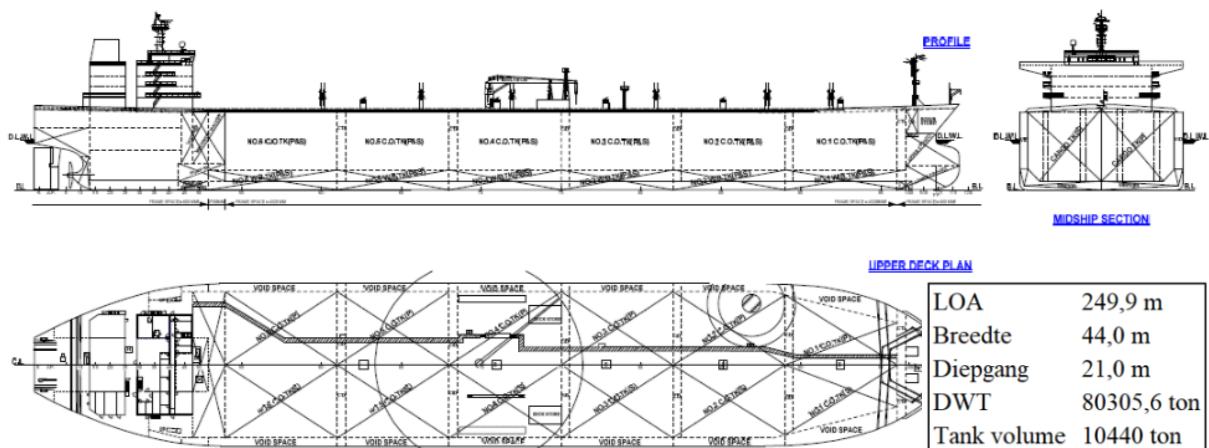
Figuur 34 Conceptueel ontwerp van natural gas hydrate pellet carrier door MES

Bron: Kim e.a. (2014)



Figuur 35 Conceptueel ontwerp van natural gas hydrate pellet carrier door Germanischer Lloyd

Bron: Kim e.a. (2014)



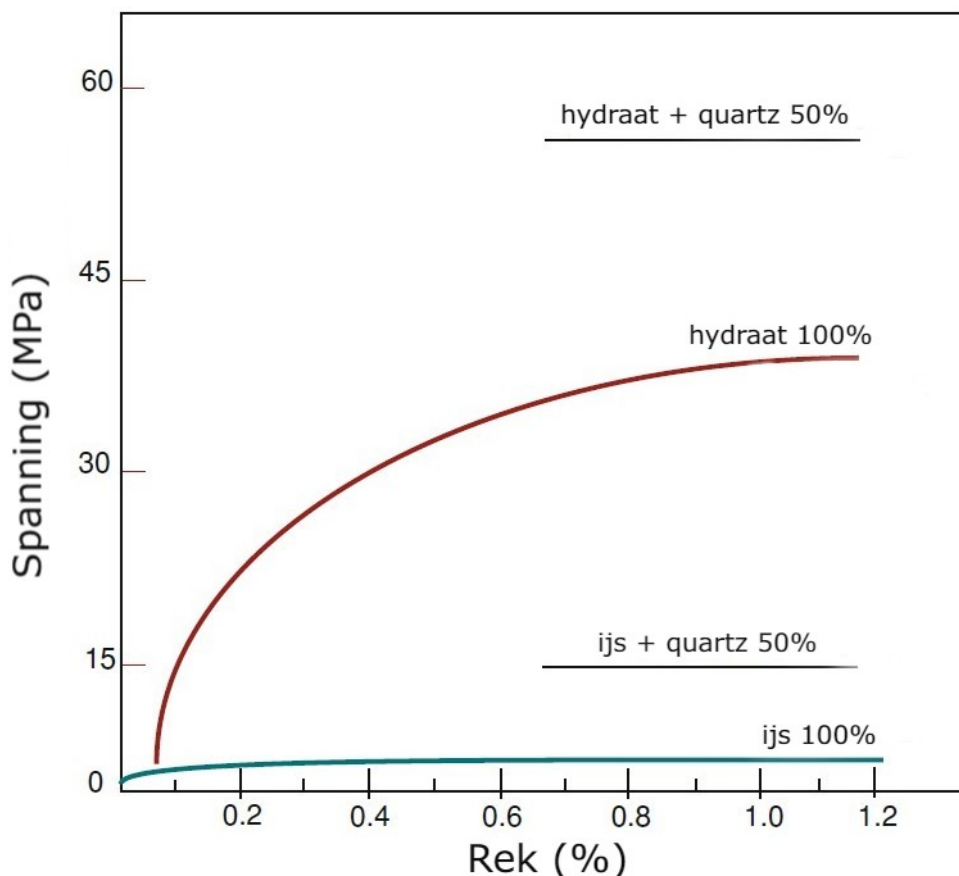
Figuur 36 Conceptueel ontwerp van natural gas hydrate pellet carrier door een Koreaanse scheepswerf

Bron: Kim, Kang, & Kim (2015)

Deze 3 ontwerpen zijn bulk carriers met geïsoleerde, actief gekoelde tanks (bij -20°C). Deze tanks zijn gekoppeld aan een speciaal laad-en lossysteem voor gashydraat pellets. De schepen zijn uitgerust met water drainage systemen en inert gas systemen. Bovendien bevatten deze schepen een “boil-off” gas verwerkingsysteem waarbij het geproduceerde gas bij de dissociatie van de methaanhydraten (ongeveer 0,05% per dag) kan gebruikt worden voor de propulsie van het vaartuig. Een ander concept is om dit gas te comprimeren, op te slaan en te lossen in de haven.

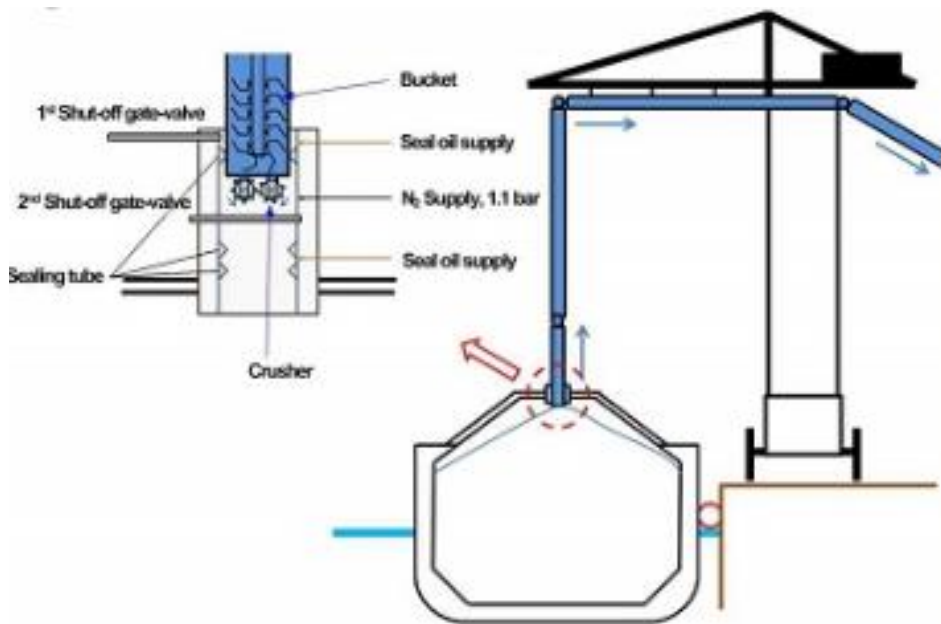
4.2.2 Laad- en lossysteem

Verschillende laad- en lossystemen werden voorgesteld, zowel een transportband als een schroef van Archimedes. Deze kunnen de vaste pellets evenals een slurry van methaanhydraten transporteren. Andere plannen (Kim e.a., 2014) wijzen op een maalmachine (te vergelijken met een snijkop van een cutterzuiger) die de blokken methaanhydraten verbrijzelt. Vervolgens lost men deze verbrijzelde methaanhydraten via een emmersysteem. De maalmachine is nodig omdat hydraten de natuurlijke neiging hebben om te agglomereren. Het gemalen hydraat wordt door de snijkoppen naar binnen geduwd en wordt vervolgens door het emmersysteem aan wal gebracht. Opmerkelijk is hier dat zuivere hydraten 20 maal sterker zijn dan ijs (Giavarini & Hester, 2011). In experimenten vond men dat ijs sneller vervormd dan methaanhydraten. Bovendien stijgt de mechanische sterkte bij een stijgende hydraatsaturatie. Methaanhydraten verhogen bijgevolg de cohesie van het sediment en daarmee ook de sterkte. Onderstaande grafiek vergelijkt de weerstand tegen plastische deformatie tussen methaanhydraat en ijs.



Figuur 37 Spanning-rekdiagram hydraat en ijs

Bron: Giavarini & Hester (2011)

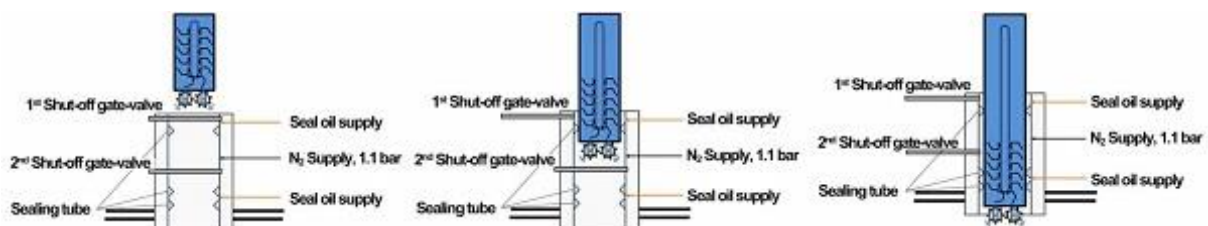


Figuur 38 Conceptueel ontwerp van pellet-type lossysteem

Bron: Kim e.a. (2014)

Belangrijk is de luchtdichte afsluiting zodat er geen methaangas ontsnapt, dit zowel tijdens het lossen als tijdens het aankoppelen van het lossysteem. Door het gebruik van afsluitkleppen en door het behouden van een inerte atmosfeer in het ruim kan men een explosieve atmosfeer vermijden.

Wanneer de eerste afsluitklep open is en het lossysteem in de eerste kamer komt (tussen eerste en tweede afsluitklep), wordt deze kamer gevuld met stikstofgas. Het is wel noodzakelijk om de zuurstofconcentratie en de concentratie brandbaar gas ononderbroken te controleren. Vervolgens opent de tweede afsluitklep zodat het lossysteem tot in het luik kan schuiven. Verschillende afdichtingen (seals), tussen het lossysteem en het kanaal waarin het lossysteem zich in bevindt, zorgen ervoor dat er geen methaangas en andere gassen ontsnappen. De olieafdichting heeft als bijkomend voordeel dat het lossysteem verticaal kan bewegen zonder al te grote frictie.



Figuur 39 Verticale beweging van het lossysteem in de eerste en tweede kamer

Bron: Kim e.a. (2014)

Het systeem daalt in het ruim tot alles gemalen en gelost is en wordt vervolgens uit het ruim gehaald. Door verschillende rotatiegewrichten kan het ruim maximaal leeggehaald worden.

Een alternatief voor bovenstaand beschreven lossysteem is dat men de hydraten eerst laat dissociëren aan de hand van thermische stimulatie (zie 3.1, pagina 35) om dan te lossen via pijpleidingen. Dit kost echter veel energie en is tijdrovend bij het transport van grote hoeveelheden.

4.2.3 Alternatieve vervoerswijze

Kezirian en Phoenix (2017) bespreken een alternatieve manier om gashydraten te vervoeren, namelijk in een containerschip. Dit zou koelcontainers met isolatie bevatten om de hydraten in vaste vorm te houden. Bovendien zouden deze ook voorzien moeten zijn van een luchtdichte afsluiting om het ontsnappen van methaangas te voorkomen.

Volgens Aregbe (2017) kan het vervoer van methaan economisch voordeliger zijn in de hydraatvorm bij kleine afstanden en bij een kleine productiecapaciteit. Indien deze methode toch niet mogelijk blijkt te zijn (economisch of technisch), kan men best overgaan op LNG, CNG of pijpleidingen. Na de extractie van methaan uit methaanhydraten wordt het methaangas via 3 processen klaargemaakt voor transport:

- Dehydratatie: Water wordt verwijderd zodat het geen schade kan veroorzaken bij bevriezing. Dit gebeurt door middel van een condensor.
- Verzoeting: Het verwijderen van H_2S , zodat het geen leidingen en afsluiters kan beschadigen. Doordat H_2S een zwak zuur is, volstaat het om een base toe te voegen.
- Toevoegen van een olie absorberend middel.

Het methaangas is nu klaar om via de “traditionele technieken zoals pijpleidingen, LNG-schip (na liquefactie) of CNG-schip (na compressie) vervoerd te worden.

5 Experimenteel concept

In dit hoofdstuk worden eigen ideeën in verband met de ontginning en het transport van methaanhydraten beschreven

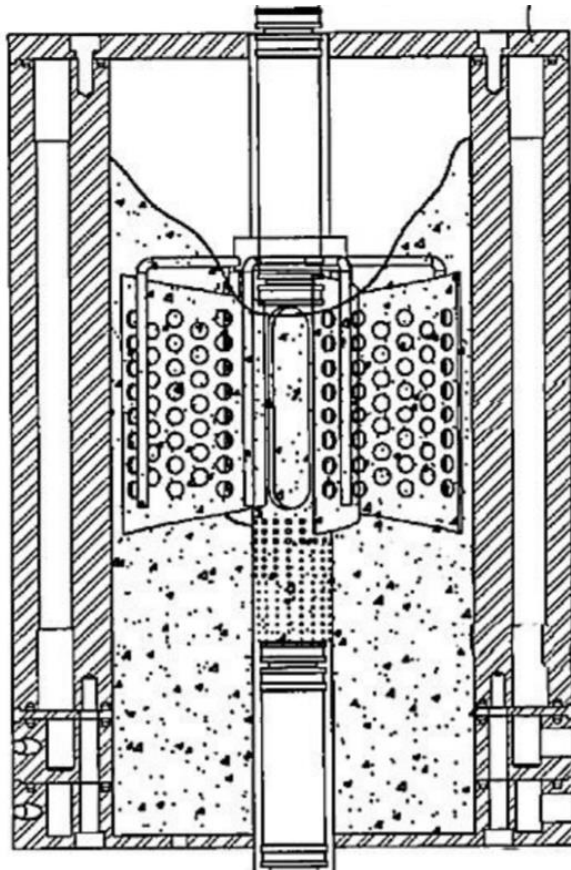
Figuur 42 is een concept van een FDPSO-schip (Floating, Drilling, Production, Storage and Offloading) dat methaangas uit methaanhydraten haalt en omzet in methaanhydraatpellets die vervolgens op een hydraatpellet-carrier geladen kunnen worden. Het transport van methaangas gebeurt in hydraatvorm. Dit is het voordeligste op voorwaarde dat de afstand van de productieplaats naar de bestemming in kleiner is dan 3000 nautische mijlen en de te transporteren hoeveelheid kleiner is dan 1 miljard m³ per jaar (zie 7.4). De hydraten worden gepelletiseerd voor een beter zelfbehoudeffect en een maximale benutting van de cargoruimtes. De relevante temperaturen en drukken zijn aangeduid op de figuur. Er wordt verondersteld dat de temperatuur in de GHSZ 15°C en de druk 120 bar zijn. Deze temperatuur en druk zijn afhankelijk van de ontginningsplaats. De temperatuur van het mengsel (water en methaangas) aan het FDPSO-schip is 20°C en de druk 50 bar.

De hydraten dissociëren door decompressie, door in de GHSZ te boren en water uit het sediment te pompen. Om hydraatformatie te voorkomen en de efficiëntie te verhogen, is ook thermische stimulatie toegepast. Een deel (ongeveer 5%) van het gewonnen methaangas wordt verbrand in de boiler en warmt water op dat langs de boorpijp terug in de bron wordt gestuurd. Zo stijgt de temperatuur van de boorpijp en van het reservoir. Na de dissociatie wordt een mengsel van gas, water en zand boven gehaald en gescheiden in de 3-fase separator. Het meeste zand houdt het zandscherm tegen. Indien vooraf bepaald is dat de zandproductie klein zal zijn, kan een gas-water separator de 3-fase separator vervangen. Water wordt opgeslagen in de watertank en nadien gebruikt voor de formatie van hydraatpellets. Gas wordt opgeslagen in de gastank en nadien gebruikt voor de thermische stimulatie en de formatie van hydraatpellets.

Water en methaangas worden samengevoegd in een continue geroerde tankreactor (continuous stirred-tank reactor, CSTR). Als ontwerptemperatuur is 10°C gekozen, voor de druk 70 bar. Deze temperatuur en druk moeten in de GHSZ liggen (zie Figuur 7, pagina 11). De temperatuur en druk in de reactor past men aan naargelang de toevoer van methaangas en water om de hydraten zo snel mogelijk te laten vormen. Het mengsel wordt constant gemixt om het contactoppervlak tussen het water en het methaangas te maximaliseren. Een andere manier om

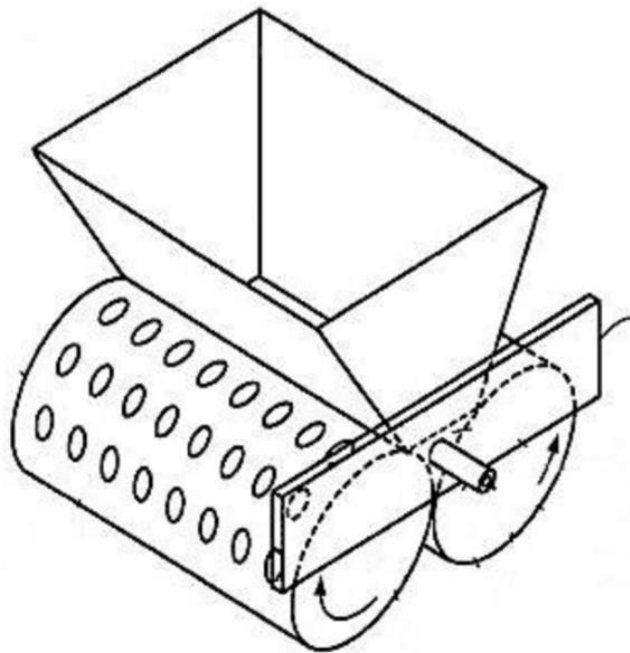
het contactoppervlak tussen water en methaangas te verhogen is het inspuiten van water via microdruppels doormiddel van een verstuiver (spray nozzle). Het mengsel moet wel steeds oververzadigd zijn met water. Ook chemicaliën, gashydraatpromotors, kunnen toegevoegd worden. Tetrahydrofuran wordt vaak gebruikt om hydraatformatie te versnellen. Koeling is voorzien om warmte van de exotherme formatiereactie af te voeren. Zo wordt een temperatuur van 10°C behouden. Door een constante menging bekomt de CSTR een methaanhyaatsslurry bekomen die nu via een slurry pomp verplaatst wordt.

De ontwatering zorgt ervoor dat de hydraatsslurry een waterhoeveelheid van 10% bevat. Dit proces, in een bezinktank, is gebaseerd op de lagere dichtheid van methaanhyaaten ten opzichte van water. Door het kleine dichtheidsverschil tussen water en methaanhyaaten is dit een langdurig proces. Het geheel kan ook roteren zodat centrifugaalkrachten ervoor zorgen dat de component met de kleinste dichtheid (methaanhyaaten) in het midden accumuleert (zie Figuur 40). Deze kunnen daar dan verwijderd worden. Het teveel aan water gaat terug naar de CSTR. De hydraatsslurry wordt nu gepelletiseerd, met pellets van verschillende grootte om een maximale hoeveelheid in de hydraatpellet carrier te kunnen vervoeren. De gemiddelde diameter van de pellets is tussen 25 en 40 mm. Het pelletiseren zelf gebeurt mechanisch. De hydraatsslurry, aan de bovenkant van de pelletiseringsinstallatie, valt tussen 2 tegengesteld draaiende, geperforeerde cilinders en wordt zo gepelletiseerd (zie Figuur 41). De hydraatpellets zijn nu klaar om overgeladen te worden op de hydraat carrier. Een koeltrommel houdt de hydraatpellets op -20°C voordat ze geladen worden in de hydraat carrier.



Figuur 40 Ontwatering door centrifugaalkrachten

Bron: Varaminian, bahrami, & Erfani (2015)

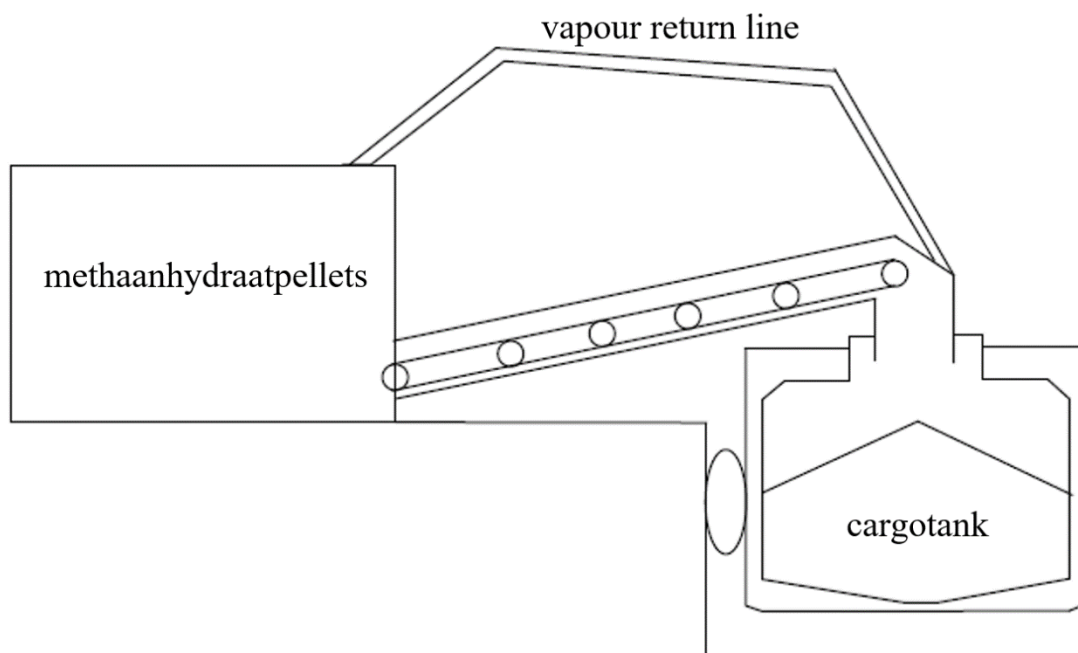


Figuur 41 Pelletiseringsinstallatie

Bron: Varaminian, bahrami, & Erfani (2015)

Nadat de methaanhydraten gepelletiseerd zijn, kunnen ze overgeladen worden in de methane hydrate carrier. In dit concept gebeurt dit via een transportband die de pellets in het luik stort. Aangezien de hydraatpellets langzaam aan het dissociëren zijn is de luchtdichte afsluiting en omsluiting van de transportband belangrijk. Dit om 2 zaken te vermijden: dat er methaangas in de atmosfeer terechtkomt en dat er zich een explosieve atmosfeer ontwikkelt. In warme landen is het mogelijk dat men het laadsysteem moet koelen om de optimale temperatuur van methaanhydraten (door het zelfbehoudeffect) te behouden. Ideaal blijft de temperatuur van de hydraten onder -15°C . Voor het lossysteem is dit niet nodig, aangezien pellets/slurry hervergast moeten worden. Door het laten vallen van grote hoogte zal er meer methaangas vrijkomen uit de pellets, daarom is er een “vapour return line” voorzien om het methaangas terug naar de FDPSO te leiden. Na het laden zal het laadsysteem gepurgeerd worden met stikstofgas om het achterblijvende methaangas naar de FDPSO te blazen en om de transportband veilig te kunnen ontkoppelen.

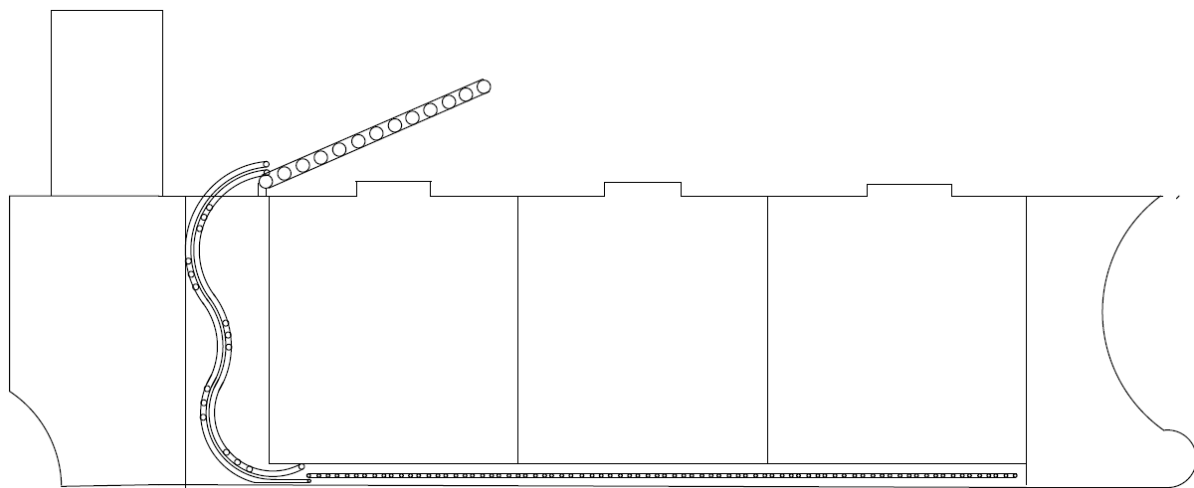
Andere systemen, zoals verplaatsen met lucht- of gasdruk of het gebruik van pompen, hebben we weerhouden. Het gebruik van pneumatische systemen is hier niet efficiënt aangezien de pellets zullen breken en bijgevolg dissociëren tijdens het laden (Nakajima e.a., 2002). De hydraatpellets zijn een vaste stof tijdens het laden waardoor pompen niet gebruikt kunnen worden.



Figuur 43 Laadsysteem methaanhydraatpellets

De methaanhydraat carrier is voorzien van een “self unloading system”²¹. Elke cargotank bevat isolatie, een schuin aflopende bodem en deuren die hydraulisch open kunnen gaan. Hierdoor valt de hydraatslurry (afhankelijk van de lengte van de reis zijn de pellets gedissocieerd tot een slurry) door graviteit op de transportband die van vooraan cargo tank 1 tot vlak voor de accommodatie loopt. De horizontale transportband stort de slurry net voor de machinekamer in de verticale transportband. Achteraan is een “snakesandwich conveyor belt” geïnstalleerd. Dit is een transportband speciaal ontworpen voor grote hellingen. De “snakesandwich conveyor belt” bestaat uit 2 transportbanden die op elkaar liggen zodat ze de slurry omhoog duwen. Vervolgens wordt de slurry op de transportband, die verticaal en horizontaal (zowel stuurboord als bakboord) kan bewegen, aan dek gestort. Het schip kan de cargo met een grote autonomie lossen²², het is niet afhankelijk van de voorzieningen van de terminal.

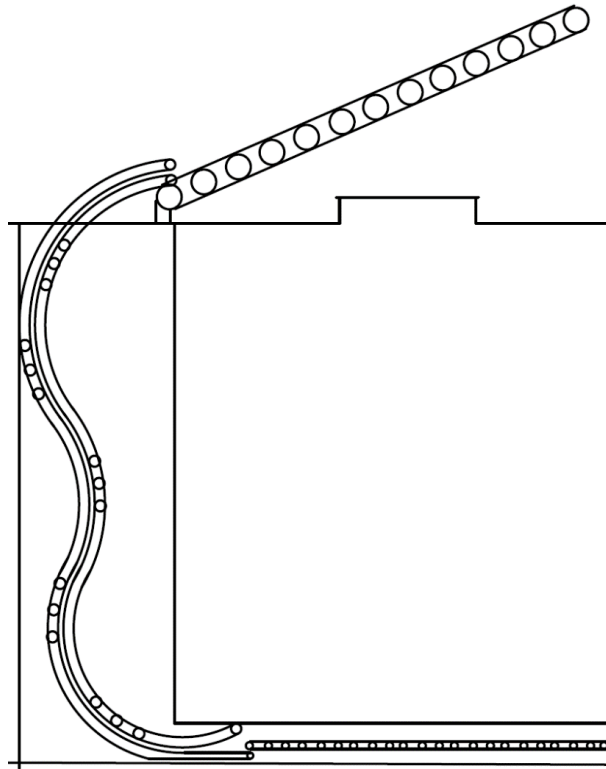
Ook hier werden alternatieven bekeken. Pompen kunnen gebruikt worden, indien de reis lang genoeg duurt, zodat de hydraatpellets voldoende kunnen dissociëren om een verpompbare slurry te vormen. Het systeem met een transportband zorgt voor een onafhankelijkheid van de duurtijd van de reis. Bovendien is dit systeem eenvoudig en zijn herstellingen makkelijk uit te voeren.



Figuur 44 Ontwerp methaanhydraat carrier

²¹Het “self unloading system” is niet nieuw. Het komt oorspronkelijk uit bulkschepen die op de Great Lakes (op de grens tussen de VS en Canada) varen. De schepen hadden een systeem nodig om zelf te kunnen lossen aangezien de havens weinig of geen faciliteiten hadden/hebben om bulkschepen te kunnen lossen.

²²Bestaande “self unloading” bulkschepen kunnen de lading lossen met een snelheid tot 10.000 ton per uur.



Figuur 45 Ontwerp van een lossysteem met een “snakesandwich conveyor belt”

6 Invloed methaanhydraten op milieu

Dit hoofdstuk is verdeeld in 2 secties, namelijk invloed op klimaatopwarming en invloed op stabiliteit van de bodem.

6.1 Invloed methaanhydraten op klimaatopwarming

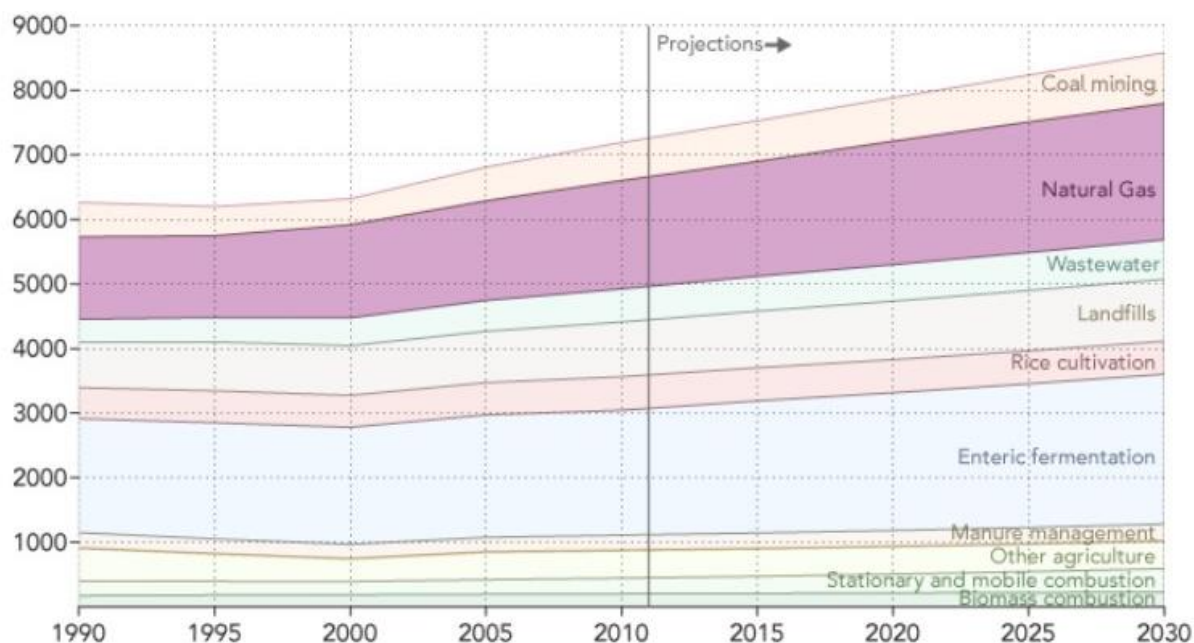
De invloed van methaanhydraten op de klimaatopwarming is tweeledig: de exploitatie van methaanhydraten waarbij onvermijdelijk, accidenteel en operationeel, methaan in de atmosfeer vrijkomt en de verbranding van methaangas waardoor koolstofdioxide vrijkomt.

6.1.1 Klimaat-effect van atmosferisch methaangas

Methaangas is na koolstofdioxide het belangrijkste broeikasgas. Volgens het vijfde IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) rapport (Stocker, 2014) is methaan een 28 keer sterker broeikasgas dan koolstofdioxide, voor hetzelfde volume gas over een tijdsperiode van 100 jaar. Als men de overlevingstijd van methaan en koolstofdioxide in acht neemt, stellen onderzoekers zelfs (Dean e.a., 2018) dat methaangas in 20 jaar een 84 keer sterker aardopwarmingsvermogen (climate warming potential) heeft dan koolstofdioxide. De concentratie van koolstofdioxide in de atmosfeer is wel 220 keer hoger dan deze van methaan (C. D. Ruppel & Kessler, 2017). Een methaanmolecule is zeer compact en stabiel waardoor ze weinig verandering ondergaat in de atmosfeer. Ze blijft meer dan 12 jaar in de atmosfeer en wordt enkel afgebroken door ultravioletstraling wanneer ze de troposfeer bereikt.

Methaan is aanwezig in de atmosfeer in een zeer kleine hoeveelheid (ongeveer 0,00017 vol%) en deze hoeveelheid stijgt jaarlijks ongeveer met 1% (Giavarini & Hester, 2011). Methaan wordt op verschillende manieren geproduceerd, door anaerobe microbiologische degradatie (fermentatie organische materie), vulkanen, sommige dieren (herkauwers) en door de exploitatie van kool-, schalie- en olievelden. Wereldwijd is 60% van de totale methaanemissies afkomstig uit menselijke activiteiten. Het grootste aandeel hiervan komt uit de landbouw (40%), vooral door darmgisting van herkauwers²³ en rijstproductie. Daarnaast is de extractie en het gebruik van aardgas de belangrijkste bron van methaanemissies. Onderstaande figuur geeft de globale methaanemissies per bron weer in metrische ton CO₂-equivalent.

²³Voornamelijk runderen, schapen en geiten. Niet-herkauwers (zoals varkens en kippen) produceren ook methaan, maar in veel kleinere mate. Ter vergelijking, een rund stoot 120kg methaangas uit per jaar, een varken 1,5kg (Tate, 2015).



Figuur 46 Afkomst methaanemissies en toekomstvoorspelling (data van “US Environmental Protection Agency”)

Bron: Voiland (2016)

Methaanmoleculen bewegen ten opzichte van elkaar (moleculaire vibraties) in specifieke vibratiefrequenties. Methaan is een broeikasgas omdat 2 van deze vibratiefrequenties binnen het infrarode spectrum liggen van de straling teruggekaatst door de aarde. Hierdoor gaan de moleculen heviger trillen waardoor er meer botsingen tussen moleculen ontstaan. Methaanmoleculen absorberen infrarode straling met golflengten van $3.3 \mu\text{m}$ en $7.7 \mu\text{m}$ (Dean e.a., 2018) en zenden deze terug naar de aarde waardoor de aarde opwarmt. Methaanmoleculen absorberen IR-licht waar waterdamp ($6,3 \mu\text{m}$ en $>15 \mu\text{m}$) en koolstofdioxide ($4,3 \mu\text{m}$ en $15 \mu\text{m}$) weinig/geen IR-straling absorberen. Methaangas is zo een sterk broeikasgas omdat het IR-straling absorbeert waar andere broeikasgassen dit niet absorberen.

De stralingsforcering²⁴ van een methaanmolecule is $0,48 \text{ Wm}^{-2}$, ter vergelijking bij CO_2 $1,8 \text{ Wm}^{-2}$ (Reay, Smith, Christensen, James, & Clark, 2018). Bijkomend speelt methaan een rol in de vorming van andere broeikasgassen. Ten eerste, de oxidatie van methaan leidt tot de fotochemische vorming van ozon (O_3), dat een stralingsforcering van $0,35 \text{ Wm}^{-2}$ heeft. Troposferische ozon fungeert als een broeikasgas, maar zorgt ook voor de afbraak van methaangas door het hydroxylradicaal dat vrijkomt bij de afbraak van troposferisch ozon door

²⁴Stralingsforcering is het verschil tussen de invallende zonne-energie en de IR-straling uitgestraald binnen de atmosfeer van de aarde naar de ruimte. Het is de netto energieverandering van het aardsysteem. Het is gebaseerd op de emissies van een gas over een bepaalde periode, hier van 1750-2011.

UV-licht. Bovendien draagt troposferische ozon bij tot de vorming van smog. Stratosferische ozon blokkeert de zonnestrallen waardoor het een koelend effect heeft. Ten tweede, de oxidatie van methaan in de troposfeer produceert waterdamp, dat eveneens een broeikasgas is. Waterdamp blijft in tegenstelling tot methaan en koolstofdioxide maar enkele dagen in de atmosfeer. Ten slotte komt het koolstofatoom van methaan terecht in koolstofdioxide, broeikasgas nummer een. Door de bijdrage van methaan aan deze gassen stijgt de stralingsforcering van 0,48 naar 0,97 W/m² en het aandeel van methaan in de totale stralingsforcering van 17 naar 32%.

Tabel 1 Vergelijking koolstofdioxide en methaan
Bron: Bewerkt van AR5 van IPCC (Stocker, 2014)

	Koolstofdioxide	Methaan
Aardopwarmingsvermogen in 100 jaar	1	28
Atmosferische overlevingstijd (jaar)	5-200	12
Concentratie in atmosfeer (ppm)	410 (0,039 vol%)	1,9 (0,00018 vol%)
Toename concentratie 1750-2011 (%)	41	150
Aandeel totale stralingsforcering (%)	64	17 ; 32
Stralingsforcering (Wm ⁻²)	1,8	0,48 ; 0,97
Piek in IR-absorptie (µm)	4,3 en 15	3,3 en 7,7

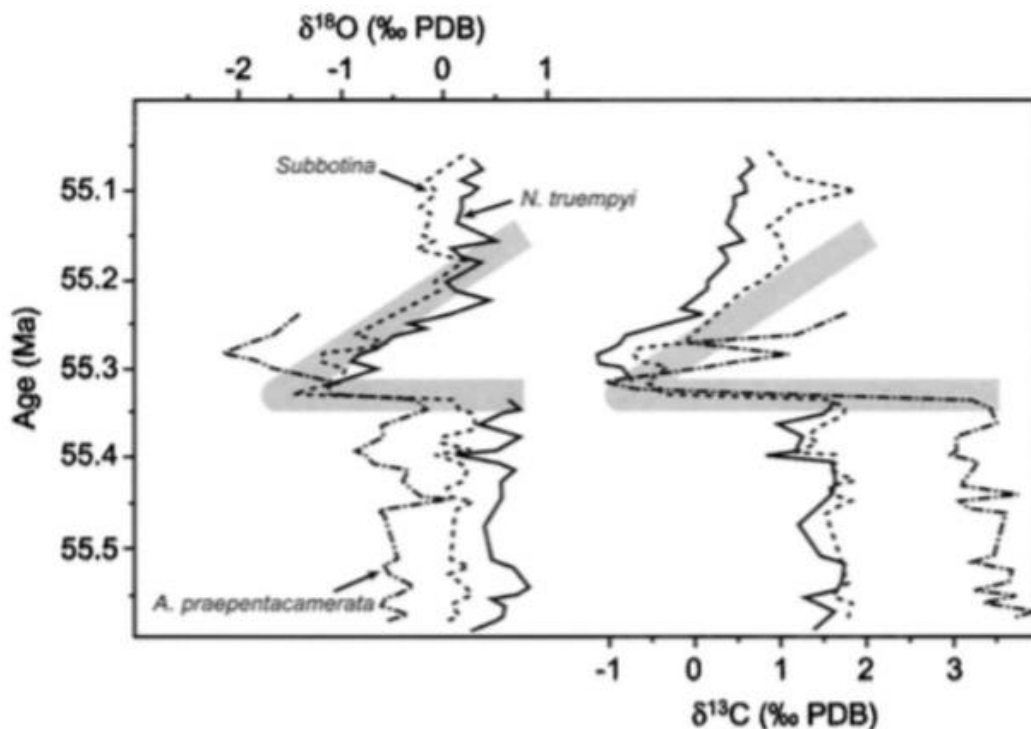
6.1.2 “Clathrate gun” theorie

Het ontsnappen van grote hoeveelheden methaangas zou het klimaat en dus ook het oceaanwater dusdanig kunnen opwarmen dat grote methaanhydraatreservoirs worden gedestabiliseerd. Zo wordt een destructieve spiraal ingezet. Dit fenomeen noemt men de ‘clathrate²⁵ gun’ theorie. Volgens sommige wetenschappers (Zogopoulos, 2019) gebeurde dit reeds in het verleden. Dit zou het geval zijn voor het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum, wat een abrupte klimaatsverandering was 55,8 miljoen jaar geleden door het grootschalig vrijkomen van methaan uit methaanhydraten. Wetenschappers onderzochten dit aan de hand van data van koolstofisotopen en zuurstofisotopen. Oorspronkelijk werd de opwarming veroorzaakt door vulkanische activiteiten door tektonische bewegingen, waardoor er teratonnen koolstofdioxide in de atmosfeer belandde. Dit broeikasgas warmde de planeet op en zorgde

²⁵Een clathraat is een insluitverbinding. Een molecule wordt ingesloten in een rooster of een kristalstructuur.

voor een verstoring van het klimaat. Regenval werd zeldzaam en droogte zorgde voor grote branden waardoor er nog meer koolstofdioxide in de atmosfeer terecht kwam. Deze opwarming zorgde ook voor het smelten van de ijskappen, met als gevolg een grootschalige destabilisatie van methaanhydraatreservoirs onder de permafrost. Door de klimaatopwarming daalde de brongebieden van de oceaanstromen naar lagere breedtegraden. Het warmere water warmde de oceanische methaanhydraatreservoirs op, wat ook hier tot grootschalige dissociatie leidde. Deze methaanemissies hadden een positieve feedback en warmden het klimaat meer op dan de initiële oorzaken (namelijk vulkanisme, branden en smelten ijskappen). Na 8000 jaar waren alle methaanhydraten gevoelig aan klimaatopwarming gedissocieerd, wat een temperatuurstijging van 5 tot 8°C veroorzaakte (Katz, 1999). De klimaatopwarming dat voor het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum zorgde, heeft 170 000-200 000 jaar geduurd (Katz, 1999). Nadien verwijderden natuurlijke processen de broeikasgassen en koelde de planeet weer af. De lagere watertemperatuur maakte methaanhydraatformatie weer mogelijk en het globale methaanhydraatreservoir groeide weer aan.

Deze theorie wordt gestaafd door een sterke stijging van het koolstof-13 isotoop aan het einde van het Paleoceen (zie Figuur 47). Dit wijst op een sterke toename van de broeikasgassen. Ook in de hoeveelheid ^{18}O ziet men een sterke toename. Hoofdstuk 2.1.3, pagina 28, beschrijft dat de toename van deze isotoop sterk verbonden is met de dissociatie van methaanhydraten.



Figuur 47 Toename van ^{13}C en ^{18}O op het einde van het Paleoceen

Bron: (Kennett, 2003)

6.1.3 Einde glacialen en stadialen

De “Clathrate gun” is volgens sommige wetenschappers (Nisbet, 1990 en Kennett, 2003) verantwoordelijk voor het einde van glacialen (ijstijden), vanaf de glacialen in het Late Cenozoïsche Ijstijdvak²⁶ (vanaf ongeveer 33,9 miljoen jaar geleden tot nu) tot de laatste glaciaal (het Weichseliaan, van ongeveer 116-12 duizend jaar geleden). Figuur 48 toont hoe het einde van ijstijden samenvalt met sterke stijgingen van methaanconcentraties. Op dezelfde manier is de “clathrate gun hypothese” een mogelijkheid om het einde van stadialen te verklaren. Stadialen zijn koudere perioden binnen een glaciaal waarin het landijs zich uitbreidt. Door het vormen van grote polaire ijsslagen, daalt het zeeniveau. Hierdoor daalt de (hydrostatische) druk op de methaanhydraatreservoirs, waardoor deze onstabiel worden en dissociëren. Dit zorgt bijgevolg voor opwarming van de aarde en het einde van de glacialen. Deze opwarming zorgt ook voor een temperatuurstijging van het oppervlaktewater en bijgevolg oceaانwater met een vertraging van honderden tot duizenden jaren. Deze opwarming is zeer nadelig voor de stabiliteit van de methaanhydraten. Aansluitend, na de ijstijd, smelten de ijskappen. Hierdoor stijgt het zeeniveau, met als gevolg een verhoging van de hydrostatische druk. Dit stabiliseert grote methaanhydraatreservoirs. Volgens sommige wetenschappers is dit een natuurlijk, herhalend proces (Thakur & Rajput, 2011). Merk op dat de verandering van hydrostatische druk een groter effect heeft op de (de)stabilisatie van methaanhydraten dan temperatuursveranderingen. Zo dissociëren hydraten in een glaciaal door de daling van hydrostatische druk desondanks de globale afkoeling. In de huidige klimaatopwarming zijn oceanische methaanhydraten kwetsbaarder voor destabilisatie door temperatuurstijging dan voor stabilisatie door stijgend zeeniveau.

Cyclus:

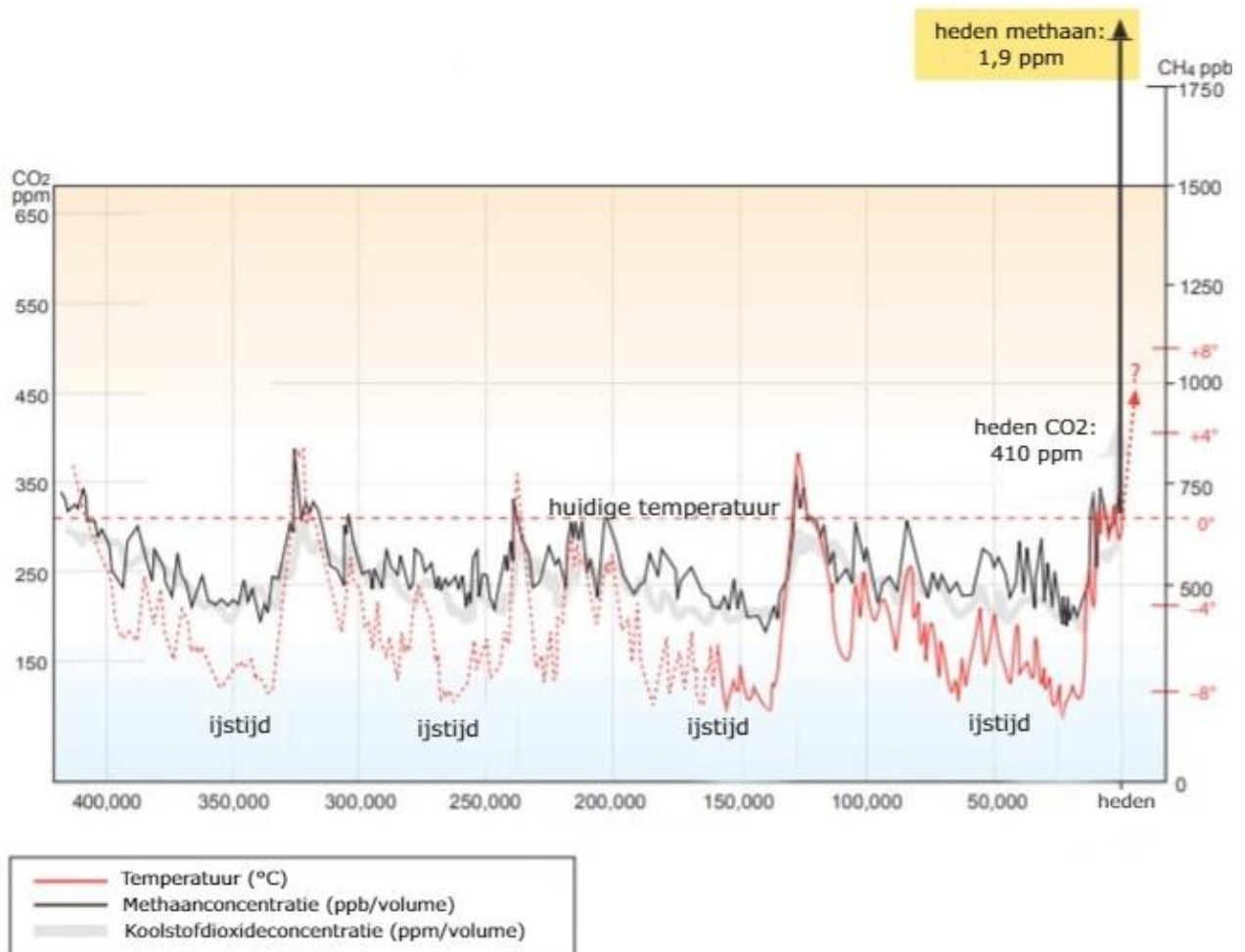
1. Glaciaal
 - a. Globale afkoeling
 - b. Oceaanniveau daalt door ijsvorming
 - c. Daling hydrostatische druk
2. Dissociatie van methaanhydraten zorgt voor methaanemissies
3. Interglaciaal
 - a. Globale opwarming
 - b. Oceaanniveau stijgt door smelten van ijskappen

²⁶Een ijstijdvak bestaat uit verschillende glacialen (ijstijden) afgewisseld met interglacialen, warmere perioden.

c. Stijging hydrostatische druk

4. Stabilisatie van methaanhydraten doen methaanemissies dalen.
5. Glaciaal

Tijdens de laatste ijstijd, wanneer de ijskappen hun maximale grootte bereikten (ongeveer 18000 jaar geleden), zou het zeeniveau 120m gedaald zijn. Bijgevolg vermoedt men dat de GHSZ zo'n 20m minder diep kwam te liggen. Bovendien verminderde de dikte van GHSZ. De totale vermindering hangt af van de snelheid waarmee het zeeniveau daalt en de thermische eigenschappen van het sediment.



Figuur 48 Verband ijstijden en methaan- en koolstofdioxideconcentratie

Bron: Morrison (2011)

6.2 Destabilisatie methaanhydraten in de 21^{ste} eeuw

Wetenschappers onderzoeken of hetzelfde fenomeen, als in het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum, zich kan herhalen in de 21^{ste} eeuw. 2 gebieden waar grootschalige

methaanhyaatdissociatie voorkomt zijn reeds geïdentificeerd, zie Figuur 49 pagina 72. In de West continentale rand van Spitsbergen hebben onderzoekers (Westbrook e.a., 2009) vastgesteld dat er jaarlijks tot 20 Mt methaan door methaanhyaat destabilisatie vrijkomt. Het andere gebied is onder de Oost-Siberische Arctische ijskappen (op een diepte van 5-55m) waar er jaarlijks 7,98 Mt methaangas uitgestoten wordt (Shakhova e.a., 2010). Momenteel dissociëren deze methaanhyaaten gradueel. Indien deze ijskappen plotseling snel zouden smelten, zou er naar schatting 50 Gt methaangas vrijkomen, met het gekende broeikasgaseffect als gevolg.

Dissociatie van methaanhyaatreservoirs leidt niet automatisch tot het in gang zetten van de “clathrate gun hypothese”. Verschillende aspecten zijn hier belangrijk. Het globale hydraatreservoir vatbaar voor smelten moet groot genoeg zijn, de fractie dat de atmosfeer bereikt moet groot genoeg zijn en de tijdschaal van deze destabilisatie moet klein zijn. Mocht dezelfde opwarming als in het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum zich toch vandaag voordoen, een opwarming van 5-8°C, dan zou een groot deel van de polaire ijskappen smelten. Dit zou leiden tot een zeeniveaustijging van 30-75m, waardoor 40% van de wereldpopulatie hun huis zou verliezen en 50% van de biodiversiteit verloren zou zijn (Nicholls & Cazenave, 2010). Door de stijging van de zeespiegel zal er meer kusterosie zijn, wat tot een stijgende voorraad van substraat voor methanogenese leidt. Bijkomend komen er meer koolstofrijke kusten onder water, waardoor er meer sediment geschikt voor methaanproductie beschikbaar wordt. Net zoals bij het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum zou het klimaat volledig destabiliseren met lange periodes van extreme droogte waar er enkel regenval zou zijn bij zware stormen. Oogsten zouden mislukken en de economische schade zou niet te overzien zijn.

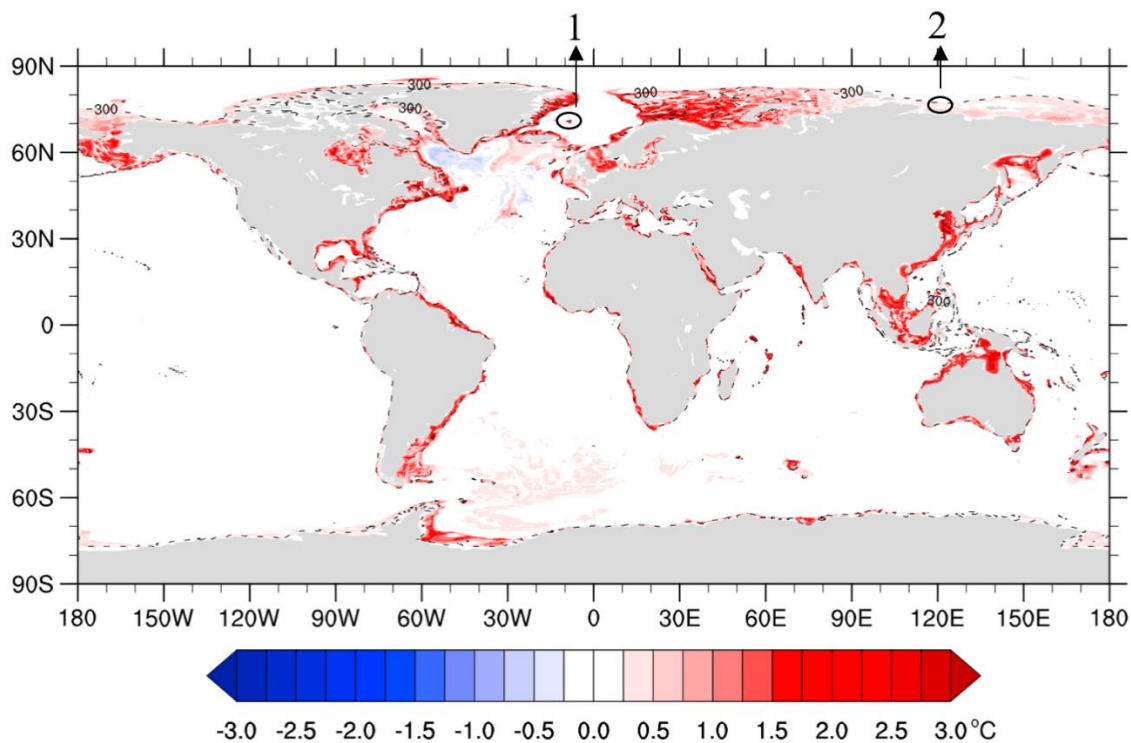
6.3 Relativering

Enige relativering brengt men best aan de dag. Het risico dat de “clathrate gun theorie” zich in de 21^{ste} eeuw herhaalt is miniem. Onderstaande redenen bekrachtigen dit.

6.3.1 Grootte hydraatreservoir vatbaar voor smelten

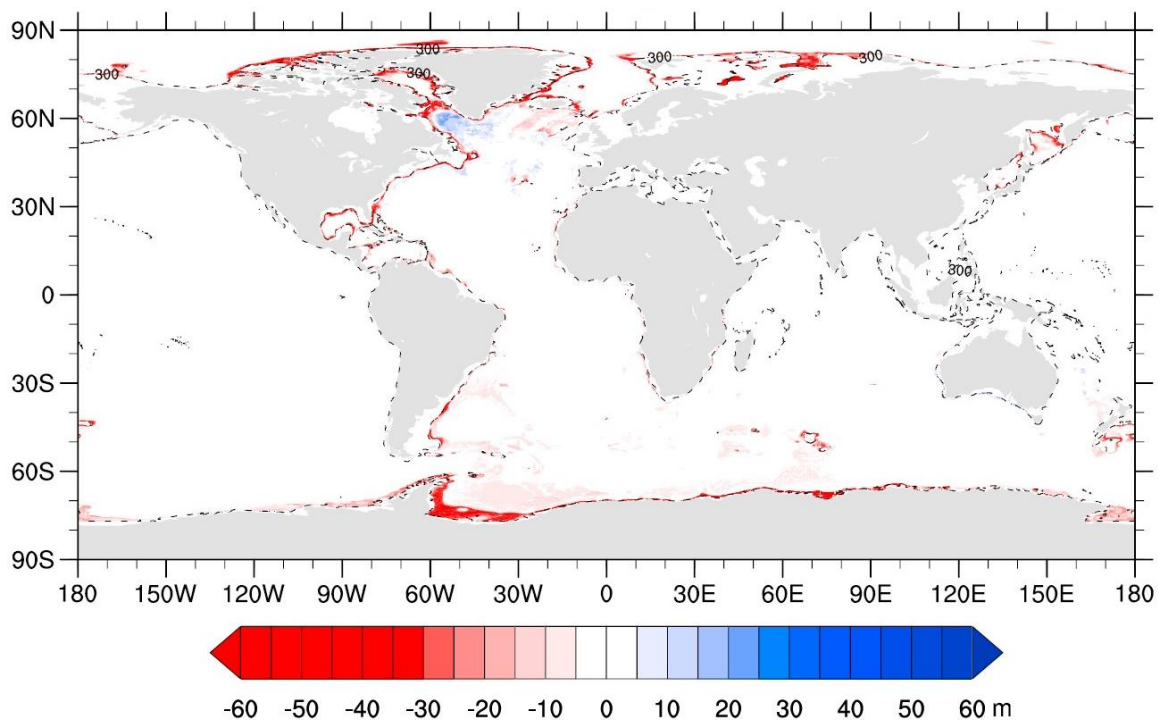
Het kritische argument om te bewijzen dat de “clathrate gun” zich in de 21^{ste} eeuw niet zal herhalen is dat de globale methaanhyaatreserves vatbaar voor klimaatopwarming niet groot genoeg zijn. Deze vatbaarheid wordt bepaald door de condities waaronder ze gevormd zijn. Methaanhyaaten gevormd in koude polaire, ondiepe wateren zijn zeer kwetsbaar voor klimaatopwarming. Methaanhyaaten onder ondiepe continentale hellingen zijn ook kwetsbaar

door de afwezigheid van het stabiliserende effect van een grote waterkolom. Methaanhydraten gevormd in omstandigheden waar hydrostatische druk en niet temperatuur de vitale parameter is, op grote diepten, zijn niet kwetsbaar voor een temperatuursverhoging van het oppervlaktewater door klimaatopwarming. Oceaanwater op deze diepte heeft meerdere eeuwen nodig om enigszins opmerkelijk op te warmen. Zo geeft het IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) de volgende temperatuurstijging: $0,11^{\circ}\text{C}/10$ jaar voor de toplaag van de oceaan (0-75m) van 1971-2010. Op 700m diepte was deze stijging $0,015^{\circ}\text{C}/10$ jaar (Kretschmer, Biastoch, Rüpke, & Burwicz, 2015). Onderstaande voorspelling tonen een duidelijke temperatuurstijging in ondiepe wateren en voornamelijk op continentale hellingen. Bijgevolg zal de dikte van de GHSZ daar verkleinen.



Figuur 49 Voorspelling van de verandering van bodemwatertemperatuur voor de volgende 100 jaar. De stippellijn is de 300m isobaar. Met 1 de West continentale rand van Spitsbergen en 2 de Oost-Siberische Arctische ijskappen.

Bron: (Kretschmer e.a., 2015)



Figuur 50 Voorspelling van de verandering in dikte van de GHSZ voor de volgende 100 jaar. De stippellijn is de 300m isobaar.

Bron: (Kretschmer e.a., 2015)

Onderzoekers (C. D. Ruppel, 2011) beweren dat 90-95% van het globale methaanhydraatreservoir (2500 Gt) zich in diep water bevindt. Slechts een zeer kleine hoeveelheid zou zich in ondiep polair water en onder ondiepe continentale hellingen bevinden. Bovendien bevatten de diepwater methaanhydraten een veel hogere saturatie dan deze in polaire en continentale hellingen. Anderen (Harvey & Huang, 1995) beweren dat er in het totaal 10 000 Gt methaanhydraten zijn op de aarde, de hoeveelheid vatbaar voor klimaatopwarming zou dan wel substantieel zijn. Andere onderzoekers schatten dat er in de polaire, ondiepe wateren meer dan 2000 Gt methaanhydraten zit. Wel zeker is dat er genoeg methaanhydraten voor handen zijn om de klimaatopwarming sterk te beïnvloeden. De vrijgave van 50 Gt methaangas zou voor een temperatuurstijging zorgen van 25% van de antropogene klimaatopwarming (Whiteman, Hope, & Wadhams, 2013). De vraag blijft of deze hoeveelheid groot genoeg is om, na een snelle en grootschalige dissociatie, de klimaatopwarming in die mate te versterken zoals beschreven in 6.2. Extra onderzoek is noodzakelijk om te weten hoeveel methaanhydraten zullen smelten door klimaatopwarming. Men dient met andere woorden te weten hoeveel methaanhydraten zich in ondiepe of polaire wateren bevinden.

6.3.2 Fractie dat atmosfeer bereikt

Het tweede argument om te aan te tonen dat de “clathrate gun” zich niet zal herhalen in de 21^{ste} eeuw is dat de hoeveelheid methaangas dat de atmosfeer bereikt veel te klein is. Methaangas afkomstig van gedissocieerde methaanhydraten zal niet (of in zeer kleine mate) de atmosfeer bereiken. Dit omwille van verschillende redenen.

Ten eerste, de overgrote meerderheid van methaanhydraten bevindt zich diep in de zeebodem. Methaangas ontsnapt uit methaanhydraten als gasbubbels. Terwijl ze stijgen worden deze bubbels steeds kleiner en kleiner tot deze gevangen blijven in het sediment. Indien men zich nog steeds in de GHSZ bevindt kan dit methaangas naar boven migreren om nieuwe methaanhydraten te vormen. Skovborg en Rasmussen (1994) observeerden hier een soort geheugeneffect. Wanneer een methaanhydraat gedissocieerd wordt door het dalen van de druk of het stijgen van de temperatuur en later het methaangas opnieuw een methaanhydraat vormt in de GHSZ, is er geen (of weinig) nucleatietijd. Een mogelijke verklaring volgens hun is het achterblijven van kristallieten (microscopische kristallen) in de oplossing. Dit geheugeneffect zou verdwijnen als het sediment voldoende opgewarmd zou worden (rond 40°C). Het geheugeneffect van methaanhydraten is nog niet volledig doorgrond.

Ten tweede, indien dit methaangas geen methaanhydraat zou vormen, zou het geconsumeerd worden door anaerobe bacteriën via de sulfaat-afhankelijke anaerobische methaanoxidatie of door methanotrofen via de aerobe methaanoxidatie (beide beschreven in 1.4.). Dit methaangas bereikt het oppervlak niet en draagt dus niet bij aan de klimaatopwarming. Belangrijk is dat de koolstofdioxide gevormd bij de aerobe methaanoxidatie ook in het sediment of waterkolom blijft en dus niet fungeert als broeikasgas. De afbraak van methaangas is evenredig met de diepte. Indien de vrijgave van methaangas in ondiep sediment gebeurt of in grote hoeveelheid, is het toch mogelijk dat deze de atmosfeer bereikt. Volgens Kerr (2010) bereikt methaangas afkomstig van methaanhydraten dieper dan 100m het zeeoppervlak niet. Merk op dat de methaanhydraten vatbaar voor klimaatopwarming (beschreven in 6.3.1) zich vaak op minder dan 100m diepte bevinden. De methaanhydraten in de Oost-Siberische Arctische ijskappen (zie 6.2, pg. 70) zijn hier een voorbeeld van en kunnen dus bijdragen aan de klimaatopwarming. Ruppel (2011) berekende dat een ogenblikkelijke vrijgave van methaan van 1,8 Gt de totale methaanconcentratie in de atmosfeer met meer dan 60% zou doen stijgen (indien deze integraal de atmosfeer zouden bereiken).

Ten slotte wordt 90% van alle methaangas dat de atmosfeer bereikt binnen de 10-12 jaar geoxideerd door het hydroxylradicaal (OH·) in de troposfeer (C. D. Ruppel & Kessler, 2017). De eindproducten van deze oxidatie zijn koolstofdioxide en waterdamp, wat beide broeikasgassen zijn. Belangrijk is dus dat het methaangas geëlimineerd/geneutraliseerd wordt voordat het de atmosfeer bereikt.

6.3.3 Tijdschaal van destabilisatie

Het derde argument om te aan te tonen dat de “clathrate gun” zich niet zal herhalen in de 21^{ste} eeuw is dat het deel van het globale methaanhydraatreservoir dat nu aan het dissociëren is en dat in de nabije toekomst zal dissociëren niet plotseling maar gradueel dissocieert. De volledige dissociatie neemt een periode van enkele honderden tot duizenden jaren in beslag. Door te vergelijken met het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum (zie 6.1.2), waar de totale dissociatieperiode 8000 jaar was, begrijpen we beter de huidige situatie. Indien de huidige dissociatiesnelheid tien keer sneller zou zijn dan tijdens het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum, dan zou het nog steeds acht eeuwen duren voordat we dezelfde opwarming zouden bereiken als op het einde van het Paleoceen, namelijk 5-8°C. Het is duidelijk dat dit een probleem is dat door verschillende generaties behandeld moet worden. Het doorschuiven van dit probleem omdat dit momenteel geen consequenties heeft, is geen optie.

In 6.3.2 zagen we al dat 90 % van het methaangas binnen de 10-12 jaar geoxideerd wordt. Dus om de methaanconcentratie in de atmosfeer op lange termijn te verhogen moeten er meer methaanemissies zijn (en in het bijzonder meer methaangas dat hiervan de atmosfeer bereikt), dan dat er methaangas geoxideerd wordt. De dissociatiesnelheid is (voorlopig) nog te traag om een impact te hebben op de klimaatopwarming.

6.3.4 Tegenstanders relativering

Tegenstanders van bovenstaande theorie, die beweren dat methaanhydraten wel degelijk abrupt kunnen dissociëren en dat er wel een impact mogelijk is op het klimaat halen volgende argumenten aan. In het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum zouden er geen arctische ijskappen en minder polaire ijsgebieden geweest zijn dan nu in de 21^{ste} eeuw. Door de huidige koudere temperaturen zouden er meer hydraten gevormd zijn. Bovendien zouden deze methaanhydraten minder diep liggen door de aanwezigheid van ijskappen. De warmere temperaturen van het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum zorgden voor een diepere ligging van de GHSZ. Doordat methaanhydraten minder diep liggen vandaag de dag in vergelijking

met het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum zijn deze dus vatbaarder voor klimaatopwarming.

Ten tweede zouden de ijskappen sneller opwarmen door klimaatopwarming dan gebieden op een kleinere breedtegraad. Dit door het albedo effect: na het smelten van ijs komen donkere oppervlakken met een lagere albedo bloot te liggen. Deze absorberen meer zonlicht en reflecteren minder dan ijs. Deze snellere opwarming zou voor destabilisatie van methaanhydraten in polaire gebieden kunnen zorgen. Voorstanders van deze theorie beweren dat de huidige situatie zorgwekkender is dan het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum. De “clathrate gun” op het einde van het Paleoceen duurde enkele millennia met een initiële opwarming door vulkanisme, grote branden... Dit in tegenstelling met de hoeveelheid uitgestoten broeikasgassen de laatste anderhalve eeuw. Hierdoor zou de huidige klimaatopwarming kritieker zijn dan 55,8 miljoen jaar geleden.

Ten derde haalt men aan dat de dissociatiesnelheid van methaanhydraten in het Paleoceen-Eoceen thermisch maximum trager was dan wat de mogelijke dissociatiesnelheid is vandaag de dag. Een graduele dissociatie is dus wel degelijk mogelijk om de klimaatopwarming ernstig te beïnvloeden, zolang de hoeveelheid vrijgekomen methaangas beduidend hoger is dan de hoeveelheid geoxideerd methaangas. Deze theorie is niet waterdicht. Zo halen ze niet aan dat de dissociatie van methaanhydraten endothermisch is. Dit maakt de dissociatie een zelfregulerend proces, waardoor de snelle dissociatie van grote hoeveelheden methaanhydraten sterk tegengewerkt wordt.

Ook hier is er extra onderzoek nodig om te weten hoeveel methaanhydraten, vatbaar voor dissociatie door klimaatopwarming, gradueel of plotseling zullen dissociëren. Dat er momenteel methaanhydraten aan het dissociëren zijn, is een vaststaand feit. Er is wel nog geen sluitend bewijs dat de hoeveelheid methaangas, afkomstig van deze dissociatie die de atmosfeer bereikt, enigszins groot genoeg is om detecteerbaar te zijn tegen de achtergrondemissies methaangas van 555 Mt (C. D. Ruppel & Kessler, 2017). Het is wel duidelijk dat het risico op een nieuwe “clathrate gun” klein is, maar niet onbestaande. Dit kantelpunt moet dan ook te allen tijde vermeden worden.

6.4 Vervuiling door methaanhydraatwinning

Er werden nog geen studies uitgevoerd naar de precieze hoeveelheid vervuiling die vrijkomt bij het ontginningsproces van methaanhydraten. Een vergelijkende studie met conventionele gasvelden geeft wel meer duidelijkheid over de operationele vervuiling van methaanhydraten. De universiteit van Princeton deed onderzoek naar de operationele vervuiling (door lekken, afblazen en affakelen) van olie- en gasplatformen in de Noordzee (Sullivan, 2019). De vervuiling van aardgas dat in de atmosfeer terechtkomt is 0,32% van de totale productie. Methaanemissies door olie- en gasvelden in de Noordzee blijken hoger te zijn dan 0,19%, wat eerder beweerd werd (Riddick e.a., 2019). Het is duidelijk dat de vervuiling bij methaanhydraten kleiner zal zijn dan bij conventionele gasontginning. Volgende argumenten staven dit:

- De productiesnelheid en de druk in het reservoir kunnen makkelijk onder controle gehouden worden via de decompressietechniek, doordat de druk en de productie afhangen van de hoeveelheid water en gas die uit het reservoir gepompt wordt. In het geval van destabilisatie van het reservoir kan de decompressie stopgezet worden en zal het vrij gas opnieuw hydraten vormen. De druk in conventionele gasvelden is veel hoger dan bij methaanhydraten. Bovendien is deze moeilijker onder controle te houden. Het risico op een blowout is dus groter. Uitgevoerde testen toonden aan dat de ontginning van methaanhydraten geen tot een zeer klein risico op blowout of pollutie bevatten (Glasby, 2003). Zelfs indien men dieper dan de GHSZ, door de BSR, boort is het bovenstaande risico bijna onbestaande. Dit werd aangetoond door boringen (“Deep Sea Drilling Project 84” in 1985) in een 15m dikke GHSZ met een laag van 4m methaanhydraten met een saturatie van 100%. Enkel vrij gas dat zich in sommige gevallen onder de GHSZ bevindt, kan een risico op overdruk opleveren.
- In tegenstelling tot conventioneel gas is de druk en temperatuur bij geproduceerd gas uit methaanhydraten laag. Dit komt doordat methaanhydraatreservoirs minder diep onder de zeebodem gelegen zijn (200-500 m) in tegenstelling tot conventionele gasvelden (2000-3000 m). In een conventioneel diepwater gasreservoir (3km onder de zeebodem) bereikt het geproduceerde gas de zeebodem met een temperatuur van 300°C en een druk van 620 bar. Voor gas uit methaanhydraten is dit slechts maximaal 40°C en druk gelijk aan deze van de zeebodem of enkele bar hoger (Max & Johnson, 2019).
- In methaanhydraten is het methaangas zuiverder dan in conventionele gasvelden, het bevat minder onzuiverheden zoals waterstofsulfiden. Bij een lek is de vrijgekomen stof

dus anders. Aangezien de concentratie van methaan in aardgas van hydraten groter is dan bij conventioneel gas, is het broeikas effect bij methaanhydraten groter indien de vrijgekomen hoeveelheid dezelfde is. Bij de ontginning van methaanhydraten zijn er ook geen vloeibare koolwaterstoffen die bij een lek voor vervuiling kunnen zorgen.

- Methaanhydraatreservoirs die nu in aanmerking komen voor exploitatie liggen op kleinere dieptes (zowel waterdiepte als diepte onder de zeebodem) dan conventionele gasreservoirs. De fractie die de atmosfeer bereikt bij een lek zal dus groter zijn (zie 6.3.2, pagina 74).
- In tegenstelling tot schaliegas en “tight gas” is er geen vervuiling van grote waterhoeveelheden bij de ontginning van methaanhydraten.
- Ook tijdens de opslag of het transport van gas is het risico op pollutie kleiner bij hydraatpellets. Door het contactoppervlak van hydraatpellets dissociëren deze traag (beter zelfbehoud effect). In tegenstelling tot LNG dat zeer snel verdampt. Bovendien is de dissociatie een exotherme reactie waardoor deze zelflimiterend is. Bij een lek zal er dus slechts een kleine, gelimiteerde hoeveelheid methaangas langzaam vrijkomen. Dit in tegenstelling tot pijpleidingen, LNG (na verdamping) of CNG-carriers waarbij in het geval van een lek er onder druk veel aardgas zal vrijkomen.

Eenmaal het aardgas is geproduceerd, heeft methaangas uit methaanhydraten hetzelfde risico op vervuiling als aardgas geproduceerd op andere manieren. Methaangas is een propere brandstof in vergelijking met andere fossiele brandstoffen. De verbranding van natuurlijk gas (voornamelijk methaan) produceert het minste CO₂ per eenheid energie ten opzichte van andere fossiele brandstoffen. Dit is 40% minder dan bij kolen en 20% minder dan olie (Beaudoin, Y. C., Dallimore, S. R., & Boswell, R., 2014). Methaan heeft dus de laagste CO₂ tot energie verhouding. Bovendien komen er minder fijnstofdeeltjes, zwaveloxides (SOx'en) en stikstofoxides (NOx'en) vrij. In tegenstelling tot kernenergie (nucleair afval) en kolen (assen) geeft de verbranding van methaan geen restafval dat verwerkt moet worden.

Het grootste gevaar bij het gebruik van aardgas zijn de ongewilde methaanemissies. Vanaf het productieproces tot de verbranding van aardgas als brandstof komt er methaangas vrij door lekken, afblazen (“venting”) en affakelen (“flaring”). Ongewilde methaanemissies kunnen het effect van aardgas als propere brandstof teniet doen. Enkele cijfers:

- De vervuiling van aardgas dat in de atmosfeer terechtkomt door olie- en gasplatformen in de Noordzee is 0,32% van de totale productie.
- In de VS kwam er in 2015 13 miljoen ton methaangas vrij bij de olie- en gasproductie. Dit was 2,3% van de totale aardgasproductie van de VS in 2015. (Ramón A. Alvarez e.a., 2018).
- Methaanemissies door gasoperaties in de EU waren in 2016 goed voor 6% van de totale hoeveelheid methaanemissies in de EU en 0,6% van de totale hoeveelheid broeikasgasemissies in de EU (GIE & MARCOGAZ, 2019). 16% van deze emissies kwam door de productie, 2% door de verwerking, 23% door het transport en opslag en 59% door de distributie.
- Bij de volledige leveringsketen (productie, opslag en distributie) komt er, globaal gezien, 1,5-4,9 % van de totale aardgasproductie vrij (Chandler, 2020). Om een kleinere klimaatimpact te hebben dan het gebruik van kolen als brandstof moet dit percentage lager zijn dan 3,2%. Dit percentage moet kleiner zijn dan 1,4 % zodat wagens op aardgas een kleinere klimaatimpact hebben dan wagens op diesel of benzine (R. A. Alvarez, Pacala, Winebrake, Chameides, & Hamburg, 2012).
- Indien men rekening houdt met methaanemissies door lekken blijkt aardgas slechter te zijn voor het klimaat dan andere fossiele brandstoffen. De Europese federatie voor transport en omgeving deed onderzoek naar invloed van het gebruik van CNG en LNG in wagens en schepen (Sihvonen, 2018). Een auto op CNG stoot 6-13% meer broeikasgassen uit dan een auto op diesel²⁷. In schepen die LNG als brandstof gebruiken wordt gemiddeld 3,7% van de totale hoeveelheid niet verbrand (methaanslip) (Pavlenko, Comer, Zhou, Clark, & Rutherford, 2020). Deze hoeveelheid aardgas gaat rechtstreeks de atmosfeer in. Schepen op LNG stoten ongeveer dezelfde hoeveelheid broeikasgassen²⁸ uit dan een schip op HFO (Heavy Fuel Oil) met een scrubber. Schepen op LNG stoten wel 5,7-9,3% meer broeikasgassen uit dan schepen op MGO (Marine Gasoil)

Methaangas uit methaanhydraten zijn zowel bij de ontginning als bij de verbranding ervan de milieuvriendelijkste fossiele brandstof, indien ongewilde methaanemissies voorkomen/geminimaliseerd kunnen worden. Er kan geconcludeerd worden dat de ontginning

²⁷Dit is berekend voor de hele keten, van “well-to-wheel”.

²⁸Dit is berekend voor de hele keten, van “well-to-wake”.

van methaanhydraten kan voldoen aan de huidige verwachtingen van het milieu- en klimaatbescherming.

6.5 Invloed dissociatie van methaanhydraten op stabiliteit zeebodem

Naast zijn invloed op de klimaatopwarming heeft de dissociatie van methaanhydraten ook invloed op de stabiliteit van de zeebodem. Methaanhydraten, wanneer aanwezig, vormen cruciale componenten voor de stevigheid van de zeebodem. Dit doordat ze de poriën in het sediment opvullen (cementatie) en vanwege hun mechanische sterkte (zie Figuur 37, 53). Methaangas en water worden namelijk omgezet in een solide blok. Indien deze plotseling of gelijkmatig verdwijnen, kunnen er landverschuivingen of inzakkingen voorkomen. Als dit natuurlijk gebeurt zijn de gevolgen hoogstwaarschijnlijk verwaarloosbaar. Uitzonderlijk veroorzaken deze landverschuivingen tsunami's. Tsunami's komen wereldwijd gemiddeld 2 maal per jaar voor met 1 destructieve tsunami om de 15 jaar. Ongeveer 20% van de tsunami's worden veroorzaakt door aardverschuivingen (Giavarini & Hester, 2011). In 1998 zorgde een tsunami, veroorzaakt door een aardverschuiving voor meer dan 2000 doden in Papoea-Nieuw-Guinea.

Zoals reeds gezegd bevinden methaanhydraten zich meestal in diepe wateren waar de druk en temperatuur het methaanhydraat stabiliseren. Deze zijn niet gevoelig voor dissociatie. Dit in tegenstelling tot methaanhydraten op continentale hellingen, die zich veel minder diep bevinden. Deze methaanhydraten zijn vatbaar voor dissociatie door kleine temperatuursveranderingen (vooral natuurlijk) of drukveranderingen (vooral menselijk). Deze continentale helling met methaanhydraten hebben een hellingsgraad van slechts enkele graden. Breukmechanica stelt vast dat falingen bij kleine hellingen een gevolg is van abrupte processen en niet door trage spanning- of eigenschapsveranderingen van het sediment (Thakur & Rajput, 2011). Archieven tonen aan dat er 3 oorzaken zijn voor deze breuken:

- Grote tijdelijke spanningen, bijvoorbeeld door aardbevingen.
- Plotse verandering van materiaaleigenschappen, bijvoorbeeld door de dissociatie van methaanhydraten.
- Plotse verandering van poriëndruk, bijvoorbeeld door de dissociatie van methaanhydraten.

Men kan dus niet elke landverschuiving toeschrijven aan methaanhydraten. 3 condities moeten voldaan zijn:

- De dissociatie is grootschalig.
- De dissociatie is plotseling.
- Het sediment heeft een lage permeabiliteit.

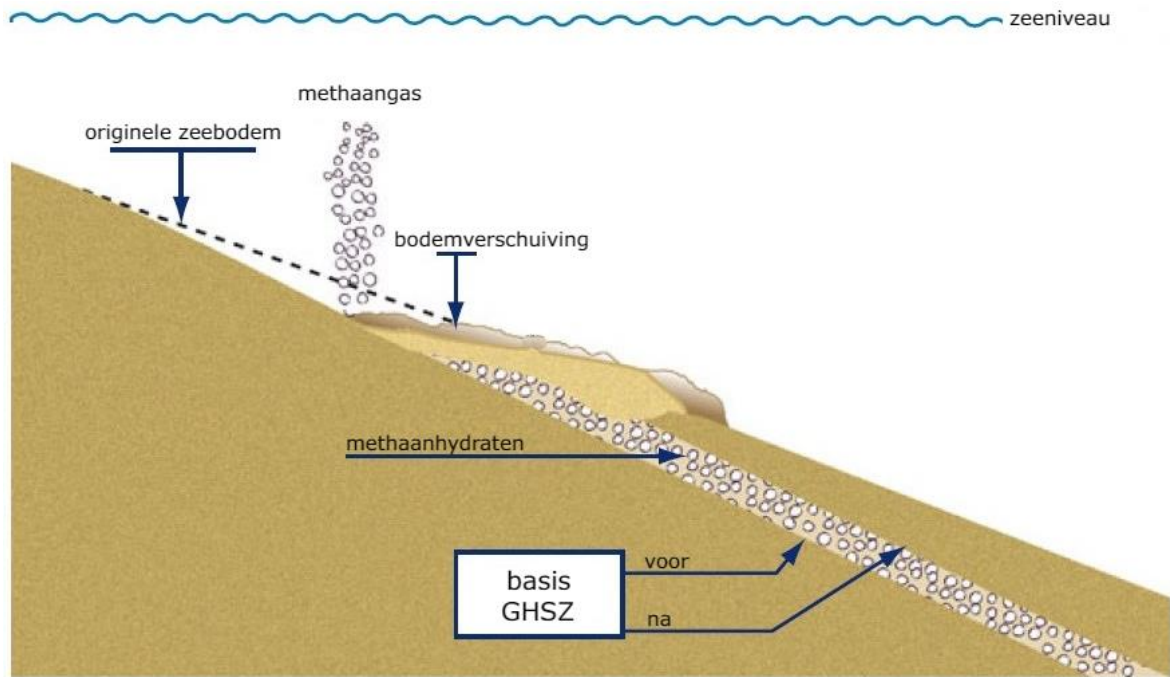
Wanneer methaanhydraten op continentale hellingen dissociëren vallen de bouwstenen van de bodem weg doordat de poriën in het sediment niet meer gevuld zijn. De methaanhydraten net boven de basis van de GHSZ, die het minst stabiel zijn, zullen eerst dissociëren (zie hoofdstuk 1.3). Een nieuwe basis van de GHSZ zal zich instellen (zie kader Figuur 51). Bovendien stijgt de druk in het poreuze sediment bij dissociatie door het expanderen van het vrijgekomen gas en water. De “poriewaterdruk” stijgt snel bij een sediment met een lage permeabiliteit waar het methaangas en water niet snel weggeleid kunnen worden. Als deze druk groter wordt dan de lithostatische druk²⁹ komen er spanningen in het sediment die, wanneer ze groter zijn dan de sterkte van het sediment, voor aardverschuivingen kunnen zorgen bij een bodem met een lage hellingsgraad. Op platte oppervlakken kan dit aanleiding geven tot grote inzinkingen. Door de landverschuiving is er een graduele onderverdeling naargelang de densiteit. Aangezien de densiteit van methaanhydraten ongeveer 930kg/m^3 is, stijgen deze. Bijgevolg dissociëren ze sneller. De “Storegga” landverschuiving³⁰, ongeveer 8200 jaar geleden, wordt toegeschreven als een gevolg van de dissociatie van methaanhydraten (zie Figuur 52). Deze had een lengte van 800km en verplaatste 5500 km^3 sediment (Marcelle-De Silva & Dawe, 2011). De plaatsverandering van de Bottom Simulating Reflector of BSR is minder makkelijk waar te nemen dan de verschoven bodem op een seismische foto.

Wanneer grootschalige dissociatie gebeurt bij de (toekomstige) winning van methaangas, door bv. pijpleidingen, boren of platformen, kunnen de economische en menselijke gevolgen aanzienlijk zijn. Het wegzakken van de fundaties van deze artificiële constructies kan een aaneenschakeling van destructieve gevolgen in gang zetten. De ontginningstechnieken die in de toekomst toegepast zullen worden, moeten hier zeker rekening mee houden.

²⁹Lithostatische druk is de druk uitgeoefend op een laag van de aarde door de atmosferische druk en het gewicht van het materiaal erboven.

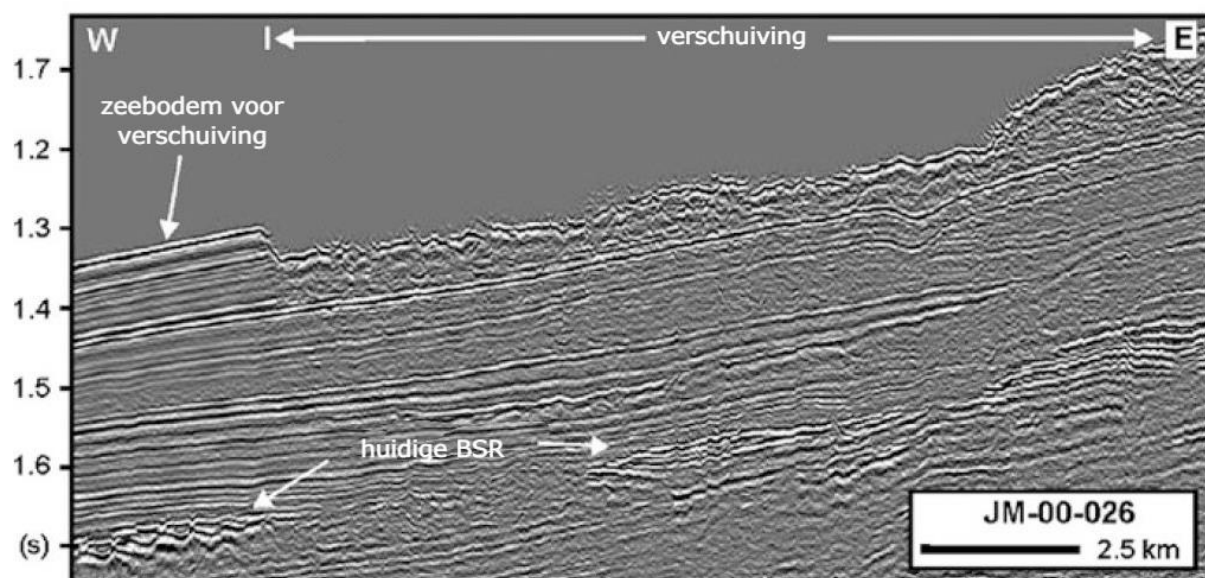
³⁰De grootste gekende landverschuiving, in de continentale marge van Noorwegen.

Andere onderzoekers (World ocean review, 2010) draaien bovenstaande theorie om. De dissociatie van methaanhydraten zou het gevolg en niet de oorzaak zijn van de landverschuiving. De bodemverschuiving zelf kan het gevolg zijn van aardbevingen, onderzeese vulkaanuitbarstingen, door tsunami's of stormgolven indien de methaanhydraatreservoirs dicht bij de kust gelegen zijn of door tektonische activiteit.



Figuur 51 Schematische voorstelling bodemverschuiving door methaanhydraatdissociatie, met verandering van de basis van de GHSZ

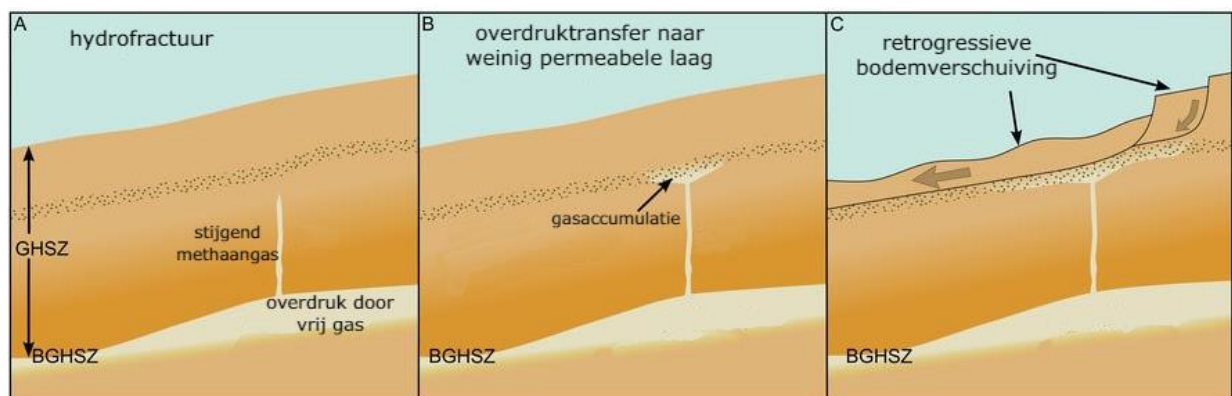
Bron: Giavarini & Hester (2011)



Figuur 52 Storegga landverschuiving en huidige BSR

Bron: Thakur & Rajput (2011)

Een derde theorie werd voorgesteld in “Nature Communications” (zie Figuur 53) (Elger e.a., 2018). Onderzoekers vergeleken bovenstaande theorie met geregistreerde landverschuivingen. De meeste onderzeese aardverschuivingen gebeurden op grotere diepten in tegenstelling tot grootschalige dissociatie van methaanhydraten die meestal gebeurt op continentale hellingen op kleinere dieptes. De “Hinlopen” landverschuiving³¹, ongeveer 30000 jaar geleden, werd bestudeerd om deze theorie te verifiëren. De conclusie was dat methaanhydraten een ondoordringbare (of weinig doordringbare) laag vormen onder de zeebodem. Hieronder stapelen stijgend, vrij methaangas, andere gassen en vloeistoffen zich op. Deze creëren een overdruk onderaan de GHSZ. Wanneer de druk groter wordt dan de sterkte ontstaan er hydrofracturen. Deze breuken geleiden de spanningen naar het ondieper gelegen sediment. Hierdoor ontstaan er onderzeese aardverschuivingen. In tegenstelling tot vorige theorieën schrijft men deze verschuivingen toe aan stabiele methaanhydraten en niet aan dissociërende methaanhydraten.



Figuur 53 Bodemverschuiving door stijgend methaangas

Bron: (Elger e.a., 2018)

Sluitend bewijs om te bevestigen welke theorie klopt is nog niet gevonden. Extra onderzoek is noodzakelijk. In elk geval is het duidelijk dat methaanhydraten een mogelijk risico voor de stabiliteit van de zeebodem vormen.

³¹In de Arctische oceaanrand ten noorden van Spitsbergen, één van de grootste aardverschuivingen ooit.

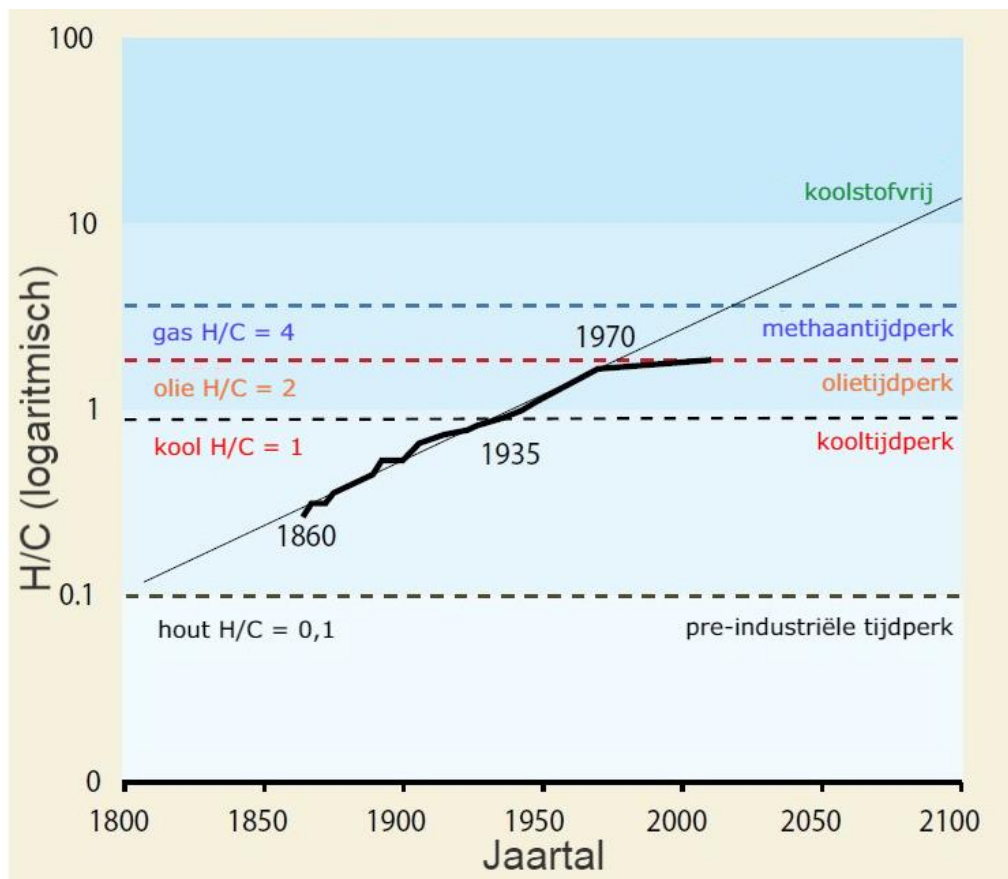
7 Financiële aspect

Om de doelstellingen van het Klimaatakkoord van Parijs 2020-2050 te halen moet de wereld streven naar een koolstofarme/koolstofvrije economie. Volgens het rapport van de IPCC in 2007 (United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change) is aardgas een noodzakelijke stap om naar een koolstofarme economie te gaan. De verhouding van aantal waterstofatomen per koolstofatoom is een indicator van de impact op het klimaat van een brandstof. Methaan heeft 4 waterstofatomen per koolstofatoom, olie gemiddeld 2 en kolen gemiddeld 1. De verbrandingswarmte³² van waterstof is 120-142 MJ/kg en van koolstof 34 MJ/kg. Hoe groter de verhouding tussen waterstof en koolstof, hoe meer energie per massahoeveelheid er vrijkomt bij de verbranding van een bepaalde stof, hoe hoger de energiedensiteit. Bovendien dalen de emissies van koolstofdioxide per energiehoeveelheid als de H/C verhouding stijgt. Bij de verbranding van methaan komt er 54,9 kgCO₂/GJ vrij, bij ruwe aardolie 73,3 kgCO₂/GJ, bij kolen 94,7 kgCO₂/GJ (bitumineuze steenkool) en bij hout 113 kgCO₂/GJ (Vreuls & SenterNovem, 2005).

De evolutie van het energiesysteem is een traag proces (de dikke zwarte lijn in Figuur 54 geeft de evolutie van H/C verhouding van de primaire energiebron). Het duurde 50 jaar voordat olie kolen verdrong en de primaire energiebron werd. Aardgas wordt verwacht hetzelfde te doen met olie. Het Internationaal Energieagentschap bracht in 2017 een rapport uit waarin ze voorspellen dat in 2040 de wereldwijde aardgasconsumptie met 45% zal gestegen zijn (ten opzichte van 2017). LNG staat in voor 90% van deze geprojecteerde groei. Volgens schattingen (Sloan, 2003) liggen 70% van de totale gasreserves te ver van bestaande gaspijpleidingen en zijn deze gasreserves te klein om liquefactie-installatie rendabel te maken³³. Het transport van ontgonnen gas (uit conventionele gasreservoirs of methaanhyaatreservoirs) in de vorm van methaanhyaatren kan hier een belangrijke plaats innemen.

³²De verbrandingswarmte is de hoeveelheid energie die vrijkomt bij de verbranding van een bepaalde stof. Waarden zijn gegeven voor een verbranding die begint en eindigt bij 0°C.

³³Volgens een onderzoek van de IEA (International Energy Agency)(Seljom, 2011) moet de te transporteren hoeveelheid groter zijn dan 1 miljard kubieke meter per jaar voordat liquefactie rendabel wordt. Dit door de kost van de liquefactie-installatie, LNG-vloot, ontgassingsinstallatie en de nodige energie voor deze processen.



Figuur 54 H/C verhouding van de globale, primaire energiebron.

Bron: Beaudoin, Y. C., Waite, W., e.a. (2014)

7.1 Vergelijking methaanhydraten met conventionele gaswinning

De ontginning van methaanhydraten hangt af van het uitzicht op winst. Er zijn tot op vandaag zeer weinig studies gemaakt over de rendabiliteit van gasproductie uit methaanhydraten. De bestaande studies vergelijken de exploitatie van methaanhydraten met de bestaande exploitatie van olie- en gasreservoirs. Aangezien men bij hydraten de omstandigheden van dissociatie zelf in de hand heeft, is de druk in het reservoir altijd onder controle. Zo kan men bij thermische stimulatie de temperatuur van het geïnjecteerde water veranderen naargelang de gewenste productie (zie 3.1 pagina 35). Zelfs bij onvoorziene omstandigheden kan men de productie stoppen, waardoor de hydraten niet uit de GHSZ gebracht worden en dus stabiel blijven. De kans op een blowout is beduidend kleiner dan bij conventionele aardgasontginning. Conventionele olie- en gaswinning hebben meer productierisico's dan methaanhydraatexploitatie. Minder veiligheidsmechanismen dienen bijgevolg geïnstalleerd te worden, waardoor de installatieprijs daalt. Zo zullen de "blowout preventers" kleiner zijn en de

pijpleidingen minder robuust. Bovendien is het risico op milieuschade lager bij de exploitatie van methaanhydraten (zie 6.4, pagina 77) dan bij traditionele aardgaswinning.

Andere redenen waarom methaanhydraatexploitatie voordeliger kan zijn dan conventionele gasontginning zijn:

- Een aanzienlijke hoeveelheid methaanhydraten zijn ontginbaar op een kleinere diepte dan de huidige gas-en olieproductieplaatsen. Bovendien is het sediment waarin methaanhydraten zich bevinden minder verdicht dan bij conventioneel gas, waardoor er makkelijker geboord kan worden.
- Het gas komende van hydraten is zuiverder dan conventioneel gas dat tot 20% andere koolwaterstoffen en inert gas kan bevatten (Döpke & Requate, 2014). Methaan uit methaanhydraten moet minder geraffineerd worden.
- Het bijproduct van methaanhydraten is enkel water en er is geen bijhorende olie. Bovendien is het zoutgehalte van het water laag.
- Het gebruikte materiaal mag door de lagere druk, lagere temperatuur en minder verdicht sediment voldoen aan mindere strenge vereisten.
- Bestaande exploitatie technologieën kunnen toegepast worden op methaanhydraten, mits modificaties. Nieuwe technologieën kunnen ook de operationele kosten laten dalen.

Redenen waarom gashydraatexploitatie duurder kan zijn dan conventionele gasontginning zijn:

- Afhankelijk van de condities (temperatuur en druk), kan er bij ontginning reformatie van de hydraten optreden. Dure chemische inhibitoren moeten dan gebruikt worden om blokkades te vermijden.
- Zandaccumulatie en waterproductie kunnen het productieproces compliceren.

De exploitatie van methaanhydraten kan in de toekomst concurreren met conventionele gasproductie. In 2017 ontgon China methaanhydraten in het Shenhu gebied van de Zuid-Chinese Zee. Op een waterdiepte van 1266 m en 203-277 m onder de zeebodem werd een productietest gedaan door het halfafzinkbare boorplatform “Blue Whale I”(F. Wang, Zhao, & Li, 2018). Via de decompressietechniek werden methaanhydraten gedurende 60 dagen gedissocieerd in een zilte kleibodem. Deze test is een belangrijke precedent aangezien 90% van

de globale methaanhydraatreservoirs zich in zilte kleibodems bevinden (J. Li e.a., 2018). Dit soort sediment is veel minder permeabel dan zandbodems waar tot nu toe de meeste testen zijn in uitgevoerd. In totaal werd 309.046 m³ aardgas gewonnen. Een gemiddelde dagelijkse productie van 5151 m³, met een maxima van 35.000 m³/dag, werd bereikt. Ter vergelijking voor conventionele gasplatformen is een productie vanaf 300.000 m³/dag acceptabel. Tijdens deze test was de productiesnelheid lager en productiekost hoger dan bij conventionele gasontginning. Het geproduceerde gas had een maximale methaanhoeveelheid van 99,5%. Volgens Max & Johnson (2019) kan methaanhydraatexploitatie in de toekomst competitief worden met conventionele aardgasontginning. De recentste test (van 17/02/2020 tot 18/03/2020) in de Zuid-Chinese Zee staft dit. Het Chinese ministerie van natuurlijke bronnen meldde een record van 287.000 m³ aardgas op één dag.



Figuur 55 Blue Whale I

Bron: J. Li e.a. (2018)

7.2 Rentabiliteit methaanhydraatexploitatie

In 2009 (Walsh e.a.) werd een voorlopig onderzoek uitgevoerd naar de economische haalbaarheid van gasexploitatie uit hydraten. De conclusie was dat de prijs van natuurlijk gas 9,9 \$US/Mscf (US dollar per duizend standaard kubieke voet) moet zijn opdat de exploitatie winstgevend wordt. Dit is 3,5-4 \$US/Mscf duurder dan een vergelijkbaar conventioneel gasreservoir. Indien er nog vrij methaangas aanwezig is, niet gebonden in hydraten, rond het reservoir, daalt de prijs naar 6,2 US dollar per duizend kubieke voet. Dit door de hogere productiesnelheid en lagere waterproductie (Walsh e.a.). Het Internationaal Energieagentschap

voorspelt dat in 2025, als een effectief productieproces geïnstalleerd is, de kost om aardgas uit methaanhydraten te produceren 4,7 tot 8,6 \$US/Mscf zal zijn (Lester, 2016).

Door de lage huidige aardgasprijs (zie Figuur 56), 2,5 US dollar per duizend kubieke voet (gemiddelde 2019), is de ontginning van methaanhydraten momenteel niet aantrekkelijk. Landen met een productie van het goedkopere natuurlijke gas zijn dus niet geneigd om aan deze exploitatie te beginnen. Landen met een gelimiteerde gasreserves, zoals Japan, India en Zuid-Korea, betalen een hogere kostprijs voor het importeren van gas via pijpleidingen en zeker via LNG-tankers. Zo verkocht de VS zijn geproduceerde aardgas voor 4 \$US/Mscf, terwijl Japan LNG importeerde aan 20\$US/Mscf (Max & Johnson, 2019). Deze hoge kost is dus hun drijfveer naar het zoeken van alternatieven, zoals methaanhydraten. Deze landen hebben onderzoeksprogramma's voor hydraten opgezet en zullen dus waarschijnlijk als eersten een commerciële gasproductie uit methaanhydraten hebben. Dit is specifiek het geval voor Japan. Aardgas staat in voor 20% van de totale energieconsumptie in Japan. Zo consumeerde Japan, dat het verste staat in zijn onderzoeksprogramma, in 2018, 115,7 miljard kubieke meter aardgas, waarvan 113 miljard kubieke meter geïmporteerd werd (BP Statistical review of world energy, 2019). Japan importeerde het laatste decennia ongeveer 95% van zijn totale aardgasconsumptie. Het land is niet verbonden met andere landen via gaspijpleidingen en importeert deze grote hoeveelheid via LNG-tankers. Hierdoor is Japan, na China, wereldwijd de grootste aardgasimporteur. In tegenstelling tot Japan importeert China wel een groot deel van zijn totale gasconsumptie via pijpleidingen. Japan heeft er dus alle belang bij dat methaanhydraten in de nabije toekomst economisch exploiteerbaar zijn. Hiermee probeert Japan zijn zelfvoorzieningsratio te laten stijgen, in 2018 was deze slechts 9,6%.



Figuur 56 Prijs aardgas in US dollar per duizend standaard kubieke voet (of US dollar per mmBtu³⁴) volgens “New York Mercantile Exchange”

Bron: (“NYMEX - CME Group”, 2020)

7.3 Shaliegas

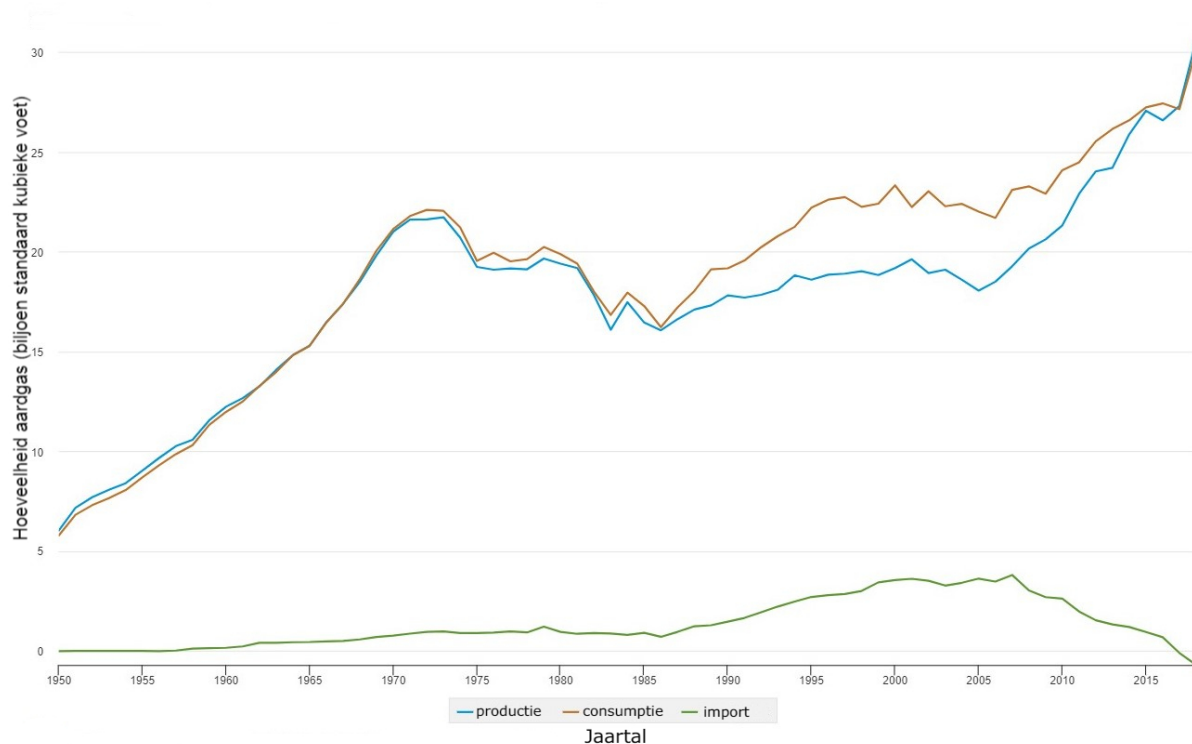
Schaliegs is aardgas dat vastzit in schaliegesteente (kleisteen). Het wordt ontgonnen door hydraulisch fractureren. Water (90%), chemicaliën (0,5%) en zandkorrels (9,5%) worden onder hoge druk in het schaliegesteente gespoten waardoor kleine scheuren ontstaan (Martín, 2016). Via een proppant³⁵ blijven de scheuren open. De chemicaliën zorgen voor een efficiënte injectie van de proppant. Uit deze scheuren wordt het methaangas opgevangen.

Methaanhydraten vertonen veel gelijkenissen met de ontginning van schaliegas in de Verenigde Staten. Net zoals Japan nu wou de VS minder afhankelijk zijn buitenlandse energietoevoer. Schaliegas groeide van een te verwaarlozen hoeveelheid in 2000 tot 1/3^{de} van de totale gasconsumptie en 82% van de totale gasproductie van de VS in 2012 (Ikonnikova, Gülen, Browning, & Tinker, 2015). De omschakeling naar schaliegas was eerder politieke beslissing (onafhankelijkheid) en minder een economische beslissing. Vanaf de grootschalige schaliegasontginning (2005) importeerde de VS veel minder aardgas (zie Figuur 57). Japan, India, Zuid-Korea... kunnen een gelijkaardige situatie meemaken indien ze methaanhydraten

³⁴Voor aardgas is 1 miljoen British thermal unit gelijk aan duizend standaard kubieke voet.

³⁵Een proppant (meestal zand) wordt in de fracturen gepompt om een doorlaatbare weg voor gasen vloeistoffen te behouden nadat de fracturen gemaakt zijn (Speight, 2017).

grootschalig gaan ontginnen. De ontginning van schaliegas had een grote impact op de gastoevoer en de economie. Door een sterke stijging van het aanbod van aardgas en de economische crisis van 2008 daalde de aardgasprijs sterk in 2009. Maxima van 14 US dollar per duizend kubieke voet werden bereikt in 2005 en 2008. De gemiddelde gasprijs van 2010-2020 was 3-4 US dollar per duizend kubieke voet. Door de huidige lage prijs zal de invloed van de methaanhydraatexploitatie niet zo extreem zijn als deze van schaliegas. Net zoals bij schaliegas moet de prijs van aardgas stijgen voor een commerciële exploitatie van methaanhydraten. De gemiddelde break-evenprijs voor schaliegas is 2,9-4,9 \$US/Mscf (Duman, 2012) in tegenstelling tot 9,9 \$US/Mscf voor methaanhydraten. Methaanhydraatexploitatie heeft momenteel een hogere kostprijs dan schaliegasontginning, maar het is wel milieuvriendelijker, door de grote waterconsumptie en water- en grondpollutie bij schaliegasontginning.



Figuur 57 Consumptie, productie en import van aardgas door de VS in biljoen kubieke voet.

Bron: U.S. Energy Information Administration (EIA) (2020)

7.4 Transportmethodes aardgas

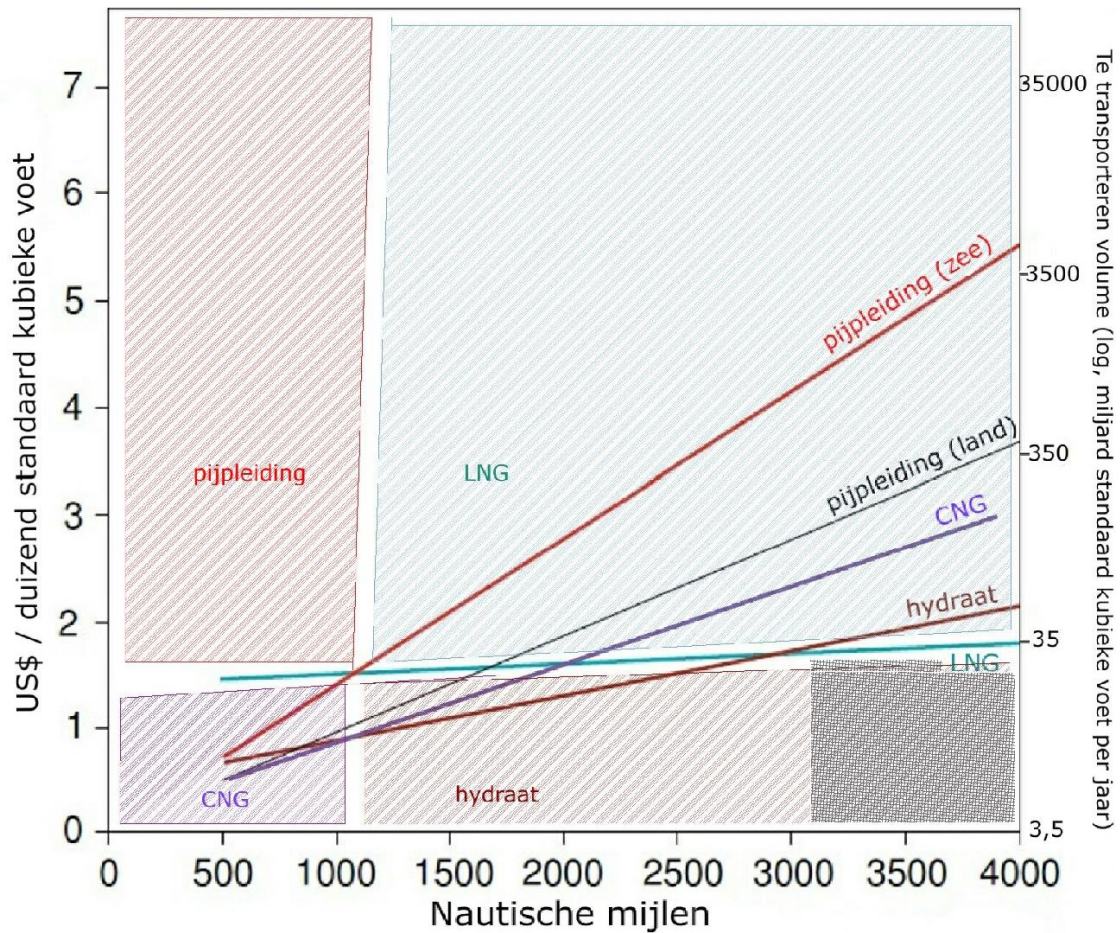
Aardgas kan op verschillende manieren getransporteerd worden, namelijk LNG, pijpleidingen, CNG en in de toekomst misschien methaanhydraatschepen. Volgens Japanse onderzoeken (MES, Mitsui Engineering and Shipbuildings Co.), is het transport van aardgas in de vorm van methaanhydraten 18-25% goedkoper dan LNG. Bovendien is er 6-14% minder energie nodig.

Deze 2 waarden gelden voor een afstand kleiner dan 3500 (ongeveer Antwerpen-Suez) nautische mijlen tussen 2 terminals en een cargohoeveelheid van 0,4-1 miljoen ton per jaar. Deze waarden zijn berekend voor de totale kost (kapitaal-en operationele kosten) en voor de volledige keten (LNG-keten en methaanhydraatketen). De lagere kost komt voornamelijk door de lagere temperatuur, -20°C in tegenstelling tot -162°C . De productie van methaanhydraten is minder duur (geen liquefactie), de cargo moet minder gekoeld worden en de tanks moeten geen cryogene temperaturen kunnen weerstaan. Bovendien is het transport van hydraten veiliger ten opzichte van LNG en CNG. Dit door het transport onder atmosferische druk (ten opzichte van de hoge druk bij CNG-schepen), minder risico op lekken en een kleinere consequenties bij een lek (zie hoofdstuk 6.4, pagina 77). Om evenveel cargo te vervoeren dient de hydraatvloot wel 4 maal groter te zijn dan de LNG-vloot (zie expansiefactor Tabel 2). De kosten van het transport van aardgas met een CNG-tanker zijn ongeveer gelijk aan deze van een hydrate carrier (Bortnowska, 2009). Hydraten hebben wel een voordeel aangezien de compressie van gas tot ongeveer 250 bar niet moet gebeuren en de tanks van een hydrate carrier zo'n hoge druk dus niet moeten weerstaan.

Indien de afstand minder is dan 3000 zeemijlen is het dus goedkoper voor het transport door een hydrate carrier. LNG wordt verkozen als de afstand en de hoeveelheid groot zijn. Pijpleidingen zijn competitief voor korte afstanden (en voor over land) en voor grote hoeveelheden. De grote nadelen hiervan zijn de sterkte afhankelijkheid van geologische en politieke beperkingen en de hoge installatie, operationele en onderhoudskosten.

Figuur 58 is een vergelijking van de verschillende transportmethodes van aardgas. De linkse Y-as geeft de kostprijs voor het transport van aardgas (bij 400 miljoen standaard kubieke voet per dag). De kostprijs is de totale transportprijs, zowel de kapitaalkosten als de operationele kosten voor de volledige keten. De rechtse Y-as toont de te transporteren hoeveelheid aardgas³⁶. Het gearceerde deel geeft de voordeligste transportmethode voor een bepaalde hoeveelheid en afstand. Het gearceerde deel, met afstand groter dan 3000 nautische mijlen en hoeveelheid kleiner dan 34 miljard standaard kubieke voet per jaar, wordt beschouwd als een gestrande gasreserve dat om economische redenen niet bruikbaar is. Eventueel kan dit aardgas nog getransporteerd worden via de "gas naar vloeistof" techniek (X. Wang & Economides, 2009).

³⁶35,3 standaard kubieke voet is gelijk aan 1 kubieke meter.



Figuur 58 Vergelijking verschillende transportmethodes van aardgas.

Bron: bewerkt van Giavarini & Hester (2011) en Hughes (2008)

Tabel 2 Vergelijking verschillende methodes om aardgas te transporteren

	Hydraatpellets	LNG	CNG
Druk (bara)	atmosferisch	1,25	130-250
Temperatuur (°C)	-20	-162	omgeving
Expansiefactor (m³)	160	600	200-300
Densiteit (t/m³)	0,930	0,420-0,470	0,200-0,250
Afstand (zeemijl)	<3000	>3000	<3000
Hoeveelheid	Klein-medium	Groot	Klein-medium
Risico	Laag	Hoog	Hoog

8 Besluit

Methaanhydraten zijn een ongekende energiebron die in de toekomst een belangrijke rol zullen spelen in de continue stijgende vraag naar aardgas.

De meest algemene definitie van methaanhydraten is: “Methaanhydraten zijn kooivormige structuren die opgebouwd zijn uit watermoleculen die een methaanmolecule vasthouden.” Er zijn 3 voorwaarden voor het ontstaan van methaanhydraten: de juiste temperatuur, de juiste druk en voldoende methaan. De GHSZ (Gas Hydrate Stability Zone) is de zone, met de juiste condities, waarin de hydraten in een stabiele vorm voorkomen. Deze methaanhydraten bevinden zich vooral op grote waterdiepten (meer dan 500m) en onder de zeebodem. Het merendeel van de methaanhydraten is wijd verspreid, heeft lage concentraties en bevindt zich in fijnkorrelig sediment. Lokaal zijn er grote, hoog geconcentreerde voorraden. De totale hoeveelheid organisch gebonden koolstof in gashydraten wordt dus ongeveer op tweemaal de hoeveelheid van deze in fossiele brandstoffen geschat.

De detectiefase gaat de exploitatiefase vooraf. De twee meest gebruikte detectietechnieken van gashydraten zijn seismisch onderzoek en boringen. Deze detecteren methaanhydraten aan de hand van respectievelijk de snelheid van seismische golven en elektrische weerstand. De basis van elk seismisch onderzoek naar methaanhydraten is de “bottom-simulating reflector” (BSR). Dit is de scheiding onder de zeebodem tussen sedimenten die hydraten bevatten (boven de BSR) en vrij methaangas (onder de BSR). De BSR markeert de basis van de GHSZ. Om de gassaturatie te bepalen wordt er via een boorgat meetapparatuur naar beneden gelaten en berekent men via de neutron porositeitsmethode of weerstandsmethode de saturatie.

Waar de detectie vooral seismisch gebeurt aan de hand van een BSR, zijn er meerdere ontginningstechnieken. Methaanhydraten zijn enkel stabiel in de GHSZ. Door druk (decompressie) en temperatuur (thermische stimulatie) te veranderen tot buiten de GHSZ of door de fasegrens te veranderen (chemische inhibitor injectie), kunnen we het hydraat scheiden in vrij methaangas en water. Decompressie is de meest efficiënte techniek, maar is zelflimiterend. Wanneer de druk onder een bepaald niveau daalt, zal de temperatuur ook dalen waardoor de methaanhydraten weer een solide blok zullen vormen. Om dit tegen te gaan wordt vaak decompressie gecombineerd met thermische stimulatie. Zo stijgt de efficiëntie van de thermische stimulatie en is er een warmtebron aanwezig bij de decompressie. Enkele

complicaties, zoals zandaccumulatie en reformatie van methaanhydraten, kunnen de exploitatie van methaanhydraten bemoeilijken.

Het zeetransport van methaanhydraten staat nog in zijn kinderschoenen, maar meerdere plannen wijzen op een voorkeur van een “pellet carrier”. Ontwerpen duiden op bulk carriers met geïsoleerde, actief gekoelde tanks (bij -20°C). Deze tanks zijn gekoppeld aan een speciaal laad- en lossysteem voor gashydraat pellets. Het zelfbehoudeffect zorgt ervoor dat methaanhydraten voor een lange tijd kunnen bewaard worden onder atmosferische druk en een lage temperatuur (-20°C).

Methaanhydraten beïnvloeden de klimaatopwarming en de stabiliteit van de bodem. Dat er momenteel methaanhydraten aan het dissociëren zijn, is een vaststaand feit. De hoeveelheid methaangas afkomstig van de natuurlijke dissociatie is momenteel niet groot genoeg om de klimaatopwarming te beïnvloeden. Het is wel duidelijk dat het risico op een nieuwe “clathrate gun” klein is, maar niet onbestaande. Dit kantelpunt moet dan ook te allen tijde vermeden worden. De impact van operationele methaanhydraatontginning op het klimaat zal kleiner zijn dan deze van conventionele gasontginning. Methaangas uit methaanhydraten is zowel bij de ontginning als bij de verbranding ervan de milieuvriendelijkste fossiele brandstof, indien ongewilde methaanemissies voorkomen/geminimaliseerd kunnen worden. Naast zijn invloed op de klimaatopwarming heeft de dissociatie van methaanhydraten ook invloed op de stabiliteit van de zeebodem. Methaanhydraten, wanneer aanwezig, vormen cruciale componenten voor de stevigheid van de zeebodem. Indien deze dissociëren is er een gevaar voor zeebodemverschuivingen.

Methaanhydraten zullen in de toekomst een bron van aardgas zijn voor landen met gelimiteerde gasreserves. Deze landen (Japan, China, India...) betalen een hoge prijs voor het importeren van gas via pijpleidingen en LNG-tankers. Momenteel is de aardgasprijs te laag om hydraatexploitatie rendabel te maken. De prijs van natuurlijk gas $9,9 \text{ \$US/Mscf}$ (US dollar per duizend standaard kubieke voet) moet zijn opdat de exploitatie winstgevend wordt. Dit is $3,5\text{-}4 \text{ \$US/Mscf}$ duurder dan een vergelijkbaar conventioneel gasreservoir. Wanneer een effectief productieproces geïnstalleerd is, zal de kost om aardgas uit methaanhydraten te produceren $4,7$ tot $8,6 \text{ \$US/Mscf}$ zijn. Naast de methaanhydraatexploitatie, kan het transport van aardgas in de vorm van methaanhydraten wel rendabel zijn. Dit enkel als de afstand kleiner is dan 3000 zeemijlen en de hoeveelheid klein is.

De overvloedige aanwezigheid van methaanhydraten en de nood aan alternatieve brandstoffen zal leiden tot een toename van onderzoek naar methaanhydraten in de nabije toekomst. We kunnen concluderen dat methaanhydraten een veelbelovende energiebron is voor de toekomst. De afweging of we het “brandende ijs”, gezien de opmars van groene energie, niet beter onontgonnen laten, zal niet eenvoudig zijn.

Bibliografie

- Acha, V., Alba, J., & Thalasso, F. (2002). The absolute requirement for carbon dioxide for aerobic methane oxidation by a methanotrophic-heterotrophic soil community of bacteria. *Biotechnology Letters*, 24(9), 675–679. doi:10.1023/A:1015265530501
- Alexander, G., Almarri, M., Eren, E., Fox, E., Narayanan, D., Indrakanti, V. P., & Venkataraman, R. (2004). *An Assessment of Methane Hydrate Recovery and Processing at Hydrate Ridge*.
- Alvarez, R. A., Pacala, S. W., Winebrake, J. J., Chameides, W. L., & Hamburg, S. P. (2012). Greater focus needed on methane leakage from natural gas infrastructure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(17), 6435–6440. doi:10.1073/pnas.1202407109
- Alvarez, Ramón A., Zavala-Araiza, D., Lyon, D. R., Allen, D. T., Barkley, Z. R., Brandt, A. R., Davis, K. J., e.a. (2018). Assessment of methane emissions from the U.S. oil and gas supply chain. *Science*, eaar7204. doi:10.1126/science.aar7204
- Andres-Garcia, E., Dikhtiarenko, A., Fauth, F., Silvestre-Albero, J., Ramos-Fernández, E. V., Gascon, J., Corma, A., e.a. (2019). Methane hydrates: Nucleation in microporous materials. *Chemical Engineering Journal*, 360, 569–576. doi:10.1016/j.cej.2018.11.216
- Archer, D. (2007). Methane hydrate stability and anthropogenic climate change. *Biogeosciences*, 4(4), 521–544. doi:10.5194/bg-4-521-2007
- Aregbe, A. G. (2017). Gas Hydrate—Properties, Formation and Benefits. *Open Journal of Yangtze Oil and Gas*, 02(01), 27–44. doi:10.4236/ojogas.2017.21003
- Beaudoin, Y. C., Dallimore, S. R., & Boswell, R. (2014). *Frozen heat vol. 2, vol. 2*. S.L.: UNEP.
- Beaudoin, Y. C., Waite, W., Boswell, R., & Dallimore, S. R. (2014). *Frozen heat vol. 1, vol. 1*. S.L.: UNEP.

- Bernard, B. B., Brooks, J. M., & Sackett, W. M. (1978). Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research*, 83(C8), 4053. doi:10.1029/JC083iC08p04053
- Birchwood, R., Dai, J., & Shelander, D. (2010). Developments in Gas Hydrates. *Oilfield Review*, 16.
- Bortnowska, M. (2009). Development of new technologies for shipping natural gas by sea. *Polish Maritime Research*, 16(3), 70–78. doi:10.2478/v10012-008-0036-2
- Chandler, D. (2020, 13 januari). Gas infrastructure leaks methane: Fix it, or accelerate to clean energy. *Energy Post*. Geraadpleegd van <https://energypost.eu/gas-infrastructure-leaks-methane-fix-it-or-accelerate-to-clean-energy/>
- Chandra, R., & Surya, S. (2008). Techniques in Exploration and Formation Evaluation for Gas HydratesR. Gepresenteerd bij 7th International Conference & Exposition on Petroleum Geophysics, Hyderabad.
- Chaplin, M. (2003). Clathrate hydrates. Geraadpleegd 24 november 2018, van http://www1.lsbu.ac.uk/water/clathrate_hydrates.html
- Chen, L., Sasaki, H., Watanabe, T., Okajima, J., Komiya, A., & Maruyama, S. (2017). Production strategy for oceanic methane hydrate extraction and power generation with Carbon Capture and Storage (CCS). *Energy*, 126, 256–272. doi:10.1016/j.energy.2017.03.029
- Chong, Z. R., Yang, S. H. B., Babu, P., Linga, P., & Li, X.-S. (2016). Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. *Applied Energy*, 162, 1633–1652. doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.061
- Chou, I.-M., Sharma, A., Burruss, R. C., Shu, J., Mao, H. -k., Hemley, R. J., Goncharov, A. F., e.a. (2000). Transformations in methane hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(25), 13484–13487. doi:10.1073/pnas.250466497

- Cranganu, C. (2009). In-situ thermal stimulation of gas hydrates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 65(1–2), 76–80. doi:10.1016/j.petrol.2008.12.028
- Davie, M. K., & Buffett, B. A. (2001). A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106(B1), 497–514. doi:10.1029/2000JB900363
- Dean, J. F., Middelburg, J. J., Röckmann, T., Aerts, R., Blauw, L. G., Egger, M., Jetten, M. S. M., e.a. (2018). Methane Feedbacks to the Global Climate System in a Warmer World. *Reviews of Geophysics*, 56(1), 207–250. doi:10.1002/2017RG000559
- Demirbas, A. (2010). Methane hydrates as potential energy resource: Part 1 – Importance, resource and recovery facilities. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1547–1561. doi:10.1016/j.enconman.2010.02.013
- Ding, J., Cheng, Y., Yan, C., Song, B., Sun, H., & Teng, F. (2019). Experimental study of sand control in a natural gas hydrate reservoir in the South China sea. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(42), 23639–23648. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.07.090
- Döpke, L.-K., & Requate, T. (2014). The economics of exploiting gas hydrates. *Energy Economics*, 42, 355–364. doi:10.1016/j.eneco.2013.11.001
- Dorritie, D. (2007). Methane catastrophe. Geraadpleegd 24 november 2018, van <http://www.killerinourmidst.com/index.html#anchorContents>
- Duman, R. J. (2012). *Economic viability of shale gas production in the Marcellus Shale; indicated by production rates, costs and current natural gas prices*. (Michigan Technological University).
- Elger, J., Berndt, C., Rüpke, L., Krastel, S., Gross, F., & Geissler, W. H. (2018). Submarine slope failures due to pipe structure formation. *Nature Communications*, 9(1), 715. doi:10.1038/s41467-018-03176-1

- Feng, J.-C., Wang, Y., Li, X.-S., Chen, Z.-Y., Li, G., & Zhang, Y. (2015). Investigation into optimization condition of thermal stimulation for hydrate dissociation in the sandy reservoir. *Applied Energy*, *154*, 995–1003. doi:10.1016/j.apenergy.2015.05.106
- Foidaş, I., & Ştefănescu, D.-P. (2017). Considerations on sand control in natural gas wells. (I. Bondrea, C. Simion, & M. Inţă, Red.) *MATEC Web of Conferences*, *121*, 09003. doi:10.1051/mateconf/201712109003
- Giavarini, C., & Hester, K. (2011). *Gas Hydrates*. Green Energy and Technology. London: Springer London. doi:10.1007/978-0-85729-956-7
- GIE, & MARCOGAZ. (2019). Potential ways the gas industry can contribute to the reduction of methane emissions. Gepresenteerd bij Madrid Forum.
- Glasby, G. P. (2003). Potential impact on climate of the exploitation of methane hydrate deposits offshore. *Marine and Petroleum Geology*, *20*(2), 163–175. doi:10.1016/S0264-8172(03)00021-7
- Harrison, B. K., Zhang, H., Berelson, W., & Orphan, V. J. (2009). Variations in Archaeal and Bacterial Diversity Associated with the Sulfate-Methane Transition Zone in Continental Margin Sediments (Santa Barbara Basin, California). *Applied and Environmental Microbiology*, *75*(6), 1487–1499. doi:10.1128/AEM.01812-08
- Harrison, S. E. (2010, 24 oktober). Natural Gas Hydrates. Geraadpleegd 23 november 2018, van <http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/harrison1/>
- Harvey, L. D. D., & Huang, Z. (1995). Evaluation of the potential impact of methane clathrate destabilization on future global warming. *Journal of Geophysical Research*, *100*(D2), 2905. doi:10.1029/94JD02829
- Hesse, R., & Harrison, W. E. (1981). Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. *Earth and Planetary Science Letters*, *55*(3), 453–462. doi:10.1016/0012-821X(81)90172-2

- Hornbach, M. J., Holbrook, W. S., Gorman, A. R., Hackwith, K. L., Lizarralde, D., & Pecher, I. (2003). Direct seismic detection of methane hydrate on the Blake Ridge. *GEOPHYSICS*, 68(1), 92–100. doi:10.1190/1.1543196
- Ikonnikova, S., Gülen, G., Browning, J., & Tinker, S. W. (2015). Profitability of shale gas drilling: A case study of the Fayetteville shale play. *Energy*, 81, 382–393. doi:10.1016/j.energy.2014.12.051
- Jakobsson, M., Gyllencreutz, R., Mayer, L. A., Dowdeswell, J. A., Canals, M., Todd, B. J., Dowdeswell, E. K., e.a. (2016). Mapping submarine glacial landforms using acoustic methods. *Geological Society, London, Memoirs*, 46(1), 17–40. doi:10.1144/M46.182
- Kanda, H. (2006). *Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets*.
- Katz, M. E. (1999). The Source and Fate of Massive Carbon Input During the Latest Paleocene Thermal Maximum. *Science*, 286(5444), 1531–1533. doi:10.1126/science.286.5444.1531
- Ke, W., Svartaas, T. M., & Chen, D. (2019). A review of gas hydrate nucleation theories and growth models. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 61, 169–196. doi:10.1016/j.jngse.2018.10.021
- Kennett, J. P. (Red.). (2003). *Methane hydrates in Quaternary climate change: The clathrate gun hypothesis*. Washington, DC: American Geophysical Union.
- Kerr, R. A. (2010). “Arctic Armageddon” Needs More Science, Less Hype. *Science*, 329(5992), 620–621. doi:10.1126/science.329.5992.620
- Kezirian, M., & Phoenix, S. (2017). Natural Gas Hydrate as a Storage Mechanism for Safe, Sustainable and Economical Production from Offshore Petroleum Reserves. *Energies*, 10(6), 828. doi:10.3390/en10060828

- Kim, K., Kang, H., & Kim, Y. (2015). Risk Assessment for Natural Gas Hydrate Carriers: A Hazard Identification (HAZID) Study. *Energies*, 8(4), 3142–3164. doi:10.3390/en8043142
- Kim, K., Kim, Y., & Kang, H. (2014). Recent advances in natural gas hydrate carriers for gas transportation—A review and conceptual design. *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, 38(5), 589–601. doi:10.5916/jkosme.2014.38.5.589
- Kretschmer, K., Biastoch, A., Rüpke, L., & Burwicz, E. (2015). Modeling the fate of methane hydrates under global warming: MODELING THE FATE OF METHANE HYDRATES. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(5), 610–625. doi:10.1002/2014GB005011
- Krey, V., Canadell, J. G., Nakicenovic, N., Abe, Y., Andruleit, H., Archer, D., Grubler, A., e.a. (2009). Gas hydrates: Entrance to a methane age or climate threat? *Environmental Research Letters*, 4(3), 034007. doi:10.1088/1748-9326/4/3/034007
- Kulongoski, J. T., McMahon, P. B., Land, M., Wright, M. T., Johnson, T. A., & Landon, M. K. (2018). Origin of Methane and Sources of High Concentrations in Los Angeles Groundwater. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123(3), 818–831. doi:10.1002/2017JG004026
- Lee, M., & P. Dillon, W. (2001). *Amplitude blanking related to the pore-filling of gas hydrate in sediments* (Vol. 22). doi:10.1023/A:1010371308699
- Lester, L. (Red.). (2016). *Energy Relations and Policy Making in Asia*. Singapore: Springer Singapore. doi:10.1007/978-981-10-1094-1
- Li, J., Ye, J., Qin, X., Qiu, H., Wu, N., Lu, H., Xie, W., e.a. (2018). The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea. *China Geology*, 1(1), 5–16. doi:10.31035/cg2018003

- Li, Q., Wang, F., Chen, Z., Yin, X., & Xiao, X. (2012). Stratified active archaeal communities in the sediments of Jiulong River estuary, China. *Frontiers in Microbiology*, 3. doi:10.3389/fmicb.2012.00311
- Liu, C.-S., Schnurle, P., Wang, Y., Chung, S.-H., Chen, S.-C., & Hsuan, T.-H. (2006). Distribution and Characters of Gas Hydrate Offshore of Southwestern Taiwan. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 17(4), 615. doi:10.3319/TAO.2006.17.4.615(GH)
- Lofi, J., Inwood, J., Proust, J.-N., Monteverde, D. H., Loggia, D., Basile, C., Otsuka, H., e.a. (2013). Fresh-water and salt-water distribution in passive margin sediments: Insights from Integrated Ocean Drilling Program Expedition 313 on the New Jersey Margin. *Geosphere*, 9(4), 1009–1024. doi:10.1130/GES00855.1
- Lonero, A. (2009). How are Methane Hydrates Formed, Preserved, and Released? *Hohonu, a journal of academic writing*, (7).
- Loret, B. (2019). *Fluid Injection in Deformable Geological Formations: Energy Related Issues*. Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-94217-9
- Lu, H., Kawasaki, T., Ukita, T., Moudrakovski, I., Fujii, T., Noguchi, S., Shimada, T., e.a. (2011). Particle size effect on the saturation of methane hydrate in sediments – Constrained from experimental results. *Marine and Petroleum Geology*, 28(10), 1801–1805. doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.11.007
- Majumder, M. (2019). *Identification of gas hydrates using well log data—A review*.
- Marcelle-De Silva, J., & Dawe, R. (2011). Towards Commercial Gas Production from Hydrate Deposits. *Energies*, 4(2), 215–238. doi:10.3390/en4020215
- Maribus, Exzellenzcluster Ozean der Zukunft, & International Ocean Institute (Red.). (2014). *Marine resources—Opportunities and risks*. World ocean review [Englische Ausgabe]. Hamburg: maribus.

- Martín, M. (Red.). (2016). *Alternative Energy Sources and Technologies*. Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-28752-2
- Matassi, G. (2017). Horizontal gene transfer drives the evolution of Rh50 permeases in prokaryotes. *BMC Evolutionary Biology*, 17(1). doi:10.1186/s12862-016-0850-6
- Max, M. D., & Johnson, A. H. (2019). *Exploration and Production of Oceanic Natural Gas Hydrate: Critical Factors for Commercialization*. Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-030-00401-9
- Miyamoto, K., & Food and Agriculture Organization of the United Nations (Red.). (1997). *Renewable biological systems for alternative sustainable energy production*. FAO agricultural services bulletin. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Morrison, R. (2011, 26 september). Methane. *A fresh perspective on live*. Geraadpleegd van <https://regmorrison.edublogs.org/2011/09/26/methane/>
- Müller, V., Blaut, M., & Gottschalk, G. (1993). Bioenergetics of Methanogenesis. In J. G. Ferry (Red.), *Methanogenesis* (pp. 360–406). Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-1-4615-2391-8_9
- Nakajima, Y., Takaoki, T., Ohgaki, K., & Ota, S. (2002). *Use of hydrate pellets for transportation of natural gas-II-proposition of natural gas transportation in form of hydrate pellets*.
- Nicholls, R. J., & Cazenave, A. (2010). Sea-Level Rise and Its Impact on Coastal Zones. *Science*, 328(5985), 1517–1520. doi:10.1126/science.1185782
- Nisbet, E. G. (1990). The end of the ice age. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27(1), 148–157. doi:10.1139/e90-012
- NYMEX - CME Group. (2020). Geraadpleegd 3 maart 2020, van <https://www.cmegroup.com/content/cmegroup/en/company/nymex.html>

- Paganoni, M., Cartwright, J. A., Foschi, M., Shipp, R. C., & Van Rensbergen, P. (2016). Structure II gas hydrates found below the bottom-simulating reflector: Structure II Gas Hydrates Below a BSR. *Geophysical Research Letters*, *43*(11), 5696–5706. doi:10.1002/2016GL069452
- Pandey, V., Sain, K., & Sen, M. K. (2013). Estimation of gas-hydrates from seismic velocity-resistivity transformed data in the Krishna-Godavari basin, eastern Indian margin, 7.
- Pavlenko, N., Comer, B., Zhou, Y., Clark, N., & Rutherford, D. (2020). The climate implications of using LNG as a marine fuel, 40.
- Prasad, P. S. R., & Kiran, B. S. (2019). Self-preservation and Stability of Methane Hydrates in the Presence of NaCl. *Scientific Reports*, *9*(1), 5860. doi:10.1038/s41598-019-42336-1
- Qin, J., Hartmann, C., & Kuhs, W. (2018, 6 maart). *Cage occupancies of methane hydrates: Results from synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy*.
- Rajput, S., & Thakur, N. K. (2016). *Geological controls for gas hydrates and unconventional*. Amsterdam Boston Heidelberg London New York Oxford Paris San Diego San Francisco Singapore Sydney Tokyo: Elsevier.
- Reay, D. S., Smith, P., Christensen, T. R., James, R. H., & Clark, H. (2018). Methane and Global Environmental Change. *Annual Review of Environment and Resources*, *43*(1), 165–192. doi:10.1146/annurev-environ-102017-030154
- Riddick, S. N., Mauzerall, D. L., Celia, M., Harris, N. R. P., Allen, G., Pitt, J., Staunton-Sykes, J., e.a. (2019). Methane emissions from oil and gas platforms in the North Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(15), 9787–9796. doi:10.5194/acp-19-9787-2019
- Riedel, M., Willoughby, E. C., & Chopra, S. (Red.). (2010). *Geophysical Characterization of Gas Hydrates*. Society of Exploration Geophysicists. doi:10.1190/1.9781560802197
- Rogers, R. (2015). *Offshore gas hydrates: Origins, development, and production*. Amsterdam: Elsevier.

- Ruppel, C. (2011). *Methane Hydrates and the Future of Natural Gas*. (U.S. Geological Survey, Woods Hole Massachusetts).
- Ruppel, C. D. (2011). Methane hydrates and contemporary climate change. *Nature Education Knowledge*, 2(12), 12-.
- Ruppel, C. D., & Kessler, J. D. (2017). The interaction of climate change and methane hydrates: Climate-Hydrates Interactions. *Reviews of Geophysics*, 55(1), 126–168. doi:10.1002/2016RG000534
- Seljom, P. (2011). Oil and Natural Gas Logistics.
- Shakhova, N., Semiletov, I., Salyuk, A., Yusupov, V., Kosmach, D., & Gustafsson, O. (2010). Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science*, 327(5970), 1246–1250. doi:10.1126/science.1182221
- Siažik, J., Malcho, M., & Lenhard, R. (2017). Proposal of experimental device for the continuous accumulation of primary energy in natural gas hydrates. (P. Dančová, Red.) *EPJ Web of Conferences*, 143, 02106. doi:10.1051/epjconf/201714302106
- Sihvonen, J. (2018). CNG and LNG for vehicles and ships—The facts.
- Singhroha, S., Bünz, S., Plaza-Faverola, A., & Chand, S. (2016). Gas hydrate and free gas detection using seismic quality factor estimates from high-resolution P-cable 3D seismic data. *Interpretation*, 4(1), SA39–SA54. doi:10.1190/INT-2015-0023.1
- Skovborg, P., & Rasmussen, P. (1994). A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 49(8), 1131–1143. doi:10.1016/0009-2509(94)85085-2
- Sloan, E. D. (2003). Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 426(6964), 353–359. doi:10.1038/nature02135
- Somoza, L., León, R., Medialdea, T., Pérez, L. F., González, F. J., & Maldonado, A. (2014). Seafloor mounds, craters and depressions linked to seismic chimneys breaching fossilized diagenetic bottom simulating reflectors in the central and southern Scotia Sea,

- Antarctica. *Global and Planetary Change*, 123, 359–373.
doi:10.1016/j.gloplacha.2014.08.004
- Song, Y., Cheng, C., Zhao, J., Zhu, Z., Liu, W., Yang, M., & Xue, K. (2015). Evaluation of gas production from methane hydrates using depressurization, thermal stimulation and combined methods. *Applied Energy*, 145, 265–277.
doi:10.1016/j.apenergy.2015.02.040
- Spangenberg, E., & Kulenkampff, J. (2006). Influence of methane hydrate content on electrical sediment properties. *Geophysical Research Letters*, 33(24).
doi:10.1029/2006GL028188
- Speight, J. G. (2017). Environmental Impact. *Deep Shale Oil and Gas* (pp. 397–430). Elsevier.
doi:10.1016/B978-0-12-803097-4.00009-7
- Stocker, T. (Red.). (2014). *Climate change 2013: The physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York: Cambridge University Press.
- Sullivan, J. (2019, 15 augustus). Offshore oil and gas rigs leak more greenhouse gas than expected. *Princeton University*. Geraadpleegd 30 maart 2020, van <https://www.princeton.edu/news/2019/08/15/offshore-oil-and-gas-rigs-leak-more-greenhouse-gas-expected>
- Sum, A. K., Burruss, R. C., & Sloan, E. D. (1997). Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(38), 7371–7377.
doi:10.1021/jp970768e
- Swaranjit Singh, A. A. (2015). Techniques for Exploitation of Gas Hydrate (Clathrates) an Untapped Resource of Methane Gas. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 07(02). doi:10.4172/1948-5948.1000190

- Tate, K. (2015, 5 oktober). The Role of Animal Farts in Global Warming (Infographic). *Livescience.com*. Geraadpleegd 11 april 2020, van <https://www.livescience.com/52680-the-role-of-animal-farts-in-global-warming-infographic.html>
- Thakur, N. K., & Rajput, S. (2011). *Exploration of gas hydrates: Geophysical techniques*. Berlin: Springer.
- Tishchenko, P., Hensen, C., Wallmann, K., & Wong, C. S. (2005). Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater. *Chemical Geology*, 219(1–4), 37–52. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.02.008
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1978). Diagenesis, Catagenesis and Metagenesis of Organic Matter. *Petroleum Formation and Occurrence* (pp. 69–73). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-96446-6_6
- Tsimpanogiannis, I. N., Michalis, V. K., & Economou, I. G. (2019). Enthalpy of dissociation of methane hydrates at a wide pressure and temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, 489, 30–40. doi:10.1016/j.fluid.2019.01.024
- Tupsakhare, S. S., Kattakola, S., & Castaldi, M. J. (2017). An Application of the Results from the Large-Scale Thermal Stimulation Method of Methane Hydrate Dissociation to the Field Tests. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(15), 4588–4599. doi:10.1021/acs.iecr.7b00553
- Voiland, A. (2016, 8 maart). Methane Matters. Text.Article, NASA Earth Observatory. Geraadpleegd 2 april 2020, van <https://earthobservatory.nasa.gov/features/MethaneMatters>
- Vreuls, H. H. J., & SenterNovem. (2005). The Netherlands: List of fuels and standard CO2 emission factors.
- Walsh, M. R., Hancock, S. H., Wilson, S. J., Patil, S. L., Moridis, G. J., Boswell, R., Collett, T. S., e.a. (2009). Preliminary report on the commercial viability of gas production from

- natural gas hydrates. *Energy Economics*, 31(5), 815–823.
doi:10.1016/j.eneco.2009.03.006
- Wang, B., Fan, Z., Wang, P., Liu, Y., Zhao, J., & Song, Y. (2018). Analysis of depressurization mode on gas recovery from methane hydrate deposits and the concomitant ice generation. *Applied Energy*, 227, 624–633. doi:10.1016/j.apenergy.2017.09.109
- Wang, F., Zhao, B., & Li, G. (2018). Prevention of Potential Hazards Associated with Marine Gas Hydrate Exploitation: A Review. *Energies*, 11(9), 2384. doi:10.3390/en11092384
- Wang, X., & Economides, M. (2009). Gas-To-Liquids (GTL). *Advanced Natural Gas Engineering* (pp. 243–287). Elsevier. doi:10.1016/B978-1-933762-38-8.50014-9
- Westbrook, G. K., Thatcher, K. E., Rohling, E. J., Piotrowski, A. M., Pälike, H., Osborne, A. H., Nisbet, E. G., e.a. (2009). Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin: ARCTIC METHANE GAS PLUMES. *Geophysical Research Letters*, 36(15), n/a-n/a. doi:10.1029/2009GL039191
- Whiteman, G., Hope, C., & Wadhams, P. (2013). Vast costs of Arctic change. *Nature*, 499(7459), 401–403. doi:10.1038/499401a
- World ocean review 2010: Living with the oceans*. (2010). Hamburg: Maribus gGmbH.
- Yang, M., Zhao, J., Zheng, J., & Song, Y. (2019). Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: A review. *Applied Energy*, 256, 113878. doi:10.1016/j.apenergy.2019.113878
- Yang, M., Zheng, J., Gao, Y., Ma, Z., Lv, X., & Song, Y. (2019). Dissociation characteristics of methane hydrates in South China Sea sediments by depressurization. *Applied Energy*, 243, 266–273. doi:10.1016/j.apenergy.2019.03.160
- Ye, Y., & Liu, C. (Red.). (2013). *Natural Gas Hydrates*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-31101-7
- Zogopoulos, E. (2019, 13 augustus). Fire from Ice: A Case Study of Methane Hydrates in the Eastern Mediterranean. *Energy Industry Review*. Geraadpleegd van

<https://energyindustryreview.com/analysis/fire-from-ice-a-case-study-of-methane-hydrates-in-the-eastern-mediterranean/>