

修士論文

インヒビター注入によるメタンハイドレートの相平衡条件
及び分解挙動に関する研究

指導教官

影本 浩 教授

阿久津 好明 助教授

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境学専攻
環境システムコース 地球環境工学分野

36779 安藤 明

目次

<u>1 緒言</u>	・・・1
1.1 背景	・・・1
1.1.1 全世界のエネルギー事情	・・・1
1.1.2 地球温暖化問題	・・・2
1.2 低環境負荷エネルギー	・・・4
1.2.1 再生可能エネルギー	・・・4
1.2.2 原子力発電	・・・5
1.2.3 ハイドレートの平衡状態	・・・6
1.3 非在来型天然ガス	・・・7
1.3.1 タイトサンドガス	・・・8
1.3.2 コールベッドメタン	・・・9
1.3.3 シェールガス	・・・10
1.4 メタンハイドレート	・・・11
1.4.1 ガスハイドレートの構造	・・・11
1.4.2 資源としてのメタンハイドレート	・・・14
1.5 本研究の意義	・・・16
<u>2 本研究の位置付け・目的</u>	・・・17
2.1 既往研究の総括	・・・17
2.1.1 メタンハイドレートの分解挙動に関するレビュー	・・・17
2.1.2 天然メタンハイドレート各種生産手法の特徴	・・・22
2.1.2.1 減圧法	・・・22
2.1.2.2 熱刺激法	・・・22
2.1.2.3 インヒビター圧入法	・・・22
2.2 本研究の位置付け	・・・23
2.3 本研究の目的	・・・24
2.4 本研究の概要	・・・24
<u>3 多孔質体でのメタンハイドレート+インヒビター (メタノール) の相平衡条件の測定</u>	・・・25

3.1 実験目的	・・・25
3.2 理論	・・・25
3.2.1 模擬堆積層について	・・・25
3.2.2 ハイドレートの相平衡状態	・・・26
3.3 実験条件	・・・26
3.4 実験装置	・・・27
3.5 実験手順	・・・28
3.6 ヒステリシス法による相平衡条件の取得方法について	・・・29
3.7 実験結果と考察	・・・30
3.7.1 豊浦標準砂について	・・・30
3.4.2 7号珪砂について	・・・34
3.4.3 8号珪砂について	・・・37
3.8 各種粒径変化における実験結果の比較	・・・40
3.9 まとめ	・・・41
<u>4 多孔質体におけるメタンハイドレート+インヒビター (メタノール) の分解速度に関する実験</u>	・・・42
4.1 実験目的	・・・42
4.2 理論	・・・42
4.3 メタノール注入時のメタンハイドレートの分解速度	・・・45
4.3.1 実験条件	・・・45
4.3.2 実験装置	・・・45
4.3.3 実験手順	・・・47
4.3.4 メタンハイドレートの分解速度について	・・・48
4.3.5 粒径依存性について	・・・53
4.3.6 粒径依存性に関する分解速度式	・・・54
4.4 分解速度のメタンハイドレート飽和率・圧力依存性についての検討	・・・57
4.4.1 分解速度式の拡張	・・・57
4.4.2 メタンハイドレート飽和率依存性について	・・・58
4.4.3 メタンハイドレート圧力依存性について	・・・61
4.3.4 多孔質体中での分解速度式	・・・63
4.5 室内分解実験と計算結果による分解速度式の妥当性	・・・64
4.5.1 不均一反応場におけるメタノール注入によるメタンハイドレート分解実験	・・・64
4.5.1.1 実験条件	・・・64

4.5.1.2 実験装置	・・・64
4.5.1.3 実験手順	・・・67
4.5.1.4 実験結果と考察	・・・68
4.5.2 室内分解実験結果と計算値との比較による妥当性の検証	・・・72
4.5.2.1 計算モデルの概要	・・・72
4.5.2.2 分解速度式の妥当性の検証	・・・74
<u>5 結言</u>	・・・76

参考文献

謝辞

1 緒言

1.1 背景

1.1.1 全世界のエネルギー事情¹⁾

昨今のエネルギー消費量の増加は著しく、特に 2004 年は全世界のエネルギー市場が、2 年連続で高成長を記録し、世界的な一次エネルギー消費量は、1984 年以来最も大きい成長率を記録した。また、それぞれの燃料の消費は、Fig.1-1 より過去 10 年間の平均増加以上に増大し、価格についても上昇傾向にある。また、Fig.1-2 より地域別では、北米・欧州などの先進国が半分以上を消費しているが、その増加率は比較的低い。一方、途上国の消費量は現状では小さいが、中国やインドをはじめとしたアジア・太平洋地域における人口増加と工業化の進展などから、エネルギー消費量は大幅に増加しており、最近の経済発展を反映して、原油価格の高騰など従来予測よりも上方修正される傾向が見られ、将来的にもアジア地域が牽引となって、世界のエネルギー需要の増大が予想される。有効な対策がなければ、今後も世界のエネルギー消費量は増加し、特に、エネルギー消費量の大半を輸入に頼っている日本は、エネルギーの安定供給は将来的に重要な課題となっている。

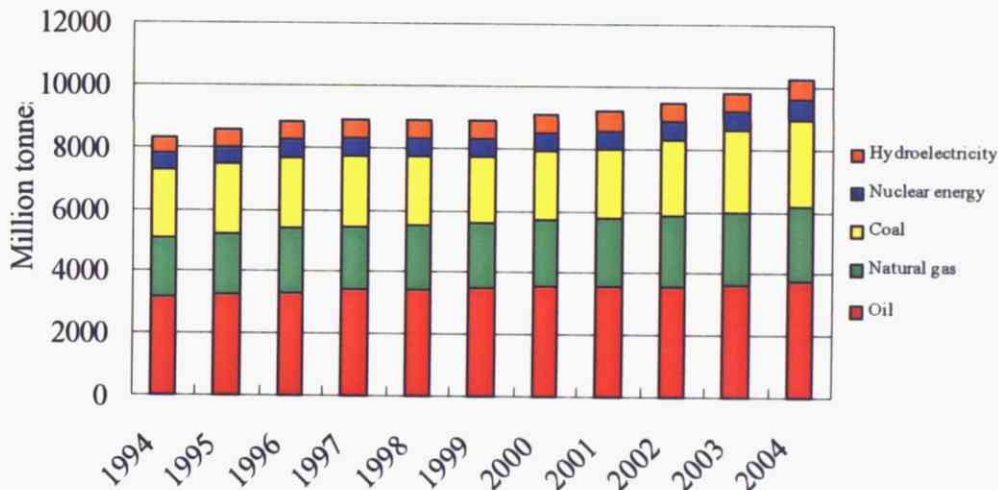


Fig.1-1 全世界の各種エネルギー消費量の推移

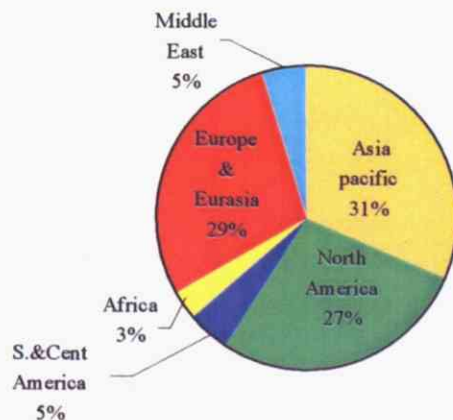


Fig.1-2 地域別エネルギー消費量の割合 (2004 年度)

1.1.2 地球温暖化問題^{2), 3)}

地球温暖化問題は、深刻な地球環境変動を引き起こす重大な問題である。世界気象機関(WMO)による世界 274 地点の観測データの分析結果では、2002 年末での大気中二酸化炭素濃度が 374ppm に達したことを報告している。これは、産業革命以前の大気中二酸化炭素濃度 280ppm より 34%増加したことを示しており、大気中の二酸化炭素濃度は増加傾向にあるといえる。また、気候変動に関する政府間パネル(IPCC)が 2001 年に取りまとめた第 3 次評価報告書によると、現在のまま温室効果ガスの排出を続けた場合、大気中二酸化炭素濃度は 540~970ppm に達すると予想している。また、同報告書では、全球平均地上気温は 20 世紀中に $0.6 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 上昇したと報告しており、また、1990 年から 2100 年までの全球平均地上気温は、 $1.4 \sim 5.8^{\circ}\text{C}$ 上昇することを予測している。

気温の上昇は、海水の膨張、極地及び高山地の氷の融解を引き起こし、その結果として海面の上昇を引き起こす。IPCC 第3 次評価報告書では、20 世紀に地球の平均海面水位は10~20cm上昇したことを報告しており、1990 年から2100 年までの間に9~88cm 上昇することを予測している。2080 年までに海面水位が40cm 上昇する場合、沿岸の高潮により水害を被る人口は、世界で1年あたり7500 万人から2 億人の範囲で増加するとも予測されている。

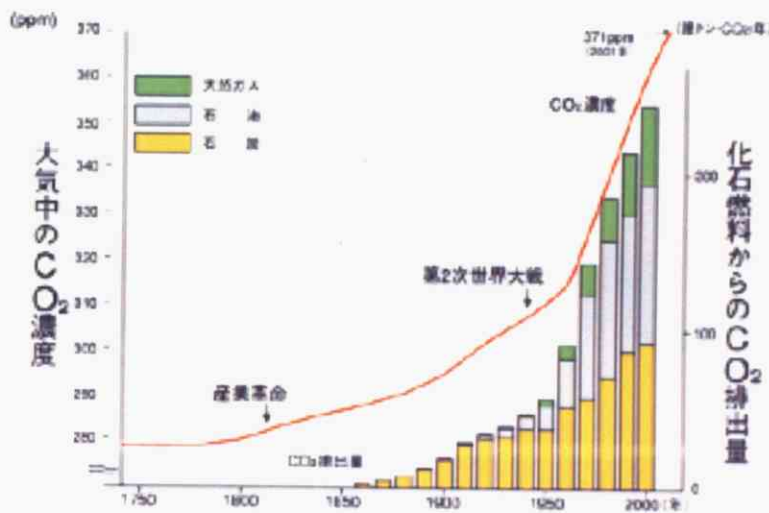


Fig.1-3 全世界における大気中二酸化炭素濃度の推移

また、最近の二酸化炭素に関する世界的動向として、1997年12月に開催された第3回国連気候変動枠組み条約締約国会議で採択された京都議定書が、ロシア批准により2005年2月26日に発効することが決定した。これにより、日本は2008~2012年に温室効果ガスの総排出量を1990年比で6%減少させなければならない。

しかし、現状では、温室効果ガスの2002年度の排出量が、1990年比で8.0%増え、13億3600万トン（二酸化炭素換算）となり、前年度比で0.4%の増加となった。このことから、温室効果ガスの大部分を占める二酸化炭素の大気中への放出の削減が急務となっており、温室効果ガス削減のために、二酸化炭素排出量の少ない新たなエネルギー資源の利用を検討する必要がある。

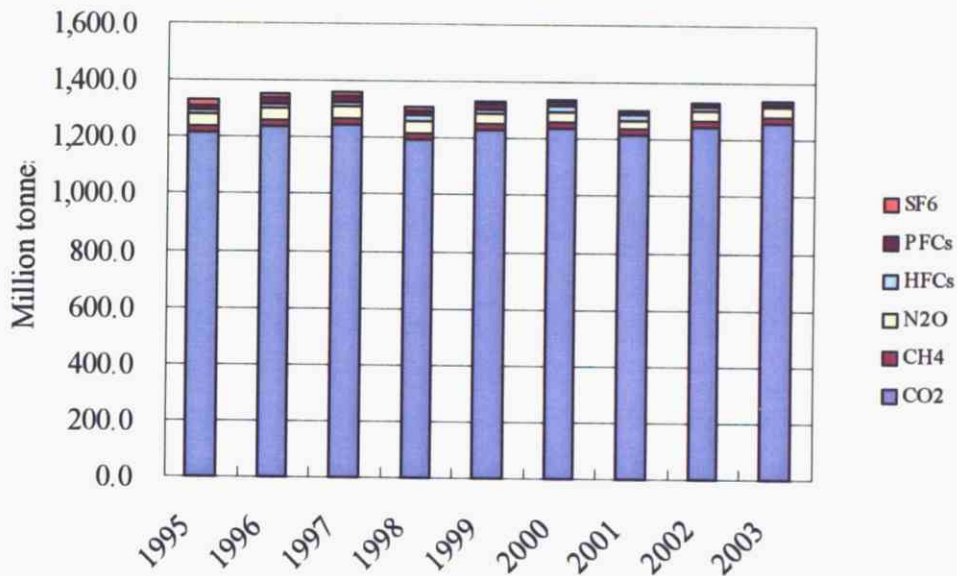


Fig.1-4 日本における各種温室効果ガス排出量の推移

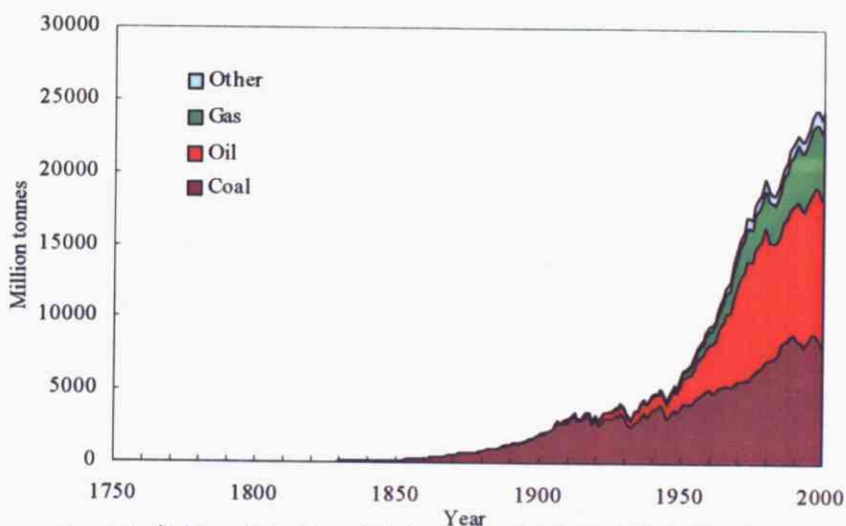


Fig.1-5 各種エネルギー資源による二酸化炭素排出量の推移

1.2 低環境負荷エネルギー

このように、エネルギーの安定供給と地球温暖化防止の観点から、様々な分野でクリーンな石油代替エネルギーの研究・開発が国の内外を問わず活発に展開されている。ここでは、現在、実用化が進んでいる風力・太陽光発電などの再生可能エネルギーから、原子力発電や天然ガスといった低環境負荷エネルギーについて述べる。

1.2.1 再生可能エネルギー⁴⁾

再生可能エネルギーとは、一度利用しても比較的短期間に再生が可能であり、資源が枯渇しないエネルギーを指し、主に風力、太陽光、地熱及び水力等の自然界において繰り返して起こる現象によって得られるエネルギーと、バイオマス、廃棄物及び燃料電池などの、再生可能エネルギー源を利用したものがある。

これらは従来の化石燃料に比べて、温室効果ガスの排出量が少なく、枯渇することがないという点が主なメリットとして挙げられるが、エネルギー密度が低く、エネルギー供給量が自然環境に影響されるため安定供給が難しいことなど依然課題も多く存在する。さらに、設備にかかるコストが高いことも問題点のひとつである。

また、Fig.1-6 のように再生可能エネルギーの導入実績は、現時点では1次エネルギー総供給量の数%であり、短期的に現状のエネルギー需要を満たすことは難しく、中長期的な普及が現実的であると考えられる。

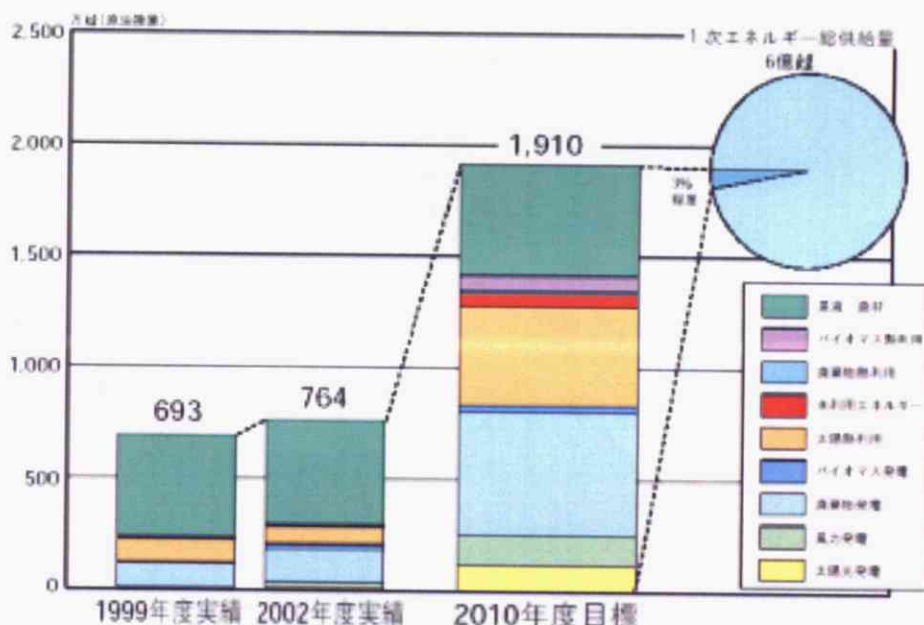


Fig.1-6 各種再生可能エネルギーの導入実績の推移

1.2.2 原子力発電¹⁾

原子力発電とは、ウランなどの原子核が、核分裂する時に発生する膨大な熱エネルギーによって蒸気を発生させタービンを回し発電するシステムである。

この発電方法のメリットは、

- 1) 主要な発電方法の中で最も温室効果ガスの排出量が少ない
- 2) 一度のウランで長期間発電が可能
- 3) 燃料費の占める割合が少なく、エネルギーセキュリティの面で優位

などといった点が挙げられる。これらは、一度燃料を買ってしまえば何年間と燃えるため、燃料の価格の影響を受けにくく、国家安全保障上有利であるといったことも考えられる。しかし、一度事故が起きると周辺地域の環境に深刻な被害を及ぼすため、安全面においては依然として多くの問題がある。さらに、原子力発電の使用済み燃料である高レベル放射性廃棄物の処理方法の確立もなされておらず、そのような面では環境負荷が低いとは言い難いのが現状である。

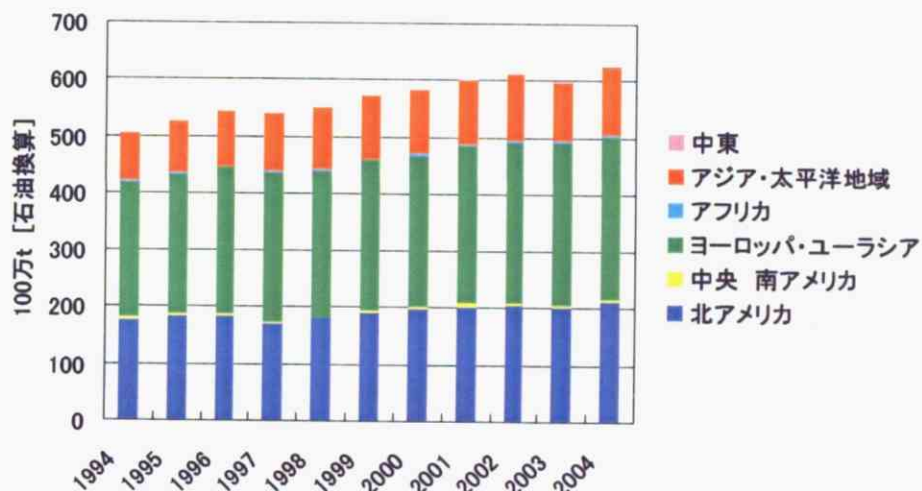


Fig.1-7 全世界における原子力発電の推移

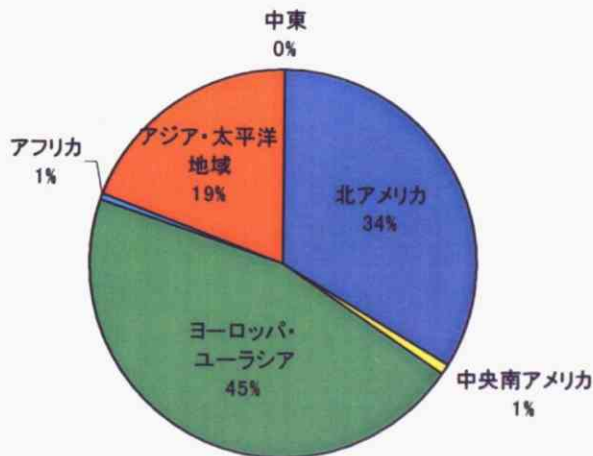


Fig.1-8 各国の原子力発電の占める割合

1.2.3 天然ガス⁵⁾

天然ガスは、全世界で、石油、石炭に次いで現在第3位の消費量であるが、供給体制の整備と共にその比率が増大すると予想されているため、残存可採埋蔵量は60年分以上といわれている。熱量換算でも既に石油より多く、今後更に増大すると期待されている。また、天然ガスは既存の化石燃料の中で最も単位重量あたりの発熱量が多いことも大きな特徴である。

実用性及び経済性については、非常に優れており、特に大都市近辺のエネルギー源として重宝されている。また、二酸化炭素排出量が少なく、地球温暖化防止に優れた特性を持っていることも評価され、最近ますますその需要が増大する傾向にある。現在、ガス田ガス、随伴ガス、水溶性ガスなど、従来から採取されてきた経済性のある「在来型天然ガス」が、消費量の大半を占めているが、長期的なエネルギー資源の安定供給のためには、これまで主に経済的な理由で注目されなかった新しいタイプの天然ガスである「非在来型天然ガス」の生産・開発が重要である。

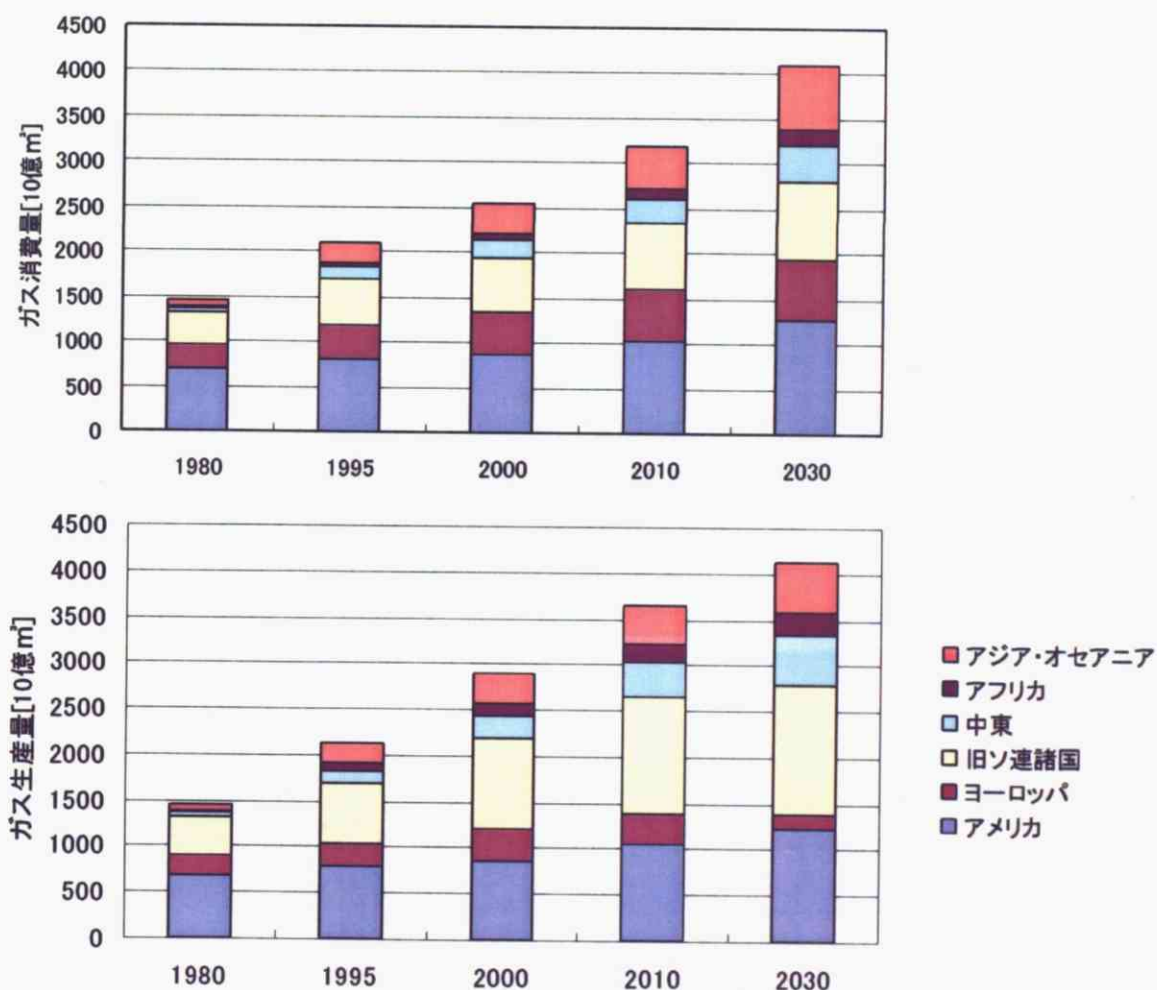
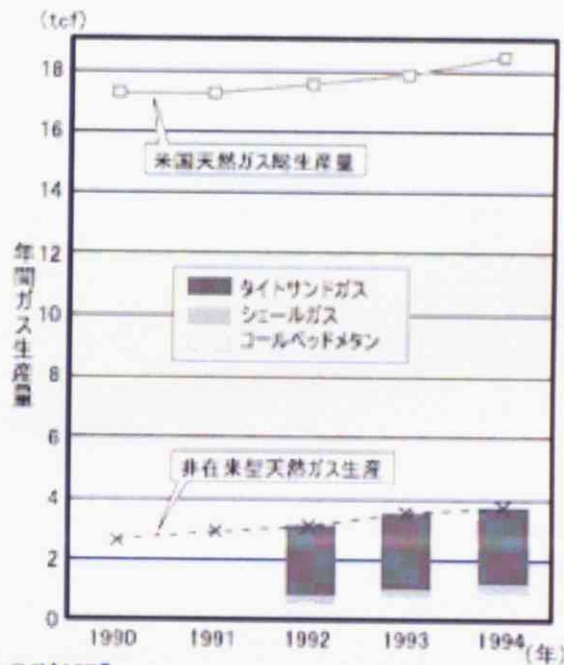


Fig.1-9 全世界における天然ガスの生産量と消費量の推移

1.3 非在来型天然ガス⁵⁾

前項で述べたように、天然ガスの需要は今後益々増大することが予想されるが、それに対する「在来型天然ガス」の資源量は前述のように「確認可採埋蔵量」が年々の調査・開発で増加する性質があるため、当面その供給に関しては問題ないと考えられるものの、長期的にはそれに代る新たな天然ガス資源開発が必要である。こうした中で、これまで主に経済的な理由によって注目されていない「非在来型天然ガス」が注目されている。これらの非在来型天然ガスは米国で Fig.1-10 に示すように、全天然ガス生産量 18.3tcf の 14%(2.56tcf) となっており安定した生産が行われている。「非在来天然ガス」としては、本研究の対象であるメタンハイドレートその他、タイトサンドガス、コールベッドメタン、シェールガスが挙げられる。メタンハイドレートは後に述べるので、ここではそれ以外の非在来型天然ガスを概説する。



出典：OGJ1995

Fig1-10 米国における非在来型天然ガス生産量の推移

1.3.1 タイトサンドガス

タイトサンドとは一般に浸透率が1 mdより低い砂岩のことを示す。タイトサンド中のガスは世界中に広く分布しているが、浸透率が低く生産速度が上がらない、存在深度が深く坑井掘削コストが高いなどの理由で、商業生産は一般的ではなかった。

現在、主に米国で、タイトサンドガスの研究、探鉱、開発、生産が行われている。1970年代の2度の石油危機の後、80年代から未利用資源の活用を奨励する目的で非在来型天然ガスの税制優遇措置を始めた。浸透率が0.1mdより低い砂岩中のガスをタイトサンドガスと定義し、これに対し優遇措置をいった。この措置によって、タイトサンドガスの経済性が増し急速に商業化が進んだ。優遇措置は92年に撤廃されたが、この間、坑井刺激法（地層に坑井から高圧水を圧入して割れ目を作り、ガスの流れを良くする方法）などの生産技術が普及し、坑井当たりの生産量が増加した。採算性のある操業プロジェクトが増加したため、それ以後も生産量を維持している。(Fig.1-10)

1.3.2 コールベッドメタン

石炭が生成するときに発生したメタンのうち、石炭表面に吸着したものをコールベッドメタン（CBM）と呼ぶ。一方、発生したメタンが近くの砂岩層などにたまと炭田性のガス田となる。CBMは世界の炭田地帯に大量に存在するが、既存のガス田ガスと異なり、主な貯留メカニズムが吸着であり生産性が低いため、開発が遅れていた。通常、CBMは地下の炭層内で水に封じられているので、地表から坑井で地層水を汲み上げて、石炭層からガスを脱着させ採取する。生産速度が遅いので坑井数を増やす必要があるが、掘削費削減のためには比較的地表から浅い炭層を選ばなければならない。更に、汲み上げた地層水の廃水処理、地盤沈下対策などにも費用がかかる。米国では、1980年代からCBMに対してインセンティブが与えられ、急速に開発が進んだ。探査技術、採取技術の進歩により、坑井当たりの生産量が増加したので、優遇措置が撤廃された92年以降も生産量は増え続けている。94年の生産量は、全米ガス生産量の約5%に当たり、非在来ガスの中ではタイトサンドガスに次いで第2位であるが、増加率は最も高い。これは、米国には、比較的浅くて1坑井当たりのガス生産能力の高い炭層が多いため、今後生産量の増加が期待されている。なお、CBMの資源量は、「在来型天然ガス」程調べられている訳ではないが、比較的調査が進んだとされるアメリカ、カナダ、オーストラリア、中国の4ヶ国合計で24兆 m^3 と「在来型天然ガス」確認埋蔵量の約17%にもものぼる相当な量が見込まれている。

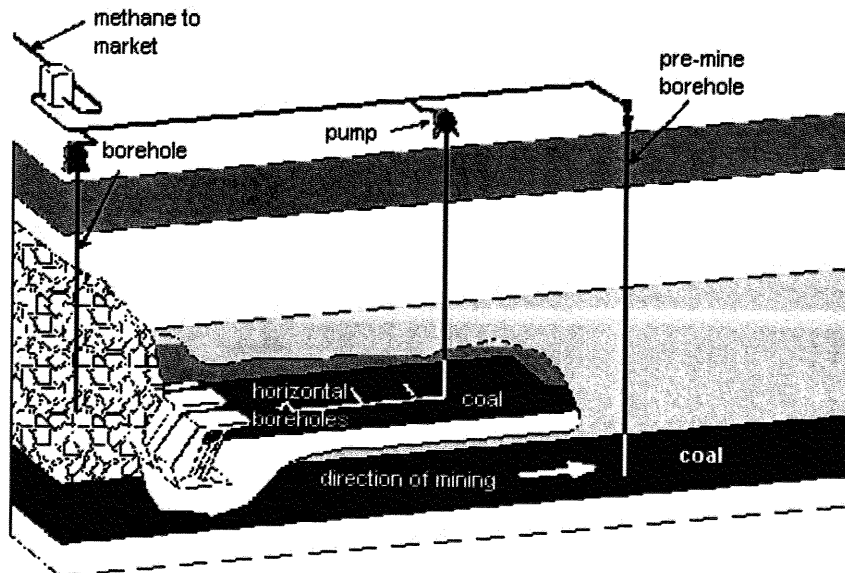


Fig1-11 コールベッドメタンの生産概念図

1.3.3 シェールガス

シェールとは、泥岩の中で、固く、薄片状にはがれやすい性質のものを指し、これに含まれるガスがシェールガスである。商業的生産は、これまでのところ、米国東部のアパラチア山脈地域などに分布する古生代デボン紀の頁岩、デボニアンシェールに限られている。在来型との違いは、貯留層が砂岩でなく、頁岩、泥岩であることである。

通常の泥岩は、石油、ガスの根源物質であるケロジェンを含むため根源岩となり、石油、ガスを生成する。それ自身は、孔隙率、浸透率ともに低いため、生成した石油、ガスの貯留岩にはなりにくい。代って、近接する砂岩などが、移動してきた石油、ガスの貯留岩となる。デボニアンシェールは非常に厚い泥岩層で、長い地質時代を通じて地下深くで圧密作用を受け、フラクチャーを生じた。その結果、貯留層としての性状も多少持つようになった。しかし、孔隙率は4%以下、浸透率も0.001-2mdと低く、シェールガス生産の経済性は低い。米国においては、他の非在来ガスと同様、シェールガスも1980年代から税制優遇を受けることとなり、生産量が増大した。税の優遇が撤廃された92年以後も生産は継続し、米国全天然ガス生産量の2%弱となった。非在来型天然ガスとしては、タイトサンドガス、コールベッドメタンに次ぐ量である。シェールガスの生産パターンの特徴は、フラクチャー内の遊離ガスによるとみられる高い初期生産レートと、大きい減退率である。これが1-3年で減退した後、フラクチャー内の、次いで頁岩組織内の吸着ガスによるとみられる、低いレートの生産が長く続く。生産性は、天然のフラクチャーの度合いに大きく依存している。生産性の改善には、坑井刺激法による人工フラクチャーの生成が効果的である。原始埋蔵量は極めて大きく、米国で800-1900tcf、世界ではその数倍とされている。可採埋蔵量は現段階ではまだ小さく、米国で究極可採取量80tcf、確認可採取量3tcf程度とされている。

1.4 メタンハイドレート

1.4.1 ガスハイドレートの構造

ガスハイドレートは、ガス分子と水分子により構成される固体状の包接化合物である。低温・高圧条件下で、ガス分子は水素結合により構成された水分子からなる格子に包接され、3種類の安定した構造を持つガスハイドレートが生成する。ガスハイドレートがとる構造はガス分子の大きさによって決定される(Fig.1-12)。現在のところ、3種類の結晶構造が確認されている。Fig.1-13 に水素結合から成る水格子の種類と、Fig.1-14 にガスハイドレートの結晶構造を示す。

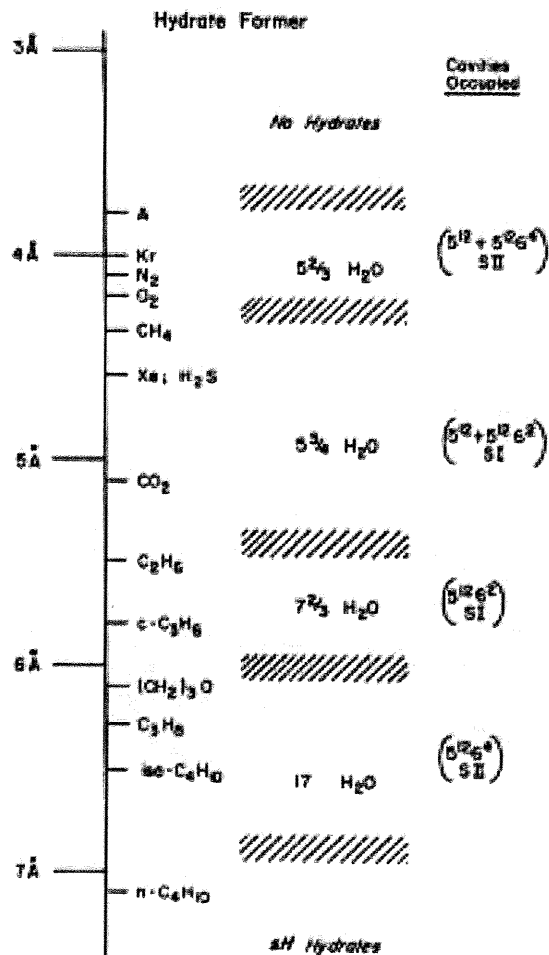


Fig.1-12 ゲスト分子の大きさとガスハイドレート構造の関係

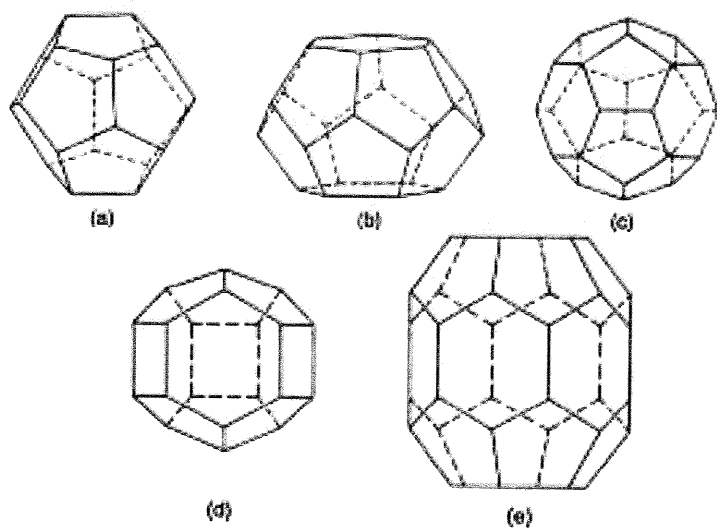


Fig.1-13 水格子の種類

(a)S ケージ, 5^{12} (b)M ケージ, $5^{12}6^2$ (c)L ケージ, $5^{12}6^4$ (d)S' ケージ, $4^35^66^3$ (e)U ケージ, $5^{12}6^8$

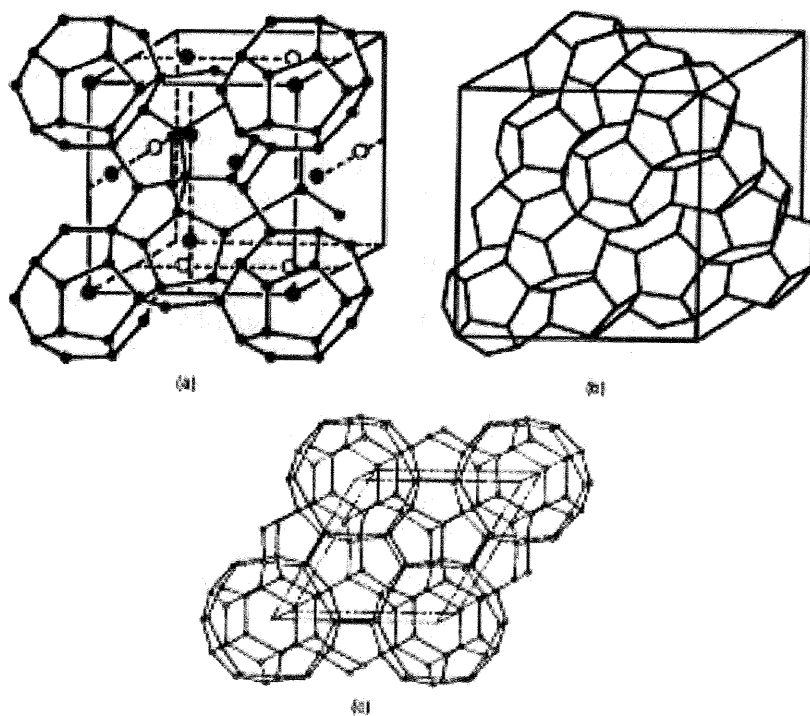


Fig.1-14 ガスハイドレート構造

(a)構造 I 型 (b)構造 II 型 (c)構造 H 型

メタンハイドレートの結晶構造は構造 I 型である (Fig.1-14 (a))。構造 I 型ハイドレートは体心立方格子であり、格子定数は 1.2 nm である。単位格子は、5 角形の面が 12 個からなる 12 面体の S-cage 2 個と 5 角形の面が 12 個、6 角形の面が 2 個からなる 14 面体の M-cage 6 個から構成される。S-cage の内径は 0.51 nm、M-cage は 0.58 nm である。メタンハイドレートの単位格子を構成する 8 個の cage 全てにメタン分子が包接されると仮定すると、メタンハイドレートの分子式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ で表される。それぞれの構造の特徴を Table1-1 に示す。

また、窒素ガスなどの小さいガス分子からなるガスハイドレートは構造 II 型をとる。構造 II 型ハイドレートの単位格子は、5 角形の面が 12 個からなる 12 面体の S-cage 16 個と 5 角形の面が 12 個、6 角形の面が 4 個からなる 16 面体の L-cage 8 個から構成される。構造 II 型ハイドレートの単位格子を構成する 24 個の cage 全てに N_2 分子が包接されると仮定すると、窒素ハイドレートの分子式は $\text{N}_2 \cdot 5.67 \text{H}_2\text{O}$ で表される。

		structure-I	structure-II	structure-H
size of unit cell	a	1.2	1.73	1.23
	c	-	-	1.02
water molecule/unit cell		46	136	34
number of cages	S-cage	2	16	3
	S'-cage	0	0	2
	M-cage	6	0	0
	L-cage	0	8	0
	U-cage	0	0	1
crystal type		cubic	cubic	hexagonal

Table.1-1 ガスハイドレートの構造

1.4.2 資源としてのメタンハイドレート⁶⁾

全世界のエネルギー消費のペースでは、石油が41年、天然ガスが63年、石炭212年、ウランでは72年で使い果たしてしまうと見積もられている。その中で、メタンハイドレートは、未だ回収技術、経済性評価の手法が確立していないため、埋蔵量という概念はないが、全世界におけるメタン量は $10^{16}m^3$ 、原始資源量は $10^{14}m^3$ と一般的にいわれている。この量は、天然ガスの原始資源量 $4.37 \times 10^{14} m^3$ と匹敵する。



Fig.1-15 世界のメタンハイドレートの分布

また、日本では、静岡県沖から四国沖の「南海トラフ」と呼ばれる海底を中心に、 $7.4 \times 10^{12} m^3$ (国内の天然ガス消費量の100年分)の埋蔵量であるとの試算もあり、将来のエネルギー資源として実用化が期待されている。

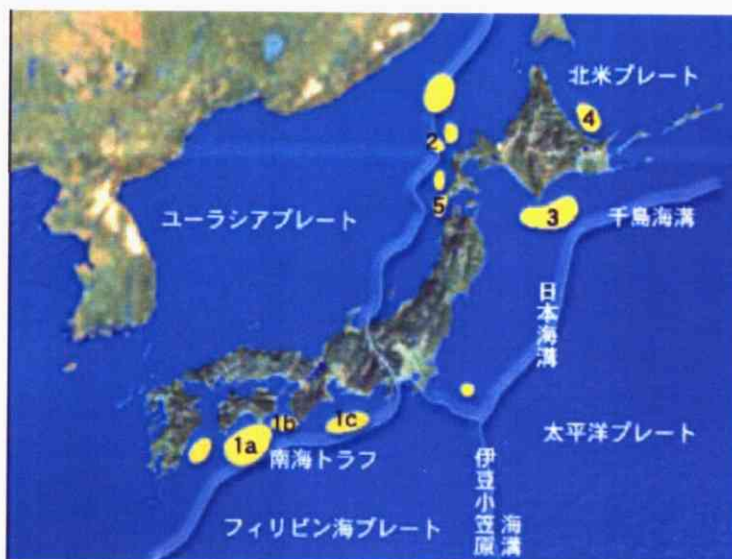


Fig.1-16 日本付近のメタンハイドレートの埋蔵地点

メタン水合物が存在する場所の条件として、低温高圧、空間等の環境的な制約と十分な水、メタンガス等のメタン水合物を構成する物質的な制約の2つが主に挙げられる。地球上ではこの条件を満たす場所として、先にも述べたとおり、永久凍土地帯、海底堆積層がある(Fig.1-17)。一般的な堆積層では、温度が $-10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度条件を満たす深度200 m \sim 1500 mの範囲にメタン水合物が存在している。

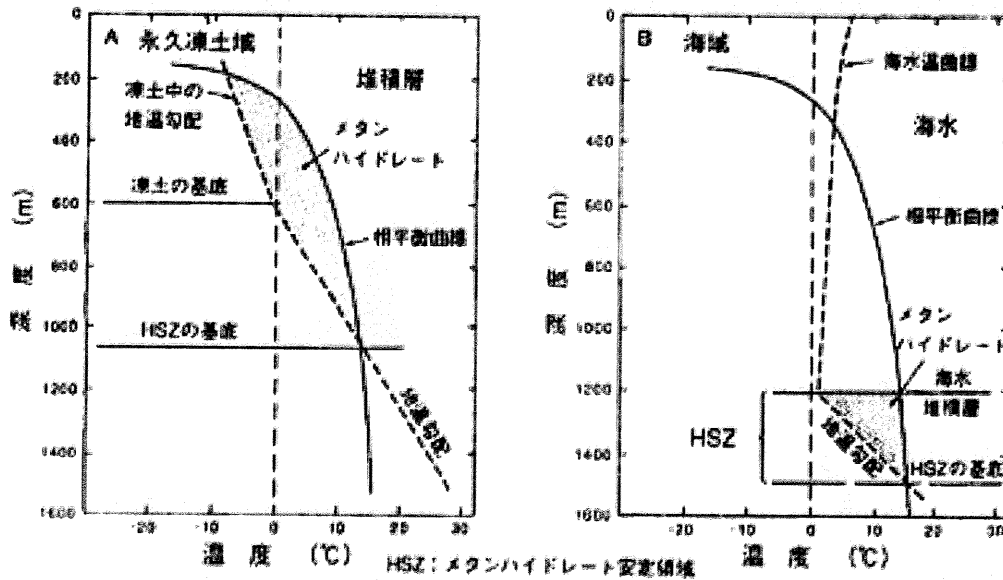


Fig.1-17 自然界の温度・圧力分布とメタン水合物安定領域⁷⁾

1.4.3 本研究の意義^{8)、9)}

メタンハイドレート資源生産に関する研究は、大きく分けて次の3つの分野に分類される。

資源量評価：海底下に賦存するメタンハイドレートの埋蔵量を正確に評価する。

環境影響評価：資源生産時に想定される地盤軟弱化や生態系への影響を評価する。

生産手法開発：メタンハイドレート堆積層から高い生産性と経済性を有したメタンガスの生産手法を確立する。

本研究は、メタンハイドレート貯留層からのメタンガスの生産性を評価するために、多孔質体中の物理現象を加味した生産シミュレータ開発に必要なパラメータの評価のために多孔質体中での分解現象の解明を行う。

生産シミュレータ開発は、生産手法開発分野では極めて重要な項目のひとつであり、上記の目標達成のために意義深いものである。

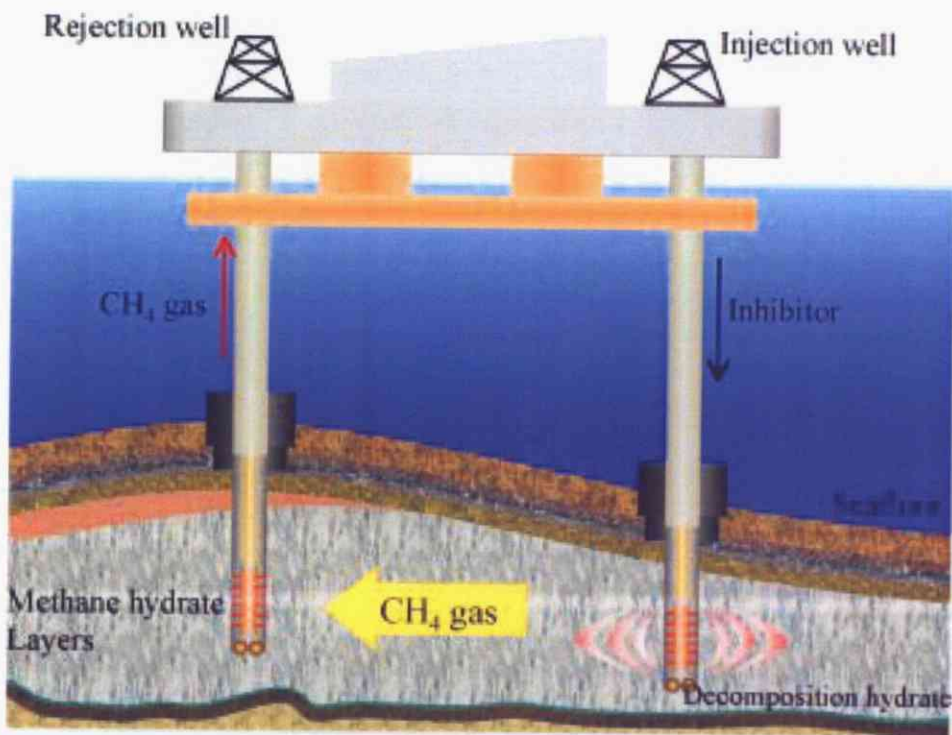


Fig.1-18 メタンハイドレート資源生産の概念図

2 本研究の位置付け・目的

2.1 既存研究の総括

ここでは、海底下天然ガスハイドレートの生産手法として提案されている分解手法のひとつであるインヒビターを用いた分解手法に関連する論文を中心にレビューを行った。インヒビターとはガスハイドレートの生成防止あるいは生成抑制効果のある化学薬品に対する一般的な呼称である。まず、バルクの状態でメタノールやNaCl、KClなどの代表的なインヒビターを用いた相平衡条件について既往の研究事例を調査した。さらに、それらの混合系における生成及び分解速度についてバルクや多孔質体における研究事例を調査し、生産手法開発の現状を把握した。そして、これらの既往の知見からメタンハイドレートの研究進捗を把握するとともに、現状での問題点を定義し、研究課題を明確にすることを目的とする。

2.1.1 メタンハイドレートの分解挙動に関する研究レビュー

1) メタンハイドレート+メタノール、NaCl、KClなどの相平衡条件測定について

1810年のHumphrey Devyによる塩素ハイドレートの発見以来、単純系においてハイドレートの研究が行われてきた。以前は、ガスパイプライン閉塞事故の原因物質だったため閉塞防止策として、一般的にインヒビターが適用されてきたため、バルク状態での相平衡条件に関する研究は数多く報告されている。

Bahman Tohidiらは、エタンとプロパンの単一ガスのハイドレート相平衡条件に対する塩類の影響について実験とモデリングを行った。この研究では電解質によるハイドレート生成抑制効果について研究したものである。従来のグラフィカル法を用いてハイドレートの分解点を目視で計測した。エタンハイドレートの分解は、20wt%のNaCl水溶液中で測定され、プロパンの分解は、3~20wt%のNaCl、またはKClやCaCl₂水溶液中で測定された。塩類の効果は電解質溶液による蒸気圧降下というパラメータを用いて状態方程式に塩類の寄与度を加算することによりモデル化し、ハイドレート相に対しては理想的な固体溶液理論を適用した。NaClの存在する生産水中のエタンハイドレートの生成条件と純水中の生成条件の比較では、NaCl溶液/エタンハイドレート系の生成温度は、純水/エタンハイドレート系の生成温度よりも低い。

Yongwon SeoとHuen Leeは、15.0nmシリカゲル中でCH₄+NaCl+水、及びCO₂+NaCl+水の3混合物、そして公称直径が6.0, 15.0, 及び30.0 nmのシリカゲル中でCH₄+CO₂+水の3混合物で二酸化炭素の組成(20, 40, 60 及び 80 mol %)のそれぞれの相平衡条件を実験的に測定し、van der Waals and Platteeuwモデルに基づいた計算結果と比較した。規定温度では、孔隙中のH-L_w-V3相平衡曲線は、NaCl濃度と孔隙に依存し、より高圧領域に変化した。15.0nmのシリカゲル孔隙中でハイドレート化したメタン分子の¹³C NMR化学シフトはバルクのメタンハイドレート(構造I型)と一致し、各NaCl濃度およびCO₂組成における相

関関係を確認した。

Sloanらは、純水とNaCl水溶液でのメタンハイドレートの圧力影響を70MPaまでの範囲で4種類の異なるNaCl濃度でメタンハイドレート分解平衡データを測定した。ハイドレートの構造はラマン分光法を用いて成分を検出し決定した。ハイドレート生成における圧力影響は、気相の体積変化のみであるとの前提でClausius–Clapeyron式を用いて表されてきたが、データと理論値は高圧領域では異なる結果となった。計算は、メタンハイドレートの文献値および新しい実験結果で、Clapeyronの式とvan der Waals and Platteeuwのハイドレート理論を用いた。両方のモデルは実験結果とよく一致しているが、NaClが高濃度時では小さな偏移が示された。

Kyooらは、ガスとグリコール水溶液に関する研究を圧力0.69 MPa～17.24 MPaの条件下で、またガスとメタノール水溶液に関する研究を圧力0.83MPa～17.93MPaの条件下で行った。両水溶液は高濃度領域では生成温度降下の値がある圧力において最小値を示したが、低濃度溶液の場合はそのような挙動を示さなかった。低濃度における挙動はMakogonらによる実験と異なった。インヒビターの効果に関する従来のHammerschmidt式は、圧力従属ではないので今回のような高濃度インヒビターと高圧力条件下には適用できないことが示された。この様な差異を考慮すると、インヒビターの効果を予測する新たなactivity-coefficient model開発の必要性が指摘した。DeatonとFrostによって報告された単純な混合物のハイドレートの安定性については、低圧力領域では本研究と大きな差異が確認されたが、中～高圧力領域ではほぼ一致した。

Siraらはバルク中において、メタノールやエチレングリコールを圧入した場合のハイドレート分解条件を検討した。実験では、ハイドレートの分解速度は、インヒビターの濃度、圧入割合、圧力、インヒビター溶液の温度、インヒビター/ガスハイドレート接触面積の関数であることが判明した。メタンハイドレート生成条件に対するメタノール溶液及びエチレングリコール溶液の効果では、両者とも溶剤の濃度が増加するにつれて、ハイドレートの生成温度が下降している。

Imaiらは、様々な電解質 (NaCl, NaBr, NaI及びNa₂SO₄) を含んだ水溶液中においてメタン及びエタンハイドレートの平衡条件を検討した。ガスハイドレートの生成および分解を検知するための測定方法として光ビームを使用した実験装置を開発した。この実験結果をモデル化するために、van der Waals and Platteeuwによる古典的吸着モデルに基づいた統計的熱力学モデルを用いた。ガスハイドレートの安定性に影響する電解質を含んでいる水溶液の水分活性は、EnglezosとBishnoiのモデルによって評価した。実験の結果はvan der Waals and Platteeuw とPitzer's動的係数モデルによる格子状モデルの使用により予測と比較した。実験値によるガスハイドレート生成に対する様々な陰イオンの生成抑制効果もEnglezos とBishnoiの方法による計算値と予測が一致することが分かった。

Tohidiらは、孔隙およびNaClが多孔質中ハイドレートの相平衡条件に及ぼす影響を検討した。彼らは、シリカゲル孔 (平均半径 : 30.6, 15.8, 及び 9.2 nm) を充填した3.5wt%のメ

タン水溶液においてメタンハイドレート分解実験結果を示した。実験結果は、実験方法と説明に起因する文献結果上の著しい進歩を示す。そして、それらは予想モデルと一致している。結果はインヒビターの物質移動や格子状の組成中の溶解ガス/多孔性の網状組織内の分解はガスハイドレートの平衡を制御する際に重要な役割を果たすことを意味している。

2) 純水系及び上記混合系の生成/分解速度について

Makogon は classical Stefan's problem for melting を用いてハイドレートの分解過程を説明した。このモデルでは、ハイドレートの分解により生成する水を無視することで、多孔質体中における天然ガスの物質移動は、熱移動のために線型方程式であるとした。

Verigin, Khabibullin, Khalikov は水の流れを考慮にいれ、より正確なモデルに発展させた。このモデルでは、分解界面における水とガスの物質収支はそれぞれ別として考えられた。ハイドレートの分解により生成した水の移動はないと仮定し、生成した天然ガスの物質移動に影響をしないとしている。しかしながら、これらの初期のモデルは、天然ガスの移動の間に起こるハイドレート層の温度変化を考慮に入れていない。

Holder, Angert, Godbole は、ハイドレートの分解過程における温度の変化を考察した。彼らは、ハイドレート層での温度分布を評価するために、conduction heat transfer equation を用いた。

Burshears, O'Brien, Malone は Holder らのモデルを拡張し、天然ガスの流れに加え、ハイドレート層内での水の移動を考慮に入れた。さらに彼らは、分解したハイドレートにより生成した水の影響も考慮に入れた。しかしながら、ガスと水の共存した状態での総括的な熱移動を考慮に入れなかった。Selim, Sloan は一次元モデルにおいて、対流伝熱、伝導伝熱を考察した。貯留層の水は移動しない、壁の温度は一定であるという 2 つの仮定の元に、貯留層の温度分布を分析した。

Kamath は修正 Clausius-Clapeyron 式を用い、異なるガスから生成したハイドレートの分解エンタルピーを算出した。彼は温水圧入によるハイドレートの分解過程を検討した。実験結果は、伝熱とハイドレートの分解速度は温度に大きく依存することを明らかにした。

Makogon は多孔質体中の伝熱の影響を含めた Bondarev, Cherskiy の研究をまとめた。抑流過程と共に、伝導伝熱、対流伝熱の評価も行った。また、後に線形方程式であることが得られた一次元の温度・圧力プロファイルの考察をした。

Lysne はパイプでハイドレート分解実験を行い、水とガスの流れを研究した。Tsympkin もまた多相一次元モデルを用いた貯留層における水とガスの流れを研究した。Masuda らは Kim, Bishnoi, Heidemann, Rizvi kinetic process としてハイドレート分解の過程を取り扱った。このモデルにおいて、分解速度はハイドレートの平衡圧力からガス相の圧力を引いた差圧 $P_g - P$ の関数となる。彼らの計算結果は実験とよく一致した。

Souda らは、メタンハイドレート用に開発された速度論的インヒビターを対象とし、

PVCAP, POPYDなどの性能について動的な解析を行い、Miyazakiらは分子動力学法を用いてメタンハイドレートの生成と分解のシミュレーションを行った。低濃度インヒビターのメカニズムと生成抑制効果については、Storrら及びArjmandiらの研究が報告された。

Liらは、メタノール等の熱力学的インヒビターによるハイドレートの分解において、重要な因子は閉塞物の大きさ・多孔性、インヒビターの密度・粘度、インヒビターと閉塞物の接触面積であることを示した。

Heng-Joo Ngらは、メタノール水溶液が存在する中で、メタン、エタン、プロパン、二酸化炭素又は硫化水素を含む系のハイドレート生成初期温度と圧力を実験的に測定した。メタノール水溶液は5~20wt%の範囲で変化させた。ハイドレート生成温度の範囲は-10~17°Cであり圧力範囲は0.8~20 MPaであった。実験の結果をHammerschmidt方程式で計算した値と比較した。H-Lw-V領域ではかなり一致したが、H-H_(product)-Lw-V領域ではあまり合致していなかった。メタンハイドレートとCO₂ハイドレートは、メタノール水溶液のメタノール濃度の増加により生成温度が降下する。

Toshiharu Okuiらによると、掘削やガス生産の安全性及び経済性等を検討するためにハイドレートの分解速度の把握を行った。本論文では、特にハイドレート層の保護を目的とした分解速度を減速する効果を有する添加剤について報告している。人工的に合成されたハイドレート及びカナダの永久凍土下から採取された天然ハイドレートへの添加剤溶液の接触による分解速度を実測した結果、ハイドレートの粒子径により添加剤の効果が異なることが示された。また、レシチンのハイドレート分解抑制効果が確認された。その効果は、合成ハイドレートよりも天然ハイドレートに対して顕著であり、その原因はハイドレートの粒子の大きさにあることが示唆された。

3) 上記のアイデアの生産手法

インヒビター圧入法は、メタンハイドレート貯留層にメタノールやエチレングリコール等の分解促進剤を注入し、メタンハイドレートの分解を行う方法である。

メタノールとエチレングリコールは、ハイドレート生成温度を低下させる能力を持っていることから、ガスハイドレートの生成を防止または抑制するハイドレート生成防止剤として一般に使用されて来た。また、これらはハイドレート層からのガスの生産を増進するために有効なハイドレートのガス分解刺激剤となることが知られている。

Chiappaらは、ハイドレート生成時のレオロジーモデルによるインヒビターの比較検討結果や、Camargoらによりハイドレート粒子間のcapillary forceの重要性が報告された。Argoらは、低毒性動力学的インヒビターの実証試験結果が報告された。また動力学的インヒビターの評価方法が提案された。1つはハイドレート生成に関する視覚的情報の重要性・適確さを活かして他の観察方法の組合せる方法(Raschら)、もう1つは大量の鉱物成分を含む泥水中の熱力学的平衡と動力学的反応速度を示差熱量計によって測定する方法である

(Dalmazzoneら)。

陸域では西シベリヤのツンドラ地帯に存在しているメソヤハ鉱床において天然ガスの生産にインヒビターが検討された。 鉱床は他の北部鉱床と異なり、生産地層が浅い所にあり、永久凍土の層が厚く、地層の温度は低く、地層温度は、 $12\sim 14^{\circ}\text{C}$ 、地層圧は $78\sim 80\text{kg}/\text{cm}^2$ である。 生産中は、ガスの噴出量が $20\sim 25\text{万m}^3/\text{日}$ で坑底圧力が $5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかなり超えることから、坑底でハイドレートが生成されることが推定できる。 地層に長く留まる抑制剤を選定する目的で、地層モデルを使用した実験を実験室で行った。 最も適切なインヒビターは、メチルアルコールと30%塩化カルシウム溶液が1:9の混合物であった。 この混合物は、凍結温度が低いので($-60\sim -62^{\circ}\text{C}$) 冬季でも使用できることから高価な抑制剤のメタノールの使用を大幅に減らすことができる。 また、従来のインヒビターは、高価であるので大量に圧入して貯留層全体のハイドレートを分解するよりも、坑井近傍に少量注入し坑井の生産性を保持する目的として利用するのに適していると考えられる。

Tohidiは、少量のインヒビター(LDHIs)によって提示された抑制作用の仕組みを研究し、よりよい設計および(または)配置手順によりインヒビター性能を改善した。 高压ガラスの微小モデルの視覚的な観察能力に基づいた新しい実験技術は、LDHIsのないガスハイドレートの存在下で核形成および成長を分析するために使用され、そのテストは再現性とガラス微小モデル装置中のデータを検討するために高压運動装置の中で繰り返された。 THF、メタン、二酸化炭素、天然ガス、コンデンセードや油を含む様々な流動系で、LDHIの性能に対する様々なパラメータの影響を調べた。

Sung WMらは、メタンハイドレート貯留層を通過したガス、メタノールを含む水およびハイドレートの同時の流量数値モデルを示した。 モデルは、減圧機構の組合せたメタノールの注入による生産挙動を調査するために開発された。 また、Kim - Bishinoiおよび熱力学によって提案された運動論を用いて、メタノール濃度の部分的なガス分解割合を評価した。 この動的分解割合は、特定の表面の範囲および圧力差の関数として、経験的な分解割合を手掛かりに計算された。 多くのシミュレーションは、ガスおよび水(すなわち注入割合、注入の時間、メタノール含有量)の生産挙動中のメタノール注入と関係した要素の影響の調査が行われた。 数値研究の結果より、分解が生じる前のハイドレート貯留層は非常に低浸透性のため、メタノール注入の影響が全体の貯留層ではなく、井戸の近くのみで現われた。 要素研究に際して、メタノール含有量は井戸ブロックを完全に分離するために要する時間にとって最も敏感な要素であった。 さらに、生産最中にメタノールを注入する計画を調査した。 このモデルにより、観察された生産挙動を解釈するための適切な貯留層データを得るために使用し、経済評価用の生産シナリオを設計することができる。

2.1.2 天然メタンハイドレート各種生産手法の特徴^{9)、10)}

商業的にメタンハイドレートを固体のまま取出すには、余程画期的なアイデアが無い限り不可能なため、メタンハイドレートを元位置で分解してガスのみを取出すことが現実的である。

現在提案されている天然ガス回収方法は

- ・減圧法
- ・熱刺激法
- ・インヒビター注入法

の3種類（その組み合わせも含む）である。現段階では、研究室レベルで分解効率の検討が行われており、その手法を適用する場合の具体的な機器・装置は、今後の課題である。以下に各種生産手法の特徴を述べる。

2.1.2.1 減圧法

坑内の圧力を減少させて、メタンハイドレートを分解する手法で、直下にフリーガス層を伴うハイドレート層の開発ではフリーガス層のみを仕上げることによって減圧法による効率的なハイドレートからのガス生産が期待できる。フリーガス層が存在しない貯留層など、ハイドレート層から直接ガスを生産する場合には、ハイドレートあるいは生成した氷による浸透率の低下を防ぐ手段を考えなければならない。また、減圧法では、分解による吸熱を補うための熱は周囲の地層から供給されることになる。しかし、熱伝導率が小さく分解速度が小さくなるため、この手法だけでは経済的な生産速度が確保できないため、他の手法との併用が必要とされている。

2.1.2.2 熱刺激法

熱水あるいは蒸気を地表から注入し、メタンハイドレートを分解する手法である。この手法の場合、熱水あるいは蒸気が地表から坑内にいたるまでに相当の熱損失がある。また、それだけでは熱伝達が坑井近傍に限られるため、フラクチャリングと呼ばれる地層に水圧を加えて破碎して割れ目を生じさせる方法によって接触面積を増加して効率を上げる必要がある。なお、マッケンジーデルタでは熱水注入により生産テストが試みられた。また、坑内に熱源を設置して、直接的にメタンハイドレートを温めて分解する坑内加熱法である。これは、地表から熱を注入するよりも、熱損失が少なくエネルギー効率は、向上するが、同様に熱伝達性の改善のためにフラクチャリングが必要である。

2.1.2.3 インヒビター注入法

インヒビターにはガスハイドレート生成・分解条件（相平衡条件）を生成し難い方向へずらす平衡論的インヒビターとハイドレートの生成速度を低下させる動学的インヒビター

がある。前者はガスハイドレートの分解が起こりやすい方向へ平衡をずらす機能を有すると見ることもできることから、メタンハイドレートの分解促進剤として注目されて来た。現状ではインヒビターのコストが高く、メタンハイドレートとの接触がごく限られた範囲になり効率が悪いと考えられるため、加熱法との併用・フラクチャリングが必要である。

2.2 本研究の位置付け¹⁾

前述より、純粋系におけるインヒビターの相平衡条件の測定や生成及び分解速度について多くの研究が行われており、それらの論文にはメタノールやNaCl、KClなどの電解質中での相平衡条件は高圧領域にシフトしたことが示されていた。また、バルク状態以外にも、シリカビーズなどで相平衡条件の測定が行われているが、海底下の状態を模擬したものはない。そのため、分解速度を議論するためには、まず砂層中の相平衡条件について検討する必要がある。

メタンハイドレート分解速度式は、Kimの提案したものが一般的に用いられているが、物質移動や熱移動が阻害されない条件下で限定的に適用されるものであり、多孔質体中の賦存環境とは大きく異なるため、資源開発において適用し難いと考えられる。

多孔質体中で、分解速度式を提案したものが、既往の研究にいくつか存在したがいずれも、実験装置に対応したもので、一般化されていない。そのため、シミュレーションに適用可能な一般化されたメタンハイドレート分解速度式を提案する必要がある。Fig.2-1は本研究が対象としているメタンハイドレート貯留層の分解フロントを示す図である。

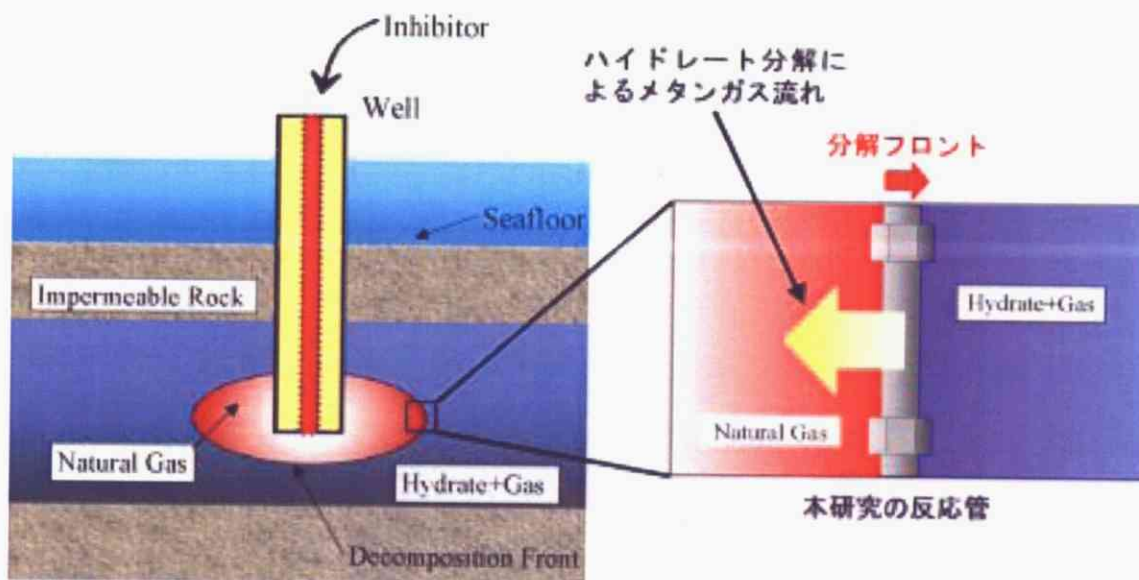


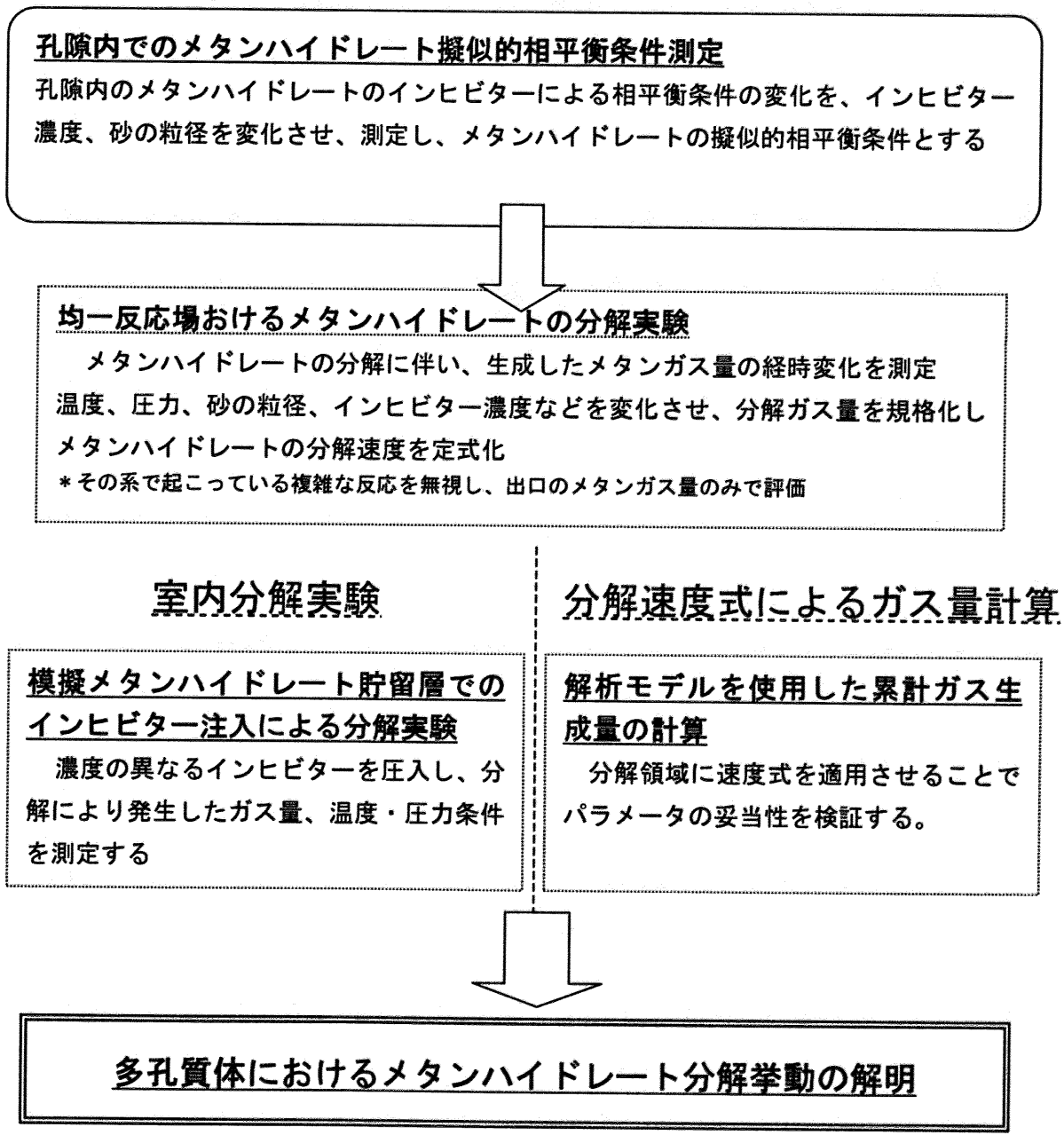
Fig.2-1 本研究の天然ガスハイドレート貯留層におけるイメージ

2.3 本研究の目的

本研究はメタンハイドレートの資源生産のための基礎研究として、インヒビターを用いた場合において、多孔質体孔隙中に生成したメタンハイドレートの相平衡条件や分解挙動に与える影響を以下の項目について検討を行う

- 1) インヒビター濃度による相平衡条件の影響
- 2) 粒径の異なる多孔質体での相平衡条件の影響
- 3) インヒビターによるメタンハイドレートの分解速度への影響

2.4 本研究の流れ



3. 多孔質体でのメタンハイドレート+メタノールの擬似的平衡条件測定実験

3.1 実験目的

粒径の異なる 3 種類の多孔質の孔隙内に生成するメタンハイドレートの相平衡条件を、純水及び濃度の異なるメタノール水溶液で測定を行い、多孔質体とインヒビターによる影響を把握する。また、この相平衡条件を踏まえて、最終目的である多孔質体中のメタンハイドレート分解速度式の提案に向け、温度・圧力変化を明らかにする。

3.2 理論

3.2.1 模擬堆積層について

多孔質体は固体相と空隙の相により構成されており、その空隙構造は大小様々の細孔群からなる三次元的ネットワークと考えることができる。固相を構成する一次粒子が多孔性か否かにより、細孔構造は一元細孔構造と二元細孔構造に区分されている。

IUPAC では、細孔の半径が 2 nm 以下の細孔をマイクロ孔、50 nm 以上をマクロ孔、この中間をメソ孔とする分類を推奨している。一方、吸着と毛管現象の解析にもとづく細孔の区分に準拠した分類では、細孔の半径が 1.5 nm 以下をマイクロ孔、1.5~100 nm をメソ孔、100 nm 以上をマクロ孔としている。

マクロ細孔域：熱によるランダムで顕微鏡的な水や他の小さな分子の運動である分子拡散が起こる。

メソ細孔域：細孔径が拡散分子の平均自由行程より極めて小さいため、気体分子は主に細孔壁と衝突して Knudsen 拡散が起こる。

マイクロ細孔域：細孔壁表面の物理、化学的性質と拡散分子の極性、大きさ、形状により支配される表面拡散あるいは活性化拡散が起こる。

本研究で反応管に充填する砂の粒径は 216 μm (豊浦標準砂) である。したがって、多孔質体におけるメタンハイドレートの分解に対して、物質移動の寄与する部分を分子拡散で評価する。

天然メタンハイドレート賦存環境である ODP165(ブレイクリッジ)の調査結果では堆積物の孔隙径は 100 nm 程度(Ginsburg)、南海トラフの堆積物の孔隙径は 400 nm 程度(Lu)という報告がある。ブレイクリッジの孔隙は Knudsen 拡散を考慮する必要があるが、南海トラフは分子拡散のみで評価でき、本研究は天然メタンハイドレートの賦存環境を反映しているといえる。

また、孔隙内に非濡れ相の流体(ガス)が分散状態になると、非濡れ相の粒が孔隙のくびれ部に引っかかり、付加圧力差を加えないと流動なくなる「Jamin effect」と呼ばれる現象が生じる。この付加圧力差が、毛管圧力に相当するものである。

3.2.2 ハイドレートの相平衡状態

平衡条件は、堆積層の土の種類、ガスの種類、ガスの組成、NaCl やアルコールの混入により、変化することが知られている。

堆積層の土の種類

海底の堆積層は3種類に分けることができる。

1. 完全な粘土
2. 砂岩・・・粘土より粒子が粗い
3. 砂・・・堆積層の中で最も粗い

Jeffery B. Klauda、Stanley I. Sandler は Dewhurst らの実験結果^{1,2)}を用い、粘土の含有率と平衡圧力、孔隙の大きさを下式のように関連付けた。

$$\ln(R_p) = 15.4215 - 21.9773x_{clay} + 11.5670x_{clay}^2 + 0.2e^{(-0.0278P)}$$

また、Uchida らによると、細孔径が数十 nm 以下の多孔質体ではハイドレートの平衡曲線がバルクの曲線に対し低温高圧にシフトし、細孔径が小さくなればなるほどシフトが大きくなることが報告されている

3.3 実験条件

実験は、メタンハイドレートを、温度0℃で生成させ、分解時は、ヒーターにより1K/hの昇温速度で実験温度0～15℃の範囲で温度・圧力条件を測定した。ハイドレートの生成・分解はともに閉鎖系で行った。

また、インヒビターは熱力学的インヒビターとして、一般的であるメタノールを採用した。濃度については、資源生産を想定し、コストの面から比較的低濃度である必要があると考え、5wt%と10wt%とした。

3.4 実験装置

実験装置の概要を Fig.3-1 に示す。実験装置は、反応容器、流体制御・測定部、温度制御部、温度・圧力測定部の4つの部分により構成されている。

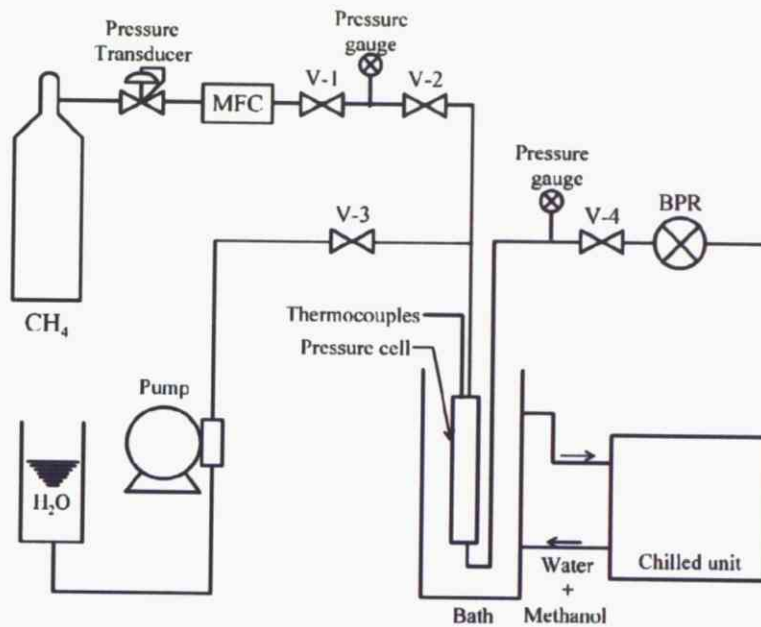


Fig.3-1 相平衡条件測定装置図

反応容器

1 inch のステンレス管(SUS 316)から製作された反応管で、最高使用圧力は 12 MPa、内部容積は 73cm^3 である。1 inch のステンレス管(外径 2.54 cm、内径 2.14 cm)を 20 cm で切断し、その片端に 1/8 inch のステンレス管を溶接し Swagelok のキャップをつけ、他の端には 1/4 inch のステンレス管を溶接し内部の温度を測定できるように、T 型熱伝対を設置し反応管とした。また、メタンハイドレートの分解時に砂の流出を防ぐため、反応管の入口、出口に焼結フィルタを設置した。



Fig.3-2 反応容器

実験試料

メタンガス：オータキ産業より購入 充填圧力 14.7MPa (35℃)

メタノール：キシダ化学社 特級メタノール試薬 純度 99.8%

砂：岩本鉱産物商会の豊浦標準砂 (平均粒径 216 μm)、東北珪砂株式会社の天然乾燥珪砂 7 号 (平均粒径 126 μm) 及び天然乾燥珪砂 8 号 (平均粒径 85.2 μm)

流体制御・測定部

高圧ポンプ：フロム社製 INTELLIGENT PUMP Model 300 series

マスフローコントローラ：OVAL 社製 TOTALIZAR UNIT ROU-8 (流量範囲 0~500 Nml/min)

マスフローメーター：シナガワ社製 W-NK-Da-0.5A (測定範囲 1~300L/h)

背圧弁：TESCOM 社製 最高使用圧力 2500 psi

温度制御部

冷媒循環装置：東京理科器械製 UNI ACE BATH NCB-2200

恒温槽：日東高圧 ステンレス製恒温槽

温度・圧力測定部

温度測定：東洋熱科学製 T 型熱電対

圧力変換器：長野計器製 最高測定圧力 20MPa

デジタル指示計：チノー LT300

PC への出力：KEYENCE 社製データ収集システム NR-250

3.5 実験手順

1. まず、反応管に水もしくは水+メタノールの混合物を入れ、バイブレータ(神鋼電機製、VP-30C)、漏斗を用いて内部が均一になるよう砂を充填する。3種類の砂を使用し、インヒビター濃度を変化させ、孔隙率、インヒビター濃度によるハイドレートの生成挙動を測定した。
2. 反応管をラインにつなぎ、高圧ポンプで水を圧入する。背圧弁を閉め、反応管内を所定の圧力にする。本研究では、メタノールの影響によってハイドレート分解時の温度・圧力条件が変化することが予想されるため、実験開始時の圧力を変化させた。
3. 続いてマスフローコントローラを用いて、メタンガスを一定流量で反応管に送り、多孔質体内部を不動水状態にする。ここで不動水状態とは、毛管効果により砂粒子表面に水が保持されて移動性のない状態のことを示す。メタンガスが装置より出てきたことを確認して高圧ポンプを止めた。数分後、砂中の余分な水が排出されたのを確認して、メタンガスを止めた。
4. 冷水槽の温度を 0℃に設定し、ハイドレート生成確認後、結晶成長のために 12 時間温度を保持する。
5. ハイドレート生成から 12 時間後、1K/h で冷媒槽の温度を昇温し、温度・圧力条件を測定する。

3.6 ヒステリシス法による相平衡条件の取得方法について

実験手順で述べたように、本実験はメタンハイドレートの生成開始から分解終了までを閉鎖系で行う。実験時の温度・圧力変化はFig3-2のように、ヒステリシスループを描く。まず、実験開始時は、反応管の冷却によって、メタンガスが気体の状態方程式に基づいて変化する。ある温度でハイドレートが生成すると、生成熱による昇温とが起これ、メタンガスが消費されるため、圧力低下が起こる。温度を保持することで、ハイドレートの結晶成長が促進し、圧力低下が進行し、ある温度・圧力条件で、成長に伴う圧力の低下が停止する。これは、ハイドレート化のためにガスを消費していた不動水の大部分がなくなったことによる。続いて、1 K/h という極めて遅い昇温速度でハイドレートを分解する。これにより、平衡条件を保った状態で分解が進行するためである。本実験では、この分解条件をメタンハイドレートの分解条件とする。

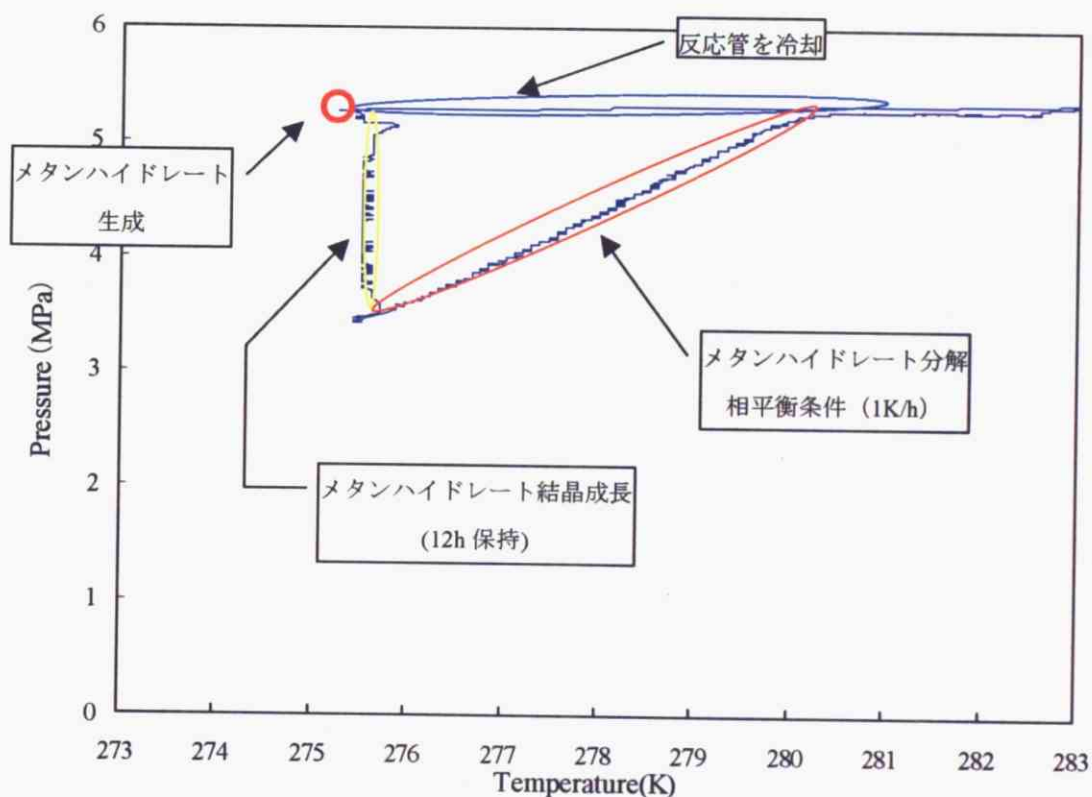


Fig.3-3 本実験系における生成・分解過程

3.7 実験結果と考察

3.7.1 豊浦標準砂について

Fig3-4 に豊浦標準砂における純水を用いた場合の相平衡条件の実験結果と Sloan による理論値を示す。^{1,3)} 既往の知見で示されているように、多孔質体ではハイドレートの平衡曲線が Sloan によるバルクの平衡曲線に対し低温高压にシフトしていることが確認された。

Fig.3-5 に豊浦標準砂における 5wt%メタノール水溶液における相平衡条件実験結果及び Sloan による理論値を示す。実験は初期圧力を変化させ、同様の条件で実験を行った。結果より、Sloan の理論値よりも各相平衡条件結果が低温高压側にシフトする結果となった。さらに、純水での実験では平衡曲線の傾向が理論値とほぼ一致していたが、メタノールをいれることによって、変化していることが確認された。また、初期圧が高いほど相平衡曲線の傾きが緩やかになった。

Fig.3-6 に豊浦標準砂における 10wt%メタノール水溶液における相平衡条件実験結果及び Sloan による理論値を示す。結果より、5wt%メタノール水溶液での実験よりもさらに低温高压側にシフトする結果となった。

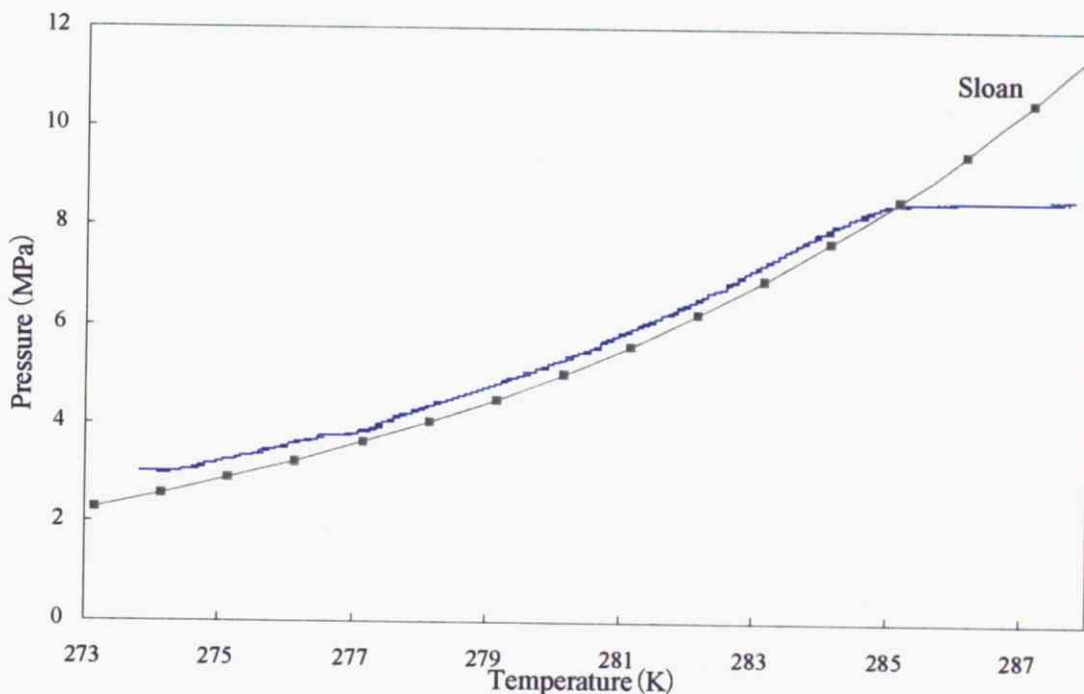


Fig.3-4 豊浦標準砂における相平衡条件の測定結果

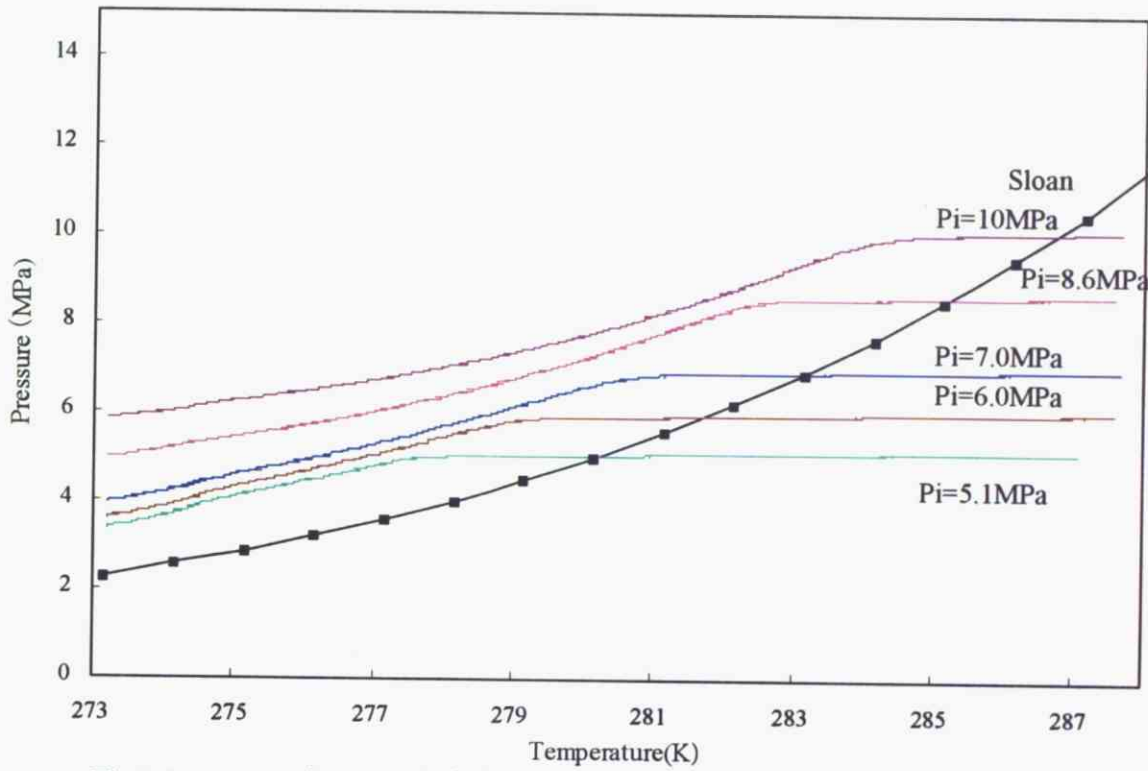


Fig.3-5 5wt%メタノール水溶液を用いた場合の相平衡条件の測定結果

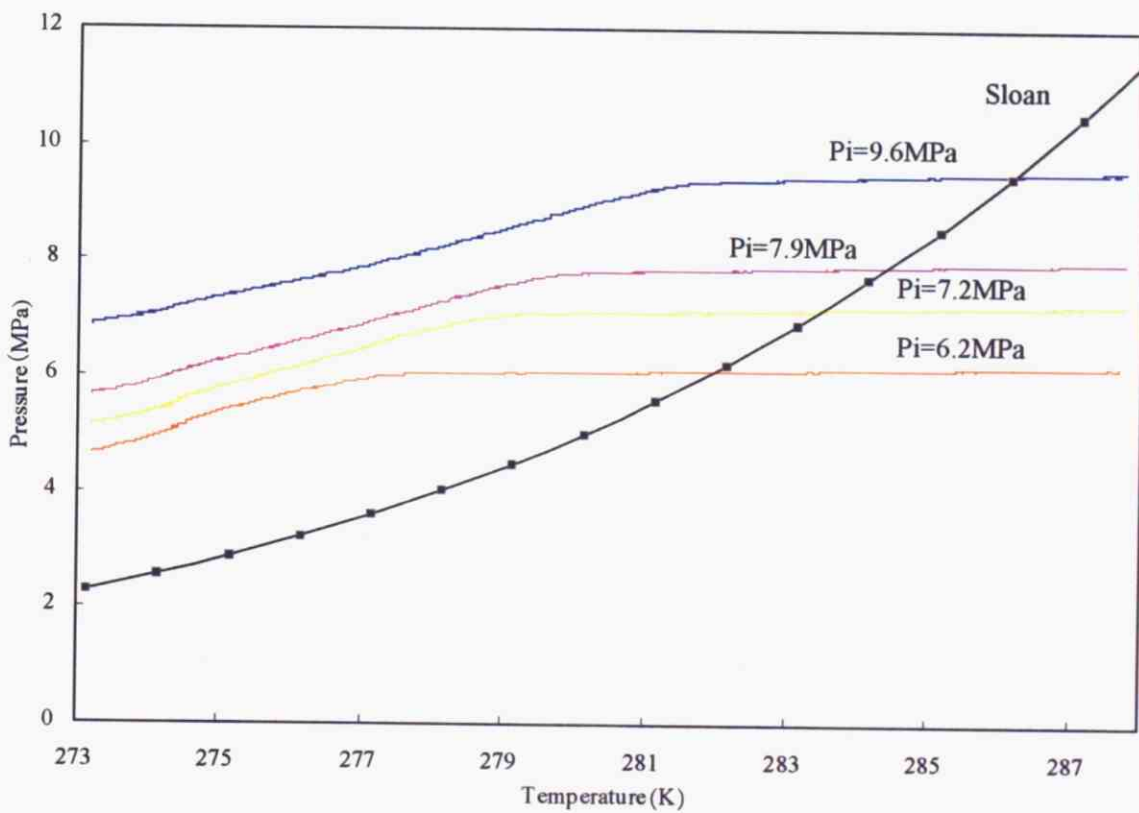


Fig.3-6 10wt%メタノール水溶液を用いた場合の相平衡条件の測定結果

擬似的相平衡条件について

前述の粒径の異なる 3 種類の砂を用いた実験結果から、メタノールが存在する状態では、Sloan の理論値や純水での実験結果と比較すると、各実験結果が異なる温度・圧力変化をすることが分かった。これは、多孔質体孔隙中でのメタンハイドレート生成に伴い、反応管内部の水が消費されるため、分解開始状態では実験開始初期状態に設定したメタノール濃度よりも高濃度となり、温度上昇に伴うメタンハイドレート分解によってハイドレート分解界面に水が発生し、分解が進行するに伴い高濃度だったメタノールが希釈され時間と共に変化することが考えられる。佐野の研究結果によると、多孔質体中では、ハイドレートは砂粒子の表面付近から生成することが確認されており¹¹⁾、水分子は砂粒子表面を覆ったり、小さな孔隙を埋めたりするような形で存在することから、多孔質体中では Fig.3-7 に示すような分解反応が想定される。

このことから、本実験での初期設定濃度におけるメタンハイドレートの擬似的相平衡条件は、分解反応が終了し平衡曲線の傾きが変わる不連続点と定義する。ここで、擬似的相平衡条件としたのは、多孔質体孔隙中は分解反応過程において熱拡散、物質移動がバルクの状態よりも制限されるため、厳密な相平衡条件とは異なると考えたため、このような名称を用いた。7号珪砂、8号珪砂についても同様の傾向が確認された。

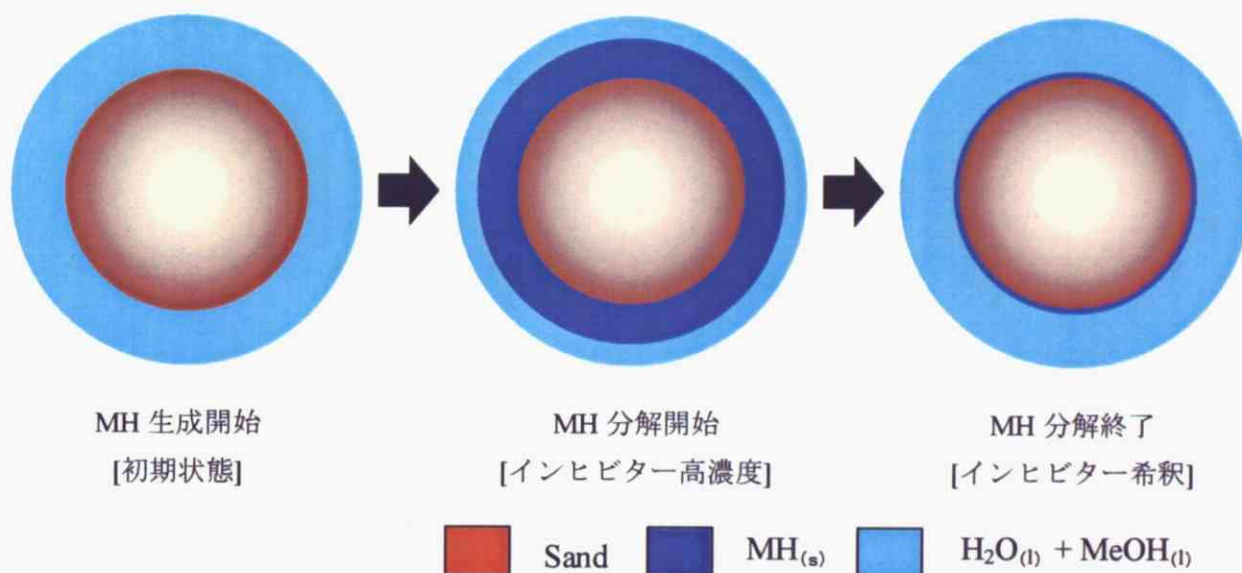


Fig.3-7 模擬堆積層中のメタンハイドレート分解概念図

実験結果から豊浦標準砂における擬似的相平衡条件の圧力予測のために実験式を導出する。
 導出過程は以下に示す。

- 各濃度の擬似的相平衡条件の温度・圧力を求め、温度と圧力の対数のグラフを作成し、各濃度の線形近似式を得る。

$$\ln(P) = aT + b \quad 3.7.1-1$$

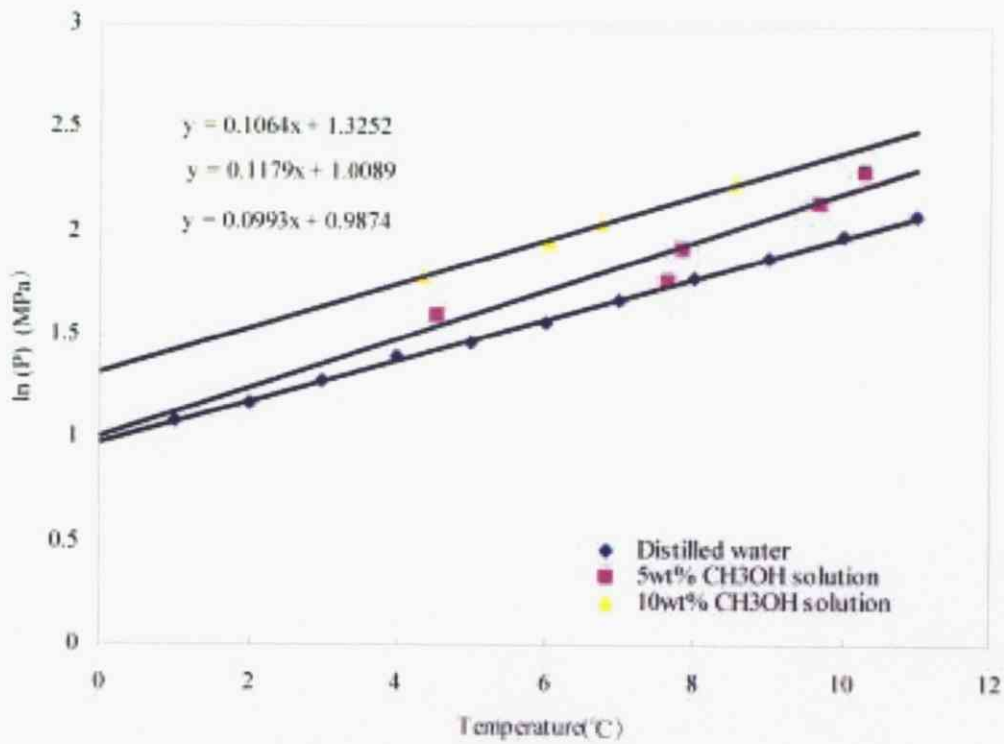


Fig.3-8 豊浦標準砂における相平衡条件の T-ln(P)の関係

線形近似式の a , b の値を濃度に対して多項式近似することで以下の値が導出される。

$$a = 2.000E-06x^2 + 6.900E-04x + 9.930E-02 \quad 3.7.1-2$$

$$b = 7.5200E-04x^2 + 2.6260E-02x + 9.8740E-01 \quad 3.7.1-3$$

この a , b の値を 3.7.1-1 に代入して、豊浦標準砂におけるメタノール注入時の圧力予測式とする。

3.7.2 7号珪砂について

Fig.3-9 に7号珪砂における純水を用いた場合の相平衡条件の実験結果と Sloan による理論値を示す。豊浦標準砂の実験結果と同様に、多孔質体ではハイドレートの平衡曲線が Sloan によるバルクの平衡曲線に対し低温高压にシフトしていることが確認された。また、豊浦標準砂との粒径による相平衡曲線の差異は確認されなかった。

Fig.3-10 に7号珪砂における 5wt%メタノール水溶液における相平衡条件実験結果及び Sloan による理論値を示す。実験は初期圧力を変化させ、同様の条件で実験を行った。結果より、Sloan の理論値よりも各相平衡条件結果が低温高压側にシフトする結果となった。さらに、純水での実験では平衡曲線の傾向が理論値とほぼ一致していたが、メタノールを存在下では、変化していることが確認された。また、初期圧が高いほど相平衡曲線の傾きが緩やかになった。

Fig.3-11 に7号珪砂における 10wt%メタノール水溶液における相平衡条件実験結果及び Sloan による理論値を示す。結果より、5wt%メタノール水溶液での実験よりもさらに低温高压側にシフトする結果となった。

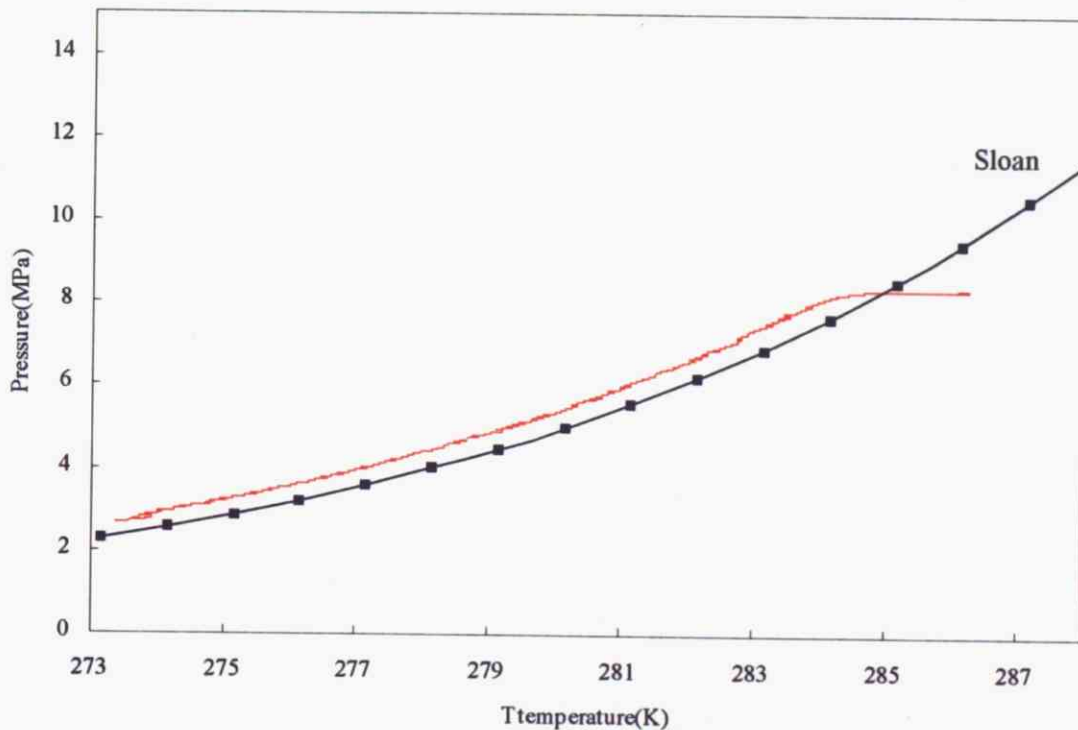


Fig.3-9 7号珪砂における相平衡条件の測定結果

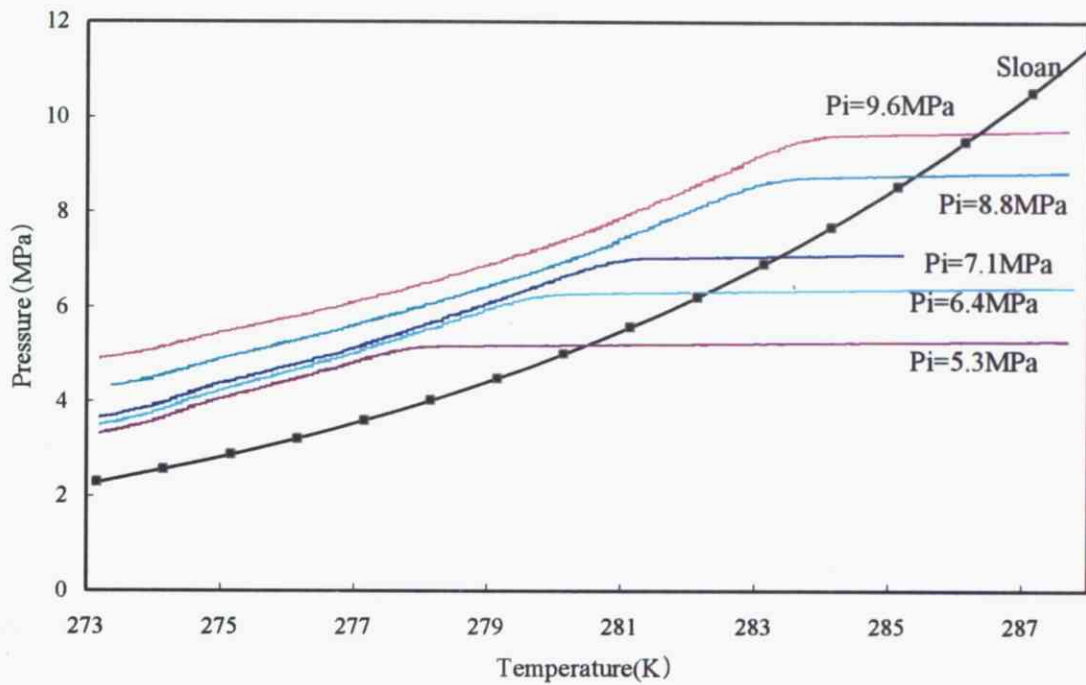


Fig.3-10 5wt%メタノール水溶液を用いた場合の相平衡条件の測定結果

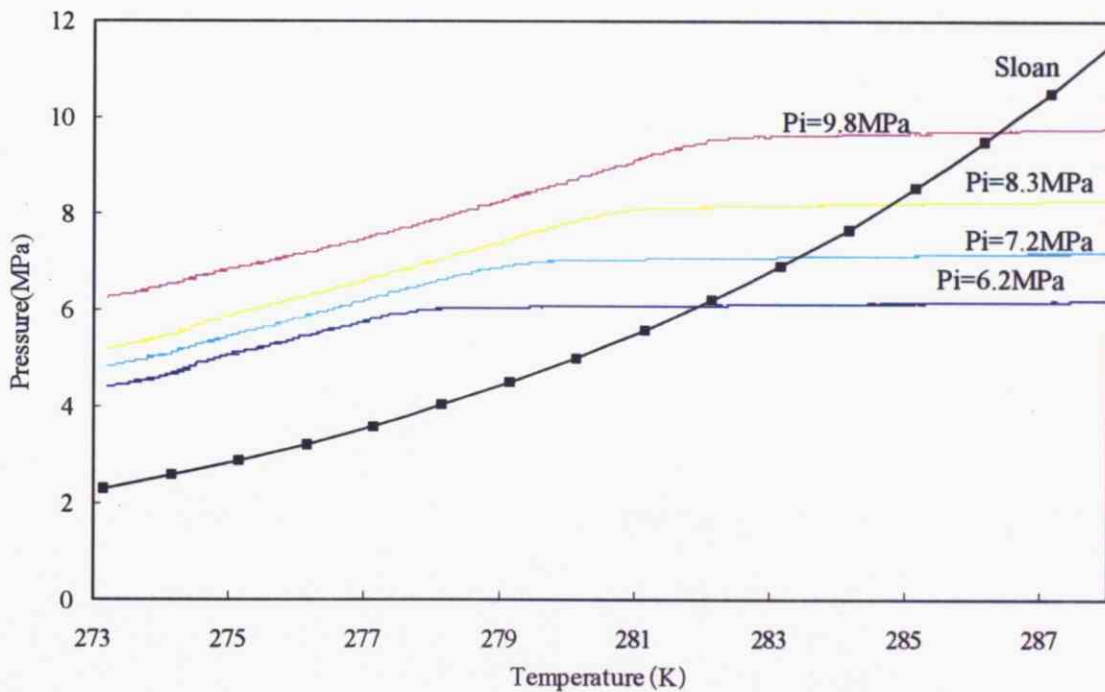


Fig.3-11 10wt%メタノール水溶液を用いた場合の相平衡条件の測定結果

実験結果から7号珪砂における擬似的相平衡条件の圧力予測のために実験式を導出する。
 導出過程は以下に示す。

- ・各濃度の擬似的相平衡条件の温度・圧力を求め、温度と圧力の対数のグラフを作成し、各濃度の線形近似式を得る。

$$\ln(P) = aT + b \quad 3.7.2-1$$

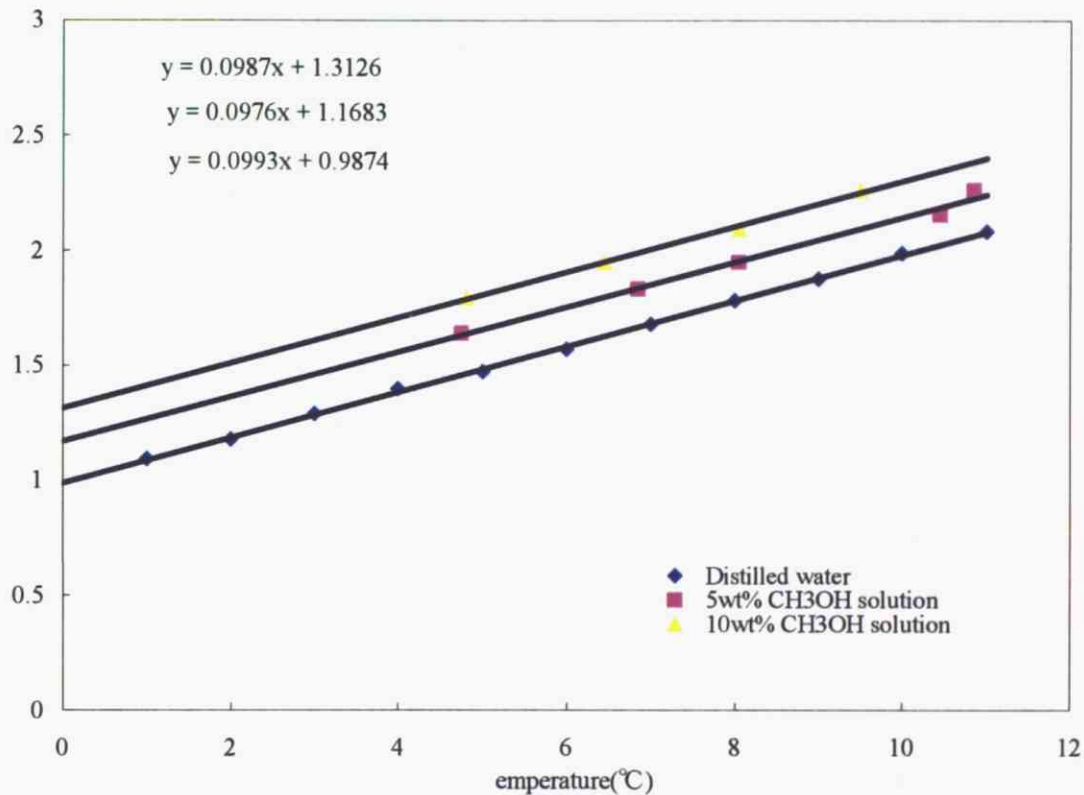


Fig.3-12 7号珪砂における相平衡条件の T-ln(P)の関係

線形近似式の a, b の値を濃度に対して多項式近似することで以下の値が導出される。

$$a = 5.60E-05x^2 - 6.20E-04x + 9.93E-02 \quad 3.7.2-2$$

$$b = -7.320E-04x^2 + 3.984E-02x + 9.874E-01 \quad 3.7.2-3$$

この a, b の値を 3.7.2-1 に代入して、7号珪砂におけるメタノール注入時の圧力予測式とする。

3.7.3 8号珪砂における実験結果

Fig3-13 に 8 号珪砂における純水を用いた場合の相平衡条件の実験結果と Sloan による理論値を示す。豊浦標準砂、7号珪砂の実験結果と同様に、多孔質体ではハイドレートの平衡曲線が Sloan によるバルクの平衡曲線に対し低温高压にシフトしていることが確認された。また、豊浦標準砂、7号珪砂との粒径による相平衡曲線の差異は確認されなかった。

Fig3-14 に 8 号珪砂における 5wt%メタノール水溶液における相平衡条件実験結果及び Sloan による理論値を示す。実験は初期圧力を変化させ、同様の条件で実験を行った。結果より、Sloan の理論値よりも各相平衡条件結果が低温高压側にシフトする結果となった。さらに、純水での実験では平衡曲線の傾向が理論値とほぼ一致していたが、メタノールを存在下では、変化していることが確認された。

Fig3-15 に 8 号珪砂における 10wt%メタノール水溶液における相平衡条件実験結果及び Sloan による理論値を示す。結果より、5wt%メタノール水溶液での実験よりもさらに低温高压側にシフトする結果となった。

また、5wt%、10wt%メタノール水溶液の両方で初期圧が高いほど相平衡曲線の傾きが緩やかになった。

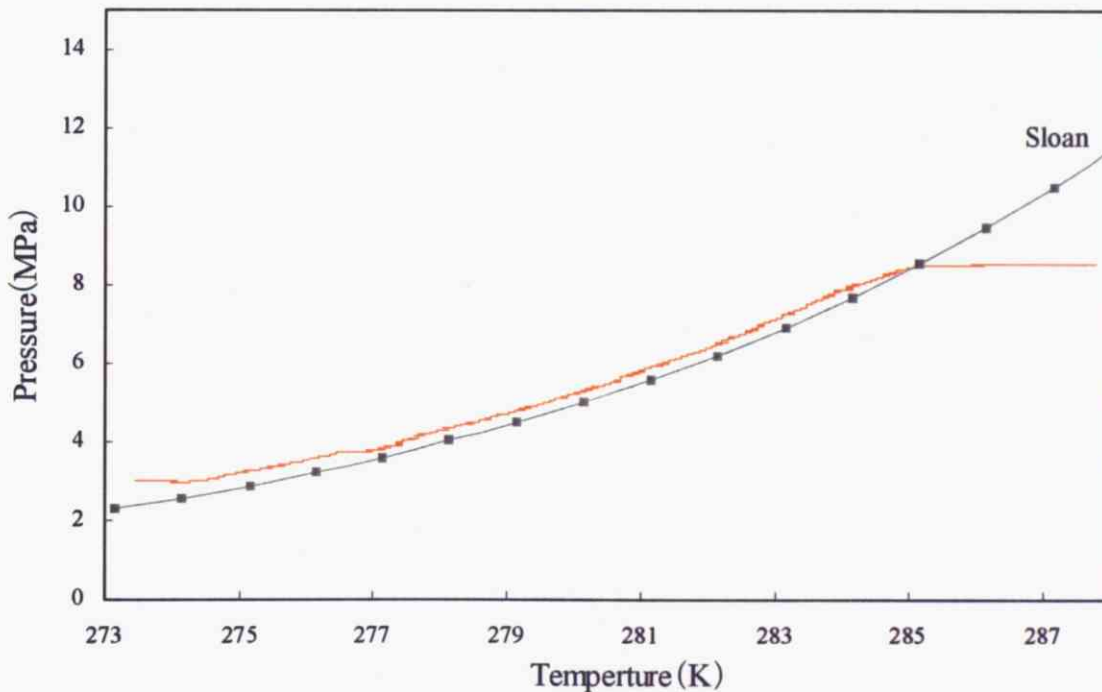


Fig.3-13 8号珪砂(85.2 μ m)における相平衡条件の測定結果

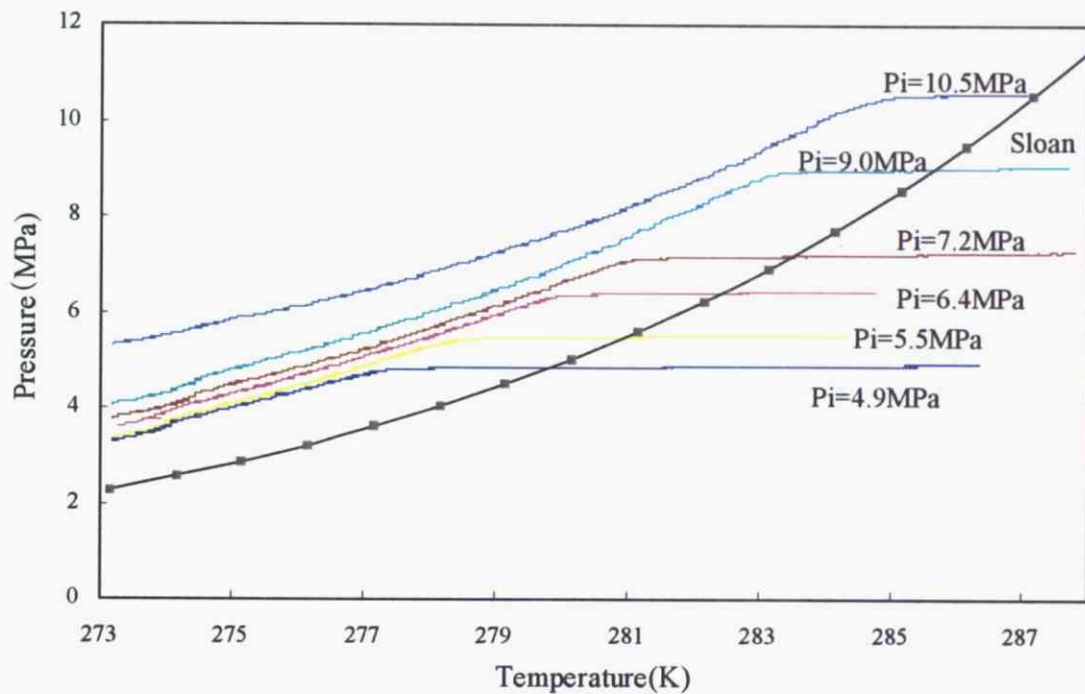


Fig.3-14 5wt%メタノール水溶液を用いた場合の相平衡条件の測定結果

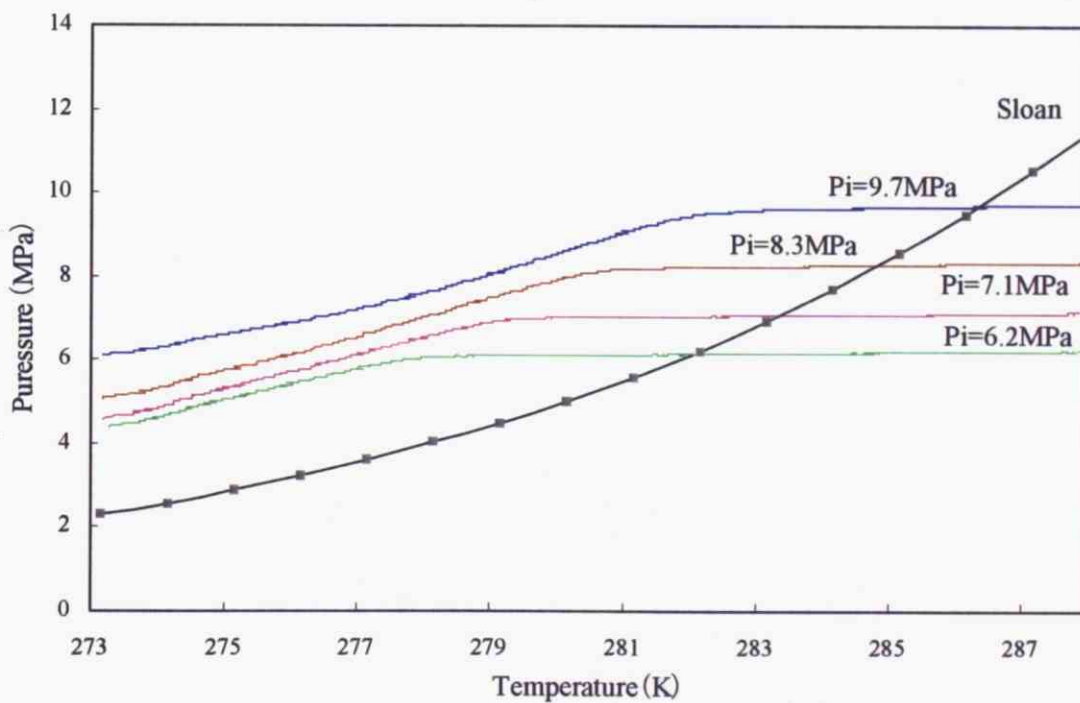


Fig.3-15 10wt%メタノール水溶液を用いた場合の相平衡条件の測定結果

実験結果から 8 号珪砂における擬似的相平衡条件の圧力予測のために実験式を導出する。
 導出過程は以下に示す。

- ・各濃度の擬似的相平衡条件の温度・圧力を求め、温度と圧力の対数のグラフを作成し、各濃度の線形近似式を得る。

$$\ln(P) = aT + b \quad 3.7.3-1$$

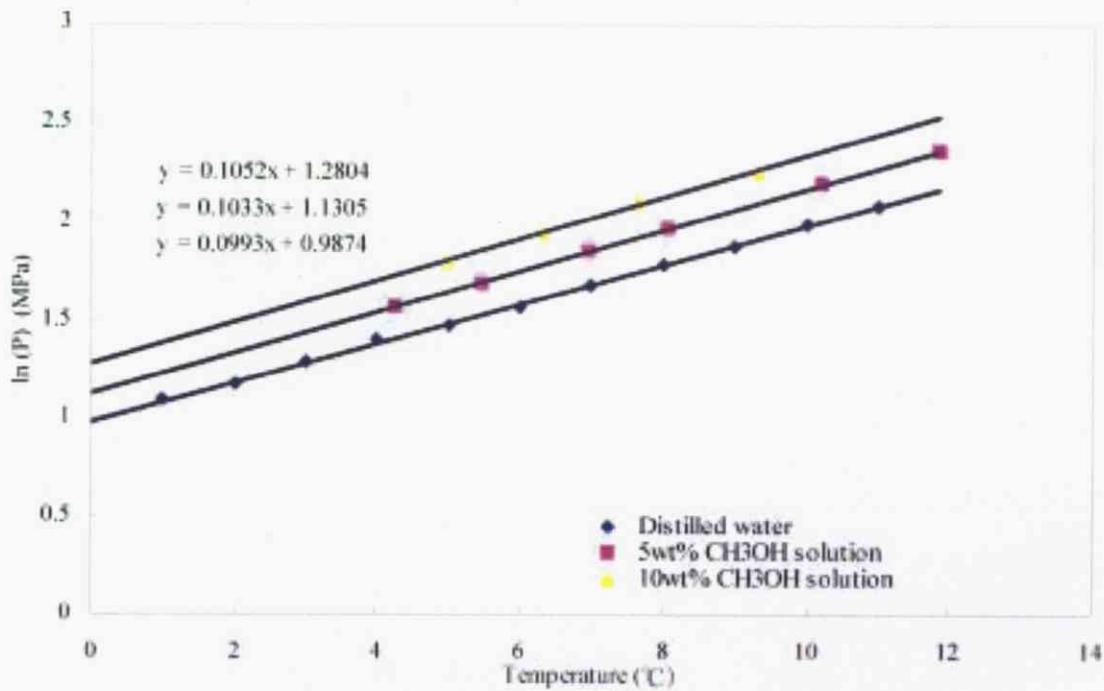


Fig.3-16 8号珪砂における相平衡条件の T-ln(P)の関係

線形近似式の a, b の値を濃度に対して多項式近似することで以下の値が導出される。

$$a = -4.200E-05x^2 + 1.010E-03x + 9.930E-02 \quad 3.7.3-2$$

$$b = 1.360E-04x^2 + 2.794E-02x + 9.874E-01 \quad 3.7.3-3$$

この a, b の値を 3.7.3-1 に代入して、8号珪砂におけるメタノール注入時の圧力予測式とする。

3.8 各種粒径変化における実験結果の比較

Fig.3-17 に各粒径における擬似的相平衡条件を示す。グラフより、5wt%メタノール水溶液では、粒径変化による明確な差異は認められなかったが、10wt%メタノール水溶液では、5wt%メタノール水溶液と比較して粒径の大きい豊浦標準砂が若干低温高压側にシフトし、8号珪砂が最も低い値を示したが、全体的に粒径による擬似的相平衡条件の変化は小さいと思われる。

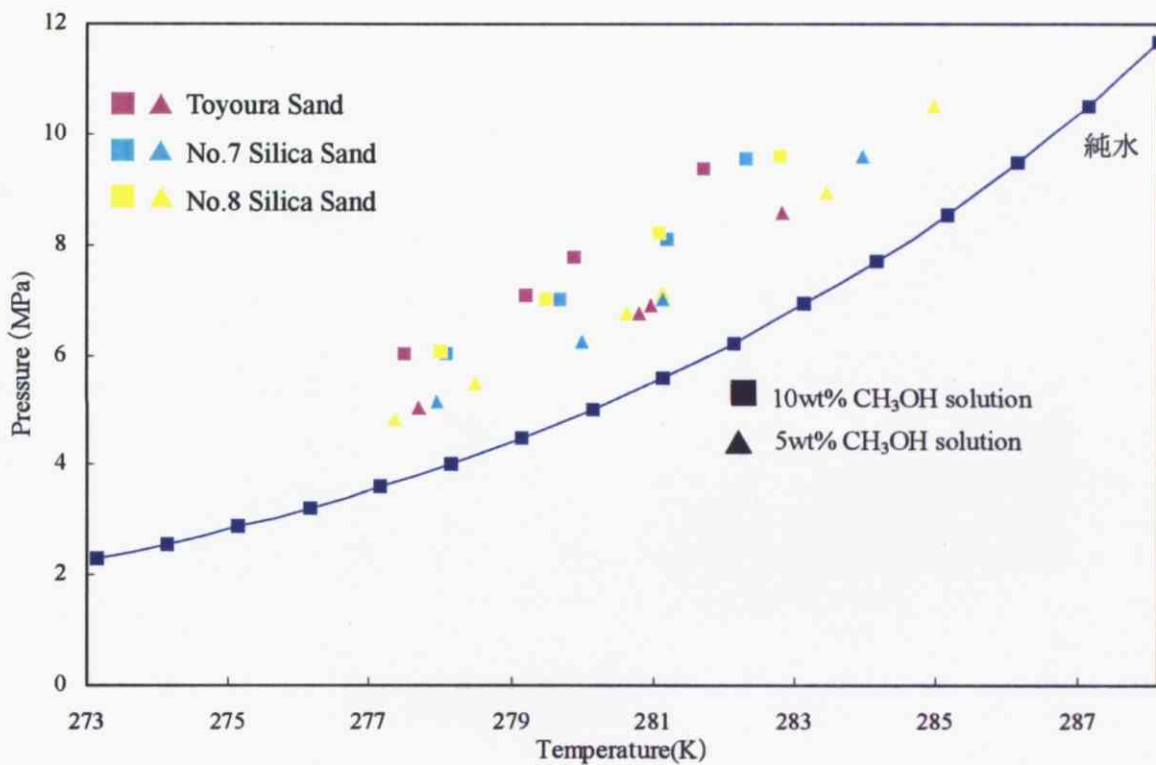


Fig.3-17 各メタノール濃度における擬似的相平衡条件の比較

10wt%メタノール水溶液における粒径による若干の差異は、多孔質体の粒径が小さくなるにつれて分解による物質移動抵抗と表面積が大きくなることに起因するものと考えられる。メタンハイドレート分解によって、ハイドレート海面付近に発生した水やメタンガスの流動が、粒径が小さいものほど抑制されるため、分解界面でのメタノール濃度が希釈され、結果として相平衡条件が変化したと思われる。

3.9 まとめ

多孔質体中での相平衡条件は、Sloan による理論値よりも低温高压側にシフトすることが確認された。また、分解によって、発生する水のためメタノール濃度が非定常的に変化するため相平衡曲線の傾きもバルクでの値と異なることがわかった。

実験結果から、分解終了点を初期設定濃度の相平衡条件とし、各多孔質体におけるインヒビター濃度に対応する圧力予測式を導出した。

砂粒子粒径によって、物質移動抵抗が異なるため粒径が小さいほど分解によって発生した水分子の拡散が抑制され、分解界面付近におけるインヒビター濃度が希釈されるため実効濃度に変化することがわかった。また、その傾向はメタノール濃度が高い場合のみ確認された。

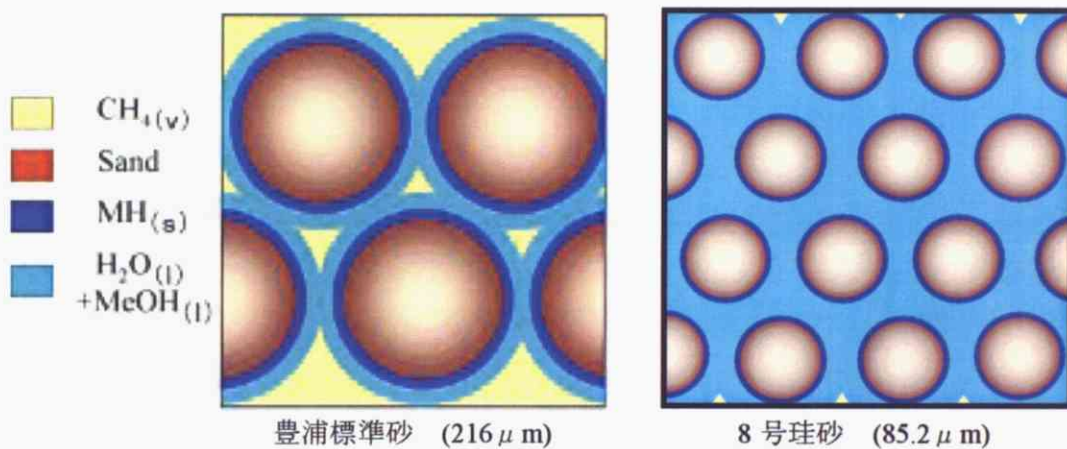


Fig.3-18 粒径の異なる砂層中における概念図

4 多孔質体におけるメタンハイドレート+インヒビター（メタノール）の分解速度に関する実験

4.1 実験目的

インヒビターを利用したメタンハイドレートの分解実験において、水+メタン系での分解速度は数多く測定されている。しかし、天然メタンハイドレートは、海底の堆積物中の孔隙に賦存しており、より実際の系に近い形で分解速度を測定することが重要である。しかし、既往の研究では、多孔質体での研究事例はあるが、いずれも、実験室レベルでの分解速度しか提案していないという問題点が挙げられる。実際の生産現場を想定すると、ミクロな現象よりも、ある時間においてハイドレートの分解により産出されるガス量を検討することが重要である。そこで多孔質体に生成したハイドレートの分解速度を定量的に評価し、導出した分解速度式の妥当性を検証するために模擬堆積層を用いたメタノール注入によるメタンハイドレート分解実験と比較し検討することで生産シミュレータに導入可能な形にしたいと考えている。

多孔質体における分解速度を取り扱った研究例の多くは Kim による分解速度式を拡張した形を採用している。Kim らによる速度式は、フガシティ差とハイドレートの表面積等のパラメータを関連付けたものであるが、孔隙中は複雑な系であり、そのような分子的な議論が有効であるとは言い難い。佐野は、この点に着目し、純水で実験を行い分解速度式の導出を行った。よって、本研究では、メタノールを入れた場合の分解挙動を、条件を規格化し、実験的に明らかにしたいと考えている。

4.2 論理^{1,4)}

Kim によるメタンハイドレート分解速度式

Kim による分解速度式は、表面積 A_s が n_H の関数となり以下の形で表される。

$$-\frac{dn_H}{dt} = k_d A_s (f_e - f) \quad (1)$$

n_H : ハイドレート中のメタンの物質質量 A_s : 分解中のハイドレートの表面積

f_e : 三相平衡状態でのメタンのフガシティ f : ガス相でのメタンのフガシティ

《Kim の式の算出》

1) 分解ハイドレートの表面積の計算

ハイドレート粒子の直径より、下記のような過程で表面積 A_s を求めている

$$V_p = \frac{\pi D^3}{6} \quad (2) \quad A_p = \frac{\pi D^2}{\psi} = \frac{\pi}{\psi} \left[\frac{6V_p}{\pi} \right]^{2/3} \quad (3)$$

V_p :ハイドレート粒子の体積 D :ハイドレート粒子の直径 A_p :ハイドレート粒子の表面積 ψ :sphericity factor

上記の2式より

$$A_p = \frac{\pi^{1/3}}{\psi} \left[\frac{6n_H}{\rho_H n_p} \right]^{2/3} \quad (4)$$

ρ_H :ハイドレート単位体積あたりのメタンの物質質量

$$A_s = n_p A_p = \frac{(\pi n_p)^{1/3}}{\psi} \left[\frac{6n_H}{\rho_H} \right]^{2/3} \quad (5)$$

$$n_p: \text{ハイドレート粒子の数} \quad (n_H = \rho_H n_p V_p) \quad (6)$$

ρ_H :ハイドレートの単位体積あたりのメタン物質質量

以上より、表面積 A_s はハイドレート粒子直径 D 、ハイドレート粒子の数 n_p sphericity factor ψ などで決定されている。

2)ハイドレートの粒子数の決定そして分解速度式への代入

(6)式より、 $t=0$ のときの n_H を n_0 とすると

$$n_p = \frac{n_0}{\rho_H V_p} = \frac{n_0}{\rho_H (\pi D_0^3 / 6)} \quad (7)$$

(ハイドレート粒子の数は、分解中変化しないという仮定に基づく)

(7)式を(5)式に代入して

$$A_s = \left[\frac{6}{\psi \rho_H D_0} \right] n_0^{1/3} n_H^{2/3} \quad (8)$$

(8)式を(1)式に代入して

$$-\frac{dn_H}{dt} = k n_0^{1/3} n_H^{2/3} \quad (9)$$

$$\text{ただし } k = k_d \left[\frac{6}{\psi \rho_H D_0} \right] (f_c - f) \quad (10)$$

[]内は particle geometry term

3)Kim の式の具体的な数値の代入

$$k_d^\circ = k_0 \left[\frac{\psi \rho_H D_0}{6} \right] \quad (11)$$

k_d° は温度、圧力、particle geometry に独立な分解速度定数

k_0 は温度、圧力、独立した関数であり、particle geometry の関数である

$\phi = 1$ $\rho_H = 7900 \sim 8000 \text{ mol/m}^3$ $D_0 = 16 \mu\text{m}$ を代入

$$\frac{\psi \rho_H D_0}{6} = 2.12 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \quad (12)$$

(12)式を(11)式に代入し、得た $k_d^\circ = 1.24 \times 10^{11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s})$ を(13)に代入

$$k_d = k_d^\circ e^{-\Delta E/RT} \quad (13)$$

$$k_d = 1.24 \times 10^{11} e^{-9400/T} \quad (13)'$$

求めた k_d を(10)式に代入する

$$k = \left[\frac{7.44 \times 10^{11}}{\psi \rho_H D_0} \right] e^{-9400/T} (f_e - f) \quad (10)'$$

したがって(9)式より Kim の式が求まる

$$-\frac{dn_H}{dt} = \left[\frac{7.44 \times 10^{11}}{\psi \rho_H D_0} \right] e^{-9400/T} (f_e - f) n_0^{1/3} n_H^{2/3} \quad (9)'$$

n_H : ハイドレート中のメタン物質質量 ϕ : sphericity factor D_0 : ハイドレート径 T : 温度 f_e : 平衡状態でのメタンのフガシティ f : ガス相でのメタンのフガシティ n_0 : ハイドレート中のメタン分子の物質量の初期値 ρ_H : ハイドレート中の単位体積あたりのメタン物質質量

以上の算出過程は、下記のような仮定の下に求められている。

- ・反応容器を攪拌することで分解を一定速度で進行
- ・ハイドレート単位体積のメタンの物質質量 ρ_H は一定であり、すべてのハイドレートに共通
- ・すべてのハイドレート粒子が同じ体積 V_p
- ・ハイドレート粒子の数は、分解中変化しない
- ・ハイドレート粒子の直径より、ハイドレート表面積 A_s を求めている
- ・ハイドレート粒子の直径はすべてのハイドレートに共通であり、分解前後で一定

これらの仮定より、Kim による分解速度式は限られた条件下で導出されたものであると考えられる。複雑な系である多孔質体中では、熱拡散や物質移動が制限されることから、ハイドレート表面積やハイドレート飽和率が非定常的に変化する。そのため、多孔質体の影響を考慮した分解速度式の提案が必要である。

4.3 メタノール圧入時のメタンハイドレートの分解速度

4.3.1 実験条件

実験は、5wt%メタノール水溶液を用いて、8MPaを基準圧力条件として豊浦標準砂、7号珪砂、8号珪砂の粒径の異なる3種類の砂について粒径依存性の実験を行った。また、メタノール圧入時のメタンハイドレートの分解を279~281Kの範囲で行い、分解速度の温度依存性について実験を行った。

4.3.2 実験装置

装置概要

実験装置の概略をFig.4-1に示す。多孔質体におけるメタンハイドレートの分解速度解析の実験は、反応管、流体制御・測定部、温度制御部、温度・圧力測定部から構成されている。

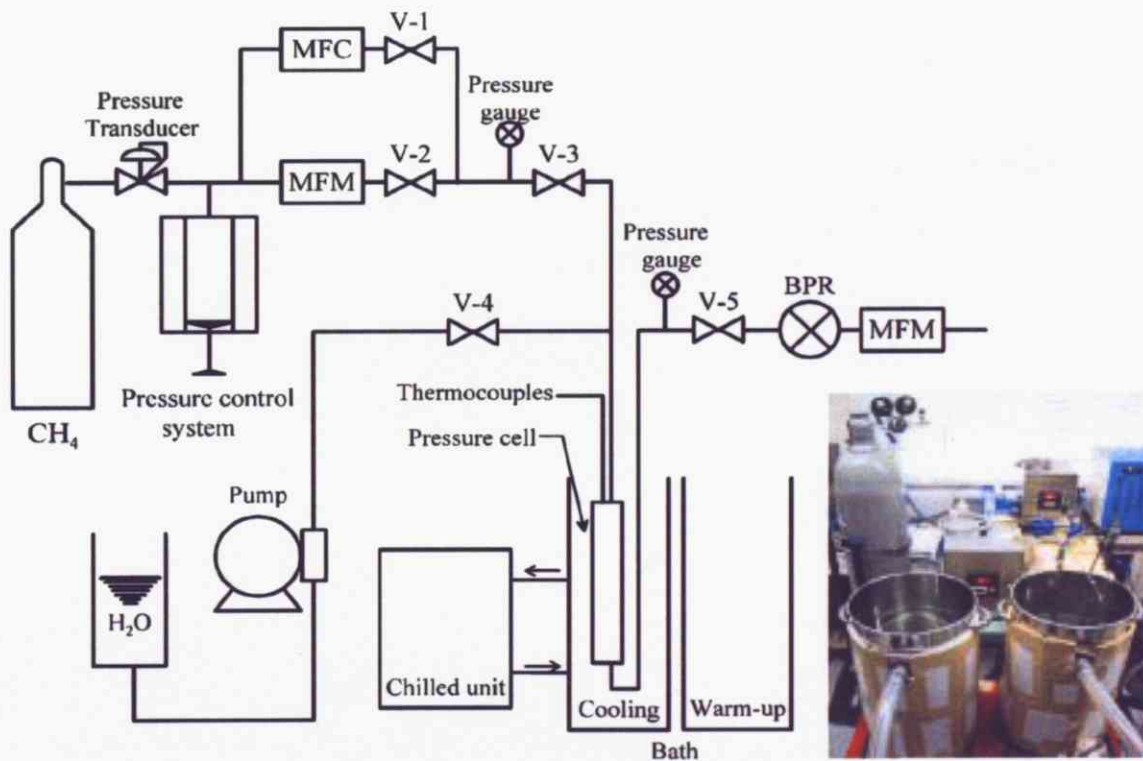


Fig.4-1 分解速度測定実験装置全体図

実験装置

反応容器

1 inch のステンレス管(SUS 316)から製作された反応管で、最高使用圧力は 12 MPa、内部容積は 73cm³ である。1 inch のステンレス管(外径 2.54 cm、内径 2.14 cm)を 20 cm で切断し、その片端に 1/8 inch のステンレス管を溶接し Swegelok のキャップをつけ、他の端には 1/4 inch のステンレス管を溶接し内部の温度を測定できるように、T 型熱伝対を設置し反応管とした。また、メタンハイドレートの分解時に砂の流出を防ぐため、反応管の入口、出口に焼結フィルタを設置した。



Fig.4-2 反応容器

実験試料

メタンガス：オータキ産業より購入 充填圧力 14.7MPa (35℃)

メタノール：キシダ化学社製 特級メタノール (試薬) 純度 99.8%

砂：岩本鉱産物商会の豊浦標準砂 (平均粒径 216 μm)、東北珪砂株式会社の天然乾燥珪砂 7 号 (平均粒径 126 μm) 及び天然乾燥珪砂 8 号 (平均粒径 85.2 μm)

流体制御・測定部

高圧ポンプ：フロム社製 INTELLIGENT PUMP Model 300 series

マスフローコントローラ：OVAL 社製 TOTALIZAR UNIT ROU-8 (流量範囲 0~500 Nml/min)

マスフローメータ：シナガワ社製 W-NK-Da-0.5a (測定範囲 1~300L/h)

背圧弁：TESCOM 社製 最高使用圧力 1500 psi

調圧装置：日東高圧製

温度制御部

冷媒循環装置：東京理科器械製 COOL ACE CA-2500 (冷却用)

冷媒循環装置：東京理科器械製 UNI ACE BATH NCB-2300 (分解用)

恒温槽：日東高圧 ステンレス製恒温槽

温度・圧力測定部

温度測定：東洋熱科学製 T 型熱電対

圧力変換器：長野計器製 最高測定圧力 20MPa

デジタル指示計：チノー LT250

PC への出力：KEYENCE 社製データ収集システム NR-250

4.3.3 実験手順

ハイドレート生成

1. 反応管に 5wt%メタノール水溶液を入れ、バイブレータ(神鋼電機製、VP-30C)、漏斗を用いて内部が均一になるよう砂を充填する。実験にはそれぞれ粒径の異なる 3 種類の砂を用いた。
2. 反応管をラインにつなぎ、高圧ポンプで水を圧入する。背圧弁を閉め、反応管内を所定の圧力にする。本実験では、メタンハイドレートの生成量を一定にするため、反応管内の圧力を基準圧力条件の 8MPa になるように背圧弁を調整した。
3. マスフローコントローラを用いて、メタンガスを一定流量で反応管に送り、多孔質体内部を不飽和状態にする。メタンガスが装置より出てきたことを確認して高圧ポンプを止める。数分後、砂中の余分な水が排出されたのを確認して、調圧装置を反応管と同じ圧力になるよう調整し出口を閉鎖した。
4. メタンハイドレート生成プロセスは、冷水槽の温度を 0°C に設定し、結晶成長のために最低でも 12 時間温度を保持する。静置後、メタンハイドレート、水、ガスの三相平衡状態となる。

ハイドレート分解

1. 調圧装置からのラインを閉鎖し、メタンガスの供給を止める。
2. 生成用冷水槽と分解用温水槽をリフトアップ式台車に固定させ、反応管を生成用冷水槽から分解用温水槽に素早く移し変え、分解を開始する。
3. メタンハイドレートの分解により背圧弁から排出される累計ガス産出量を、気液分離器を通過させることにより水分を除去した後、マスフローメータにより流量の測定を行う。

4.3.4 メタンハイドレート分解速度について

貯留層中の流体の流れについて

天然メタンハイドレートが賦存している貯留層内の条件は非常に複雑で単純な方法では分解挙動の把握が困難である。そのため、問題の解決手順としては、i)目的により実物の中から主となる現象のみを抽出し簡略化する、ii)抽出した現象より合理的な物理モデルをたてる、iii)物理モデルにより、数学モデルをたてる、iv)数学モデルの解を求める、v)解による挙動解析を行い、不備があればi)からやり直す、といった手法が考えられる。

孔隙中の流動法則

《Darcy の法則》

孔隙内の流体の流れに関する最も基礎的な法則は Darcy の法則であり、右図のような実験において、水量 Q は砂層の断面積 A と両端の水頭差 $h_1 - h_2$ に正比例し、砂層の長さ L に逆比例するという結論を得た。比例定数 K' を用いて以下のように提案された。

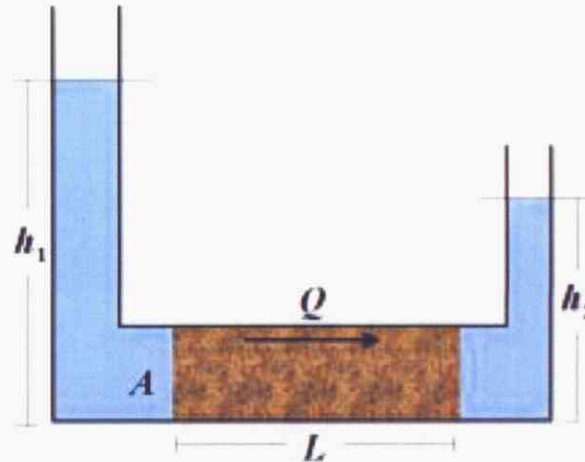


Fig.4-3 Darcy の法則

$$Q = K'A \frac{h_1 - h_2}{L} \quad \dots(1)$$

なお、Darcy の法則は経験則ではあるが、貯留層中の流体流れの条件下では問題なく適用できると広く認識されている。さらに、(1)式での K' を K/μ に置き換えることにより、すべての流体に適用することが確認された。このようにして、一般的な Darcy の法則が次式のように定義される。

$$v = -\frac{K}{\mu} \frac{dp}{dx} \quad \dots(2)$$

v : 流体の流速、 K : 絶対浸透率、 μ : 流体の粘度、 dp/dx : 圧力勾配

(2)式を、3次元での流れに拡張し、またポテンシャル関数 $\Phi = p - \rho gD$ を導入すると、一般化された Darcy の式が得られる。

$$\mathbf{v} = -\frac{K}{\mu} \text{grad}\Phi = -\frac{K}{\mu} \nabla\Phi \quad \dots(3)$$

ここで v は多孔質体での流速であるが、厳密には、流量 Q と砂層の断面積 A の比であり、擬流速として扱われている。(∇ : 微分演算子 $\nabla = \partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z$)

《单相流》

貯留層工学では、多孔質中の圧力が、相平衡状態での圧力条件より高い不動水層（純油層も含む）と純ガス層での流体の流れは单相流に属するため、メタンハイドレートの分解反応もこれに該当すると考えられる。また、单相流での流れ挙動は比較的簡単であるが、その挙動解析により、孔隙内の流動メカニズムがある程度判明できる。

《单相流における質量保存式》

右図に長さ ∂x 、幅 ∂y 、高さ ∂z の多孔質体の微少要素を示す。ある微少時間 ∂t においては、流れにより X、Y、Z 方向から要素へ流入する流体の質量はそれぞれ $(\partial y \partial z \rho_1 v_{X1} \partial t)$ 、 $(\partial x \partial z \rho_1 v_{Y1} \partial t)$ 、 $(\partial x \partial y \rho_1 v_{Z1} \partial t)$ 、要素から流出する流体の質量は、それぞれ $(\partial y \partial z \rho_2 v_{X2} \partial t)$ 、 $(\partial x \partial z \rho_2 v_{Y2} \partial t)$ 、 $(\partial x \partial y \rho_2 v_{Z2} \partial t)$ であるので、流れによる要素での流体の質量変化量は、 $-(\partial y \partial z \partial(\rho v_X) \partial t) - (\partial x \partial z (\rho v_Y) \partial t) - (\partial x \partial y (\rho v_Z) \partial t)$ となる。また外系より要素へ単位体積当たり単位時間に流量 q で流体が

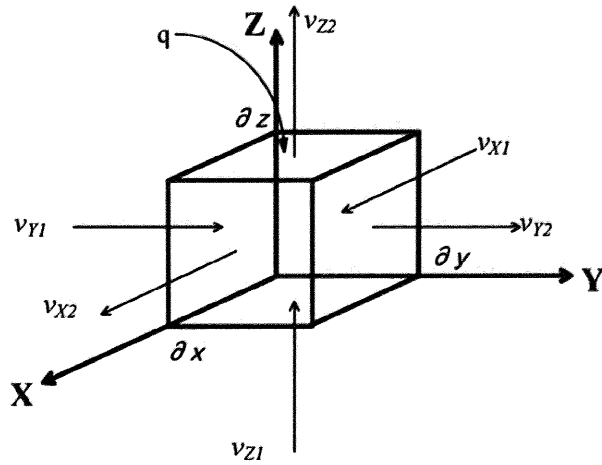


Fig.4-4 微少要素

加わるとする。すると、時間 ∂t において要素内での流体の質量変化量 $\partial x \partial y \partial z \partial(\phi \rho)$ は、質量保存則により必ず流れによる変化量と外系から加えた量の和となり以下のように表す。

$$-(\partial y \partial z \partial(\rho v_X) \partial t) - (\partial x \partial z (\rho v_Y) \partial t) - (\partial x \partial y (\rho v_Z) \partial t) + \partial x \partial y \partial z \rho q \partial t = \partial x \partial y \partial z \partial(\phi \rho) \quad \dots(4)$$

両辺を $\partial x \partial y \partial z \partial t$ で割り、

$$-\frac{\partial(\rho v)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} + \rho q = \frac{\partial(\phi \rho)}{\partial t}$$

$$-\nabla \cdot (\rho v) + \rho q = \frac{\partial(\phi \rho)}{\partial t} \quad \dots(5)$$

これに、③式を代入すると単相流における質量保存の一般式である次式が得られる。

$$-\nabla \cdot \left(\frac{K}{\mu} \nabla \Phi \right) + \rho q = \frac{\partial(\phi \rho)}{\partial t} \quad \dots(6)$$

この式を用いて、本分解速度測定実験における孔隙中のガス相、水相、メタンハイドレート相それぞれの質量収支の関係を以下のように表す。

《多孔質体における質量収支式》

ガス相

$$\nabla \cdot \left(\frac{K k_{rg} \rho_g}{\mu_g} \cdot \nabla \Phi \right) + (R_d) = \frac{\partial(\phi \rho_g S_g)}{\partial t} \quad \dots(7)$$

水相

$$\nabla \cdot \left(\frac{K k_{rw} \rho_w}{\mu_w} \cdot \nabla \Phi \right) + (N_h R_d) = \frac{\partial(\phi \rho_w S_w)}{\partial t} \quad \dots(8)$$

メタンハイドレート相

$$(-R_d) = \frac{\partial(\phi \rho_h S_h)}{\partial t} \quad \dots(9)$$

K : 絶対浸透率[md], k_{rg} , k_{rw} : 相対浸透率[-], Φ : ポテンシャル関数[Pa], μ_g , μ_w : 粘度[Pa·s], ρ_g , ρ_h , ρ_w : モル比重量[mol/m³], R_d : 分解速度[mol/(m³·s)], N_h : 水和数[-], ϕ : 孔隙率[-], S_g , S_h , S_w : 飽和率[-]

分解反応は次式に基づく



メタンハイドレートの各 cage 内に 1 個のメタン分子が包接されると仮定すると、メタンハイドレートと CH₄ の体積比は 1 : 172 となる。しかし、メタンハイドレートは全ての cage にガス分子を包接しないため、一般的には CH₄ の cage 占有率は 90%以上といわれている。内田ら⁵⁾はラマン分光法による測定の結果、水・ガス比に関わらず、メタンハイドレートの水和数は約 6.2(量論的には 5.75)で一定あるとした。それを元に計算すると CH₄ の cage 占有率は 92%、メタンハイドレートと CH₄ の体積比は 1 : 158 となる。本研究においてもこの値を採用する。

《実験データの整理》

分解速度式の導出には微分法(初速度法)を用いる。ここでの初速度とは、反応の初期段階において、反応物質の変化率(メタンハイドレートの分解率に相当)が 5%以内での速度として定義される。初速度の算出に用いられる場所のみ、初期濃度として取り扱うこととする。実験データでは、初期の累計ガス産出量を線形近似して得られる分解によるガスの生成速度に対応する。

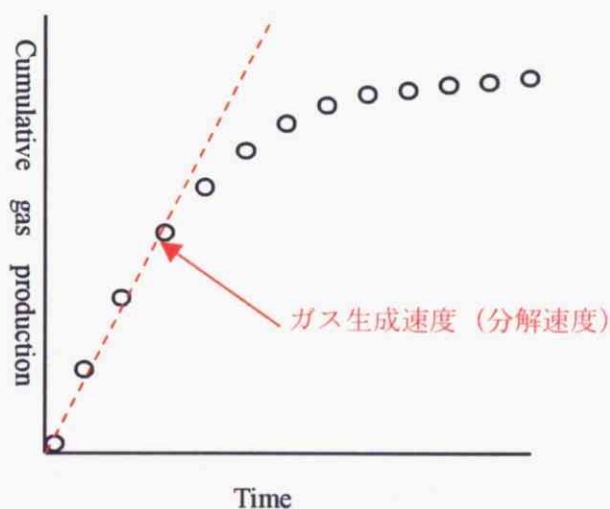


Fig.4-5 メタンハイドレート分解速度の定義

分解速度式の一般形

メタンハイドレート分解速度式は Kim らによる式を元にし、佐野 (2004) が考案した手法を参考にして以下のような形で表した。また、産総研の生産シミュレータへの導入を前提として分解速度式の導出を行うため、質量収支式が $[\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$ であることから、分解速度式を単位モルあたりのガスのモル生成速度 $[1/\text{s}]$ として整理し一般化した。

計算ブロックにおけるメタンハイドレート量 $[\text{mol}/\text{m}^3]$

$$R_d = \phi \rho_h S_h \cdot \underbrace{A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (D_A)^l}_{\text{メタンハイドレート単位モルあたりのガスのモル生成速度} [1/\text{s}]} \quad \dots(11)$$

メタンハイドレート単位モルあたりのガスのモル生成速度 $[1/\text{s}]$

A : 頻度因子 $[1/(\text{m} \cdot \text{s})]$, E : 活性化エネルギー $[\text{J}/\text{mol}]$, T : 温度 $[\text{K}]$, D_A : 砂の平均粒経 $[\text{m}]$,
 l : 反応次数 $[-]$

4.3.5 粒径依存性について

実験結果及び考察

Fig.4-6 は初速度法により測定されたガス生成量を[mol/s]に揃えたものである。

この結果から、どの粒径においても温度が高くなるに従い、分解速度が大きくなることが示された。また粒径が大きい豊浦標準砂が最も大きな値となり、粒径が大きくなるほど分解速度が大きくなる傾向があることが示された。これは、相平衡条件測定時と同様に、孔隙内の浸透率が異なるため、物質移動抵抗の差異が影響していると考えられる。

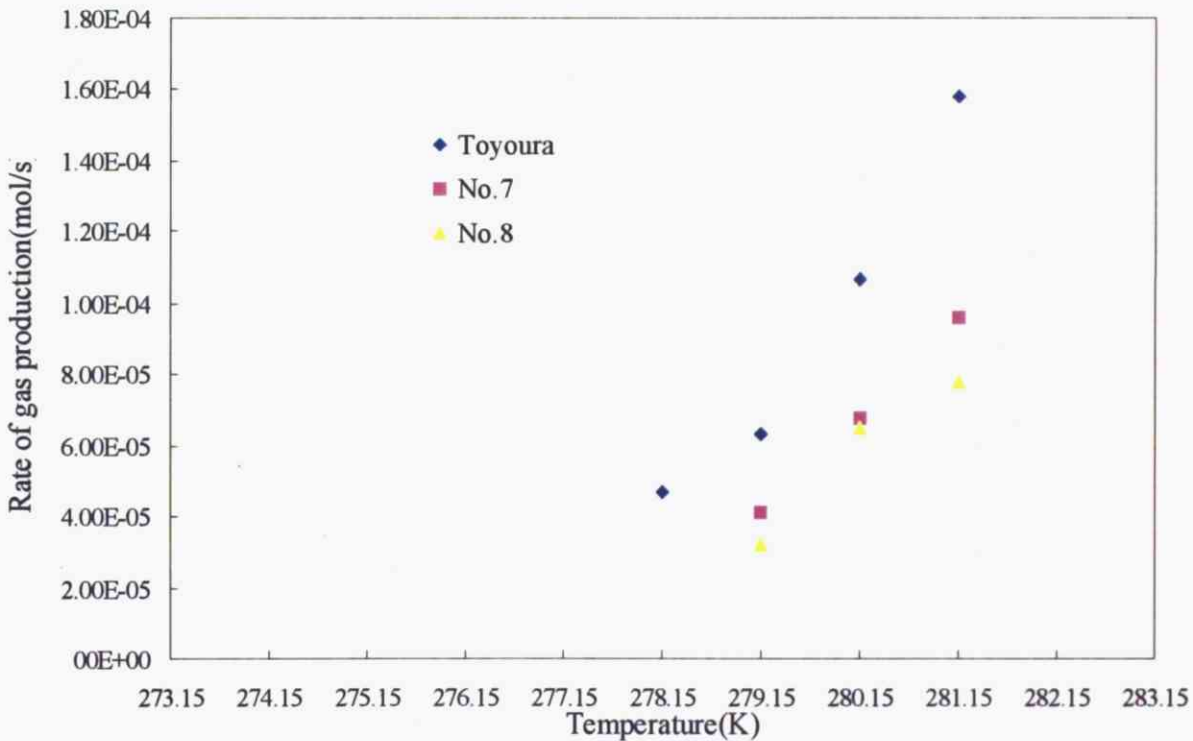


Fig.4-6 粒径毎のガス生成速度

4.3.6 粒径依存性に関する分解速度式

平均粒径に関する反応次数の算出

Fig.4-7 は初速度法により測定されたガス量を[mol/s]に揃えたものである。この状態は、実験ごとに生成するメタンハイドレート量が異なるため反応速度が一般化されていない。

よって、以下の手順で一般化し、粒径に関する反応次数算出を行う。

- (1) まず一連のデータを「メタンハイドレート単位モルあたりのガスのモル生成速度[1/s]」の形に整理する。これは各実験データにおけるメタンハイドレートの生成量の違いに起因する生成速度の差異を考慮するためである。分解開始時点の容器内のメタンハイドレート量[mol]を推算し、分解によるガスの生成速度[mol/s]を割ることで、[1/s]の次元にする。

$$R_{d0} = \frac{R_d}{n_h}$$

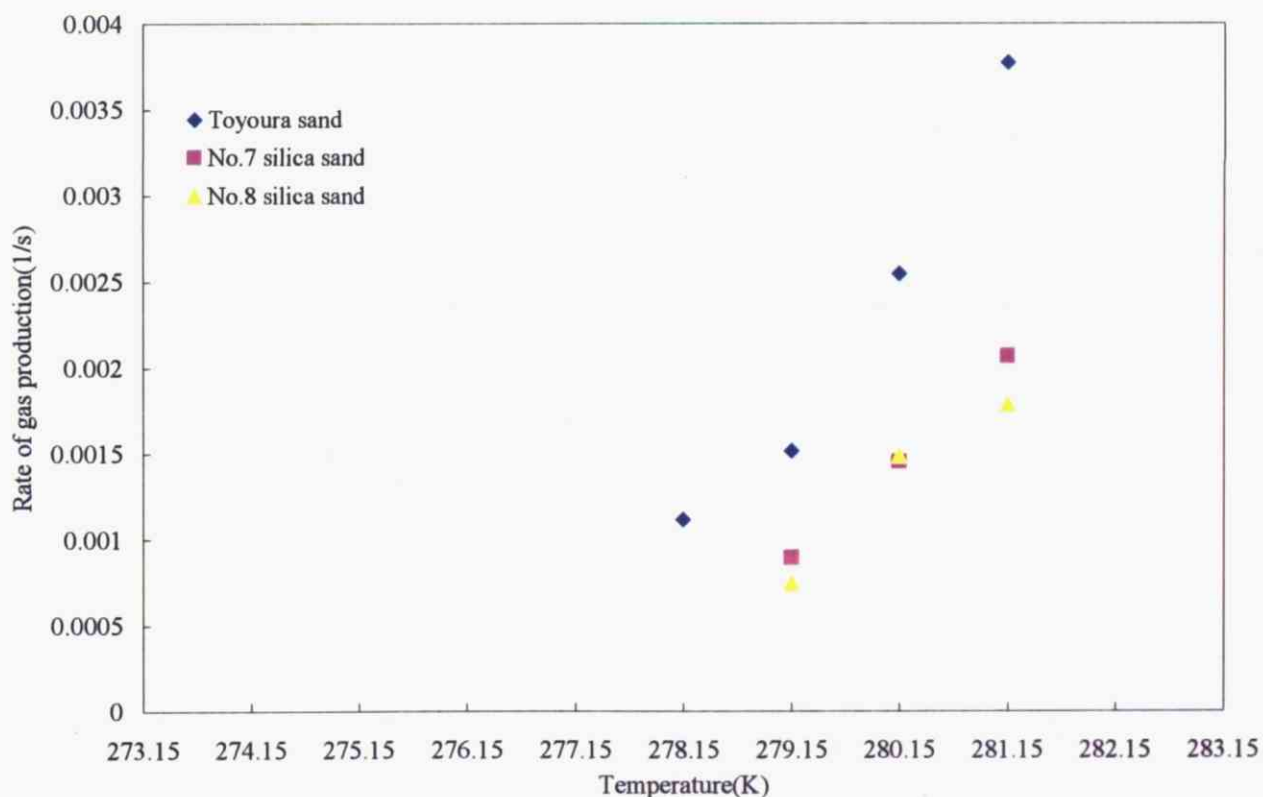


Fig.4-7 各粒径におけるメタンハイドレート単位モルあたりのガスのモル生成速度

- (2) 次に、反応次数を求める。対象とするパラメータ以外は、値を固定して実験を行い、その変化率が極端に小さいものと仮定、すなわち 0 次反応として、対象パラメータの反応次数を算出する。なお k_{DA} は、平均粒径に関する速度定数[1/(m·s)]である。

$$R_{d0} = k_{DA} \cdot (D_A)^o$$

両辺の対数を取りプロットすると、直線の傾きが平均粒径に対応した反応次数 o となる。

$$\ln(R_{d0}) = o \cdot \ln(D_A) + \ln(k_{DA})$$

各温度で粒径を加味した反応次数 o が算出されたのでこれらの平均値を取り、 $o=0.7374$ となる。

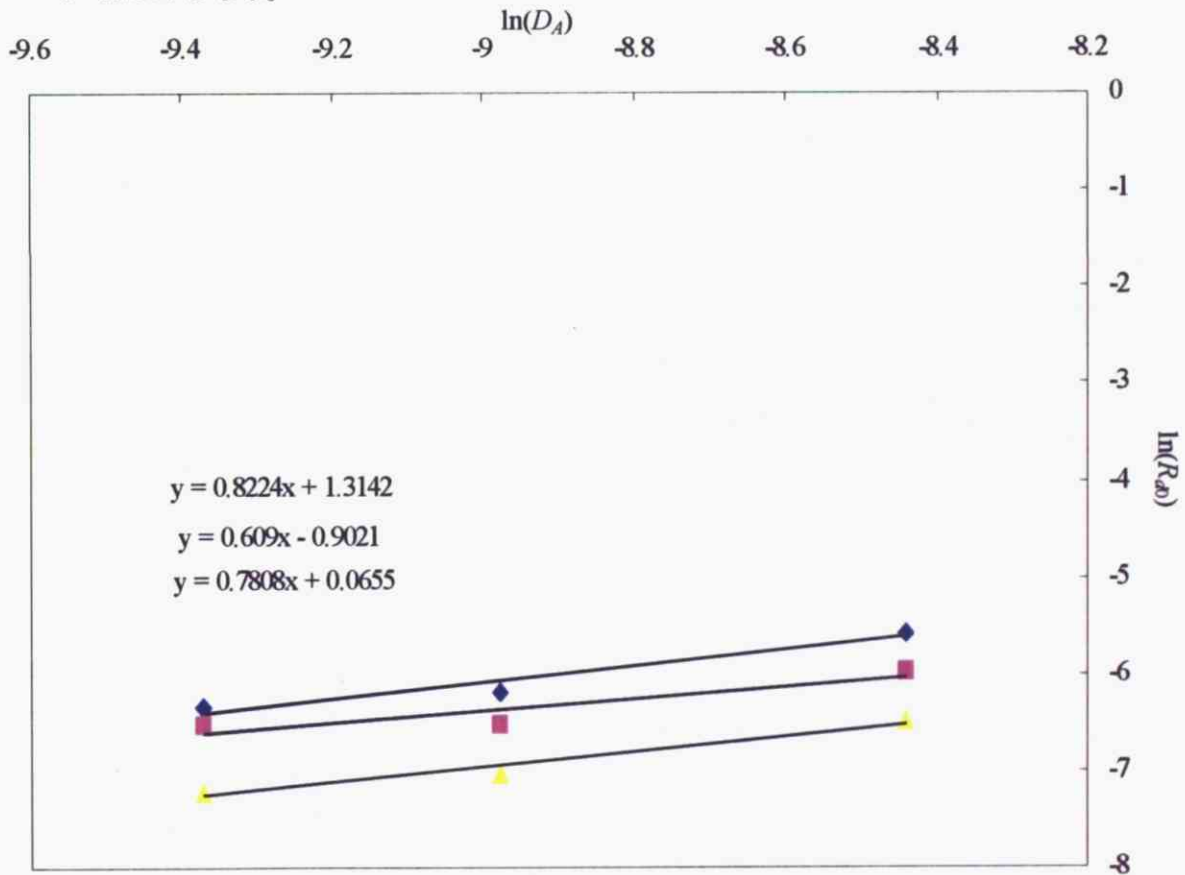


Fig.4-8 平均粒径に対応した反応次数

- (3) 粒径における反応次数を算出した後、分解速度定数の算出を行う。ガスのモル生成速度[1/s]、実験における各粒子径、求めた反応次数を次式に代入し、アレニウスプロットにより頻度因子、活性化エネルギーを求める。この k はメタンハイドレートの分解反応を包括する速度定数である。

$$R_{d0} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (D_A)^o$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$$\ln k = -24722 \cdot 1/T + 88.911$$

Fig.4-9 より 5wt%メタノール水溶液中では、温度の上昇に伴い、極端に活性化エネルギーが大きくなる事が分かる。このことから、低濃度のメタノールが存在する状況では、僅かな温度上昇下においても、分解が進むことが考えられる。

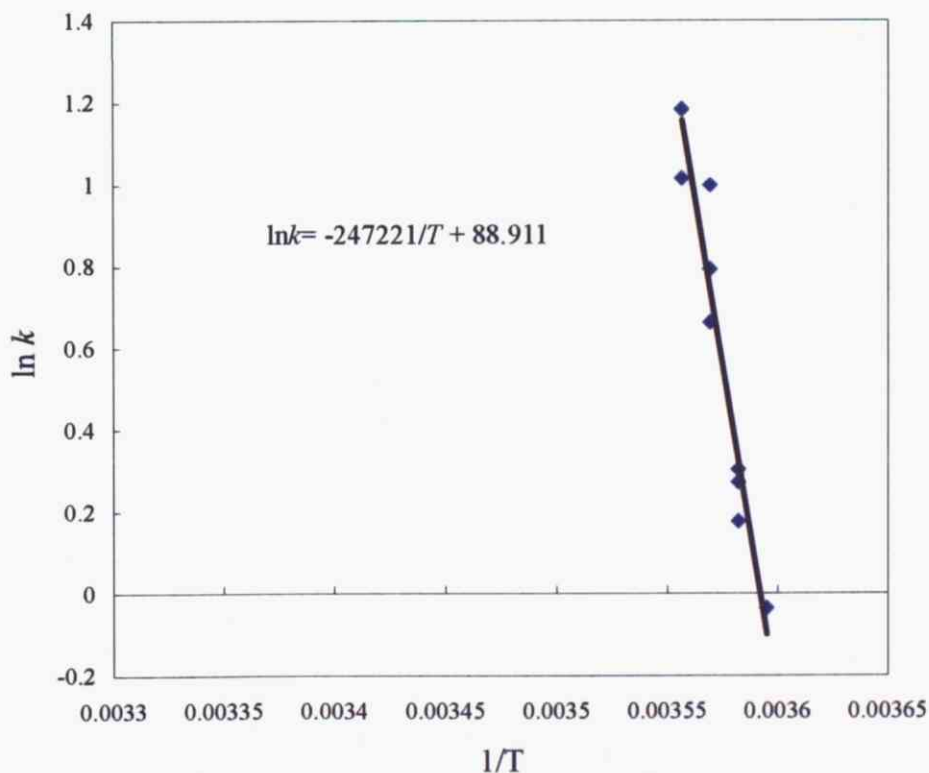


Fig.4-9 アレニウスプロット

4.4 分解速度のメタンハイドレート飽和率、圧力依存性について

4.4.1 分解速度式の拡張

前項では5wt%メタノール水溶液において、温度、粒径依存性を考慮した分解速度式を導出した。そこで、その分解速度式を基準として、メタンハイドレートの分解速度に影響すると想定されるハイドレート飽和率と圧力についての項を加え、以下の形で速度式を整理し5wt%メタノール水溶液以外の条件で適用できるよう検討する。

$$R_{d0} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (D_A)^l \cdot (S_{h5wt\%})^m \cdot \left(\frac{P_e + (8 - P_g)}{P_{e5wt\%}}\right)^n$$

A : 頻度因子[1/(m・MPa・s)], E : 活性化エネルギー[J/mol], T : 温度[K], D_A : 砂の平均粒径[m], $S_{h5wt\%}$: ハイドレート飽和率 (5wt%メタノール水溶液) [-] P_e : 平衡圧力[MPa] P_g : 実験圧力[MPa] $P_{e5wt\%}$: 平衡圧力 (5wt%メタノール水溶液)

l, m, n : 反応次数

分解速度の圧力依存性についての項は、粒径依存性に関する実験において、基準圧力条件を8MPaとしたので、この基準圧力条件から変化で評価するため、このような形を採用した。

4.4.2 メタンハイドレート飽和率依存性について

《実験条件》

模擬砂層の孔隙空間に占めるハイドレートの体積比率であるハイドレート飽和率による分解速度への影響を調べるために、5wt%メタノール水溶液を用いて飽和率を変化させ実験を行った。なお実験装置、実験手順は同じである。

《飽和率の算出について》

本研究の実験装置は、反応管の容積に比べ、背圧弁や配管の容積が大きく、その中にトラップされる水の量が無視できないため、水の飽和率は坂本による実験結果を参考にした。

また、ハイドレート生成時に消費されたメタンガス量は反応管入口に設置したマスフローメータで測定した。また、ハイドレート分解時においても出口の流量積算計で分解したガス量を測定し、ハイドレート相におけるメタンガス量とした。

ハイドレート相におけるメタン物質 $n_{CH_4}^h$ は、ハイドレート分解時において流量積算計で測定したメタンガス量 V_{CH_4} から求めることができる。

$$n_{CH_4}^h = \frac{P_{atmo} V_{CH_4}}{ZRT_{RT}}$$

Z : 圧縮係数、 R : 気体定数、 P_{atmo} : 大気圧、 T_{RT} : 室温

本実験で生成するメタンハイドレートは、理想組成式 $8CH_4 \cdot 46H_2O$ の構造I型のハイドレートであり、ハイドレート生成による体積膨張はないと仮定すると、生成したメタンハイドレートの全体積 V_H は、 $n_{CH_4}^h$ を用いて表すことができる。

$$V_H^T = (n_{CH_4}^h / 8 \times 46) \times 18$$

以上から、ハイドレート飽和率 S_h は、孔隙体積 V_{Pore} に対するメタンハイドレートの全体積 V_H の比率として、下式で求めることができる。

$$S_h = \frac{V_H^T}{V_{Pore}}$$

《実験結果》

Fig.4-10 は、各ハイドレート飽和率における単位モルあたりのガスのモル生成速度を示したグラフである。この結果より、全体的な傾向としてメタンハイドレートの飽和率が大きい方が、浸透率が低下するにもかかわらず、分解速度は大きい。これは、ハイドレート飽和率が大きくなると、体積の増加に伴い、ハイドレート表面積も大きくなり分解領域が拡大していることが示唆された。また、一般的な化学反応の反応速度論において、反応物質の濃度が上昇すると分解速度が大きくなるという特徴と一致していると考えられる。

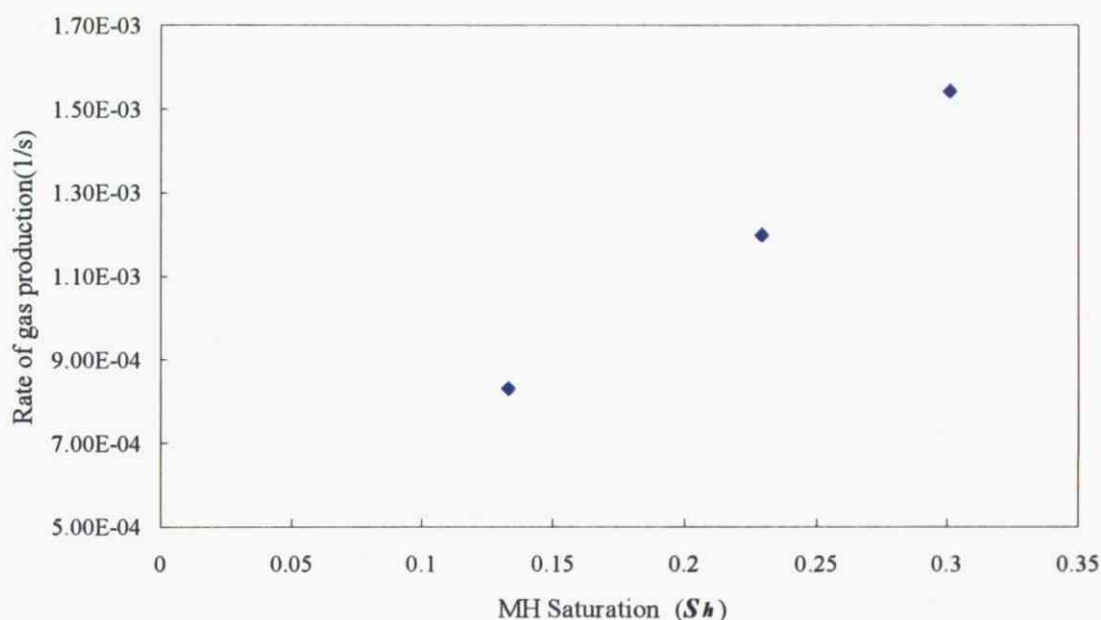


Fig.4-10 各ハイドレート飽和率における単位モルあたりのガスのモル生成速度

反応次数の算出を行う。単位モルあたりの分解速度 R_{d0} は以下の形で表される。なお k_{S_h} は、メタンハイドレート飽和率に関する速度定数[1/s]である。

$$R_{d0} = k_{S_h} \cdot (S_h)^m$$

両辺の対数を取りプロットすると、直線の傾きがハイドレート飽和率に対応した反応次数 m なる。

$$\ln(R_{d0}) = m \cdot \ln(S_h) + \ln(k_{S_h})$$

各ハイドレート飽和率における反応次数 m は 0.744 である。

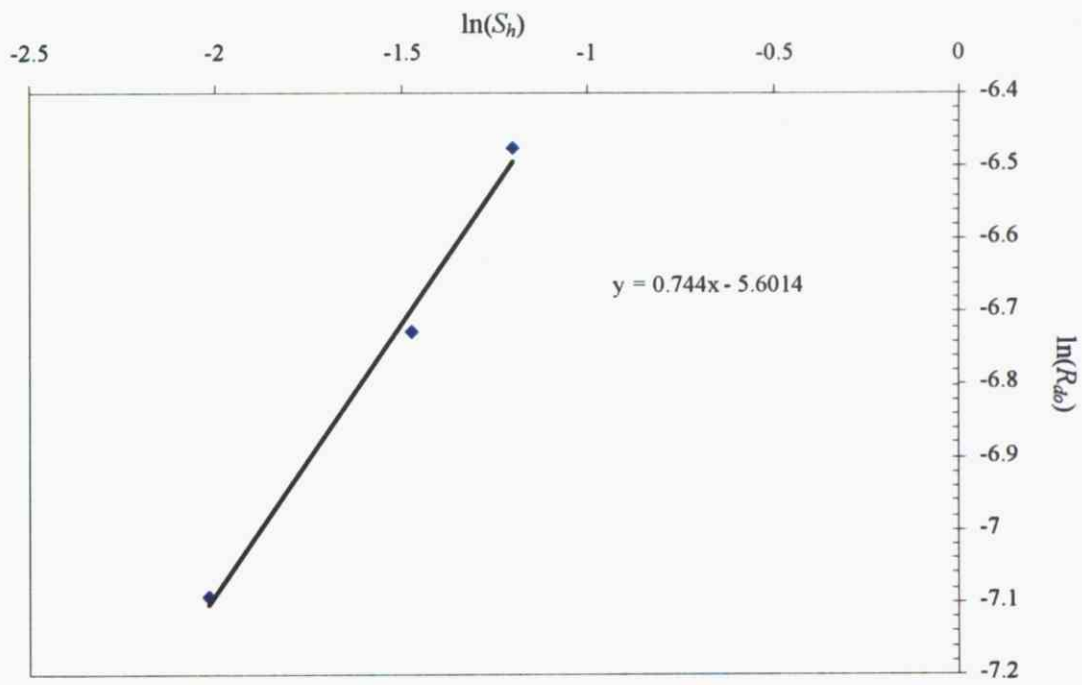


Fig.4-11 ハイドレート飽和率に対応した反応次数

4.4.3 メタンハイドレート圧力依存性について

《実験条件》

実験は0wt%、5wt%、10wt%の各メタノール水溶液を用いて、豊浦標準砂中でハイドレートを生成した。分解時の圧力は、各インヒビター濃度における平衡圧力条件付近からそれぞれ6.4MPa、6.7MPa、7.0MPaで減圧した。なお実験装置、実験手順は前述と同じであるため、省略する。

《実験結果及び考察》

Fig.4-12 に各種メタノール濃度における圧力変化の項に対する単位モルあたりのガスのモル生成速度を示す。メタノール濃度が高くなるほど、相平衡条件が高くなるので、実験圧力との差圧が大きくなり、分解速度が大きくなったと考えられる。また、分解速度が差圧の項に対して、指数的に伸びているように思われる。よって、差圧による分解速度に対する影響は大きいことが示唆された。

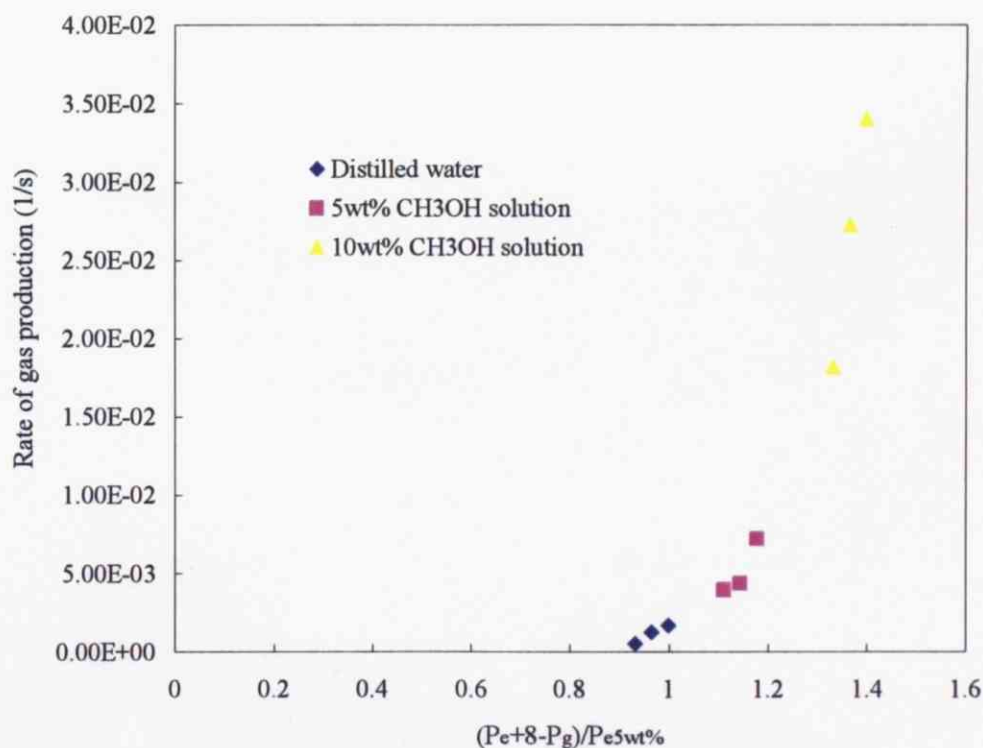


Fig.4-12 各メタノール濃度における単位モルあたりのガスのモル生成速度

反応次数を算出する。単位モルあたりの分解速度 R_{d0} は以下の形で表される。なお k_p は、メ圧力の項に関する速度定数[1/s]である。

$$R_{d0} = k_p \cdot \left(\frac{P_e + 8 - P_g}{P_{e5wt\%}} \right)^n$$

両辺の対数を取りプロットすると、直線の傾きが圧力依存性の項に対応した反応次数 n となる。

$$\ln(R_{d0}) = n \cdot \ln\left(\frac{P_e + 8 - P_g}{P_{e5wt\%}}\right) + \ln(k_p)$$

圧力依存性の項における反応次数は $n=9.3641$ である。

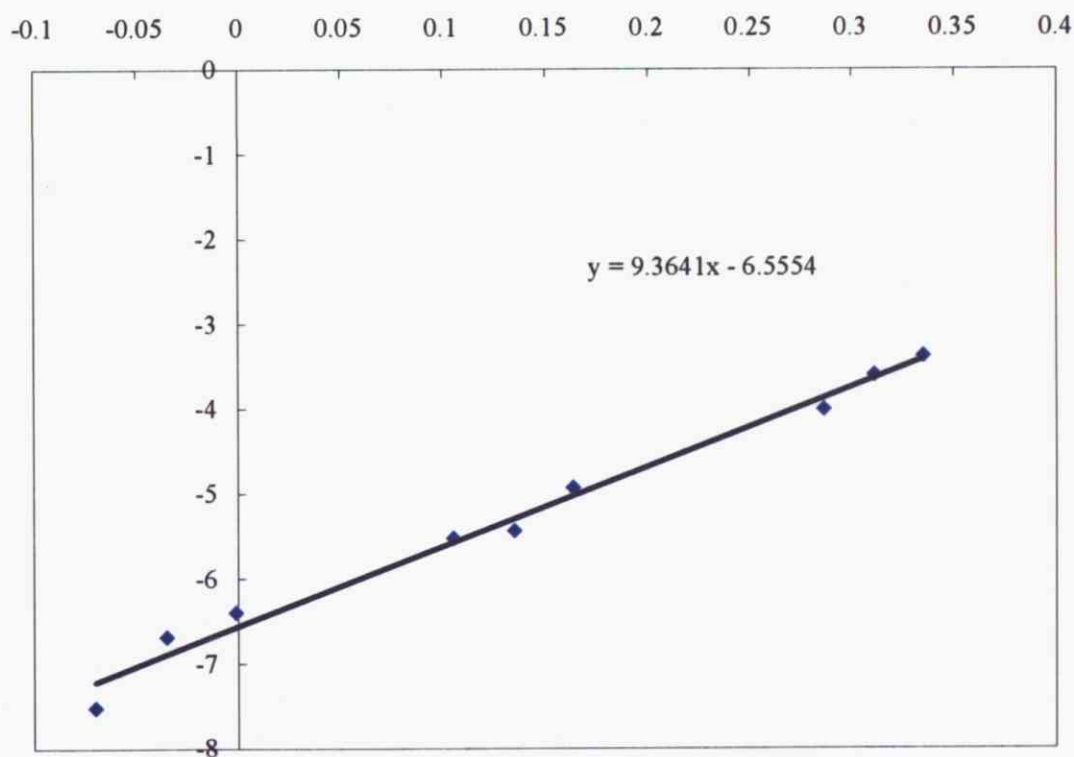


Fig.4-13 圧力依存性の項に対応した反応次数

4.4.4 多孔質中での分解速度式

粒径と温度依存性に関する分解速度式から、それぞれ独立したパラメータであるハイドレート飽和率変化とインヒビターの影響を包括した圧力変化に対する影響が確認され、反応次数が算出されたので、これらを分解速度式にまとめる。

$$R_{d0} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (D_A)^{0.7374} \cdot (S_{h5wt\%})^{0.744} \cdot \left(\frac{P_e + (8 - P_g)}{P_{e5wt\%}}\right)^{9.3641}$$

A : 頻度因子[1/(m・MPa・s)], E : 活性化エネルギー[J/mol], T : 温度[K], D_A : 砂の平均粒径[m], $S_{h5wt\%}$: ハイドレート飽和率 (5wt%メタノール水溶液) [-] P_e : 平衡圧力[MPa] P_g : 実験圧力[MPa] $P_{e5wt\%}$: 平衡圧力 (5wt%メタノール水溶液)

ここで反応速度定数 k は、4.3.6 で算出した値を適用し、以下の形に整理する。

$$R_{d0} = \exp\left(-24722 \cdot \frac{1}{T} + 88.911\right) \cdot (D_A)^{0.7374} \cdot (S_{h5wt\%})^{0.744} \cdot \left(\frac{P_e + (8 - P_g)}{P_{e5wt\%}}\right)^{9.3641}$$

このように、単位モルあたりのガスのモル生成速度が導出された。

本研究では、この分解速度式の妥当性を検証するために、4.5 で室内分解実験と計算モデルによる累計ガス産出量の比較を行う。

4.5 室内分解実験と計算結果による分解速度式の妥当性

4.5.1 不均一反応場におけるメタノール注入によるメタンハイドレート分解実験¹⁾⁵⁾

4.5.1.1 実験条件

実験は、豊浦標準砂を用いて、不均一反応場の反応管でメタンハイドレートを生成させる。分解には純水、5wt%、10wt%の3種類の濃度に設定した約21℃のメタノール水溶液を一方の端より一定流量で圧入してメタンハイドレートを分解する。模擬メタンハイドレート貯留層両端の差圧変化から、MH分解時に浸透性を評価すると共に、分解フロントの移動、ガス産出挙動を明らかにする。

4.5.1.2 実験装置

実験装置の概要をFig.4-14に示す。実験装置は、反応容器、流体制御・測定部、温度制御部、温度、圧力測定部の4つの部分により構成されている。

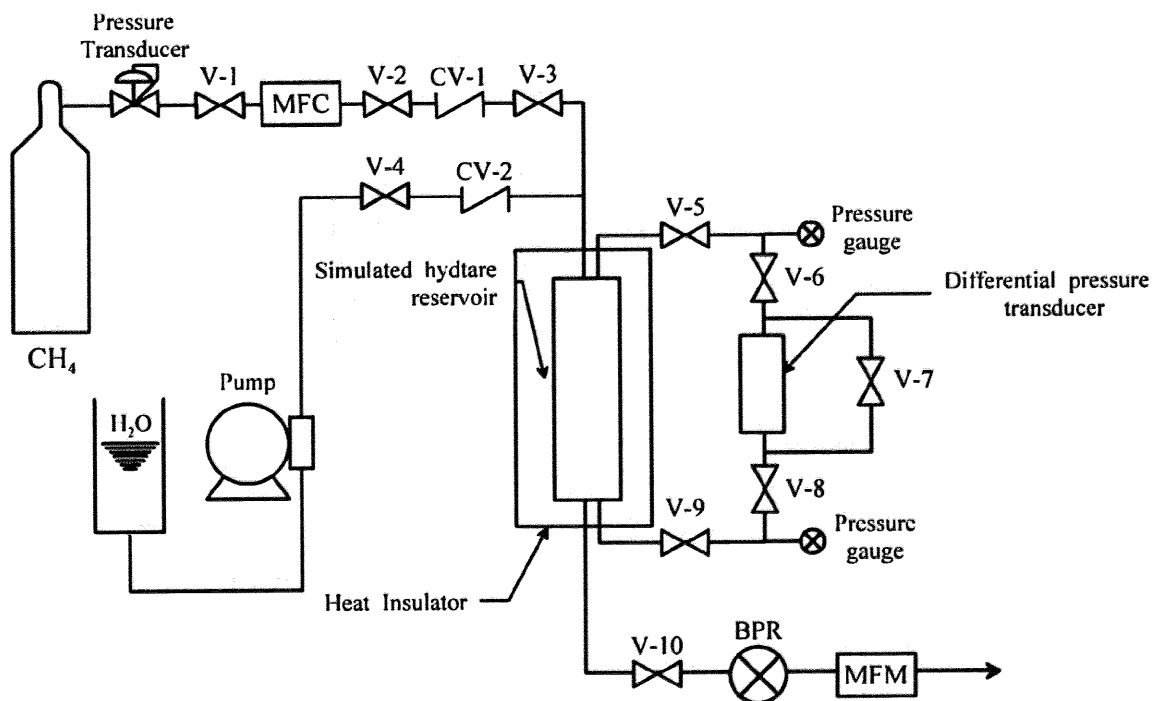


Fig.4-14 模擬メタンハイドレート堆積層分解実験装置図

反応容器

反応管は、内径65mm、長さ539mm、肉厚12mm のステンレス製管型容器で、最高使用温度50℃、最高使用圧力は15MPa である。蓋にはそれぞれ2 つの穴が開けられており、一方は流体の圧入・排出用、もう一方は圧力測定用に使用する。さらに両端の蓋の内側には、容器内からの砂の流出を防ぐために、焼結金属フィルタを取り付けるとともに、圧入端のみ、圧入水の予熱のためのヒータを設置した。本実験では、熱水の圧入・流動やMH の分解により、サンドパック内の温度が非定常的に変化する。その温度変化を精度良く観察するために、Fig.4-15の容器断面図に示すような、特殊な温度制御を施すこととした。容器の中心軸上には、内部温度測定用の熱電対が37mm 間隔で12 本挿入されている。また、管外壁面上の内部熱電対の接点に対応した位置に、同様に12 本の熱電対を設置した。温度制御のために、管両端の40mm を除く459mm の区間を計12 個のブロックに分割し、それぞれに水冷式サーモジュールを設置した。断熱効果を高めるために、全体を断熱材で覆い保温した。各位置での圧力の測定が可能ないように、熱電対の測定点に対応した位置に圧力変換器を接続した。容器はガスの均等圧入のために垂直に設置して使用した。

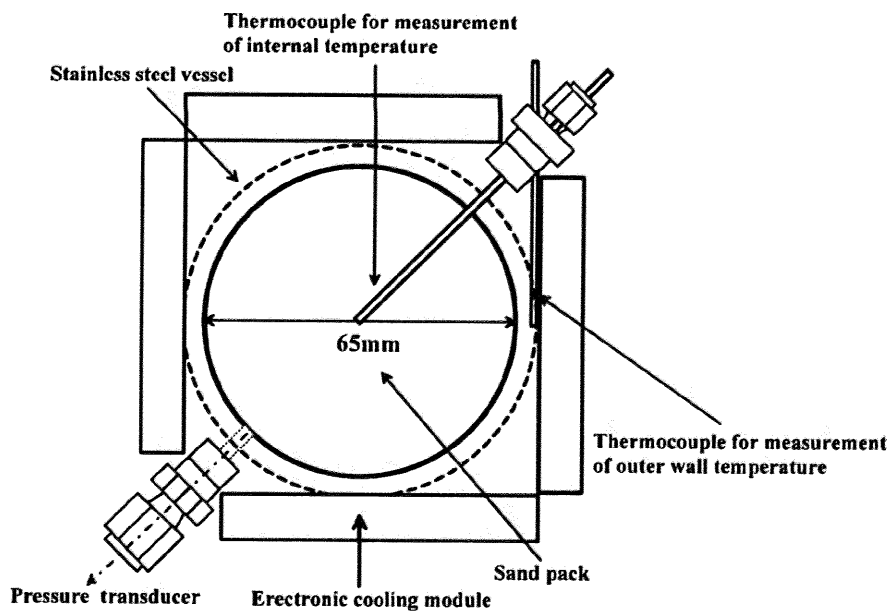


Fig.4-15 ステンレス反応管の断面図

実験試料

メタンガス：オータキ産業より購入 充填圧力 14.7MPa (35℃)

メタノール：キシダ化学社製 特級メタノール (試薬) 純度 99.8%

砂：岩本鉱産物商会の豊浦標準砂 (平均粒径 216 μ m)

流体制御・測定部

高圧ポンプ：フロム社製 INTELLIGENT PUMP Model 300 series

マスフローコントローラ：OVAL 社製 TOTALIZAR UNIT ROU-8 (流量範囲 0~500 Nml/min)

マスフローメータ：シナガワ社製 W-NK-Da-0.5A (測定範囲 1~300L/h)

背圧弁：TESCOM 社製 最高使用圧力 1500 psi

温度制御部

水冷式サーモモジュール：熱電子工業株式会社製

温度・圧力測定部

温度測定：東洋熱科学製 T 型熱電対

圧力変換器：長野計器製 最高測定圧力 20MPa

デジタル指示計：チノー LT300

PC への出力：KEYENCE 社製データ収集システム NR-1000

4.5.1.3 実験手順

《ハイドレート生成》

1. 反応管に水もしくはメタノール水溶液を入れ、バイブレータ(神鋼電機製、VP-30C)、漏斗を用いて内部が均一になるよう砂を充填する。
2. 反応管をラインにつなぎ、プランジャーポンプを用いて、水を常温で一定の体積流量で圧入する。背圧弁を閉め、反応管内を所定の圧力にする。続いてメタンガスをマスフローコントローラを用い、常温常圧下で一定の体積流量で圧入する。
3. 続いてマスフローコントローラを用いて、メタンガスを一定流量で反応管に送り、多孔質体内部を不動水状態にする。メタンガスが装置より出てきたことを確認して高圧ポンプを止めた。数分後、砂中の余分な水が排出されたのを確認して、調圧装置を反応管と同じ圧力になるよう調整し出口を閉鎖する。
4. MH 生成プロセスにおいては、外部の熱電対による検出温度を基に、所定の生成温度(約3℃)に制御する。

《ハイドレート分解》

1. ボンベよりメタンガスを加圧し分解時の圧力(約10MPa)に設定する。
2. メタノール圧入による分解プロセスにおいては、径方向の熱伝導の影響を最小限に留めるようにした。すなわち、伝熱について理想的な1次元モデルとして扱うために、内部と外部の二つの熱電対による検出温度の差が±0.1℃以内になるように、温度コントローラを用いてサーモジュールの出力制御を行う。
3. 分解反応時における模擬堆積層内の温度分布、差圧、ガス産出速度を測定し、メタンガス累積産出速度及び、分解フロント移動速度を検討する。

4.5.1.4 実験結果と考察

メタンハイドレート分解時の浸透率変化

Fig.4-15 に0wt%メタノール水溶液を圧入した場合の各熱伝対の温度変化を、Fig.4-16にメタンハイドレート分解時の差圧の経時変化を示す。これらより、不均一反応場におけるメタンハイドレート分解挙動は以下の過程で進行することがわかった。まず、圧入流体によりメタンガスが置換され、水の流動現象が支配的となる。Fig.4-15 より圧入開始から60min経過した時点では、上流側は既に平衡温度に達し分解が開始されているものの、下流の温度はそれよりも低い状態にある。結果として、下流域において、上流側での分解により生成したメタンガスと圧入水の混相流動が生じたことに起因して、この区域でメタンハイドレートの成長・再生成が促進されたと考えられる。同時に、差圧が著しく上昇する挙動が観察されている。メタノール水溶液でも同様の傾向が見られるが、水と比較して平衡温度が低くなるので、高濃度であるほど下流域が早期に平衡条件に達する。そのため、生成・再生成が抑制され、差圧は水が流出端に到達した時点で最大値を示した。

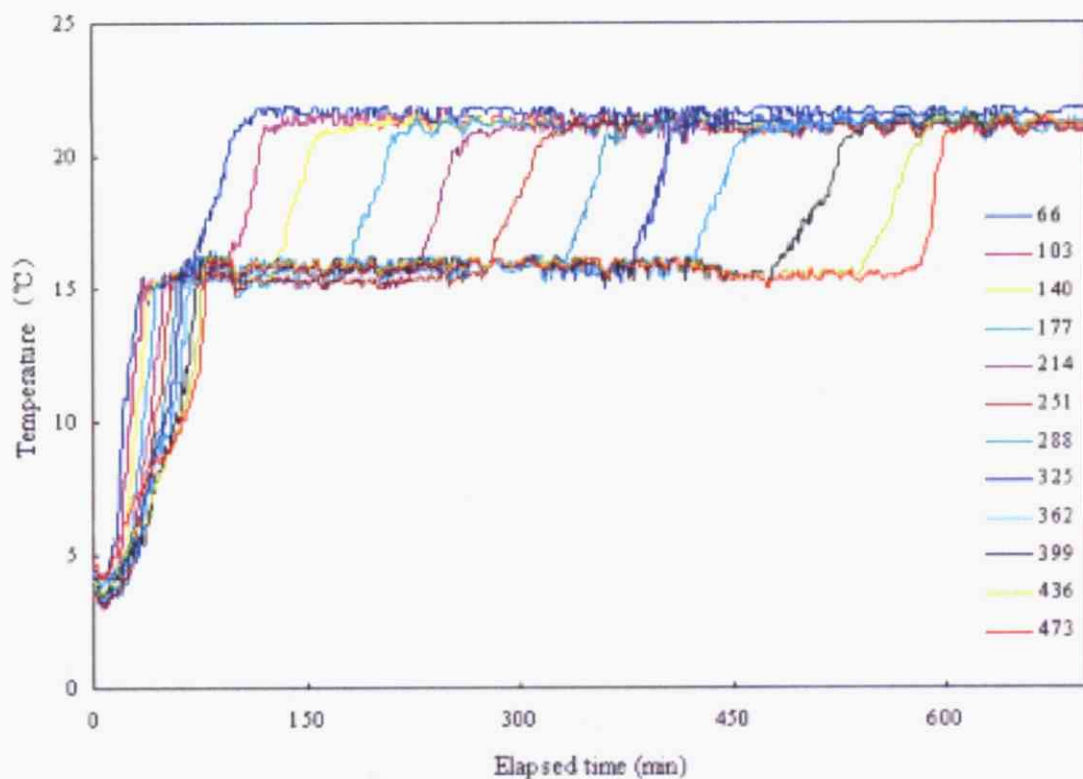


Fig.4-16 各熱伝対における温度変化

これは、再生による浸透率低下を防止することで圧入の継続が可能であるという点において、重要な利点と考えられる。以降はメタンハイドレートの分解とともに、差圧が低下していく挙動を示したが、メタノール水溶液を圧入した場合には、より早期に分解が終了した。また、差圧変化についても、水の場合は収束するまでに 600min の時間を要したが、メタノールを注入した場合は 200~300min で一定値に収束する結果となった。

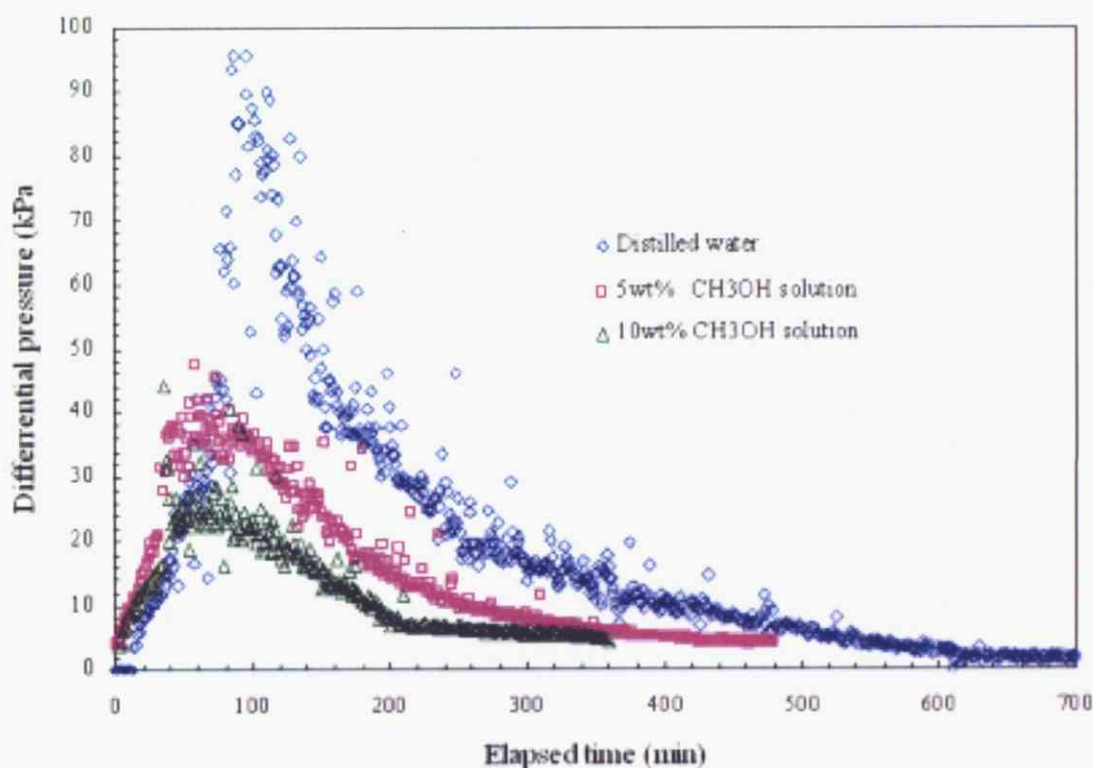


Fig.4-17 メタンハイドレート分解時の差圧の経時変化

分解フロントの移動及び累計ガス産出速度

本実験装置は、均一反応場と異なりメタンハイドレート分解時には、反応容器は上流側から分解終了領域、分解進行領域、未分解領域の3種類に分類される。分解進行領域では、温度が圧入流体温度から平衡温度まで、急激に低下するがその下流端を分解フロントとして定義する。

Fig.4-18 に分解フロント移動のメタノール濃度依存性の関係を示す。分解フロントの移動速度は、45.6mm/hour(純水)、79.6mm/hour(5wt%)、134.5mm/hour(10wt%)となっており、メタノール濃度が高いほど移動速度が大きくなった。この要因としては、メタノール濃度が高い

ほど平衡温度が低下することにより、分解フロント近傍において温度勾配が大きくなったことが挙げられる。

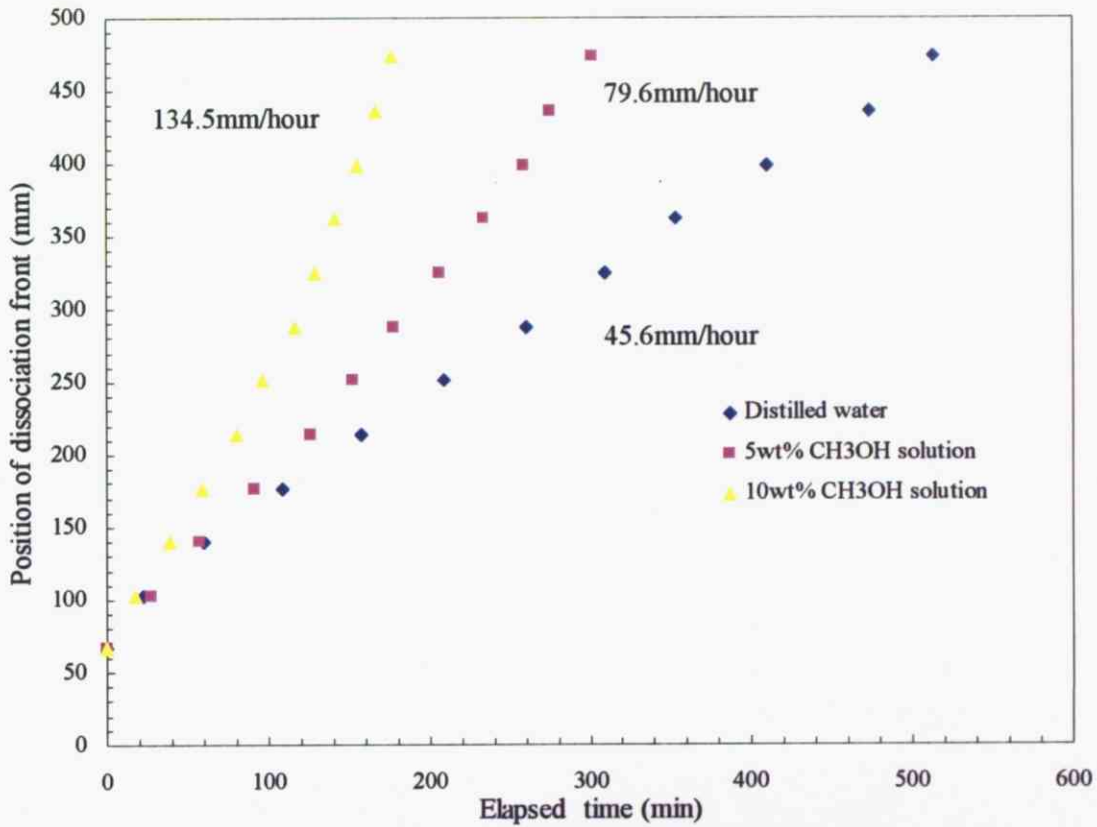


Fig.4-18 分解フロント移動のメタノール濃度依存性

Fig4-19 に各メタノール濃度における累計ガス産出量の経時変化を示す。グラフより、分解フロントの移動速度と同様の傾向が見られた。累計ガス産出量変化を線形近似することにより得られる平均分解ガス産出速度は、メタノール濃度の上昇に伴い73~131Nml/min と大きくなり、ガス産出時間も半分以下に短縮されることがわかった。

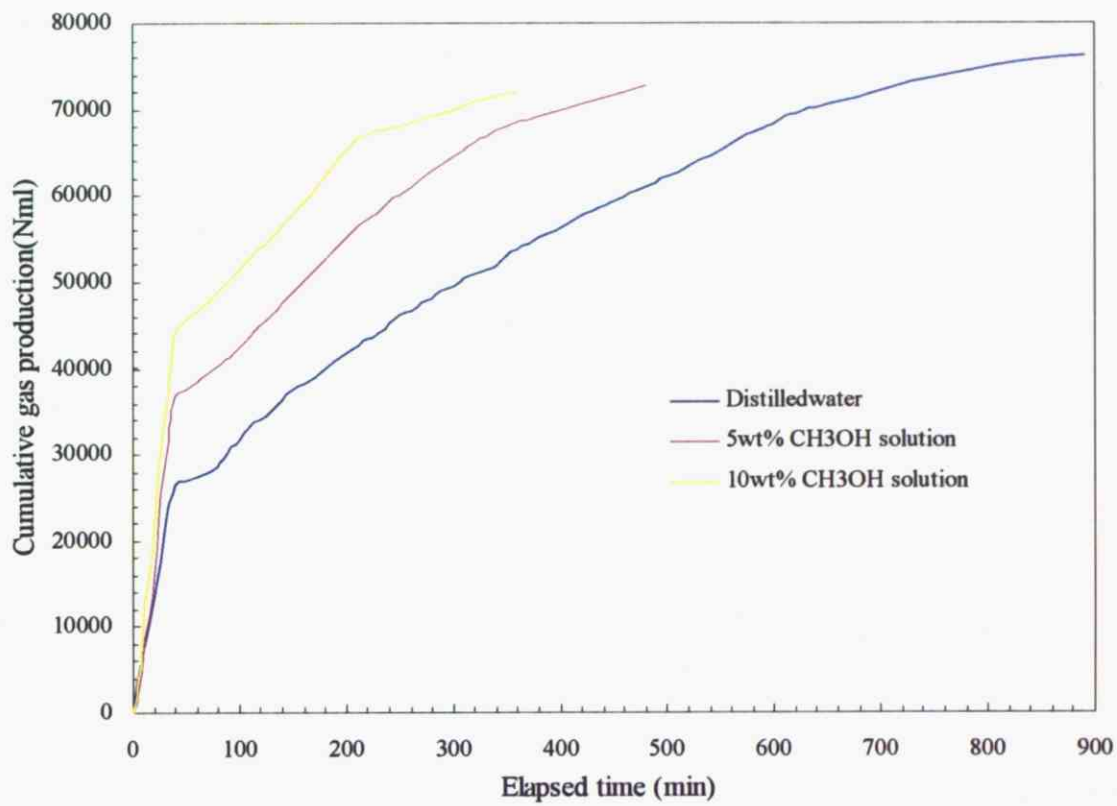


Fig.4-19 各メタノール濃度における累計ガス産出量の経時変化

4.5.2 室内分解実験結果と計算値との比較による妥当性検証

4.5.2.1 計算モデルの概要

室内分解実験から、不均一場でのメタンハイドレート分解反応は、分解進行領域は極めて狭い区域で形成していることが明らかになった。本解析モデルでは、分解領域の体積に対して、均一反応場によって実験的に導出された分解速度式を適用させるとともに、分解フロントの進行に合わせて分解領域を下流側に進行させることで、解析的に分解ガスの産出を評価する。

解析モデルは、分解ガスの産出が貯留層内の流動に支配されず、分解によって生成したガスは全て下流側へと移動し産出されるという仮定が成立する条件下で計算を行う。

なお計算式は以下に示す。

分解速度定数

$$k = \exp(-24722/ T + 88.911)$$

k : 分解速度定数 T : 温度

ハイドレートの平衡圧力

$$\ln(P) = aT + b$$

$$a = 2.000\text{E-}06C^2 + 6.900\text{E-}04C + 9.930\text{E-}02$$

$$b = 7.5200\text{E-}04C^2 + 2.6260\text{E-}02C + 9.8740\text{E-}01$$

C : メタノール濃度

単位モルあたりのガスのモル生成速度

$$R_{d0} = \exp\left(-24722 \cdot \frac{1}{T} + 88.911\right) \cdot (D_A)^{0.7374} \cdot (S_{h5wt\%})^{0.744} \cdot \left(\frac{P_e + (8 - P_g)}{P_{e5wt\%}}\right)^{9.3641}$$

R_{d0} : 分解速度 [1/s], T : 温度[K],

$S_{h5wt\%}$: ハイドレート飽和率 (5wt%メタノール水溶液) [-],

D_A : 砂の平均粒径[m],

P_e : 平衡圧力[MPa], P_g : 実験圧力[MPa]

$P_{e5wt\%}$: 平衡圧力 (5wt%メタノール水溶液) [MPa],

α : 流れ場によるフィッティング

孔隙内のミクロスケールでのハイドレートとガスの界面状態や、分解ガスに起因する圧力分布が生じているため、Sloan による計算プログラムから得られる理論値よりも分解し難い方向にシフトすることが確認されておりこのような項を設けた。¹⁶⁾

単位時間あたりのガス生成速度

$$R_d = \pi r^2 \cdot L \cdot \phi \cdot \rho_h \cdot S_h \cdot R_{d0}$$

R_d : ガス生成速度 [mol/s], r : 反応管半径 [m],

L : グリッド幅 [m], ϕ : 孔隙率[-], ρ_h : モル比重量[mol/m³],

R_{d0} : 単位モルあたりのガスのモル生成速度 [1/s]

ガス生成量

$$Q = 22400 \cdot \frac{T}{T_{ST}} \cdot R_d \cdot t$$

Q : ガス生成量 [cm³], T : 温度 [K], T_{ST} : 標準状態の温度 [K], t : 時間 [sec]

4.5.2.2 速度式の妥当性検証

Fig.4-20 に純水における単位体積あたりの累積ガス産出量と分解速度の経時変化についての計算結果を示す。分解速度式にハイドレート飽和率を含めた結果について、分解初期段階では、分解速度が大きいですが、分解が進行するに伴い、ハイドレート飽和率が低下すると極端に分解速度が小さくなるという傾向が示された。また、ハイドレート飽和率を考慮しない場合では、分解初期段階の分解速度は、ハイドレート飽和率を含めた結果よりも小さい値を示したが、分解速度が極端に小さくなることはなかった。通常の化学反応では、分解速度が濃度に依存するが、ハイドレートの分解反応は、熱伝達や物質移動が大きく影響することが考えられるため、ハイドレート飽和率の低下によって分解速度が極端に低下するとは考えにくい。よって、計算では、分解速度式からハイドレート飽和率の項を考慮せず、分解速度、累積ガス産出量の算出を行った。

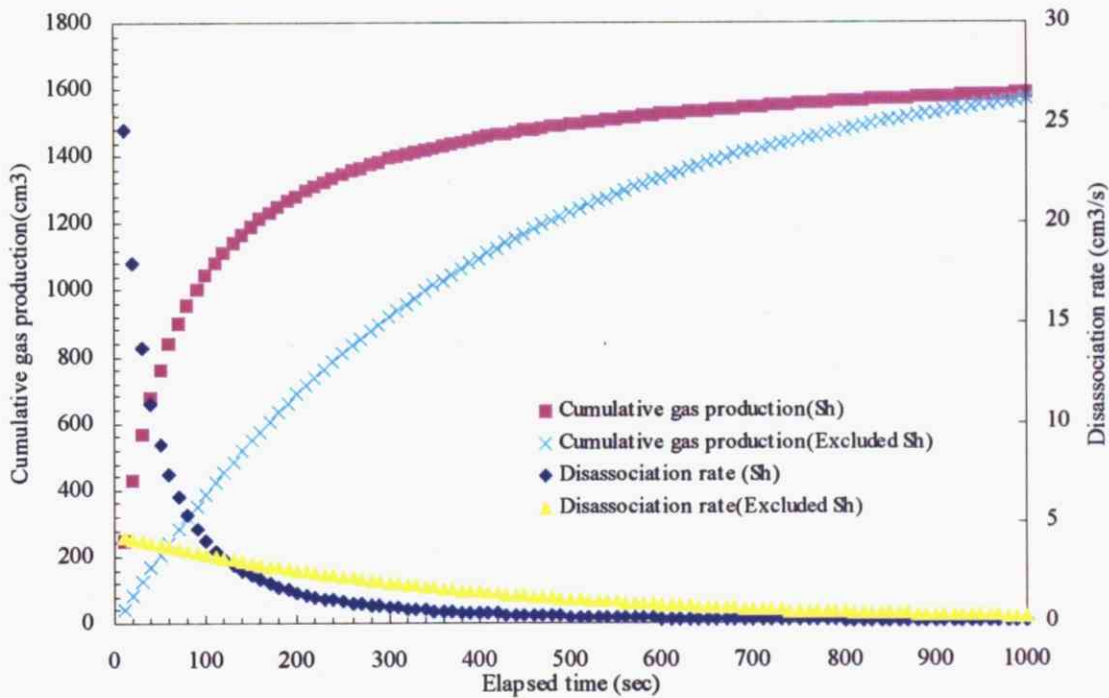


Fig.4-20 累計ガス産出量と分解速度の関係（飽和率の有無について）

Fig.4-21 に分解速度式における計算結果と室内実験における実験結果を示す。図より、計算結果と実験結果では同様の傾向が確認された。また計算におけるメタノール濃度は、圧入時の設定濃度よりも低い値となることがわかった。5wt%、10wt%メタノール水溶液の実効濃度は、それぞれ 0.7wt%、1.2wt%となり、設定濃度の 1 割程度の値になると考えられる。流体圧入によるメタンハイドレート分解反応は、分解開始時ではメタノールは分解界面に対して影響するが、反応の進行に伴って界面近傍に発生する水により効果が低下すると思われる。この要素を考慮することによって、分解速度式は累計ガス産出量の予測に有効であると示唆された。

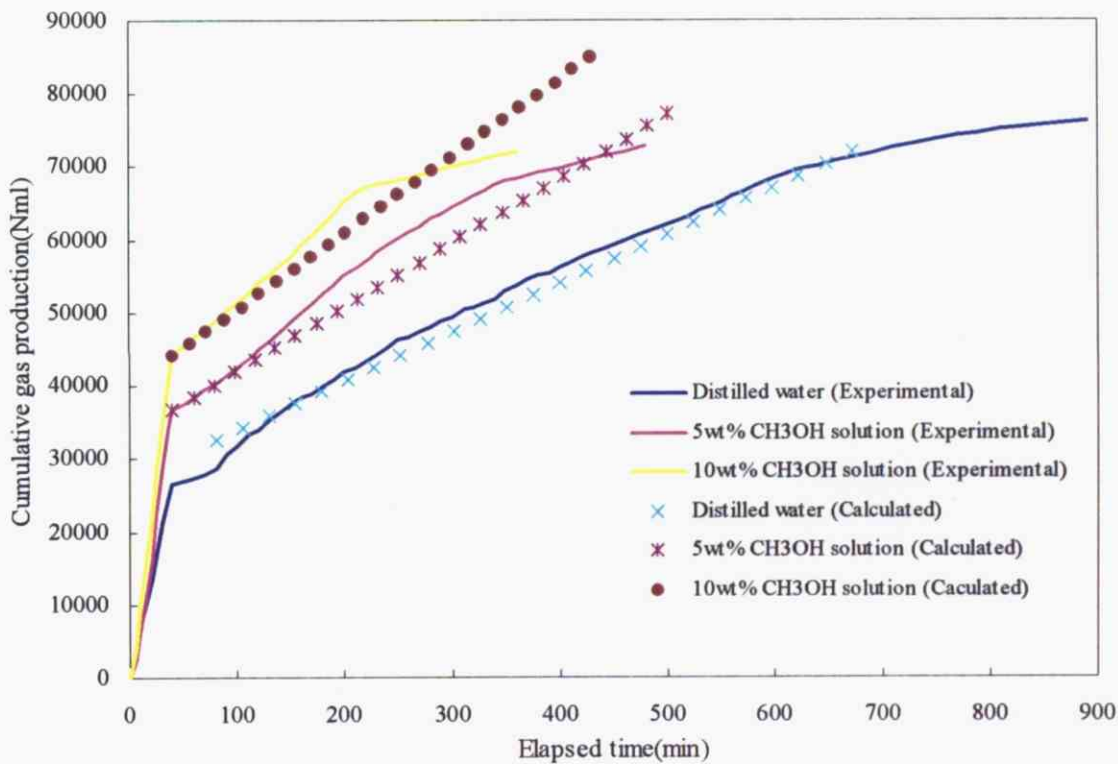


Fig.4-21 累計ガス産出量の経時変化（実験値と計算値の比較）

5 結言

メタンハイドレート資源生産において、インヒビター注入による分解現象を把握するため、メタノール存在下での相平衡条件及び分解挙動の検討を行った。

本研究において得られた成果を要約すると、以下の通りである。

- ・ インヒビター存在下におけるメタンハイドレート擬似的相平衡条件を明らかにした。そのメカニズムとして、インヒビターは分解により発生する水によって、濃度が変化し、時間経過に伴い、希釈されることが確認された。(3章)
- ・ 粒径別の結果より、多孔質体中での擬似的相平衡条件は粒径依存性が低いことが確認された。(3章)
- ・ 本実験結果より多孔質体におけるインヒビターによる相平衡圧力条件の変化を予測するための実験式を導出し、実験式に使用する各種パラメータの妥当性を明らかにした。(3章)
- ・ 多孔質体孔隙中のメタンハイドレートの分解挙動は、理想系での分解と異なり、多孔質体粒子による影響の評価が必要である。分解挙動は多孔質体粒子の大きさやハイドレート飽和率、相平衡条件からの圧力変化などのパラメータが存在する。(4章)
- ・ 本研究では、多孔質体孔隙中に存在するメタンハイドレートの分解挙動についてインヒビターの影響を考慮した分解速度を実験的に明らかにし、一般化した分解速度式を導出した。(4章)
- ・ 室内分解実験より、不均一場でのハイドレート分解による累計ガス産出量を求め、分解速度式を用いた計算結果と比較し、ハイドレート分解界面でのインヒビターの希釈を考慮することで実験結果とのよい一致が得られた。その結果、本研究で提案した実験式の妥当性を確認することができた。(4章)

以上の研究により分解のプロセスにおける擬似的な相平衡条件が明らかとなった。この知見は、インヒビター圧入法をより効率的に実施するための基礎データとして重要である。また、分解速度予測式は分解ガス量を正確に推定するための要素として重要であり、メタンハイドレート生産シミュレータの中に組み込むことにより実用に供することができる。

参考文献

- 1) BP Statistical Review of World Energy June 2005
- 2) 温室効果ガス世界資料センター http://gaw.kishou.go.jp/wdcgg_j.html
- 3) 環境省資料, 気象庁資料, エネルギー・経済統計要覧 (2003)
- 4) 総合資源エネルギー調査会総合部会/需給部会報告書 (2001)
- 5) 森島宏, 石油/天然ガスレビュー (2004)
- 6) 佐藤幹夫, ガスハイドレート (IV), 日本エネルギー学会誌, **80**, 1064-1074 (2001)
- 7) 佐藤幹夫他, ガスハイドレート (III) 日本エネルギー学会誌, **80**, 973-995 (2001)
- 8) (独) 産業技術総合研究所, メタンハイドレート資源開発 (2003)
- 9) MH21 コンソーシアム, 生産手法開発分野 平成 14 年度報告書
- 10) 市川祐一郎他, メタンハイドレートの掘削・生産技術, クリーンエネルギー (2002)
- 11) 佐野孝一, 多孔質体孔隙中に存在するメタンハイドレートの分解速度に関する研究, 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻, 修士論文 (2004)
- 12) Jeffery B. Klauda, Stanley I. Sandler 'Modeling Gas Hydrate Phase Equilibria in Laboratory and Natural Porous Media', *Ind. Eng. Res.*, **40**, 4197-4208 (2001)
- 13) Sloan, E. D., 'Clathrate hydrates of natural gases (Marcel Dekker, Inc.)'
- 14) Kim H. C. *et al.*, 'Kinetics of methane hydrate decomposition' *Chemical Engineering Science*, **42**, 1645-1653 (1987)
- 15) 坂本靖英他, 熱水圧入法における貯留層内現象ならびにガス産出挙動に関する室内実験研究, 資源と素材 Vol.121 19-25 (2005)

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始丁寧に御指導、御助力いただいた影本浩教授、阿久津好明助教授に心から感謝致します。また、細部にわたって御指導下さいました産業技術総合研究所の駒井武グループ長、坂本靖英氏、川村太郎氏、羽田博憲氏に深く感謝致します。特に坂本靖英氏には、多大なるご助力を頂き誠に有難う御座いました。

また、多方面にわたり様々な御助力をいただいた研究室、産総研の皆様に深く感謝致します。特に研究室において2年半間共に過ごした瀬尾美智子氏、2年間共に過ごした落合聖史氏、寺田一美氏、山本真梨子氏、産総研において同室であった川辺能成氏、小川桂子氏、沖田伸介氏には大変お世話になりました。また、修士1年、学部4年の方々にも随分助けられました。

この2年半の間、多くのことを学び、経験を積んだことは今後の人生において糧となることと思います。様々なときがありましたが、大変充実した時間を学生生活の最後に過ごすことができたと考えております。また、こうした学生生活を支え、不自由なく育ててくださった両親に感謝致します。

皆様、本当にありがとうございました。