

## 1. 緒言

人口増加と経済発展に伴い、エネルギー需要の増加が予想され、エネルギーの安定供給や温室効果ガス排出の抑制が世界的課題となっている。しかも、現在のペースで世界中が化石燃料を消費すると、石油はおよそ40年分、天然ガスは62年分、ウランは61年分の可採埋蔵量のみと見積もられている。そのため、エネルギー資源の確保は、将来にわたって重要な課題である。その中で、メタンハイドレート(以下MH)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 $10^{16} \text{m}^3$ 、原始資源量は $10^{14} \text{m}^3$ と一般的にいわれている<sup>1)</sup>。この量は、天然ガスの原始資源量 $4.37 \times 10^{14} \text{m}^3$ と匹敵する。また、日本近海に日本の天然ガス消費量の100年分が埋蔵されているとの試算もあり、将来のエネルギー資源として実用化が期待されている。

MHの資源化には1)生産手法開発 2)環境影響評価 3)資源量評価の3点が主要な課題として挙げられる。特に、MHを資源化するためには、生産手法の確立が重要となってくる。MHは、水とメタンで構成されているため、生産・回収するためにはMHを原位置でガスと水とに分解することが必要不可欠である。

現在、資源利用に向け、3種類の回収法(加熱法、減圧法、インヒビター(分解促進剤)圧入法)が提案されているが、これらはいずれも海底の堆積層内でハイドレートをガスと水とに分解させ、メタンガスを生産する方法である。そのため、生産に大きな影響を及ぼすと考えられる、堆積層内の相平衡条件や分解挙動を評価する必要がある<sup>2)</sup>。

## 2. 研究の位置付け・目的

これまで、ハイドレートに対するインヒビターの影響に関する研究は、主に水-ガス等の比較的単純な系で行われてきた。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、海底下の堆積層を模擬したものは少ない。そのため、分解速度を議論するためには、まず砂層などの多

孔質体中の相平衡条件を検討する必要がある。

MH分解速度式は、Kim<sup>3)</sup>の提案したものが広くに用いられているが、多孔質体中の賦存環境には適用することが難しい。また、既往の研究の多孔質体中での分解速度式は、実験装置に対応したのもので、一般化されていない。

これらのことをふまえ、本研究では、インヒビターの影響を考慮した多孔質体中の相平衡条件を実験的に検討すると共に、シミュレーションに適用できる汎用的な平衡条件およびMH分解速度の予測式を提案することを目的とする。

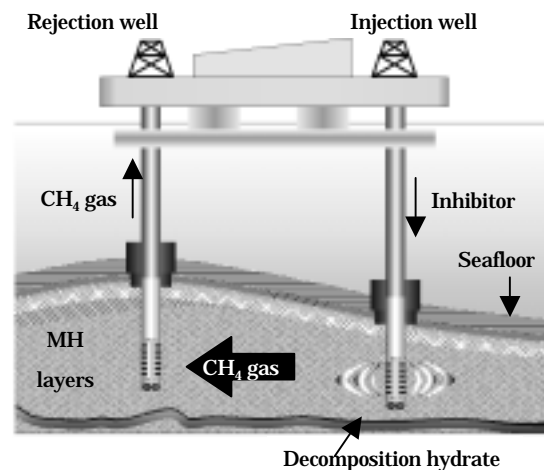


Fig. 1 MH資源生産の概念図

## 3. 多孔質体でのMH+インヒビター(メタノール)の相平衡条件の測定

### 3.1 目的

粒径の異なる3種類の多孔質体孔隙中に生成するMH相平衡条件に関して、純水及び5wt%、10wt%の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。

### 3.2 実験

実験装置はFig.2に示す。本実験装置は、多孔質体孔隙中における相平衡条件の測定を目的としており、温度と圧力の経時変化を測定することができる。

実験手順として、内部熱電対付き反応管(内径21mm、長さ200mm、耐圧12MPa)多孔質体を充填して水及びメタノールを圧入し、

所定の圧力に設定する。次にメタンガスを流し、出入口バルブを閉め、反応管を所定温度に設定したバスに浸す。MH 生成を確認した後、バスを 1K/h の速度で昇温し、実験を開始する。その際に、出入口圧力と内部温度を記録し、その結果から三相平衡条件を求める。

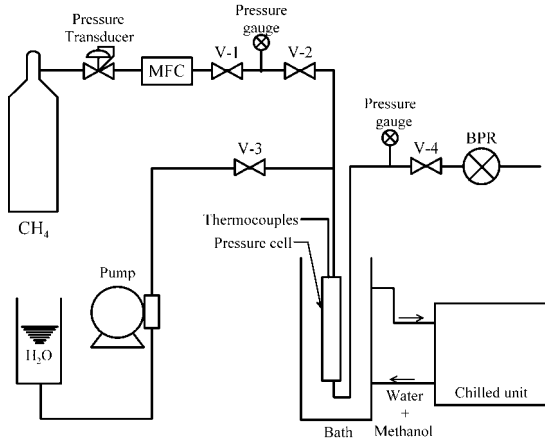


Fig.2 相平衡条件測定装置図

### 3.3 結果・考察

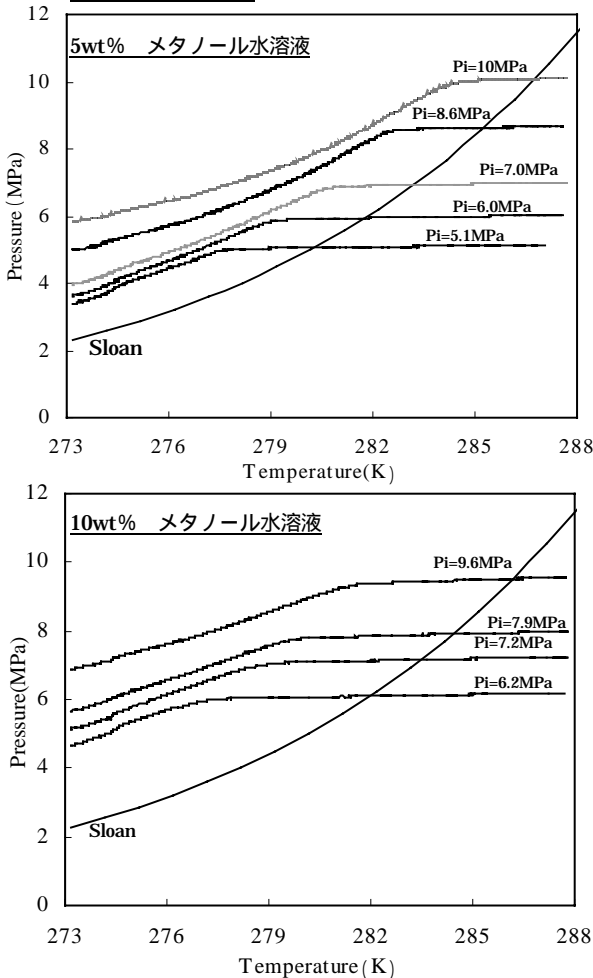


Fig.3 各メタノール濃度における相平衡条件の測定結果  
(豊浦標準砂 [216 μm])

Fig.3 に豊浦標準砂中での各メタノール濃度における相平衡条件測定結果を示す。Sloan の予測値<sup>4)3)</sup>よりも各相平衡条件結果が分解しやすい領域にシフトする結果となった。また、メタノール濃度が高いほどその傾向が顕著となることが確認された。個々の実験結果では、予測値と比較して相平衡曲線の傾きが緩やかになった。

これは、MH 生成に伴い、反応管内部の水が消費されるため、分解開始状態ではメタノール濃度が高くなり、温度上昇に伴う MH 分解によって濃度が変化することが考えられる。

( Fig.4 )

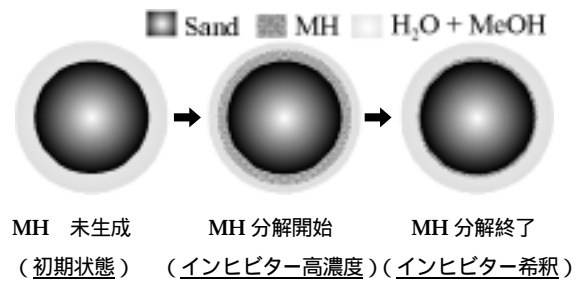


Fig.4 模擬堆積層中の MH 分解反応概念図

これらを考慮し、本実験では MH 分解終了点を、擬似的相平衡条件と定義する。各メタノール濃度における擬似的相平衡条件の実験結果を Fig.5 に示す。これらより 5wt%メタノール水溶液では粒径による差異は確認されなかった。また、10wt%メタノール水溶液については上記の 5wt%と比べて若干の差異はあるが全体的に同様の傾向がみられた。また、これらの結果から、多孔質体中でのインヒビター濃度変化における分解圧力予測のための実験式を以下のように導出した。

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

$$a = 2.00 \times 10^{-6} C^2 + 6.90 \times 10^{-4} C + 9.93 \times 10^{-2}$$

$$b = 7.52 \times 10^{-4} C^2 + 2.63 \times 10^{-2} C + 9.87 \times 10^{-1}$$

$P$  : 圧力 [ MPa ],  $T$  : 温度 [ K ],

$C$  : メタノール濃度 [ wt% ]

この実験式は、分解圧力を精度よく求めることができ、以降本研究で導出した分解速度式の圧力依存性の項の計算に使用される。

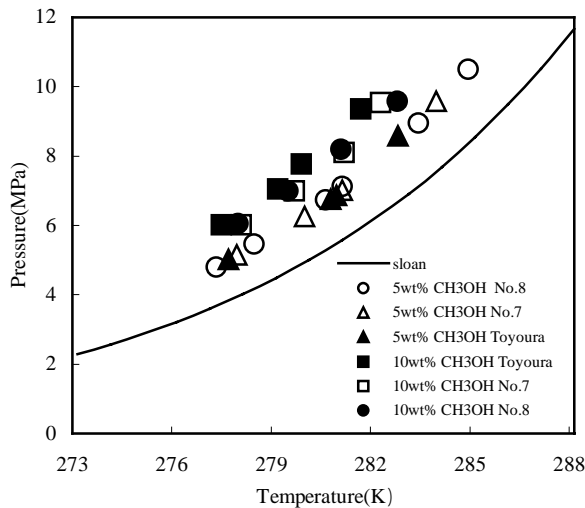


Fig.5 各メタノール濃度における擬似的相平衡条件の比較

#### 4. 多孔質体における MH+メタノールの分解速度に関する実験

##### 4.1 目的

MH 堆積層における分解に伴うガスの生産量を予測する上で、分解速度は重要なパラメータの1つである。本実験では、インヒビター存在下において、ガス生成速度を MH の分解速度として温度・粒径依存性について検討するとともに、MH 飽和率及び圧力依存性について一般化された MH の分解速度式の導出を行った。

##### 4.2 実験

Fig.6 に分解実験に使用する装置図を示す。反応管に砂を詰め、純水、続いてメタンガスを順に容器に導入した。恒温槽は2つ用意し、一方は生成用に、もう一方は分解用に使用した。分解実験に移行する際に、反応管を冷水槽より引き上げ、素早く温水槽に浸す手順で実験を行った。

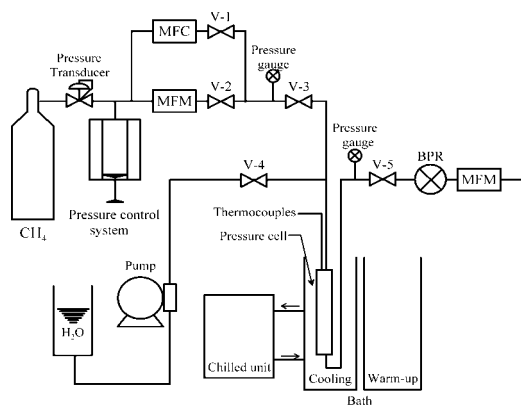


Fig.6 分解速度測定実験装置全体図

### 4.3 結果・考察

#### 4.3.1 分解速度式の導出

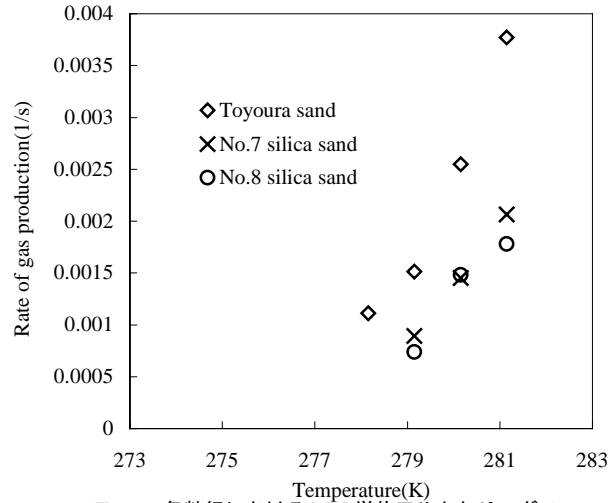


Fig.7 各粒径における MH 単位モルあたりのガスのモル生成速度

ガス生成速度の温度・粒径依存性についての結果を Fig.7 に示す。ガス生成速度は分解反応がほとんど進んでおらず、界面の分解濃度が供給濃度と等しく見なせる初速度法により取得した。この結果から以下の分解速度式が導出された。

$$R_{d0} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (D_A)^{0.7374}$$

$R_{d0}$ : 単位モルあたりのガス生成速度 [ 1/s ]  $A$ : 頻度因子 [ 1/(m<sup>3</sup>·s) ]  $E$ : 活性化エネルギー [J/mol]、 $D_A$ : 砂の平均粒径 [ m ]

また、5wt%、8MPa の条件で取得したデータを基準として、MH 飽和率及び圧力依存性の影響を加味することで以下のように分解速度式を拡張した。

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

$S_{h5wt\%}$ : 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)

#### 4.3.2 解析的検討による分解速度式の妥当性の検証

不均一反応場における MH 分解によるガス生産量を解明するために、内径 65mm、長さ 539mm の高圧容器内に模擬 MH 貯留層を作成し、メタノール圧入時の MH の分解挙動ならびに、ガスの産出挙動について検討した。メタノール濃度を 5wt% とした場合の温度分布を Fig.8 に示す。

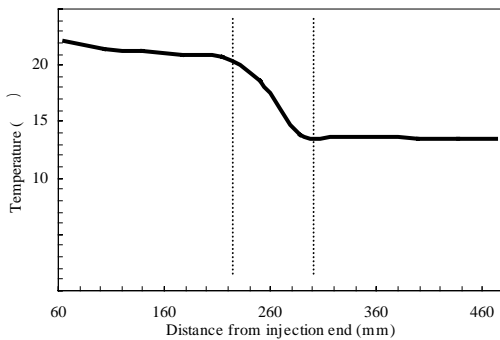


Fig.8 注入 200 分後における堆積層内の温度分布

図より、メタノール圧入による MH 分解時に、貯留層は上流側から 既分解域、分解進行域、MH 残存域の 3 つの区域に分かれる。MH の分解は吸熱反応であり、分解進行域では著しい温度低下が確認されている。またこの分解進行域は、貯留層内の極めて狭い区域に形成されており、時間とともに下流側に進行する挙動を示す。

分解速度式の妥当性の検証にあたり計算モデルを用いた。計算モデルは分解進行域の体積に対応させて均一反応場によって実験的に導出した前述の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、逐次的に計算を行い分解ガスの産出を評価した。

ここで、分解速度式において MH 飽和率を考慮に入れると分解初期段階の挙動はよく再現されるが、分解の進行に伴う MH 飽和率の低下によって極端に分解速度が小さくなるという傾向が示された。実際の MH 分解反応は、熱伝達や物質移動の影響によりこのような分解速度の低下が起こる可能性は低い。これに対し、MH 飽和率を考慮しない場合は、分解初期段階の挙動の再現性は低い反応全体の傾向が現実に近いと考えられる。よって計算では、MH 飽和率の項を考慮せずに、累積ガス産出量の算出を行った。

#### 実験結果と計算結果の比較

Fig.9 に分解速度式における計算結果と室内分解実験における実験結果の比較を示す。図より、圧入時の設定濃度を用いるとガス産出量の予測値が実験結果に比べてかなり大きくなるが、濃度をそれぞれ 0.7wt%、1.2wt% とすると実験結果と合うので、実際の濃度はこの程度の値に希釈されているものと考えられる。このことから、流体圧入による MH 分解反応は、分解開始時ではメタノールは分解界

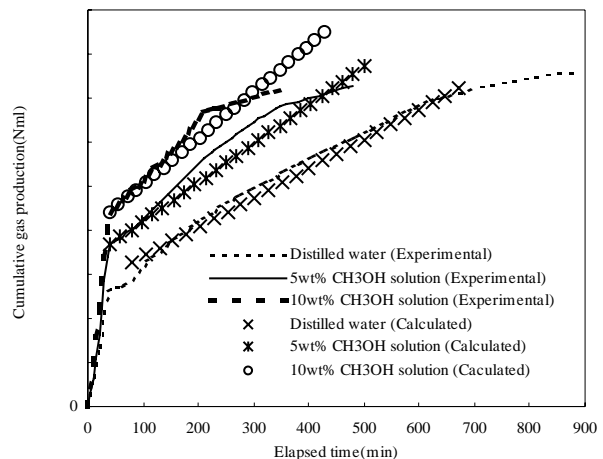


Fig.9 累計ガス産出量の経時変化（実験値と計算値の比較）

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推察される。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を精度よく予測するために有用となり、MH 生産シミュレータを構成する重要な要素式として活用することができる。

#### まとめ

- ・ インヒビター存在下における MH 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。
- ・ 多孔質体孔隙中に存在する MH 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求め、一般化した分解速度式を導出した。
- ・ 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、両者にはよい一致が認められた。また、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。

- 1) 佐藤幹夫, ガスハイドレート( ), 日本エネルギー学会誌, **80**,1064-1074(2001)
- 2) MH21 コンソーシアム平成 14 年度報告書: 独立行政法人産業技術総合研究所
- 3) Kim H. C. *et al.*, 'Kinetics of methane hydrate decomposition' Chemical Engineering Science, **42**,1645-1653 (1987)
- 4) Sloan, E. D., Clathrate hydrates of natural gases: Marceal Dekker, Inc.