

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

環境システムコース・地球環境工学分野

26646 佐野 孝一

1. 緒言

メタンハイドレート(以下 MH)は、水分子の水素結合により生じた籠(cage)と、その空隙を占有するメタン分子(guest 分子)で構成される固体であり、低温高压の条件下で生成する。MH は、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開発が期待されている。現在、天然 MH の資源利用に向け、3種類の回収法(加熱法、減圧法、分解促進剤注入法)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、堆積層内の分解挙動を評価する必要がある。

既往の研究では、堆積層内のメタンガス、水の移動を含めた総合的な MH 分解挙動の研究はなされているが、分解フロントに着目した分解速度式は報告されていない。そのため、MH の分解挙動は多くの場合、Kim らにより提案された式¹⁾を利用している。しかし、Kim の式は水溶液中に浮かぶ MH 粒子(以下、理想系・状態)を対象としており、天然の MH 貯留層を模擬していない。

したがって、本研究では MH 資源開発のための基礎研究として、理想系とは異なると考えられる多孔質体孔隙中に存在する MH の分解挙動を解明することを目的とする。

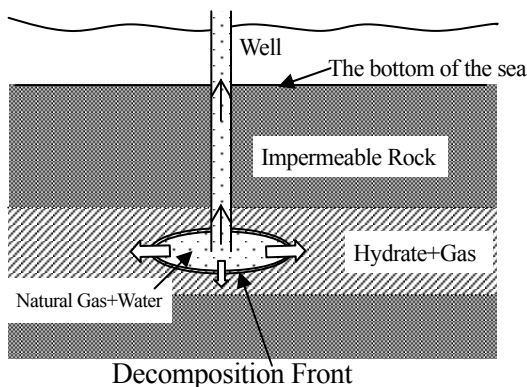


Fig. 1 天然 MH 貯留層の概念図

以下の2つの柱で、マイクロ、マクロ両面から研究を進める。

- ・孔隙内での MH 賦存環境の微視的観察
- ・多孔質体における MH の分解速度解析

2. MH 生成・分解に影響を与える現象の把握

最初に多孔質体における MH の生成・分解のマクロ的挙動を把握するため、粒径の異なる3種類の多孔質体中(豊浦標準砂 粒径 216 μm 、7号珪砂 粒径 126 μm 、および8号珪砂 粒径 85.2 μm)で MH を生成し、温度、圧力変化を測定した。反応管はステンレス製管型容器(内径 50 mm、長さ 200 mm、耐圧 14.7 MPa)を使用し、砂、メタン、水を充填した。一連の実験の MH 生成点を Fig. 2 に、MH 生成時

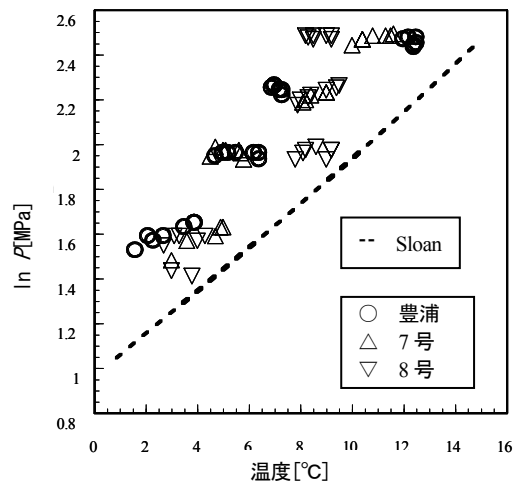


Fig. 2 MH の生成点

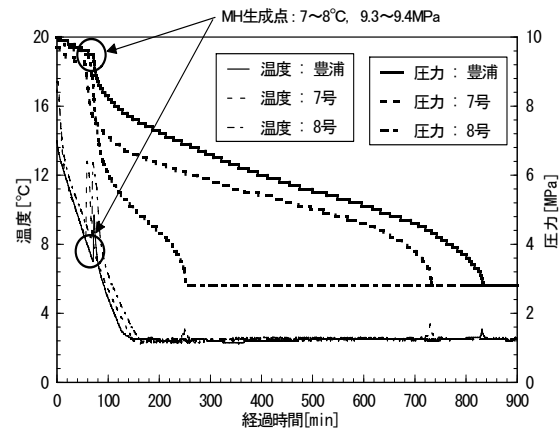


Fig. 3 MH 生成時の温度・圧力の変化

の温度・圧力の変化を Fig. 3 に示す。

その結果、MH の生成点はばらつきがあるが砂の粒径に依存しない一方で、MH 生成時の温度・圧力の変化、特に圧力変化は粒径に依存し、小さいほど圧力低下が著しく、MH 生成速度が大きいことがわかった。この生成速度の違いは、次の2通りの原因が考えられる。

- ①ガス移動が制限される程度で起こる流動上の原因
- ②ハイドレート生成面の大きさの違いによる生成自体の原因

この予備実験により、分解速度解析には堆積層の粒径の違いによる考察が不可欠であり、上記の原因の解明を含めた孔隙内での挙動観察の必要性を示す結果となった。

3. 孔隙内での MH 賦存環境の微視的観察

3.1 目的

孔隙内をラマン分光法、顕微鏡で観察し、孔隙スケールで MH の賦存場所、孔隙の占有状態の確認等を行う。

3.2 実験

ラマン分光および顕微鏡で観察が可能となるようにガラス製の窓のついた高压容器(内容積 4 ml 耐圧 17 MPa)に、砂、水、メタンガスを充填した。その後ラインから取り外し、冷却装置で容器を冷やしながらか MH を生成させた。その生成時にラマン分光法を用い、MH の成長の様子や賦存場所を観察、測定した。

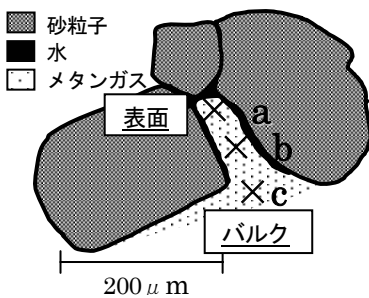


Fig. 4 孔隙内での観察場所の図

孔隙内での MH の賦存場所を確認するため、バルクと砂粒子表面におけるハイドレーートの生成の様子を対比できる、3 方を砂粒子に囲まれた場所に注目した(Fig. 4)。

ラマン分光法により、Fig. 4 のように MH の生成挙動を 3 箇所測定し、砂粒子表面からバルクに向かってそれぞれ a、b、c とした。ここでは測定したラマン分光結果を用い、孔隙内での MH 生成挙動の定性的評価を行った。

3.3 結果・考察

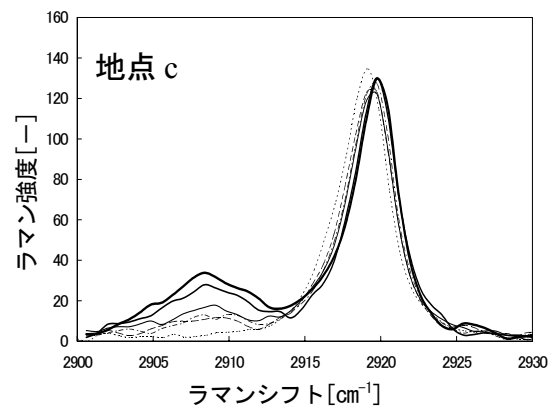
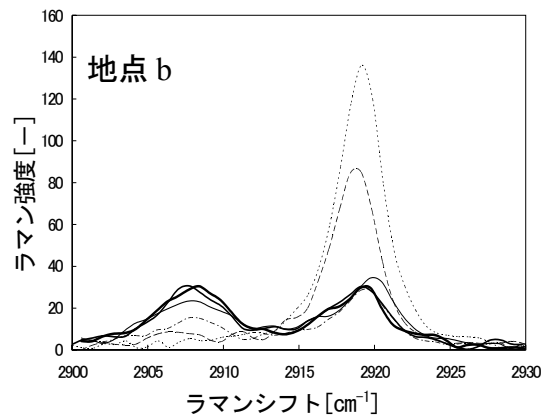
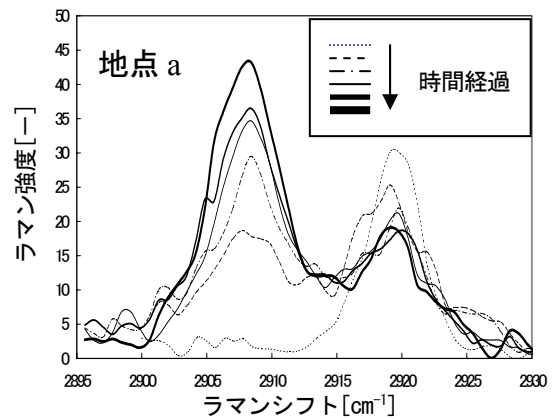


Fig. 5 地点 a,b,c におけるラマン分光測定結果
MH の L-cage のスペクトル 2908 cm^{-1}
メタンガスのスペクトル 2919 cm^{-1}

地点 a、b、c におけるラマン分光測定結果を Fig. 5 に示す。

地点 a、b、c の測定結果を比較すると、砂粒子の表面に近い方が MH が早く生成することがわかる。ハイドレートはよく氷の反応と比較され、類似すると言われるが、孔隙中の水が氷に状態変化するとき、バルク側の水から変わる反応と異なる挙動である。この現象は、気液界面の存在場所が鍵となると考える。水分子は砂粒子の表面を覆ったり、また小さな孔隙においてはその隙間を埋める形で存在する。したがって、標準的な大きさの孔隙においては、水とガスが接触する場所である気液界面が、砂粒子表面近傍にできる。その界面でハイドレートが生成し、選択的にではなく、結果的に砂粒子表面をハイドレートが覆う形となると考えられる。

地点 c のラマン分光測定結果は、ハイドレートが成長してもメタンガス相が存在することを示すものであり、孔隙内は MH 相+水相+ガス相の三相平衡状態であることがわかる。砂粒子の表面に MH 相、続いて水相、そして孔隙の中心部分にメタンガスが存在する (Fig. 6)。

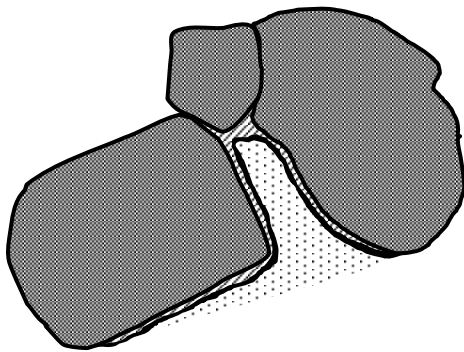






Fig. 6 孔隙内での三相(ガス相、水相、MH 相)の図 (砂粒子  MH  水  メタンガス )

したがって、本研究の反応管中の MH 量は、多孔質体表面積 A と MH の堆積した厚さ a_H の関数と考えることができる。

4. 多孔質体における MH の分解速度解析

4.1 目的

MH 生産シミュレータ開発に当たり、多孔質体孔隙中に存在するハイドレートの分解速度式が必要である。本研究では、ガスの生成

速度(産出速度)を MH の分解速度として、その温度・圧力依存性について検討するとともに、MH の単位体積当たりの分解速度として定式化を進める。

4.2 実験

Fig. 7 のラインを用いて分解実験を行った。ステンレス製の管型容器(内径 21 mm、長さ 200 mm、耐圧 12 MPa)に砂を詰め、水、続いてメタンガスを順に容器に送った。恒温槽は 2 つ用意し、一方は生成用(冷水)に、もう一方は分解用(温度の影響を検討する際に用いる)を使用した。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。

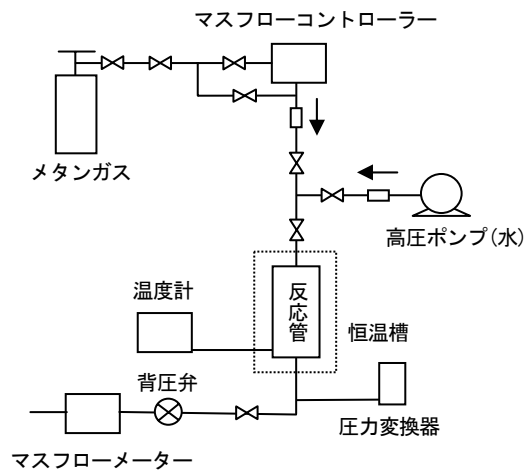


Fig. 7 MH 分解実験の装置図

4.3 結果・考察

4.3.1 Kim の式との比較

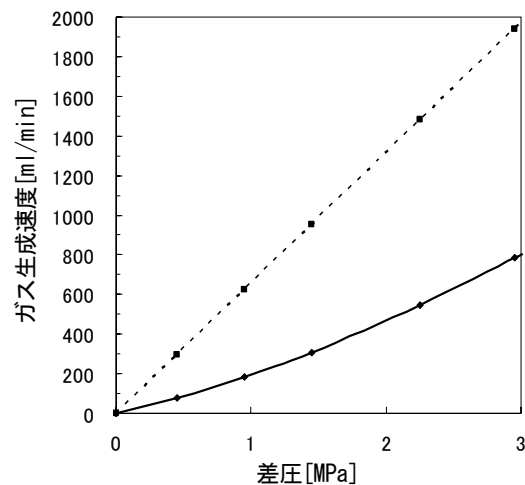


Fig. 8 本研究の実験結果と Kim の式により求めたメタンガス生成速度との比較
実線:実験結果、破線:Kim の式

Kim の式

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

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

k_d はハイドレートの形状に因らない係数である。本研究で求めたハイドレート相、水相界面の面積を Kim の式にあてはめ、実験結果と比較した。Fig. 8 を見ると多孔質体孔隙中に存在する MH の分解速度と Kim の式から算出した理想状態における分解速度とは大きく異なることがわかる。その理由として、流動状態の低下により、本研究において使用した多孔質体(砂)粒子のつくる孔隙それぞれが 1 つの反応容器のようになり、分解の driving force となる差圧(平衡圧力と実験圧力との差)が設定した程に得ることができないと考える。ただ、依然として流動律速と分解律速の 2 通りの可能性がある。

4.3.2 ガスの流動律速と MH の分解律速

多孔質の粒径を変え(豊浦標準砂 212 μm 、8号珪砂 85.2 μm)、MH の分解を行った。その結果を Fig. 9 に示す。

多孔質体粒子の粒径が小さい場合、MH の分解速度は特異的な挙動を示す。差圧が小さい領域では、大きな粒子の分解と同様に、差圧が大きくなるにつれて分解速度も大きくなる。続いて差圧がある値以上になると、分解速度が差圧に依存しない領域となる。そして、再び差圧に依存する領域となる。

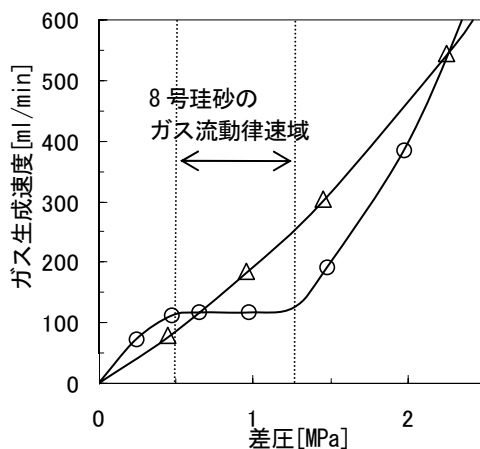


Fig. 9 豊浦標準砂と 8号珪砂のガス生成速度 (283.16 K ○:8号珪砂 △:豊浦標準砂)

この実験により、孔隙内での MH 分解挙動

について次のような知見を得た。

- 分解速度が差圧に依存する部分は MH の分解律速であると考えられる
- 分解速度が差圧に独立な部分は、ガス流動律速であると考えられ、一定以上の差圧が得られると再び差圧に依存する分解律速となる

4.3.3 定式化

反応管内に存在するハイドレート量(ハイドレートの飽和率)、多孔質体の粒径、差圧を変化させて得た MH の分解律速領域の分解速度を、初速度法により定式化した。

MH の分解律速の実験式

$$-\frac{dn_H}{dt} = k(S_H)^{0.474} (D)^{-0.822} (P_e - P)^{1.21}$$

n_H : ハイドレート中のメタンの物質質量 S_H : ハイドレートの飽和率 D : 砂の粒径 P_e : 三相平衡状態での圧力 P : 実験圧力

3 の孔隙内での MH 賦存環境の微視的観察で得た MH の賦存環境を元に、ハイドレートの飽和率に変わって砂の表面積 A とハイドレートの厚さ a_H を代入すると

$$-\frac{dn_H}{dt} = k'(A \times a_H)^{0.474} (D)^{-0.822} (P_e - P)^{1.21}$$

となる。MH の分解律速領域の分解速度は表面積に依存し、分解がハイドレート表面で起こると仮定すると、分解速度は表面積の平方根に比例するといえる。圧力については相関値 0.998 と高い値が得られた。

まとめ

- 天然 MH の分解挙動は、多孔質体粒子から受ける影響の評価が不可欠である。本研究では、多孔質体孔隙中に存在する MH の分解挙動について 2 通りあることを確認し、MH 分解律速の実験式をたてた。
- 孔隙内の MH 分解反応において、物質移動律速と分解律速が存在し、ハイドレート分解による天然ガスの生産において、このような特徴を理解して、単一的な方式ではなく、適材適所の生産方式を開発する必要がある。

参考文献

- 1) Kim H. C. *et al.*, *Chemical Engineering Science*, **42**,1645-1653(1987)