論 説
 Original Article

メタンハイドレートコアの減圧法実験におけるガス生産律速因子の解析*

今野 義浩**・増田 昌敬***・大山 裕之****・栗原 正典*****・大内 久尚*****

(Received September 16, 2008 ; accepted January 9, 2009)

Analysis on factors that determine the gas production rate during depressurization of methane hydrate cores

Yoshihiro Konno, Yoshihiro Masuda, Hiroyuki Oyama, Masanori Kurihara and Hisanao Ouchi

Abstract : Depressurization method is regarded as a promising gas production technique from methane hydrate reservoirs. There are three major factors that determine gas production rate by depressurization : kinetics of hydrate dissociation, gas flow through the reservoir, and heat transfer to the dissociating zone. As the gas productivity of methane hydrate wells significantly changes depending on the factors that determine the rate, it is important to find the most governing factor. To find such rate-determining factors, we developed a new method by introducing formulations of three potential methane fluxes generated by kinetics of hydrate dissociation, gas flow and heat transfer.

The proposed method was applied to the analysis of hydrate dissociation and gas production behaviors in laboratory scale depressurization experiments on artificial methane hydrate cores. From the calculation and comparison of those rate-determining factors, we concluded that gas productions in those experiment cases were mainly limited by heat transfer. Hydrate dissociation rates during the experiments were well matched with the methane fluxes calculated by heat transfer, which increased in proportion to the heat flux into the core. According to the core experiment results, gas production rate from depressurization of high-permeability hydrate cores is probably limited by heat transfer. Future application of this method to the analysis for hydrate reservoir performance should give us a clue to finding a best production method.

Keywords : Methane hydrate, dissociation, production, rate-determining factor, depressurization, simulation, experiment

1. はじめに

メタンハイドレート (以下, MH と記す) は, 水分子とメタン分子からなる包接化合物で, ガスハイドレートの一つである。MH は世界中の永久凍土地域や海底下に存在することが確認・推定されており, 新たな天然ガス供給源として注目を集めている。

MH 層からのガス生産手法は未だ確立されていないが, 主に検討されている手法は, MH 層まで掘削した坑井から何らかの刺激を貯留層に対して与えることで MH を原位置でガスと水に分解し, 坑井を通してガスを地上に回収する

る MH 分解採取法である。そのなかでも, 分解促進剤などを注入することなく, 地熱のみを利用して MH を分解する減圧法は, 経済的・環境的観点から有望であり, これまで, MH コアを用いた室内分解実験とフィールドを対象とした数値計算による研究で, その有効性が報告されている (Masuda *et al.*, 2005 : Konno *et al.*, 2006 : Moridis *et al.*, 2007 : Kurihara *et al.*, 2008)。また, 2008 年 3 月にはカナダ北西準州・マッケンジーデルタ陸域において世界で初めて減圧法による産出試験が実施され, MH から約 6 日間の連続的なガス生産に成功した (メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム, 2008)。

本研究では, 生産手法として今後の適用が期待される減圧法について, MH 分解過程の検討を通じてガス生産の律速因子を評価する方法を構築し, コア実験におけるガス生産挙動の特徴を解析した。

2. 減圧法による MH 分解とガス生産

2.1 減圧法の原理とガス生産の律速因子

減圧法は, MH 層まで掘削した坑井内の水をポンプでくみ上げ, MH 層の圧力を減圧することによって, MH を分解させ, MH の分解潜熱を MH 層および周囲の地層の地熱

* 平成 18 年 5 月 31 日, 平成 18 年度石油技術協会春季講演会個人講演
 The 2006 Technical Meeting of the JAPT, May 31, 2006, Miyagi, Japan

平成 20 年 6 月 11 日, 平成 20 年度石油技術協会春季講演会個人講演
 The 2008 Technical Meeting of the JAPT, June 11, 2008, Niigata, Japan

** 東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 Dept. of Systems
 Innovation, School of Eng., Univ. of Tokyo

*** 東京大学大学院工学系研究科エネルギー・資源フロンティアセンター
 Frontier Research Center for Energy and Resources (FRCER), School of
 Eng., Univ. of Tokyo

**** 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究ラボ Methane Hydrate
 Research Laboratory, National Institute of Advanced Industrial Science
 and Technology (AIST)

***** 日本オイルエンジニアリング開発技術部, Japan Oil Engineering Co.
 Ltd., Petroleum Eng. & Consulting Dept.

図1 減圧法適用による貯留層内でのMH分解の進行模式図

図2 孔隙内でのMH分解と流体流動

から供給する手法である。生産井の減圧によって貯留層内でMH分解が進行していく様子を図1に示す。減圧法によるガスの生産過程は、MHの分解反応、伝熱による熱供給、流体の流動の3つの現象から成り立つ。

図2には、孔隙内でのMH分解反応、熱供給、流体移動の関連を示す。孔隙圧を下げると、孔隙内の熱を利用してMHは分解する。MH分解反応により発生したメタンガスは孔隙水とともに流動・排出される。MH分解反応は吸熱反応であるため孔隙温度が低下するが、系外からの熱伝導による熱供給を受けてMH分解反応は継続する。MH層からのガス生産は、この3つの現象（MH分解反応、ガスの流動、伝熱）のうち、最も速度の遅い現象に律速される。

圧力・温度がMHの分解領域に保たれるのに十分な、ガスの流動・排出および熱の供給条件が満たされた場合、ガス生産レートは、MH結晶が分解し、メタン分子がMH結晶から離脱する速度と等しくなる。このとき、ガス生産は分解反応律速である。発生したガスを坑井から速やかに排出できず、圧力をMH分解領域に保持できない場合、孔隙内を坑井に向かって流れるガスの速度がガス生産速度となる。この状態では、ガス生産は流動律速となる。一方、MH分解潜熱を補うだけの熱が供給できず、温度が新たな平衡温度に向かって低下する場合、熱の供給速度がガス生産速度を決め、ガス生産は伝熱に律速される。

2.2 MH層の状態変化とガス生産律速

図3のP-T図に、減圧法を適用した場合のMH層内の圧力・温度の変化経路を示す。図中の実線は、MH-水-ガスの3相平衡曲線である。MH層の初期圧力・温度は、MHの安定領域に存在する(①点)。減圧法では、初期圧力(①の圧力)から、生産圧力(③、④の圧力)まで坑井圧力を下げる。しかし、MH層内の圧力は生産圧力まです

図3 減圧法におけるMH層内の圧力・温度の変化経路

ぐに低下するわけではなく、以下のような経路をたどる。

まず、初期状態①から3相平衡曲線上の②点まで圧力が低下する過程では、MHは安定領域内にあるため分解しない。このとき、MH層内では減圧に伴う流体流動のみが生じる。フリーガスが存在すれば、ガスの断熱膨張によって温度は若干低下する。

MH層内の圧力が3相平衡状態②に移行すると、MHの分解が始まる。MHの分解潜熱(吸熱量)に比べて地熱の供給量が小さい場合は、MH層の温度は低下する。このとき、MH層の圧力・温度は3相平衡曲線近傍をたどりながら生産圧力に対応する新たな平衡状態③に移行する。この状態変化の速度は、流体の流動に依存しており、MH層の浸透率が高い場合は比較的早期に②から③の圧力に減圧するが、浸透率が低い場合は減圧に時間を要する。浸透率が著しく低い場合は、分解によって発生したガスの蓄積および周囲地層からの流体の供給によって、圧力は再び上昇する。また、MHの生成潜熱(発熱量)および地熱の供給によって温度も上昇し、圧力・温度は状態①に向かう。状態③に移行後は、MHは周囲からの熱供給により分解が継続し、分解が終了した時点で、周囲地層からの流体および地熱の供給によって、状態①に向かって圧力・温度が上昇する。以上の分解過程におけるガス生産律速因子は伝熱または流動である。

一方、流体流動および地熱の供給速度がMH分解反応に比べて著しく速い場合は、熱力学的な平衡状態に達することなく、MHは分解する。MH層の圧力・温度は分解開始時の状態②から④へ直接移行し、状態④においてMH分解が継続する。この経路でのガス生産は、MH分解反応律速である。

以上のように、MH層の浸透率(層内の流体移動速度)と地熱の供給速度の大きさに依存して、圧力・温度の変化経路とガス生産の律速因子は変化する。貯留層内の流体の流動や熱供給の速度は限られており、また、MH層の浸透率はMH分解により改善されるので、ガス生産がどの因子に律速されているかを判断するのは簡単ではない。

3. ガス生産律速因子の評価方法

3.1 概要

減圧法は、MH層の圧力を減圧することでMHの分解を

開始させる手法であるため、流動が長期間律速し減圧の困難な条件下では適用できない。また、MHの分解は地熱の供給によって継続するため、伝熱律速条件下において地熱の供給速度が小さい場合は生産性が低い。どのような条件下でどの現象がガス生産律速因子となるかを把握することは、MH層のガス生産能力を評価する上で重要である。これまで、ガス生産律速因子を把握する研究として、分解面を仮定した解析モデルによる検討が行われている (Hong *et al.*, 2003)。しかし、MHと流動性を持つガス・水が共存するMH層に減圧法を適用した場合、MHは分解面を作らず、空間的な分解領域を形成するため、分解面を仮定した検討には限界があった。また、MHの分解に伴う浸透率や熱伝導率などの物性値の変化によってガス生産律速因子は生産の各段階で変化するが、解析モデルではこれらの物性値を一定として扱った。そこで本研究では、MHの分解反応、流体の流動、伝熱によるメタン湧き出し速度をそれぞれ定義し、それらを比較することによって、時間的・空間的に変化するガス生産律速因子を把握した。

3.2 メタン湧き出し速度の定義

図4に示すように、MHとガス・水が共存する半無限次元の多孔質媒体（初期圧力 P_i 、初期温度 T_i ）において、生産面（Production surface）圧力を P_0 に減圧することでMHを分解する状況を想定する。MHの分解は、斜線部で示される空間的な広がりを持った領域内で進行する。ここでは、ある時間におけるMHの分解領域を1つのブロックとみなし、空間的な分解領域から単位時間あたりに湧き出すメタン量をメタン湧き出し速度と考える。MHの分解反応、流体の流動、伝熱によるメタン湧き出し速度を、以下のように定義する。

(1) MHの分解反応によるメタン湧き出し速度

MHの分解反応では、初期温度 T_i に対応する3相平衡メタンフガシティー $f_g(T_i)$ と生産圧力におけるメタンフガシティー f_0 の差が考えられる最大の分解推進力であり、この推進力でMHは分解し、ガスが発生する。MHの分解反応が Clarke & Bishnoi (2001) の速度式に従うと仮定し、MH表面での分解反応によるメタン湧き出し速度 n_{D, CH_4} を以下の式で定義する。

$$n_{D, CH_4} = K_d(T_i) A_{ps} (f_g(T_i) - f_0) A \Delta L \phi S_H M_g \quad (1)$$

ただし、

$$K_d(T) = K_{d0} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (2)$$

図4 空間的な領域で進行するMH分解の概念図

ここで、分解速度定数 K_d は、初期温度における値とし、(2)式から計算する。多孔質媒体内におけるMH分解の反応速度は明らかになっていないため、(2)式における固有分解速度定数 K_{d0} および活性化エネルギー ΔE は、Clarke and Bishnoi (2001) の文献値を仮定し、それぞれ、 $3.6 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 、 81 kJ/mol を用いる。また、MHの表面積はMH飽和率に比例すると仮定し、比表面積には Clarke and Bishnoi (2001) の文献値 $0.75 \mu\text{m}$ を用いる。MH飽和率は時間の関数とする。

(2) 流動によるメタン湧き出し速度

メタンガスの流動では、初期圧力 P_i と生産圧力 P_0 の差が考えられる最大の流動推進力（圧力差）であり、この圧力差で既分解領域を流動しながら生産面に到達するメタンが、分解領域からのメタン湧き出しとなる。ガスの流れがダルシー則に従うと仮定し、流動によるメタン湧き出し速度 n_{F, CH_4} を以下の式で定義する。

$$n_{F, CH_4} = \frac{k_{Dg, ave}}{\mu_{g, ave}} \frac{P_i - P_0}{L_1} A \rho_{mass, g, ave} \quad (3)$$

ここで、ガス有効浸透率 $k_{Dg, ave}$ には、分解領域と生産面の間の平均値を、ガスの粘度・密度には分解領域内の平均値を用いる。これらの物性値は時間の関数とする。

(3) 伝熱によるメタン湧き出し速度

伝熱では、初期温度 T_i と生産圧力に対応する3相平衡温度 T_0 の差が考えられる最大の熱伝導推進力（温度差）であり、この温度差で熱は温度境界面から分解領域に移動し、MHの分解潜熱として消費される。それによって発生するメタンが分解領域からのメタン湧き出しとなる。MH分解領域への定常熱伝導を仮定し、流入したすべての熱がMHの分解潜熱として瞬時に利用されると考えることで、伝熱によるメタン湧き出し速度 n_{H, CH_4} を以下の式で定義する。

$$n_{H, CH_4} = \lambda_{ave} A \frac{T_i - T_0}{L_3 - L_2} \frac{1}{\Delta H(T_0)} M_g \quad (4)$$

ただし、

$$\Delta H(T) = 4.184 \times (13521.0 - 4.0 \times T) \quad (5)$$

ここで、有効熱伝導率 λ_{ave} には、温度境界と分解領域の間の平均値を用い、時間の関数とする。MHの分解潜熱は、3相平衡温度 T_0 での値とし、(5)式 (Holder *et al.*, 1988) で計算する。

3.3 律速因子の判定

MHの分解反応、流動、伝熱によるメタン湧き出し速度のうち、最も遅い速度にガス生産レートは律速される。(1)、(3)、(4)式で計算されるメタン湧き出し速度を比較することにより、MH分解領域が空間的な分布を有する場合においても、減圧法によるガス生産の律速因子を把握することが可能になる。

4. コア実験でのガス生産律速因子の解析

4.1 実験装置および方法

実験試料には、直径 50 mm、長さ 150 mm の円筒形の模擬 MH コアを用いた。湿潤砂をゴムスリーブ内に充填して作成した模擬堆積物中に純度 99.9% の高純度メタンガスを圧入し、低温高压条件に維持することで MH を生成した。MH 生成後は、平衡温度付近の純水を MH コアに圧入することで孔隙内のメタンガスを水に置換した。

MH コアは、図 5 に示すコアホルダー内で圧力・温度を安定領域に保持した。ゴムスリーブの外側はシリンジポンプから送り込まれた水が満たしており、その水压により MH コアに 11.5 MPa の拘束圧を付加した。また、MH コアの両端面に位置するエンドキャップの一方は可動式であり、軸方向からも側面方向と同じ拘束圧を付加した。圧力容器の外側には、恒温槽から供給するラインの循環用ジャケットと保温材を圧力容器の大半を覆うように設置した。拘束圧を付加する水の温度が一定となるようにライン温度を制御した。MH コアの側面からは最大 8 本のセンサーが挿入でき、本実験では、MH コア表面の温度を 3 点、MH コア中心部の温度を 3 点計測した。また、MH コア両端面における温度・圧力も計測した。図 6 に圧力・温度の測定位置を示す。

分解実験は、MH コアの生産面を平衡圧力以下に減圧することで行った。実験中、MH コア周囲の温度および生産面の圧力を一定に保った。MH コア表面・内部の温度、両端面の圧力に加え、ガス・水の生産量をそれぞれ計測した。

図 5 コアホルダーの概要

図 6 圧力・温度の測定位置

表 1 実験の初期・境界条件

Exp. Number	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
P_i (MPa)	10.5	10.5	10.4
P_0 (MPa)	6.1	5.9	4.1
T_i (K)	285.85	285.65	285.65
T_∞ (K)	285.85	285.65	285.65
Φ	0.405	0.386	0.396
S_H	0.59	0.859	0.272
S_w	0.295	0.129	0.482
S_g	0.115	0.012	0.246
$k_{D_{ui}}$ ($\times 10^{-15} \text{m}^2$)	650	20	785
λ_{ave} (W/mK)	2.54	2.61	2.57

表 1 に実験の初期・境界条件を示す。実験は、初期の MH 飽和率、浸透率、生産時の圧力を変化させて、複数回実施した。実験の詳細は Oyama *et al.* (2008) を参照されたい。

4.2 実験結果

MH コアの実験面の圧力を P_0 に設定すると、MH の分解が始まり、分解反応による吸熱のためコア内温度は低下する。生産圧力に設定してからの累計ガス生産量の挙動を図 7 に、生産面の逆側端面の圧力 P_1 の挙動を図 8 に示す。いずれの実験においても、生産圧力に設定した後すぐにガスの生産が始まり、生産面の逆側端面の圧力 P_1 は生産圧力に向かって低下した。生産圧力が約 6 MPa である Exp. 1 と Exp. 2 は同様のガス生産挙動を示し、MH 飽和率の大きい Exp. 2 の方が、ガス生産期間が長くなった。一方、生産圧力および MH 飽和率が他の実験に比べて低い Exp. 3 では、ガスの生産速度は速く、生産期間は短くなった。

図 9 には、生産圧力に設定してからのコア中心部 T_2 で

図 7 累計ガス生産量の時間変化

図 8 生産面の逆側端面圧力 P_1 の時間変化

図9 コア内温度 T_2 の時間変化

測定した温度履歴を示す。コア内温度 T_2 は、減圧直後に生産圧力（約 6 MPa または約 4 MPa）に対応する平衡温度（約 281.5 K または約 277.7 K）まで低下し、MH 分解中はその温度を維持した。そして、分解が終了した後に、コア内温度 T_2 は初期温度に向かって上昇した。

図 10 には、ガス・水の物質収支から求めたコア内の平均 MH 飽和率の時間変化を示す。いずれの実験においても、コア内平均 MH 飽和率は一定の速度で減少していることが分かる。これらの結果から、コア内平均 MH 飽和率と減圧開始からの経過時間の相関式を線形近似によって導出した。Exp. 1 における平均 MH 飽和率と経過時間の関係は、

$$S_H = -0.0040t + 0.49 \quad (6)$$

Exp. 2 における平均 MH 飽和率と経過時間の関係は、

$$S_H = -0.0041t + 0.66 \quad (7)$$

Exp. 3 における平均 MH 飽和率と経過時間の関係は、

$$S_H = -0.0085t + 0.20 \quad (8)$$

である。ここで、(6)～(8) 式における傾きが MH 飽和率の減少速度 [1/min] を表している。MH 飽和率の減少速度は体積比の減少速度であるため、孔隙体積、MH 密度、メタンガスの分子量を乗じることにより、MH 分解速度に変換する。

$$n_{Exp., CH_4} = V_{pore} \rho_H M_g D_{S_H} \cdot \frac{1}{60} \quad (9)$$

図 11 は、(9) 式を用いて変換した各実験における MH 分解速度を境界温度 T_∞ と生産圧力に対応する平衡温度 T_0 の差（以下、温度差と記す）に対してプロットしたものである。この図から、MH 分解速度は温度差に比例して増加

図10 コア内平均 MH 飽和率の時間変化

図11 MH 分解速度と温度差の関係

したことがわかる。生産圧力がほぼ等しい Exp. 1 と Exp. 2 では、温度差が等しくなるため、MH 分解速度もほぼ同じ値を示した。一方、ほかの実験に比べ生産圧力が低い Exp. 3 では、温度差は大きくなるため、MH 分解速度も大きな値を示した。MH の分解には、MH コアの顕熱および MH コアへ流入する熱が使われる。砂・MH・水の密度を 2,650 kg/m³, 910 kg/m³, 1,000 kg/m³, 比熱を 800 J/kg・K, 2,080 J/kg・K, 4,184 J/kg・K とすれば（理科年表, 1990 : Sloan, 2007）、砂・MH・水が持つ顕熱は、Exp. 1 および Exp. 2 では約 2.8 kJ, Exp. 3 では約 5.4 kJ となる。一方、(5) 式に MH の物質質量を乗じることによって計算した平衡温度における MH 分解潜熱は、Exp. 1 では約 27 kJ, Exp. 2 では約 37 kJ, Exp. 3 では約 12 kJ である。MH 分解潜熱は顕熱の 2～13 倍となっており、MH の分解には、顕熱に加え MH コアへ流入する熱が使われていたことが分かる。温度差の増加は、MH コアの顕熱および MH コアへ流入する熱を増加させるため、MH 分解速度は温度差に比例して増加したと考えられる。

4.3 数値計算

コア実験におけるガス生産の律速因子をより詳細に解析するため、コア実験のシミュレーションを行った。計算には、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアムで、筆者らの研究グループが開発中のハイドレート貯留層シミュレータ、MH21-HYDRES (MH21 Hydrate Reservoir Simulator) を用いた。シミュレータの理論の詳細は、Masuda *et al.* (2005) を参照されたい。

図 12 に示す r - z 円筒座標系のグリッドシステムを使用し、MH コアおよび側面のゴムスリーブを計算対象とした。 r 方向がコアの半径方向、 z 方向がコアの長さ方向に対応している。初期温度・圧力、境界温度、生産面の圧力には、実験の計測値を入力データとして与えた。コア物性（コア

図12 グリッドシステム

図 13 ガス・水の累計生産量の比較

図 14 生産面の逆側端面圧力 P_1 の比較 図 15 コア内温度 T_1 , T_2 , T_3 の比較

サイズ、孔隙率、浸透率、初期飽和率)についても同様に、実験の計測値を入力データとして与えた。

ここでは、Exp.1 について、実験結果と数値計算結果の比較を示す。図 13 は、ガスおよび水の累計生産量の時間変化についての比較である。図 14 には生産面の逆側端面圧力 P_1 の時間変化を、図 15 にはコア内温度 T_1 , T_2 , T_3 の時間変化をそれぞれ示す。

数値計算は、実験のガス生産挙動を適切に再現しており、水生産挙動についても、若干の差異はあるものの傾向をよく再現した。生産面の逆側端面の圧力 P_1 については、数値計算結果と実験結果は一致した。また、コア内温度については、MH 分解後の T_3 の挙動に若干の差異がみられるものの、 T_1 , T_2 の挙動については、MH 分解中・分解後ともによく一致した。以上のように、実験の計測値を入力データとして与えることで、MH21-HYDRES による計算結果は実験結果を適切に再現できる。

4.4 ガス生産律速因子の解析

数値計算では、減圧法実験におけるコア内の浸透率分布、飽和率分布等の時間変化に関する情報が得られる。これらの情報と前述した評価方法を用いて、コア実験におけるガス生産律速因子を解析する。解析では、図 12 のグリッドシステムの斜線部で示すように、MH コアのある断面における要素全体をユニットと名づけ、ユニットごとにメタン湧き出し速度を求めた。

4.4.1 メタン湧き出し速度の計算

(1) MH の分解反応によるメタン湧き出し速度

生産面から n 番目のユニットに存在する MH の平均飽和率を $S_{H,n}$ として (1) 式の定義に従うと、分解反応によるメタン湧き出し速度は (10) 式で計算される。 $S_{H,n}$ は数値計算で得られる情報から決定する。

$$n_{D,CH_4} = \pi R_5^2 \Delta L_n K_d(T_i) A_{ps}(f_e(T_i) - f_0) \phi S_{H,n} M_g \quad (10)$$

(2) 流動によるメタン湧き出し速度

コアの生産面からガス・水が生産されるので、生産面に向かう一次元の流れを考慮して、メタン湧き出し速度を計算する。単位ユニットからのメタン流量は、ユニット内の各グリッドからの流量の総和である。(3) 式の定義に従うと、生産面から n 番目のユニットでの流動によるメタン湧き出し速度は (11) 式で計算される。

$$n_{F,CH_4} = \sum_{i=1}^5 \pi (R_i^2 - R_{i-1}^2) \frac{k_{Dg,in}}{\mu_{g,in}} \frac{P_i - P_0}{L_{-,n}} \rho_{mass,g,in} \quad (11)$$

ここで、生産面から n 番目のユニットから流出するメタンは、そのユニットと生産面間の領域中を流動して生産面に到達するため、ガス有効浸透率 $k_{Dg,in}$ は (12) 式で合成する。

$$k_{Dg,in} = k_{rg,in} \sum_{k=1}^n \Delta L_k / \sum_{k=1}^n \Delta L_k / k_{D,ik} \quad (12)$$

グリッドのガス有効浸透率・粘度・密度は、MH の分解に伴い時間変化するので、数値計算で得られる情報を用いる。

(3) 伝熱によるメタン湧き出し速度

熱はコアの両端面および側面から入るので、伝熱については両端面および側面からの二次元の流れを考慮して、メタン湧き出し速度を計算する。生産面から n 番目のユニットでのメタン湧き出し速度は、コア両端面および側面からの伝熱によるメタン湧き出し速度を合計したものとなる。

生産面から n 番目のユニットへの生産面からの伝熱によるメタン湧き出し速度は、(4) 式の定義に従って次式で計算される。

$$n_{H,CH_4,k-} = \sum_{i=1}^5 \pi (R_i^2 - R_{i-1}^2) \lambda_{k-,in} \frac{T_{\infty,T} - T_0}{L_{-,n}} \frac{1}{\Delta H(T_0)} M_g \quad (13)$$

ここで、生産面から n 番目のユニット間の領域中を熱は伝播するため、有効熱伝導率 $\lambda_{k-,in}$ は (14) 式で合成する。

$$\lambda_{k-,in} = \sum_{k=1}^n \Delta L_k / \sum_{k=1}^n \Delta L_k / \lambda_{ik} \quad (14)$$

同様に、生産面から n 番目のユニットへの生産面の逆側端面からの伝熱によるメタン湧き出し速度は (15) 式で計算される。

$$n_{H,CH_4,k+} = \sum_{i=1}^5 \pi (R_i^2 - R_{i-1}^2) \lambda_{k+,in} \frac{T_{\infty,B} - T_0}{L_{+,n}} \frac{1}{\Delta H(T_0)} M_g \quad (15)$$

生産面の逆側端面から n 番目のユニット間の有効熱伝導率 $\lambda_{k+,in}$ は (16) 式で合成する。

$$\lambda_{k+,in} = \sum_{k=n}^{30} \Delta L_k / \sum_{k=n}^{30} \Delta L_k / \lambda_{ik} \quad (16)$$

ここで、(14) 式と (16) 式中のグリッドの熱伝導率 λ_{ik} は、MH の分解に伴い時間変化するもので、数値計算で得られる情報を用いる。

一方、生産面から n 番目のユニットへの側面からの伝熱は半径方向に熱が伝わるので、(4) 式と同様の定義に従って、伝熱によるメタン湧き出し速度は (17) 式で計算される。熱はコア側面を覆うゴムスリーブ内を伝わるので、熱伝導率にはゴムスリーブの値 λ_{RB} を用いる。

$$n_{H,CH_4,i-} = 2\pi R_5 \Delta L_n \lambda_{RB} \frac{T_{\infty,S} - T_0}{\ln\left(\frac{R_7}{R_5}\right)} \frac{1}{\Delta H(T_0)} M_g \quad (17)$$

(13) 式、(15) 式、(17) 式のメタン湧き出し速度を合計することにより、生産面から n 番目のユニットでの伝熱によるメタン湧き出し速度が計算される。

$$n_{H,CH_4} = n_{H,CH_4,k-} + n_{H,CH_4,k+} + n_{H,CH_4,i-} \quad (18)$$

4.4.2 ガス生産律速因子の評価

上述した方法に基づいて、減圧法のコア実験におけるガス生産律速因子を解析した。(10) 式、(11) 式、(18) 式を用いて、減圧に伴うコア内部での MH 分解反応、流動、伝熱によるメタン湧き出し速度の分布の時間変化を計算し、それらの湧き出し速度の大きさを比較することで、ガス生産の律速因子を特定した。以下に、Exp. 1 における解析結果を述べる。

図 16 は、減圧を開始してからのコア内 MH 飽和率の分布変化の計算結果である。ここで、MH 飽和率は単位ユニット内での平均 MH 飽和率を示している。減圧の開始と同時にコア内全域で MH が分解していること、特にコア両端面側からの分解の進行が速いことが分かる。

図 17 には、分解反応によるメタン湧き出し速度 n_{D,CH_4} と流動によるメタン湧き出し速度 n_{F,CH_4} の比の分布とその時間変化を示す。減圧を開始して 1 分経過して以降、湧き出し速度の比はコア内全域で 1 以下になる。また、MH の分解によって浸透率が改善していくとガスの易動度が高まるので、湧き出し速度の比は時間の経過とともにさらに低

下する。流動に比べて MH 分解によるメタン湧き出し速度が小さく計算されたことから、MH 分解で発生したガスは速やかにコア外部に排出される状況下にあったと考えられる。

図 18 には、分解反応によるメタン湧き出し速度 n_{D,CH_4} と伝熱によるメタン湧き出し速度 n_{H,CH_4} の比の分布とその時間変化を示す。減圧を開始して 1 分経過して以降、湧き出し速度の比はコア内のほぼ全域で 1 以上になる。分解反応に比べて伝熱によるメタン湧き出し速度が小さく計算されたことから、コア周囲からの熱供給レートに律速して MH が分解する状況下にあったと考えられる。また、分解が進んで MH 飽和率が低下していくと、MH 分解量は少なくなりコア周囲からの熱供給レートが分解潜熱に比べ相対的に増加するので、湧き出し速度の比は時間の経過とともに低下する。減圧を開始して 30 分以降にコア両端面では湧き出し速度の比が 1 以下になっている領域がみられるが、これは、コアの両端面と側面の両面から MH 分解潜熱

図 16 コア内 MH 飽和率の分布

図 17 分解反応と流動によるメタン湧き出し速度の比

図 18 分解反応と伝熱によるメタン湧き出し速度の比

以上に熱供給があることを表している。

以上のように、メタン湧き出し速度の比較では、実験後半でのコア両端の局所的な領域を除いて、流動に比べて分解反応によるメタン湧き出し速度が小さく、分解反応に比べて伝熱によるメタン湧き出し速度が小さいという結果が得られた。つまり、最も小さいメタン湧き出し速度を示す現象は伝熱であったことが分かる。このことから、減圧法実験でガス生産を律速していた因子はコア周囲からの伝熱であると特定できた。

同様の解析により、Exp. 2, Exp. 3 の実験においても、ガス生産の律速因子は伝熱であったと判定された。ガス生産の律速因子が伝熱である場合、コア内の MH 分解速度は伝熱によるメタン湧き出し速度と一致するはずである。図 11 に、温度差 $T_{\infty}-T_0$ に対して、(17) 式で計算される伝熱によるメタン湧き出し速度を破線で重ね書きする。これを見ると、各実験で計測された MH 分解速度は伝熱によるメタン湧き出し速度とよく一致する。

4.4.3 考察

以上の解析で述べたように、本実験のように、生産面での減圧がコア内全域に瞬時に伝播するような場合は、生産圧力に対応する平衡温度 T_0 で MH が分解する。減圧法によるガス生産は伝熱に律速されており、MH 分解ガスの生産レートはコア周囲からの伝熱レートに比例して増加することが分かった。減圧度が大きい（生産圧力が低い）ほど T_0 は低くなり、コア周囲温度との温度差 $T_{\infty}-T_0$ は大きくなるため、伝熱レートは大きくなる。この理由により、減圧度が大きいほどガス生産レートは高くなる。

一方、実際のフィールドで減圧法による MH 層のガス生産能力を評価する場合は、ガス生産の律速因子が地層の浸透率・熱伝導率などの物性やスケールによって変化することを考慮しなくてはならない。MH 層における律速因子の評価は今後の課題であるが、圧力・温度勾配がコア実験に比べ格段に小さいため、分解反応は律速因子とならず、流動および伝熱が律速因子になると考えられる。MH 層の浸透率が高い条件下では、コア実験の場合と同様の理由で、減圧度が大きいほどガス生産レートは高くなる。しかし、MH 層のスケールはコア実験に比べ大きいので、生産井での減圧は MH 層内全域には瞬時に伝播せず、ガス生産が流動によって律速される領域と期間が現れるはずである。そのため、本実験で得られたガス生産速度を MH 層のガス生産能力の推定に直接用いることはできない。

コア実験により減圧法での MH 層の生産能力を推定する場合には、対象とする MH 層の条件にガス生産の律速状態を合わせた実験が必要と思われる。MH コアの浸透率を下げる、またはコア長を長くすることは、減圧がコア内を伝播する期間を長くするため、流動による律速状態を再現する上で有効と考えられる。また、コアホルダーの構造を工夫することで、コア周囲からの伝熱レートを大きくし、相対的に流動によるメタン湧き出し速度を小さくすることも 1 つの方法である。ただし、伝熱レートの増加は、伝熱律速領域の MH 分解を促進し、MH 分解による浸透率の改善

を加速させるため、伝熱条件が律速因子に及ぼす影響については、定量的な検討が必要である。さらに、コア実験とフィールドでは、圧力・温度境界の位置・形状が異なることにも留意しなければならない。このように、MH 層の生産能力を推定する実験の装置設計および条件設定は今後の課題であり、律速因子の評価方法の応用が望まれる。

5. ま と め

減圧法による MH 層からのガス生産レートは、MH の分解反応、ガスの流動、伝熱のうち、最も速度の遅い現象に律速されるので、どの現象がガス生産律速因子となるかを把握することは、MH 層のガス生産能力を評価する上で重要である。本研究では、MH の分解反応、ガスの流動、伝熱によるメタン湧き出し速度を定義・導入し、減圧法におけるガス生産律速因子を評価する方法を構築した。この評価方法を用いて、MH 模擬堆積物を用いた減圧法のコア実験結果を解析した。以下の結果が得られた。

- (1) 実験では、減圧後すぐにコア内圧力は生産圧力まで低下し、MH 分解中のコア内温度は、生産圧力に対応する平衡温度を維持した。MH 分解速度は、境界温度と平衡温度の差に比例して増加した。
- (2) コア実験の数値計算結果にガス生産律速因子の評価方法を適用してガス律速因子を解析した結果、減圧後すぐに、コア内のほぼ全領域において、ガス生産が伝熱によって律速されていたと判定された。
- (3) MH 分解速度について、コア実験での計測値と伝熱によるメタン湧き出し速度の計算結果を比較した結果、両者はよく一致した。このことから、減圧法実験でガス生産を律速していた因子はコア周囲からの伝熱であると特定できた。

以上のように、減圧の効果がコア内に瞬時に伝播するような減圧法実験では、ガス生産は伝熱に律速されることがわかった。各メタン湧き出し速度を決める支配的なパラメータは、分解反応では分解速度とフガシティー差、流動では浸透率と圧力勾配、伝熱では熱伝導率と温度勾配であるが、コア実験と実フィールドでは、圧力・温度勾配が大きく異なる。実フィールドでは、圧力・温度勾配がコア実験に比べ格段に小さいため、分解反応は律速因子とならず、流動および伝熱が律速因子になると考えられる。今後の課題は、MH 層に減圧法を適用した場合のガス生産律速因子の評価である。

謝 辞

本研究は、MH 資源開発研究コンソーシアム (MH21 JAPAN) の生産手法開発グループ研究の一部として行われた。ここに謝意を表す。

記号の説明

A : 分解領域の断面積 [m^2]

A_{ps} : MH の比表面積 [$1/\text{m}$]

D_{SH} : MH 飽和率の減少速度 [$1/\text{min}$]

ΔE : 活性化エネルギー [kJ/mol]

$f_e(T)$: 温度 T における 3 相平衡フガシティー [Pa]
 f_0 : 生産圧力におけるメタンフガシティー [Pa]
 $\Delta H(T)$: 温度 T における MH 分解潜熱 [J/mol]
 L_i : 生産面から位置 i までの距離 [m]
 $(i = 1$: 分解領域の前進位置, $i = 2$: 分解領域の後進位置, $i = 3$: 温度境界の位置)
 $L_{-,n}$: 生産面から n 番目のユニットと生産面間の距離 [m]
 $L_{+,n}$: 生産面から n 番目のユニットと生産面の逆側端面間の距離 [m]
 ΔL : 分解領域の厚み [m]
 ΔL_n : 生産面から n 番目のユニットの厚み [m]
 n_{D,CH_4} : MH 表面での分解反応によるメタン湧き出し速度 [kg/s]
 n_{Exp,CH_4} : 実験における MH 分解速度 [kg/s]
 n_{F,CH_4} : 流動によるメタン湧き出し速度 [kg/s]
 n_{D,CH_4} : 伝熱によるメタン湧き出し速度 [kg/s]
 $n_{H,CH_4,k-}$: 生産面から n 番目のユニットへの生産面からの伝熱によるメタン湧き出し速度 [kg/s]
 $n_{H,CH_4,k+}$: 生産面から n 番目のユニットへの生産面の逆側端面からの伝熱によるメタン湧き出し速度 [kg/s]
 $n_{H,CH_4,i-}$: 生産面から n 番目のユニットへの側面からの伝熱によるメタン湧き出し速度 [kg/s]
 $K_d(T)$: 温度 T における分解速度定数 [mol/(m²·Pa·s)]
 K_{d0} : 固有分解速度定数 [mol/(m²·Pa·s)]
 $k_{Dg,ave.}$: ガス相の平均有効浸透率 [m²]
 k_{Dwi} : 水相の初期有効浸透率 [m²]
 $k_{D,ik}$: コア中心から半径方向に i 番目, 生産面から k 番目のグリッドにおける絶対浸透率 [m²]
 $k_{rg,in}$: コア中心から半径方向に i 番目, 生産面から k 番目のグリッドにおけるガス相対浸透率
 $k_{Dg,in}$: コア中心から半径方向に i 番目のグリッドにおける生産面と n 番目のユニット間のガス有効浸透率 [m²]
 M_g : メタンの分子量 [0.016 kg/mol]
 P_i : 初期圧力 [Pa]
 P_0 : 生産圧力 [Pa]
 R : 気体定数 [8.31447 J/(K·mol)]
 R_i : コア中心から半径方向に i 番目のグリッドまでの長さ [m] ただし, $R_0 = 0$, $R_5 = 0.025$ (MH コアの半径)
 S_H : MH 飽和率
 $S_{H,n}$: 生産面から n 番目のユニットにおける MH 飽和率
 S_w : 水飽和率
 S_g : ガス飽和率
 T_i : 初期温度 [K]
 T_0 : 生産圧力に対応する平衡温度 [K]
 T_∞ : 境界温度 [K]
 $T_{\infty,T}$: 生産面における境界温度 [K]

$T_{\infty,B}$: 生産面の逆側端面における境界温度 [K]
 $T_{\infty,S}$: 側面における境界温度 [K]
 t : 減圧開始からの経過時間 [min]
 V_{pore} : 孔隙体積 [m³]
 ϕ : 孔隙率
 $\lambda_{ave.}$: 平均熱伝導率 [W/(m·K)]
 λ_{ik} : コア中心から半径方向に i 番目, 生産面から k 番目のグリッドにおける熱伝導率 [W/(m·K)]
 $\lambda_{k-,in}$: コア中心から半径方向に i 番目のグリッドにおける, 生産面から n 番目のユニットと生産面間の有効熱伝導率 [W/(m·K)]
 $\lambda_{k+,in}$: コア中心から半径方向に i 番目のグリッドにおける, 生産面から n 番目のユニットと生産面の逆側端面間の有効熱伝導率 [W/(m·K)]
 λ_{RB} : ゴムスリーブの熱伝導率 [W/(m·K)]
 $\mu_{g,ave.}$: 平均ガス粘度 [Pa·s]
 $\mu_{g,in}$: コア中心から半径方向に i 番目, 生産面から n 番目のグリッドにおけるガス粘度 [Pa·s]
 ρ_H : ハイドレートのモル密度 [mol/m³]
 $\rho_{mass,g,ave.}$: 平均ガス密度 [kg/m³]
 $\rho_{mass,g,in}$: コア中心から半径方向に i 番目, 生産面から n 番目のグリッドにおけるガス質量密度 [kg/m³]

引用文献

- 国立天文台編, 1990 : 理科年表, 439 & 475, 丸善.
 メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム, 2008 : フェーズ I 総括成果報告書, 平成 20 年 8 月版.
 Clarke, M. and Bishnoi, P.R., 2001 : Determination of the Activation Energy and Intrinsic Rate Constant of Methane Gas Hydrate Decomposition, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **79**, 143–147.
 Holder G.D., Zetts S.P. and Pradhan N., 1988 : Phase behavior in systems containing clathrate hydrates : A Review, *Rev. Chem. Eng.*, **5**.
 Hong, H., Pooladi-Darvish, M. and Bishnoi, P.R., 2003 : Analytical Modelling of Gas Production From Hydrates in Porous Media, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **42**, 11, 45–56.
 Konno, Y., Masuda, Y., Kurihara, M., Oyama, H. and Narita, H., 2006 : Evaluation of Depressurization Method for Gas Recovery from Methane Hydrate in Sediment, *5th International Workshop on Methane Hydrate Research and Development*, CD-R, Edinburgh, Scotland.
 Kurihara, M., Sato A., Ouchi, H., Narita, H., Masuda Y., Saeki T. and Fujii T., 2008 : Prediction of Gas Productivity from Eastern Nankai Trough Methane-Hydrate Reservoirs, *Proceedings of 2008 Offshore Technology Conference*, OTC19382, Texas, USA.
 Masuda, Y., Konno, Y., Kurihara, M., Ouchi, H., Kamata, Y., Ebinuma, T. and Narita, H., 2005 : Validation Study of Numerical Simulator Predicting Gas Production Performance

- From Sediments Containing Methane Hydrates, *Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates*, 1076–1085, Trondheim, Norway.
- Moridis, G., Kowalsky, M. and Preuss, K., 2007 : Depressurization-induced gas production from class 1 hydrate deposits, *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, **10** (5), 458–481.
- Oyama, H., Ebinuma, T., Nagao, J., Suzuki, K., Narita, H., Konno, Y. and Masuda, Y., 2008 : Dissociation Rate Analysis from Methane Hydrate-bearing Core Samples by Using Depressurization or Depressurization with Well-wall Heating Method, *Proceedings of 2008 Offshore Technology Conference*, OTC19376, Texas, USA.
- Sloan, E.D. and Koh, C.A., 2007 : Clathrate Hydrates of Natural Gases Third Edition, 94 and 268–269, CRC Press.