

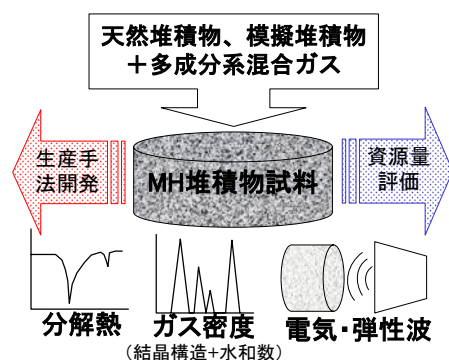
# メタンハイドレート資源開発 生産手法開発分野 平成14年度 成果報告

物性・動特性解析  
堆積層態様の解明  
基礎物性  
— 熱特性、電気的特性、分光特性等 —

産業技術総合研究所  
大阪ガス株式会社  
日本大学

## 堆積層態様解明の研究 研究の概要(平成14年度)

- ・熱特性  
分解熱(エンタルピー)  
熱伝導度
- ・平衡条件  
細孔中平衡シフト
- ・密度  
分光学的解析法  
流通型固体密度測定法
- ・電気的特性  
静的電気抵抗率

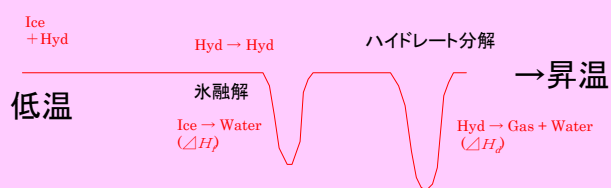


## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 1. 分解熱測定

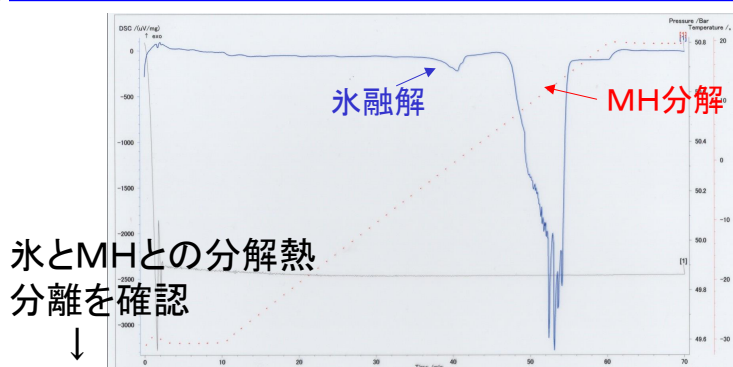
目的: MHを分解させるのに必要な熱量の見積もりに関する基礎データ取得

実測: 高圧・低温示差熱量計(DSC)装置導入



計算: 熱力学的手法による推算式導入

### 1. 分解熱測定 成果 合成MH試料のDSC測定



氷とMHとの分解熱  
分離を確認

- ・不純物量評価法検討
- ・分解過程の測定への影響評価

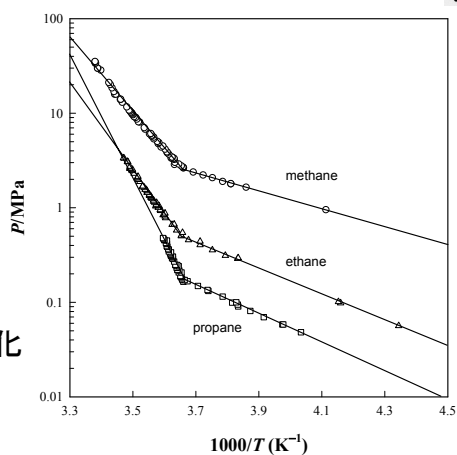
## 1. 分解熱測定 成果

### ハイドレートの相平衡曲線からの推算法

クラウジウス・  
クラペイロン式

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{zR}$$

改良点:  
相転移に伴う圧縮率の変化  
液相へのガスの溶解



## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 1. 分解熱測定 まとめ

**実測: 高圧・低温示差熱量計(DSC)装置導入**

氷とMHとの分解熱分離を確認

→ 不純物量の定量評価

分解過程の測定への影響評価

**計算: 熱力学的手法による推算式導入**

分解熱の計算と精度評価

→ 実測データとの比較により精度向上

## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 2. 熱伝導度測定

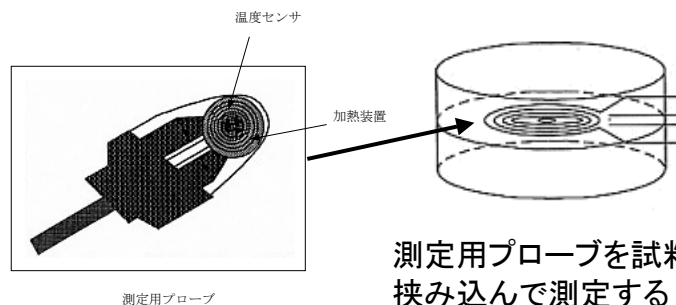
目的:ガスハイドレート生産時の分解速度や生産性、及び経済予測等のための基礎データ取得

- ・純粋MH試料の熱伝導度測定法開発  
低温・常圧→常温・高圧条件下での測定
- ・堆積物とMHとの混合試料の熱伝導度測定  
標準砂(ホットディスク法)  
天然堆積物(熱線法)

### 2. 熱伝導度測定 成果

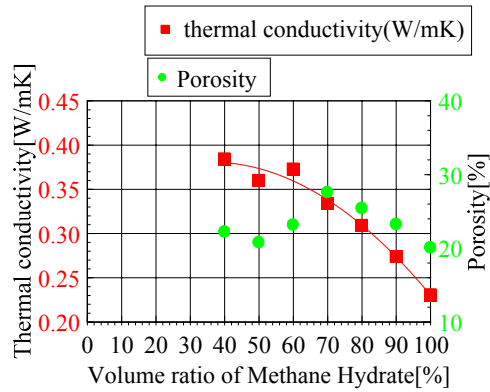
#### 低温(-130°C)・常圧測定法開発

ホットディスク法による純粋MH試料、氷試料測定



## 2. 熱伝導度測定 成果

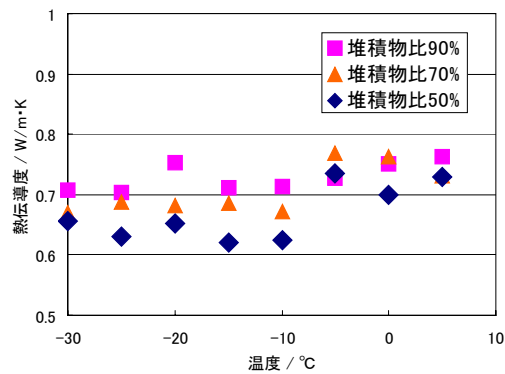
### 標準砂+MH混合試料(ペレット状)測定



高熱伝導度を持つ砂の体積比が増えると熱伝導度増加

## 2. 熱伝導度測定 成果

### 天然堆積物+MH混合試料(ペレット状)測定 (熱線法)



天然堆積物の体積比が増えると熱伝導度増加

## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 2. 熱伝導度測定 まとめ

- ・純粋MH試料の熱伝導度測定法開発

低温・常圧での測定(ホットディスク法)

→常温・高圧条件下での測定精度向上

孔隙率の影響大(空気の熱伝導度)

→測定試料はペレット化する

- ・堆積物とMHとの混合試料の熱伝導度測定

{ 標準砂(ホットディスク法)

{ 天然堆積物(熱線法)

MH体積比が増加すると熱伝導度低下

→混合則の一般化

## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 3. 細孔中平衡シフト量測定

目的:天然堆積物中での天然ガスハイドレートの相平衡条件の変化量を定量的に見積もる。

- ・多孔質物質中MHの平衡条件シフトの測定

ガラスビーズ、標準砂、砂岩中

→粒径、水飽和率依存性

- ・高速細孔分布測定装置導入

多孔質物質中の孔隙分布測定

→粒径、含水率依存性のメカニズム解明

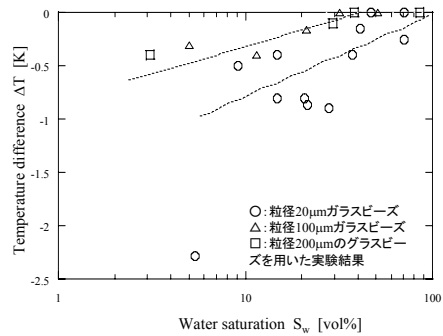
### 3. 細孔中平衡シフト量測定 成果 ガラスビーズ中MHの平衡条件シフト

・水飽和以下の含水率  
では、平衡条件が低温・  
高压側へシフトする。

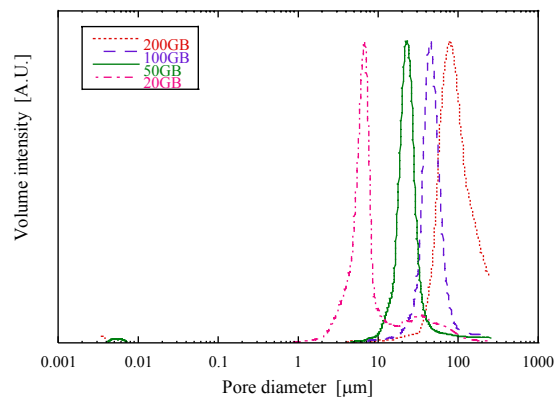
・飽和率が小さいほど、  
粒径が小さいほど、シ  
フト量大。

大粒子  $\Delta T < -0.5\text{K}$

小粒子  $\Delta T < -2.5\text{K}$



### 3. 細孔中平衡シフト量測定 成果 ガラスビーズの孔隙径分布測定



- ・孔隙は粒径に依存し、比較的均一な分布となる
- ・粒径が小さいほど孔隙径が小さく、平衡条件への影響が大

## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 3. 細孔中平衡条件シフト量測定 まとめ



#### ・多孔質物質中MHの平衡条件シフトの測定

ガラスビーズ、標準砂、砂岩中で実施  
粒径、水飽和率依存性を明らかにした  
→細孔効果による平衡条件シフトとの比較

#### ・高速細孔分布測定装置導入

多孔質物質中の孔隙分布を測定  
ガラスビーズ、標準砂、砂岩中で実施  
平衡条件シフトとの関連性を明らかにした  
→粒径、含水率依存性のメカニズム解明

## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 4. 密度測定



目的: 諸物性の基礎となるMHの密度を正確に求める手法を開発する。

- ・分光学的手法によるガス密度測定法開発  
メタンを含む2成分系ガスハイドレート結晶中のガス密度測定  
天然試料への適応検討
- ・振動管による固・液相密度測定法開発  
振動管密度計導入・ハイドレート用に改造



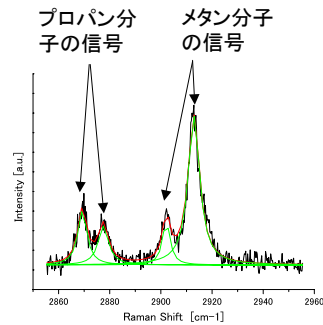
## 4. 密度測定 成果

### メタンを含む2成分系混合ガス(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)ハイドレート中 ガス密度測定



XRD測定結果から、生成条件によってsIとsIIの2種類の結晶が生成される場合がある事が判明した。

ラマンスペクトル、GC測定結果等からsIとsIIの存在比を見積もってガス密度を計算



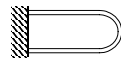
sII結晶中のラマンスペクトル

## 4. 密度測定 概要

### 振動管による固・液相密度測定法開発



- ・簡便な振動管式密度計導入



$$\rho_H = \frac{\rho_L \rho (x_L - x_{HC})}{(x_{HC} - x_H)(\rho_L - \rho) + \rho_L (x_L - x_{HC})}$$



ハイドレート系測定用(低温高圧仕様)に改造

- ・融液密度、ハイドレート密度の測定
- ・測定解析に必要な相平衡計算、融解潜熱、活量等の検討

## 堆積層態様の解明 基礎物性

### 4. 密度測定 まとめ



- ・**分光学的手法によるガス密度測定法開発**  
メタンを含む2成分系ガスハイドレート結晶中のガス密度測定を実施した。  
→3成分以上のガス成分へ適応  
Mallikコア試料へ測定を適応した  
→天然試料への適応可能性を確認
- ・**振動管による固・液相密度測定法開発**  
振動管密度計導入・ハイドレート用に改造  
→実際のハイドレート系での計測

## 堆積層態様の解明 基礎物性

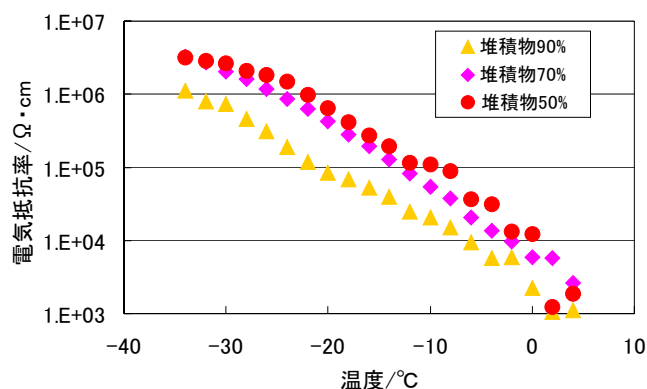
### 5. 電気的特性測定



目的: 生産手法開発、資源量評価手法開発等に必要、物性データの取得

- ・**電気抵抗率測定法開発**  
模擬ハイドレート試料を用いた測定手法の開発  
分解過程の観測手法への適応

## 5. 電気的特性測定 成果 静的電気抵抗率の測定



天然堆積物の体積比が増えると電気抵抗率増加

## 堆積層態様の解明 基礎物性 5. 電気的特性測定 まとめ

- ・模擬ハイドレート試料の作成法検討  
→天然堆積物を利用したペレット試料
- ・静的電気抵抗率の測定  
MH含有量が増えると電気抵抗率低下  
→MH含有量、密度等の影響を定量評価
- ・分解時の電気抵抗率測定への応用  
→動的特性への適応可能性を検討。

## 堆積層態様の解明 基礎物性 平成14年度 研究内容まとめ



- ・**分解熱(エンタルピー)測定**  
高圧・低温DSC装置を導入、熱力学計算による精密推算法を開発
- ・**熱伝導度測定**  
低温・常圧下で純粋MH試料を測定、氷より低く温度依存性が小さいことを確認  
常温・高圧下での測定法の開発に着手した  
堆積物とMHとの混合試料では、MH体積比が増えると熱伝導度が低下
- ・**細孔中平衡シフト量の測定**  
ガラスビーズ、標準砂、砂岩中では水未飽和状態でMH平衡が低温・高圧シフト  
孔隙分布測定装置を導入し、粒径依存性を評価
- ・**分光学的ガス密度測定**  
メタン・プロパン混合ガスハイドレートのガス密度は、組成および生成条件により  
生成される結晶構造の体積比によって変化することを見出す
- ・**流通型固体密度測定法**  
簡便な測定方法として、流通型固体密度測定法装置を導入
- ・**静的電気抵抗率測定**  
堆積物とMHとの混合試料では、MH体積比が増えると電気抵抗率が低下  
分解過程等の動的挙動への適応可能性の検討を開始