

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22150

研究課題名（和文）超臨界地熱の反応場を利用した炭素固定型エネルギー生産に関する挑戦的研究

研究課題名（英文）Innovative study on new energy development with carbon storage using reaction field in super-critical geothermal reservoir

研究代表者

駒井 武（Komai, Takeshi）

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：30357024

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：超臨界地熱水の高温高压の反応場を利用したジオリアクターを活用することで、水素や炭化水素の生成と同時にCO<sub>2</sub>削減メカニズムを可能にする新規の反応プロセスについて理論的、実験的に検討した。高機能かつ高性能ジオリアクターを想定した反応器を作製して、エネルギー・環境分野での新たなブレークスルーを導出するための理論的な検討を行った。また、多種類の鉱物および触媒を使用して実験した結果、カンラン石、輝石および尖晶石などの天然鉱物をCO<sub>2</sub>リッチの環境条件下で反応させることにより、高濃度の水素を生成するとともに、反応生成物として炭酸塩鉱物が生成されCO<sub>2</sub>の固定化も同時に達成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界地熱水の高温高压の反応場を利用したジオリアクター（地下反応器）を活用すれば、水素/炭化水素生成およびCO<sub>2</sub>削減メカニズムを可能にする高機能・高性能ジオリアクターの具現化というエネルギー・環境分野での新たなブレークスルーをもたらすものと期待される。水素はクリーンでカーボンフリーなエネルギーであるため、地球温暖化の抑制に寄与する新エネルギーと期待されているが、製造プロセスでの副産物やコストの点に問題があった。そこで、本研究では天然の地圏環境を利用して水素製造とCO<sub>2</sub>削減とを同時達成可能な水素製造法を新たに考案して、高効率の水素製造とCO<sub>2</sub>の固定化も同時に達成をはかる。

研究成果の概要（英文）：A novel reaction process that enables the generation of hydrogen and hydrocarbons as well as a CO<sub>2</sub> reduction mechanism by utilizing a georeactor (underground reactor) that utilizes the high temperature and high pressure reaction field of supercritical geothermal water was theoretically and experimentally investigated. Theoretical support was provided to derive new breakthroughs in the energy and environmental fields by fabricating a reactor that assumes a sophisticated and high-performance georeactor. Experimental results using a wide variety of minerals and catalysts showed that natural minerals such as olivine, pyroxene, and spinel can produce high concentrations of hydrogen when reacted under CO<sub>2</sub>-rich environmental conditions. Furthermore, since carbonate minerals were produced as reaction products, CO<sub>2</sub> sequestration could be achieved at the same time.

研究分野：環境科学、地球化学

キーワード：地球化学反応 鉱物資源 水素製造 二酸化炭素削減 超臨界地熱

### 1. 研究開始当初の背景

超臨界地熱水の高温高压の反応場を利用したジオリアクター(地下反応器)を活用すれば、水素/炭化水素生成およびCO<sub>2</sub>削減メカニズムを可能にする高機能・高性能ジオリアクターの具現化というエネルギー・環境分野での新たなブレークスルーをもたらすものと期待される。水素はクリーンでカーボンフリーなエネルギーであるため、地球温暖化の抑制に寄与する新エネルギーと期待されているが、既往の製造プロセスでは水素の製造促進に加えて、副産物やコストの点に問題があった。

そこで、本研究では天然の地圏環境を利用して水素製造CO<sub>2</sub>削減を同時に達成可能な水素製造法を新たに提案して、実験的にその有用性を検討する。本水素製造法では、地下の地熱環境へCO<sub>2</sub>とカンラン石(Mg、Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を輸送し、水素生成と炭酸塩鉱物の形成をとまなうカンラン石の加水反応を利用して水素を製造する。同時にCO<sub>2</sub>を炭酸塩鉱物として地下に固定するものである。加えて、本水素製造法は目的に応じて発生した水素の一部あるいは全部を鉱物触媒反応によりCO<sub>2</sub>と反応させて炭化水素に転換して、新たな燃料資源を創成するという特長も有している。これらの地球化学反応のメカニズムは現状では不明なため、本研究の検討を通じて反応機構と新たなプロセスを解明することが必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、図1に示す水素製造とCO<sub>2</sub>削減とを同時に達成可能な水素製造法について検討する。天然の超臨界地熱水の反応場(400、30MPa以上)を活用した持続可能な水素製造法の実現に向けて、地球化学反応器による室内実験を通じて最適反応条件や主反応およびその諸特性を解明する。また、フィールドスケール・シミュレーションを実施することにより、本水素製造法の反応プロセス(図2)を明らかにすることを目的とする。

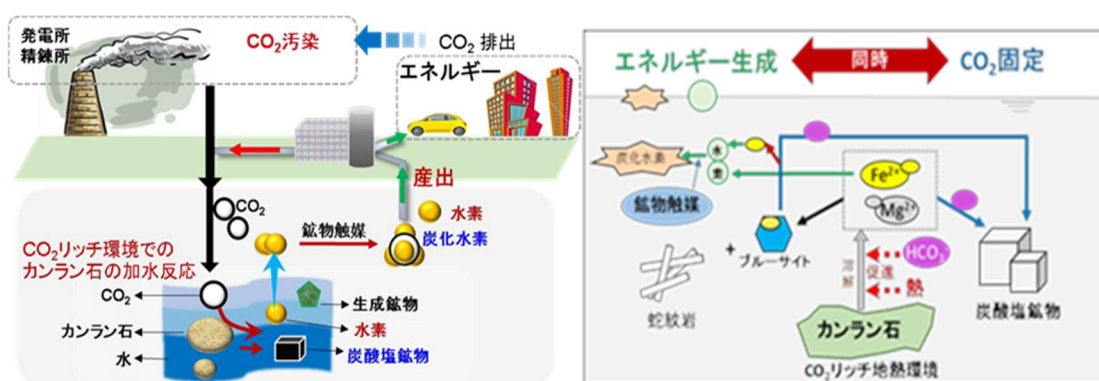


図1 地熱環境下での水素生成とCO<sub>2</sub>固定

図2 地球化学反応システムの仕組み

### 3. 研究の方法

まず、CO<sub>2</sub>リッチ地熱環境条件でのカンラン石の加水反応による水素生成の検討として、CO<sub>2</sub>濃度、温度、pH、水鉱物比、鉱物粒子径の組み合わせ条件下において反応時間を変化させた実験を行い、水素生成量が最大となる条件や反応経路ならびにCO<sub>2</sub>固定量を解明する。

次に、水素およびCO<sub>2</sub>からの炭化水素生成の検討では、鉱物触媒として磁鉄鉱(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、クロム鉄鋼(FeCrO<sub>4</sub>)あるいはニッケルと鉄の合金などに着目し、触媒の種類や量あるいは設置場所(気相中/水溶液中)が炭化水素(メタン、エタンなど)の生成に与える影響を実験により解明する。実験の装置および条件を、それぞれ図3および図4に示す。

さらに、上記の実験結果に基づいてフィールドスケールモデルを構築し、数値シミュレーションを通じて新たに考案した水素製造法の実現可能性や課題を明らかにするとともに、最適なシステムとして反応プロセスおよび環境条件などを構築する。

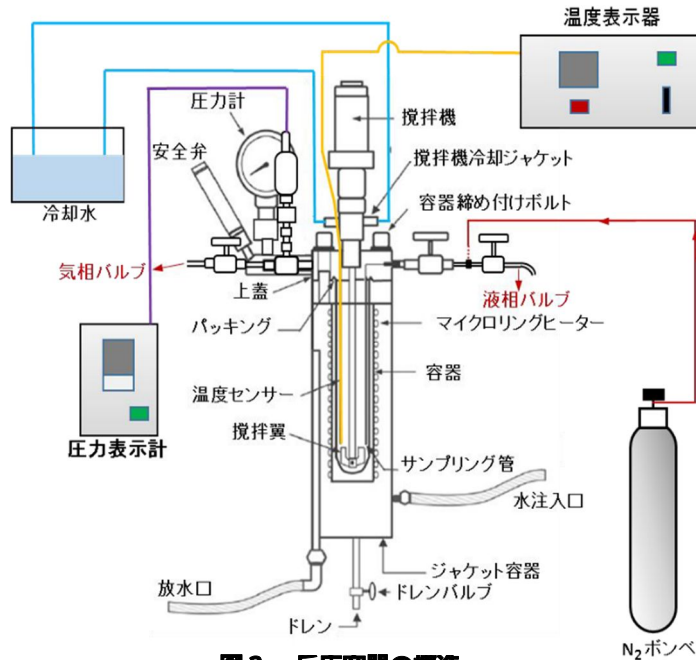


図3 反応容器の構造

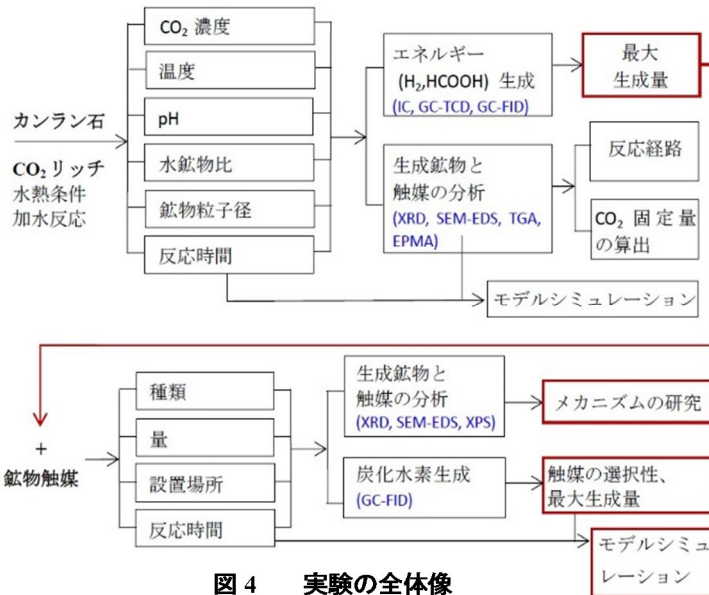
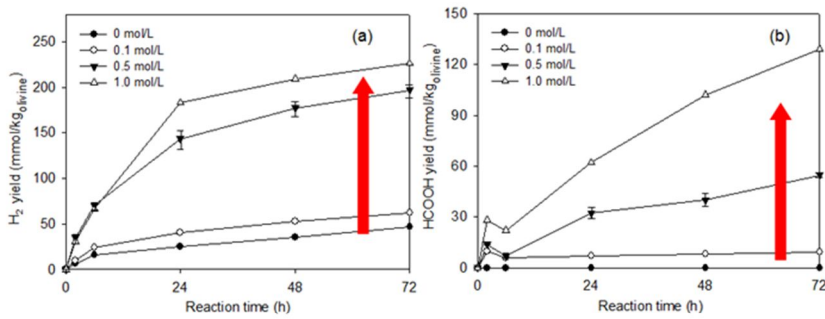


図4 実験の全体像

#### 4. 研究成果

本研究では、CO<sub>2</sub>リッチ地熱環境での水素生成反応に関する実験、および鉱物触媒を用いた炭化水素生成反応に関する実験を進め、それぞれの反応に関して反応条件や鉱物触媒の添加あるいは反応時間の影響などを検討した。実験においては、ハステロイ C-22 製の高圧反応容器を用いて高温高圧の地熱環境を再現した。実験中は気体と液体を所定の時間毎に採取し、IC、GC-TCD、GC-FID を用いて分析し、生成鉱物や触媒は XRD、SEM-EDS、TGA、EPMA および XPS を用いて分析した。その結果、図5に示すように水素生成やカンラン石の加水反応は高濃度に CO<sub>2</sub> が存在する超臨界水の環境条件下で飛躍的に促進されることが分かった。



- 1) 逐次プロセス(300°C、10MPa)においてH<sub>2</sub>生成とCO<sub>2</sub>の酢酸(HCOOH)への同時転換を達成。
- 2) 高濃度のCO<sub>2</sub> (NaHCO<sub>3</sub>水溶液)中で、H<sub>2</sub>の生成と酢酸の形成を確認。
- 3) H<sub>2</sub>の生成速度3.13 mmol/kg<sub>olivine</sub>・hを達成。既存の研究で報告されている値の15倍以上。
- 4) 触媒(天然鉱物)の使用により更に生成速度を向上。

図5 CO<sub>2</sub>共存条件での水素の生成促進に関する実験結果

次に、CO<sub>2</sub>リッチの地熱環境におけるカンラン石の加水反応による水素生成の検討として、CO<sub>2</sub>濃度、温度、pH、水鉱物比、鉱物粒子径の組み合わせ条件下において反応時間を変化させた実験を行い、水素生成量が最大となる条件や反応経路ならびにCO<sub>2</sub>固定量を明らかにした。温度を200から300に変化させた実験では、図6に示すように水素製造とCO<sub>2</sub>固定化の最適範囲が温度条件によって規定されることが分かった<sup>2)</sup>。すなわち、温度が250以上およびCO<sub>2</sub>リッチの条件で水素の生成が促進され、250以下ではCO<sub>2</sub>の固定が卓越することが判明した<sup>2)</sup>。

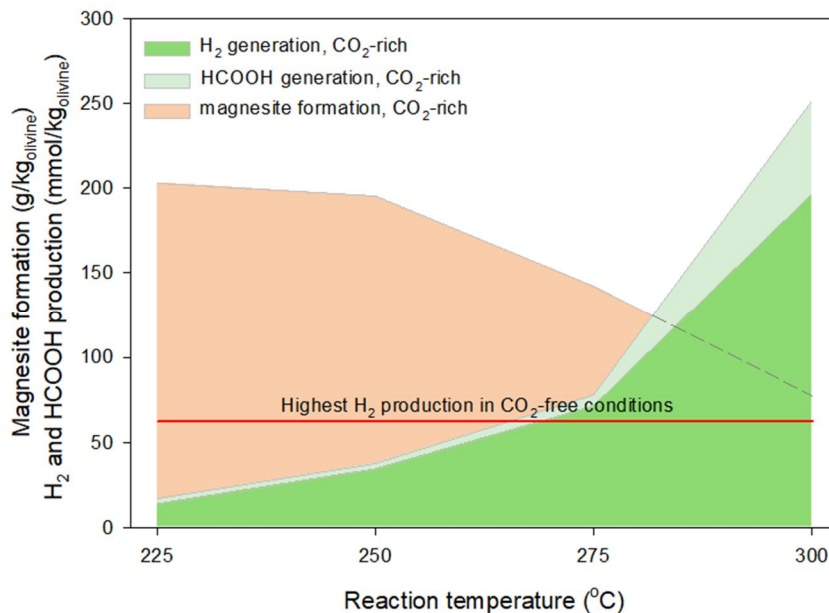


図6 水素生成とCO<sub>2</sub>固定における温度条件の影響と最適範囲

また、多くの鉱物(例えば、Al、Crリッチスピネル)が自然系のカンラン石と共存しており、これらの共存鉱物の影響を解明することにより、原料の選定、水素生産量やCO<sub>2</sub>貯蔵量を増加させる方法を探索した。特に、輝石およびAlリッチスピネルが含まれる場合に、カンラン石の熱水反応後が促進されることを明らかにした<sup>3)</sup>。

さらに、英国インペリアルカレッジロンドンとの間での共同研究を通じて、実験条件を再現し

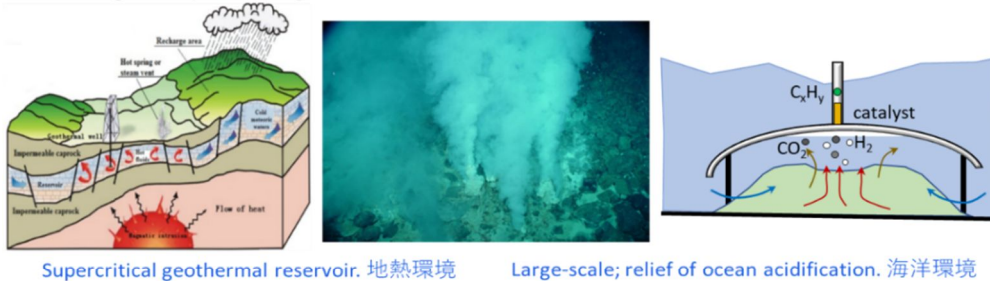
たフィールドシミュレーションを実施し、実際の超臨界地熱環境条件下での水素製造とCO<sub>2</sub>炭素固定の割合およびその速度論に関する実証的なデータを集積することができた。その結果、水素製造とCO<sub>2</sub>炭素固定を同時に達成できる温度条件は、おおむね 250 ~ 275 の範囲であることを明らかにした。

以上のように、CO<sub>2</sub>回収技術と組み合わせた新たな水素製造法には、カンラン石を多く含む苦鉄質岩、および地熱エネルギーが必要である。この条件を満たす地球システムとして、図7に示すように海洋底における熱水噴出口、海洋火山島や地熱地帯が想定され、また人工環境としては休廃止鉱山なども考えられる<sup>4)</sup>。このうち、地熱地帯ではより高温高压の超臨界地熱の地圏環境条件、深海底では熱水噴出の海洋環境条件の活用が期待される。人工的な環境では、大規模な露天採掘で廃坑となった鉱山跡地をジオリアクターとして活用することも構想されている<sup>5)</sup>。

以上の構想をもとに、利用可能な地球システムを設計し、自然的な物質循環の中で有効な反応プロセスを見出すとともに、その最適な工学条件を明確にすることができた。

1. 自然環境; **Natural Environment**

High temperature geothermal sites **超臨界地熱システム**



Supercritical geothermal reservoir. 地熱環境

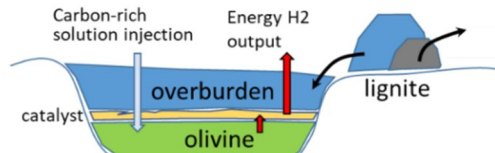
Large-scale; relief of ocean acidification. 海洋環境

2. 人工環境; **Artificial geothermal reactor ジオリアクター**

Serpentinization: -44.2 kJ/mol  
Carbonation: -178 kJ/mol olivine



Georeactor using open pit mining. 鉱山跡地



Isolated system, self-heating;  
Solve the mines' rehabilitation problems.

J. Wang, T. Komai, et al, *Hydrogen* (2020)

図7 ジオリアクターを創出する自然環境および人工環境の概要

(超臨界地熱、深海底における地球化学反応器の設計概念)

< 引用文献 >

- 1) Wang J., Nakamura K., Watanabe N., Komai T., Characteristics of hydrogen production with carbon storage by CO<sub>2</sub>-rich hydrothermal alteration of olivine in the presence of Mg-Al spinel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 13163-13175, (2020)
- 2) Wang J., Nakamura K., Watanabe N., Komai T., Acceleration of hydrogen production during water-olivine-CO<sub>2</sub> reactions via high-temperature-facilitated Fe(II) release, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 11514-11524, (2019)
- 3) Wang J., Nakamura K., Watanabe N., Komai T., Sustainable process for enhanced CO<sub>2</sub> mineralization of calcium silicates using a recyclable chelating agent under alkaline conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107055, (2022)
- 4) T. Komai, J. Wang, N. Watanabe, Creating sustainable society for development and environmental harmony, *Proceedings of Material Research Meeting 2021*, (2021.11)
- 5) Vladimir Anisichkin, Alexander A., Bezborodov, R. Suslov, Georeactor in the Earth, *Transport Theory and Statistical Physics* 37, Issue 5-7, (2008)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 Wang Jiajie, Watanabe Noriaki, Inomoto Kosuke, Kamitakahara Masanobu, Nakamura Kengo, Komai Takeshi, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Sustainable process for enhanced CO2 mineralization of calcium silicates using a recyclable chelating agent under alkaline conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 107055 ~ 107055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2021.107055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Goto Ryota, Watanabe Noriaki, Sakaguchi Kiyotoshi, Miura Takahiro, Chen Youqing, Ishibashi Takuya, Pramudyo Eko, Parisio Francesco, Yoshioka Keita, Nakamura Kengo, Komai Takeshi, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 54(6)
2. 論文標題 Creating Cloud-Fracture Network by Flow-induced Microfracturing in Superhot Geothermal Environments	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Rock Mechanics and Rock Engineering	6. 最初と最後の頁 112-121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00603-021-02416-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wang Jiajie, Watanabe Noriaki, Inomoto Kosuke, Kamitakahara Masanobu, Nakamura Kengo, Komai Takeshi, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhancement of aragonite mineralization with a chelating agent for CO2 storage and utilization at low to moderate temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 13956 ~ 13956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-93550-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Pramudyo Eko, Goto Ryota, Watanabe Noriaki, Sakaguchi Kiyotoshi, Nakamura Kengo, Komai Takeshi	4. 巻 97
2. 論文標題 CO2 injection-induced complex cloud-fracture networks in granite at conventional and superhot geothermal conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geothermics	6. 最初と最後の頁 102265 ~ 102265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.geothermics.2021.102265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Pujiwati Arie、Wang Jiajie、Nakamura Kengo、Kawabe Yoshishige、Watanabe Noriaki、Komai Takeshi	4. 巻 263
2. 論文標題 Data-driven analysis for source apportionment and geochemical backgrounds establishment of toxic elements and REEs in the Tohoku region, Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 128268 ~ 128268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2020.128268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Watanabe Noriaki、Abe Hikaru、Okamoto Atsushi、Nakamura Kengo、Komai Takeshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Formation of amorphous silica nanoparticles and its impact on permeability of fractured granite in superhot geothermal environments	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 84744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-84744-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wang Jiajie、Watanabe Noriaki、Okamoto Atsushi、Nakamura Kengo、Komai Takeshi	4. 巻 45
2. 論文標題 Characteristics of hydrogen production with carbon storage by CO <sub>2</sub> -rich hydrothermal alteration of olivine in the presence of Mg <sub>2</sub> Al spinel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 13163 ~ 13175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.03.032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Jiajie、Watanabe Noriaki、Okamoto Atsushi、Nakamura Kengo、Komai Takeshi	4. 巻 44
2. 論文標題 Acceleration of hydrogen production during water-olivine-CO <sub>2</sub> reactions via high-temperature-facilitated Fe(II) release	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 11514 ~ 11524
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2019.03.119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang J, Nakamura K, Watanabe N, Okamoto A, Komai T	4. 巻 257
2. 論文標題 NaHCO <sub>3</sub> -promoted olivine weathering with H <sub>2</sub> generation and CO <sub>2</sub> sequestration in alkaline hydrothermal system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Earth and Environmental Science	6. 最初と最後の頁 012017 ~ 012017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1755-1315/257/1/012017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Jiajie, Watanabe Noriaki, Okamoto Atsushi, Nakamura Kengo, Komai Takeshi	4. 巻 44
2. 論文標題 Pyroxene control of H <sub>2</sub> production and carbon storage during water-peridotite-CO <sub>2</sub> hydrothermal reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 26835 ~ 26847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2019.08.161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Takeshi Komai, Jiajie Wang, Noriaki Watanabe
2. 発表標題 Creating sustainable society for development and environmental harmony
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiajie Wang, Noriaki Watanabe, Atsushi Okamoto, Kengo Nakamura, Takeshi Komai
2. 発表標題 Hydrogen production with CO <sub>2</sub> utilization and storage through hydrothermal alteration of peridotite
3. 学会等名 資源・素材2020 (仙台) オンライン大会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 Jiajie Wang, Noriaki Watanabe, Atsushi Okamoto, Kengo Nakamura, Takeshi Komai
2. 発表標題 Enhanced hydrogen production with CO2 storage through hydrothermal alteration of peridotite
3. 学会等名 北京大学地球と空間科学学院, 地球深部の炭素質流体に関する研究集会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jiajie Wang, Noriaki Watanabe, Atsushi Okamoto, Kengo Nakamura, Takeshi Komai
2. 発表標題 NaHCO3-promoted H2 Production during Water-Olivine Reactions under High-temperature conditions
3. 学会等名 17th International Conference on Carbon Dioxide Utilization (Germany) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiajie Wang, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Takeshi Komai
2. 発表標題 Hydrogen production with CO2 utilization/storage using georeactors
3. 学会等名 Sustainable Remediation and Practices for Soil and Groundwater pollution workshop (Thailand) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Komai, Noriyoshi Tsuchiya, Jiajie Wang
2. 発表標題 Simultaneous process of Hydrogen production with CO2 utilization using georeactor system
3. 学会等名 International Conference of Applied Energy (Tokyo) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 駒井 武
2. 発表標題 エネルギー資源創成研究～エネルギーと環境の狭間～
3. 学会等名 JSTサイエンスアゴラ in 仙台 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	中村 謙吾  (Nakamura Kengo)  (30757589)	東北大学・環境科学研究科・助教   (11301)	
研究 分担者	渡邊 則昭  (Watanabe Noriaki)  (60466539)	東北大学・環境科学研究科・教授   (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	Imperial College London		