

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19360389  
 研究課題名 (和文) ハイドレートを利用した二酸化炭素海底下隔離の成立性に関する基礎研究  
 研究課題名 (英文) Fundamental study on feasibility of sub-seabed geological storage of CO<sub>2</sub> by using gas hydrate  
 研究代表者  
 佐藤 徹 (SATO TORU)  
 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
 研究者番号：30282677

## 研究成果の概要 (和文)：

CO<sub>2</sub> ハイドレート球を高圧セルに設置し、流水中のハイドレート分解速度係数を求めた。次に、CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面にハイドレートにおけるハイドレート生成速度を計測した。得られた値を用いて、海底堆積層を模擬した砂層を対象に、CO<sub>2</sub> ハイドレート生成・気液二相多孔質内流動シミュレーションを実施した。この結果、貯留ポテンシャルは 185-1880 億 t-CO<sub>2</sub>、貯留コストは、約 10600 円/t-CO<sub>2</sub> と、実現性の高い貯留法であることがわかった。

## 研究成果の概要 (英文)：

A CO<sub>2</sub> hydrate ball was set up in a high-pressure cell and the hydrate dissociation rate constant was obtained. Next, hydrate formation rate was measured at the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O interface by using a Micro-DSC. Then, by using the obtained parameters, a two-phase flow simulation with CO<sub>2</sub> hydrate formation was conducted for the sand layer, which simulates the sub-seabed sediments. As a result, the CO<sub>2</sub> storage in the form of gas hydrate is recognized feasible with the storage potential of 18.5-188 billion t- CO<sub>2</sub> and its cost of about 10600 yen/t- CO<sub>2</sub>.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	8,300,000	2,490,000	1,0790,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：CO<sub>2</sub> 地中貯留，ガスハイドレート，温暖化対策，海底堆積層，気液二相流

## 1. 研究開始当初の背景

大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を削減するため、火力発電所などの大量排出源にて CO<sub>2</sub> を排気ガスから分離・回収し、海底下地中の帯水層に貯留することが検討されている。国際法上も、海

底下地中貯留に関しては、海洋への産業廃棄物を規制するロンドン条約において、CO<sub>2</sub> を「廃棄してよい物質のリスト」に加えた案が 2007 年 3 月に発効され、日本も対応する国内法「海洋汚染防止法」を改定し、2008 年 10

月の締約国会議で批准した。

但し、日本の場合、経済的に成立する（パイプライン長さが海岸線から 10km 以内）海底地中と炭層の隔離キャパシティーは、経産省によると、およそ 60 億トンと見積もられており、これは化石燃料使用を減少させていく過程の今世紀中の CO<sub>2</sub> 排出量の予想値（15～40 億トン/年）の数年分ではない。また、地中の帯層水中に超臨界状態で貯留された CO<sub>2</sub> には、地震による断層からの漏洩等のリスクが避けられない。

そこで本申請では、CO<sub>2</sub> の隔離手法の一つとして、CO<sub>2</sub> を海底下砂状堆積層中にハイドレート状態で固定することで、従来提案されている帯水層貯留よりも漏洩リスクが少なく、より大量の CO<sub>2</sub> を隔離することのできる手法を提案する。海底下帯水層隔離の隔離深度は、超臨界になる圧力と温度条件を得るため、深度数百 m 程度の海底から、さらに地中下 1000～2000m 程度の深さとなる。一方、ハイドレート隔離の深度は、海底深度約 1000m、その下の地中数百 m を考える（図 1-1）。地中では地熱により温度がほぼ深さに比例して上昇するため、後者の温度条件では CO<sub>2</sub> はハイドレートとなる。ハイドレートの分解には大きな熱エネルギーを要するため、超臨界状態の貯留に比べて漏洩リスクは激減する。また日本の排他的経済水域内に CO<sub>2</sub> をハイドレート状で隔離するキャパシティーは大きいことが期待される。

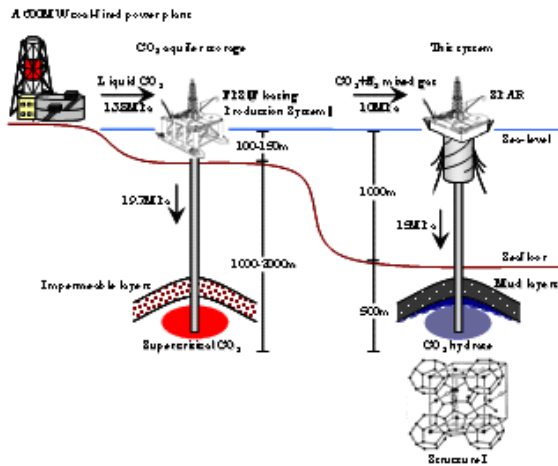


図 1-1 帯水層貯留とハイドレート貯留の海底深度と貯留深度のイメージ

## 2. 研究の目的

ガスハイドレートを利用した CO<sub>2</sub> の海底地中貯留法では、海上のリグから堆積層中に圧入井を掘り、リグからガス状の CO<sub>2</sub> を注入する。パイプの先から放出された CO<sub>2</sub> ガスは、堆積層内の海水を押し退けてガスフロントを進行させる（図 2-1）。ガスフロントの進行速度がハイドレートの生成速度より速けれ

ば、ハイドレートは、ガスフロントが過ぎ去った後の孔隙内 39% 残る不動水にできる。ガスフロントの進行速度がハイドレートの生成速度より遅いと、ガスフロントでハイドレートの生成が始まり、閉塞する。

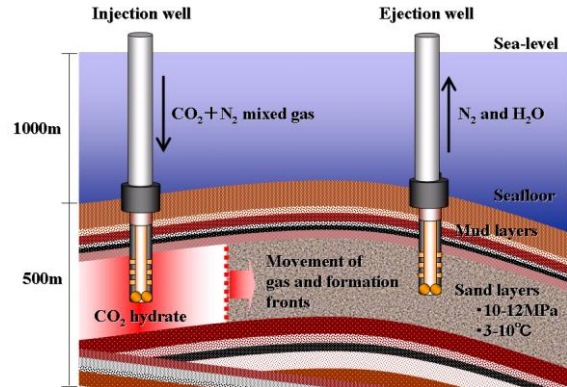


図 2-1 ガスフロントの進行イメージ

ガスフロントは堆積層中の砂層の厚さの円柱状に、その半径を拡大するべく進行するため、その進行速度は徐々に減少し、やがてハイドレート生成速度より遅くなって閉塞が起こり、そこでガスフロントは停止する。この時の注入 CO<sub>2</sub> 総量が一サイトにおける隔離量となる。従って堆積層中に注入した CO<sub>2</sub> のハイドレート化が注入井付近で起こると、予定していた貯留量を確保できなくなるため、この手法の技術的課題は、ハイドレート化による閉塞をどう遅延させるかにある。

そこで本申請では、ハイドレートの生成フロントの進行を遅らせるために、ハイドレート化のインヒビターである N<sub>2</sub> を CO<sub>2</sub> にあらかじめ混入させることを考え、圧力容器を用いた室内実験により CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスの砂層中でのハイドレート化の条件を明らかにした上で、堆積層中の気液二相浸透流モデルおよび伝熱モデルを作成し、これに実験データを元にしたハイドレート生成モデルを組み込むことで、ある代表的な海底下砂状堆積層における注入総量を推算し、提案する手法の経済性予測を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) CO<sub>2</sub> ハイドレート分解速度係数の抽出

19 年度は、本研究室において既に開発済みのメタンハイドレート分解モデルを、CO<sub>2</sub> に適応し、CO<sub>2</sub> ハイドレート分解モデルを作成する。直径 1 cm の球状のハイドレート塊を圧力容器内に固定し、水を流して分解させ、容器の前後における水中の CO<sub>2</sub> 濃度の時間変化を測定する。同時に、ハイドレートボールの分解による体積変化を画像解析から求める。

(2) CO<sub>2</sub> ハイドレート生成速度係数の抽出

20年度は、あらかじめ水を入れた小型圧力容器に CO<sub>2</sub> ガスを注入して圧力を上げ、気液界面にハイドレートを生成させ、その発熱量をマイクロ DNC を用いて高精度に測定する。同時に圧力容器内の気液流動と金属製の圧力容器を含む熱伝導計算を実施し、ハイドレート生成速度係数を実験とフィットさせることにより、これを求める。

(3) 模擬堆積層中ハイドレート生成シミュレーション

21年度は、気液二相多孔質内流動モデルおよび堆積層中の伝熱モデルを開発する。その上で、この気液二相多孔質流動モデルに、上記 CO<sub>2</sub> ハイドレート分解・生成モデルを組み込むことで、堆積層内の CO<sub>2</sub> ガスの充填過程シミュレーションを実施する。モデルはハイドレートの砂層中充填実験と比較吟味することで検証する。さらに、日本の EEZ 内における対象となる堆積層分布から、CO<sub>2</sub> 貯留総量を算出し、閉塞条件から求めた一サイトあたりの貯留量から隔離コストを予測する。

4. 研究成果

(1) CO<sub>2</sub> ハイドレート分解速度係数の抽出

ハイドレートの分解・生成はそれぞれ熱の吸収・放出を伴うため、これらのシミュレーションには熱伝導と共にハイドレートの分解・生成速度が必要となる。Clarke and Bishnoi (2004) は、メタンハイドレート分解の駆動力がハイドレートの平衡条件からガス相のフガシティー差  $\Delta f = f_{eq} - f_g$  であるとしてメタンハイドレートの分解速度を求めた。しかし、攪拌槽中に析出したハイドレート塊を球として扱ったため、その表面積の見積りに誤差を含む。そこで、Sean et al. (2007) は、表面積が既知のハイドレート球を用いて、ハイドレート分解の駆動力を、ハイドレート相中のガスと液相中に溶解したガスの化学ポテンシャル差  $\Delta \ln(x) = \ln(x_{eq}) - \ln(x_g)$  として新たにメタンハイドレートの分解速度係数を求めた。本報では、Sean et al. (2007) のメタンに関する分解速度式の修正および、これと同じ手法で CO<sub>2</sub> ハイドレートの分解係数を求める。

実験では、直径 1 cm のハイドレートの球を圧力セルに設置し、そこに清水を流すことでハイドレートを分解させ、後流での溶解ガスの濃度を測定する。数値計算では、実験と同じ条件下において、分解速度係数を変数として与え、流れと温度・濃度の輸送を CFD を用いて解析する。数値計算結果の後流でのガスの濃度が実験と同じとなる際の分解速度係数を求める。

Fig. 4-1 に実験の概要の模式図を示す。円筒型の圧力セルの内径は 30 mm、長さは 100

mm で、ハイドレート球は流入口から 20 mm 後方にワイヤーで吊るした。初期温度は 253.15 K で、実験によって 277.65 K から 281.95 K に間で一定になるように制御した。採取された水は、TCD (thermal conductivity detector) およびメタナイザーで CO<sub>2</sub> はメタンに置換され、FID (flame ionization detector) にて計測した。

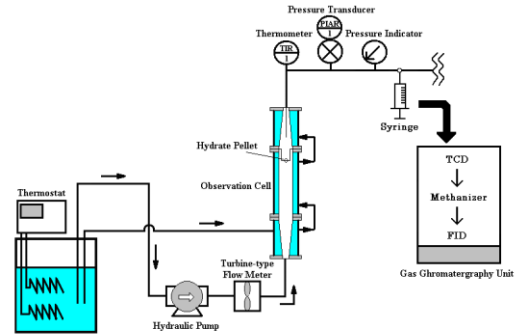


Fig. 4-1 実験装置の概要

CFD 手法は Sean et al. (2007) と同じものである。ハイドレートの諸物理量は、Sean et al. (2007) に倣い、熱容量 2010.0 J·K/kg、熱伝導率 0.393 W/K/m、CO<sub>2</sub> ハイドレートの密度 1116.8 kg/m<sup>3</sup> (Sloan, 1998) を用いた。

Fig. 4-2 に CFD 計算結果の温度分布とガス濃度分布を示す。レイノルズ数は最大で 200 程度で、渦は対称性を保つと考えるとよい。

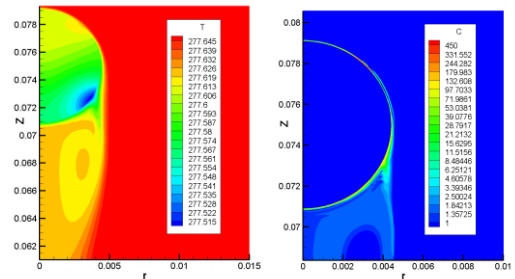


Fig. 4-2 CFD 結果の例。左は温度分布図、右はガス濃度の分布図

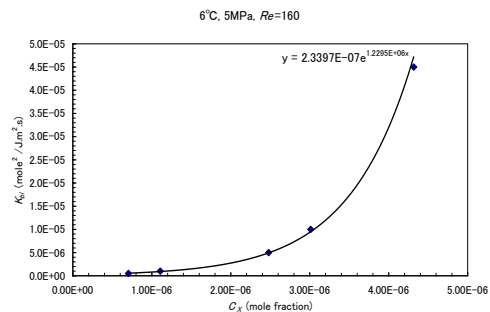


Fig. 4-3 CFD から求めた C<sub>x</sub>-k<sub>bl</sub> のキャリブレーションカーブ

同圧力、温度条件下で計算を行い、十分後

流での水中ガス濃度  $C_x$  を出力し、キャリブレーションカーブを作成する (Fig. 4-3)。これに同条件での実験結果の  $C_x$  を当てはめることで分解速度定数  $k_{bl}$  を求める。

CFD と実験結果から得られた各条件下での  $k_{bl}$  を、横軸を  $1/T$  としてグラフ化したものが Fig. 4-4 である。このグラフの縦軸との切片および傾きから  $k_0$  と  $\Delta E$  を求めた結果を Table 4-1 にまとめる。

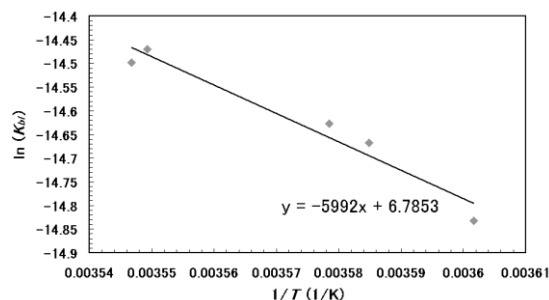


Fig. 4-4  $1/T - \ln(k_0)$  の関係

Table 1 ガスハイドレートの分解速度係数

	$k_0$ (mol <sup>2</sup> /J/s/m <sup>2</sup> )	$\Delta E$ (J/mol)
CO <sub>2</sub>	$8.85 \times 10^2$	$4.98 \times 10^4$

### (2) CO<sub>2</sub> ハイドレート生成速度係数の抽出

CO<sub>2</sub> ハイドレートの生成速度モデルでは、反応表面における Fig. 4-5 に示す物質収支に着目した。反応表面への CO<sub>2</sub> の供給はハイドレート膜からの拡散と水からの CO<sub>2</sub> の拡散による。ハイドレート内の拡散速度  $D_h$  (mol/Pa/sec/m) は駆動力を 2 点のフガシティー差とした式で表わされるとした。

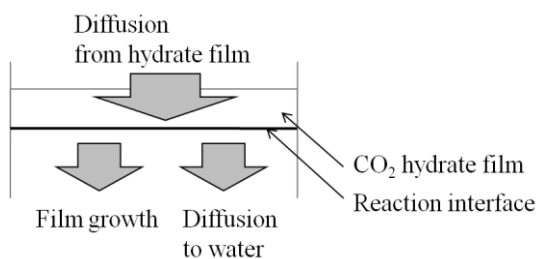


Fig. 4-5 Mass balance at reaction interface

CO<sub>2</sub> ハイドレートを CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面に生成させ、生成速度を計測することを目指し、反応容器内で高圧の CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O を接触させて実験を行った。生成速度は Micro DSC を用いて反応容器壁面に伝わったハイドレートの生成熱量によって計測した。装置の概要を Fig. 4-6 に示す。また反応セルは内径 6 mm、高さ 11 mm で、内部に内径 2 mm、外径 6 mm のバイトンゴムチューブを入れた。これは CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面を小さくし、反応面積を減少させることで Micro DSC の計測限度内の熱量を出力させるようにするためと、壁面へのハイドレ

ートの成長を防ぎ、反応面積を確定するためである。壁面への成長が抑えられる理由は界面自由エネルギーで説明できる。

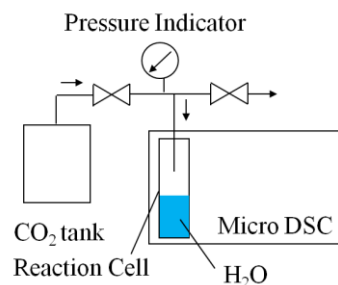


Fig. 4-6 Schematic view of experimental equipments

次に、軸対称円筒座標系において、熱の移流拡散方程式、Navier-Stokes 方程式を H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、壁面及びバイトンゴム各層について解く。温度分布、速度分布の計算結果をそれぞれ Fig. 4-7、Fig. 4-8 に示す。

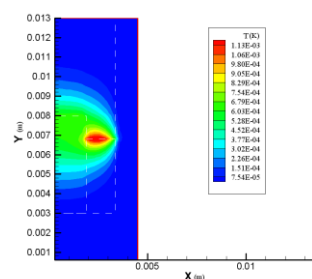


Fig. 4-7 Temperature contour map

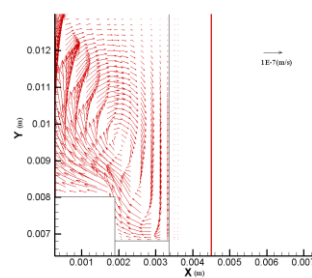


Fig. 4-8 Velocity vector map

数値計算において、実験データ同様に壁面からの熱検知量を算出し、生成速度定数  $k_f$ 、拡散速度定数  $D_h$ 、初期濃度  $C_w$  のパラメータフィッティングを行った結果、274K、7.5MPa 条件下での  $k_f$ 、 $D_h$ 、 $C_w$  はそれぞれ 1.37 (mol/m<sup>2</sup>/sec)、 $4.44 \times 10^{-13}$  (mol/Pa/m/sec)、0.0215 (mol/mol) であった。

### (3) 模擬堆積層中ハイドレート生成シミュレーション

海底堆積層において、ガス・水の透水性が良く、広範囲に渡って存在する砂層の模擬砂層

(豊浦砂)をCO<sub>2</sub>の貯留対象として、得られた生成速度係数と拡散速度係数を用いて、CO<sub>2</sub>ガス・水の流動下でのCO<sub>2</sub>ハイドレート生成シミュレーション法を構築し、CO<sub>2</sub>ハイドレートの生成挙動を表現した。

CO<sub>2</sub>ハイドレート生成モデルに基づくCO<sub>2</sub>圧入下における生成過程をFig. 4-10に示すような円筒を仮定した一次元の数値計算により表現し、実験結果と比較する。

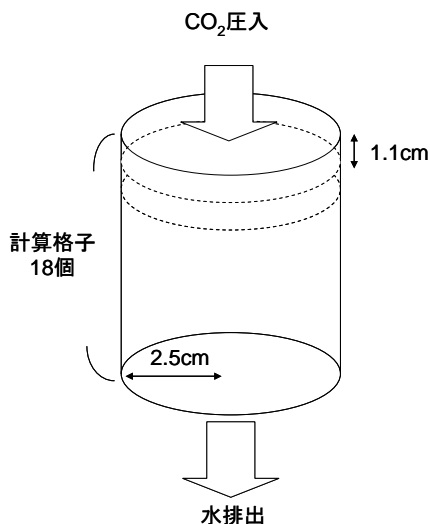


Fig. 4-10 Image of computational grid

計算対象は、CO<sub>2</sub>の水への溶解、ハイドレートの生成、計算格子内の圧力と温度、及び液中CO<sub>2</sub>濃度からなり、CO<sub>2</sub>圧入により砂層中のCO<sub>2</sub>ガス・水の流動を伴うものとなる。CO<sub>2</sub>の水への溶解とCO<sub>2</sub>ハイドレート生成に伴う溶解熱と生成熱により砂層内は温度上昇が起こる。CO<sub>2</sub>ガス・水の流動のために式(5)に示す熱の移流拡散方程式を支配方程式として計算した。また、ここではガス通過後の不動水にのみハイドレートが生成するものと仮定する。

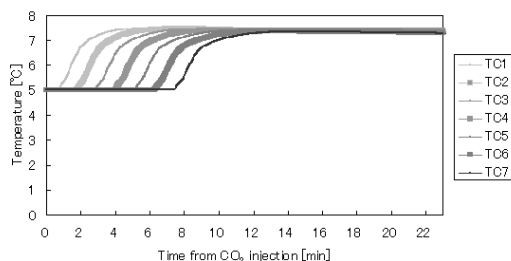


Fig. 4-11 Calculated temperature changes of thermocouples

実験と諸条件を同じにした上で数値計算結果を比較した。初期温度、圧力、圧入量は5.0°C、3.1 MPa、300 Nml/minで行った。温度変化は計算領域である砂層全体の中心部

垂直方向に等間隔2 cmで設置した熱電対TC1~TC7によって測定する。Fig. 4-11、Fig. 4-12に計算結果と実験での温度変化をそれぞれ示す。

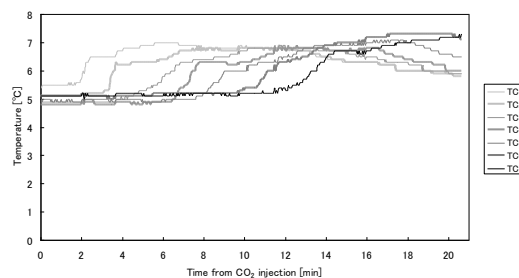


Fig. 4-12 Measured temperature changes of thermocouples

ハイドレート総生成量は計算結果が $2.76 \times 10^{-3}$  (mol)であり、実験値は $1.58 \times 10^{-2}$  (mol)であった。ガス底部到達時間は、計算結果が8分36秒であり実験値は20分30秒であった。計算の温度変化は実験に近い傾向が得られたが、ハイドレート生成量は、実験値より少なくなった。理由として、本シミュレーションのモデルは不動水のみでのハイドレート生成を考えているため、気液界面でのハイドレート生成量は考慮されないためであると考えられる。また実験では計算より多く生成されたハイドレートが障害となり、間隙でのガスの通過に時間がかかり計算結果よりガスの底部到達時間が遅くなると考えられる。

この手法を用いて予測した結果、貯留ポテンシャルは帯水層貯留と比較して2倍ほど大きく、185-1880億t-CO<sub>2</sub>とされた。また、貯留コストは、約10600円/t-CO<sub>2</sub>と概算され、帯水層貯留と比較すると、約15%安くなることがわかり、経済性評価として十分に実現可能性が高いことが示唆された。ガスハイドレートを用いたCO<sub>2</sub>貯留法は、CO<sub>2</sub>を固体状物質として貯留するため、生態系へ及ぼす影響を大きく軽減でき、また長期にわたり大規模にCO<sub>2</sub>を貯留することができることが期待される。

#### 参考文献

- Clarke MA, Bishnoi PR (2004) Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO<sub>2</sub> gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis. Chem. Eng. Sci. 59: 2983-2993.
- Clarke MA, Bishnoi PR (2005) Determination of intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> gas hydrate formation using in situ particle size analysis, Chem. Eng. Sci. 60: 695-709.
- Sean W, Sato T, Yamasaki A, Kiyono F. (2007) CFD and Experimental study on Methane

Hydrate dissociation Part I. Dissociation under water flow. *AIChE J.* 53: 262-274.

Sloan ED (1998) *Clathrate hydrate of natural gases*. New York, Dekker.

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計6件)

- 1) 佐藤 徹、施 武陽、中山貴文、福元文子、山崎章弘、清野文雄: ガスハイドレート分解速度係数に関する研究. 第1回メタンハイドレート総合シンポジウム. 2010年2月26日. 産業総合研究所臨海副都心センター会議場(東京都)
- 2) Toru Sato, Toshio Sugita, Jiro Nagao, Yusuke Jin, Fumio Kiyono: Microscale Modelling of Water and Gas-Water Flows in Subsea Sand Sediment. 2009 American Geophysics Union (AGU) Fall Meeting. 2009年12月17日. USA, San Francisco
- 3) Sugita, T, Sato, T, Hirabayashi, S, Nagao, J, Jin, Y, Kiyono, F: Numerical modelling for estimating permeability of gas-water and solid-water phases in sand sediment. 4th East Asian Workshop for Marine Environments. 2009年11月6日. 韓国、釜山
- 4) Toshio Sugita, Toru Sato, Jiro Nagao, Yusuke Jin, Fumio Kiyono: Microscale Numerical Simulation for Estimating Permeability of Gas-Water and Solid-Water Phases in Sand Sediment. 9th Int. Offshore and Polar Eng. Conf. 2009年6月26日. 大阪国際コンベンションセンター(大阪府)
- 5) Ayako Fukumoto, Toru Sato, Sean Wuyang, Akihiro Yamasaki, Fumio Kiyono: Numerical and Experimental Study on Dissociation Process of CO<sub>2</sub> Hydrate under Water Flow. 6th Int. Conf. on Gas Hydrates. 2008年7月9日. カナダ・バンクーバー
- 6) 杉田年男, 佐藤 徹, 長尾二郎: 微小スケールシミュレーションによるメタンハイドレート堆積層の浸透率解析. 第20回海洋工学シンポジウム. 2008年3月18日. 東京

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 徹 (SATO TORU)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号: 30282677