特集 —— ガスハイドレート研究の動向 ——

国産天然ガスとして研究開発が進む
メタンハイドレートの二酸化炭素を用いた
増進回収法の概要Overview of Researches and Development about Enhanced Recovery Methods Using
Carbon Dioxide for Methane Hydrate as Domestic Natural Gases

池川 洋二郎

Yojiro IKEGAWA

The role of methane hydrate is discussed in demand situation of natural gases in Japan. Then, the necessity of methane hydrate enhanced recovery is shown in Japan project of methane hydrate. As one of the enhanced recovery methods, we are experimentally considering using carbon dioxide (CO_2). The latest results and its estimation show a possibility of using CO_2 .

[methane hydrate, carbon dioxide, enhanced recovery, natural gas, domestic product]

1. はじめに

本報告ではメタンハイドレートの役割を天然ガスの国内需要の状況に基づいて示した後、メタンハイドレートの経済的な生産技術が必要とされることから、生産性や回収率を向上させる増進回収の検討状況を示す。さらに当研究所が検討している増進回収法に関する室内実験の結果と評価から二酸化炭素(CO_2)が有効利用できる可能性を示す。

2. わが国のエネルギー事情におけるメタンハイドレートの位置付け

2014年6月のエネルギー白書[1]には、2011年3月の東日本大震災以降、わが国の化石燃料の需要が増加すると同時に、Fig. 1に示すように天然ガス価格が高騰し、米国や欧州との価格差が大きくなっていることが示されている。この天然ガスの需要増と高騰による輸入額の増加は、わが国の貿易赤字の主因[2]になっている。さらに、2013年初頭から1ド

ル80円程の為替レートが、100円程の円安に転じたことも貿易赤字の拡大要因となっている。また、化石燃料の需要増は、2010年に19.9%だった一次エネルギー自給率を2012年度には6%に低下させ、エネルギーの海外依存度が高くなっている。以上の状況において、液化天然ガス(LNG)価格の低減や一次エネルギー自給率の向上への対応策が望まれる。現在、LNGは多様な地域の10か国程から石油に連動した価格で輸入されており、2017年には米国国内の価格に連動するシェールガス起源のLNGの輸入が開始される予定で、LNG価格の低減が期待される。

化石燃料は炭素Cと水素Hの化合物の炭化水素を主成分とする有機物であるが、自然の存在状態の違いで呼称が異なる。在来型の天然ガス、シェールガス、メタンハイドレートの主成分はメタン(CH_4)で、天然ガスとして利用される。在来型天然ガスの自然の存在状態は、キャップロックと呼ばれる浸透率の小さな泥岩がお椀を伏せたような馬の背状の背斜構造下部の砂岩中に存在する。シェールガスは石

Fig. 1. Trends in LNG import price and price difference [1].

※MMBTU is equivalent to about 25 m³ natural gas of normal temperature and pressure.

油の母岩とされる深度数千 m の有機質に富んだ頁岩（泥岩）中に含まれるもので、生産対象層を経済的に水圧で破碎する技術開発により、北米で商業生産が始まっている。一方、水圧破碎に利用する水に含まれる化学物質による飲料水の汚染が指摘され、環境保全の対策が求められている。メタンハイドレートは、主に永久凍土層の下部と深度 500 m 以深で、温度が数 10℃ 以下の海底下地層に存在している。

さて、エネルギー基本計画[3]におけるエネルギー需給に関する長期的、総合的かつ計画的に講ずべき施策の章では、「海洋におけるエネルギー・鉱物資源の開発ができれば、自給率を飛躍的に高めることができる可能性がある」とし、「メタンハイドレートに関して、2018 年度を目途に商業化の実現に向けた技術の整備を行う。その際、2023 年から 2027 年の間に、民間企業が主導する商業化のためのプロジェクトが開始されるよう、国際情勢をにらみつつ技術開発を進める」と記載され、他のエネルギー資源に記載されていない明瞭な目標と時期が示されている。経済産業省のメタンハイドレート開発促進事業は 2000 年度に開始されているが、ここ数年の天然ガスの情勢変化で、国産エネルギーとしての重要性が増していると考えられる。

また、メタンハイドレートの商業化時期を左右する国際情勢としては、経済的に回収できない非在来型資源とされていたシェールガスとシェールオイルが北米で商業化され、生産が拡大していることが挙

げられる。米国の一次エネルギー自給率は向上し、米国自身がエネルギー供給国に転じることで、国際的なエネルギー需給バランスが変化している。

他の国際情勢としては、経済的に生産可能と推定される確認可採埋蔵量と、これを年生産量で除した可採年数は、石油はそれぞれ 1.7 兆バレルで 53 年、天然ガスは 184 兆 m³ で 56 年、石炭は 8,609 億トンで 109 年と公表されるが、経済発展が著しいブラジル、ロシア、インド、中国（BRICs）のエネルギーの需要増で、2035 年には 2011 年比の 1.3 へ増加する[1]と見込まれ、需給バランスの変化による価格の不安定化も懸念されている。

Fig. 1 の NBP（欧州）とヘンリーハブ（米国）は、地続きの大陸でパイプライン輸送される気体の天然ガスの価格であるが、島国のわが国は液化天然ガス（LNG）を船輸送するため、液化コスト 3～4 ドル/MMBTU と、米国から輸送する場合は輸送コスト 3 ドル/MMBTU が含まれる[1]。ここに MMBTU は英国熱量単位で、標準状態で約 25 m³ である。液化や輸送コストを含む在来の LNG 価格に対して、国産メタンハイドレートが高い価格競争力によって商業化された場合、シェールガスに続く価格抑止力として機能することが期待される。

3. メタンハイドレート資源の開発研究と増進回収技術の研究状況

これまで経済産業省の事業で開発研究が進められ

てきた「砂層型」メタンハイドレートに加え、主に日本海側で確認されている「表層型」メタンハイドレートが 2013 年度からの計画に新たに位置づけられている。表層型は資源量把握のために 2013 年度から 3 年程で、広域的な分布調査が計画され、2013 年度の上越沖及び能登半島西方沖合での調査で、メタンハイドレートが存在する可能性がある地層構造が確認されている。その後の調査の結果を踏まえ、資源回収技術の本格的調査や研究開発等が着手される[1]。

砂層型は東部南海トラフ海域で、わが国の天然ガス消費量の約 10 年分の原始資源量が推定され、2013 年 3 月に海域における減圧法によってガス生産が世界で初めて確認されている。これらの成果を踏まえ、アクションプラン案[4]では商業生産のために実現すべき内容として①長期・安定的なガス生産、②生産コストの低減、③環境に配慮した生産システムが提示され、克服すべき具体的な技術課題が示されている。また、海洋基本計画[5]に対応するように 2018 年度を目途に、商業化の実現に向けた技術の整備が示され、陸上および海洋上での中長期の産出試験計画が示されている。

メタンハイドレートは、水分子の水素結合によって形成される正 12 面体や 14 面体などの籠状格子に、メタン分子 (CH_4) がトラップされた包接水和物 (clathrate hydrate) である。また、固体で自噴しないため、地層内で加熱、減圧、及びこれらの組合せで、水とガスに分解して生産する方法が検討されている。上述の海域でガス生産が確認された減圧法では、層厚が 100 m 弱のメタンハイドレート生産対象層に設けた井戸から水を汲み上げることで、10 数 MPa の地下水压を数 MPa に低減し、水とガスに分解している。

2015 年度までのアクションプラン案[4]では、海域等での中長期の生産試験と並行して、砂層型メタンハイドレートの生産コストを低減させる技術として増進回収法が検討されている。増進回収は、石油では商業利用され、回収率や生産性を向上させることで生産コストを低減する技術である。地層中の水より石油の密度は小さく、水に押されるように自噴するが、粘性が高い石油成分は地層中に残るため、回収率は 10~20% 程と言われる。そこで注入井から油層に水/海水を注入し、追い出すように回収率を上げる水攻法が行われている。さらに CO_2 を用いる石油の増進回収法 (CO_2 -EOR) も 1970 年代か

ら米国で商業化されている。この CO_2 -EOR では、50°C 程の油層に注入した CO_2 が超臨界となり、地層中の原油と混合した状態となって粘性が低下することから、複数の注入井と生産井の間で CO_2 を循環させることで石油の回収率を上げている。

しかし、砂層型メタンハイドレートが存在する地層温度は 10 数°C 以下で、深度相当の水压を考えると CO_2 は液体なので、超臨界の特性が利用できない。このため対象地層中における CO_2 の物理化学的特性を利用した新しい増進回収が研究されている。独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構は、米国エネルギー省の補助金を利用した共同研究で 2013 年 5 月にフィールド試験を実施[6]している。この方法では CO_2 と窒素 (N_2) の混合ガスを地層中に注入し、メタン分子より CO_2 分子がハイドレート格子にトラップされやすい性質を利用するゲスト分子置換法[7]が適用されている。高純度の CO_2 を注入した場合、地層中に CO_2 ハイドレートが生成して孔隙が閉塞することで CO_2 が注入できなくなるため、 N_2 を混合して CO_2 分圧を下げ、 CO_2 ハイドレートが生成しない条件にしている。

また、独立行政法人産業技術総合研究所は、生産対象層の地下水压を 2.56 MPa 以下に減圧することで、地層内に生じる氷の生成熱を利用して増進回収を行う強減圧法に関し、世界最大とされる高さ 3.2 m、外径 1.4 m、設計圧力 16 MPa の圧力容器を用いた大型実験とシミュレーションによる検証で、増進回収の効果を確認[8]している。

4. CO_2 ハイドレートの生成熱を利用する増進回収法の現業成果と考察

当研究所は、 CO_2 と水を微細に混合したエマルションを地層中に注入し、 CO_2 ハイドレートを均質に生成させ、 CO_2 ハイドレートが相平衡となる温度に加温することで閉塞回避する方法を提案し、室内の実験検証[9,10]を進めている。ここで利用するエマルションは、注入対象層の孔隙より小さい、直径 10 μm 程の CO_2 液滴が水中に多数浮遊する状態である。

Fig. 2 は CO_2 ハイドレートの温度-圧力相図にメタンハイドレートの相図を重ね合せた図を示す。2 つの相図の重なりから、10 数°C 以下の地層では CO_2 を利用した増進回収の検討が可能であると考えている。今後は CO_2 とメタンの混合ガスの場合

Fig. 2. Temperature-pressure phase diagram of CO₂ hydrate super imposed on the phase diagram of methane hydrate. Filled circles are properties of methane hydrate at the individual discovery points and lines between circles are range of the properties.

の課題に関する取組みが必要である。

Table 1 は想定する CO₂/水エマルジョンの注入条件を示し、年間のエマルジョン注入量は 3,000,000 m³、注入対象の海底下の円柱状領域の半径は約 200 m である。また、対象層は層厚 10 cm 程で、砂層と泥層が水平に積層したものを想定し、砂層の孔隙部分にエマルジョンを注入し、CO₂ ハイドレートの生成熱で円柱状領域を 3°C 程度加温することを目的としている。ここに 3°C は国のシミュレーションで増進回収が見込まれる温度上昇に相当する。

Fig. 3 は実験装置の模式図で、長さ 1,500 mm の圧力セル内に水で飽和させた 7 号硅砂に拘束圧を作用させている。温度は 50 mm 間隔で設置した熱電対で砂表面を計測した。また、エマルジョンは CO₂ と水をセットしたシリンジポンプから一定流量で送り、途中のミキサーで混合してエマルジョンにして圧力セル内に浸透させた。また、模擬砂層の孔隙圧は下流側のシリンジポンプで一定制御した。エマルジョンの浸透速度は、Table 1 の条件において注入坑井から 2 m～4 m の距離に生じる流速を利用した。

Fig. 4 は実験結果の一例を示し、Fig. 4a は Fig. 3

Table 1. Injection volume of assumed emulsion.

	Unit
Injection volume of CO ₂ /water emulsion	3,000,000 m ³ year ⁻¹
(1a)	0.095 cm ³ sec ⁻¹
CO ₂	50 vol%-CO ₂
The height of layers	(2) 100 M
Ratio of sand layers	(3) 0.5
The height of sand layers (4) = (2) × (3)	50 M
Injection ratio	(1a) / (4) 1902.6 cm ³ sec ⁻¹ m-sand ⁻¹
Porosity of the sand layers	(5) 50%
Volume of the cylindrical layers (6) = (1) / (3) / (5)	12,000,000 m ³
Radius of the cylindrical layer {(6) / (2) / π} ^{1/2}	195.5 m

の水槽下部の水と外筒の温度が、それぞれ 10°C と 7°C で一定であることを示す。Fig. 4b と Fig. 4c では拘束圧は 9.5 MPa、孔隙圧は 8.5 MPa と一定であることを示すが、経過時間 180 分の所で孔隙圧が上昇していることから閉塞が生じている。Fig. 4d はシリンジポンプで計測された流量を示し、経過時間 20 分の所で圧力セルの上流部にエマルジョンを浸透させた後、約 90 分間、7°C に維持することで CO₂ ハイドレートを生成させた。その後、圧力セルを 7°C 冷却することを停止した後にエマルジョンを 4 cm³ min⁻¹ で浸透させた。Fig. 4e は熱電対の温度変化を示し、浸透の上流側の熱電対から温度が順次 7°C から、CO₂ が相平衡となる 10°C に温度上昇していることが分かる。これらの手順は、陸上や海洋の生産試験で実施できると思われる手順を考慮したものである。

以上の結果を考察すると、まず、浸透によって下流側に移動していくエマルジョンの浸透先端で、CO₂ ハイドレートが生成し、CO₂ ハイドレートが相平衡となる約 10°C に温度が上昇する。この時、上流側のエマルジョンは、CO₂ ハイドレートが相平衡となった 10°C の砂層を浸透していると言える。国のシミュレーションでは、初期温度が数°C 高いことで生産性と回収率が向上することが示されており、増進効果が得られる温度上昇であると考えている。

また、高純度の CO₂ を浸透させた場合には、温

Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus. The circumstances of layered sediments under the seabed are simulated in 1.5 m long horizontal pressure cell. The water pressure, stress of the silica sand and fluid flow in the sand pore are controlled by the syringe pumps. The temperature is controlled by using the external cylinder with temperature adjusted water. The change of temperature by exothermic heat of CO_2 hydrate formation is measured by the thermocouples set to contact to the surface of the sand through the pressure cell.

度変化が得られることなく閉塞が生じる現象が生じるのに対して、エマルジョンを利用することで、発熱しながら浸透する挙動が示された結果は重要であり、大きな技術的な進展が得られていると考えている。

一方、 CO_2 ハイドレートの生成によって最終的に閉塞が生じた原因は、対象層の条件から計算される相平衡に至るまでの単位当たりの熱量に対して、模擬実験では相平衡に至るまでに必要な熱量が大きく、多くの CO_2 ハイドレートが生成しているためである。まず、Table 1 で砂層と泥層の比熱容量の比は 1 : 1 程度に対して、実験では泥層の熱容量に相当する Fig. 3 の圧力セルは肉厚で 1 : 9 程度 [10] である。次に、エマルジョンを浸透させる砂層を初期温度 7°C に維持することを目的に、外筒を 7°C に維持しているため、 7°C と 10°C の間に生じる熱放射によって、 CO_2 ハイドレートの生成熱が移動している。また、Fig. 4 で T11 以降の温度上昇が止まっていることから上流側で CO_2 が消費されている

とすると、T11 より上流側が閉塞していると考えられる。これは先述の熱移動の考察から閉塞する可能性が高い箇所と一致している。

Table 1 に示した層厚 100 m 程の地層を対象にした時、対象層の上下端には温度勾配による熱移動が生じることで閉塞しやすい条件となる。一方、上下端を除く中央部は均質に相平衡 (10°C) になると考えられ、基本的に上下方向の温度勾配による熱移動は生じないことから、 CO_2 ハイドレートの生成熱で十分に相平衡となることから閉塞しないと考えている。

先述のゲスト分子置換法で N_2 の確保に深冷法を利用する場合、エネルギー投入が大きくなるのに対し、海洋で入手しやすい水/海水を利用すれば、エネルギー効率が高い増進回収法が検討できる。また、相平衡を利用してエマルジョンを広範囲の生産対象層に注入できた場合、地層の加温による増進回収に加え、二次的にゲスト分子置換が生じて、さらに増進回収率が向上すると思われる。

Fig. 4. Experimental data of temperature rise by CO₂/water emulsion flow through silica sand.

今後は、実験装置を実際の地層に生じる熱の条件に近づける改良を進め、多くの方々に納得いただける実験データの提示と評価に取り組みたい。

5. おわりに

本報告では、わが国の天然ガスの需要に関する最新状況に対して、国産天然ガスとして期待されるメタンハイドレートに価格競争力が生じるような増進回収法の研究により、商業可能性が向上し、輸入LNGに対する価格抑止力が働くことで、最終的にわが国が有利な天然ガスを利用できる環境に繋がると考えている。

また、メタンハイドレートの経済的な生産に、いくつかの増進回収法が検討されているが、当研究所が取り組んでいるCO₂を利用する方法に関して、最新の実験データと考察を示した。実験装置は改善途上であるが、装置改良を継続し、信頼性の高いデータに基づく評価によって、CO₂の有効利用法を将来に繋がれることを願う。

謝 辞

二酸化炭素を用いる増進回収法に関する室内実験のデータは、経済産業省のメタンハイドレート開発促進事業で進められているメタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21)の生産手法開発グループの研究の一部として得られた成果を利用さ

せていただきました。ここに関係の方々に深く謝意を表します。

参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁：平成 25 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2014）（経済産業省，2014）。
- [2] 財務省：平成 25 年 11 月中国際収支状況（速報）の概要（財務省，2014）。
- [3] 経済産業省 資源エネルギー庁：エネルギー基本計画（経済産業省，2014）。
- [4] 経済産業省：メタンハイドレート開発実施検討会（第 27 回），資料 6-1，平成 27 年度までのアクションプラン案について（経済産業省，2014）。
- [5] 首相官邸 総合海洋政策本部：海洋基本計画（首相官邸，2013）。
- [6] 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構：ニュースリリース 2012 年 5 月 2 日（石油天然ガス・金属鉱物資源機構，2012）。
- [7] K. Ohgaki, K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara, S. Nakano: J. Chem. Eng. Jpn., **29**, 478 (1996)。
- [8] 今野義浩，神裕介，長尾二郎：第 5 回メタンハイドレート総合シンポジウム講演集，A-12，pp. 54-55 (2013)。
- [9] 池川洋二郎，宮川公雄，鈴木浩一，窪田健二：土木学会論文集，**67**, 213 (2011)。
- [10] 池川洋二郎，宮川公雄，鈴木浩一，田中姿郎，窪田健二：土木学会論文集，**68**, 172 (2012)。

[2014 年 8 月 21 日受付，2014 年 9 月 3 日受理]

© 2014 日本高圧力学会