

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

二酸化炭素無放出天然ガス発電の可能性

2. 研究代表者

圓山 重直（東北大学 流体科学研究所 教授）

3. 研究シーズ探索成果の概要

本研究ではメタンハイドレートを利用した発電システムと、CO₂回収技術とを組み合わせた発電プラントの実現可能性について定量的評価を行うことを目的とし、以下の成果を得た。定常プロセスシミュレータ HYSYS によるシミュレーションにより、CO₂回収率 91.7 %、熱効率 41.0 %の低CO₂排出発電システムを構築した。熱水輸送パイプ内流れの数値シミュレーションにより、パイプ出口温度及び圧力のパイプ直径に対する関係を求めた。また、メタンハイドレート解離過程における物質及び熱の移動に関する一次元数値解析プログラムを作成し、熱水圧入により得られるメタンガスの量を見積もった。多孔質体中におけるメタンハイドレート解離現象の詳細な検討を行うために、当研究室恒温室を用いてメタンハイドレートの作成実験を行った。以上の結果から、本発電システムが実現可能であることを明らかにした。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究ではメタンハイドレートを利用した発電システムと、CO₂回収技術とを組み合わせた発電プラントの実現可能性について定量的評価を行うことを目的とし、以下に示す点に着目し研究を遂行していく。

- (1) 上記システムにおいて熱力学計算を実施し、どのような発電システムが二酸化炭素無放出発電システムに適合するかの可能性の検討を行う。
- (3) 二酸化炭素無排出メタンハイドレート発電プラントの可能性について定量的に検討する。
- (2) 二酸化炭素吸着のための物質移動、メタンハイドレートを分解する加熱炭酸海水が海底に到達するまでの、温度低下や加熱排水の量の最適化を伝熱学的に検討する。
- (4) メタンハイドレート層中の二酸化炭素含有加温海水の拡散とメタンの回収についてのモデル化を行い、大規模発電プラント実施に向けたメタンハイドレート層内の熱物質移動現象について数値シミュレーションを実施する。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

本研究で提案するシステムに対し汎用ソフトウェア群を用い、熱力学計算を実施することで、発電システムが二酸化炭素無放出発電システムに適合するかの可能性の検討を行う。同時に二酸化炭素吸着のための物質移動、メタンハイドレートを分解する加熱炭酸海水が海底に到達するまでの、温度低下を伝熱工学的に詳細検討し、加熱排水の量の最適化を検討する。これらをふまえて、本研究で提案する二酸化炭素無排出メタンハイドレート発電プラントの可能性について定量

的に評価を行い、妥当性について議論する。また、メタンハイドレート層中の二酸化炭素含有加温海水の拡散とメタンの回収についての多孔質体内を想定したモデル化を行い、大規模発電プラント実施に向けたメタンハイドレート層内の熱物質移動現象について数値シミュレーション及び簡易実験を実施する。

5. 2 成果

まずはじめに、「4. 研究シーズ探索のねらい」で記述した目的 4 点について成果を簡潔に記し、以下補足として詳述する。

(1) 「本発電システムが二酸化炭素無放発電システムに適合するかの可能性の検討」

本発電システムの実現可能性を議論する上で、発電システムの具体的な構成を検討する必要がある。本発電システムでは、発電プラントを船上に設置することを考えているため、構成機器の大きさの制限のためブレイトンサイクルを採用した。その他熱力学的計算を踏まえた上で発電システムの具体的な構成を決定し、CO₂回収率 91.7%、熱効率 41%の低 CO₂ 排出発電システムを構築した。

(2) 「二酸化炭素無排出メタンハイドレート発電プラントの可能性に関する定量的な検討」

本発電システムの性能を決定するパラメータは多数存在する。それらが本発電システムの効率、CO₂回収率等の性能に与える影響を調べる必要がある。定常プロセスシミュレータ HYSYS を用いた多段式吸着器を備えたシステムのシミュレーションを行った。(*補足 1)

(3) 「メタンハイドレートを分解する加熱炭酸海水が海底に到達するまでの温度低下や加熱排水の量の最適化に関する伝熱学的検討」

本研究では、発電システムの排熱により加熱した熱水の有効利用を想定している。メタンハイドレート層へ供給する熱水のパイプ出口での温度が低下すると、解離に必要な熱を供給することができない。そこで、本研究で想定される熱水流量における適切なパイプ径、断熱材の評価を行う必要がある。汎用熱流体解析ソフトウェア FLUENT を使用し、熱水輸送パイプ内流れの数値シミュレーションによりパイプ出口温度の評価を行った。(*補足 2)

(4) 「メタンハイドレート層中の二酸化炭素含有加温海水の拡散とメタンの回収についてのモデル化」

本研究ではメタンハイドレート貯留層に熱水を注入することでメタンガスを生成することを想定している。そのため貯留層において、メタンハイドレート解離に伴う吸熱反応、流体の移動に伴うエンタルピーの移動、熱伝導等による温度変化や、メタンハイドレートが水とガスに解離することで媒質自体が固体から流体へ非定常的に変化するという複雑な物理現象を伴うことが想定される。そこで、貯留層からのメタンガスの生産性を評価するために、上記の物理現象において対流による物質の移動を考慮しないモデルによる数値シミュレーションを行った。また、メタンハイドレート解離現象における反応速度を評価するためにメタンハイドレート生成、解離実験を行った。

(*補足 3,4)

6. 自己評価

本研究では、これまでに無い新たな視点から「二酸化炭素無放出天然ガス発電システム」を提案し、その可能性について評価を行ってきた。日本が有する唯一と言っていい天然資源であるメタンハイドレートを効率的に採取し、それを用いて二酸化炭素無放発電を行うシステムは一見不可能のように感じられるが、数値シミュレーションを行って実現可能であることが分かったことは、

今後の当該分野における革新的技術開発に大きな寄与をもたらすと考えている。本研究では、大きく4テーマについて検討を行っていくことを掲げ、それに基づいて研究を遂行してきた。その結果、各テーマについて数値シミュレーションはほぼ予想通りの結果をもたらし、システムの実現可能性が評価された。これは、研究の達成度としては100%と評価することができる。更なる研究の展開についてはシミュレーションの高精度化が挙げられる。一つに本システムにおける非定常計算を行っておらず、システムの動的な部分に対応できるかが問題となる。また、計算に用いた物性値の評価もしなければならない。簡易実験によりその部分的評価を行ったが、今後より詳細な検討が必要と考える。

7. PO の見解

本研究は、メタンハイドレートを利用した発電システムと、CO₂回収技術とを組み合わせた発電プラントの実現可能性について定量評価することを目的としたものであった。自らが開発したソフトウェアを用いて、発電システムの具体的な構成を決定し、CO₂回収率91.7%、熱効率41%の低CO₂排出発電システムが熱力学的計算上は成立しうることを示すなど、興味深い知見が得られている。但、申請者も記載しているように、メタンハイドレートの組成も一定ではないため、決定的な可能性を示すには到っていない。

本研究において、海底までのパイプライン内の輸送現象について解明されたと考えるべきで、メタンハイドレートの有効利用のための研究の第一歩であると理解し、その学術的・技術的業績を評価すべきである。

ここで構成した発電システムについてシミュレーション結果をどのように実験で今後裏付けていくのか、規模が大きいだけに知恵の絞りどころである。また、例えば、本研究で示された発電方式が熱力学的原理上成立するとしても、海上の波によるプラントの不安定性、発電後の送電方式など、海上構造物としてのプラント実現性にかかわる課題についても今後十分に検討されなければならないと思われる。実用化技術への展開スキームはまだ五里霧中というべき状況であると認識すべきであると思われる。

メタンハイドレートを利用する場合、複雑で大規模な施設を建設する必要があるのは必須であるだけに、本研究で用いられた試算ツールがさらに汎用化され、技術システムデザインの一助となっていくことを期待したい。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

なし

(2)特許出願

なし

(3)口頭発表

①学会

国内 1件, 海外 1件(予定)

Shigenao MARUYAMA, Masazumi CHISAKI, Atsuki KOMIYA and Ryo SHIRAKASHI.

A proposal of low CO₂ emission power generation system utilizing oceanic

methane hydrate.
Proceedings of the International Conference on Power Engineering-09(ICOPE-09) November 16-20, 2009, Kobe, Japan.

及び、以下発表予定

Shigenao MARUYAMA, Koji DEGUCHI, Atsuki KOMIYA.
Formation and Dissociation of Oceanic Methane Hydrate for a Low CO₂ Emission Power Generation System.
International Conference on Power Engineering-2011 (ICOPE-2011). July 12-14, 2011, Denver, Colorado, USA

②その他

国内 1件, 海外 0件

圓山重直,白樫了,海洋メタンハイドレートによる二酸化炭素無排出発電システムの提案,流体科学研究所・生産技術研究所交流会,2009

(4) その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

なし

(補足 1) 発電サイクルのプロセスシミュレーション

定常プロセスシミュレータ HYSYS を用いた多段式吸着器を備えたシステムのシミュレーションにより、CO₂ 回収率 91.7 %、熱効率 41.0 % の低 CO₂ 排出発電システムを構築した(表 1, Case D)。また、CO および NO_x の排出を考慮したシミュレーションにより、CO を減少させるには空気比を上げ、NO_x を減少させるには空気比を下げればよいことが明らかになった(図 1)。

表 1 メタンハイドレート発電システムの各種パラメータにおける計算結果

	Case A	Case B	Case C	Case D	Case E	Case F	
Parameters	Stages of CO ₂ recovery process	2stages		3stages			
	Flow rate of sea water [kg/s]	250		200			
	Recirculation ratio [-]	0.8		0.6	0.5		
	Pressure ratio for COMP1 [-]	29.6			19.7		
Simulation results	Inlet temperature at GT1 [°C]	983	983	983	1403	1590	1529
	CO ₂ recovery rate [-]	54.1	93.7	91.7	91.7	91.7	91.7
	Temperature of hot seawater [°C]	45.13	45.21	52.35	51.30	51.24	53.26
	Total output power W_{TOTAL} [kW]	18406	18243	18565	20495	20745	19005
	Total thermal efficiency η_{TOTAL} [-]	36.8	36.5	37.1	41.0	41.5	38.0

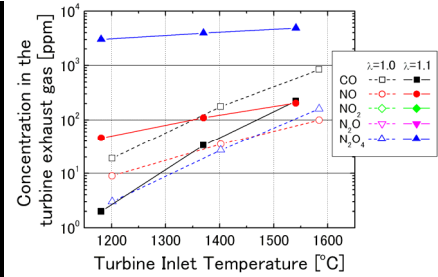


図 1 空季比入の変化に対する排ガス組成

(補足 2) 熱水輸送パイプ内流れの数値シミュレーション

本研究では、発電システムの排熱により加熱した熱水の有効利用を想定している。ここで問題となるのが、熱水の輸送時における温度低下である。熱水輸送パイプから周囲の海水への熱損失により、メタンハイドレート層へ供給する熱水のパイプ出口での温度が低下すると、解離に必要な熱を供給することができない。そこで、汎用熱流体解析ソフトウェア FLUENT12.1 を用いて熱水輸送パイプ内流れの数値シミュレーションを行い、パイプ出口温度の評価を行った。本計算で使用した計算モデルを図 2 に示す。南海トラフ基本試錐には、深度約 1200m にメタンハイドレートが存在していることが報告されているが、本研究では熱水輸送パイプの長さを安全側の $L_p=2000$ m とした。パイプの壁における熱伝導は無視し、パイプ外壁と周囲の海水との熱伝達率は無限大、すなわちパイプ外壁は海水と等しい温度であると仮定した。パイプの周囲には断熱材を取りつけることを想定した。断熱材外壁の境界条件として、図 3 に示す南海トラフ基本試錐周辺海域の温度分布を、指数関数で近似したものを与えた^[1]。パイプ入口の境界条件としては、HYSYS によるシミュレーション結果を用いて、流入流量 $M_{in}=200$ kg/s、海水の温度 $T_{top}=51.24$ °C を与えた。なお本計算におけるレイノルズ数は 10^5 以上であり、乱流モデルとして $k-\epsilon$ モデルを使用した。パイプ内の初期条件として、

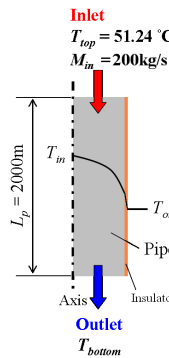


図 2 計算モデル

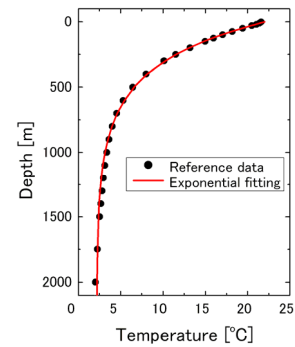


図 3 境界層温度分布

軸方向に境界条件と同じ温度分布、周方向には一様な温度分布を与えた。

図 4, 5 に、それぞれパイプ直径を変化させた場合のパイプ出口温度およびパイプ出口圧力の計算結果を示す。ここで、断熱材の厚さを 0.01m、熱伝導率を 0.173 W/(m·K) とした。まず図 4 より、パイプ直径を大きくすると、パイプ出口温度が低下することがわかる。これは、流量一定の仮定によりパイプ直径が大きいほど流速が小さくなり、単位時間当たりの熱損失が大きくなるためであると考えられる。しかし図 5 から、パイプ直径を小さくすると、圧力損失が増大することが明らかである。したがって、パイプ直径は 0.5m 程度が妥当であると考えられる。

次に、パイプ直径を 0.5m に固定し、断熱材の厚さ t_i および熱伝導率 λ_i を変化させた場合の計算結果を示す。図 6 にはパイプ出口温度分布を、図 7 には t_i / λ_i 値をパラメータとしてパイプ出口温度を整理した結果を示している。これらの結果から、断熱材がない場合には、パイプ出口温度が周囲の海水温度とほぼ等しくなっていることから、断熱材が必須であると判断できる。また、図 7

の関係から、目標とするパイプ出口温度を設定し、そのときの t_i / λ_i 値を読み取ることで、断熱材の選定が可能であることが明らかとなった。

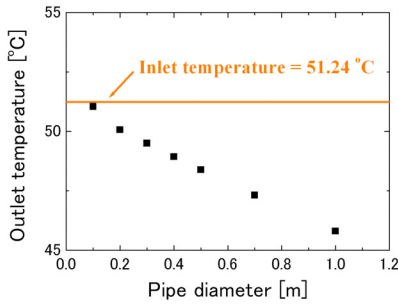


図4 パイプ直径と出口温度の関係

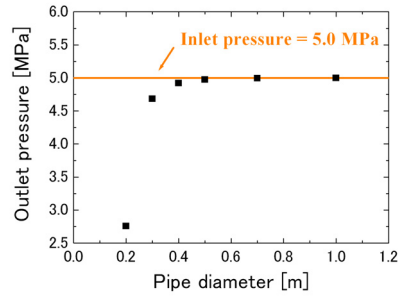


図5 パイプ直径と出口圧力の関係

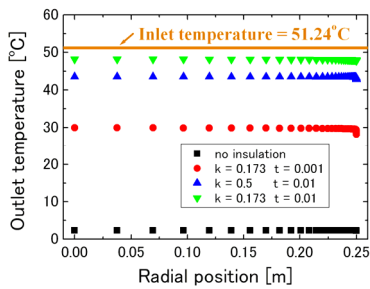


図6 パイプ出口温度分布

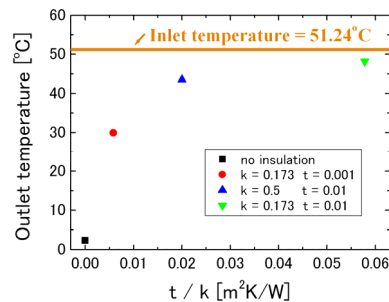


図7 t_i / λ_i 値と出口温度の関係

(補足 3) メタンハイドレート層内における熱移動現象に関する数値シミュレーション

貯留層からのメタンガスの生産性を評価するために、メタンハイドレート層内における熱物質移動現象における数値シミュレーションを行った。数値解析プログラムの作成は Fortran90 を用いて行った。今回、図 8 のようにメタンハイドレート貯留槽に直径 0.5m の円筒状の穴を開けそこに熱水を注入することで貯留槽内のメタンハイドレートに解離に必要な熱を与え、ガスを回収する方法を考える。貯留槽が多孔質体であることを考慮し、貯留槽内の対流による熱移動は熱伝導に比べ小さいと仮定し、対流による効果を見捨てたモデル化を行った。

そこで、今回用いた軸対称形の半径方向一次元メタンハイドレート解離モデルにおける支配方程式は以下ようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_h S_h) = -\dot{m}_h$$

$$\left(\phi(\rho_g S_g C_{pg} + \rho_w S_w C_{pw} + \rho_h S_h C_{ph}) + (1-\phi)\rho_s C_{ps}\right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \dot{m}_h \Delta H_D$$

第一式はメタンハイドレート相に関する物質の収支を表している。第二式はエネルギー保存式を表し、右辺は非定常項、左辺第一項、第二項はそれぞれ熱伝導による拡散項、メタンハイドレート解離潜熱による生成項となる。

ここで、添え字 g,w,h,s はそれぞれ、メタンガス、水、メタンハイドレート、多孔質岩体の各相を表し、 T, ϕ, ρ, S, C_p はそれぞれ、貯留槽温度、孔隙率、密度、飽和度、定圧比熱を表す。簡単のために、貯留槽全体で不動水飽和率 $S_w=0.2$ で一定となると仮定した。また、メタンガス飽

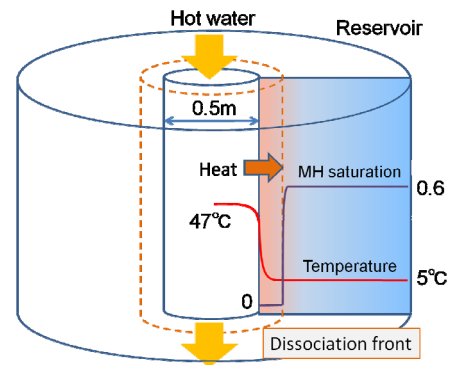


図8 計算モデル

和率は $S_g=1-S_w-S_h$ を満たすとした。

K_c は貯留槽における局所的な熱平衡状態を仮定した見かけの熱伝導率 (Quintard ら、1995)^[2] であり、各相の熱伝導率 k_c を用いて以下の式を用いた。

$$K_c = \phi(S_g k_{cg} + S_w k_{cw} + S_h k_{ch}) + (1-\phi)k_{cs}$$

ここで、メタンハイドレート解離における反応速度は Kim ら (1987)^[3] によるモデル式に従うとし、メタンハイドレートの解離量 m_h は以下の式で与えた。

$$\dot{m}_h = \frac{M_h}{M_g} k_d A_s (p_e - p)$$

ここで、 p は貯留槽圧力 5.0MPa、 p_e は貯留槽温度 T におけるメタンハイドレートの平衡圧力であり、Sloan(1998)^[4] による以下の近似式を用いて与えた。

$$p_e = 1.15 \exp(49.3185 - 9459/T) \quad [\text{Pa}]$$

解離定数 k_d は固有解離定数 k_d^0 を用いてアレニウス型の以下の式に従う。

$$k_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

R は気体定数 8.314J/(mol·K)、 ΔE はメタンハイドレート解離反応における活性化エネルギーである。

ここで、 A_s は解離反応における比表面積であり、Masuda ら (2002)^[5] による以下の仮定によってこれを表している。メタンハイドレートは多孔質体内において直径 16 μm の球状粒子として存在し、解離過程においてこれらの粒子が消失していくと仮定することで 1 粒子の比表面積 $A_{si}=3.75 \times 10^5 \text{m}^2/\text{m}^3$ を用いて

$$A_s = \phi S_h A_{si}$$

と表すことができるとしている。今回の計算においてこの仮定を用いることとした。

メタンハイドレート解離反応における潜熱には Selim ら (1989)^[6] によって提案される以下の式を用いた。

$$\Delta H_D = 446.12 \times 10^3 - 132.638T \quad [\text{J/kg}]$$

支配方程式の離散化にはセル中心差分の有限体積法を用いた。離散化方程式の解法には TDMA 法を用いた。

初期条件には、貯留層温度 $T=5$ [°C]、メタンハイドレート飽和度 0.6 を与えた。

境界条件には、熱水注入側に熱水輸送パイプの数値シミュレーションにより得られたパイプ径 0.5m のパイプ出口におけるパラメータを用いて、円管内乱流強制対流熱伝達に関する Dittus-Boelter の式から熱伝達率 1765W/($\text{m}^2 \cdot \text{K}$)、周囲流体温度 47°C の第 3 種境界条件を与え、貯留槽側には断熱境界条件を与えた。

貯留槽内の温度分布、メタンハイドレート飽和率分布を図 9,10 に示す。これらから、熱の移動に伴い、メタンハイドレート解離界面が進行していく様相が再現されていることが分かる。

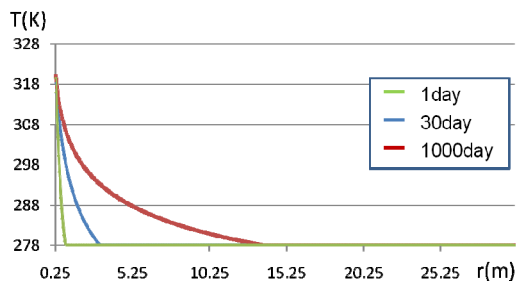


図 9 貯留槽内温度分布 (1,30,1000day)

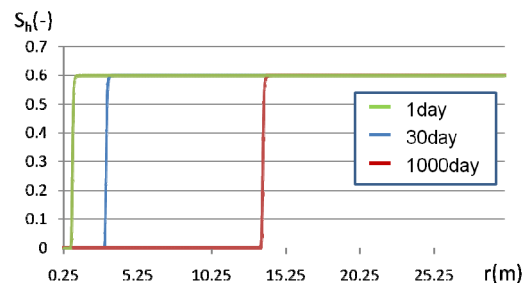


図 10 メタンハイドレート飽和率分布 (1,30,1000day)

また、貯留槽に開けた穴の深さを 100m とした場合における、数値解析により求めた単位時間当たりのメタンガス生成量と時間の関係は図 11 のようになる。

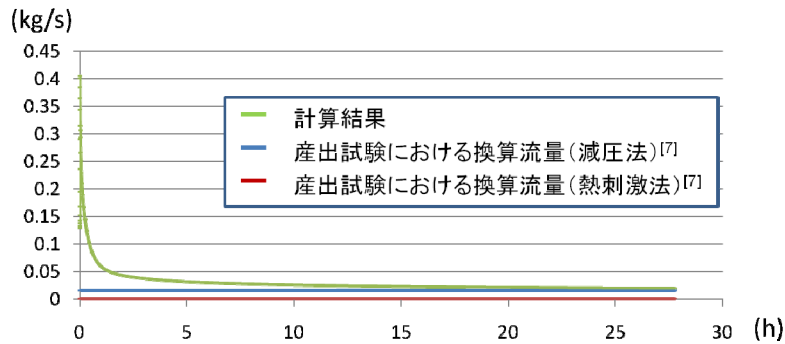


図 11 メタンガス生成量と時間の時間変化

メタンガス生成量は熱水注入初期において 0.25kg/s 程度得られているものの、その後 0.05kg/s 程度まで急激に減少してしまうことが分かる。今回の計算との比較として、メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアムによって行われた産出試験におけるデータを用いる^[7]。第一回産出試験では熱刺激法によって 5 日間(約 123.7 時間)で約 470m³ のメタンガスを産出している。また、減圧法によって 6 日間(約 139 時間)で約 13000m³ のメタンガスを産出している。単純に流量換算すると、それぞれ 7.6×10^{-4} kg/s, 1.9×10^{-2} kg/s となる。したがって今回計算により求めた産出量はある程度妥当なものであるといえる。また、メタンガス産出量に関してメタンガス産出方法の検討が必要であるといえる。今回の計算における仮定では貯留槽に投入した熱量のほとんどはメタンハイドレートの解離に使われずに捨てられることになる。そこで、貯留槽に穴を開け熱水を注入する方法を用いた熱刺激法では貯留槽内に効率的に熱を伝えることが難しいため、多孔質体内に亀裂を作り直接熱水を圧入することで熱水を貯留槽内に対流させ効率的に熱伝達を行う方法等を用いるといったメタンガス産出方法の検討が必要である。また、それに伴い多孔質体内の対流による物質移動を考慮した数値解析を行う必要があると考えられる。

(補足 4) メタンハイドレート解離における反応速度の簡易実験を用いた評価

メタンハイドレート解離現象における Kim の式^[3]の評価が重要であると考え、メタンハイドレート生成、解離実験を行った。メタンハイドレート生成は室温 3°C の恒温室内で行った。内容積 4.5ml の可視化反応セル内に水 1.5ml を注入した後、メタンガスを 9.5MPa で封入した。24 時間経過後、反応セル内の圧力は 6.5MPa まで減少し、このときメタンガスは 3.27×10^{-3} mol 減少し、メタンが水に溶解する量を考慮すると、 3.10×10^{-3} mol すなわち 0.41ml のメタンハイドレートが生成し、残りの水に 1.7×10^{-4} mol のメタンが溶解したと見積もることができる。目視により確認できる体積もおよそその程度であった。

次に、反応セル内を約 2.0MPa に減圧し、その時のメタンハイドレート解離の様子を観察した。メタンハイドレートが全て解離するまでの時間はおよそ 6.0s であり、反応速度を 5.16×10^{-4} mol/s と見積もることができる。ここで Kim の式により求めた反応速度は 8.977×10^{-2} mol/s となり実験より求めた値よりも大きくなる。これは、メタンハイドレート解離反応は吸熱反応であるため反応界面における温度低下により反応が抑制されるためであると考えられる。

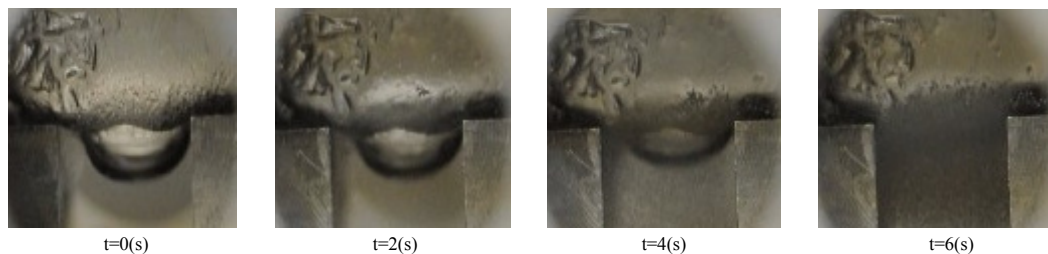


図 10 メタンハイドレート解離の経時変化

参考文献

- [1] R.A.Locarnini, A.V.Mishonov, J.I.Antonov, T.P.Boyer and Garcia H.E., "World Ocean Atlas 2005, Volume 1: Temperature", U.S. Government Printing Office, 2006.
- [2] Quintard, M., Whitaker, S., 1995. Local thermal equilibrium for transient heat conduction: theory and comparison with numerical experiments. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 38 (15), 2779–2796.
- [3] Kim, H.C., Bishnoi, P.R., Heidemann, R.A., Rizvi, S.S.H., 1987. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chemical Engineering Science* 42 (7), 1645–1653.
- [4] Sloan, E.D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. second ed. MarcelDekker Inc., New York.
- [5] Masuda, Y., Kurihara, M., Ochuchi, H., Sato, T., 2002. A field-scale simulation study on gas productivity of formations containing gas hydrates. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan*.
- [6] Selim, M.S., Sloan, E.D., 1989. Heat and mass transfer during the dissociation of hydrates in porous media. *A.I.Ch.E Journal* 35 (6), 1049–1052.
- [7] Koji Yamamoto, "Methane Hydrate Production; as Transport Phenomena", *Fifth International Conference on Flow Dynamics, OS4-2, 2008*.