

メタンハイドレート



(独)産業技術総合研究所
メタンハイドレート研究センター
(MH21研究コンソーシアム・SPL)
成田英夫

1. 日本のエネルギー情勢と天然ガス
2. メタンハイドレートとはどんな物質か
3. 生産手法開発のために必要な室内試験
4. 生産手法とエネルギー効率
5. メタンハイドレートの性質を利用した新しい産業の開拓について

日本のエネルギー情勢と天然ガス

日本のエネルギー源と用途、一日の使用量

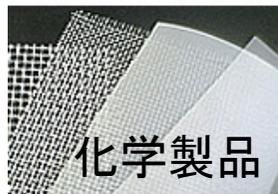
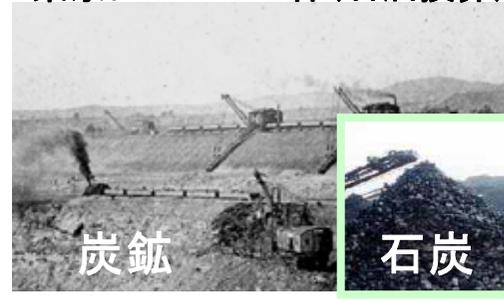
東京ドーム2/3杯



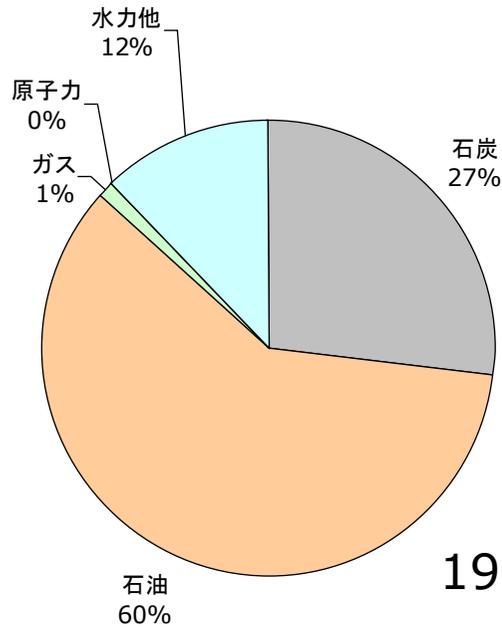
東京ドーム180杯



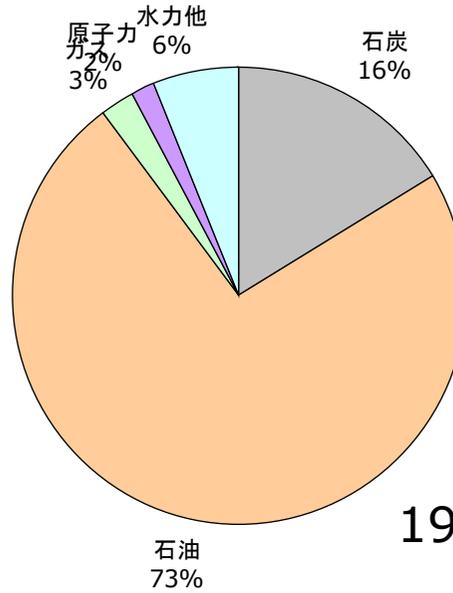
東京ドーム1/3杯(石油換算)



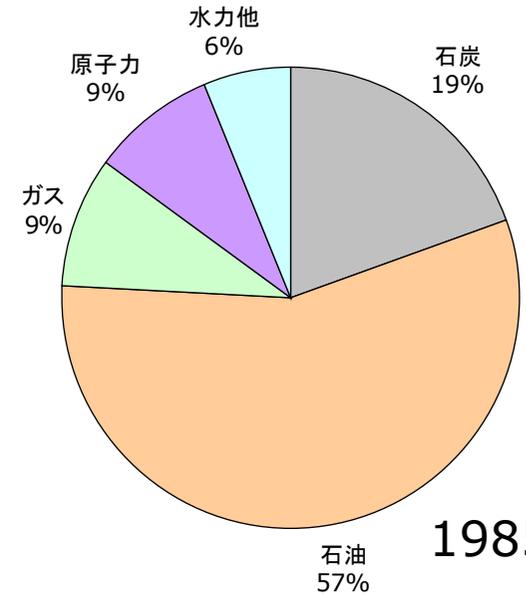
日本の一次エネルギー源推移



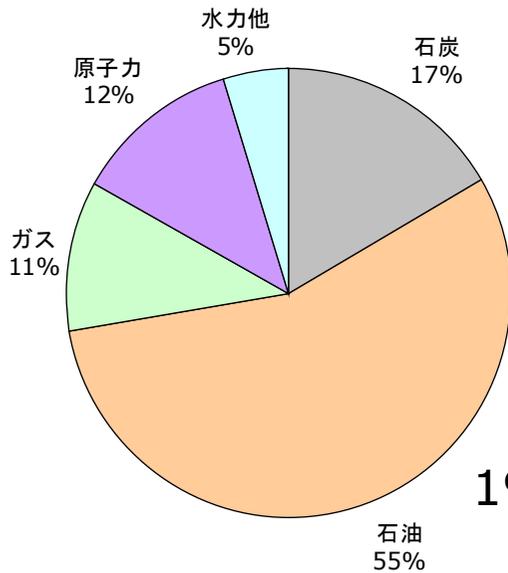
1965



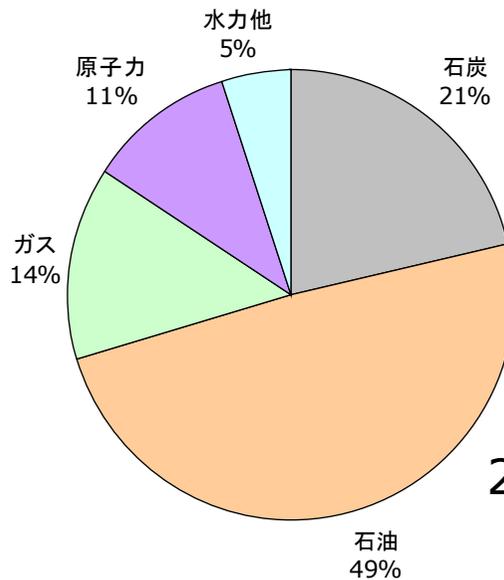
1975



1985

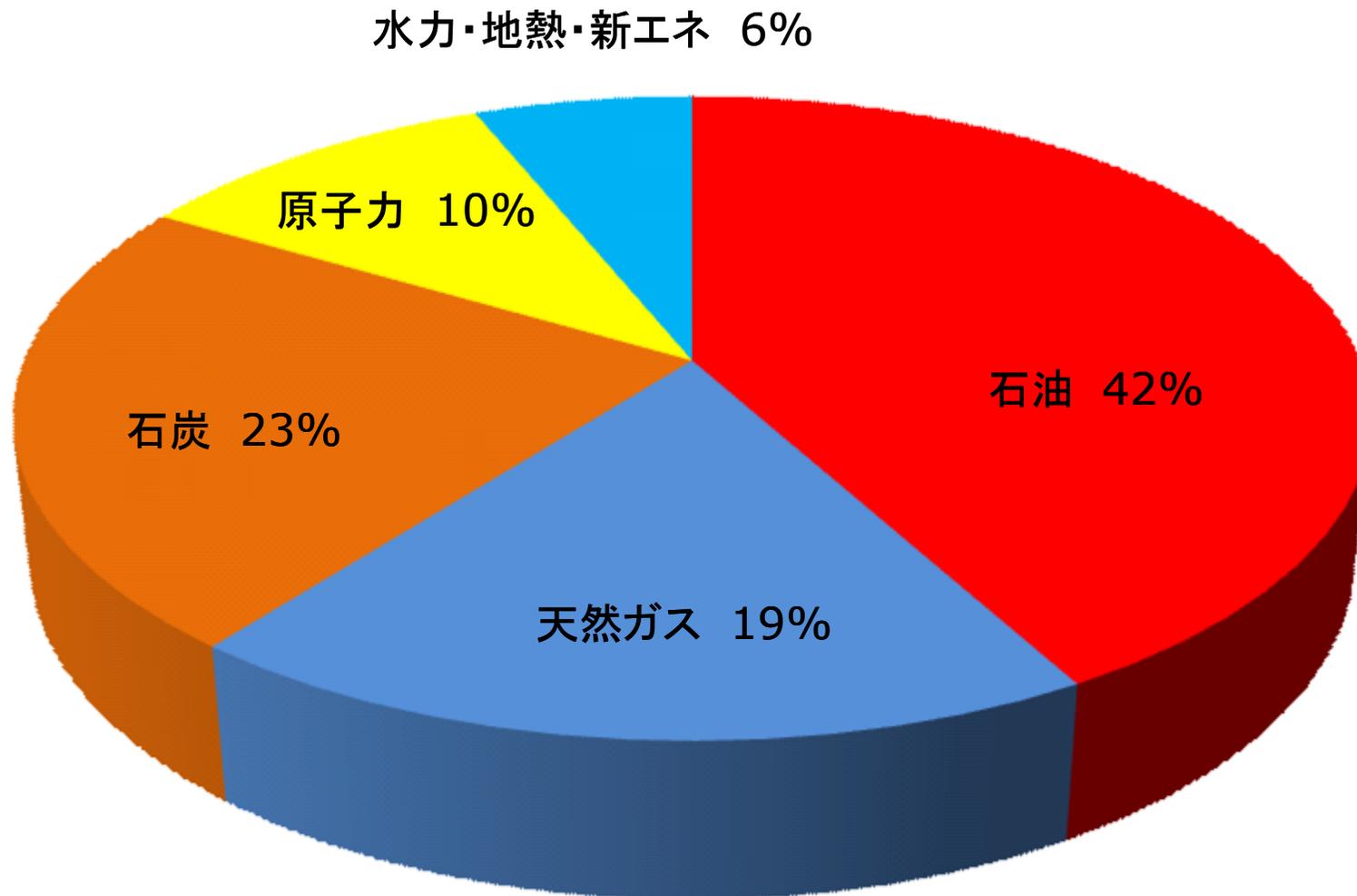


1995



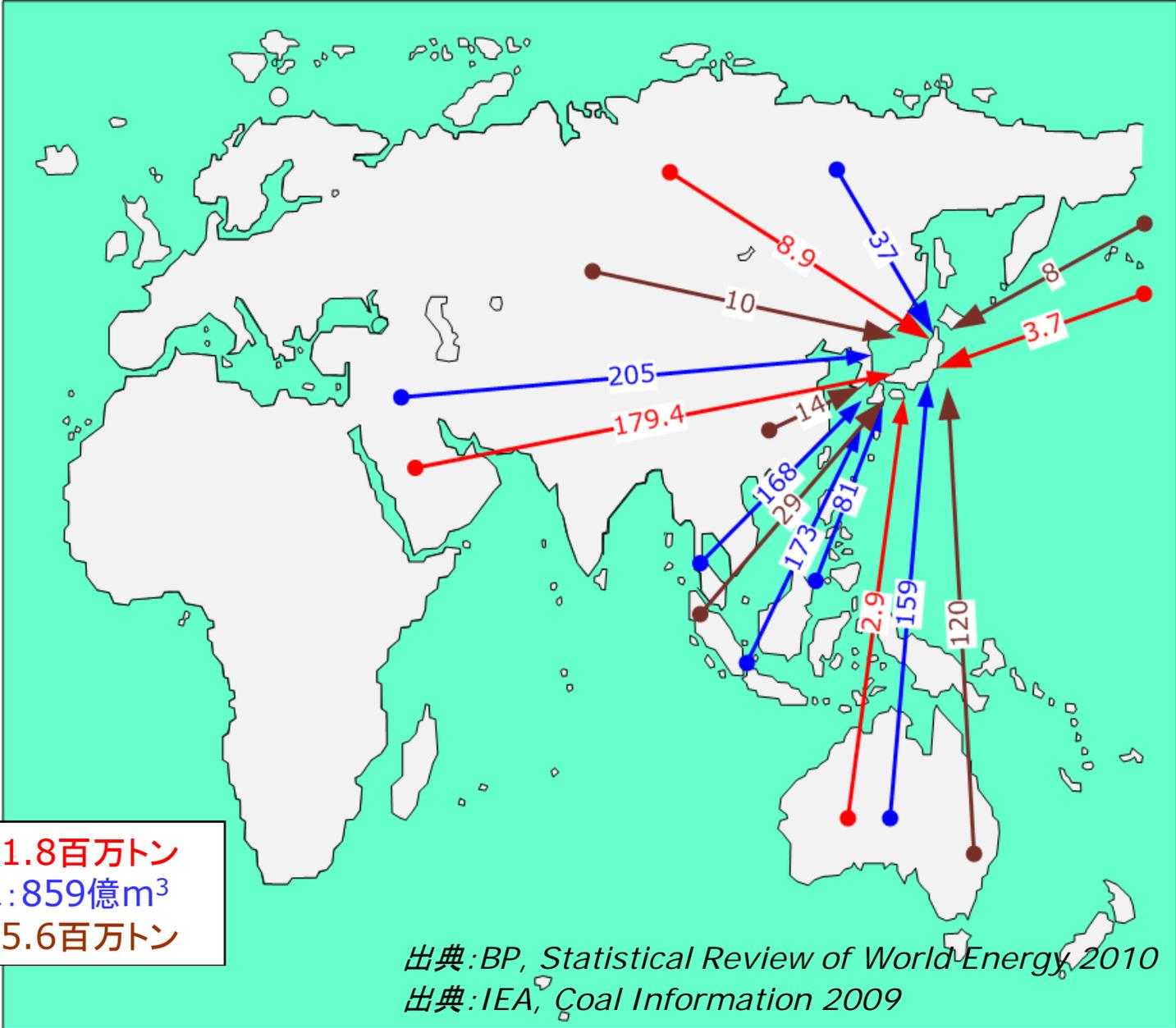
2004

日本の一次エネルギー需給構成(2008年度)



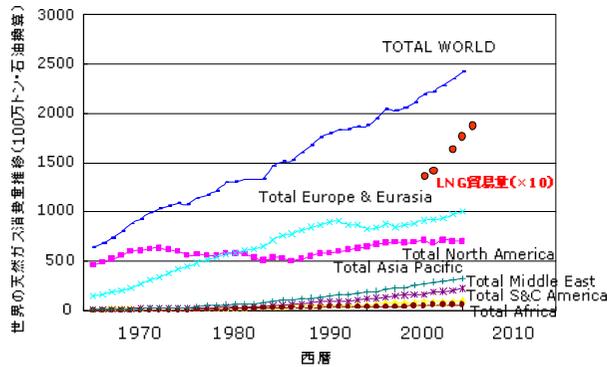
出典:総合エネルギー統計

我が国のエネルギー輸入先国と輸入量

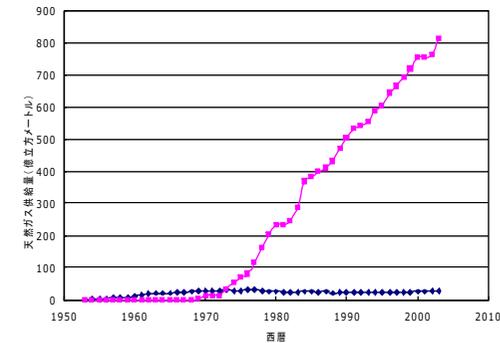


石油:211.8百万トン
天然ガス:859億m³
石炭:185.6百万トン

天然ガス需給動向



持続的経済社会、国民の安心・安全な生活の維持・発展のためには
天然ガスの長期的安定確保、自給率向上が必要



世界の動向
世界的な天然ガス消費の増加
非OECD諸国の加速的消費

わが国の動向
日本は世界の3%、940億m³
自給率4%弱、多くはLNG輸入
2008LNG輸入額:4.5兆円超



電力需要の増大
電力化率の増加

2030年は総供給の18%
更に300億m³の供給が必要

産業用都市ガスの需要が増加

燃料の低炭素化

エネルギー利用
システムの変革

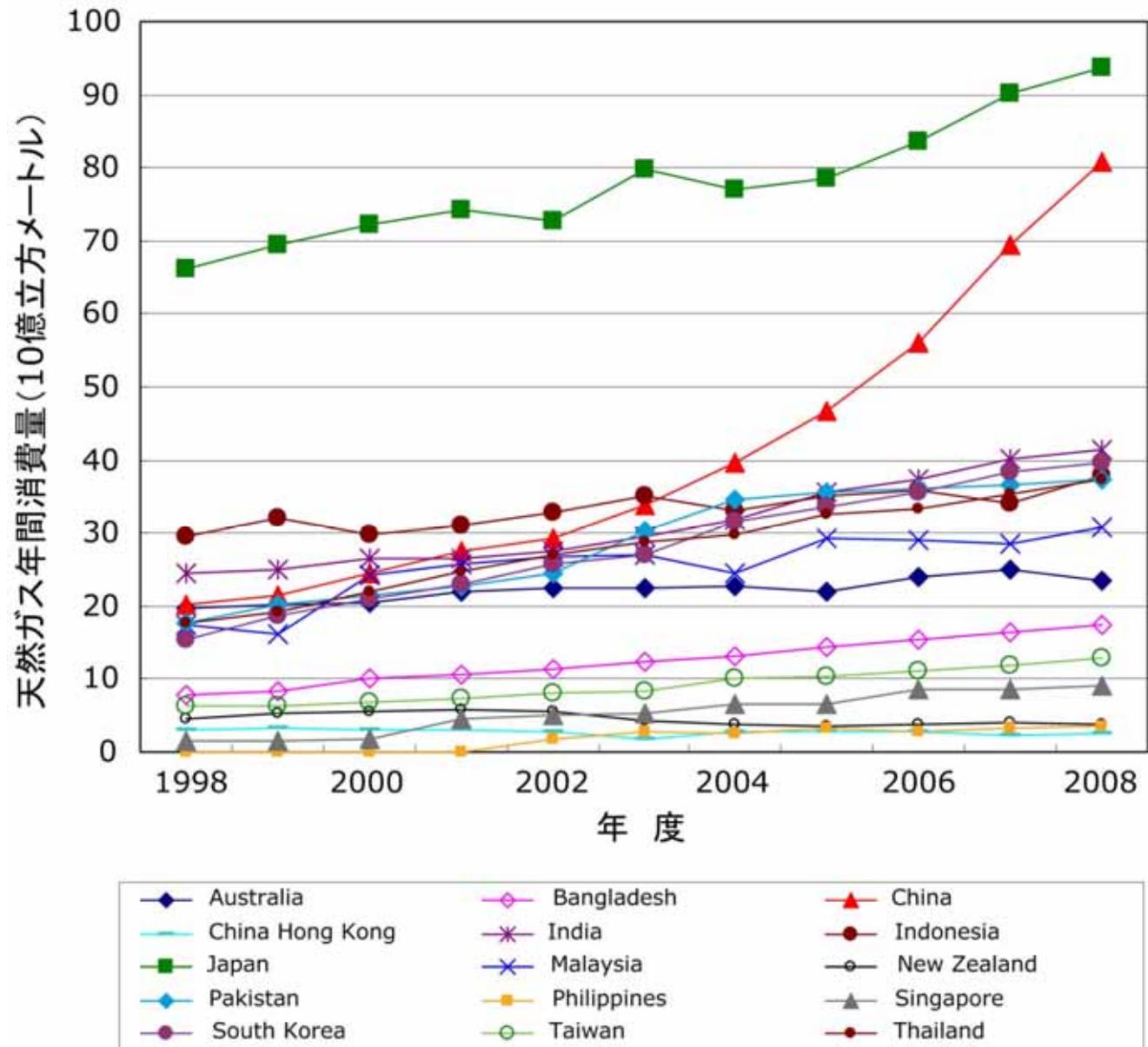
- 分散型
- 水素化社会
- 新輸送用燃料



地球環境負荷低減の要請

- 発熱量当たりのCO₂排出量
- 石炭: 23650t-C/PJ(100%)
- 原油: 18660t-C/PJ(79%)
- 天然ガス: 13470t-C/PJ(57%)

アジア諸国の天然ガス消費推移



BP Statistical Review of World Energy

わが国のLNG輸入プロジェクトと契約期間

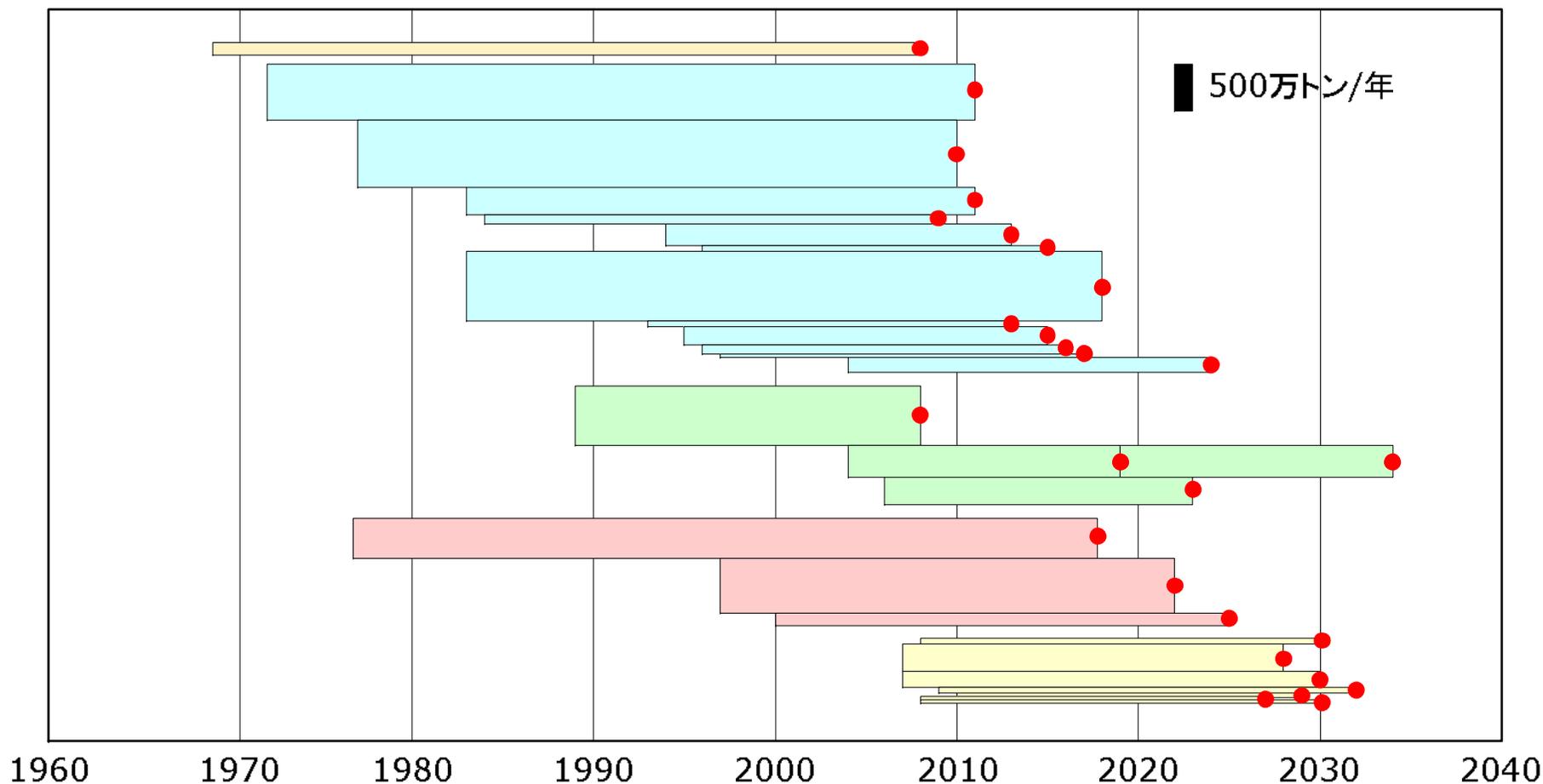


図 わが国のLNG輸入プロジェクトと契約期間(●は契約満了時期あるいは契約更改時期)
 (●:北米、●:東南アジア、●:豪州、●:中東、●:サハリン2)

<http://www.eneos.co.jp/binran/part06/chapter03/pdf/6-3-4-2-01.pdf>

東京電力、東京ガス、九州電力、東邦ガス、各社のホームページ

国際的な非在来型天然ガス開発への取り組み

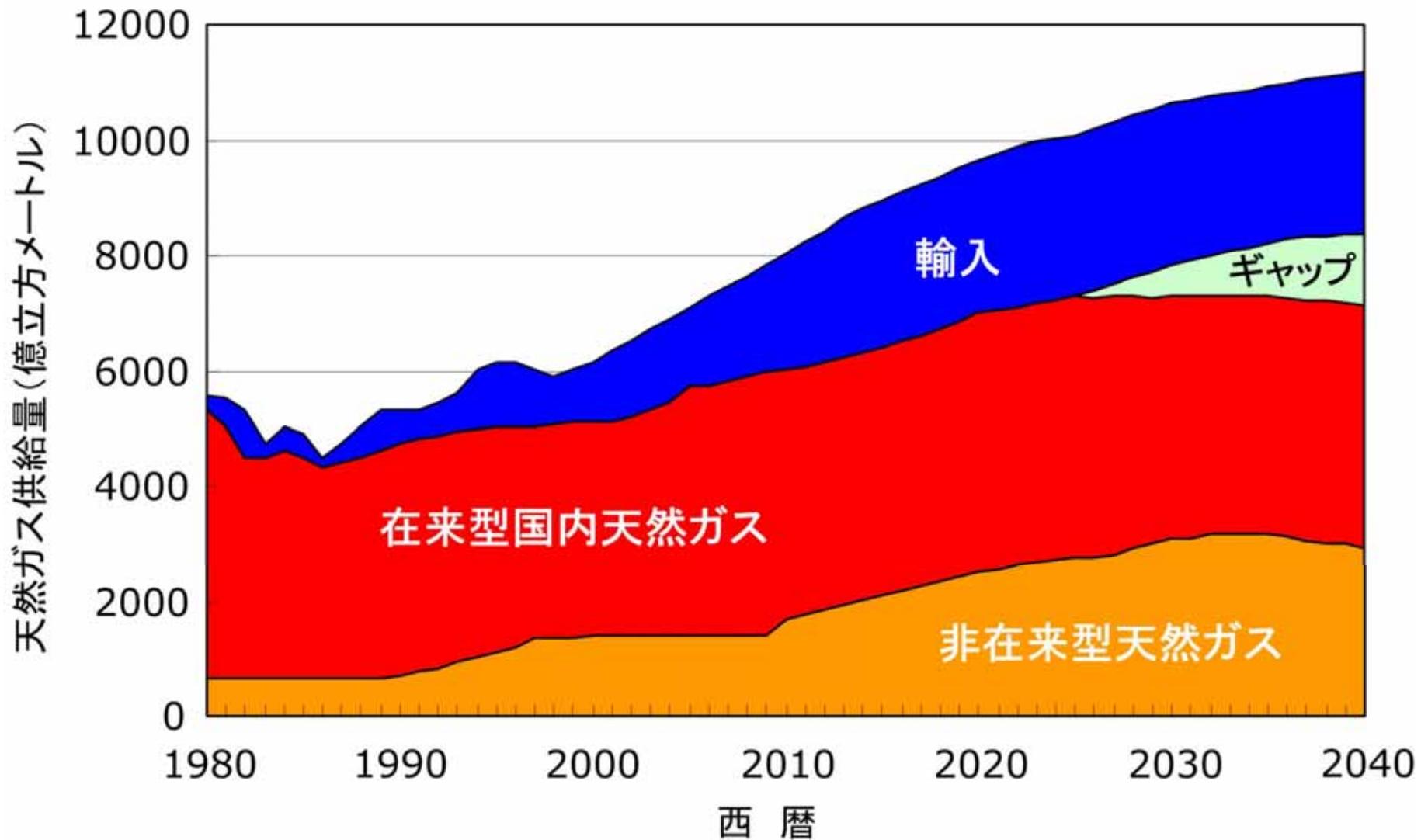
	原始資源量 (Ronger.H,1996)	貯留層特性	生産量他 (寺崎, 2006)
コールベッドメタン	258兆m ³	炭層に吸着 数10m ³ /ton	450億m ³ (米国, 2003)
タイトサンドガス	210兆m ³	κ:0. 1-0.5md φ:5-15%	1300億m ³ (米国, 2003)
シェールガス	456兆m ³	κ:0.001-2md φ:4%以下	170億m ³ (米国, 2003)

貯留層(ガスが存在するところ)の浸透率が小さく、
大きな生産量は望めなかった

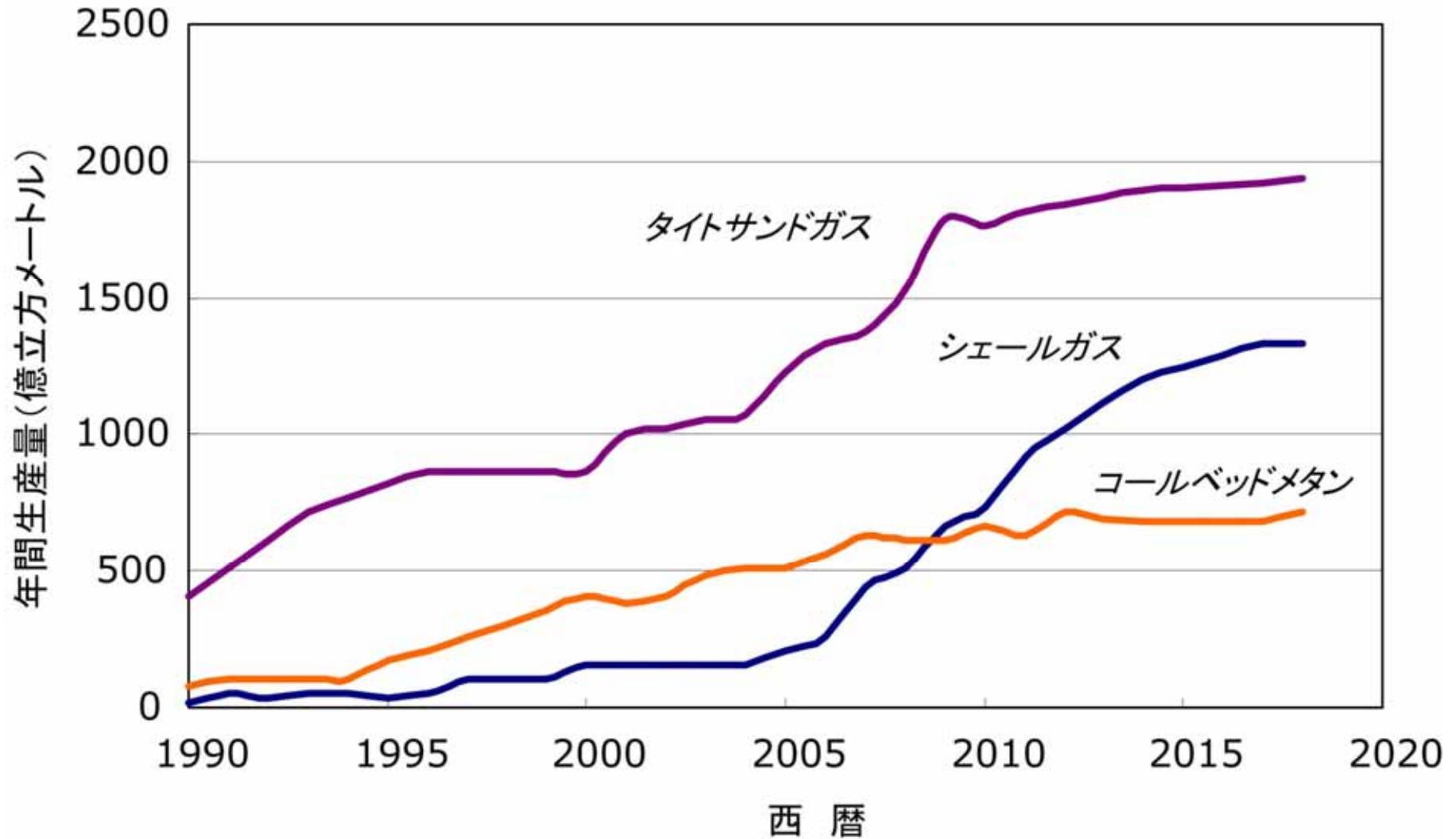


水圧破砕技術の進歩、水平坑井掘削技術の進歩などにより
経済性が見込めるようになってきた

米国の天然ガス長期需給計画



米国の非在来型天然ガス供給構成



天然ガス需要増加の背景

1. 世界的な天然ガス需要の増加
(特に、アジア諸国の天然ガス消費の増加)
2. わが国のエネルギー政策
(低炭素エネルギーとしての導入、自給率の倍増)
3. わが国のLNG長期契約への懸念
(今後10年間、東南アジアの大口契約更改)
4. 低炭素化社会実現への対応
(発熱量あたりのCO₂排出量:石炭の60%弱)
5. エネルギー利用システムの変革
(分散型エネルギー、水素製造、輸送用新燃料)

天然ガスの長期安定確保、自給率の向上の必要性

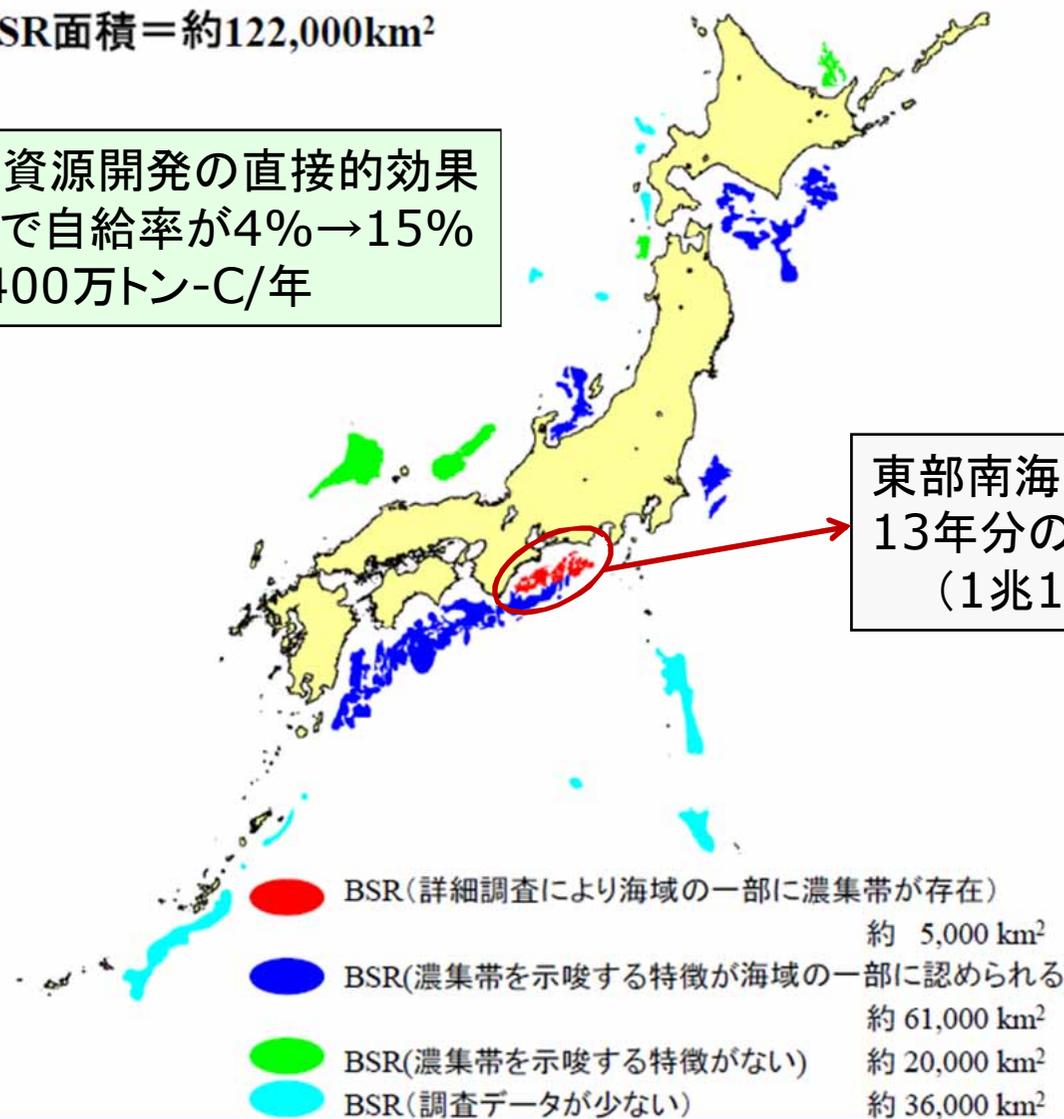
メタンハイドレート資源への期待

日本周辺海域のメタンハイドレート資源分布(BSR分布)

最新のBSR分布図(2009年)

BSR面積=約122,000km²

メタンハイドレート資源開発の直接的効果
●年産100億m³で自給率が4%→15%
●CO₂削減効果400万トン-C/年



世界のメタンハイドレート資源分布

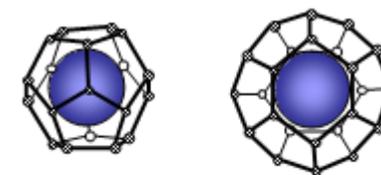
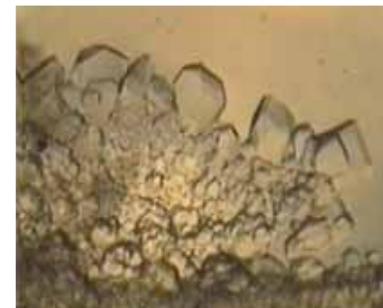
- 永久凍土地帯、大陸の縁辺部の海域に賦存
- その量は、メタン量で2-14京 m^3 、原始資源量で数百兆 m^3 との報告



メタンハイドレートとは

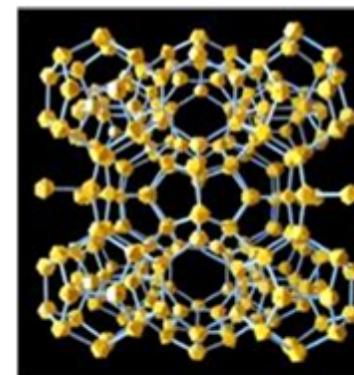
メタンハイドレートとは

- 見た目は、氷
 - 水の分子からなる結晶
 - 水分子からできたカゴの中にメタンが入っている
- 氷とは、大きく性質が異なる
- 低温・ 高圧で安定
 - 0°Cでは26気圧以上、1気圧では-80°C以下
 - 自然界でも発見されている。
 - 常温・ 常圧では、分解してメタンを放出し、火をつけると燃える。



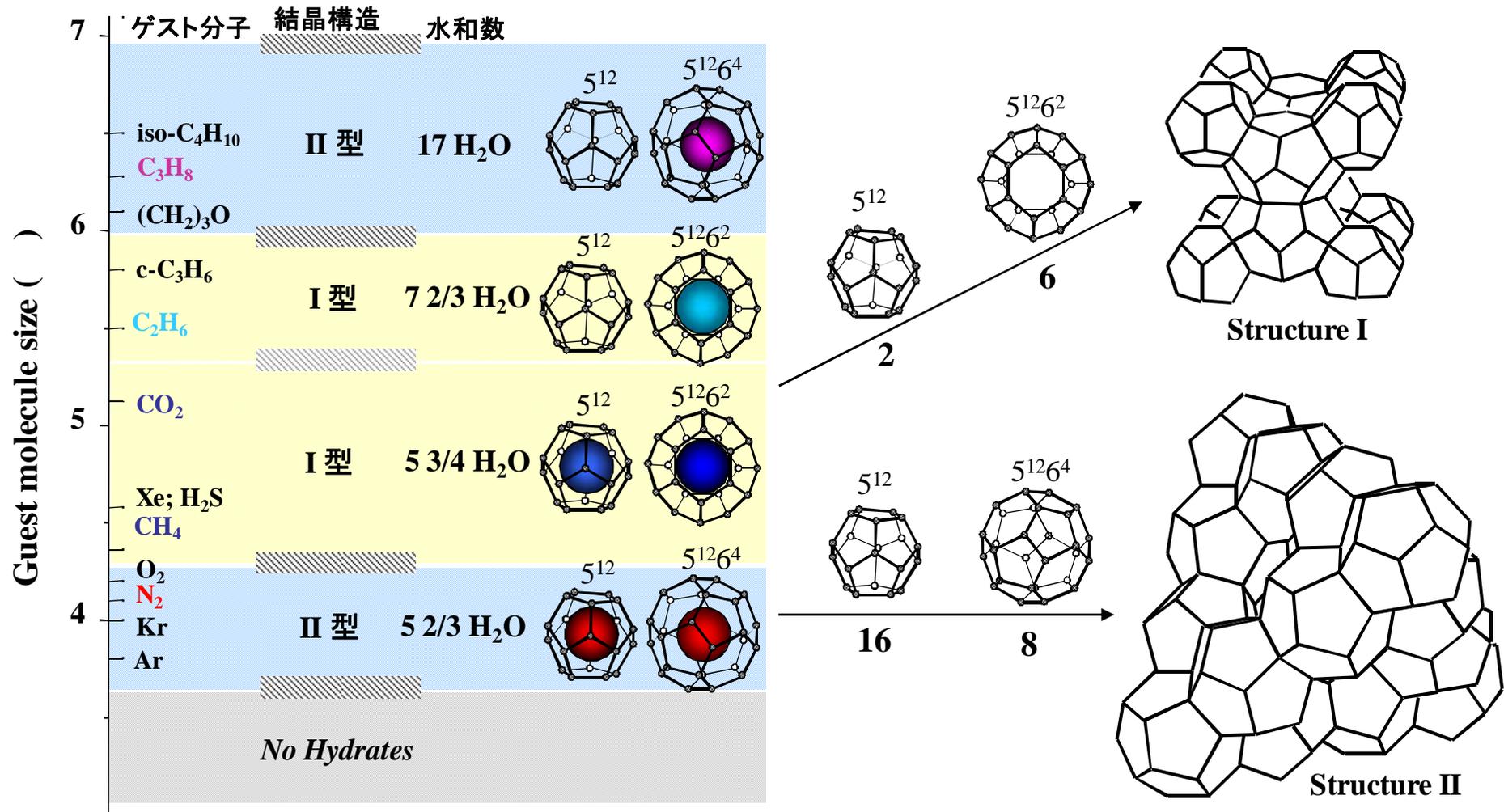
2

6



メタンハイドレート
単位構造

ガス種と結晶型

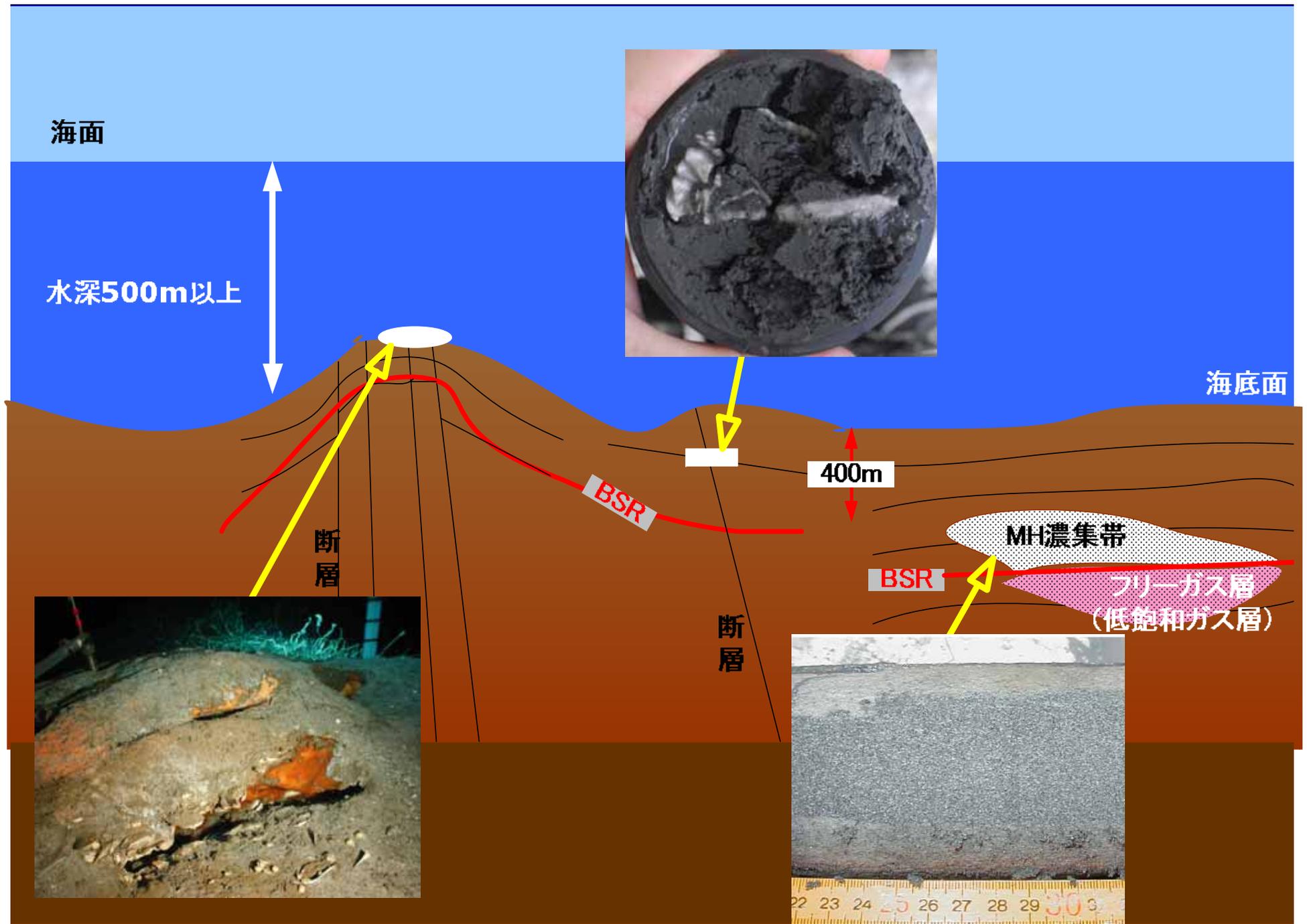


メタンハイドレートの燃焼

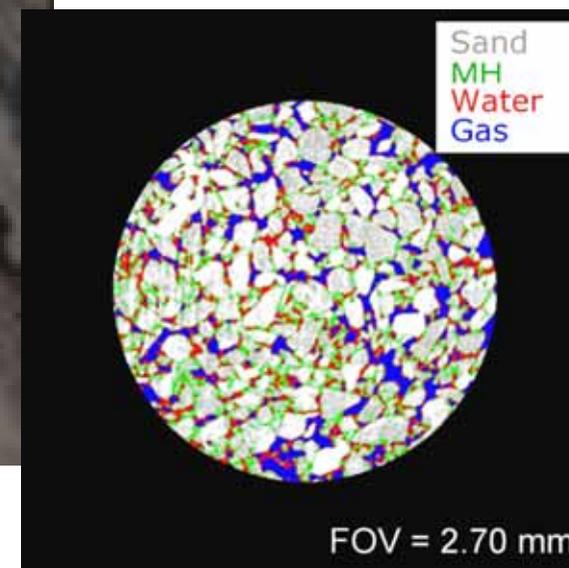
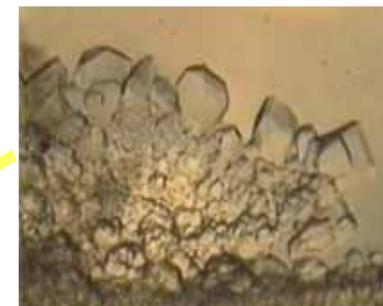


メタンハイドレートの燃焼

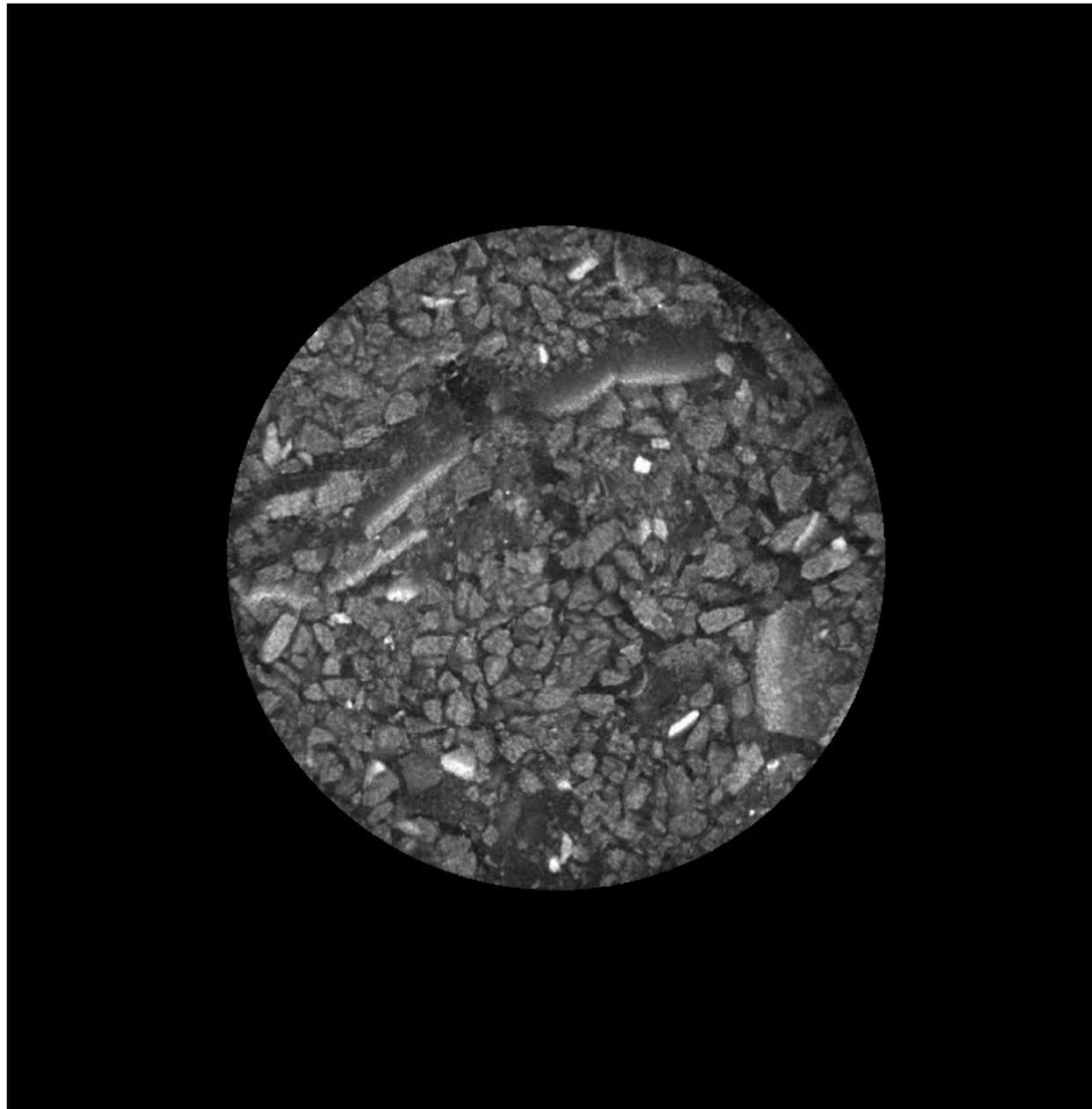




メタンハイドレート天然コア試料(東部南海トラフ)

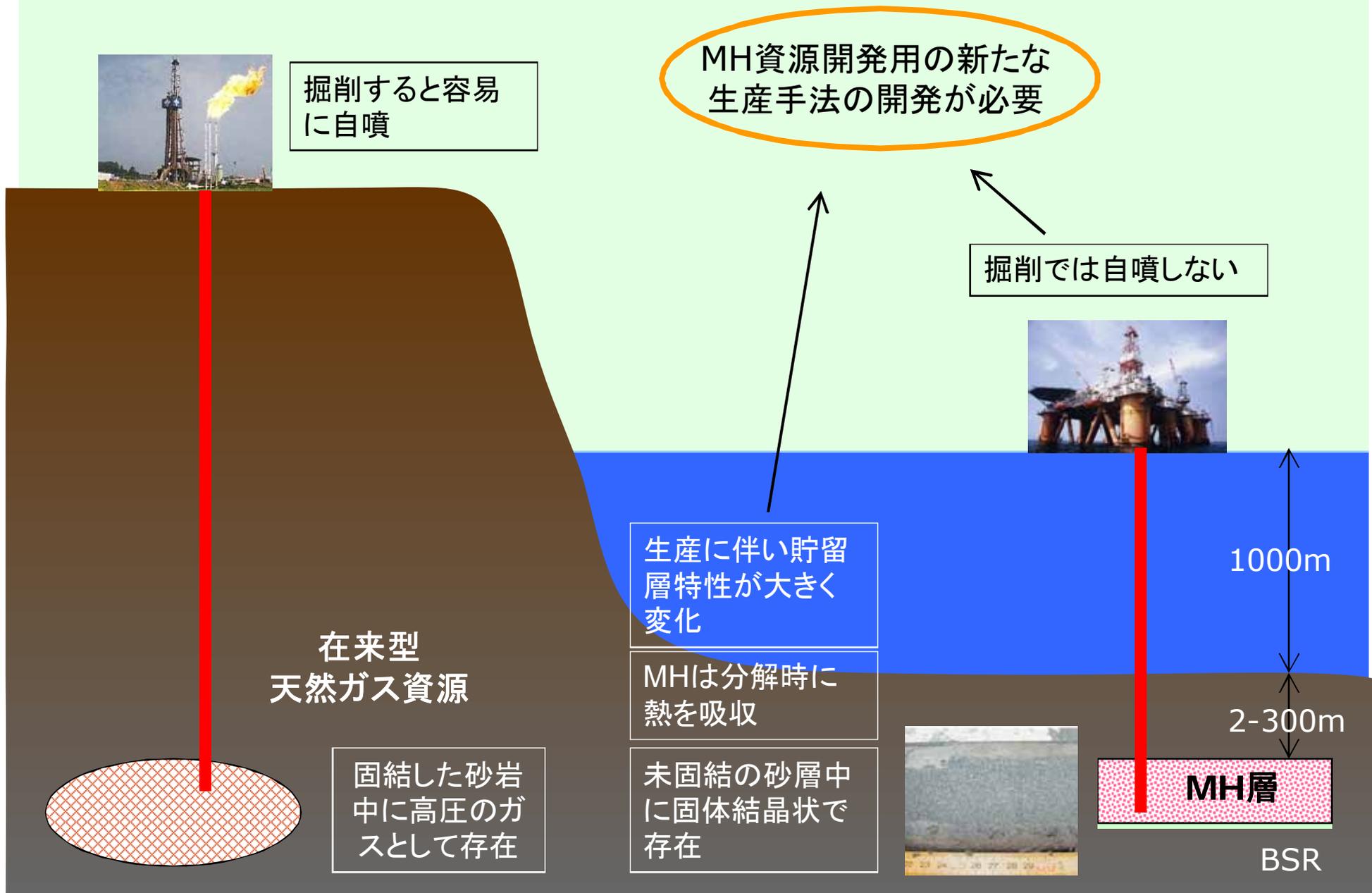


基礎試錐コアの3D画像

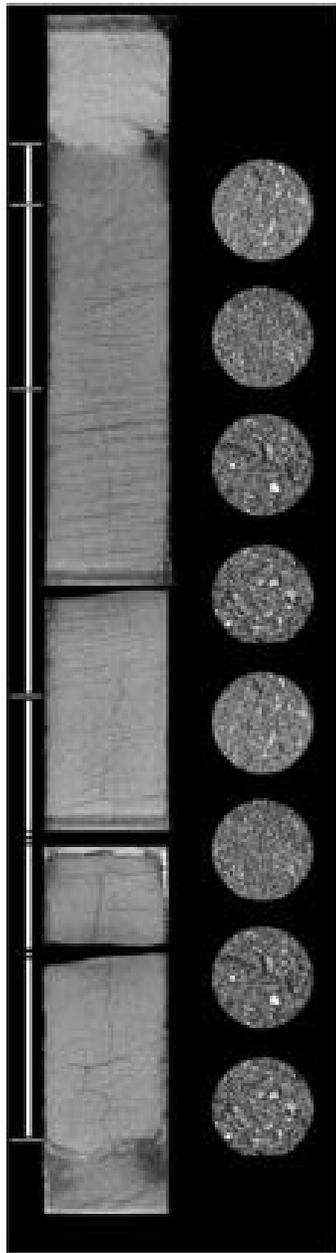


生産手法開発のために必要な室内試験

メタンハイドレート資源開発の特徴と技術開発課題



基礎試錐「東海沖～熊野灘」



- コア層分析 (孔隙率、MH飽和率、鉍物組成、粒径分布、密度、ガス組成、断層撮影等)
- 熱特性 (熱伝導率、比熱、分解熱)
- 力学特性 (圧縮強度、剪断強度、弾性係数、圧密度、毛管圧)
- 弾性波特性・比抵抗
- 絶対浸透率・有効浸透率
- 結晶型、孔隙観測、孔隙内MH産状
- 分解試験による生産性解析



コア試験設備は高圧ガス保安法に従って製作、操作しなければならない



低温防爆実験施設外観



低温防爆実験施設内部



圧密評価試験用低温実験室

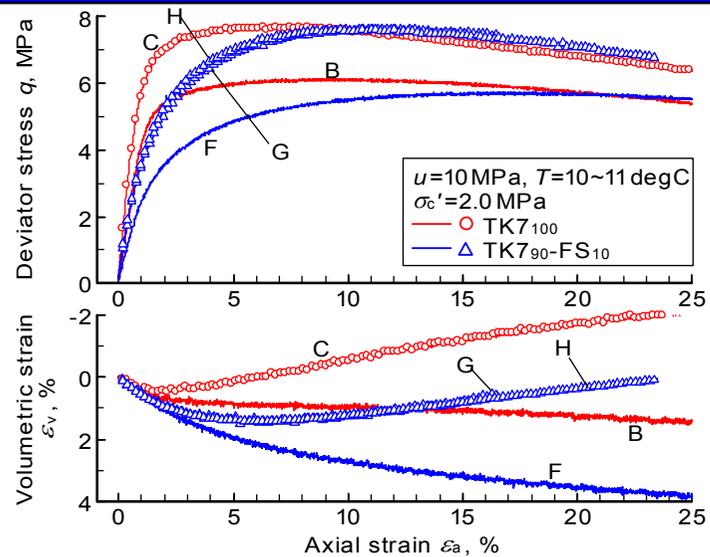


相平衡特性など実験用キャビネット

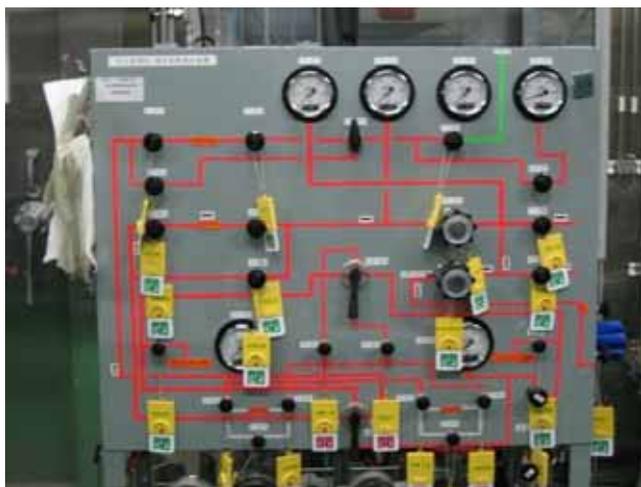
コア試験設備①



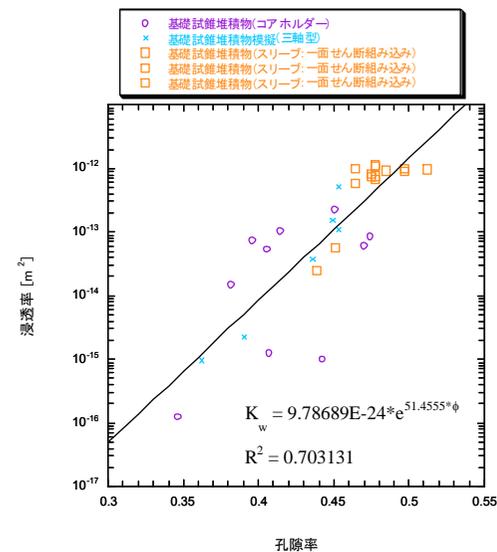
天然コア力学特性試験装置



細粒分含有率の異なる供試体の排水三軸圧縮試験結果
(プロット有:MH胚胎供試体、プロット無し:未胚胎供試体)



浸透率評価装置

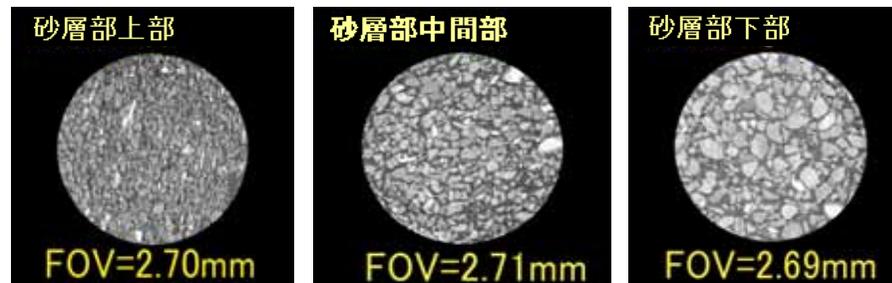


基礎試錐コア砂質試料の絶対浸透率測定結果

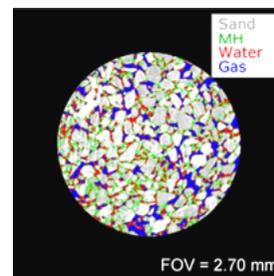
コア試験設備②



天然コア内部観測解析装置
(マイクロフォーカスX線CT)



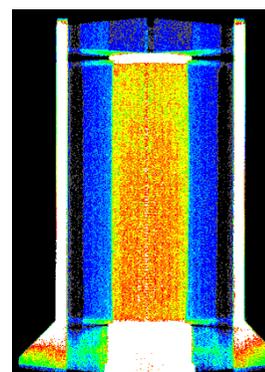
基礎試錐コアの砂層上中下部のμフォーカスX線CT像
(タービダイト成のため下ほど粗粒)



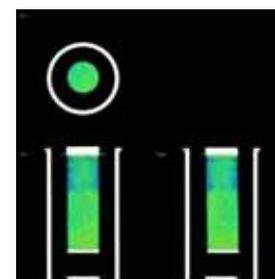
基礎試錐コアのμフォーカスX線CTによるガス、水、MH、砂の分離像



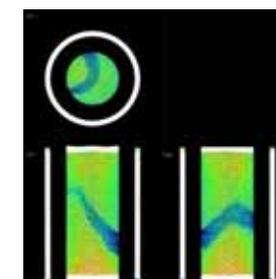
分解過程解析用可視化装置
(高速X線CT)



減圧法(第2回陸産試験)の可視化
上部減圧面から分解が進み、同時に周辺からの熱移動によっても分解が促進。



坑井加熱法(第1回陸産試験)の可視化
上面の加熱面からの伝熱によって分解が進行するためまっすぐゆっくり分解が進む

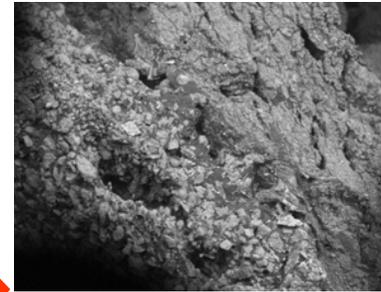


温水圧入法の可視化
下面(圧入井)から温水を圧入して上部(生産井)からガスを生産する手法であるが上部にMHが再生成して浸透性を悪化させる

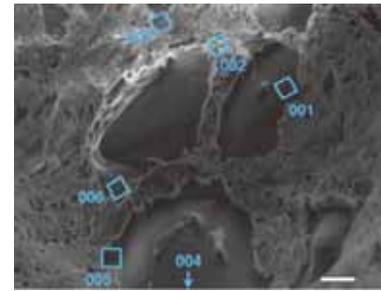
コア試験設備③



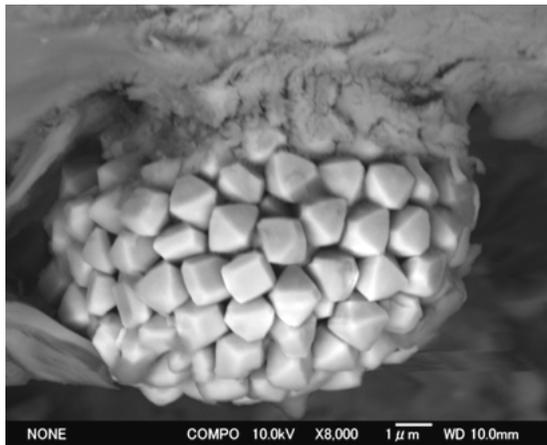
天然コア孔隙内部観測装置
(低温低真空度走査型電子顕微鏡)



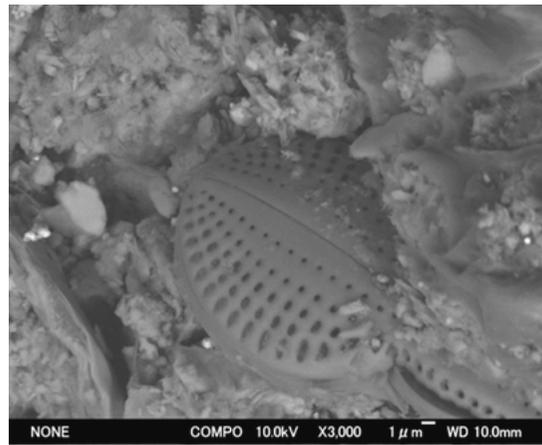
砂泥界面の観測例
(左下が砂層、右上が泥層)
砂層側にガス溜まりがあり自然界で泥層がガスをシールしていた傍証



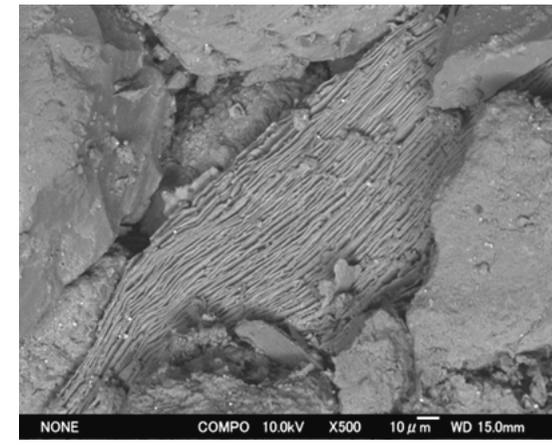
孔隙内のメタンハイドレート
胚胎状況



凝集したフランボイダル・パイライト



砂質堆積層中のケイ藻



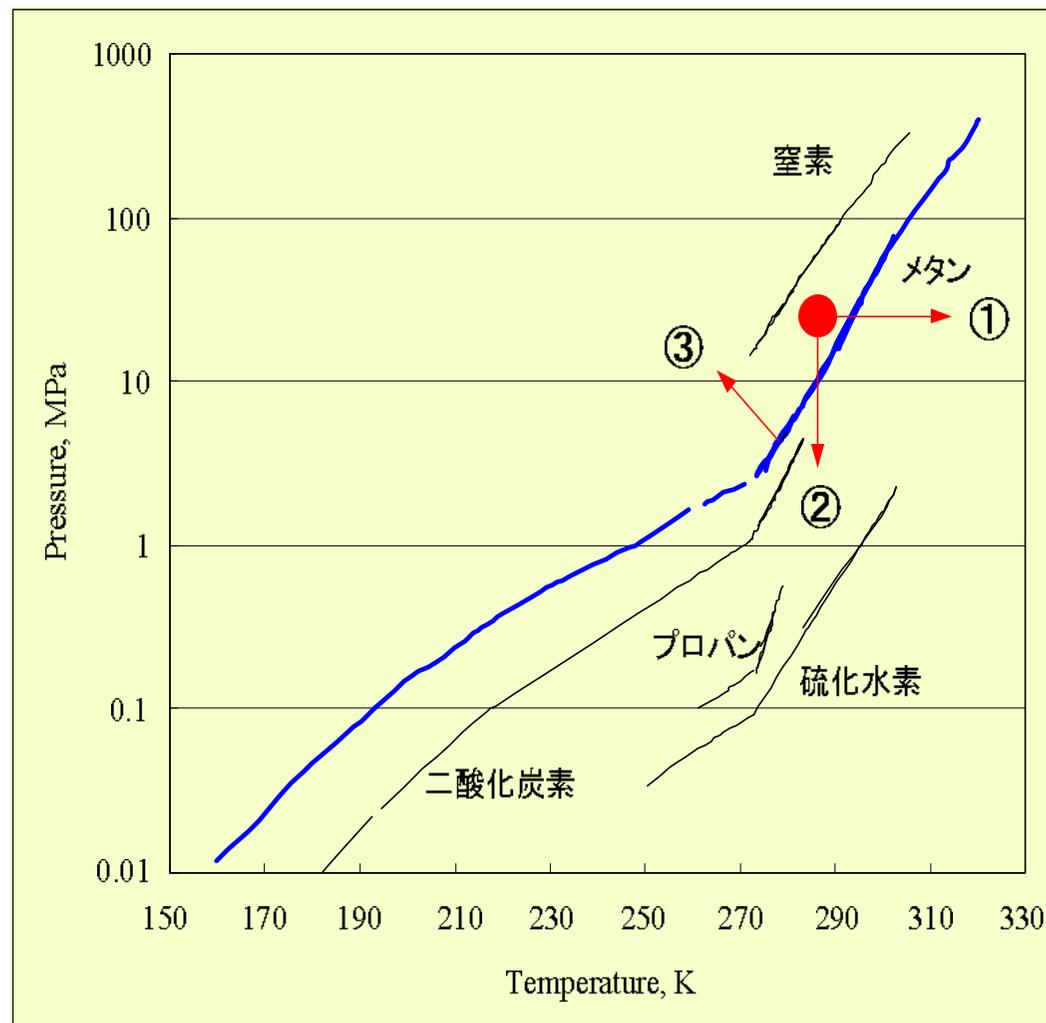
砂質堆積層中の(雲母)

安定条件→分解条件

基本的な3手法

- ① 温度を上げる
- ② 圧力を下げる
- ③ 生成・解離平衡条件自体を低温高压側にシフトさせる
- ④ 上記手法の組み合わせ

● 新たな手法



各種分解試験装置



MHコア減圧・加熱分解試験装置



熱水圧入法開発装置

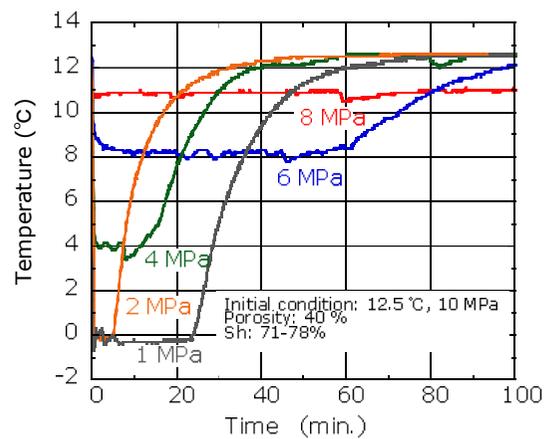
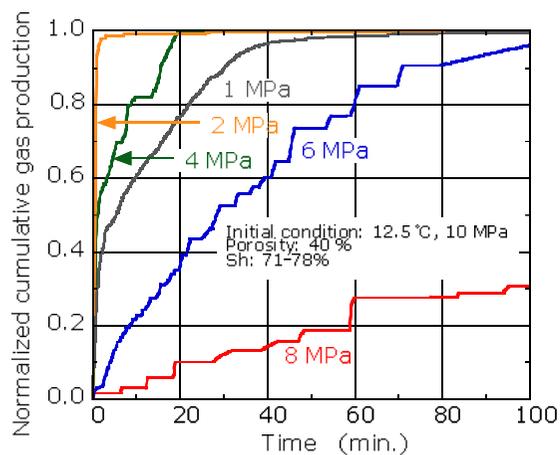


水蒸気圧入法開発装置



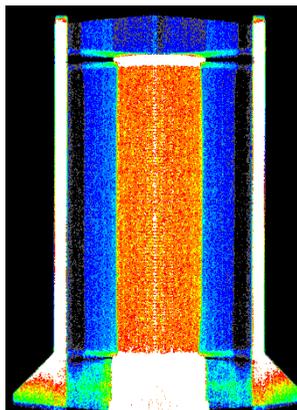
インヒビタ圧入法開発装置

各種分解手法の可視化観測とモデル化

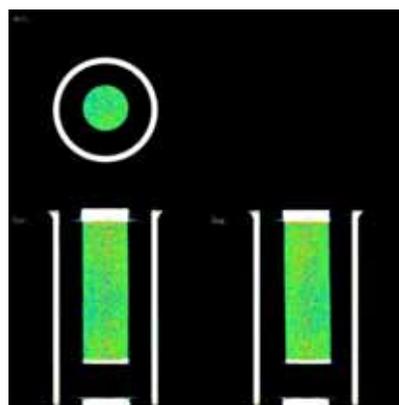


減圧法における生産速度と温度変化

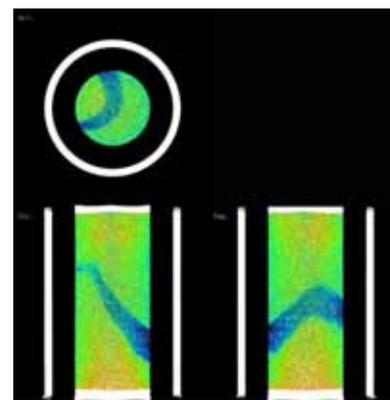
高速X線CT装置



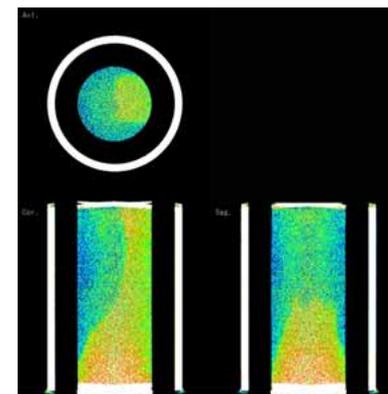
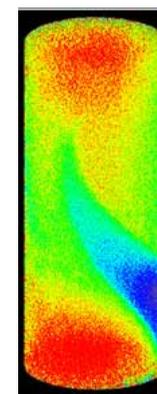
減圧法



坑井加熱法



温水圧入法(純水)

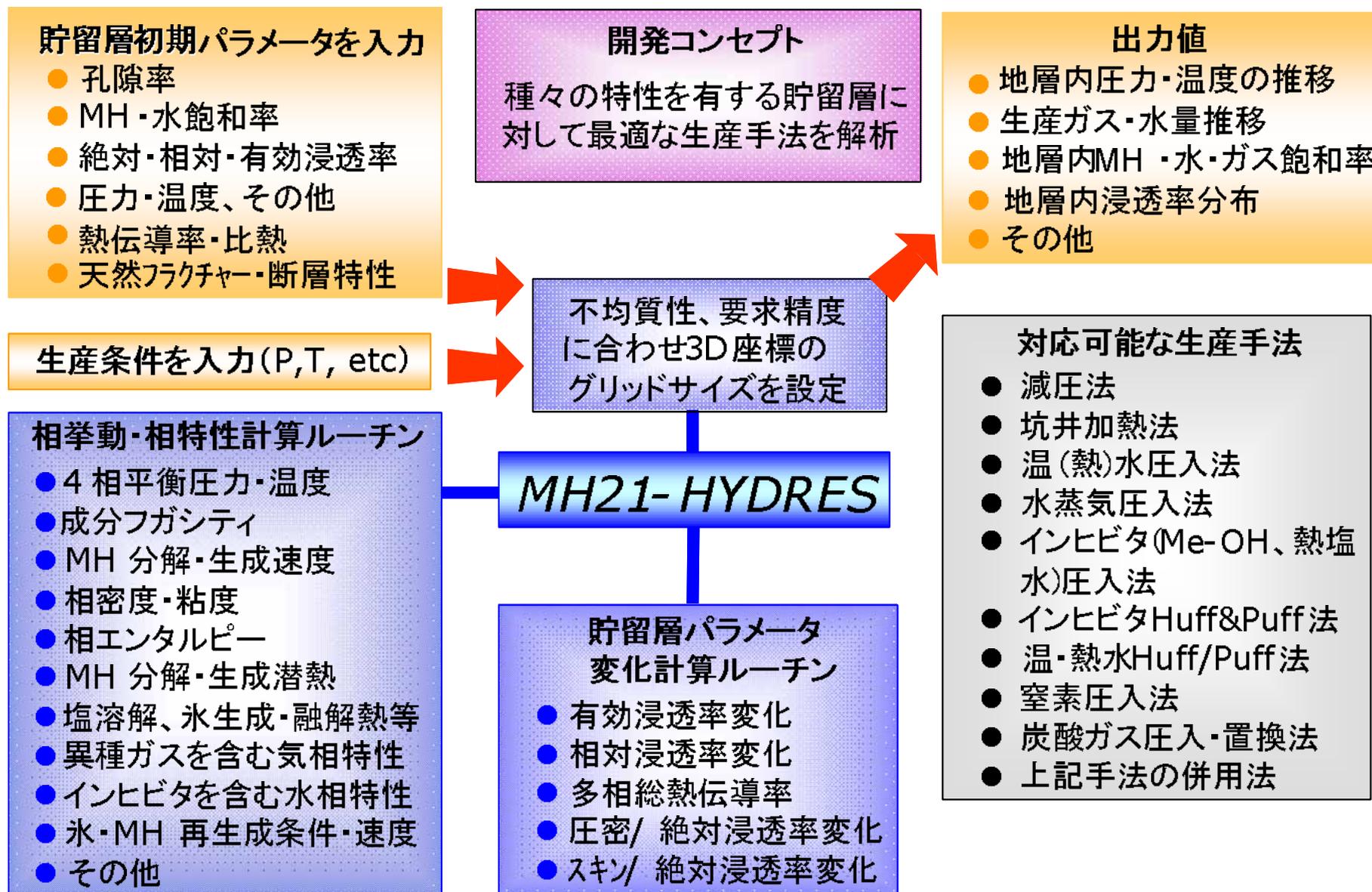


温水圧入法(塩水)

担当研究者: 海老沼孝郎/MhLabo

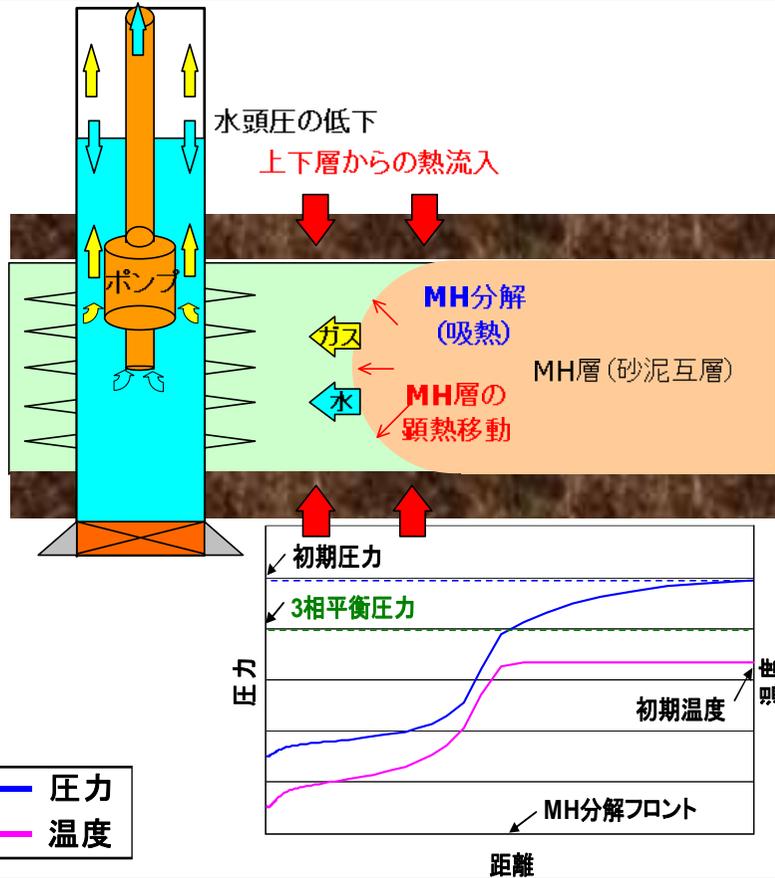
生産手法とエネルギー効率

生産シミュレータと解析手順



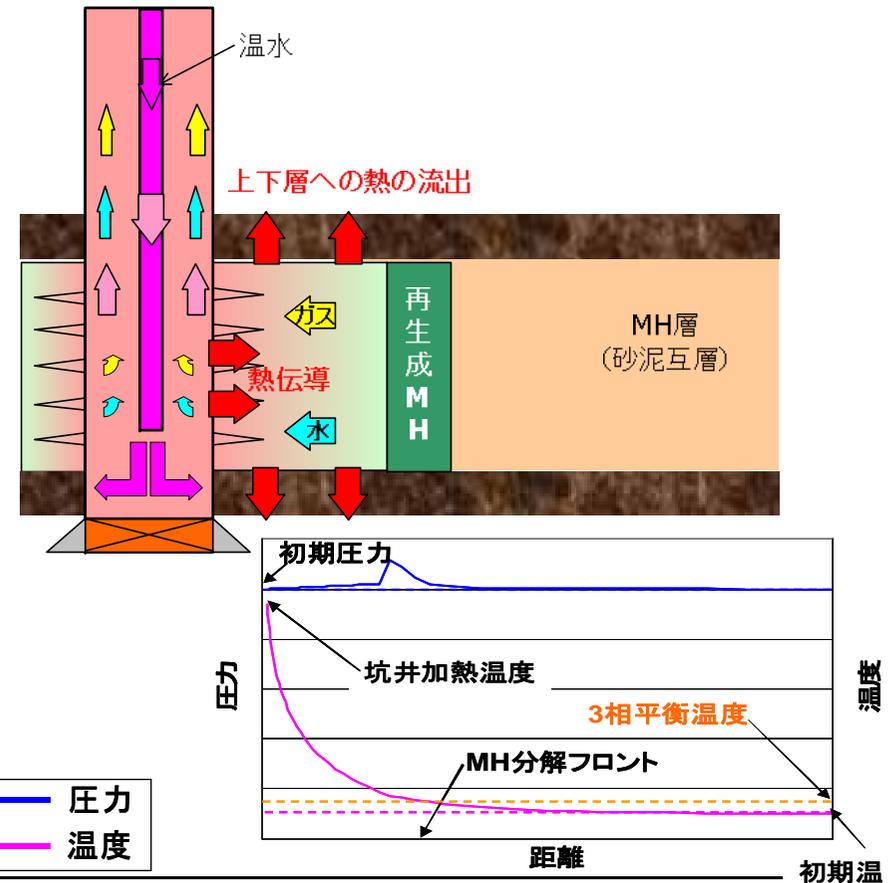
減圧法

- ポンプで坑内の水を汲み出す等により坑底圧を下げ、穿孔を通じMH層の圧力をMH分解領域まで低下する手法
- 分解に消費される熱量は、MH層自身の熱量と上下地層からの伝熱により賄われるため**エネルギー産出比が高い**。



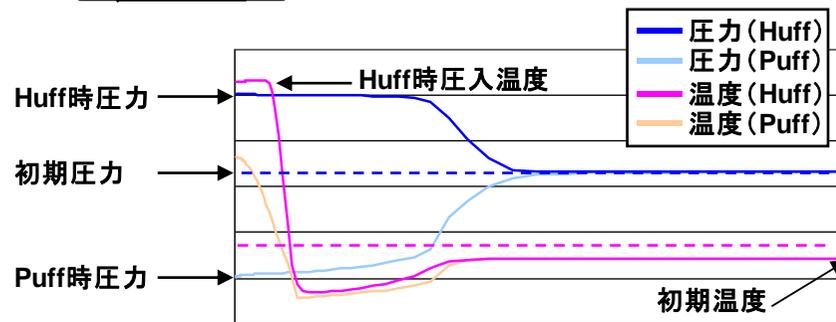
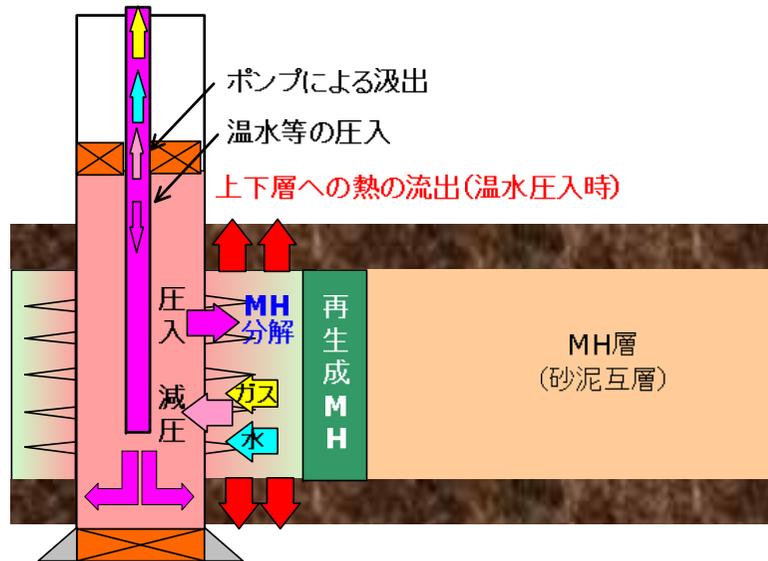
温水循環法(坑井加熱法)

- 温水を坑内に循環する等により坑壁を加温し熱伝導によりMH層を加熱し分解する手法。
- 1年間のMH分解領域は坑井周辺数m程度
- 温水を製造する必要がある事に加え、熱のMH層外への流出・移流、分解ガスの移流、MHの再生成により**エネルギー産出比は低い**。



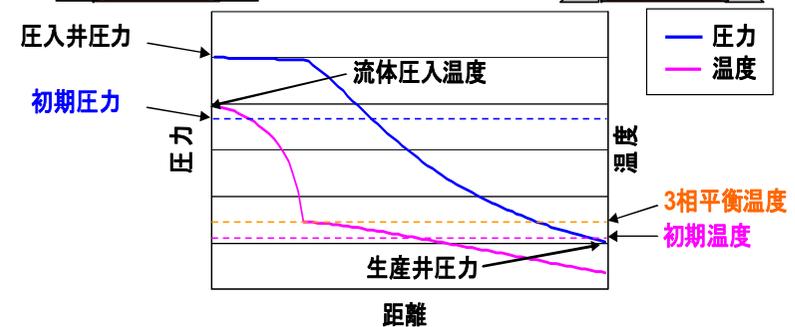
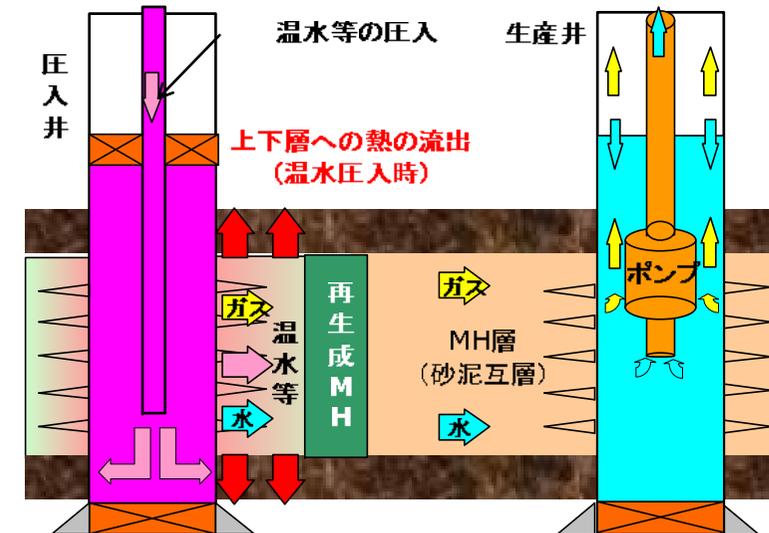
Huff&Puff法(熱刺激法)

- 生産井から温水あるいはインヒビタを圧入してMHを分解し、時間をかけて生産井を減圧し分解ガスを生産する手法
- 温水製造、ポンプ動力にエネルギーを費やすため、**エネルギー産出比は低い**。



温(熱)水圧入法(熱掃攻法)

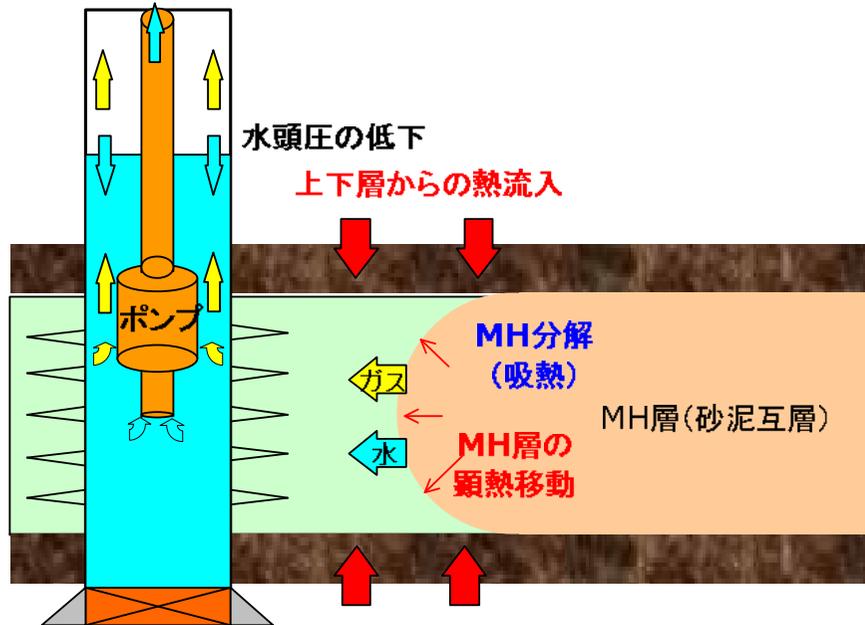
- 圧入井から温水等を圧入してMHを分解し、分解ガスを生産井から生産する手法
- 坑井間のMHを100%分解することも可能だが、温水製造、ポンプ動力にエネルギーを費やすため、**エネルギー産出比は低い**。
- 圧入による孔隙圧の増加に注意が必要



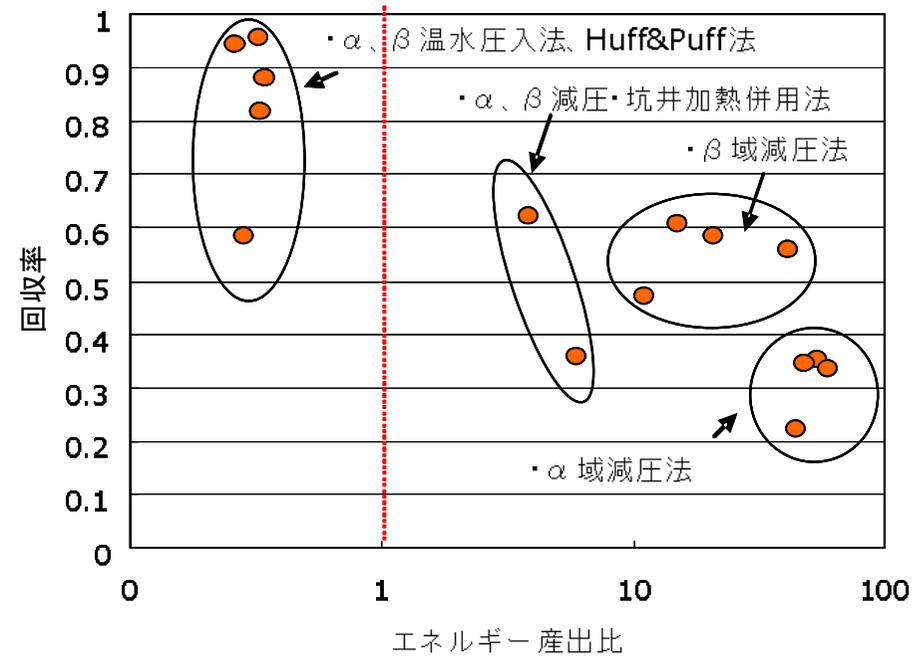
減圧法について

減圧法

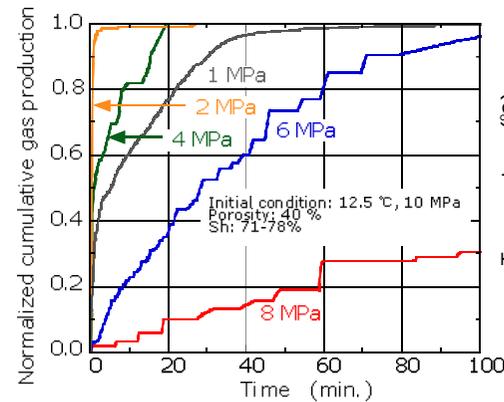
- ポンプで坑内の水を汲み出す等により坑底圧を下げ、穿孔を通じMH層の圧力をMH分解領域まで低下する手法
- 分解に消費される熱量は、MH層自身の熱量と上下地層からの伝熱により賄われるため**エネルギー産出比が高い**。



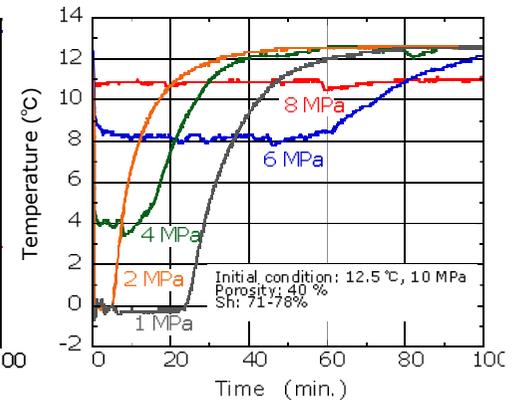
減圧法原理図



各種生産手法のエネルギー効率、回収率試算結果

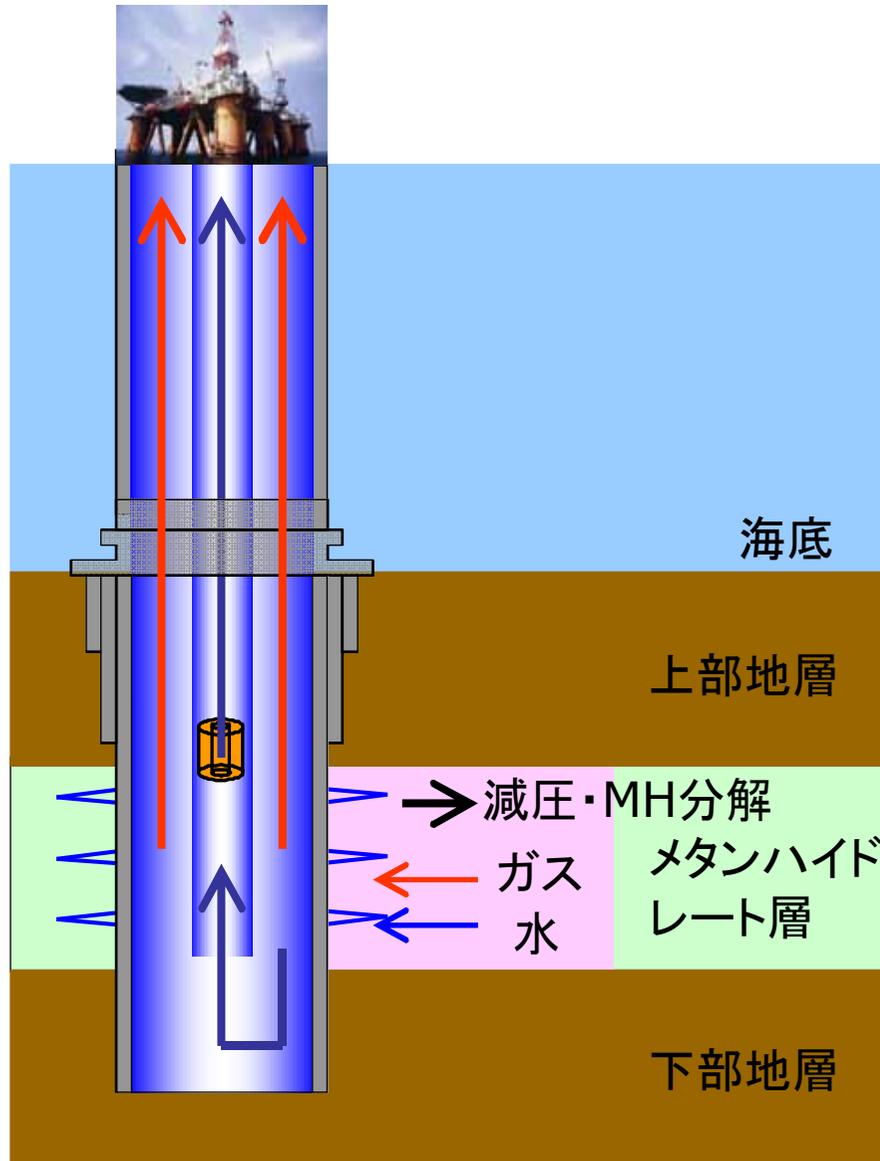


減圧度と生産性
(減圧しすぎると生産性低下)



減圧度と温度挙動
(生産性低下要因は氷生成)

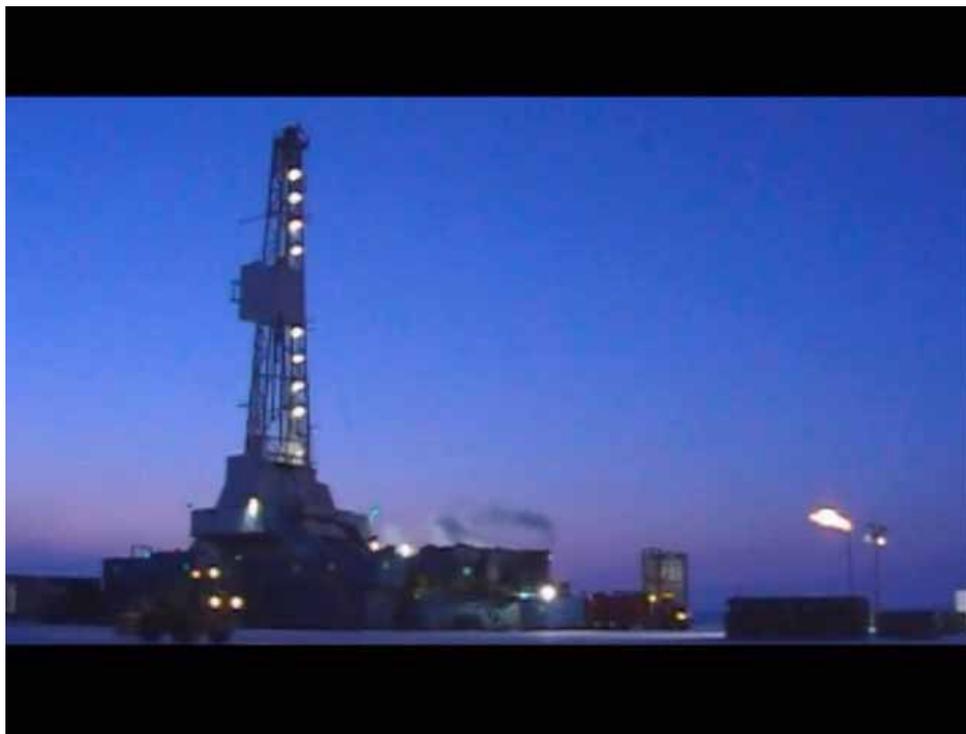
減圧法による生産



- ① 掘削船により掘削
- ② 最終ケーシングを設置・セメンチング
- ③ 坑口装置・ライザーの設置 *
- ④ 坑底壁にパーフォレーション(穿孔)打設
- ⑤ チュービング・ポンプ等坑井機器を坑内に設置 *
- ⑥ 坑底のポンプにより坑内の水をくみ出す。
- ⑦ 坑内の水頭が低下し、坑底圧が低下
- ⑧ 低下した坑底圧が穿孔部を介し地層に伝播
- ⑨ メタンハイドレートが分解し、水とガスが発生。
- ⑩ ガスは圧力の低い坑内に移動し、生産される。
- ⑪ 生成した水ガスと同時に生産される。
- ⑫ 生産水が坑内に流れ込み、坑内の水頭は上昇するため、ポンプによる水のくみ出しを継続し、坑内の圧力を低く維持。

メタンハイドレート資源賦存域代表例: 水深1000mの海底のさらに下200-300m(130気圧、13°C)
減圧生産法は、坑内の水を汲み出し地層圧を下げて地層内のメタンハイドレートを分解する方法

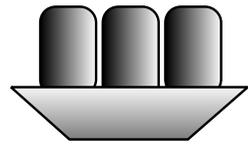
陸上産出試験(カナダ・マッケンジーデルタ、2008.3)



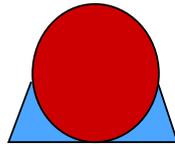
減圧法によって、メタンハイドレート資源から天然ガスを連続的に生産できることを実証

新しい産業を開拓する
ガスハイドレート機能活用技術

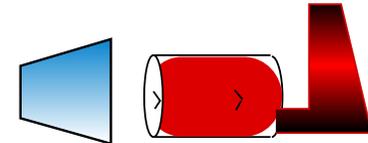
ガスハイドレート機能活用技術体系



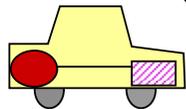
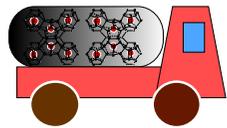
天然ガス輸送・貯蔵・備蓄
BOG処理



- ①高いガス包蔵性→ガス密度が約 $170\text{cm}^3/\text{cm}^3$
- ②大きな生成・解離熱→質量あたり水の約1.3倍の潜熱
- ③高い生成・解離差圧→ 273K で約 350kPa/K
- ④高い反応選択性→ガスによって相平衡が大きく変化



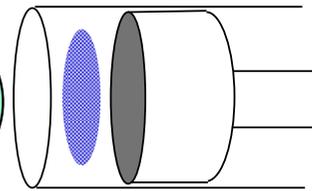
複合発電



CNG代替燃料

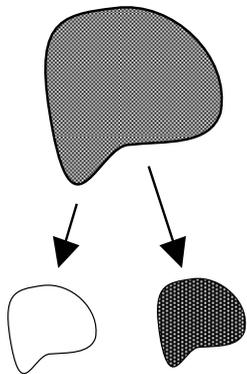
ガス包蔵性の利用
・天然ガス輸送/貯蔵
・天然ガス備蓄等

生成・解離圧の利用
・アクチュエータ
・温度差発電等



動力作動媒体

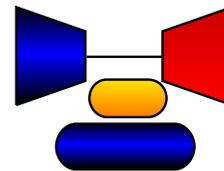
溶質の分離
淡水化



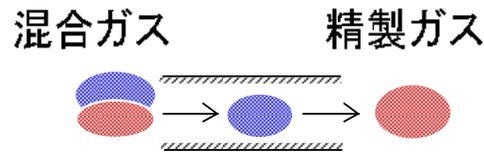
反応選択性の利用
・ガス分離/回収
・海水淡水化等

生成・解離熱の利用
・冷熱利用システム
・蓄熱システム等

高感度
素子



吸気冷却
高効率発電



ハイドレート系冷媒

ガスハイドレートの
産業技術への応用
AIST

①高いガス包蔵性

ガス密度が約 $170\text{cm}^3/\text{cm}^3$

➤ 省エネルギー天然ガス輸送・貯蔵

②大きな生成・解離熱

質量あたり水の約1.3倍の潜熱

➤ コンパクトな冷凍・冷房システム

③高い生成・解離差圧

273Kで約350kPa/K

➤ 膨張発電、ガス作動媒体

④高い反応選択性

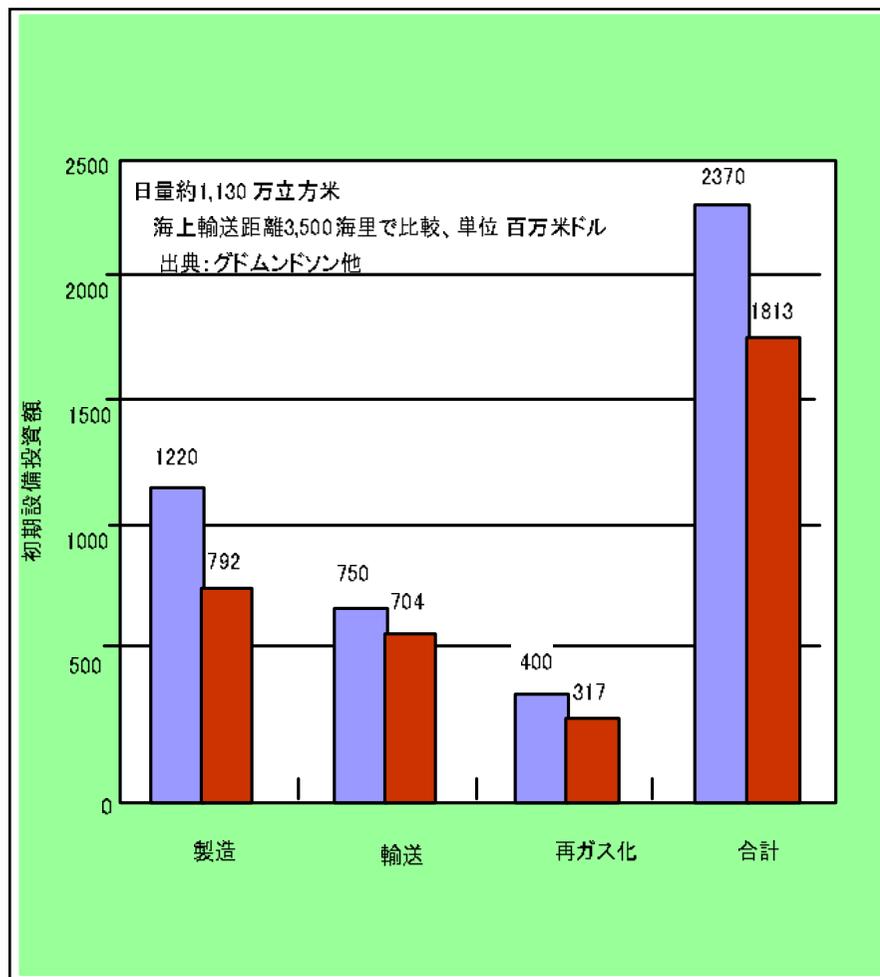
ガスによって相平衡が大きく変化

➤ 硫化水素ガスなどの分離プロセス

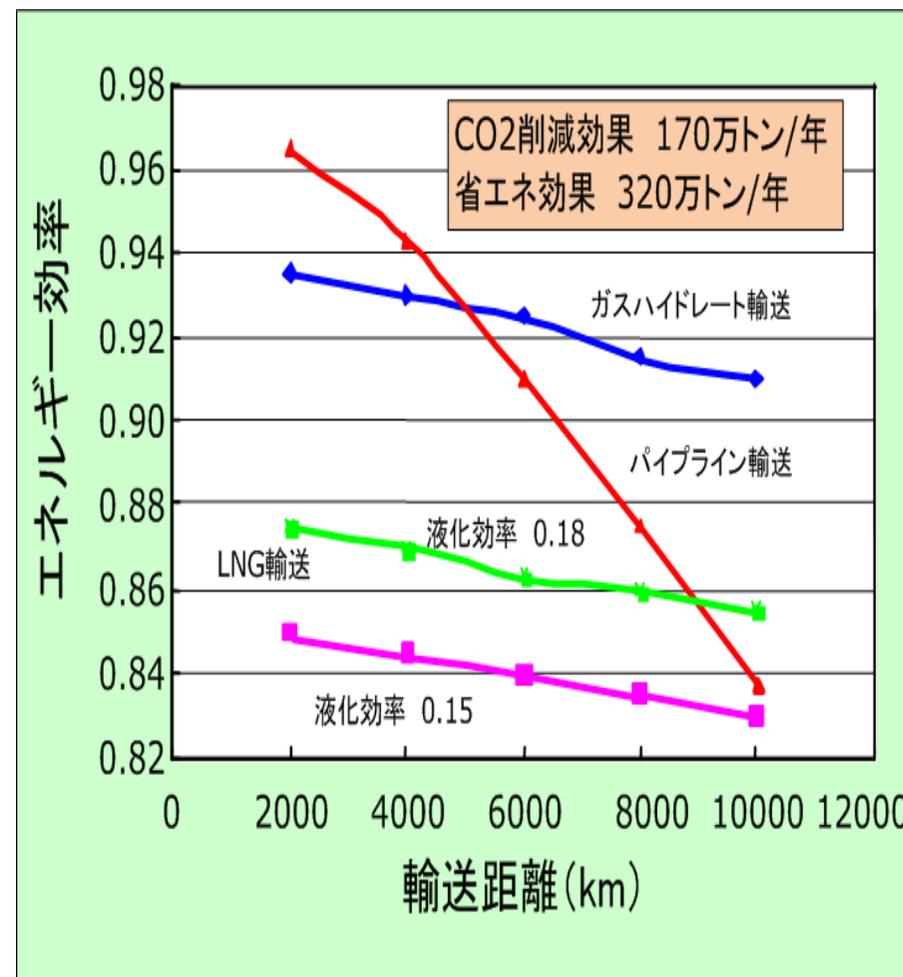
ガスハイドレートが創るエネルギー社会



ガスハイドレート利用天然ガス輸送・経済性



初期設備コスト比較

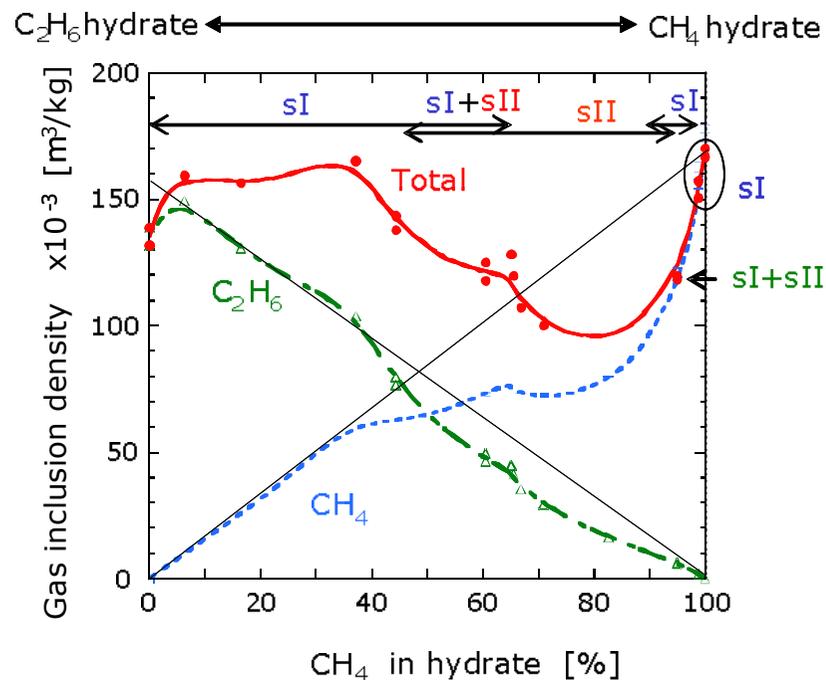


エネルギー効率比較

実現のためのキーテクノロジー

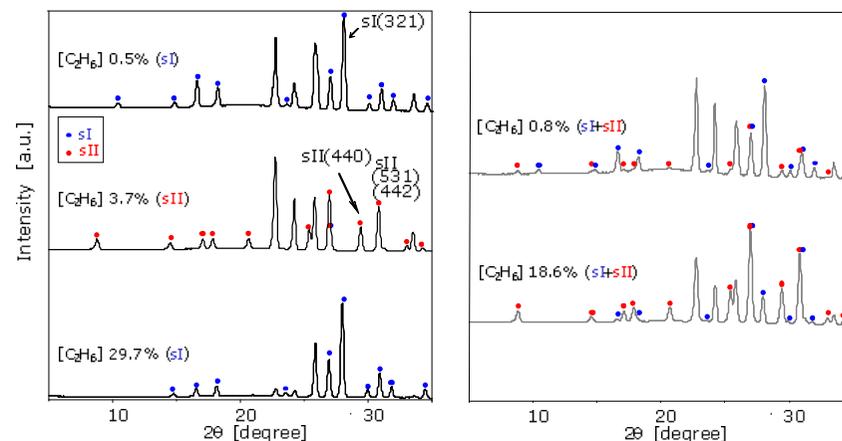
- ①効率的低圧大量製造技術
- ②大気圧下分解抑制技術

混合ガスハイドレートのガス密度と結晶型の推移およびNMR解析結果

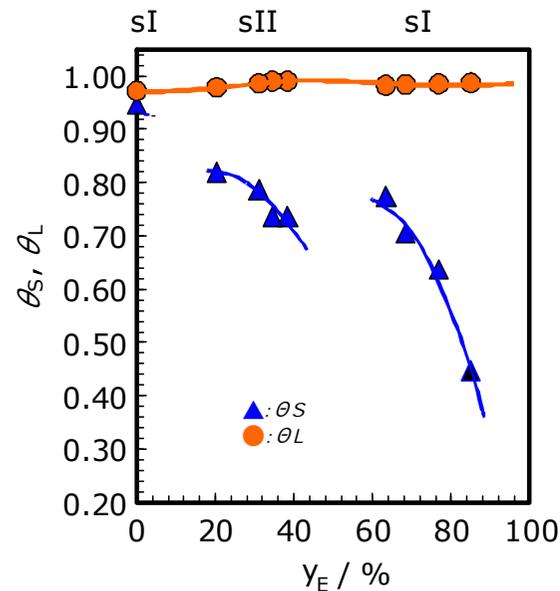


メタン・エタン混合ガス系ハイドレートの結晶型とガス密度

数パーセントから40パーセントのエタンを含む領域においてII型を生成すると共に、ガス密度は低下する

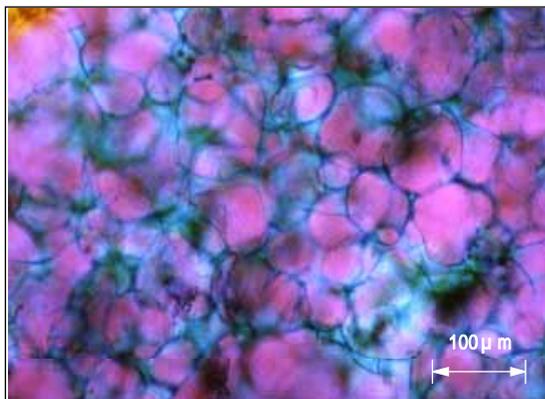


メタン・エタン混合ガス系ハイドレートの結晶型変化
(組成に応じI型、II型およびその混合型が出現)

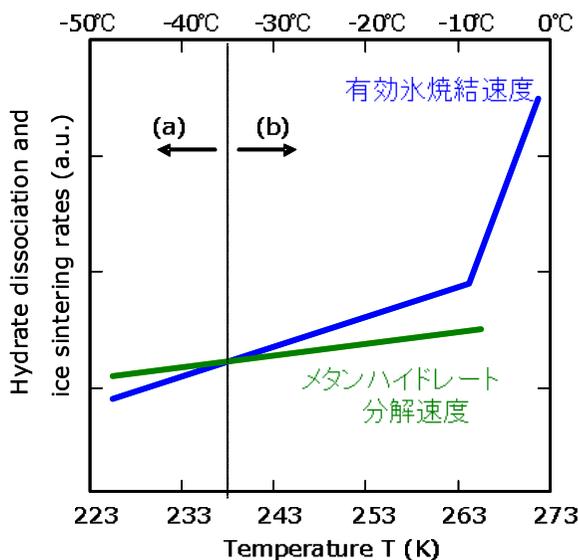


NMRによるメタン・エタン混合ガス系ハイドレートのケージ占有率解析結果

自己保存効果の原理



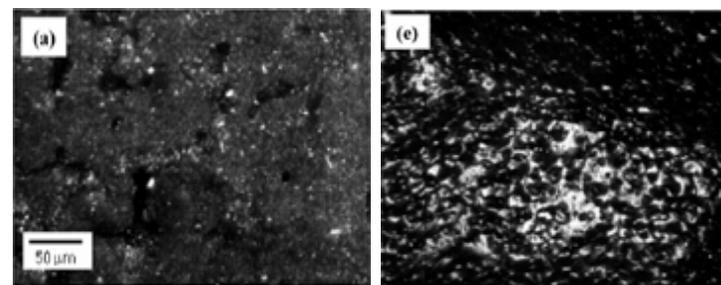
製造したMHの偏光顕微鏡像



自己保存効果の原理

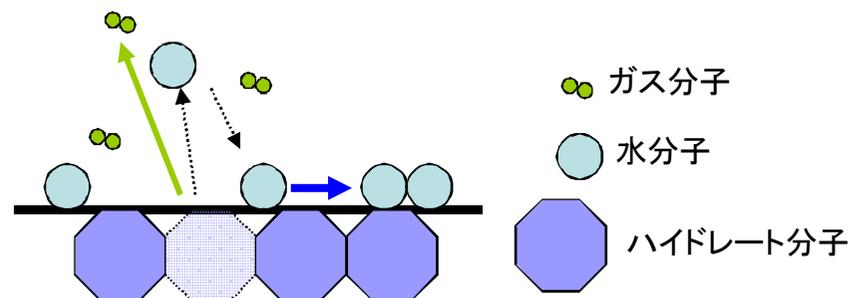
(a) 分解速度 > 焼結速度: 白色氷粒の生成、自己保存効果が発現しない

(b) 分解速度 < 焼結速度: 透明な氷膜の生成、自己保存効果の発現

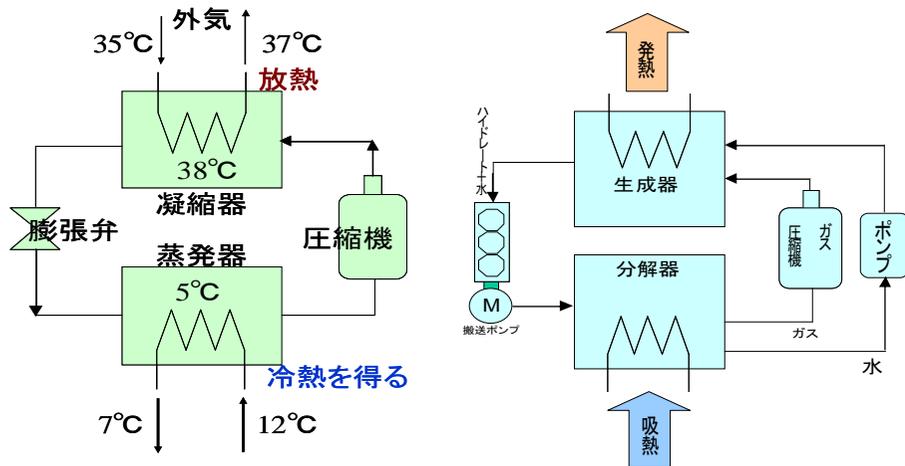


減圧分解時のMH表面観測結果

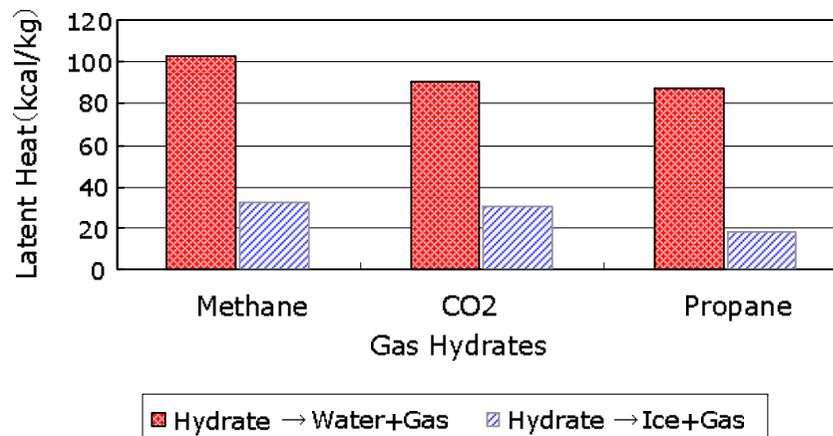
210K(-63°C)以下では白色の微細氷、
250K(-23°C)以上では透明な氷膜の生成



高効率ヒートポンプの開発

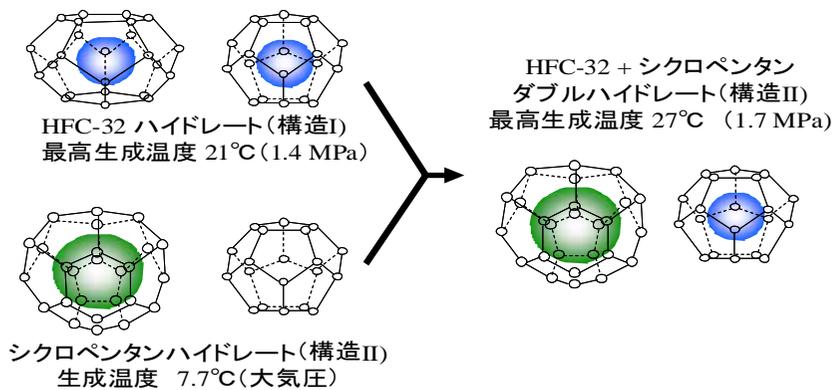


従来型ヒートポンプ ハイドレート利用ヒートポンプ



ゲスト物質単位量あたりのハイドレート生成熱・分解熱は同量の冷媒の蒸発・凝縮熱の4倍～8倍。

低圧・高温でハイドレートを生成するゲストを探索中



ダブルハイドレート

ヒートポンプにおける消費エネルギーの大半は冷媒(ガス)の圧縮仕事
→ハイドレートヒートポンプでは、ガスと水との同時圧縮により、圧縮仕事を大幅に低減可能(等温圧縮に近い圧縮が可能)

現状、1.5～2MPaで25-28°C程度の生成温度は確保
HFC-32 + シクロペンタンハイドレート系での試算結果: COP > 8

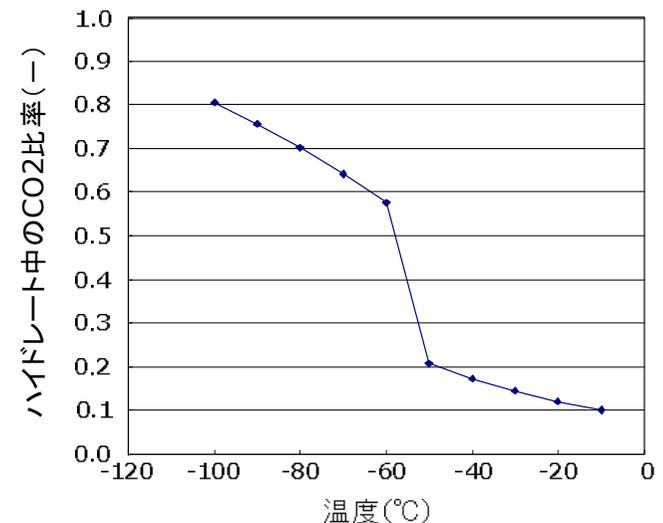
③ガス分離技術(バイオガスの脱硫、炭酸ガス分離濃縮)

- これまでの工業的脱硫プロセスは、アミン法等が適用されてきましたが、環境負荷、経済性の問題から大規模なプラントにおいて主に利用。
- それに代わる簡易で経済的な分離手法を開発。
- TBAB(臭化四ブチルアンモニウム)は、化学工業原料として通常使われているものですが、水と接触するとTBABハイドレートという特殊な結晶を作ります。
- この生成時に水に溶解している硫化水素などのガスを取り込むため、結果的に硫化水素が分離できることとなります。

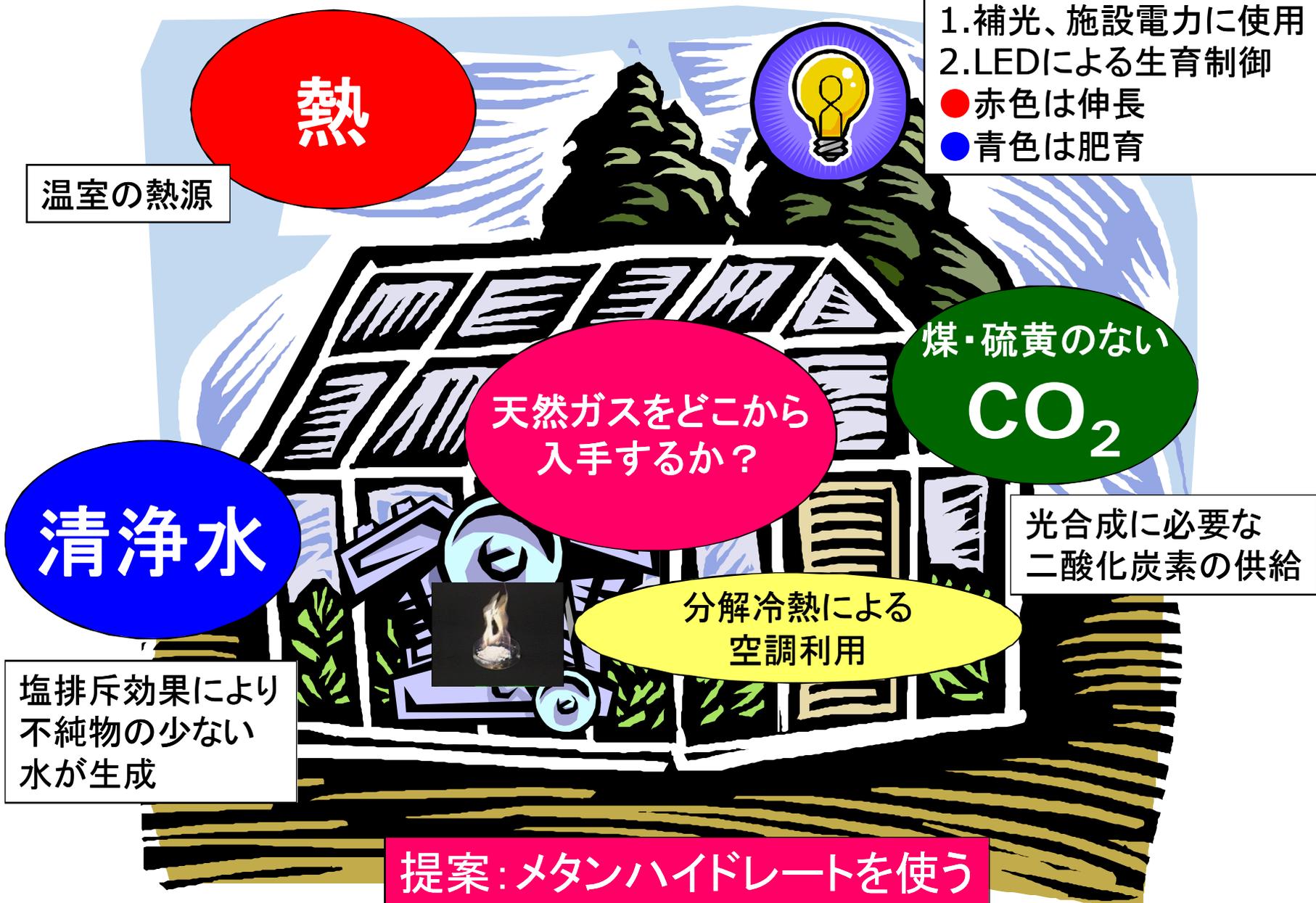


TBABハイドレート結晶と分解過程

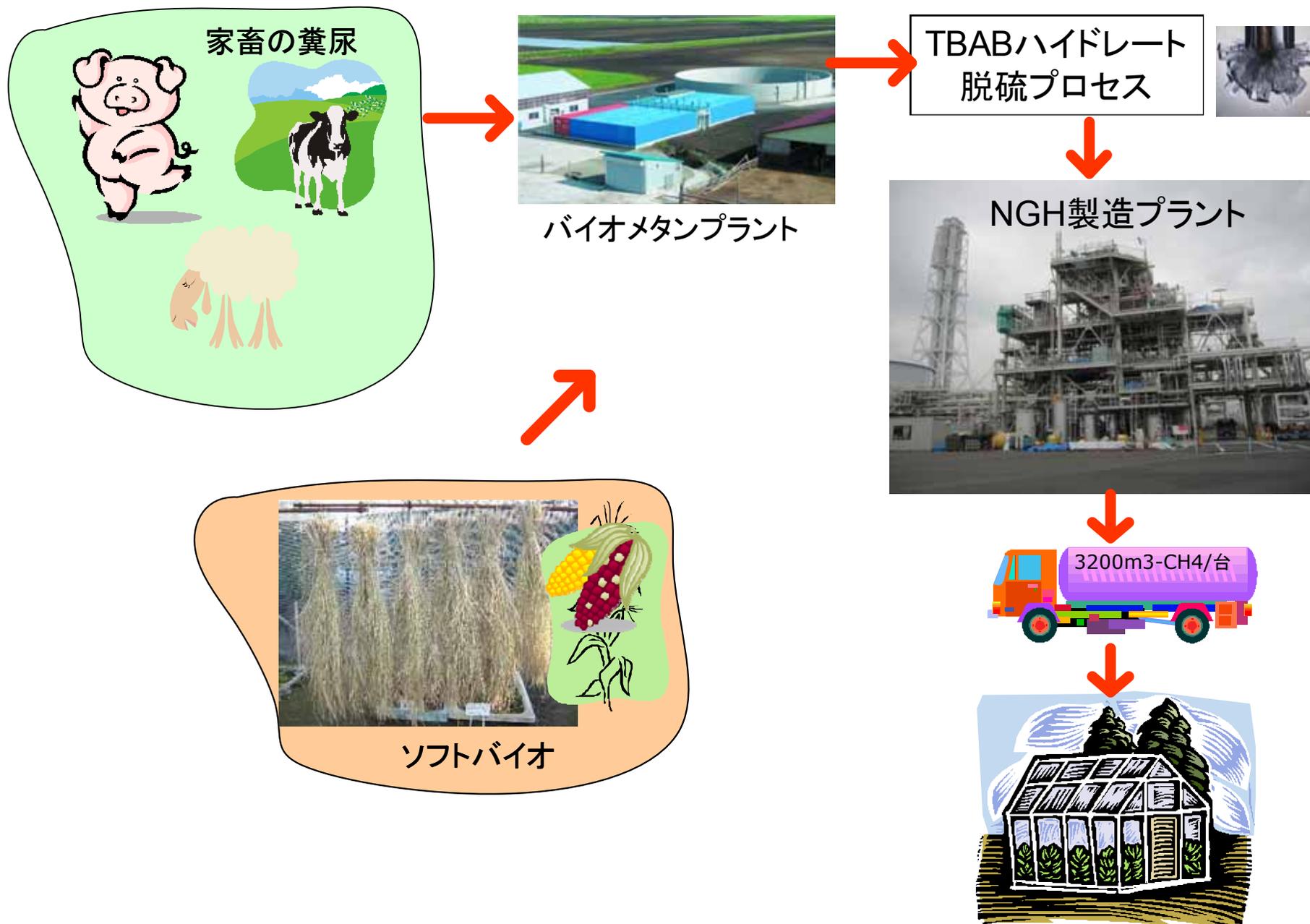
- 理論計算にて、炭酸ガス-窒素混合ハイドレートは、低温ほどハイドレート中の炭酸ガス濃度が高まると予測。
- この性質を煙道ガス中の炭酸ガス分離濃縮プロセスとして実証試験を実施
- 70°C、2.1MPaにおいてCO₂濃度3%→59%に濃縮。
- 90°C、0.7MPaにおいてCO₂濃度3%→47%に濃縮。



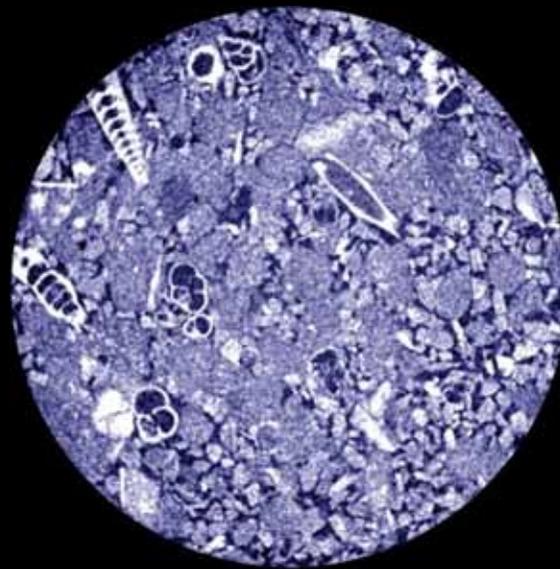
メタンハイドレートを利用した温室のエネルギーマネジメント



農・林・畜産系バイオメタンのハイドレート化利用



ご清聴ありがとうございました



H15基礎試錐コアX線CT像