

## 炭素質エネルギー物質の調和的循環

Harmonic circulation of the carbon substance as energy resources

助教 渡邊 則昭

Assistant Professor  
Noriaki Watanabe



Our research interests are developments of effective and environmentally benign processes for organic resources such as biomasses, conventional and unconventional oil/gas. Concerning biomasses, we have developed a sustainable hydrogen production process by utilizing waste heat/geothermal energy, sulfur and biomasses. In this process, hydrogen is produced from alkaline water containing HS/S<sup>2-</sup> (raw materials) at relatively low temperatures of around 300 °C, and the raw materials are recovered at much lower temperatures of < 100 °C by using organic compounds from biomasses (e.g. glucose) as reducing agents. Concerning oil/gas, we have developed a new concept fracture network model simulator, GeoFlow, in order to investigate effective processes in developments of fractured oil/gas reservoirs. GeoFlow has revealed impacts of 3-D channeling flow in developments of fractured reservoirs. In addition, we have developed a new technique to obtain information of fracture flow characteristics from X-ray CT data of reservoir core samples at in-situ conditions. Moreover, we have developed an on-site upgrading process using super critical water for heavy oils (e.g. bitumen). We have studied phase behaviors in water/heavy oil systems by using a newly developed view cell, in order to optimize the upgrading process.

### 硫黄の循環的酸化還元を利用した持続的水素製造プロセス

燃料電池は水素を燃料に発電し、使用済みの燃料を水へと処理する、クリーンで高い発電効率を得られる発電として期待されているが、化石資源以外を原料としてCO<sub>2</sub>を実質的に副生しない新たな水素製造技術が求められている。そこで当研究室では、原料として硫黄とバイオマス、エネルギーとして地熱や工場廃熱の利用を想定した、新しい水素製造プロセスの実現を目指している (Fig.1)。本年はまず、これまでの成果を国際誌 International Journal of Hydrogen Energy において公表した。また、これまで問題となっていた、水素生成実験における昇温・降温時の余分な反応を抑えるために、急速昇温・冷却機能を有する反応容器を新たに開発し (Fig.2)、水素生成メカニズムの解明を試み、以下のような知見を得た。



Fig.1: Hydrogen production from biomass via the sulfur redox cycle.



Fig.2: New reactor enabling rapid heating and cooling in the hydrogen production experiments.

HS<sup>-</sup> や S<sup>2-</sup> (以下まとめて S<sup>2-</sup>) を含有する水溶液からの水素生成実験を、広範な pH・温度条件 (pH 9~13, 280~320 °C) で実施したところ、これまでの理論通り S<sup>2-</sup> と水が反応し、多硫化物イオンや硫黄のオキソ酸イオンが生じる際に水素が生成するが示唆された。すなわち、S<sup>2-</sup> を 1 モル消費した場合、H<sub>2</sub> が 0.5 ~ 4 モ

ルの範囲で生じる (Fig.3)。またこの理論に基づけば、水素生成量の温度および pH 依存性は以下のように説明できる可能性があることがわかった。すなわち、水素生成量は温度上昇にともない指数関数的に増加するが、これは①高温ほど反応速度 (S<sup>2-</sup> の消費量) が大きくなることに加えて、②より硫黄の酸化が進行した化学種が生じる (1 モルの S<sup>2-</sup> から生じる水素量が大きい) 反応が生じるようになるという、二つの機構がはたらくことによるものである。一方、pH の増加に対して、水素生成量は指数関数的ではないもののやはり増加するが、これは上記②の機構のみがはたらくためである。この成果に関しては、日本地熱学会学術講演会において発表し、国際誌 International Journal of Hydrogen Energy への投稿を計画している。

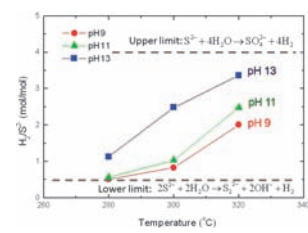


Fig.3: Changes in the ratio of H<sub>2</sub> production to S<sup>2-</sup> consumption with pH and temperature.

### フラクチャー型貯留層の精密モデリング

北海道勇払ガス田やベトナムランドン油田では、堆積盆地の基盤となる花崗岩等に発達するフラクチャー (割れ目) から油ガスを生産している。このようなフラクチャー型の油ガス貯留層もしくは地熱貯留層を効率的に開発するためには、現実に即した貯留層モデルを利用した生産プロセスの検討が重要である。そこで当研究室では、JAPEX、JOGMEC あるいは JAMSTEC などとも協力しつつ、新しいモデルシミュレータの開発等様々な取り組みを進めている。本年はまず、これまでの成果を国際誌 SPE Journal および Engineering Geology において公表した。また、Vietnam Petroleum Institute が主催するフラクチャー型貯留層に関する

Field Trip および Workshop に参加した (Fig.4)。加えて、これまでに実施してきた研究、① X 線 CT を利用したフラクチャーを有するコアサンプルの数値モデル化および流体流動解析と、② 封圧下の岩石き裂における二成分二相流動に関する相対浸透率測定および数値モデリングを、さらに進展させた。

当研究室で開発中の手法、X 線 CT を利用したフラクチャーを有するコアサンプルの数値モデル化および流体流動解析 (Fig.5) においては、X 線吸収の大きな従来型金属製コアホルダを使用した場合、応力下サンプルの CT 測定における SN 比の低下が問題であった。そこで本年、新たに開発した炭素繊維充填 PEEK (VITREX 社製 PEEK 450CF30) 製コアホルダを用いた CT 測定を実施した (Fig.6)。その結果、新しいコアホルダを用いれば、SN 比低下の問題を回避でき (Fig.7)、応力下のサンプルに関しても数値モデル化および流体流動解析が可能であった (Fig.8)。この成果については、石油技術協会春季講演会および 17<sup>th</sup> Formation Evaluation Symposium において発表し、また国際誌 Journal of Hydrology に投稿した (査読中)。なお、17<sup>th</sup> Formation Evaluation Symposium では、昨年の Symposium Best Paper Award に対する授賞式があり、これに参加した (Fig.9)。一方、封圧下の岩石き裂における二成分二相流動に関する相対浸透率測定および数値モデリングに関しては、Semi-dynamic method と呼ばれ



Fig.4: Field trip for fractured basement reservoirs in Vietnam.

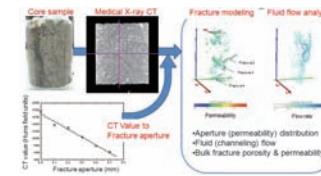


Fig.5: Precise 3D numerical modeling of fracture flow Coupled with X-ray CT for core samples.

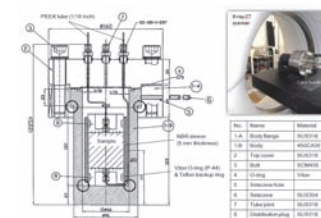


Fig.6: Core holder with a CFR PEEK body developed for X-ray CT scans of samples under confining pressure.

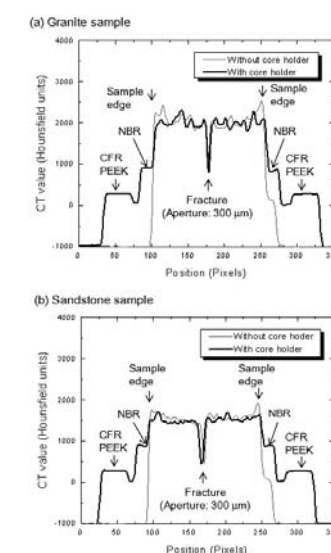


Fig.7: Comparisons of CT profiles between the cases without and with the core holder for (a) granite and (b) sandstone samples containing a saw cut fracture.

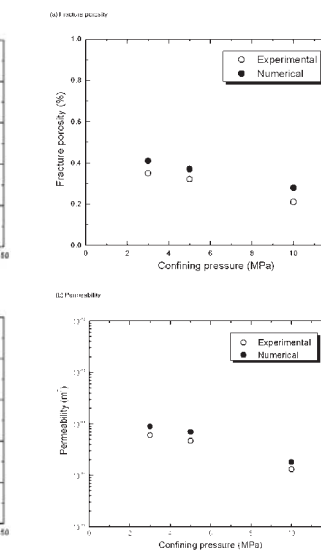


Fig.8: Comparisons (a) between experimental and numerical fracture porosities and (b) between experimental and numerical permeabilities for a fractured granite sample.

る方法を用いた、広範な封圧条件下 (最大 50 MPa) での相対浸透率測定が可能コアホルダを新たに開発した (Fig.10)。

Fig.9: Plaque presented in the award ceremony of 17<sup>th</sup> Formation Evaluation Symposium of Japan.



Fig.10: New core holder for two-component, two-phase fracture flow experiments.



### 超臨界水を利用した重質油のアップグレーディング

カナダオイルサンドピチュューメン等の重質油は、在来型の石油に匹敵する埋蔵量を有する石油資源であるが、在来型の石油と比較して格段に粘度が高いため、これまで開発困難なものであった。しかし近年では、スチーム攻法 (SAGD 法) や SAGD 法との併用が効果的な超臨界水を利用した低粘度化 (超臨界水改質) 技術に関する研究開発の進展により、重質油を油層から回収し、井戸で低粘度化した後、製油所までパイプライン輸送することも困難ではなくなっている。当研究室ではこれまでに日揮 (株) と共同で、この井戸での超臨界水を利用した重質油の改質 (オンサイトアップグレーディング) に関して様々な検討を実施している。これまで、内部観察が可能な反応容器 (View cell) を用いた実験システムを用い、水の臨界点以上の温度・圧力条件下 (重質油の改質条件下) においても水 / ピチュューメン系は均一相を形成せず、Water-rich phase と Oil-rich phase の二相に分離していることを明らかにしたが、従来の実験システムにおいては、容器内の攪拌、圧力の微調整や分析用試料の採取ができないなど、相挙動を詳細に把握する上での問題点が多く存在した。

そこで本年は、攪拌および試料採取が可能な View Cell および窒素ガスによる圧力調整装置から成る、新たな実験システムを用いて、仕込み組成、温度・圧力を精密に制御した上で、Water-rich phase と Oil-rich phase の試料を採取・分析した。その結果、圧力の上昇にともない、Water-rich phase における含水率の増大と、Oil-rich phase の含水率の増大が生じることや、また高圧になるほど、ピチュューメン中のより重質な留分が Water-rich phase に抽出されることなどがわかってきた。

### 国際学会等への参加

- ・ 17<sup>th</sup> Formation Evaluation Symposium (9月)
- ・ Field trip for fractured reservoirs in Vietnam (10月)

### 外部資金による研究

- ・ 科研費 若手研究 (A)、新学術領域研究 (公募)、挑戦的萌芽研究
- ・ その他 JOGMEC 石油・天然ガス基礎研究