

MH ニュースレター

(社)日本エネルギー学会 天然ガス部会資源分科会
メタンハイドレート研究会

目次	
研究会講演「CO ₂ ハイドレート形成プロセスに関する研究」	1～3
研究所紹介(独立行政法人海上技術安全研究所)	3～4
MH研究会会員名簿	4
MH関連カレンダー(2002年)	5

研究会講演

「CO₂ハイドレート形成プロセスに関する研究」藤井 実 氏

< 緒言 >

地球温暖化による大規模な気候変動が懸念される現在、大気中CO₂の削減が急務となっている。Yamasaki らによって、ハイドレート粒子によるCO₂の海洋投棄シナリオが提案されている(Yamasaki *et al.*, 2000)。このシナリオでは、CO₂は発電所等の集中発生源から排出されるものを用い、これをハイドレート生成装置に導入し、ハイドレートを作成した後に500m以深の海水中に放出することが考えられている。500m以深の海中ではCO₂ハイドレートの生成条件(温度283K以下、圧力44.5bar以上)が満たされているため、比較的安定に存在することができる。CO₂ハイドレートの密度は海洋のどの深度においても海水の密度よりも重い(CO₂: H₂O = 1: 5.75の場合、密度は1130kg/m³であり、海水の密度は概ね1025kg/m³)ため、放出されたハイドレートは海水中を徐々に溶解しながら沈降することになる。ハイドレートはCO₂を海洋投棄する為の輸送担体としての役割を担うことになる。

海洋投棄は、CO₂を隔離する期間と海洋環境への影響を考慮して行うことが重要である。CO₂ハイドレートを放出した場合、ハイドレート粒子がどのように溶解し、どの深度まで到達するかは、主に初期粒径に依存する。また、ハイドレートが理想的な量論比で生成されてい

い場合には、密度も問題になる。Fig. 1は理想的な密度のCO₂ハイドレートであると仮定して、初期粒径が沈降距離に与える影響をシミュレーションした結果である。到達可能な距離は粒径の3乗に比例して増大する。これに伴って、隔離可能な期間が変化し、また同量のCO₂を投棄した場合、海水のpH変化に与える影響も異なってくる。

従って、ハイドレートによるCO₂の海洋隔離を実現するには、ハイドレートの粒径・密度の制御が必要になる。また、CO₂問題の対策技術はその性質上、エネルギー的に優れており、かつ大規模なプロセスであることが求められる。

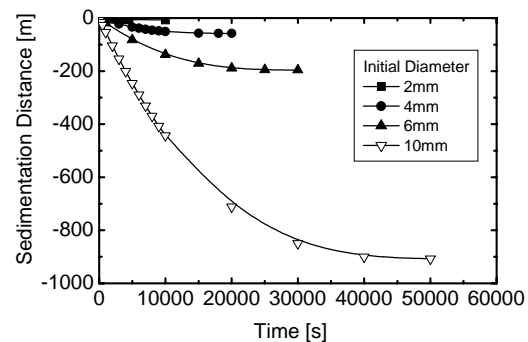


Fig. 1 Sedimentation depth of CO₂ hydrate particles with various initial diameters.

< 実験 >

上記のような要請を満たすための、ハイドレート形成プロセスに関する実験を行っている。

実験装置は流動層型ハイドレート形成装置である。従来の攪拌槽を用いる場合に比べ、流動層型反応器を用いる利点は、物質移動が効率よく行われること、スケールアップが容易であること、ハイドレートの生成熟を効率よく輸送できること、目的の粒径まで成長した生成物を連続的に取り出せること、などが挙げられる。流動層型装置におけるハイドレート生成方法の概略は次のようになる。CO₂ハイドレート生成条件を満たすため、高圧・低温の条件下で運転する。反応器の底部から液体CO₂と水を供給し、流動化させる。ハイドレートの結晶核は流動層上部にある攪拌槽で生成し、これを流動層へ導入することで供給する。結晶核は流動層内で、水・CO₂とともに流動化され、徐々に結晶サイズが成長することが期待される。十分大きな粒径にまで成長したハイドレート粒子は流動化せずに底部に沈着するため、ここから製品として回収することになる。このとき、流速や装置の形状をうまくコントロールすることで、目的とする粒径のハイドレート粒子を連続的に取り出すことができる。一方、微小なハイドレート粒子は流動層上部にまで運ばれ、反応器外に放出される。そこで、粒子分別装置を用いて微小粒子を回収し、流動層底部に戻してやる。

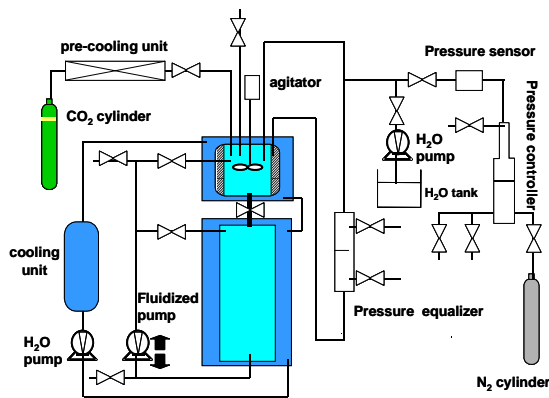


Fig. 2 Schematic drawing for the experimental apparatus

実験装置は主に 2 つの部分から成っている (Fig. 2)。ハイドレートの種結晶を生成するための攪拌槽部(内径 43mm、高さ 200mm)と、流動層のための円管(内径 50mm、高さ 470mm)である。攪拌槽部はポリカーボネート製の管で周囲を覆ったピアレックスガラス製の

円管でできている。流動層部はポリカーボネートでできている。最大耐圧は 10MPa である。別に攪拌槽型の装置を用いて実験を行っている場合もあるが、両攪拌槽に本質的な差はないのでその記述は省略する。

これら二つの部分は高圧ボールバルブで直接接続されている。さらに循環ラインが両反応器につながっていて、高圧ポンプで流動できるようになっている。循環ラインはステンレス製で、内径は 10mm である。現在使用しているポンプでは、流量は 0~5L/min (対応するレイノルズ数は 0~100) の範囲で調整可能である。実験時の圧力はピストンタイプの加圧機により、 ± 0.1 bar の精度で調節可能である。温度は冷却装置付きの恒温水槽で反応器全体を覆うことによって調節している。反応器は透明なので、装置内部のプロセスは直接観察することができる。



Fig. 3 CO₂ hydrate with CaCO₃.

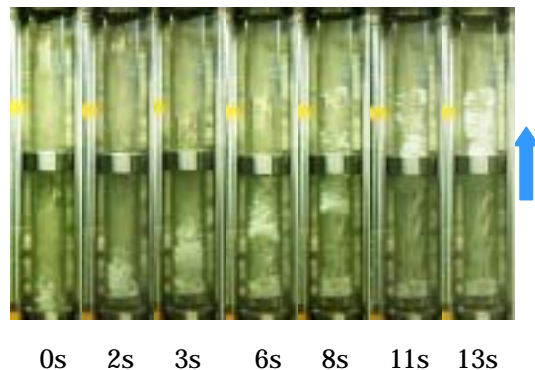


Fig. 4 Fluidization of hydrate particles under lower flow rate (2 L/min). Temperature = 275 K, pressure = 38 bar. Time after fluidization: 0s, 2s, 3s, 6s, 8s, 11s, 13s

< 実験結果 >

以下に、これまでに得られている実験結果を簡単にまとめる。

(1) 攪拌層型ハイドレート生成装置を用いて、炭酸カルシウム混合系で CO₂ ハイドレートを作成すると、直径約 7 cm(反応管の内径に相当) の巨大なハイドレート塊を得ることができた (Fig. 3)。従来は微小なハイドレートが生成されるのみであったが、これにより短い反応時間でも粒径を制御できる可能性が示された。また、炭酸カルシウムは CO₂ の海水への溶解に伴う pH 変化を緩和する効果が期待される。

(2) CO₂ を予め水に十分溶かし込んだ条件で攪拌、あるいは流動によりハイドレートの生成を始めると、開始直後から容器下部に沈むハイドレートが生成され、その際の攪拌・流動の状態は非常に穏やかなものであっても、ハイドレートが生成されることが分かった。これにより、密度の高いハイドレートを生成し、かつ強い流れによってハイドレートの結晶を破壊することなく成長させられる為、より粒径をコントロールしやすい条件とすることができた。また、攪拌強度を低減し、短時間で高密度のハイドレートが得られることから、大規模生産に有利な条件でもある。

(3) Fig. 4 は流動層型反応器を用いて流量 2 L/min で行った実験の時間経過である。この実験ではハイドレート粒子は流れによって移動し、直径が数 cm の粒子をよせあつめた塊になった。この結果は、流動層ではハイドレートの生成と成長は流動のプロセスによって促進されるということを示唆している。

< 参考文献 >

Yamasaki, A., Wakatsuki, M., Teng, H., Yanagisawa, Y., & Yamada, K. (2000a). A Novel Ocean-Disposal Scenario: Disposal of Anthropogenic CO₂ in the Ocean via a Submerged Hydrate Crystallizer. *Energy*, 25, 85-96.

< 謝辞 >

本研究は、社団法人日本ガス協会の援助により行われました。関係各位に深く謝意を表します。

編集注)これは第 4 回 MH 研究会講演内容に加筆

していただいたものです。講演者のご所属は東京大学大学院工学系研究科化学工学専攻です。

研究所紹介

独立行政法人海上技術安全研究所 (旧国土交通省船舶技術研究所)

海上技術安全研究所 (海技研) は、東京都三鷹市に本部を置く、船舶・海洋工学に関する研究機関です。そのルーツは、大正 5 年設立の通信省管船局船用品検査所にさかのぼり、昭和 25 年に運輸省運輸技術研究所、38 年に運輸省船舶技術研究所と改称した後、平成 13 年 4 月に国土交通省付属機関から独立行政法人海上技術安全研究所へと移行し、民間企業出身の理事長を迎えて再出発しました。さらに、平成 14 年 4 月に所内組織の全面的な改編が行われ、研究組織として、4 つの研究領域 (海上安全研究領域、輸送高度化研究領域、海洋開発研究領域、環境・エネルギー研究領域) 1 つの支所 (大阪支所) として複数の時限的な研究プロジェクトチームを擁しています。



海上技術安全研究所正門

ガスハイドレートに関する研究として、天然ガスハイドレート輸送船の開発に関する基盤的研究、ならびに、二酸化炭素深海貯留に関する研究を実施しています。

1 .天然ガスハイドレート (NGH) の輸送に関する研究
パイプライン、液化天然ガス (LNG) に続く新しい天然ガス輸送方式として、天然ガスをハイドレート化して船舶輸送する技術が注目されて

いる。海技研では、天然ガスハイドレート（NGH）輸送研究プロジェクトチームを組織し、運輸施設整備事業団からの委託を受けて、三井造船株式会社及び大阪大学との共同でこの研究を行っている。

この研究では、NGHの自己保存効果を利用し、平衡温度（約-80℃）よりも遙かに常温に近い温度で輸送する技術の開発を最終的な目標としている。具体的には、自己保存効果を高めるためにペレット状に加工したNGHを研究対象として、NGHペレットの微細構造等の検討（大阪大学）、NGHペレットのマクロな熱的、力学的性質の把握、輸送船の船倉内での伝熱解析（以上海技研）、荷役技術の開発、輸送船の概念的な設計（以上三井造船）ならびに船舶輸送における安全基準の整備（海技研）等を実施する。NGH研究への海技研の参入はつい最近のことであるが、NGHペレットの研究に適した低温実験施設や、船舶安全基準に通暁した研究者の存在などのポテンシャルを活用し、NGH研究へ貢献していきたい。

2. 二酸化炭素深海貯留に関する研究

地球温暖化を抑制する方法の1つとして、二酸化炭素を深海に貯留する方法がある。その基礎となる二酸化炭素ハイドレートの研究を、大阪支所を中心として過去10年以上に亘って行ってきた。

この研究では、深海域を模擬した小型実験装置を製作し、二酸化炭素溶解度の二元性の発見、二酸化炭素ハイドレート膜強度の測定などの業績をあげている。また、米国・モンレー湾海洋研究所、ノルウェー・ベルゲン大学等との国際共同研究を実施し、実海域での小規模な二酸化炭素投入実験を行っている。さらに、深海貯留の陸上模擬実験を実施できる高圧タンク実験施設が今春三鷹に完成し、今後、運用を行う予定である。

平成13年10月12日、第6回MH研究会が海技研で開催され、30名近い会員が参加されました。1年間のコロラド鉱山大学への留学から帰国したばかりの海技研の城田英之（NGH輸送研究プロジェクトチーム）が留学中の研究の紹介を行い、熱心な質疑が行われ、研究会の名にふさわしい会合となりました。研究会後の実験施設の見学会と懇親会にも多数の方に参加して

いただきました。次回の開催の際には、当時建設中だった新しい実験施設を是非ご覧いただきたいと思います。

海技研ホームページ：<http://www.nmri.go.jp/>
（文責：海技研 中島康晴）

メタンハイドレート研究会会員名簿

（2001年4月18日現在）

青木 豊	(株)地球科学総合研究所
内田 努	産業技術総合研究所
奥井 智治	石油公団
奥田 誠	エネルギー総合工学研究所
小田 浩	産業技術総合研究所
駒井 武	産業技術総合研究所
坂 光二	(有)サカコンサルティング
佐々木博一	大阪ガス(株)
佐藤 幹夫	産業技術総合研究所
末包 哲也	東京工業大学
鈴木 英之	東京大学
田崎 義之	関東天然瓦斯開発(株)
棚橋 学	産業技術総合研究所
寺崎 太二郎	東京ガス(株)
中島 康晴	海上技術安全研究所
長縄 成実	東京大学
永森 茂	三井造船(株)
羽田 博憲	産業技術総合研究所
平井 秀一郎	東京工業大学
藤田 和男	東京大学
掘次 睦	(株)日立製作所
前川 竜男	産業技術総合研究所
増田 昌敬	東京大学
松林 修	産業技術総合研究所
山本 佳孝	産業技術総合研究所
吉川 孝三	三菱重工業(株)
奥村 直士*	(財)省エネルギーセンター
鎌田 三司*	三井造船(株)

* はオブザーバー

MH 関連カレンダー(2002年)

開催月日	イベント	開催場所
1.9	第 38 回ガスハイドレート談話会	産総研・札幌
1-3	カナダマッケンジーデルタ生産テスト	
2.7	第 2 回北海道エネルギー資源環境研究発表会	北海道ガス
3.4-6	第 5 回 CO2 固定とエネルギー有効利用国際会議	東工大
4.7-11	第 223 回 ACS 国内会議石油化学部門シンポジウム	フロリダ
4.10-12	第 4 回ヨーロッパ ODP 会議	Tromso ノルウェー極地研究所
4.18	第 9 回 MH 研究会	東工大
4.30-5.2	SPE ガス技術シンポジウム	カルガリー
5.19-23	第 4 回ガスハイドレート国際会議	横浜シンポジア
5.20,24	CODATA hydrate task group meeting	横浜シンポジア
5.26-31	第 12 回国際海洋極域工学会議 (ISOPE-2002)	北九州国際会議場
5.27-31	地球惑星科学関連学会 2002 年合同大会	代々木オリンピックセンター
5.28	ハイドレート起源の地すべりと津波ワークショップ	ハワイ大学
7.14-19	氷の物理化学国際会議 (PCI-2002)	カナダニューファンドランド
8.1-2	日エネ学会 80 周年記念大会	工学院大学
9.29-10.3	CODATA conference (hydrate special session)	モントリオール
9.29-10.2	天然ガス技術国際会議	フロリダ
10.1-4	第 6 回温室効果ガス制御技術国際会議	京都国際会議場
10.7-12	第 7 回海底堆積物中ガス 国際会議	アゼルバイジャン
10.20-23	カナダ化学工学会学会	バンクーバー

(文責：産総研 内田努、佐藤幹夫)



(社)日本エネルギー学会 天然ガス部会資源分科会
 編集委員 寺崎太郎、内田努、佐藤幹夫、鎌田三司
 〒101-0021 東京都千代田区外神田 6-5-4
 tel 03 (3834) 6456
 Fax 03 (3834) 6458
 Homepage <http://www.jie.or.jp/ngas>

21 世紀は天然ガスの時代！