ガスハイドレートペレットによる 天然ガス海上輸送に関する研究 - 2

- メタンガスハイドレートの自己保存性に関する研究 -

天然ガスハイドレート輸送研究プロジェクトチーム
* 城田 英之、疋田賢次郎、太田 進、中島 康晴、岡 秀行 高島 逸男、川野 始、前田 利雄、川越 陽一
大阪支所 綾 威雄
環境・エネルギー領域 波江 貞弘
三井造船株式会社 岩崎 徹
コロラド鉱山大学ハイドレート研究センター E. Dendy Sloan, Jr.

1.はじめに

近年、メタンガスハイドレートがその平衡領域以 外の条件下で準安定的に存在するという特異的な性 質が、Yakushev ら⁽¹⁾、Gudmundsson ら⁽²⁾、Stern ら⁽³⁾等、複数の研究グループによって報告されて いる。メタンハイドレートが大気圧下で安定に存在 する温度はおよそ-80 以下とされているが、上記 のグループによれば、メタンハイドレートは大気圧 下ではこれより 50~75 近くも高い温度で準安定 的に存在する。

日本は天然のエネルギー資源に極めて乏しい国家 であり、事実上ほとんどすべてのエネルギー供給を 輸入に頼っている。メタンは石炭や石油等の化石燃 料と比べて燃焼時の排ガスが相対的にクリーンであ ることから、日本における天然ガスの消費量は今後 さらに上昇すると考えられている。政府の長期エネ ルギー需給予測によれば、日本の天然ガス消費量は この15年余で約1.7倍となる見込みである⁽⁴⁾。現 在、日本で消費される天然ガスのほとんどは -150 の低温で液化され、液化天然ガス(LNG)キャ リアによって貯蔵・輸送されているが、こうした方 式は液化によるエネルギー損失が非常に大きい。

ガスハイドレートの高密度ガス包蔵性やその「自 己保存性」を効果的に利用することができれば、従 来よりも高温・低圧で天然ガスを輸送することがで きる可能性がある。

以上の観点から、当研究所では運輸施設整備事業 団の委託により、2001 年から 3 年計画で「ガス八 イドレートペレットによる天然ガス海上輸送に関す る研究」を実施している⁽⁵⁾。

本報告では、アメリカ合衆国コロラド鉱山大学ハ イドレート研究センターと共同で行われたメタンハ イドレートサンプルの自己保存性実験、及び上記委 託事業により行われたメタンハイドレートペレット の自己保存性に関する簡易実験の結果について述べ る。

2.ガスハイドレートの自己保存性に関する これまでの研究

ガスハイドレートの自己保存性について、これま でに報告されている論文のうち、主要なものについ て以下に概説する。

Yakushev ら⁽¹⁾は、性状の異なる数種類のメタン ハイドレートサンプルを用いて非平衡圧力(大気 圧)下で分解実験を行い、湿度・表面積/体積比・ 貯蔵温度等の条件によってその分解挙動と保存期間 が大きく異なることを確認した。このうちいくつか のサンプルの保存期間は大気圧下で数ヶ月~数年の オーダに達している。彼らは、減圧の際にハイドレー トの表面にガス分子を通さない氷の薄膜が作られ、 これがハイドレートのさらなる分解を阻害するため にこのような自己保存効果が生じると説明している。 Gudmundsson ら⁽²⁾は、圧力 2~6MPa、温度 0~20 で生成した混合ガスハイドレートを断熱状態、高圧 下で-18 まで徐々に温度を下げ、これを 24 時間保 持することによって凍結ハイドレートを作成し、こ れを急減圧して大気圧における準安定性について調べた。報告によれば、凍結ハイドレートは大気圧下、 -18,-10,-5 の温度条件で準安定的に存在し、7~10 日の間ほとんど分解しなかったとされている。

Stern ら⁽³⁾は、多孔質の純メタンハイドレートの 大気圧下における分解挙動について、-78~17 の 広い温度範囲にわたって徹底的な実験を行っている。 報告によれば、ハイドレートの分解挙動は特徴的な 3つの温度領域を持ち、このうち-31~-2 の温度 領域は、急減圧後数十秒以内にハイドレートの分解 速度が急激に低下する特異な領域である。特に-5 では、大気圧下に放置して24時間以内のハイドレー ト分解率が約7%、約1ヶ月でもその分解率は50% (こちらは外挿による)という最も良い自己保存結 果を得ている。

ハイドレートの自己保存効果が起こるメカニズム については Yakushev ら⁽¹⁾をはじめ、何人かの研究 者によっていくつかのアイデアが提案されているが、 詳しいことはまだ分かっていない。

3.アメリカ合衆国コロラド鉱山大学

ハイドレート研究センターとの共同実験

ガスハイドレートの「自己保存性」の天然ガス輸 送への適用可能性を調べるため、当研究所はアメリ カ合衆国コロラド鉱山大学ハイドレート研究セン ターと共同で、実験室レベルにおいてメタンハイド レートサンプルを生成し、大気圧条件下で分解させ る実験を行った。

実験装置概略を図1に示す。ハイドレートの生成 及び分解に用いた反応器は長さ0.2m、内直径0.048m の円筒形、内容量は約350mlである。

本実験では、微小な氷粒にメタンガスを注入して 系を高圧にし、系の温度を氷の融点よりやや高い温 度に設定することによって、ハイドレートを徐々に 生成させた。この方法は再現性が高く、大きなハイ ドレートサンプルを得るためにも好都合である^(の)。 ここで氷を用いたのは、氷が融けた水の残余水素結 合がハイドレートの生成を促すためであり、また氷 は水よりもハイドレート生成熱を吸収しやすいとい う特徴を持っているためである。また、微小な氷粒 を使用したのは、得られる単位体積あたりの表面積 を大きくし、高いハイドレート変換率を得るためで



図1 ハイドレート生成 / 分解実験装置概略

ある(7)。

ハイドレートの生成・分解手順の概略は、以下の 通りである。

(ハイドレートの生成)

1.氷粒を準備

2.氷粒をテストセクションへ充填

3.テストセクションにメタンガスを注入し、高圧 下で徐々にハイドレートを生成

(ハイドレートの分解)

1.テストセクションを所望の温度に設定した後、 減圧

2.発生ガスを逆シリンダで回収(サンプル分解速 度の計測)

3.残ったサンプルをすべて分解させ、残余メタン ガス量を計測(質量バランスの確認)

本実験で生成されたハイドレート化率は、いずれ のサンプルでも 92~100%に達していた。ここにハ イドレート化率とは、理論的に包蔵し得る最大のガ スに対する実際のガスの重量ベース比であるものと する。また、系の急減圧時に起こる Joule-Thomson 冷却によるサンプル温度の低下が充分に抑えられる よう、テストセクションを二段階に分けて減圧した。 手順の詳細については文献⁽⁸⁾を参照されたい。

次に実験結果の一部について説明する。

ハイドレートサンプルの分解率と経過時間との関係を図2に示す。分解条件は大気圧、温度-5、ハイドレート生成に用いた氷粒径を250µm~1,180µ



図2 ハイドレート分解率と経過時間の関係

mの範囲で変化させた場合の結果である。

いずれの分解実験でも、ハイドレートサンプルは その分解開始時に分解速度が最も早く、その後分解 が指数関数的に減少する様子が観察された。両座標 軸を対数表示とすると、いずれの実験データも図2 のようにほぼ直線に乗る結果となった。

ハイドレートが分解を開始してから 24 時間後に おける分解率は 17%~35%であった。このうち最 も分解が遅かったデータを外挿した結果、全てのサ ンプルが分解し終わるまでの時間はおよそ 120 日と 見積もられた。この結果は、ハイドレートの自己保 存性を天然ガスの貯蔵・輸送に実際に適用する点か ら有望な結果であると思われる。

図3に、ハイドレートの分解速度と分解温度との 関係を示す。グラフ中、二種類の印(と)はStern ら⁽³⁾による実験データであり、このうち 印は外 挿によるものである。報告によれば、大気圧下のメ タンハイドレートは-5 ±1 で分解が極端に遅く なり、その分解速度は温度が-10、0の場合の100 分の1程度となっている。一方、 印が本実験によ るデータである。-7.5 ~-3 の温度範囲で分解が 極めて遅くなる様子が確認され、その分解速度は、 分解温度が0 の場合の約10分の1であった。分 解温度が0 の場合と比べ、-5 附近で分解が急激 に遅くなるという意味で、我々のデータはStern ら

のデータと定性的に一致したものの、-5 附近の分 解速度は Stern らのデータよりも大きく、定量的に は異なる結果となった。また、我々の実験では、



図3 ハイドレート分解速度と分解温度の関係

Stern らの結果のように-5 付近における現象の急激な変化は見られなかった。

4.運輸施設整備事業団の委託事業による

メタンハイドレートペレットの自己保存性簡易実験 当研究所では、3.とは別に運輸施設整備事業団 の委託事業により、ペレット化したメタンハイド レートの自己保存性について簡易実験を行った。

本実験で用いたメタンハイドレートペレット(以後 MHP とする)は、三井造船(株)が天然ガスハ イドレートペレット(以後 NGHP とする)の高速 大量生産を狙いとして製造したメタンハイドレート 生成装置及びペレット化装置の試作機を用いて作ら れたものである。MHP は重量が約 3g で、直径が 20mmの球形をしている⁽⁵⁾。

本実験では、5 個の MHP を一組の試料として、 試料重量の経時変化を測定した。試料の重量計測に は、電子天秤(最小秤量 1mg)を用いた。

各試料は小孔を有する容器に封入した後に、-20 の恒温室、-15 、-10 、-5 に保持された小型冷 蔵庫にそれぞれ保管し、設定温度の違いが MHP の 自己保存性にどのような影響を与えるかを調べた。

設定温度を上述のような範囲に設定したのは、貨物輸送時の船倉内温度が-10 より高いか低いかに よって、船舶に適用される各種の安全要件、及び船 倉構造が異なると考えられるためである⁽⁹⁾。

計測期間については、東南アジアの天然ガス田か ら日本までの航海を想定し、陸上における貯蔵期間 を勘案して約3週間とした。

図4に、基準時刻における試料の重量を基準とし た場合の試料重量の経時変化を示す。ここで、液体 窒素で冷却した容器中に保管した試料を取り出して 約1時間が経過した時刻を「基準時刻」とした。こ の結果、設定温度が-5、、-10、-15、-20 と低 くなるに従って、試料の重量が減少する速度が低下 していく様子が観察された。



図4 試料(MHP)重量の経時変化

重量の経時変化を計測した後、速やかに試料を常 温下に置き、水分が蒸発しないよう留意しながら水 とメタンガスに完全に分解し、試料に包蔵されるガ スの量を計測した。計測方法の詳細等については文 献⁽¹⁰⁾を参照されたい。

試料重量の経時変化と、所定の期間が経過した後のガス包蔵量から、重量の減少分は試料から放出されたガスの重量に等しいと仮定して、各時刻におけるガスの包蔵量を求め、試料の分解速度を評価した。 この際、空気中の水分が付着して試料重量が増加することのないよう、試料を低温・低湿度で保管するように留意した。

表1にガス包蔵量の計測結果を、図5に各設定温度に対するハイドレート化率の経時変化を示す。設定温度を-5 及び-10 とした場合は、基準時刻から約3週間経過した試料には、理論的に包蔵し得る ガス量の約5%しかガスが残っていなかった。

表1 ガス包蔵量計測結果

設定温度()	-5	-10	-15	-20
MHPの重量計測時の 試料重量 (gf)	13.754	13.794	14.809	15.355
水及びガスの重量計測時 の試料重量 (gf)	13.601	13.639	12.933	12.557
ガス包蔵率(%)	0.63	0.64	7.03	10.11
ハイドレート化率 (%)	4.7	4.8	525	75.4



図5 ハイドレート化率の経時変化

一方、温度条件が-15 、-20 の場合は、基準時刻 から約3週間経過した試料であっても、理論的に包 蔵し得るガス量の約2分の1、約4分の3のガスを それぞれ包蔵していた。なお、本実験に用いた試料 の性質(ガスの包蔵量等)は、今後改善される可能 性がある点を附記しておく。

実験データより、各温度条件における基準時刻か ら 21 時間までのハイドレート化率の平均変化率を 計算すると、-5 では 47.9%/day、-10 では 3.7%/day、 -15 では 2.6%/day、-20 では 0.5%/day という結 果となった。この温度範囲では、本実験に用いた試 料の分解速度は、定性的には試料の雰囲気温度の低 下とともに単調に低下すると考えられる。即ち、 Stern らが指摘したような自己保存性の複雑な温度 依存性は観察されなかった。

-20 の設定温度では試料の分解も緩やかであり、 船舶輸送を考慮した時間規模においても、MHPの 自己保存性は維持されると思われる。即ち、NGHP の海上輸送は、自己保存性の観点からは可能性があ ると言える。

5.まとめ

3.及び4.のいずれの実験においても、ハイド レートの自己保存性を天然ガスの船舶輸送に適用す るという観点から有望な結果が得られた。

ハイドレートの自己保存性という視点から見た場 合に、今後引き続き検討すべき課題のうち主要なも のとしては、以下のことが挙げられる。

(a) <u>雰囲気温度が自己保存性に及ぼす影響の評価</u>

著者らが今回報告した2種類の実験では、いずれ の場合にも、Stern ら⁽³⁾の報告にあるような雰囲気 温度に依存した複雑な現象の変化は見られなかった。 このようなデータの乖離が起こった原因については 現段階では不明であり、データの妥当性について今 後さらに検討が必要である。著者らは、引き続き4. の委託事業において、メタンハイドレートペレット の自己保存性に関する、より高精度な実験を行う予 定である。

(b) <u>スケール効果が自己保存性に及ぼす影響の評価</u>

Stern ら⁽³⁾の実験、3.の実験、4.の実験では、 ハイドレートサンプルの大きさがそれぞれ、約50ml、 約350ml、約4mlとかなり異なっている。Yakushev ら⁽¹⁾は、自己保存効果が生じる理由として、ハイ ドレート表面に形成される氷膜がさらなる分解を阻 害するという仮説を立てているが、もしこの仮説が 正しいものとすれば、試料の大きさによって自己保 存性に相異が現れる可能性も考えられる。この点に ついては、海技研の指定研究において検討・評価を 行う予定である。

(c) <u>ペレット化(加工プロセス)が自己保存性に及</u> ぼす影響の評価

著者らが今回報告した2種類の実験のうち、3. の実験では全く加工しない状態のハイドレートを、 4.の実験ではペレット化のプロセスを経たハイド レートをそれぞれ対象とした研究である。輸送効率 の向上という点から考えると、ハイドレートのペ レット化による自己保存性の変化について網羅的に 調べる研究も、今後必要になってくるであろう。 (d) <u>天然ガスハイドレートの自己保存性の評価</u> メタンガスは 型構造のハイドレートを形成する が、天然ガスはその構成成分によって異なる構造(型あるいは 型)のハイドレートを形成することが 知られている⁽¹¹⁾。著者らが今回報告した2種類の 実験では、いずれもメタンガスハイドレートを対象 として実験を行ったが、今後、天然ガスについても 同様な実験を行い、ハイドレート構造の相違が自己 保存性に及ぼす影響についても調べる必要がある。 (e)自己保存性のメカニズムの解明

すでに述べたように、ハイドレートの自己保存性 が生ずるメカニズムについては、まだ良く分かって いない。この原因としては、(i)現象そのものが極 めて複雑なものであり、現象に多くのパラメータが 影響している可能性があること、(ii)準安定状態で 起こる現象であるため、高精度で網羅的に測定した 実験データがほとんど存在しないこと、等が挙げら れる。メカニズムの解明には、今後有意な実験デー タを地道に蓄積していくことが必要不可欠であると 考えられる。

謝辞

本研究の一部は、長期在外研究員制度(旧科学技 術庁)、及び運輸施設整備事業団の委託事業によっ て行われたものです。この場を借りて厚く御礼申し 上げます。

参考文献

(1) Yakushev, V. et al., Gas-Hydrates Self-Preservation Effect, Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, Sapporo, pp.136-139. **1992**.

(2) Gudmundsson, J. S. et al., Storing Natural Gas as Frozen Hydrate, SPE Production and Facilities, pp. 69-73. **1994**.

(3) Stern, L. A. et al., Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm, Journal of Physical Chemistry B, 105, pp. 1756-1762. **2001**.

(4) Max, M. D., Chapter 18: Hydrate as a Future Energy Resource for Japan, Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments, Kluwer Academic Publishers, pp. 225-238. **2000**.

(5) 太田進ほか、ガスハイドレートペレットによる 天然ガス海上輸送に関する研究 - - メタンガス ハイドレートの自己保存性に関する研究 - 、第 2 回 海上技術安全研究所研究発表会、2002.

(6) Stern, L. A. et al., Peculiarities of Methane ClathrateHydrate Formation and Solid-State Deformation,Including Possible Superheating of Water Ice, Science,273, 1843. 1996.

(7) Peters, D. J., A Study of Hydrate Dissociation in Pipelines by the Method of Two-Sided Depressurization: Experiment and Model, Master of Science Thesis, Colorado School of Mines. **1999**.

(8) Shirota, H. et al., Measurement of Methane Hydrate Dissociation for Application to Natural Gas Storage and Transportation, 4th International Conference on Natural Gas Hydrates, **2002**.

(9) 太田進ほか、天然ガスハイドレート輸送船の安全対策、Techno Marine、第 866 号、日本造船学会、2002.

(10) 疋田賢次郎ほか、メタンハイドレートペレットの自己保存性試験、日本航海学会第106回講演会、2002.

(11) Sloan, E. D., Clathrate Hydrates of Natural Gases,2nd Ed, Marcel Dekker, New York, **1998**.