

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

NGH 輸送研究プロジェクトチーム *太田 進、城田 英之
正田賢次郎、中島 康晴
三井造船（株）NGH プロジェクト室 高沖 達也
三井造船（株）船舶・艦艇事業本部 平井 一司

1. はじめに

エネルギーの安定供給及び地球温暖化防止のため、我が国の天然ガスの需要は、2010 年には 1999 年時と比較して約 1 割増加する見通しである⁽¹⁾。天然ガスは世界的にはパイプラインによってガスの状態で産地から消費地まで輸送されることが多いが、我が国のようにパイプライン輸送が困難な場合は船舶で輸送される。天然ガスは気体の状態では密度が小さい（約 0.717 kg/m^3 ）ため、現地にプラントを建設して液化することにより約 600 分の 1 に体積を減少させ、液化天然ガス（Liquefied Natural Gas。以下" LNG"と呼ぶ。）として船舶で運送されている。天然ガス液化プラントの建設には、莫大な初期投資が必要なため、LNG の生産に適するガス田は採算面で有利な大型のガス田に限られている⁽²⁾。また、その主成分であるメタン（ CH_4 ）は沸点が常圧で -161.5°C と低く、液化に要するエネルギーは生産量の約 8.8%に達するという報告もある⁽³⁾。ガスハイドレートを利用した天然ガス輸送は、LNG よりも初期投資が小さい輸送方法として Gudmundsson 等⁽⁴⁾により提案された。

ガスハイドレートとは、籠状の構造を有する水分子内に気体の分子が取り込まれたものである。アラスカの天然ガスパイプライン内においてハイドレートの生成により度々閉塞が起きたことから研究が盛んとなり、物性・構造等が明らかになってきた^{(5),(6)}。また近年では、天然ガスハイドレート（Natural Gas Hydrate。以下、"NGH"と呼ぶ。）が大量に海底に埋蔵されていることが明らかとなり、関心を集めている⁽²⁾。NGH は、製造プラント等が高額の初期投資を要する LNG 輸送が経済的に成り立たない比較的小規模のガス田から天然ガスを輸送する手段として利用できる可能性があり、また、こうしたガス田は既に多く発見されている⁽²⁾。

天然ガスの主成分はメタンであり、LNG の一般的特徴をみる際には LNG 物性をメタン物性で見ても差し支えない⁽⁷⁾ことから NGH の一般的特徴もメタンハイドレート（Methane Hydrate。以下"MH"と呼ぶ。）の性質から類推できると考えられる。MH は、メタン雰囲気においては大気圧下で約 -80°C で平衡状態となるが、この温度よりも氷点に近い温度でも急速には分解しない。こうした性質は自己保存効果（Self-Preservation effect）と呼ばれ^{(8),(9)}、自己保存効果があるため、MH は氷点に近い温度、例えば -15°C で貯蔵・輸送できると考えられている⁽⁴⁾。天然ガスの NGH による輸送が成り立つか否かの一つの鍵は、自己保存効果、即ち、航海中に NGH がどれだけ分解してしまうかであり、輸送・貯蔵の観点からは、自己保存効果が高いことが望ましい。自己保存効果のメカニズムには種々の説があり、定説

と呼べるものはないが、MH の粒径が大きい方が自己保存効果が高いとの報告がある⁽¹⁰⁾。よって、NGH をペレット化すれば自己保存効果が高まることが期待でき、また、粒径の異なる NGH ペレット（以下、"NGHP"と呼ぶ。）を組み合わせれば、粉状の NGH の場合よりも、船倉の単位体積当たりの積載重量を増大させられ、輸送効率が高まる。そのため、三井造船（株）及び海上技術安全研究所は、NGH は NGHP として輸送する方が有利であるとの考えに基づき、大阪大学と共同で、鉄道建設・運輸施設整備支援機構の「運輸分野における基礎的研究推進制度」の課題として、平成 13 年度から三年計画で「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」を実施している。本研究の目的は、NGHP の海上輸送に関する基礎技術を確立することである。

2．研究の概要

2.1 NGH の輸送に係るプロセス

天然ガスを NGHP で輸送するプロセスには、天然ガスの採掘から、NGH の製造、ペレット化、貯蔵、船舶への積付、航海、荷揚げ、再ガス化までが挙げられる。輸送サイクルのイメージ⁽¹¹⁾を図 1 に示す。本研究の範囲は、積荷役・航海・揚荷役であり、船舶に係る事項を主としている。

2.2 NGHP の生成

本研究における実験では、主として直径 20 mm、一粒当たりの質量約 3 g のメタンハイドレートペレット（以下、"MHP"と呼ぶ。）を用いており、充填効率を高めるため直径 5 mm のペレットを加えた混合粒径の場合についても実験を行っている。直径 20 mm の MHP を図 2 に示す。MHP の製造は本研究の課題ではないが、以下に、概要を述べる。MH を生成するには、温度を零度近傍に維持し、圧力を少なくとも 3 MPa（約 30 気圧）以上⁽¹²⁾に保った状態で、メタンと水を接触させれば良い。MH を工業的に量産する方法としては、大別して二種類が考えられている。一つは水の中にメタンの泡を吹き込む方法⁽¹³⁾であり、もう一つは高压のメタンの中に水を噴霧する方法である。三井造船（株）は、MH を生成する際に発生する熱を除去しやすいという利点を考慮して前者の方法を採用し、量産化のため、

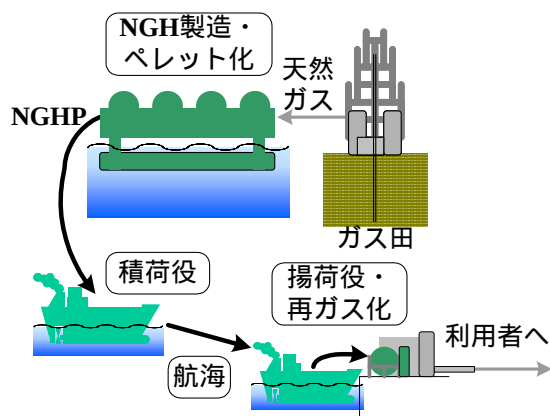


図 1 NGH 輸送サイクルのイメージ



図 2 メタンハイドレートペレット

写真提供：三井造船（株）

試験用プラントを建設して研究を実施している。圧力容器の中で生成された MH は、必要に応じて脱水され、さらに冷却された後、圧力容器の外に取り出される。この時、MH は一般に粉状であり、これをペレット化するには、所定の型（モールド）に入れて圧力を加える⁽¹³⁾。また、NGHP の再ガス化も、本研究の課題ではないが、三井造船（株）は研究を実施している。

2.3 NGHP 海上輸送の研究

本研究の流れを図 3 に示す⁽¹⁴⁾。本研究において、大阪大学はガスハイドレートの結晶構造や構造相転移に関する基礎的な研究（図中 A 及び B）を、海上技術安全研究所は自己保存性の評価を中心としてばら積み貨物としての MHP の性状の評価及び基本的安全対策の明確化（図中 C～E）を、三井造船（株）は船舶の概念設計並びに要素技術開発等（図中 F～I）を担当し、また、研究に用いる試料を一括して製造・提供している。

NGHP と結晶構造相転移の研究では、メタンに他のガスを加えた場合のハイドレートの結晶構造の変化をラマン分光分析により確認し、NGHP 単体の微細構造と自己保存性の関連については、分解途中の試料の結晶構造をプラズマレプリカ法により観察した⁽¹⁵⁾。

ばら貨物としての NGHP については、自己保存性をはじめとする各種の特性について、主として海上技術安全研究所が研究を実施している。研究の概要を付録に示す。以下では、輸送船の概念設計を中心に、これまでの研究成果を報告する。

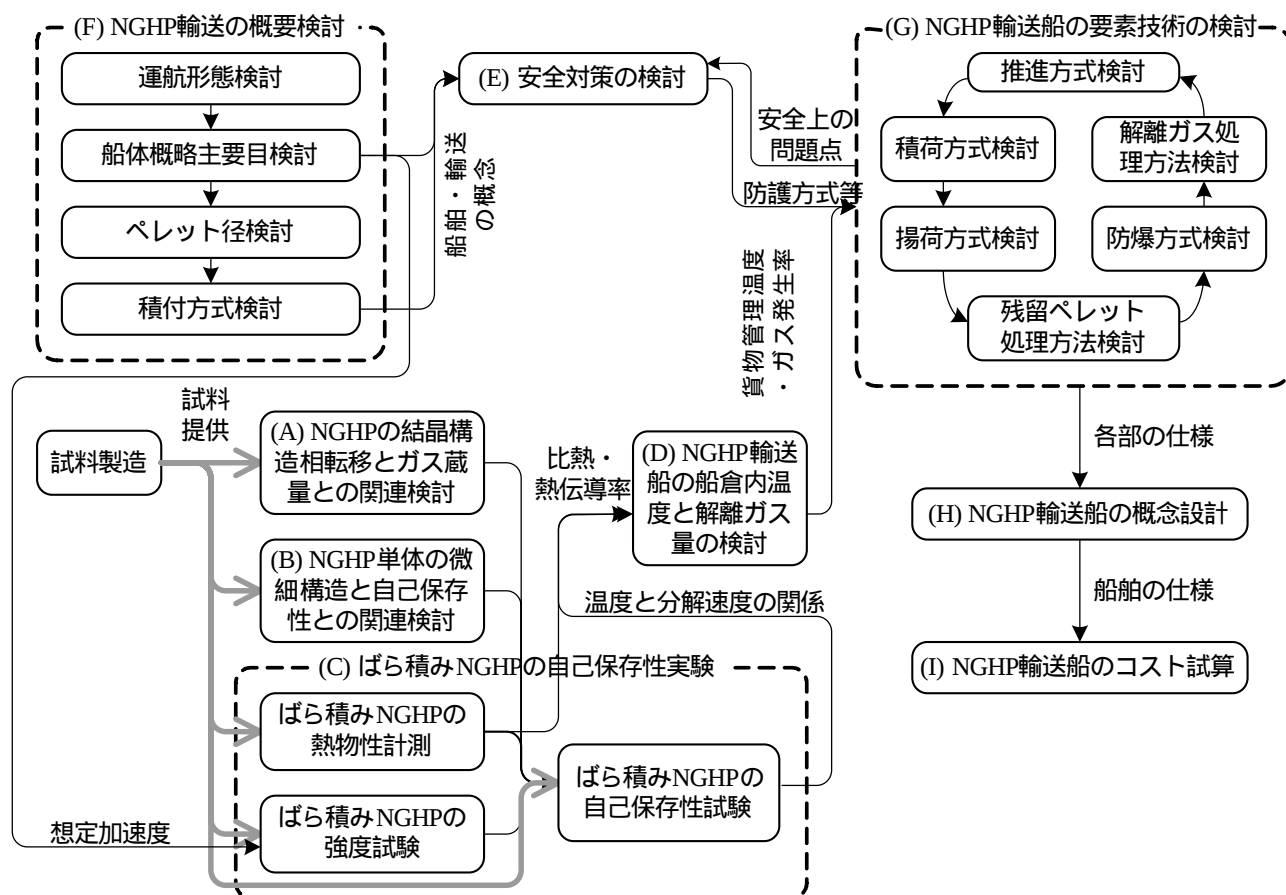


図 3 研究の流れ

3．NGHP 輸送船舶の概念設計

3.1 運航形態及び輸送船の主要目の検討

船舶の概念設計に先立って、表 1 の通り船団の運航形態を想定し、船舶の載貨重量を十萬トンとした。混合粒径のペレットの充填効率については離散粒子法による数値解析を実施し、貨物の見かけ密度を 0.64 ton/m^3 （充填率 80 % = 間隙比 0.25）と想定して、表 2 の通り、船舶の主要目を設定した。

表 1 NGHP 輸送船の運航形態

想定ガス田	可採埋蔵量	1 兆立方フィート（約 283 億 m^3 ）
	生産期間	20 年
	日産ガス量	4,717,000 m^3/day
NGHP 製造	NGHP 日産量	約 25,000 トン
	ガス包蔵量	150 $\text{m}^3 / (\text{ペレット} \cdot \text{m}^3)$
輸送形態	海上輸送距離	約 3,700 海里（約 6,800 km）
	積荷重量	約 100,000 トン
	航海日数	24 日 / 1 航海（積地～往航～揚地～復航～積地）
	年間輸送量	約 9,000,000 トン

表 2 NGHP 輸送船の主要目

垂線間長	275.0 m	貨物重量	100,000 ton
型幅	46.0 m	貨物倉容積	160,000 m^3
型深さ	24.5 m	航海速力	17 kts
喫水（計画満載）	13.5 m	最大出力	22,480 kW
載貨重量	105,000 ton	航海出力	19,110 kW

3.2 設計思想及びデザインスパイラル

NGHP 輸送船の概念設計に先立って、安全対策⁽¹⁶⁾について検討した。NGHP を輸送する際の重要課題の一つは防爆である。NGHP 輸送船の船倉を空気で満たした場合には、NGHP の僅かな分解で船倉内は容易に爆発雰囲気になるため、NGHP の船倉は、LNG の船倉と同様に、天然ガスで満たすことになる。

一方、一分子当たりの天然ガスの温室効果は炭酸ガスの約 20 倍と言われており⁽¹⁷⁾、天然ガスを大気中に放出しないことも重要な課題である。そのため、設計においては、航海中及び荷役中に天然ガスを大気中に放出せず、また漏洩させないことを前提条件としている。

概念設計のため、各要素システムについても研究を進めている。デザインスパイラルを図 4 に示す。

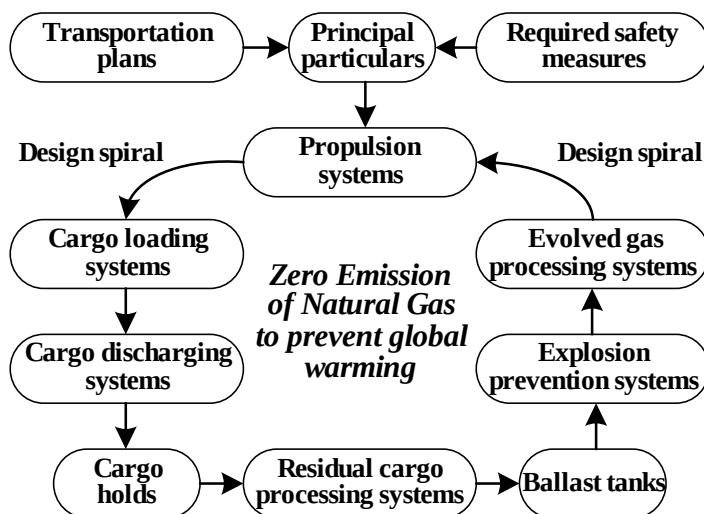


図 4 NGHP 輸送船のデザインスパイラル

3.3 一般配置及び船倉構造

現行規則^{(18), (19)}では、ガスの運送形態としてガスハイドレートを考慮していないため、現時点では NGHP の危険物としての分類は明らかではないが、基本的には、NGHP は「引火性ガス」に分類するのが妥当である。よって、船倉等の配置については、「液化ガスのばら積み運送のための船舶の構造及び設備に関する国際規則（IGC Code）」で言うところの Type 2G とするのが妥当と考えられる。そのため、船倉は船底から 2 m 以上、全ての場所において船体外板から 750 mm 以上離して、A 類機関区域（375 kw 以上の機関を有する室等）の前方に配置するとの条件の下、概念設計を進めている。概略の一般配置を考慮した船舶のイメージを図 5 に示す。この図では、船倉は船首尾方向に 10 列（隔壁は 2 列毎）、左右舷方向に 2 列の計 20 個であり、船倉 4 個が一つの区画を構成している。

船倉の構造様式については、IGC Code を参照して、各種の方式について検討した。貨物である NGHP の温度としては -20℃ を想定している。そのため、「一体型タンク」の採用は困難と考えられる。また、貨物による船体構造の冷却に関する大規模な実証試験等がなされない限り、「二次防壁」を省略することも困難と考えられるため、二次防壁は省略しないとの考えで、独立型方式、メンブレン方式、セミメンブレン方式、内部防熱方式のそれぞれについて得失を検討した。内部防熱方式は、断熱材への貨物の浸透等の問題により、これまで LNG 船では採用された例はないが、NGHP 輸送船には適用可能と考えられる。現時点では、独立型方式が最も実現性が高いと考えられるが、輸送効率の観点からは内部防熱方式も有望と考えられ、現在研究を進めている。

3.4 NGHP 搬送システム

荷役方法、即ち NGHP を搬送する方法としては、機械式（コンベヤ式）、スラリー式（搬送時のみスラリーとする方式で、スラリーとして海上運送する方式ではない。）、ガス圧送が考えられる。積荷役・揚荷役ともに、10 万トン を 48 時間で搬送するとの条件下で検討した。NGHP のばら積み運送では、積荷役と比較して揚荷役の方が検討課題が多いため、以下では、揚荷役を主として述べる。

機械式については、積荷役・揚荷役のそれぞれについて、バケットコンベヤ、スクリュ



図 5 NGHP 輸送船のイメージ

ウコンベヤ、ベルトコンベヤ、チェーン式パイプコンベヤ、フローコンベヤの様々な組み合わせについて検討した。また、荷役時間を考慮して、全船倉同時に貨物を払い出す方式、順次払い出す方式等についても検討した。揚荷役時の搬送経路としては、船倉から貨物を上部に払い出し、船倉の上方において貨物を水平に搬送する「頂部払出方式」と、船倉底部から貨物を下に払い出し、船倉の下方において貨物を水平に搬送する「底部払出方式」が考えられる。頂部払出方式では、搬送装置の全長が長くなること及び貨物を各船倉から同時に払い出す必要があり所要動力が増加するとの欠点はあるが、船倉下部で搬送装置を縦通させる必要がないため船倉下部の設計の自由度が広がり、搬送装置が故障した場合でも安全性が高いと考えられることから、頂部払出方式が優れていると考えられる。検討の結果、揚荷役については、チェーン式パイプコンベヤまたは密閉式のバケットコンベヤで貨物を上方に搬送した後、密閉式のフローコンベヤにより水平に搬送し、複数箇所から同時に陸上に払い出す方式が、一つの有望な荷役方式に成り得ることが分かった。

スラリー方式及びガス圧送方式については、汎用の流体解析ツールを用いるとともに、模擬ペレットを用いた流体中での搬送実験を行い、配管内の圧力損失等を評価できるようにした。現在試設計を実施中であり、現時点では結論できないが、NGHP の粒径等の条件によっては、これらの荷役方式も有望と考えている。

荷役方式は、貨物である NGHP の流動性によっても異なり、三井造船（株）は、NGHP の流動性を向上させるための研究を実施中である。一方、本研究においては、NGHP の流動性が確保できない場合であっても搬送を可能とすべく、リクレーマー（Reclaimer）を用いる方式についても検討中である。リクレーマーとは、多数のグラブで連続的に貨物を掻き出す装置で、石炭の揚荷役等においては既に実用に供されている。リクレーマーを用いた払い出し方式を

図 6 に示す。また、船舶の概略の一般配置を図 7 に示す。図 5 に示した船舶と異なり、図 7 では、船倉の数は 5 である。船倉上部には、気密を確保するための上部構造物を設ける。図は全ての船倉を一つの上部構造物で覆った場合のものである。

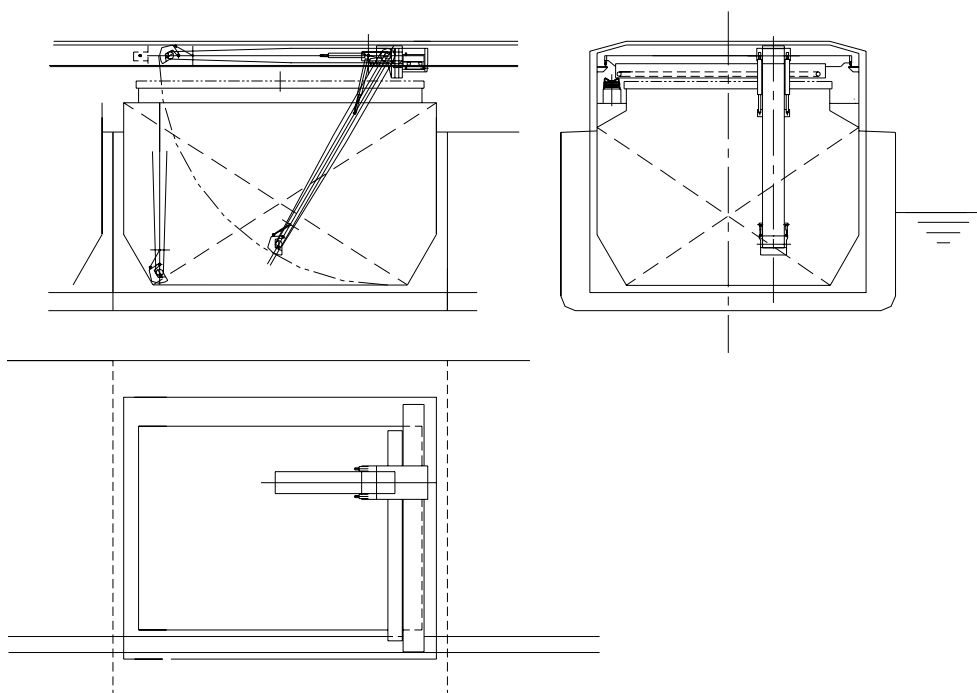


図 6 リクレーマーによる払い出し方式

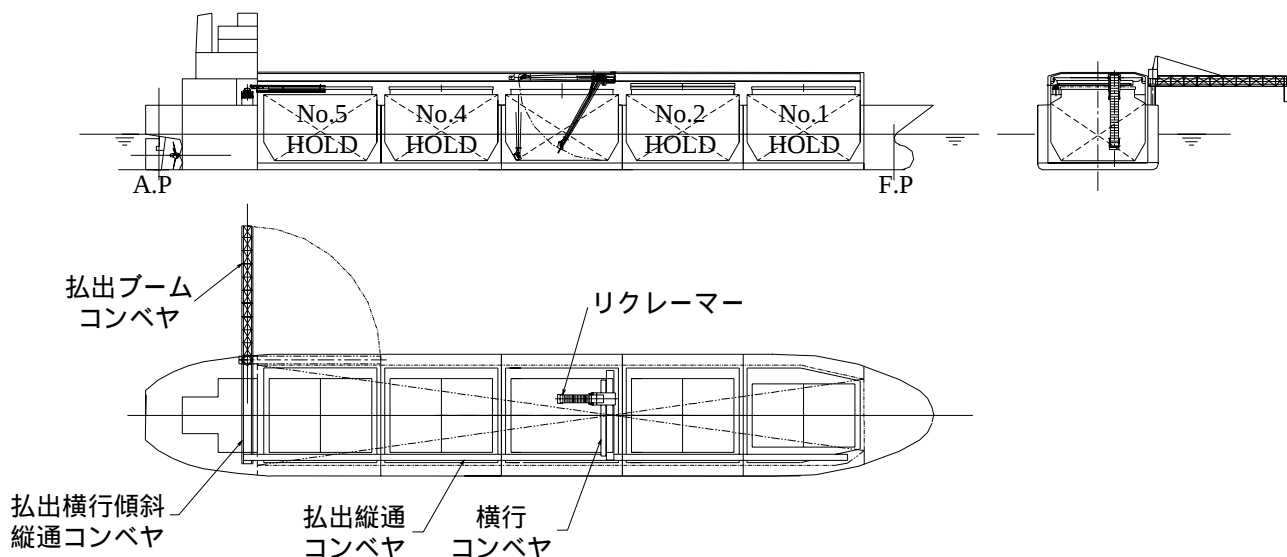


図7 リクレーマー方式による NGHP 輸送船の概要

いずれの荷役方式においても、金属接触によるスパーク防止等の防爆対策、気密の確保、異常時（荷役装置故障時等）への対応方法等は安全上重要な課題であり、研究中である。

3.5 荷役等のオペレーション

輸送船の概念設計に際しては、LNG 船に倣って、NGHP 船のオペレーションも考慮している。図8は、LNG 船のオペレーションを表したものであるが、NGHP 輸送船においても、同様のオペレーションが想定される。図において、網掛けで示したオペレーションは、検討課題を含むものである。船倉や搬送ラインの「予冷」は、NGHP の場合は LNG ほどの低温まで冷却する必要はないが、貨物の分解を防止するため予冷が必要となることも考えられる。また、NGHP の分解の際の冷熱利用も検討課題である。「ドレイン抜き」は、搬送ライン内に残留ペレットが分解して融解水が残り、予冷や荷役の際に凍結する恐れがあるため、搬送ライン内の NGHP（貨物残滓）の除去も含めて的確に実施する必要がある。

積荷航海時には、貨物の分解により発生する天然ガス、即ち、LNG 船でいうところのボイルオフガス进行处理する必要があるが、これについては、主機燃料として使用すれば良いと考えられる。積荷役開始前の船倉の予冷をバラスト航海時に実施する場合には、船内に予冷用の設備を設ける必要がある。

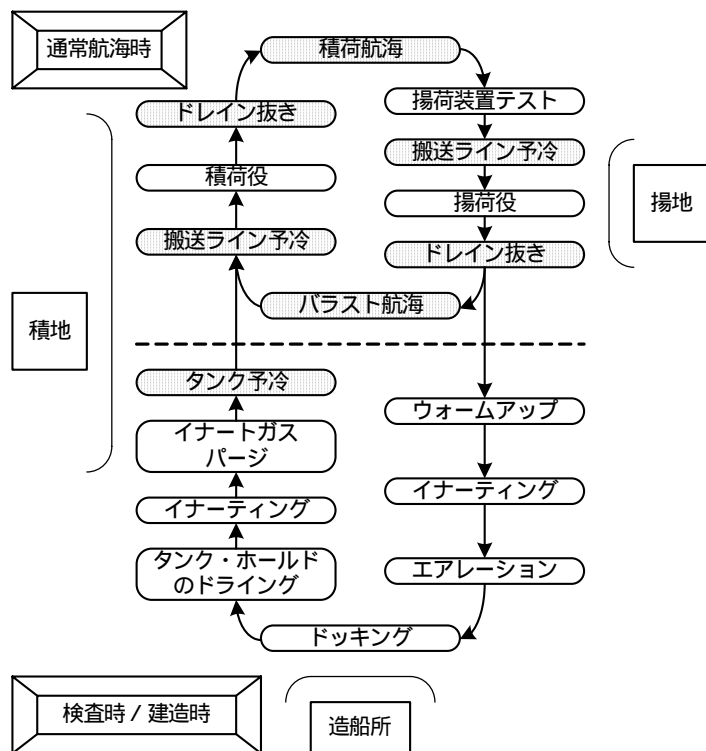


図8 輸送船のオペレーション

4．おわりに

これまでの研究により、自己保存性の観点からは、MHP は海上輸送できる可能性があることが明らかになりつつあり、輸送船のコスト評価を残すものの、研究は順調に進捗している。今後は、残された期間にさらに研究を進め、NGHP 海上輸送の基礎技術を確認する予定である。本研究は、鉄道建設・運輸施設整備支援機構「運輸分野における基礎的研究推進制度」により実施されたものであり、関係者に厚く御礼を申し上げます。

付録：メタンハイドレートペレットの特性に関する研究

A.1 試料及び簡易自己保存性試験

「固体ばら積み貨物」としての NGHP の特性を評価するため、メタンハイドレートペレット (MHP) を用いて各種の研究を実施している。

ここでは、これまでに実施した研究結果の概要を紹介する。本研究で用いた MHP は、三井造船(株)により、大量生産のための実験用装置により製造されたものであり、今後、製造技術の向上によって試料中のガス包蔵量等が変化する可能性があることを附記しておく。

三井造船(株)は、粉末状のメタンハイドレートと MHP の分解速度について比較した⁽¹³⁾。実験においては、粉末状のメタンハイドレートと MHP を、それぞれ-20℃ に保ち、その際の試料の重量減少を計測した。重量減少は試料が分解してメタンが放出されることに起因すると考えられる。実験結果を図 A-1 に示す。図の横軸は時間、縦軸は計測開始時の重量を基準とした重量変化を百分率で表したものである。黒丸が MHP の計測結果であり、MHP は、粉末状のメタンハイドレート(白丸)と比較すると、重量減少が少ない、即ち分解が遅いことが分かる。このことから、ペレット化は分解を抑制する効果があると言える。

海上技術安全研究所は三井造船(株)と共同で簡易自己保存性試験を行った⁽²⁰⁾。結果を図 A-2 に示す。図において、横軸は時間であり、縦軸は、試料に包蔵されるガス量と、理論的に包蔵し得る最大ガス量の比(以下、「ハイドレート化率(Hydrate

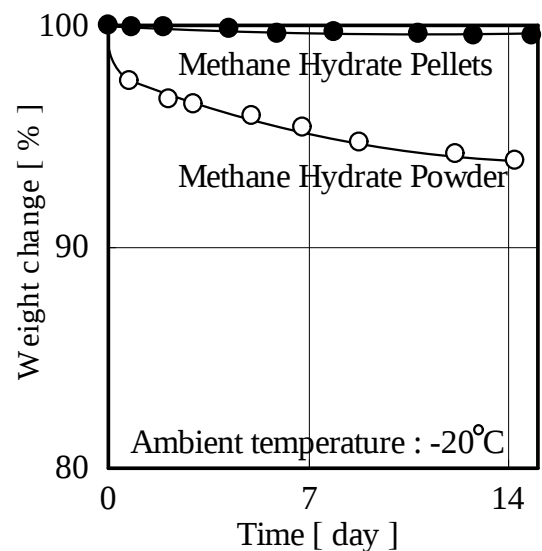


図 A-1 粉末メタンハイドレートと MHP の重量減少

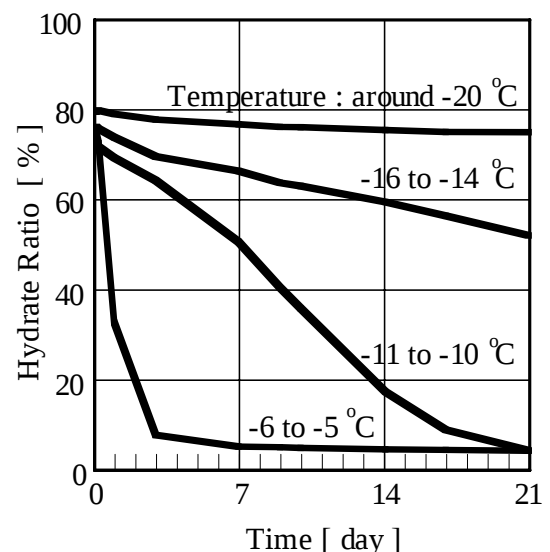


図 A-2 簡易自己保存性試験結果

Ratio)」と呼ぶ。)を意味する。図より、 -20°C 程度の温度であれば、MHP は貯蔵及び航海に要すると考えられる約 3 週間の期間において Hydrate Ratio で 5 %程度しか分解せず、自己保存性の観点からは海上輸送が可能であると言える。また、分解率を小さくするための研究は、現在も三井造船(株)が継続して実施中である。

A.2 自己保存性と温度との関係

MHP の温度と自己保存性の関係に関するより詳細なデータを得るため、海上技術安全研究所は、設定温度を高精度で制御することができる自己保存性試験装置を製作し、試験を実施している⁽²¹⁾。MHP 自己保存性試験装置の全体イメージを図 A-3 に、製作した MHP 封入容器及び恒温槽の写真を図 A-4 にそれぞれ示す。試験では、内容量約 400 cm^3 の MHP 封入容器に MHP を封入し、メタンガス雰囲気中、一定温度及び大気圧の状態に保った MHP の分解によって発生するガス量を直接計測する。MHP 封入容器は、高精度で温度を制御することが可能な恒温槽(温度範囲： -30°C ~ 常温)に沈め、容器の温度を一定に保つ。メタンガスポンベは、試験前に封入容器内をメタンガス雰囲気条件とするために用いる。試料の分解によって発生するガスは、配管を経てゴムホースの開口端より回収し、シリンダを用いて発生量を直接計測する。

また、本研究とは別に、三井造船(株)は、メタンにプロパン等を加えた混合ガス(CH_4 91.8 % + C_3H_8 8.2 %及び CH_4 95.8 % + C_2H_6 2.6 % + C_3H_8 1.6 %の 2 種)を用いたハイドレートペレットについても実験を行い、これらのガスを用いたハイドレートペレットであれば、自己保存性の観点からは、貯蔵・輸送の可能性を確認した⁽²²⁾。

A.3 荷重条件下における自己保存性

ガスハイドレートの自己保存性のメカニズムは現時点では明らかになっていないが、仮説の一つとして「ガスハイドレートが分解するとその表面に薄い

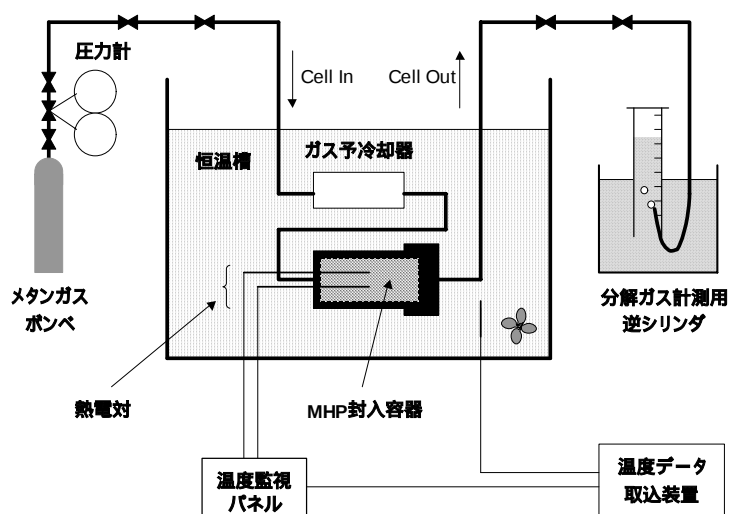


図 A-3 MHP 自己保存性試験装置



図 A-4 MHP 封入容器及び恒温槽

氷の膜が形成され、この膜によってガス分子が遮断されてハイドレートのさらなる分解が抑えられる」というものがある⁽⁸⁾。自己保存性に対して氷の膜が支配的に作用するか否かの議論はここでは控えるが、もし氷の膜が自己保存性に何らかの影響を及ぼしていると仮定すれば、この膜に亀裂が入ることによって自己保存性が変化すると考えられる。一方、貯蔵庫や船倉の中に積載された貨物には圧力が作用し、特に航海中の船倉内においては繰り返し荷重が作用する。そのため海上技術安全研究所は、地盤工学（土質工学）における骨材破壊試験に倣って、貨物の自重に基づく圧力が作用しても自己保存性が維持されるか否かを確認するための試験を実施している。骨材破壊試験では、荷重が作用する前後における試料の粒径分布の違いを評価するのに対して、本研究では、荷重が作用する前後において MHP に包蔵されるガス量を評価する。静的荷重を作用させる試験は平成 14 年度までに概ね終了し⁽²³⁾、現在、繰り返し荷重を作用させる試験を実施中である。試験装置を図 A-5 に模式的に示す。試験では、内径 100 mm の円筒状のモールドに試料を 1 リットル挿入し、ピストン状のローディングディスク及びガイドフレームを介して重錘による荷重を作用させ、所定の時間における試料の重量変化を計測している。繰り返し荷重は、試料を挿入したモールド、ガイドフレーム及び重錘を同時に上下に振ることにより作用させている。静的荷重と約 120 時間経過した時点における試料の重量減少の関係を図 A-6 に示す。図において横軸は静的荷重をモールドの断面積で割った圧力、縦軸は重量変化である。荷重が無い場合と比較して、有意な分解速度の上昇は認められなかった。また、繰り返し荷重が作用する場合については現在実験中であるが、これまでの実験結果からは、繰り返し荷重が作用することによる有意な分解速度の上昇は認められていない。即ち、自己保存性の観点からは、荷重が作用することにより海上輸送が成り立たなくなる可能性は無いと言える。

A.4 伝熱解析及び熱伝導率と比熱

自己保存性に関する実験室規模の試験結果に基づき、実際の船倉に MHP を積載した際の航海中におけるガスの放出量を推定するため、吸熱反応である MHP の分解を考慮した

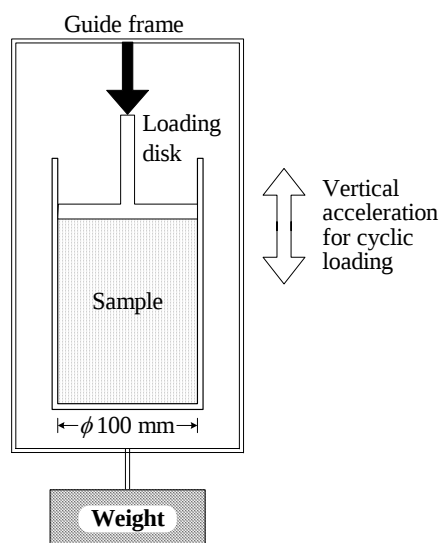


図 A-5 荷重試験装置

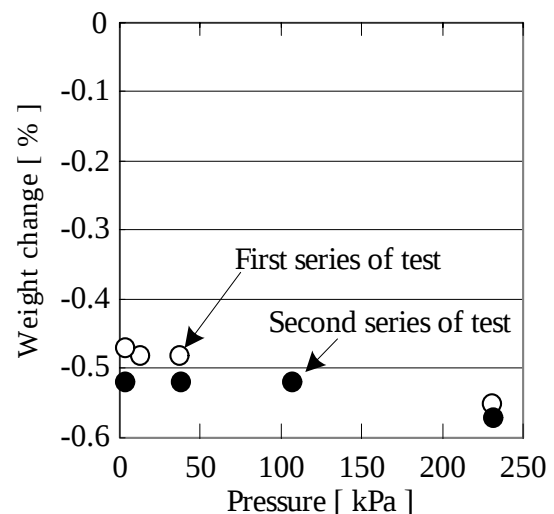


図 A-6 静的荷重試験結果

伝熱解析を実施している。伝熱解析における入力データとしては、MHP の熱伝導率及び比熱も必要である。一方、メタンハイドレートの熱的特性の検討事例は極めて少なく^{(24),(25)}、また、粉体を固めて製造したペレットは、内部に空隙や氷粒、氷層などを含むため、純粋なメタンハイドレートとは熱的特性が異なる可能性がある。本研究では、伝熱解析における入力データを決定する目的で、MHP の熱伝導率及び比熱を計測した。

熱伝導率計測は、保護熱板法 (JIS A1412-1:1999) により実施した。ペレットの熱伝導率は、ペレットの粒径分布や充填率により異なるため、直径 20 mm の MHP のみを計測装置に充填した場合と、実際の輸送条件を想定した、直径 20 mm と 5 mm の MHP を混合して充填した場合の 2 種類のケースについて計測を行った。試験結果より、温度の上昇とともに熱伝導率も上昇すること、単一粒径の場合と比較して、混合粒径の場合には熱伝導率が約 3 倍程度になることを確認した。試験結果⁽¹⁵⁾については、後日詳報する予定である。

比熱計測は、示差走査熱量測定法 (Differential Scanning Calorimetry : DSC) により実施した。DSC とは、試料を一定の昇温速度で加熱し、試料への入熱量を測定する方法である。DSC には入力補償型と熱流束型の 2 種類があるが、本試験では熱流束型 DSC を使用している。比熱を高精度で測定するには熟練を要するため、引き続き計測中である。

輸送・貯蔵中の MHP の分解量は、比熱及び熱伝導率の計測結果を入力とし、且つ、実験により得られた温度と分解速度の関係を表現できるモデルを用いて⁽²⁶⁾、MHP の分解を考慮した伝熱解析により推定する。これまでに三次元伝熱解析プログラムを開発し、今後は、実験結果に基づきパラメータの調整を行う予定である。

A.5 ばら積み貨物としての NGHP の特性

これまでの実験の結果からは、NGHP の積載時の温度が -20°C であれば、自己保存性の観点からは、海上輸送が可能であると考えられる。

参考文献

- (1) 総合資源エネルギー調査会 (資源エネルギー庁)、今後のエネルギー政策について、2001
- (2) 兼子 弘、メタンハイドレートと日本の研究開発体制、Techno Marine 第 827 号、1998
- (3) 田村至 他、都市ガス及び LNG のライフサイクル CO_2 分析、第 15 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス講演論文集、pp.419-423, (1999)
- (4) Gudmundsson, et al., "Frozen hydrate for transport of natural gas", 2nd International Conference on Natural Gas Hydrate, 1996
- (5) Sloan, E. Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases - 2nd ed., rev. and expanded, Marcel Dekker, New York, 1998
- (6) Yuri F. Makogon, Hydrates of Hydrocarbons, PennWell Books, 1997
- (7) 糸山直之、LNG 船 - 英知の生んだ船 - 、成山堂、1991
- (8) Yakushev V., et al., "Gas-Hydrates Self -Preservation Effect", Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, Sapporo, 1992

- (9) Stern L., et al., "Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm.", J. Phys. Chem. B, 2001, 105, pp 1756-1762
- (10) Shirota H., et al., "Measurement of Methane Hydrate Dissociation for Application to Natural Gas Storage and Transportation", 4th International Conference on Natural Gas Hydrate, 2002
- (11) 中島康晴 他、「ペレット方式による天然ガスハイドレート輸送システムの検討」、日本機械学会第 10 回交通・物流部門大会、2001
- (12) 内田努、「メタンハイドレートの基礎物性 - 結晶構造・組成・安定領域・物性測定に関する実験的研究」、日本エネルギー学会誌第 76 巻第 5 号、1997
- (13) Takaoki T. et al., "Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas - I - Advantage of Pellet Form of Natural Gas Hydrate in Sea Transportation", 4th International Conference on Natural Gas Hydrate, 2002
- (14) 太田進 他、「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-1 - 天然ガスハイドレート輸送の概念及び研究課題 - 」、第 2 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、pp 121-126、2002
- (15) 高沖達也 他、平成 14 年度運輸分野における基礎的研究推進制度研究成果報告書「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 (2001-M1) 」、運輸施設整備事業団への報告書、2003
- (16) Ota S. et al., "Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas - III - Safety Measures and Conceptual Design of Natural Gas Hydrate Pellet Carrier", 4th International Conference on Natural Gas Hydrate, 2002
- (17) 小島紀徳、「二酸化炭素問題ウソとホント」、アグネ承風社、1994
- (18) 国際連合、危険物運送に関する勧告、第 11 版、1999 年
- (19) 国際海事機関、国際海上危険物規程、2000 年版
- (20) 疋田賢次郎 他、「メタンハイドレートペレットの自己保存性試験」、日本航海学会論文集, Vol.107, pp.13-19, 2002
- (21) 城田英之 他、「メタンハイドレートペレットの分解速度の温度依存性」、日本機械学会 2003 年度年次大会講演論文集 Vol.III, pp.349-350, 2003
- (22) 岩崎徹 他、「天然ガス輸送・貯蔵のための天然ガスハイドレートペレットの研究」、日本機械学会 2003 年度年次大会講演論文集 Vol.III, pp.343-344, 2003
- (23) 城田英之 他、「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 - 3 - メタンハイドレートペレットの特性」、第 3 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、pp 129-132、2003
- (24) Handa Y. P., "Compositions, Enthalpies of Dissociation and Heat Capacities in the Range 85 to 270K for Clathrate Hydrates of Methane, Ethane, and Propane, and Enthalpy of Dissociation of Isobutane Hydrate, as Determined by a Heat-flow Calorimeter", Journal of Chemical Thermodynamics, 18, pp.915-921, 1986
- (25) Cook J. G., et al., "An Exploratory Study of the Thermal Conductivity of Methane Hydrate", Geophysical Research Letters, 10, pp.397-399, 1983
- (26) Kim, H. C., Bishnoi, P. R., Heidemann, R. A., & Rizvi, S. S. H., "Kinetics of methane hydrate decomposition", Chem. Eng. Sci. 42-7 (1987), pp.1645-1653.