最近の研究から

ガスハイドレートに関する最近の研究 ーガスハイドレート利用技術に関する研究・開発の動向ー

森 康彦

1. はじめに

各種の炭化水素や水溶性酸性ガスを含む多くの化学物質は、それぞれ所定の温度・圧力範囲において水と接触(あるいは混合)することにより、ガスハイドレート(gas hydrate)と呼ばれる水に似た固体結晶を作る。ただし、結晶内に取り込まれる前には、それらの物質は気体状態のみならず、液体状態にある場合もあり、したがって、それら結晶の総称としては、その結晶構造に基づく名称「クラスレートハイドレート」(clathrate hydrate, 包接水和物)がより適切であろう(森, 1995)。以下ではそれら結晶を「ハイドレート」と略称し、水分子の作る格子構造の中に入り込むゲスト分子としてハイドレートを構成することになる物質—hydrate formerと呼ばれることが多い—を「ゲスト物質」と呼ぶことにする。

19世紀初頭における塩素ガスハイドレート(塩素ガスをゲスト物質とするハイドレート)の発見(Davy, 1811)以降のおよそ120年間、ハイドレートは実験室内における化学者の興味の対象でしかなかったようである。1930年代になると、ハイドレートは天然ガスパイプラインの閉塞事故を引き起こすことによって初めて産業との接点を持つことになる。以来、ハイドレートは今日まで、特に欧米において、ガス産業上の厄介物であり続けており、パイプライン内でのハイドレート相の成長を抑止する方法が模索され続けている(Lederhos *et al.*, 1996)。

その一方、“最近”の50年ほどの間には、ハイドレートを人工的に作り、それを工業的に活用しようとする試みもなされてきた。残念ながら現在までのところ、実用技術として確立されたものは皆無と言ってよく、ハイドレートの有効利用の可能性は今後の研究・開発に待たな

ければならない。本稿では、表面上は“失敗”に終わった過去の試みも含め、この方面での研究の経緯と展望を述べる。

2. 水溶液の濃縮・分離プロセスへの応用

ハイドレートの結晶中には水とゲスト物質以外は入り得ないことを利用して、海水や各種の工業プロセス中で得られる水溶液を濃縮したり、あるいは水を回収することが可能である。1950-1960年代には、海水をプロパンあるいは適当なフルオロカーボンと共に冷却してハイドレートを作り、その後これを分解して淡水を得るという構想のもとに、米国のOffice of Saline Waterの援助による一連の試験研究が行われた。これは、一時期わが国でも研究・開発が活発に行われていた冷凍淡水化法(川崎, 1985)のバリエーションと見ることもできよう。結果的には、ハイドレートの単結晶を大きく成長させることができなかったため、結晶間に残存する濃縮海水を洗浄・除去する過程での結晶自体の損失割合が大きく、当初の目的を達するには至らなかったようである。ただ、このプロジェクト途上のレポート(たとえば Barduhn *et al.*, 1960; Garrison *et al.*, 1968)には、当時は製造されていなかったはずのいわゆる代替フロン類を含むフルオロカーボン系ゲスト物質候補の網羅的なサーベイや、生成したハイドレートの性状に関する記述など、後のハイドレート関連研究の参考になり得る資料も少なくない。

近年、多くの先進諸国では産業用水資源の入手が次第に難しくなり、また環境対策として産業廃水の排出基準が引き上げられる傾向にある。それに伴い、水の繰り返し使用を可能とするような経済的水処理技術が求められるようになってきた。NganとEnglezos(1996)はバルブ製造過程からの廃水にプロパンを加えてハイドレートを生成させ、これを液体プロパンまたは水で洗浄した後に分解させることによって、再使用のための水を回収することを試みている。基本的には前記の海水淡水化と共通する技術であるが、再使用に求められる水質は比較

Research trends in gas hydrates: Technology development in utilizing gas hydrates

慶応義塾大学理工学部機械工学科

〒223 横浜市港北区日吉3-14-1

(Yasuhiko H. Mori, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio Univ. 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223, Japan)

的低いため、実用化の可能性はより高いと彼らは主張している。

上記の他に濃縮・分離に関係のある試みとしては、ジュースやコーヒー抽出液の濃縮等の食品分野への応用が提案されたことがあり（幸か不幸か実用化されていない）、また超臨界溶媒抽出の促進への応用が検討されている（Willson *et al.*, 1990）。

3. 夜間電力によるハイドレート蓄冷

冷房の普及に伴い、電力消費量が夏季の昼間において極端なピークを持つようになってきた。そこで、電力消費の少ない夜間にヒートポンプを駆動して何らかの媒体に蓄冷し、昼間はその媒体からの放冷によって冷房を行うというヒートポンプ蓄冷システムの開発と普及が進められている。代表的な蓄冷媒体は水であり、冷水や氷といった形で冷熱（cool energy）が貯えられる。この媒体を単なる水ではなく、水とフルオロカーボンとの混合物にすると、氷蓄冷の代わりにハイドレート蓄冷が可能となる。フルオロカーボン・ハイドレートの生成・分解熱は水の凝固・融解潜熱にはほぼ匹敵するので、単位容積当たりの蓄冷量に関してはハイドレート蓄冷は氷蓄冷と競合できる可能性がある。さらにハイドレート蓄冷の温度レベルは0℃よりも数度高くなるため、ヒートポンプの成績係数（消費電力に対する蓄冷能力の比）が氷蓄冷の場合よりも高くなるという利点がある。一方、不利な

点もいくつかある。図1に示すように、通常ハイドレートは水とフルオロカーボンとの二相界面にしか生成しないが、蓄冷の速度に関してはこれも不利な要因となり得る。

米国では1980年代にOak Ridge National Lab.を中心にハイドレート蓄冷の研究・開発が進められ、わが国でも1984年より通産省のムーンライト計画における「スーパーヒートポンプ・エネルギー集積システム」の研究・開発の一環として、工業技術院の研究所や電力会社・重機メーカーがハイドレート蓄冷の研究・開発に参画している。折しもこの時期にフロン類（chlorofluorocarbons）のオゾン破壊能が問題化し、ハイドレート蓄冷に関わっていた研究者・研究機関は、それまでゲスト物質兼ヒートポンプ作動流体として使用していた冷媒R-11（ CCl_3F ）やR-12（ CCl_2F_2 ）を急速R-141b（ $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ ）やR-134a（ CH_2FCF_3 ）に切り替えることを余儀なくされた（たとえばAkiya *et al.*, 1991）。上記の「スーパーヒートポンプ」プロジェクトではR-141bを用いる蓄冷容量1680MJ（400Mcal）のパイロットプラントが製作され、数年に渡る実証試験では概ね良好な結果が得られたようである（新エネルギー・産業技術総合開発機構／九州電力、1996）しかし、大量の冷媒の使用による経費増や、さらにR-141b等のH C F C系冷媒も1996年より生産規制が開始されることなど、ハイドレート蓄冷の今後の普及に関してはなお難題が残されている。

氷蓄冷が既に実用技術として高度に成熟しつつある現状（塩崎ほか、1996）を見ると、ハイドレート蓄冷が短期間にこれに取って替わるとは考えにくい。しかし、エネルギー利用技術としての蓄冷の重要性は今後さらに増していくであろうことを考えると、ハイドレートの生成・分解に関する基礎研究の成果を睨みながら際立った特長を持つハイドレート蓄冷技術を創出していくような、息の長い研究・開発が望まれる。

図1 下降水流中に静止させたR-141b蒸気泡の表面、(a)、および水のプール中に静止しているR-134a液滴の表面、(b)、を下方から覆いつつあるハイドレート層の観察例。実験の詳細についてはNojimaとMori (1994) および SugayaとMori (1996) を参照。

Fig. 1 Hydrate layers growing upward along the surfaces of an R-141b vapor bubble held stationary in a downward water flow, (a), and of an R-134a liquid drop resting in a water pool, (b). For experimental details, consult Nojima and Mori (1994) and Sugaya and Mori (1996).

4. ハイドレートエンジン、ハイドレート自動車、天然ガスの輸送・貯蔵

前記2項のように多くの研究者が参集した課題の他に、個々の研究者あるいは研究グループがいくつかの新奇な（見方によっては多少キワドイ）提案を行っている。

Nishimura (1985) は50℃程度の熱源から動力を得るための手段として、ハイドレートを作動媒体として利用する熱機関を構想している。そのサイクルを図2に示す（本図はNishimura 自身によるものではなく、筆者の解釈を含んでいる）。

図2 p (圧力) - T (温度) 面上に描いたハイドレートエンジンの熱力学的サイクル。 Q_1 と Q_2 は4重点。白抜き矢印は仕事、黒塗り矢印は熱の流れを表す。

Fig. 2 Pressure vs. temperature diagram schematically illustrating the thermodynamic cycle of hydrate engine proposed by Nishimura (1985). Q_1 and Q_2 indicate the quadruple points. Open arrows and closed arrows indicate mechanical works done on or done by the engine and heat flows to or from the engine, respectively.

メタンや硫化水素を低温・低圧下で水と接触させてスラリー状のハイドレートを作り、これをより高压の容器に圧送する。ここで外部からの加熱によりハイドレートを分解すると、高压のガスと水が生ずる。ガスと水はそれぞれ別々のタービンに導かれ、初期圧力まで減圧する過程で仕事をする。断熱的に膨張したガスは初期温度よりはるかに低温になるため、これを初期温度まで戻す過程で、周囲との温度差により副次的な熱機関を動かせば、さらに仕事を取り出すことができる。熱力学的には可能な話である。問題は、エンジンのサイクル速度がハイドレートの生成・分解の速度に依存してしまうことであろう。

メタンあるいは天然ガスの貯蔵や輸送の手段としてハイドレートを利用しようという提案は比較的多く、本年6月にフランスのToulouseで開催された第2回天然ガスハイドレート会議でも数件の発表があった。これらの提案は、ハイドレートがLNGよりも低圧下で保持可能な点に着目したものであり、経済性の点から、さらにより低圧下でハイドレートの生成・保持を可能とする技術が求められている。Gudmundssonらは、氷点以下まで冷却された天然ガスハイドレート—彼らは frozen

hydrateと呼んでおり、10wt%程度の氷を含む—は大気圧下でも安定であることを実験的に見出し、それに基づいてハイドレートタンカーによる天然ガスの長距離海上輸送の構想を打ち出している (Gudmundsson *et al.*, 1996)。一方 Saito ら (1996) は、アセトンやテトラヒドロフランのような水溶性ゲスト物質を予め水に添加しておくことにより、メタンガスとの接触によるハイドレート生成に要する圧力を大幅に低減させ得ること、しかしハイドレート中にトラップされるメタンの量もまた大きく低下してしまうことを示した。Rogers ら (1996) は天然ガスハイドレートを自動車に燃料として搭載する可能性を検討している。この場合にはハイドレートの生成と分解の速度が問題となるが、Rogers らは超音波の利用による生成・分解の促進法を提示している。この促進法は前述のハイドレートエンジン (Nishimura, 1985) にも適用し得るものであろう。

5. おわりに

ある新技術がそれに相当する既存技術に取って替わるには、経済性の点で既存技術を明らかに凌駕するか、もしくは環境保全や安全性の基準の変更に絡んで既存技術が立ち行かなくなる状況が出現しなければならない。本稿に紹介したハイドレート利用技術もこのような観点からの評価を免れるわけには行かない。重要なことは、提案された新技術が多分野の専門家の目に触れて、それぞれの観点から批判・検討がなされることであり、それがなければ技術は実用化へ向けての進展を始めない。そのためには、ハイドレート関連研究の成果が現在のハイドレート研究者のコミュニティーを越えて速やかに流出し得るような状況を作っていくことも必要のように思われる。

本稿の執筆に際し、九州電力(株)の疋田 昭副社長と同社総合研究所の方々には、ハイドレート蓄冷の試験に関する情報・資料入手のためご助力いただいた。記して謝意を表す。

文 献

- Akiya, T., Owa, M., Nakaiwa, M., Tanii, T., Nakazawa, K. and Ando, Y., 1991: Novel cool storage system using HCFC-141b gas clathrate, Proc. of the 26th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., Am. Nuclear Soc., 6, 115-119.
- Barduhn, A. J., Towilson, H. E. and Hu, Y.-C., 1960: The properties of gas hydrates and their use in demineralizing sea water. Office of Saline Water

- Progress Report No.44.
- Davy, H., 1811: The Bakerian lecture. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygen, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies. Phil. Trans. Roy. Soc. London, **101**, Pt. I, 1-35.
- Garrison, K., Slape, R. J., Snedden, L. L., Hunter, J. A., Savage, W. F., Rinne, W. W. and Verikios, S. C., 1968: Freon-12 hydrate desalting process. Office of Saline Water Progress Report No.368.
- Gudmundsson, J. S. and Børrehaug, A., 1996: Frozen hydrate for transport of natural gas. Proc., 2nd Intl Conf. on Natural Gas Hydrates, 415-422.
- 川崎成武, 1985: 冷凍法による海水淡水化の種類とその研究開発の経過. 日本海水学会誌, **39**, 74-88.
- Lederhos, J. P., Long, J. P., Sum, A., Christiansen, R. L. and Sloan, E. D., Jr., 1996: Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates. Chem. Eng. Sci., **51**, 1221-1229.
- 森 康彦, 1995: 包接水和物 (クラスレート・ハイドレート). 熱物性, **9**, 98-105.
- Ngan, Y. and Englezos, P., 1996: Concentration of aqueous solutions by clathrate hydrate formation. Proc., 2nd Intl Conf. on Natural Gas Hydrates, 467-474.
- Nishimura, H., 1985: Assessment of technical feasibility of energy conversion system using gas clathrate as working medium. Report of Special Project Research on Energy under Grant in Aid of Scientific Research of the Ministry of Education, Science and Culture, Japan, Ser. SPEY 14, 137-144.
- Nojima, K. and Mori Y. H., 1994: Clathrate hydrate formation on single refrigerant vapor bubbles released into water: an observational study. Proc. of the 10th Intl Heat Transfer Conf., ed. Hewitt, G. F. Rugby, Inst. Chem. Engrs, **3**, 377-382.
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 九州電力, 1996: スーパーヒートポンプ・エネルギー集積システムに係わるフォローアップ研究 (最終報告).
- Rogers, R. Yevi, G. and Swalm, M., 1996: Hydrates for storage of natural gas, Proc., 2nd Intl Conf. on Natural Gas Hydrates, 423-429.
- Saito, Y., Kawasaki, T., Okui, T., Kondo, T. and Hiraoka, R., 1996: Methane storage in hydrate phase with water soluble guests. Proc., 2nd Intl Conf. on Natural Gas Hydrates, 459-465.
- 塩崎 正, 井上良則, 知久道明, 高木健二, 藤田明洋, 大坪 博, 陶 昇, 日野俊之, 1996: 特集: 氷蓄熱システムによるエネルギー利用. OHM, **83**(2), 46-114.
- Sugaya, M. and Mori, Y. H., 1996: Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid and vapor state. Chem. Eng. Sci., **51**, 3505-3517.
- Willson, R. C., Bulot, E. and Cooney, C. L., 1990: Clathrate hydrate formation enhances near-critical and supercritical solvent extraction equilibria. Chem. Eng. Comm., **95**, 47-55.