

ガスハイドレートの新規利用技術を探る



特 集

大阪大学名誉教授 大 垣 一 成 氏

●はじめに

これはメタンハイドレートが燃焼している写真です。これが市民権を得るようになってからまだ20年も経っていません。私共がハイドレートに注目したのは今から28年前で、当時、ガスハイドレートという言葉を知っている人は、エチレンプラントに関わった人は別としてほとんどいませんでした。1980年代半ばまでは、ガスのハイドレートがパイプの中でできるかという研究でした。石油プラントの中でパイプが閉塞して爆発事故が起き、それに対応した研究がアメリカを中心に行われていた時代です。私共は1986年の頃に、ハイドレートの機能を積極的に利用して何かできないかということを考え始めたのです。本日の講演では、ハイドレートに関するいくつかの技術開発について話したいと思います。まだ実現していないものがほとんどですが、こういうこともできるのではないかとといった提案ができればよいと思っています。なおかつ、これまでやってきたことを合わせて報告したいと思います。

●ガスハイドレート籠と単位格子モデル

このスライドはガスのハイドレートに関して、特に中心的な役割をする氷の構造物がこの小さな籠(かご)です。この籠は五角形の12面体でできていて、これは水の分子中の酸素の位置を丸印で示しています。このように水の水素結合でつくり上げる籠。サイズはこの中にCO₂が1molとかメタンが1molとか、ぎりぎりのサイズになっていて、こうした籠が組み合わさって少し大きなサイズ、これは14面体になりますが、これとこれをうまく組み合わせるとこのような立方格子が出来上がります。こうした格子のことを構造Iと呼びます。Sの籠とMの籠、これはSの籠5つとMの籠6つ、トータルで水が16個分集まるとこのような立方方式が出来上がります。もう1つは共通の小さな籠(S)と大きな籠(L)が集まると、小さな籠16個と大きな籠8個、水136個が出来上がると、ダイヤモンド構造の構造IIになり

ます。この辺りのことは1949年頃に分かっていたことであります。

こういうものを使って、何か地球環境やエネルギー資源のためにならないかと考え始めたわけです。人類はエネルギーを年間どれくらい使えるのか、どこまでなら許されるのか、あるいは大気中のCO₂濃度は一体いくらにしたらよいのかといったことです。それが分からないことには、CO₂を何%落とすかという課題が出てこないからです。当時の世界の人口は63億人でしたが、今は70億人を超えています。人口が増大している中で、地球上で使っているエネルギーはいくらで、CO₂はどれくらいで、どれくらいまでなら許されるかを出さないといけません。それが地球科学であると考えたわけです。ところがそれは難しい。私としてはいくつかの要素技術を提案して、組み合わせることのできないものかと思っていました。いまでもその気持ちは変わっていません。

●二酸化炭素の深海底貯蔵

そんな中で1985年頃のことですが、CO₂が地球温暖化に影響しているのを、CO₂濃度を落とす方法



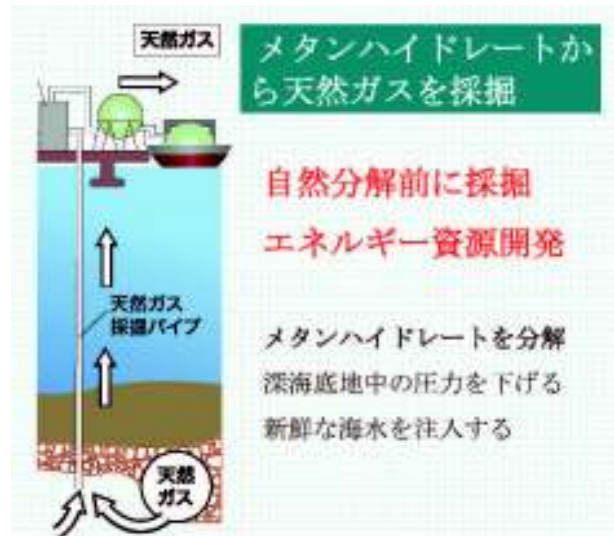
講師 大垣 一成 氏

として最初に提案したのがCO₂の深海底貯蔵です。その最大の特徴は優れた貯蔵能力です。当時の日本全体で化石燃料由来のCO₂が年間20テラvolくらい排出され、世界の5%程度を占めていました。この20テラvolを仮に全部集め、濃縮して深海底に貯蔵するには1km³あれば可能という、ものすごい貯蔵能力だということです。海水とCO₂が接触する部分でCO₂のハイドレートというものができる。CO₂ハイドレートは氷状のもので、それがあたかも貯蔵庫の屋根を形成するような機能がある。従ってそれがCO₂の長期の安定貯蔵を保証するという2つの特徴がある。屋根が壊れたとしても、温度2℃、圧力600気圧（海底6,000m）では自ら修復する機能を持っているので、これを提案しました。

その時の研究テーマは密度成層形成というもので、その根拠はこの深さではCO₂は液体化し非常に密度が高く、ハイドレートよりも密度が高い状態で安定化できる。とにかくCO₂濃度を最優先で抑えなければならないというなら、今でもこの技術は許されると思います。現在、かたちを変えて地下水中に埋めることも考えられていますが、基本的には同じことです。最大の欠点は何かといえば、CO₂の分離に関わるエネルギーの問題です。分離して海底に貯蔵するために、100万kWくらいの火力発電所だと10基の処理をしようすると新たに1基つくるくらいのエネルギーが必要となります。それだけの莫大なエネルギーを注ぎ込むことは、エンジニアのスタンスでないと思いました。

●メタンハイドレートからの天然ガス採掘

CO₂分離のためのエネルギー問題が大きな課題ですが、アイデアの1つがメタンのハイドレートの採掘につながっています。メタンハイドレートが分布するとされる地区は、この世界地図に記した地点ですが、日本近海では主に大陸棚の火山帯が走っている所に分布しています。1980年代後半に大陸棚にあるハイドレートを露天掘りのように掘ろうとまず考えたわけです。メタンはハイドレートがある場所にフレッシュな水を注入し、天然ガスを採掘することは技術的にはシンプルな方法です。地中だから温度は高い。今年の初めに試掘できたのですが、20年以上経ってやっと試掘段階に入ったばかりであり、本格的な採掘までにはもう少し時間を要すると思います。



メタンハイドレートから天然ガスを採掘することは、私のスタンスの中ではエネルギーの採掘とは少し違います。当時、北極海のメタンハイドレートが自然分解していて、人工衛星から見えるくらい分解が進んでいた。そんな段階になってきたので、自然分解の前に採掘する必要があるだろうと考えたわけです。CO₂に関してメタンは20倍くらいの温暖化係数だといわれ、どんどん温暖化を加速させるためこの際に採れないかということから、こうしたことがあり得ると考えたのです。

●CO₂ + CH₄混合系の平衡関係と籠占有性

次にやったのは、採るだけでなくCO₂の貯蔵とリンクさせたいということで、これがハイドレートに対する私の基本的な研究課題にもなり、CO₂とメタンとを置換できないかと考えたわけです。このデータは先ほどご覧いただいたケージの、小さな籠と中くらいの籠の中にメタンがある場合とCO₂がある場合とでは、どちらが安定するのか。すなわちメタンが洪積されているハイドレートの所にCO₂を持ち込むと、CO₂が籠の中に入るということを熱力学的に証明しようというものです。このグラフは組成で、仮にこの温度で40気圧ですと地層の方には非常に多くのメタンが出ますが、ハイドレートの中はそれに比べて小さな存在でしかない。分離係数からいえば2.5くらいになるから、ハイドレートの中ではCO₂の方がたくさん入って、そのかわりにガスとしてメタンが出てくることを建築学的な平衡関係から出したものです。その根拠として大きな籠の

Mの籠の中には、圧倒的にCO₂が入って安定化することを裏付けるわけです。この熱力学的な平衡関係からの結論付けをグラフで表せば、このようになります。

●CO₂による天然ガス採掘プロセスの概念図

この図にあるように、CO₂をハイドレートの中に取り込み、ここでCO₂とメタンを置換させてメタンとの混合物を上を持ち上げ、ここで分離して天然ガスをとり出す。ここで分離したCO₂は再び中に入れて、最終的にはCO₂のハイドレートとしてCO₂を長期保存しようと考えたわけです。このプロセスがうまくいくと、大気中のCO₂濃度を変えることなく水素のエネルギーをとり出すというプロセスと一致します。というのはCO₂とメタンがほぼ1:1で置換するので、分解構成性も同じような熱エネルギーですので、CO₂の濃度を変化させることなく水素のエネルギーだけをとり出すことになりそうです。ここでやっとCO₂の分離に関わるエネルギーの投棄をうまく回避できるのではないかと考えたのです。

●新規天然ガス輸送システム

この技術は次の方向につながってくるのですが、ここでとり出して分離したメタンをどのように運ぶかということです。現在確立されている技術では液化されたLNGとして運んでいるわけですが、ハイドレートにして運ぶことも重要なことです。日本と韓国ではLNGをタンカーで運んでいます。LNGの温度は112k（マイナス160℃）くらいを維持しての輸送です。それに対して人工的にメタンハイドレートをつくらせると、258k（マイナス15℃）



くらいまでの高温で運べることが実証されています。この研究のレベルはどこまで来ているかといえば、水にほんの僅かのある成分（微量添加剤）を添加することで、温度を高くして大気圧のままで運びたいとして、現在取り組んでいる段階です。

これを可能にしているのは自己保存性の解明ということになります。自己保存性とは、ほんの僅かの成分を添加することで、准安定領域をうまく利用できる。緩和時間がすごく長い。例えばインドネシアから日本に運んでくる状態で、その緩和時間が続くという長さです。すなわち258kで大気圧という、メタンハイドレートはもう完全に不安定な状態になっているはずですが、それでもそのまま生きてくる。現在このプラントを三井造船がつくっていて、ばら積み船までには至っていないものの陸上輸送の段階には来ています。LNGをつくり上げるのに必要な初期投資に比べて、ハイドレードの場合は温度が高い所でつくるので初期投資は少なくて済む。すなわち、従来はターゲットでなかった中小のガス田でも、利用できるというのが特徴の1つかと思います。

●水素採掘複合プロセスの概念図

これは本日のセミナーのテーマとより近い話題です。今度はこのメタンハイドレートを、水素のエネルギー源と捉えることができるだろうと考えたわけです。最初の事例はCO₂を持ってきて投入する、置換すると言いましたが、今回はメタンを採り出した海上のステーションで、メタンを改質しCO₂と水素に分離する。そしてCO₂だけを戻す。海底ではメタンとCO₂が置換するというプロセスは同じですが、違いはCO₂を漏らさず、全く増やすことなく現場で水素を採ってることがポイントです。ただ改質反応の問題を含めて、まだまだ改善を要する課題があります。この辺りは総合的な科学技術をうまく組めば、とり出したものを水素にすることができるとは思うのですが、それは私の分野ではありません。私は採った水素を、水素のハイドレートにして送り込もうと考えたわけです。

●水素貯蔵における補助剤の機能

1999年くらいまでは、水素はハイドレートをつくらぬ物質といわれていましたが、2000年に水素はハイドレートをつくることが発見されました。

この図のケージは五角形ですが、五角形の形をしたハイドロカーボンのような補助剤を入れてやり、水素と接触させると非常に低い圧力でハイドレートをつくることが分かりました。例えば1万気圧くらいをかけないとできない温度領域でも、これを入れると数百気圧でできることになってきたわけです。この補助剤と水素のハイドレートは図に示したようになっています。大きな塊の構造Ⅱ型（Lの籠）の中に補助剤が1つ入り、小さな籠に水素が入っていて、16個の水素の籠と1個の補助剤という構造になっています。これの特徴は温度が高くて圧力が低くてもハイドレート（混合ハイドレート）をつくってくれる。なおかつ水素の貯蔵では重要な、非破壊で吸脱着ができる。例えば水素を分子の状態で、この中に入れておくことができる。さらにハイドレートをつくったまま、水素をこの籠からひっぱり出して外に出すことができる。そして圧力を抜くだけで入り、圧力をかけるだけで中に入るといった、スポンジのように水素が入り出できる。水素結合を切ることなく水素が入っていくことになり、脱着時に熱を加えなくてもよいわけです。

いま話したのは補助剤としてTHF（テトラヒドロフラン）を入れておきます。THFを小さな籠に1つずつ入れていくと、水の量はどれくらい必要かが輸送上の大きな問題になってきます。というのは、水素1molを運ぶのに8.8mol必要だということになると、水素を運ぶのか水を運ぶのかが分からないわけです。こうした状態が理想的な構造Ⅱ型のハイドレートになっています。最大の特徴は圧力がものすごく低くてもできることです。このTHFをある理想の状態よりも小さくしてみます。数%くらいまでに落とすと、本来THFが入るべき大きな籠の中に水素が入っていく。すなわちTHFと水素を入れ替えることができるのです。熱力学的にはこちらが安定でこちらは不安定な状態ですが、大きな籠に水素を入れることで誤魔化しがきくのです。これはもう1つの特徴になりますが、大きな籠には水素1個ではなく、3つが入るケースと4つが入るケースがあります。

●ガスハイドレートにおける水素貯蔵の移行

これは私の研究室にいた菅原君が見つけたのですが、この方法でやると8.5倍の H_2O が水素3倍の H_2O 、



水素1分子に対して3つの水で構成されるこんな構造が出来上がります。これはボーダーになります。現在彼らがやっていることの最終的な目標は、小さな籠に1個しか入らないのを、何とか2個入らないかにターゲットを絞っています。小さな籠にはぎりぎり2つ入ることができるかどうかの境目なのです。じつは1万数千気圧では2個が入ったという論文は出ていますが、そんなに気圧を高くする必要はないだろうということです。入っている補助剤の種類によって籠のサイズがわずかに変わるわけで、そこを利用すると次のステップにいける可能性がある。この図が目標にしているところです。これだと小さな籠に2つの水素分子を貯蔵するというのがポイントになります。これをやると H_2 の2倍の H_2O 、水素1分子に対して水が2molになります。こうなってくると現在の水素輸送に対して、全ての面で活動範囲が広がる。圧縮水素よりもこちらの方が圧力は低くて同じ量を積載でき、なおかつ輸送中に何かが起こっても爆発しない。水が固体で、固体を圧縮しているからで、こうした状況を最後の目標にしようとしています。

●HFC-32 + HFC-134a 混合ハイドレート熱媒体

もう1つの狙いとして、これは空調の熱媒体にハイドレートを使おうとするものです。通常は代替フロンなどを使いますが、それはハイドレートと水が馴染みやすいからです。ハイドレートを熱媒体に使うメリットは、水素結合を切ったり付けたりする熱エネルギーまでを利用でき、なおかつ媒体が外に出てきたときの圧力の変動利用できることです。つま

りは熱的に非常にメリットがある。ただ現在注目している点は、ここに示した系にあります。この混合系は面白いハイドレートを形成し、混合ハイドレートにすると、それぞれの純粋なハイドレートの精製圧力というよりも、非常に低い所にハイドレートをつくる。共沸に近い現象です。共沸現象をつくると、熱媒体としては低い圧力（3気圧）のハイドレートができて壊れる。こうした状態を利用することができます。いま注目して研究しているのが、HFC1234yfとどんなものを使うとハイドレートができるのか。純粋ではハイドレートをつくらないので、どんな第2のHFCを入れたら、いかに低い圧力でできるのかを探索しているところです。

●隣接籠からの水素引き抜き反応

この研究も同じような発想です。いかに低い圧力でハイドレートをつくるかの研究ターゲットの1つで、これは今まで話した構造とは異なる構造Hと呼ばれるハイドレートです。構造Hのハイドレートの最大の特徴は、5角形12面と6角形8面がある20面体だということです。これは非常に大きいサイズであり、これを含むハイドレートを研究する1つ目の目的は、最大交接ゲスト分子は何なのか、どの辺りまでハイドレートをつくれるのかというところで、これを使うのが面白い。今のところ1.1nm（ナノ）程度なら籠に入ることが分かっていますので、大きな籠の中にそれを入れる。そうすることで例えばメタンが入る圧力が大幅に落ちる。抵抗圧力がものすごく落ちることがポイントで、これをうまく利用すると天然ガスや水素の輸送に対しての可能性が大きくなると思います。複雑な構造ですが、適切な構造ができれば可能性はもっと広がるのではないのでしょうか。

●メタンハイドレートからメタノール生成

これは今取り組んでいる新しいテーマの1つです。ハイドレートの籠、水素結合の籠、Mの籠というのはこのなかにラジカルが入っても安定しています。室温付近で置いていてもハイドレートそのものが安定していれば、その中のラジカルはずっと残ってい

る。そのラジカルに温度を調整するだけで、いろんな面白いことが可能だということが分かってきました。

例えばこれはプロフィルラジカルですが、プロパンのハイドレートの中にノルマルのプロフィルラジカルとイソのプロフィルラジカルをセットします。ノルマル・プロフィルラジカルは、隣の籠にあるプロパンから水素を引き抜くことができる。その時に α 位の水素、 β 位の水素の別なく引き抜いているようです。ノルマル・プロフィルは α または β の水素1個を引き抜き、そうするとそれはプロパンに戻ります。抜かれたのはラジカルになるのですが、抜かれたプロパンが α 位の水素を抜かれたらプロフィルラジカルになるので、見かけ上は変わっていません。プロフィルラジカルがプロパンに、プロパンがプロフィルラジカルになるのですから。本来、籠の中は安定していますが、水素を引き抜くことでラジカルが拡散するように見えます。こちらのノルマルのプロフィルラジカルが β 位の水素を引き抜いた場合は、イソのプロフィルラジカルになるわけですが、そうするとイソ・プロフィルラジカルは構造的に水素を引き抜けないので、イソ・プロフィルラジカルはそのまま貯蔵されることになります。このまま放っておくと何が起こるかといえば、プロパンのハイドレートに紫外線を当ててやるとイソとノルマルのプロフィルラジカルが発生します。ある温度を保っていると、全部がイソ・プロフィルラジカルに変わることになります。ラジカルの濃度は変わらず、周囲が全部変わる。これはラジカルをキープできると同時に、好きなラジカルを生成することにつながると思います。

研究そのものは現在、ハイドレートに宇宙線を当ててその中からアミノ酸、CO₂ハイドレートから酢酸、蟻酸をつくっていますが、メタンのハイドレートに紫外線を当ててメタノールをつくる方法ができています。さらにCO₂に当てていくと、蟻酸、シュウ酸ができるところまでできています。これは見方を変えれば、ナノサイズの反応を設計することにもつながると期待しています。