

Title	天然ガスの貯蔵やCO2抽出に役立つクラスレートハイドレート： 氷とよく似ているが氷ではない物質の有効活用
Sub Title	
Author	渡辺, 馨(Watanabe, Kaoru)
Publisher	慶應義塾大学工学部
Publication year	2011
Jtitle	新版 窮理図解 No.8 (2011. 10) ,p.2- 3
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	研究紹介
Genre	Article
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001002-00000008-0002

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

天然ガスの貯蔵やCO₂抽出に役立つ クラスレートハイドレート

氷とよく似ているが氷ではない物質の有効活用

水分子が作るかご状構造の中に水以外の物質を封じ込めて結晶化した物質をクラスレートハイドレートと呼ぶ。そのかごに収まる物質の多くは、メタンや窒素、二酸化炭素(CO₂)などの疎水性のガスだ。ガスの固化化技術としても注目されているが、その原理や仕組みにはまだ謎も多い。慶應義塾大学理工学部は、この実用化研究において世界でもトップクラスの成果をみせている。研究を推進する大村亮准教授に話を聞いた。

水分子がかごを作り その中にゲスト物質が収まる

「クラスレートハイドレートとは、水分子が規則的に並んだ結晶体で、外観は氷に似ていますが、水分子の並び方が氷とは異なります。水分子が隙間なく整然と並ぶ氷と比べて、クラスレートハイドレートは、水分子が多面体のかご状の構造をしています。その構造体内部にゲスト物質と呼ばれる水以外の物質を取り入れた状態で結晶化しているのです」と大村准教授はその構造の特徴を説明する。

水分子とゲスト物質の関係は、子どもの遊びの“かごめかごめ”を思い描くと分かりやすい。中央で目をつぶる鬼がゲスト物質で、手を取り合って鬼を囲む子どもたちが水分子だ。鬼は仲間外れではないが遠巻きに見守られ、誰とも手をつなげず、輪の外にも出られない。クラスレートハイドレートにおけるゲスト物質とは、まさにこの鬼のような存在である。

疎水性ガスを固体化し 効率的な貯蔵や運搬を可能にする

こうした特徴を持つクラスレートハイドレートだが、自然界にも存在する。近年、将来有望な天然資源として期待されているメタンハイドレートも、メタン分子をゲスト物質にもつクラスレートハイドレートである。

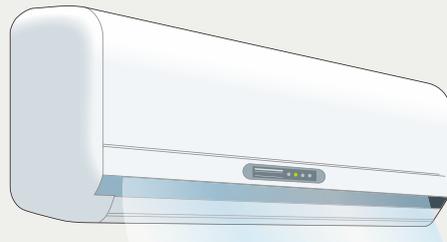
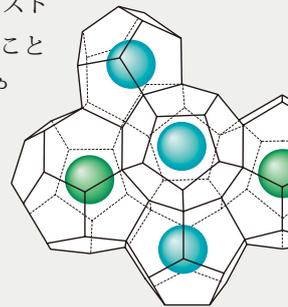
氷とよく似たメタンハイドレートは、

メタンガスを高密度に貯蔵できる媒体として注目されている。大村さんは、このようなクラスレートハイドレートの貯蔵性を、天然ガスのエネルギー利用に活かす研究に取り組んでいる。

「メタンハイドレートは、水分子46個に対してメタン分子を8個の割合で含む結晶体で、体積比で170倍という貯蔵性を実現しています。そこで、ゲスト物質として天然ガスを封じ込めてみようと考えたのが天然ガスハイドレート研

究の始まりです。今や実用化の一手手前までできています。天然ガスハイドレートのメリットは、温度管理の手軽さです。通常、天然ガスは-162℃以下に冷却して液化天然ガス(liquefied natural gas, LNG)として貯蔵・輸送していますが、天然ガスハイドレートであれば-20℃程度で1/170に圧縮できます。1/600に圧縮できるLNGと比べると体積は3.5倍程度増えますが、-162℃以下という極低温の維持管理が不要になるなど、代替技術として有望視されています。

また、ハイドレート化はゲスト物質を分子単位で閉じ込めることができ、保管が難しい物質や危険物の貯蔵への活用も検



大きな生成分解熱

ハイドレートヒートポンプ
ハイドレート蓄熱

高いガス包蔵性

60～200倍のガスを包蔵
エネルギー貯蔵
分子貯蔵

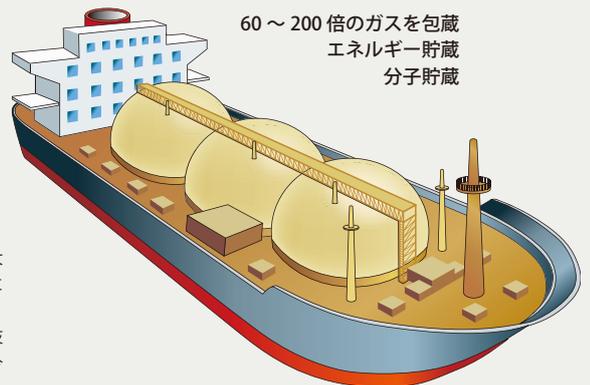


図1 クラスレートハイドレートの物性を活かす応用技術

クラスレートハイドレートに特有のガスの貯蔵や大きな分解熱といった物性を既存の技術やシステムに組み込むことで高効率な運用が可能になる。例えば、天然ガスの貯蔵・輸送技術、炭酸ガスの分離・抽出技術、高効率ヒートポンプへの活用などがある。また今後の可能性として、ハイドレートエンジンといったものも想定されている。

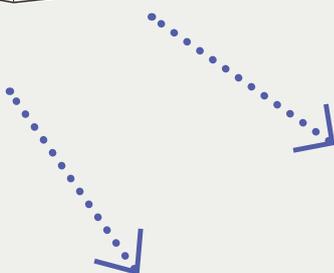
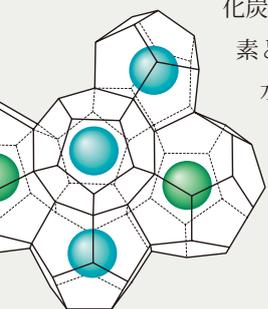
討されている。

「すぐれた殺菌作用を持つオゾン (O₃) は非常に不安定な物質で、オゾン分子どうしで反応して安定な酸素 (O₂) に変化してしまうため (2O₃ → 3O₂)、基本的に貯蔵できません。しかし、ハイドレート化すると分子の形で隔離・保存できるので、長期の貯蔵が可能です」。

特定の物質を抽出でき CO₂ 除去技術としても期待できる

クラスレートハイドレートは水とゲスト物質を一緒にするだけでは生成しない。生成には低温高圧という条件が必要で、しかもその条件はゲスト物質ごとに異なる。例えば 0℃ の場合、メタンがハイドレート化する条件は 26 気圧 (約 2.6 MPa)。二酸化炭素 (CO₂) は 12 気圧、窒素では 150 気圧以上の高圧を要する。

「こうした生成条件の差を利用すると、特定のゲスト物質を選択的にハイドレート化できます。その応用として注目されるのが、火力発電所の排ガスからの二酸化炭素の分離・除去です。二酸化炭素と窒素から構成される排ガスを水と反応させ、二酸化炭素のハイドレート化に最適な条件を



ゲスト選択性
分離・抽出技術

生成・分解時の大きな圧力変化
ハイドレートエンジン?

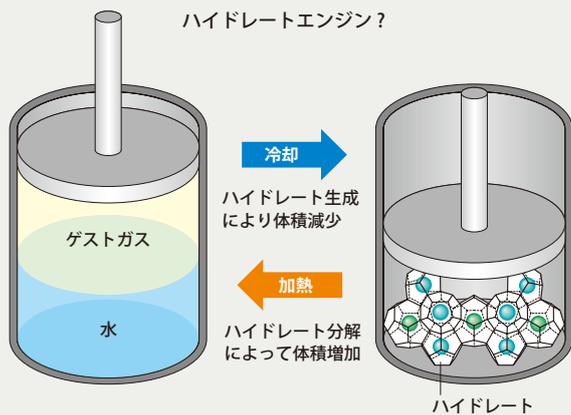
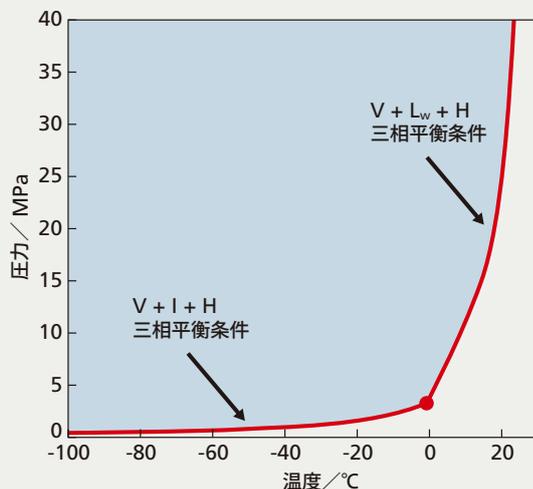


図2 メタンハイドレートの生成条件

メタンハイドレートは、メタンと水分子、それに温度と圧力条件が揃ってはじめて生成できる。温度と圧力の関係を示したのがこのグラフである。温度が低い時に生成に必要な圧力は低く、温度が高くなると圧力も高くなる。ただし、制御に必要な低温や圧力は制御可能な範囲に収まっており、扱いやすさも特長である。こうした物性は、全てのクラスレートハイドレート物質に共通して見ることができる。



与えて二酸化炭素だけを選択的に固形化させる試みです。現在、二酸化炭素除去技術としてはアミン法*がありますが、この方法ではアミンという危険物を扱わねばなりません。それに対して二酸化炭素をハイドレート化させる除去方法で使うのは水だけです。アミン法に代わる方法として有望と考えています」。

氷蓄熱に代わる 高効率蓄熱媒体としても期待

クラスレートハイドレートが生成されると水分子は氷状になるが、その温度を 5℃ から 15℃ の範囲でコントロールすることも可能である。この物性を利用する冷房用蓄熱媒体としても期待される。

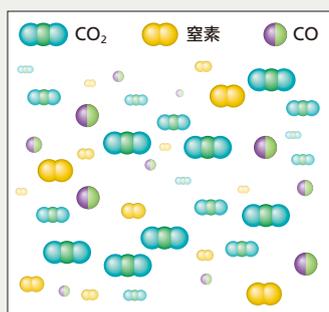
「現在、大きなビルなどの空調機器が採用する氷蓄熱システムは、夜間電力で氷を作り、その冷気を冷房の熱源としています。ただ、効率の点からいえば 28℃ の室温を維持するために必要な 15℃ の冷風を作るための最適な熱源は 10℃ 前後であり、0℃ の氷では温度が低すぎるといふ指摘があります。実際、熱源を 10℃ にすると 4 割程度の省エネ効果が期待できます。ハイドレート蓄熱ではゲスト物質や圧力を管理することで 10℃ 前後の熱源を提供でき、既存の水蓄熱をはるかにしのぐ効率を有する蓄熱システムを提供できます」。

しかし、問題がないわけではない。クラスレートハイドレートの実用化にはゲスト物質の安全性の証明はもちろん、この技術の原理や仕組みを解明し、その知識を多くの研究者や識者と共有していく必要があるという。

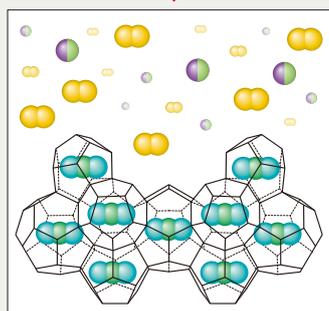
「実用化が見えだした今だからこそ基礎研究にも取り組んでいます。アカデミックの側に立つ者として、また先行する研究者として、特定のエンジニアリング分野に偏らない幅広い視点でこの現象を捉える時期が来ていると考えています」。

クラスレートハイドレートの研究は着々と進められている。

(取材・構成 渡辺 馨)



温度・圧力を制御



CO₂だけをハイドレート化

*：化学反応を利用した二酸化炭素の分離・除去法の1つ。二酸化炭素と結合反応を起こすアミノ基を分子構造に持つアルカノールアミン水溶液を吸収液として利用する。吸収液の再生コストの低減が課題。なお、アミンは強いアルカリ性を示し、取り扱いにも注意を要する。