

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298745

(P2005-298745A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl.⁷

C10L 3/00
C07C 5/00
C07C 7/20
C07C 9/04
F17C 11/00

F I

C10L 3/00
C07C 5/00
C07C 7/20
C07C 9/04
F17C 11/00

テーマコード (参考)

3E072
4H006

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-119835 (P2004-119835)

(22) 出願日 平成16年4月15日 (2004. 4. 15)

(71) 出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(74) 代理人 100066865

弁理士 小川 信一

(74) 代理人 100066854

弁理士 野口 賢照

(74) 代理人 100068685

弁理士 斎下 和彦

(72) 発明者 鈴木 剛

東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内

Fターム(参考) 3E072 AA03 DB03 EA10

4H006 AA02 AC90

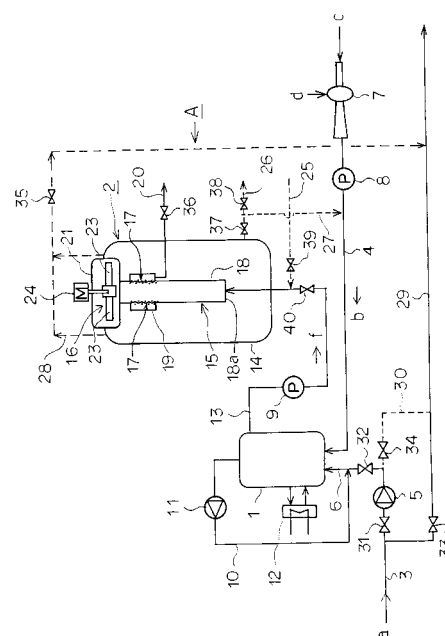
(54) 【発明の名称】 ガス貯蔵方法

(57) 【要約】

【課題】(a) ガスホルダーの省スペース化、都市空間及び景観の改善、(b) 安全なガス貯蔵、(c) 修繕コストの軽減等を図ることができるガス貯蔵方法を提供する。

【解決手段】メタンを主体とするガスaを、水cと反応させてガスハイドレートeを生成し、このガスハイドレートeと未反応水cが混合したガスハイドレートスラリーfを、濾過部17を有する脱水器15に供給し、該脱水器15の濾過部17によってガスハイドレートスラリーfを脱水し、脱水後のガスハイドレートeを払出し手段16によって送出して耐圧容器14内に貯蔵し、しかる後に、前記耐圧容器14内に水iを注入して貯蔵中のガスハイドレートeを再ガス化させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタンを主体とするガスを、水と反応させてガスハイドレートを生成し、このガスハイドレートと未反応水が混合したガスハイドレートスラリーを、濾過部を有する脱水器に供給し、該脱水器の濾過部によってガスハイドレートスラリーを脱水し、脱水後のガスハイドレートを払出し手段によって送出して耐圧容器内に貯蔵し、しかる後に、前記耐圧容器内に水を注入して貯蔵中のガスハイドレートを再ガス化させることを特徴とするガス貯蔵方法。

【請求項 2】

前記耐圧容器は、管壁の一部にスクリーン等の濾過部を有する筒状の脱水器を内蔵すると共に、その上方にスクレーパ等の払出し手段を備え、前記脱水器によって脱水されたガスハイドレートを前記払出し手段によって耐圧容器内に掻き落とすことを特徴とする請求項 1 記載のガス貯蔵方法。 10

【請求項 3】

冬季には、水と氷雪をエダクターによって混合して氷スラリーを生成し、しかる後に、この氷スラリーを反応器に供給して天然ガスと反応させることを特徴とする請求項 1 記載のガス貯蔵方法。

【請求項 4】

ガスタービンへ燃料として供給する天然ガスの一部を、ガスハイドレートにしてガス貯蔵施設の耐圧容器内に貯蔵し、ガス需要量増加時に前記ガスハイドレートを再ガス化してガス導管の供給圧力低下を防止することを特徴とする請求項 1 記載のガス貯蔵方法。 20

【請求項 5】

ガスハイドレートの再ガス化時に生じた余剰水をガスタービンの吸気冷却器に供給し、ガスタービン出力低下を防止することを特徴とする請求項 4 記載のガス貯蔵方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタンを主成分とする天然ガスを、一旦、ガスハイドレート（NGH）に変換し、その容積を縮小して貯槽内に貯蔵するガス貯蔵方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、都市ガスは、一般に、球形のガスホルダーを利用して需要調整が行なわれている。この球形のガスホルダーは、ガス需要に即応するため、市街地に建設されたが、近年、過密化が進むに連れて都市機能や美観などの観点から問題となっている。若し、このガスホルダーを省スペースで、且つ、安全な設備に代えることができれば、土地の有効活用が可能となり、都市の機能や美観などの向上が期待できる。

【0003】

例えば、メタンを主成分とする天然ガスをガスホルダーに 8000 kg 貯蔵する（1 t / h を 8 時間かけて貯蔵する。）場合には、貯蔵容積が 1,714 m³ となり、球形のガスホルダーの直径は、約 15 m となる。このような大型のガスホルダーが一つでも都市の過密な場所を占有しているのは、都市機能や美観などの観点から問題である。尚、この場合、初圧を 10 at a（0.98 MPa）、終圧を 3 at a（0.27 MPa）と設定している。 40

【0004】

ところで、メタンの水和物（メタンハイドレート）が安定に存在し得る条件下、すなわち、5 で、かつ、高圧（54 kg / cm²）においては、メタンハイドレートの技術（例えば、特許文献 1 参照。）を利用することによって従来のガスホルダーに代わる全く新しいガスホルダーを実現することが可能である。

【特許文献 1】特開 2002 - 161288 公報（第 2 - 3 頁、図 2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、その目的とするところは、

(a) ガスホルダーの省スペース化、都市空間及び景観の改善、

(b) 安全なガス貯蔵、

(c) 修繕コストの軽減、

を図ることができるガス貯蔵方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明は、このような目的を達成するため、次のように構成されている。

10

【0007】

請求項1に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、メタンを主体とするガスを、水と反応させてガスハイドレートを生成し、このガスハイドレートと未反応水が混合したガスハイドレートスラリーを、濾過部を有する脱水器に供給し、該脱水器の濾過部によってガスハイドレートスラリーを脱水し、脱水後のガスハイドレートを払出し手段によって送出して耐圧容器内に貯蔵し、しかる後に、前記耐圧容器内に水を注入して貯蔵中のガスハイドレートを再ガス化させることを特徴とするガス貯蔵方法である。

【0008】

請求項2に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、前記耐圧容器は、管壁の一部にスクリーン等の濾過部を有する筒状の脱水器を内蔵すると共に、その上方にスクレーパ等の払出し手段を備え、前記脱水器によって脱水されたガスハイドレートを前記払出し手段によって耐圧容器内に掻き落とすことを特徴とする請求項1記載のガス貯蔵方法である。

20

【0009】

請求項3に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、冬季には、水と氷雪をエダクターによって混合して氷スラリーを生成し、しかる後に、この氷スラリーを反応器に供給して天然ガスと反応させることを特徴とする請求項1記載のガス貯蔵方法である。

【0010】

請求項4に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、ガスタービンへ燃料として供給する天然ガスの一部を、ガスハイドレートにしてガス貯蔵施設の耐圧容器内に貯蔵し、ガス需要量増加時に前記ガスハイドレートを再ガス化してガス導管の供給圧力低下を防止することを特徴とする請求項1記載のガス貯蔵方法である。

30

【0011】

請求項5に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、ガスハイドレートの再ガス化時に生じた余剰水をガスタービンの吸気冷却器に供給し、ガスタービン出力低下を防止することを特徴とする請求項4記載のガス貯蔵方法である。

【発明の効果】**【0012】**

上記のように、請求項1に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、メタンを主体とするガスを、水と反応させてガスハイドレートを生成し、このガスハイドレートと未反応水が混合したガスハイドレートスラリーを、濾過部を有する脱水器に供給し、該脱水器の濾過部によってガスハイドレートスラリーを脱水し、脱水後のガスハイドレートを払出し手段によって送出して耐圧容器内に貯蔵するので、メタンを主体とするガスを、そのまま球形のガスホルダーに貯蔵する従来の方式に比べてガスホルダーとしての耐圧容器の容積を大幅に縮小することができる。このため、過密状態にある都市空間及び都市景観を根本的に改善することができる。

40

【0013】

また、ガスハイドレートは、包接化合物（クラスレート化合物）の一種であって、複数の水分子により形成された立体かご型の包接格子（クラスレート）の中に天然ガスの各成分を構成する分子、即ち、メタン、エタン、プロパンなどが入り込み、包接された結晶構造をなすものであるから、加熱によって再ガス化させない限り、比較的安全である。

50

【0014】

また、この発明は、耐圧容器内に水を注入するだけで貯蔵中のガスハイドレートを再ガス化させることができるので、ガス需要に迅速に対応することができる。

【0015】

また、請求項2に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、前記耐圧容器は、管壁の一部にスクリーン等の濾過部を有する筒状の脱水器を内蔵すると共に、その上方にスクレーパ等の払出し手段を備え、前記脱水器によって脱水されたガスハイドレートを前記払出し手段によって耐圧容器内に掻き落とすので、脱水されたガスハイドレートを耐圧容器内に簡単に貯蔵することができる。

【0016】

また、請求項3に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、冬季には、水と氷雪をエダクターによって混合して氷スラリーを生成し、しかる後に、この氷スラリーを反応器に供給して天然ガスと反応させるので、補機動力以外の動力、すなわち、冷凍機の動力が不要となる。

【0017】

また、請求項4に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、ガスタービンへ燃料として供給する天然ガスの一部を、ガスハイドレートにしてガス貯蔵施設の耐圧容器内に貯蔵し、ガス需要量増加時に前記ガスハイドレートを再ガス化してガス導管の供給圧力低下を防止するので、ガス需要量増加によるガス導管の供給圧力低下を未然に防止することができる。

【0018】

また、請求項5に記載の発明に係るガス貯蔵方法は、ガスハイドレートの再ガス化時に生じた余剰水をガスタービンの吸気冷却器に供給するので、ガスタービン出力低下を未然に防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態を図面を用いて説明する。

【0020】

図1及び図2は、本発明に係るガス貯蔵方法を実施するためのガス貯蔵設備の概略構成図である。

【0021】

図1に示すように、このガス貯蔵設備Aは、反応器1および貯槽兼脱水器兼再ガス化装置2を備えている。

【0022】

この反応器1は、天然ガスハイドレート（以下、ガスハイドレートという。）を生成するため、中圧のガス導管3よりメタンを主体とする天然ガスaを導入し、氷スラリー供給管4より氷スラリーbを導入するようになっている。

【0023】

すなわち、中圧（0.3～1MPa）の天然ガスaは、ブースターコンプレッサー5によって所定の圧力（例えば、54atm（5.3MPa））に昇圧後、枝管6を経て反応器1に導入される。他方、氷スラリーbは、水cと氷雪dをエダクター7によって混合させたものであり、製造後、氷スラリーポンプ8によって反応器1に導入するようになっている。

【0024】

上記反応器1は、いわゆるバブリング方式の反応器であり、低温（例えば、0℃）の氷スラリーbの中に高圧（54atm（5.3MPa））の天然ガスaを微細な気泡にして噴出することにより、水cと天然ガスaが反応してガスハイドレートが生成される。このガスハイドレートeは、未反応の水を伴ってガスハイドレートスラリーfとなり、ガスハイドレートスラリーポンプ9によって貯槽兼脱水器兼再ガス化装置2に送出される。

【0025】

この反応器1は、その上部と前記枝管6とを結ぶガス循環パイプ10を有しており、未

10

20

30

40

50

反応の天然ガス a をブロウ 11 を使って前記枝管 6 に戻すようになっている。また、この反応器 1 は、熱交換器 12 を備えており、冰雪の入手が困難な時期になると、熱交換器 12 を稼働させてガスハイドレートの生成時に生ずる反応熱を除去するようにしている。

【0026】

貯槽兼脱水器兼再ガス化装置 2 は、耐圧容器 14 と、脱水器 15 と、払出し手段としてのスクレーパ 16 とを備えている。脱水器 15 は、管壁の一部にスクリーンなどの濾過部 17 を有する有底の筒体 18 と、前記濾過部 17 の外側に設けたジャケット状の排水部 19 とを有している。この排水部 19 には、ガスハイドレートスラリー f から分離した未反応水 c を系外に排出する排水管 20 が接続されている。

【0027】

また、この耐圧容器 14 は、その上端部に中空状の耐圧製のスクレーパ室 21 を設けており、その中にスクレーパ 16 を備えている。スクレーパ 16 は、半径方向に延びる多数の回転翼 23 を持っており、脱水器 15 の筒体 18 の上端から溢れ出るガスハイドレート e を掻き取るようになっている。このスクレーパ室 21 の底部には、スクレーパ 16 の回転翼 23 によって掻き取られたガスハイドレート e を耐圧容器 14 内に落下させるための開口部（図示せず）が、多数、設けられている。また、スクレーパ室 21 の上部には、スクレーパ 16 の回転翼 23 を回転させるためのモーター 24 が設けられている。

【0028】

ここで、脱水器 15 の筒体 18 の上端がスクレーパ室 21 の底部に取り付けられていることは言うまでもない。また、上記ガスハイドレートスラリーポンプ 9 を備えたガスハイドレートスラリー供給管 13 は、脱水器 15 の筒体 18 の底部 18a に接続されている。また、このガスハイドレートスラリー供給管 13 には、注水管 25 が接続されている。

【0029】

上記耐圧容器 14 は、その下部側面に余剰水 h を排出するための余剰水排水管 26 を持っており、この余剰水排水管 26 から分岐した分岐管 27 は、上記氷スラリー供給管 4 に接続している。また、上記耐圧容器 14 は、その上部に再ガス供給管 28 を設けている。この再ガス供給管 28 は、ブースターコンプレッサー 5 の上流側でガス導管 3 から分岐した中圧のガス導管 29 に接続している。また、このガス導管 29 と上記枝管 6 間には、バイパス管 30 が設けられている。

【0030】

図中、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40 は、それぞれ、バルブを示している。

【0031】

続いて、このガス貯蔵設備の作用について説明する。

【0032】

先ず、冬季の運転方法について説明し、その後、夏季（冬季以外の期間）の運転方法について説明する。

【0033】

（１）冬季の運転方法

冷熱源としての冰雪がある冬季には、図 2 に示すように、バルブ 31～33、36 及び 40 を「開」、バルブ 34、35、37～39 を「閉」とし、比較的安価な夜間電力を用いて上記ガス貯蔵設備 A を 8 時間運転する。尚、ガスハイドレート生成条件は、圧力を 54 at a (5.3 MPa)、温度を 5 に設定する。

【0034】

上記のように、エダクター 7 によって水 c と冰雪 d を混合させて造った氷スラリー b を氷スラリーポンプ 8 によって反応器 1 に導入し、その量が所定量に達したところで、ブースターコンプレッサー 5 によって所定の圧力（例えば、54 at a (5.3 MPa)）に昇圧した天然ガス a を上記反応器 1 内にバブリングさせると、低温（例えば、0）の水 c と天然ガス a が反応してガスハイドレート e が生成される。

【0035】

10

20

30

40

50

このガスハイドレート e は、ガスハイドレートスラリーポンプ 9 によって未反応の水 c と共に送出され、ガスハイドレートスラリー（例えば、含水率 25%）f となって脱水器 15 の筒体底部 18 a に供給される。

【0036】

図 3 に示すように、脱水器 15 の筒体底部 18 a 供給されたガスハイドレートスラリー f は、脱水器 15 の筒体 18 内を上方に向かって上昇する。そして、スクリーンなどの濾過部 17 に達すると、スクリーンなどの濾過部 17 によって未反応水 c が分離され、その外側の排水部 19 内に除去される。排水部 19 内に流出した未反応水 c は排水管 20 を経て系外に排出される。

【0037】

未反応水が除去された粉体状のガスハイドレート（例えば、含水率 57%）e は、連続的に供給される後続のガスハイドレートスラリー f によって押し上げられ、脱水器 15 の筒体 18 の上端部に達する。脱水器 15 の筒体 18 の上端部に達したガスハイドレート e は、スクレーパ 16 の回転翼 23 によって掻き取られ、スクレーパ室 21 の底部に設けた開口部（図示せず）を通して耐圧容器 14 内に貯蔵される。

【0038】

他方、昼間になってガス需要が増加した場合には、図 4 に示すように、バルブ 31、32、34、36、40 を「閉」、バルブ 35、37、38、39 を「開」にした後、注水管 25 から例えば、12 程度の水又は温水 i を供給する。この水又は温水 i は、脱水器 15 の筒体 18 の上端から耐圧容器 14 内に供給される。この水又は温水 i によって加温されたガスハイドレート e は、融解して天然ガス a と水 c になり、天然ガス（例えば、0.1 ~ 0.3 MPa）a は、再ガス供給管 28 を経て中圧のガス導管 29 に供給される。

【0039】

他方、ガスハイドレート e の溶解によって生じた余剰水 h は、余剰水排水管 26 を経て系外に排出される。

【0040】

（2）夏季（冬季以外）の運転方法

冷熱源としての氷雪のない夏季（冬季以外）の運転方法は、冬季の運転方法と殆ど変わらないので、詳しい説明を省略する。ただ、この場合には、図示しない冷凍機を運転してガスハイドレートの生成熱（反応熱）を除去するようになっている。

【0041】

以上の説明では、従来の球形のガスホルダーの代替品としてのガス貯蔵設備について説明したが、この発明は、図 5 に示すように、大規模コージェネレーションシステムにおけるガス供給系の変動防止にも適用することができる。

【0042】

この場合には、昼間のガス需要量増加によるガス導管供給圧力低下を防止するため、ガスタービンへ供給するガス量の一部を夜間にガスハイドレート e にしてガス貯蔵設備 A の耐圧容器（図示せず）に貯蔵する。

【0043】

このコージェネレーションシステムは、ガスタービン 50 と、発電機 51 と、廃熱ボイラ 52 と、温水器 53 とを備え、ガスタービン 50 は、吸気冷却器 54 と、圧縮機 55 と、燃焼器 56 と、膨張タービン 57 により構成されている。

【0044】

そして、再ガス化時に、温水器 53 で加温した温水 i を耐圧容器 14 に供給し、ガスハイドレート e の再ガス化によって生じた冷水（余剰水）h を循環ポンプ 48 によって冷却塔補給水等として系外に供給する。その際、吸気冷却器 54 にて冷水 h による吸気冷却を行い、夏場のガスタービン出力低下を防止する。

【0045】

また、上記脱水器 15 は、耐圧容器 14 の外に設けても差し支えないが、その場合に

10

20

30

40

50

は、脱水器 15 に耐圧性を持たせることが必要である。

【0046】

続いて、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【実施例】

【0047】

(実施例 1)

図 6 を用いて冬季におけるガスハイドレートの生成、貯蔵及び再ガス化について説明する。この場合は、氷雪の冷熱を利用することにより、補機動力以外の動力(冷凍機動力)が不要となり、経済的である。

【0048】

10

(1) ガスハイドレートの生成

(a) ガスハイドレートの生成条件

- ・圧力: 54 at a (5.3 MP a)
- ・温度: 5

(b) 原料ガス: メタンを主成分とする天然ガス

- ・温度: 20
- ・供給量: 1.0 t / h

(c) 原料水(氷スラリー)

- ・温度: 0

(d) 生成器における循環ガス量

- ・流量: 20.0 t / h
- ・温度: 5

20

【0049】

この結果、生成器 1 によって濃度 25%、5 の天然ガスハイドレートスラリーを 31.9 t / h 生成することができた。尚、その内訳は、天然ガスハイドレート 8.0 t / h (含むメタン 1.0 t / h)、水 23.9 t / h である。

【0050】

続いて、この天然ガスハイドレートスラリーを図示しない脱水器に供給して脱水したところ、濃度 57% の天然ガスハイドレートを 13.9 t / h 製造することができた。その内訳は、天然ガスハイドレート 8.0 t / h (含むメタン 1.0 t / h)、水 5.9 t / h である。

30

【0051】

ここで、夜間電力を用いて 8 時間連続運転すると、天然ガスハイドレートの生成量は、111.2 t となることから、天然ガスハイドレートの比重を 0.8 と仮定した場合、天然ガスハイドレートの容積は、139 m³ となる。これを球形の圧力容器に貯蔵すると仮定すると、球形の圧力容器の直径は、約 6 m となり、従来の半分以下になる。

【0052】

既に説明したように、天然ガスを球形のガスホルダーに 1 t / h の割合で 8 時間貯蔵する場合には、球形のガスホルダーの直径は、約 15 m である。

【0053】

40

(2) ガスハイドレートの再ガス化

ガス需要時に耐圧容器 14 内の天然ガスハイドレートを再ガス化したところ、天然ガスが 2 t / h、5 の水が 25.8 t / h 得られた(4 時間で再ガス化の場合。)。

【0054】

(実施例 2)

図 7 を用いて夏季(冬季以外)におけるガスハイドレートの生成、貯蔵及び再ガス化について説明する。この場合は、冷凍機を運転するため、140 kWh / t (CH₄ 軸基準)の電力が必要となる。

【0055】

(1) ガスハイドレートの生成

50

(a) ガスハイドレートの生成条件

- ・ 圧力：54 at a (5 . 3 M P a)
- ・ 温度：5

(b) 原料ガス：メタンを主成分とする天然ガス

- ・ 温度：20
- ・ 供給量：1 . 0 t / h

(c) 原料水（水）

- ・ 温度：20

(d) 生成器における循環ガス量

- ・ 流量：20 . 0 t / h
- ・ 温度：5

10

(e) 生成器における循環水の温度

- ・ 熱交換器入口：5
- ・ 熱交換器出口：2

【0056】

この結果、生成器1によって濃度25%、温度5の天然ガスハイドレートスラリーを31.9 t / h生成することができた。尚、その内訳は、天然ガスハイドレート8.0 t / h（含むメタン1.0 t / h）、水23.9 t / hである。

【0057】

続いて、この天然ガスハイドレートスラリーを脱水器（図示せず）に供給して脱水したところ、濃度57%の天然ガスハイドレートを13.9 t / h製造することができた。その内訳は、天然ガスハイドレート8.0 t / h（含むメタン1.0 t / h）、水5.9 t / hである。

20

【0058】

(2) ガスハイドレートの再ガス化

ガス需要時に耐圧容器14内の天然ガスハイドレートを再ガス化したところ、天然ガスが2 t / h、5の水が25.8 t / h得られた（4時間で再ガス化の場合。）。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明に係るガス貯蔵方法を実施するためのガス貯蔵設備の概略構成図である。

30

【図2】上記ガス貯蔵設備の作用説明図である。

【図3】貯槽兼脱水器兼再ガス化装置の作用説明図である。

【図4】ガス需要時の作用説明図である。

【図5】ガス需要調整の適用例を示す説明図である。

【図6】実施例1の適用図である。

【図7】実施例2の適用図である。

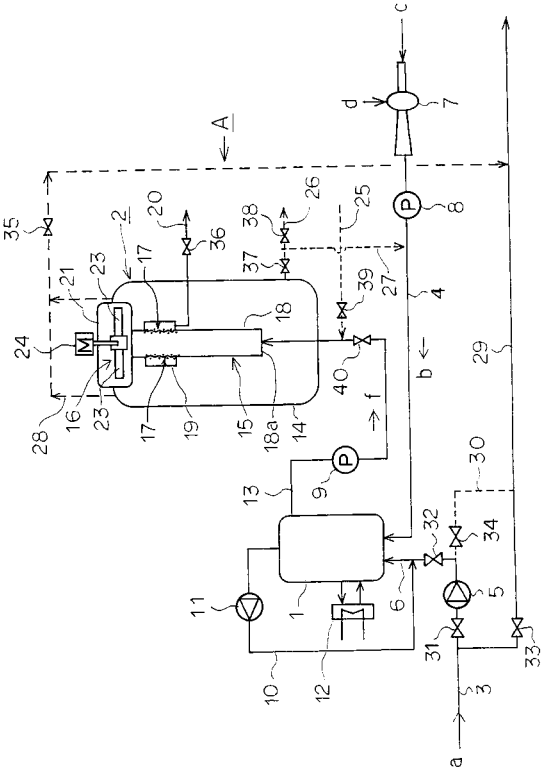
【符号の説明】

【0060】

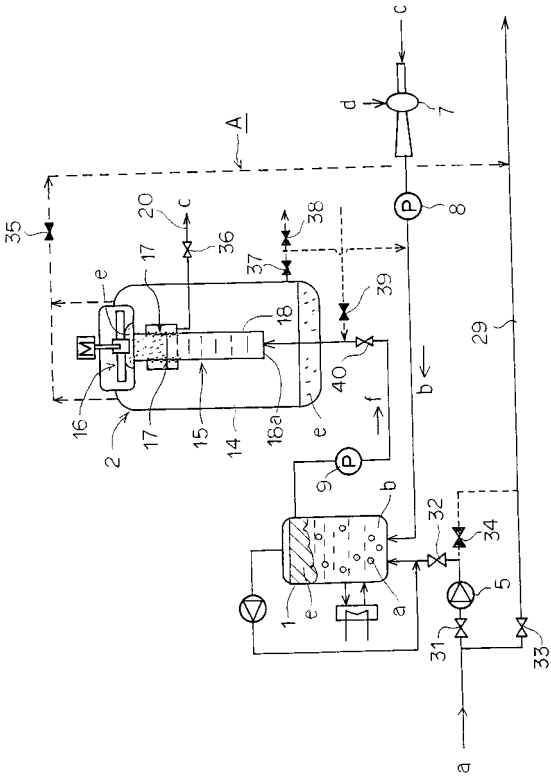
- a メタンを主体とするガス
- c 水
- e ガスハイドレート
- f ガスハイドレートスラリー
- i 水
- 14 耐圧容器
- 15 脱水器
- 16 払出し手段
- 17 濾過部

40

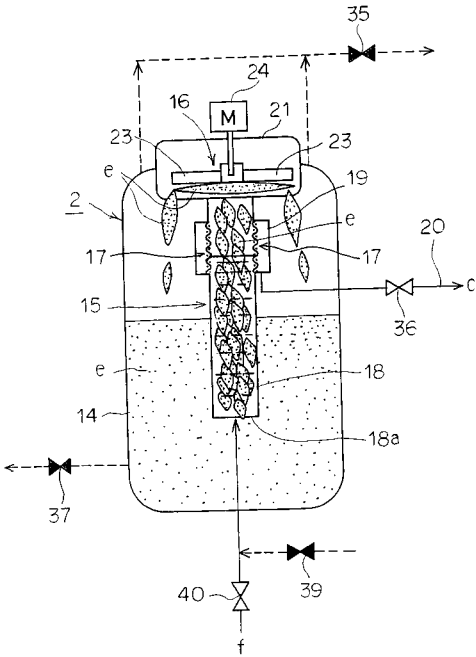
【図 1】



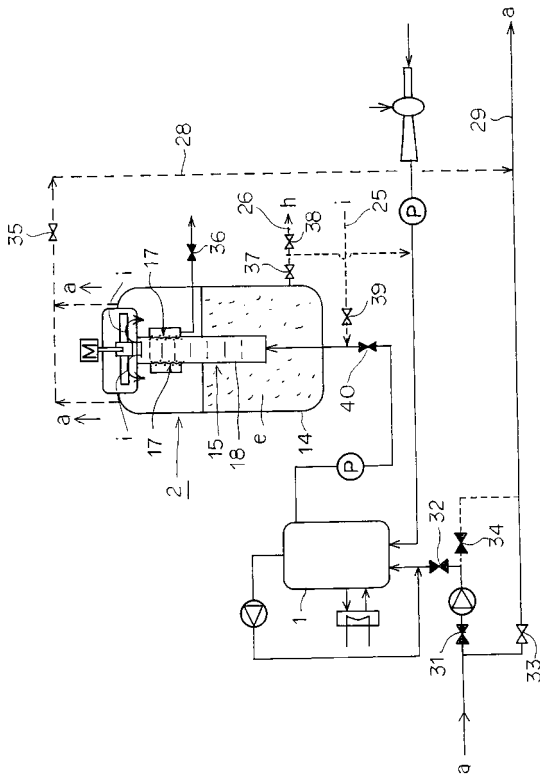
【図 2】



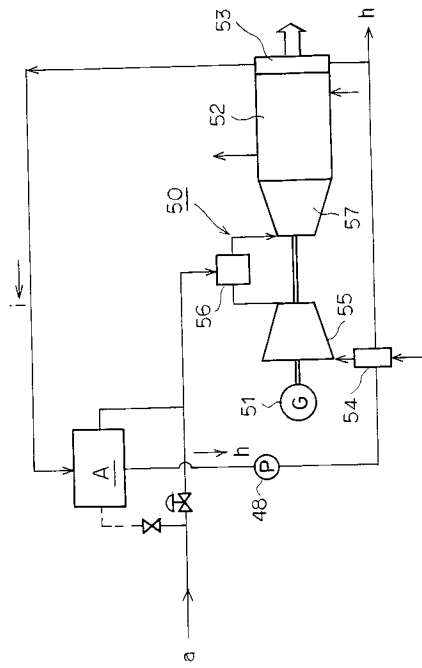
【図 3】



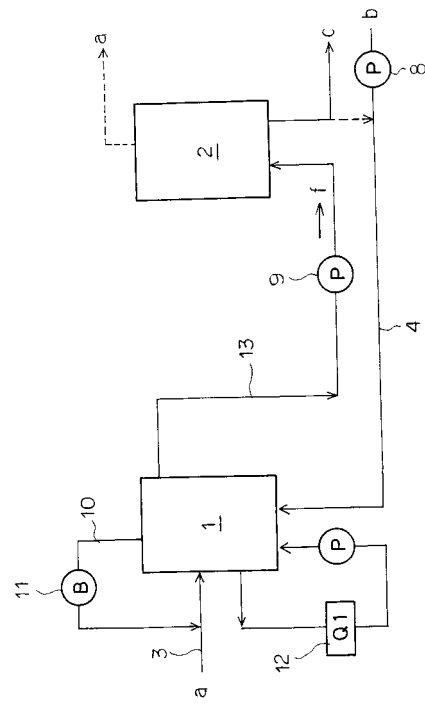
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

