

図-2 CO₂の相平衡図
(温度：圧力)

引されている。L-CO₂は常に下限（三重点）と上限（臨界点）の間に制御されねばならない。タンクローリ輸送（3～10t）も昇圧の危険を避けるために40℃以下に制限され、需給地点距離も長距離は困難で100 km以下が普通である。

L-CO₂の密度は、温度依存性がかなり大きい、上記条件では水と同様とみなしてよい。CO₂の液化の所要エネルギーは、表1の液化潜熱および圧縮動力から成り、約650～700MJ/t-CO₂で、ほぼ燃焼排煙からの濃縮回収に必要なエネルギーと同水準である。ただし、表1のように低温のL-CO₂を得る場合ほど、僅かながら冷熱所要量は増大する。

表1 液体CO₂の物性

温度 (°C)	20	0	-20	-35	-50
圧力 (kg/cm ²)	58.5	35.5	20.0	12.3	7.0
密度 (kg/ℓ)	.77	.925	1.03	1.09	1.15
潜熱 (J/g)	155	235	284	312	337

固体CO₂ (S-CO₂、ドライアイスと俗称)は、L-CO₂を冷却して図-2のB点に移動させれば得られるが、生成するS-CO₂の熱伝導性が悪いので外熱方式は不可能で、実際にはL-CO₂の断熱膨張によって作られる。図-3のA (L-CO₂)を断熱的に圧力を降下させC点に達すると左右に分かれ、固体Bおよび気体Dを与える。距離BC：CDによってS-CO₂収率は定まる。原液温度を下げれば収率を増大できるが、図-4のように顕著な増加ではなく、しかも三重点に接近するので操作上好ましくない。

実際には気体Dをすべて回収し加圧後に冷却してL-CO₂を再生、全量をドライアイスに転換することが実

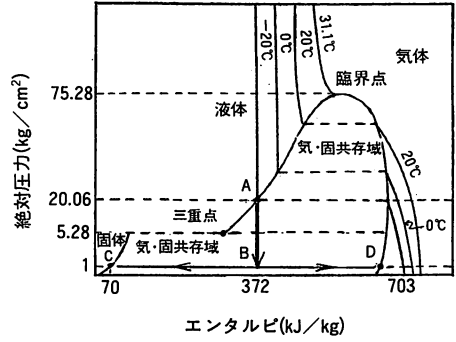


図-3 CO₂のモリエル線図
(圧力：エンタルピー)

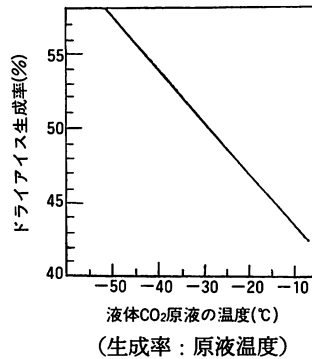


図-4 ドライアイスの収率
(生成率：原液温度)

施されている。なお、図-4の横軸目盛りからS-CO₂の製造にはL-CO₂製造の約2倍の冷熱が必要なことがわかる。

2.2 低温液化ガスタンカーの負担度評価

液化ガスのタンカー輸送は、石油タンカーとの比較において種々の不利な点がある。すなわち、低温の維持（断熱壁）、加圧（あるいは温度上昇による圧力変動）、積荷のボイルオフ損失・漏洩・保安、積荷低比重のための船体不安定、などがある。これからは積荷ガス種ごとに基だしく異なり、LNG船、LPG船、LH₂船などについての比較論⁷⁾においても、液体CO₂ (L-CO₂) タンカーの問題点を予想するに十分な評価基準はまだ示されていない。

巨大量・長距離輸送方式としては、液体（石油）、固体（石炭）、液化ガス（LPG、LNG）輸送のいずれでも巨大タンカーが最も輸送エネルギー効率に優れている⁸⁾ことは明らかである。流体抵抗はタンカー容積ではなく表面積に比例するので、2/3乗則に近いスケールメリットが現れる。さらに、低温タンカーでは、環境からの熱浸入を防ぐためにも、比表面積の少ない巨大タンカーが好ましい。

2.2.1 タンカーの容積ネックと重量ネック

表2 各種積荷の比重と温度

物質	重油	軽油	メタノール	LPG	LNG	LH ₂	L-CO ₂	L-CO ₂	S-CO ₂ (無空隙)
比重(水)	.95	.85	.79	.58	.43	.07	.77	1.03	1.56
温度(°C)	常温	常温	常温	-42	-161	-253	常温	-20	-78

容積ネック．タンカー輸送性の支配因子としては、第一に船体の大きさをきめる積荷容積である。比重が水より軽くても、船体を積荷より縮小できないので、積荷の軽量メリットは現れない^{1) 4)}。表2¹⁹⁾に各種積荷の比重と温度をまとめる。水より軽いLPG, LNG, LH₂などでは、乾舷が高くなり船体が不安定になる。常温高圧L-CO₂も経過するが、市販形の-20°Cは液化ガスには珍しく水と同比重で適合性がよい。

重量ネック．一方、水より比重の重い積荷においては、船の浮力を維持するために見かけ比重1以下にすべく空隙を必要とし、船体の大きさは実容積と無関係に、重量が支配する。石炭船や鉱物運搬船の多くに見られる。結局、積荷容積・重量のいずれか不利な方で支配されることになる(図-5)。



図-5 積荷の容積ネックと重量ネックの概念図

S-CO₂は水の約1.5倍の比重で重量ネックに属する。しかし、後述のように雪状ドライアイスでは圧縮成形しても10%程度の空隙が残る、30%空隙率に止めれば水と同比重に調整することは可能である。

2.2.2 低温液化ガスの負担度

断熱．保冷の負担度は断熱に係るもので、常温T₀との温度差[T₀-T]比例する(Tは沸点)。断熱壁は厚いほどよいが、船体容積を増大させるのでboil off損失と見合う適当な妥協点(LPGで1・1倍、LNGで1.3倍)を求めることになる。

ガス液化．他方、超低温においてはガス液化の仕事量ΔEは凝縮熱ΔHを大幅に上回り、(絶対零度で液化仕事量は無限大)低温ガス液化の主要な負担となる。製造時のみならず輸送中でもboil off分の再液化にも関与する。ΔE/ΔHは高温(T>T₀)では、熱機関の熱効率に相当し、低温(T<T₀)では性能指数と呼ばれるものであって、次の近似式で表される。表3に示すように常温液化可能ガスで零、-100°C以下で急増する。

$$\Delta E / \Delta H = (T_0 - T) / T$$

上記の断熱(保冷)及びガス液化は、タンカー輸送性の最も典型的な支配因子である。比較の便宜のために、表3に各種液化ガスに関連する[T₀-T]および[T₀-T]/Tの値をまとめた。定性的な輸送負担度順位は、これでほぼ予見できるが、より定量的な比較にはこれだけでは不十分である。

表3 液化ガスにおける負担因子

沸点 K	断熱因子(T ₀ -T)	液化因子(T ₀ -T)/T
300 (温室)	0	0
253 (市販L-CO ₂)	47	0.19
231 (LPG)	69	0.3
195 (S-CO ₂)	105	0.53
111 (LNG)	190	1.7
20 (LH ₂)	280	14
0 (絶対零度)	300	∞

断熱保冷及び液化の技術的負担度を総合して具体的に表示する方法は、まだ確立していないが、目安として相対評価には、両者を加味した式⁴⁾が著者らによって提案されている。

$$\text{負担度} = A(T_0 - T) + B(T_0 - T) / T$$

ここで両因子の寄与の度合いを表すA, Bはタンカー技術から経験的に定まるべき係数である。ただし、超低温液化ガスではB項が支配的になることは明瞭である。CO₂のケースでは、液化負担が急増する領域に入る直前であること、および常温加圧にて液化できる限界に近い(臨界温度31°C)ことが特徴であり、これはCO₂輸送形の決定において大いに活用されるべき要素である。

2.2.3 CO₂タンカーの特性

冷凍タンカーとしての特色をまとめる。

- (1)燃焼性がない：空気漏れ込みでも保安上の危険が少ない。
- (2)再液化が容易：圧縮高温ガスの冷却熱源として海水が使える。
- (3)2次防壁・2重殻構造が保安上からは必要でなく、熱伝導のみが問題：再検討の余地。
- (4)帰り船には合成燃料を積むシステム上の要請があるので、船体熱伸縮防止に冷積荷を残して置く方法を

採用できない。

- (5)L-CO₂の場合には、固相転移を起こす低温限界(-56.6℃)がある。

2.3 中低温・中圧型液体CO₂タンカー

常温・高圧型液体CO₂タンカーは、高圧ポンベの延長線状にあり、耐圧器重量が過大となるので今回の検討対象としない。一般の市販L-CO₂(20気圧・-20℃、図-2のA点)では高圧に過ぎるため、L-CO₂タンカーについては、冷却して圧力を低下させ高圧ガス規制のない-50℃・7気圧を選ぶ¹⁰道がある。しかし、

- (1)やはり常圧容器は使用できないので、1~10気圧での中低圧メリットが生かせる余地はそれほど大きくない。

(2)三重点接近による爆発的気化の危険性。

- (3)巨大タンカーの耐圧信頼性の問題、などがあり非常に高価な船となる恐れがある。

2.4 低温・常圧型固体CO₂タンカー

(ドライアイスタンカー)の可能性

常圧・冷凍型では液体のCO₂は存在できず、常圧の輸送形としてはS-CO₂のみが可能である。図-2のA点→B点に輸送形を切り替えることの是非を検討する。S-CO₂はタンカー積荷として次のような利点がある。

- (1)断熱性が良好：市販の圧縮成形ドライアイス(比重1.4~1.5)の熱伝導度は0.04kJ/m・h℃と低いが、さらに雪状に噴出したS-CO₂は3割いてどの空隙を保有するので、熱伝導度はさらに低下する。(ちなみに、氷の熱伝導度は7.9kJ/m・h℃であるが、雪は2kJ/m・h℃以下である)
- (2)S-CO₂の比重：常圧昇華点の-78.2℃において真比重1.56、-100℃において1.59で実用的にはほぼ一定と見てよい。L-CO₂が固化する時に大幅に収縮するので(対称性の高い分子の特徴)、上部に空間を生じタンカー積荷安定性を増す。

一方、問題点としては、次の諸点が指摘できる。

- (3)荷役：固体の積込み・積出しは煩雑であり、空気接触→揮発損失を伴う。
- (4)S-CO₂生成にはL-CO₂生成の2倍の冷熱が必要。
- (5)低温化による冷熱伝導の増大。

問題点(3)については、積み込みの場合に限っても次のような選択枝(3-1~3-3)があり、今後の課題となる。

- (3-1)ばら積みタンカーの石炭荷役に準じて、巨大なS-CO₂塊を形成して積込む。
長時間かかると揮発損失が問題。

(3-2)S-CO₂を詰めたコンテナを荷役する。

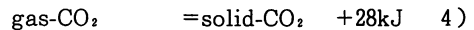
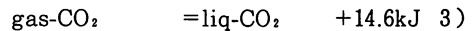
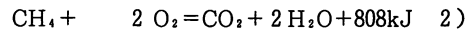
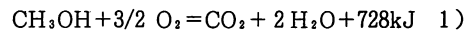
(3-3)加圧L-CO₂パイプラインで船倉に注入し、気化したCO₂を船上または船側で加圧液状・海水冷却して全量ドライアイス化する。断熱性のよい雪状S-CO₂を直接積み込むことができる(オンサイト固~液交換のメリット)

問題点(4)の熱損失については、CO₂リサイクルシステム全体のエネルギー収支の中での比率を検討する。表4に、固~液CO₂関連エネルギー値をまとめた。

表4 代表的な液体および固体CO₂の熱的性質

	L-CO ₂ (-20℃)	L-CO ₂ (-78.9℃)
圧力(kg/cm ²)	20	1
蒸発潜熱(kJ/kg)	284	573
顕熱(kJ/kg)	53.5	64.4
冷熱[計](kJ/kg)	337	637
同上(kJ/mol-CO ₂)	14.6	28.0

この冷熱量は一部分、冷熱利用によって仕事として回収できるが、全量放棄すると仮定した場合の損失率を示そう。システムの中で需要地に達する燃料をメタノール(まはメタン)とした場合、L-CO₂またはS-CO₂を生成に要するエネルギー負担率を次式から計算する。



これによると、L-CO₂生成熱は2%(1.8%)、またS-CO₂生成熱は3.8%(3.4%)、(それぞれカッコ内はメタンベース)のエネルギー損失率に相当する。この数値は合成プロセスや輸送のエネルギー損失率(現状技術からは約30%、10%程度)と比較すれば小さいといえる。

問題点(5)の低温化による冷熱伝導の増大については、熱伝導は温度差に比例するので、S-CO₂(-78.9℃)がL-CO₂(-20℃)に比べて常温との温度差が2倍増加する点が不利である。しかし固体では対流熱伝導が起こらず、さらに雪状S-CO₂では空隙を含むために熱伝導性が半減するはずで、まだ実証されていないが、むしろL-CO₂より冷熱損失を抑制することが容易になると見られる。

2.5 その他のCO₂タンカー

2.5.1 中低温・中圧型CO₂水和物タンカー

(ドライアイスシャーベット形)

加圧・冷却条件緩和のためには、CO₂水和物（6CO₂・46H₂O）も有力な候補の一つである。0℃・12.5気圧以上で比重1.11の水分子による包接化合物が生成（生成熱60KJ/mol）し、10℃・40気圧で安定に存在できる¹¹⁾。この物質は天然にも高圧・低温の深海低において見出された¹²⁾。

ただし、次のような問題点がある。

- (1)上記組成ではCO₂担持重量率が少なくなり（約1/4）タンカー負担が増大すること。
- (2)常温付近では高圧型とならざるを得ないこと。
- (3)CO₂積み込みに際して加圧・生成反応の速度が知られていない。

2.5.2 常温・中圧型炭酸溶液タンカー

CO₂ガスは15℃の水に等容積溶解（0.2重量%）し、0℃では1.71倍容溶解する。CO₂分圧をたかめればほぼ比例して溶解度は増加するが、これでは高圧ガスボンベに比べて体積的に、ほとんど縮小されない。メタノールにはこの5倍量、アセトンには7倍量溶解するが、それでもまたCO₂ガス液化における収容量増大（約500倍）に比べて少なすぎ、大量輸送用には不利である。

3. まとめ

巨大量の排出CO₂と巨大な太陽エネルギー資源を利用してCO₂リサイクル資源化システムを構成する提案がある。このシステムのネックの一つが回収CO₂をエネルギー産地へ輸送する方法である。LPG、LNGと同様に液化ガス輸送法をCO₂輸送に適用する試みがあるが、問題が多く、輸送形態を全面的に見直した。

- (1)常温・高圧型液体CO₂タンカー（従来型）。小型に限られる。巨大タンカーの加圧は危険である。
- (2)中低温・中圧型液体CO₂タンカー。高圧規制のない10気圧以下で使用するには-40℃以下が必要である。CO₂は液相領域が狭く、減圧・冷却によって突然固体とガスによる事故も危惧される。
- (3)低温・常温型固体CO₂タンカー（ドライアイス型）。常圧・冷凍型では液体のCO₂は存在できず、輸送形としては固体CO₂のみ可能である。荷投手段として液体CO₂を船倉へ供給して固体CO₂に変換すると、断熱性の優れた雪状の固体CO₂を充填できる。
- (4)中低温・中圧型CO₂水和物タンカー（ドライアイスシャーベット型）。CO₂水和物は10℃、40気圧で安

定に存在できるが、CO₂担持率が小さく、タンカー負担が増大する。

- (5)常温・中圧型炭酸溶液タンカー。CO₂は水に等容積溶解（約0.2重量%）するに過ぎない。メタノール、アセトンには数倍溶解するが、それでも担持率が少なすぎる。

これらCO₂巨大輸送型の長所・短所、タンカー適性などを論じた結果、多くの課題を含むものの、低温・常圧固体型CO₂タンカーが最も可能性が高いと認めた。

参考文献

- 1) NEDO, RITE, エネルギー・資源学会：「自然エネルギーによるCO₂グローバルリサイクルシステムの可能性調査」NEDO-ITE-9002-5, 地球環境産業技術推進事業。(1991)
- 2) 佐野 寛, 石井英一：「エネルギーと地球環境の同時解決を目指して」エネルギー・資源, 11(2), 5(1990)。
- 3) 佐野 寛：「海外エネルギー輸送」サンシャインジャーナル, 11(1), 13(1990)；H.Sano：“Introduction of Energy from Foreign Countries”, Sunshine Journal, No. 2, 15(1991)。
- 4) 佐野 寛, 本庄孝子, 相馬芳枝：「二酸化炭素回収を伴う新エネルギー利用CO₂制御システムに関する研究」, 大工試季報 42(1), 16(1991)。
- 5) 佐野 寛, 本庄孝子, 相馬芳枝：「液CO₂輸送と液H₂輸送の比較評価」, 第10回エネルギー・資源学会研究発表会, 2B2-1, 135(1991)。
- 6) 佐野 寛：システム/制御/情報, 35(), 563(1991)。「新エネルギー利用によるCO₂リサイクルシステム」
- 7) 糸山直之, 友井武人, 湯浅和昭：「船舶とエネルギー技術」, エネルギー・資源, 12(2), 162(1991)。
- 8) 赤木新介：「輸送手段とエネルギー」, エネルギー・資源, 12(2), 155(1991)。
- 9) 竹内英兒, 萩本和彦：「海外クリーンエネルギー輸送」, 燃協誌, 70(1), 40(1991)。
- 10) エンジニアリング振興協会：「石油代替エネルギー等の輸送技術に関する調査」-海外クリーンエネルギー輸送システム-, NEDO-P-9006, 299P(1991)。
- 11) 川崎成武：工業技術1986-5, 29。「化学蓄冷材」；河端淳一ら：「包接水和物によるCO₂の固定化」応用物理学会北海道支部講演会, A46(1989)。
- 12) H. Sakai, et al.; Science, 248, 1093(1990)。「Venting CO₂-rich fluid and hydrate formation in OKINAWA Trough」
- 13) 燃料協会：燃料便覧, p.395, p.406, p.427, p.455, コロナ社(1984)；日本化学会；化学便覧・応用化学編I, p.300, p.428, p.457, 丸善(1986)；燃料及び燃焼社：実用熱管理計算図表集, p.47, p.50, p.587(1978)；GMELINS HANDBUCH, KOHLENSTOFF Teil C-lieferung 1, p.377~379(1970)。