

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13710

研究課題名（和文）準包接水和物の特異なガス分離特性の解明と発現する熱力学条件の探索

研究課題名（英文）Analysis for unique gas separation properties of semiclathrate hydrates and their thermodynamic conditions

研究代表者

室町 実大（Muromachi, Sanehiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：50711785

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：アンモニウム塩等のイオン性物質の水溶液から生成する準包接水和物は、特異なCO₂ガス分離特性を有していて、常温低圧でガス分離媒体として利用できる。本研究では、メタンや二酸化炭素、水素等の混合ガスについて、相平衡条件の測定やガス分離特性、水和物構造の分析を行い、準包接水和物の特異なガス分離特性のメカニズムと発現条件の解明に取り組んだ。4種類のイオン性物質を用い、水溶液濃度や温度圧力条件等をパラメータとして実験を行った。H₂ + CO₂混合ガス、CH₄ + CO₂混合ガスにおいて試験を行ったところ、準包接水和物では同じイオン性物質であってもガス種によって異なるガス分離特性を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2050年のカーボンニュートラル達成を目指すにあたり、環境適合性の高いガス分離プロセス、CO₂回収プロセスが求められている。イオン性包接水和物は常温常圧に近い温度圧力条件で動作するガス分離媒体であり、本研究によって多様なガス分離特性とその拡張可能性が示された。今後さらに研究を進展させることでイオン性包接水和物のガス分離特性を向上させ、経済性や環境負荷の低いガス分離プロセスの開発につながることを期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, unique CO₂ capture properties of semiclathrate hydrates were investigated by gas separation tests, equilibrium measurements and structure analyses. The experiments were performed on four major ionic substances which form semiclathrate hydrates. Experimental parameters were aqueous compositions of ionic substances, pressure and temperature conditions. Based on the tests under H₂ + CO₂ and CH₄ + CO₂ mixed gases, it was clarified that different gas capture properties can be obtained by semiclathrate hydrates formed with an ionic substance for the different mixed gas systems.

研究分野：熱工学

キーワード：イオン性包接水和物 相変化 ガス分離 CO₂ 結晶

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

準包接水和物(以下、水和物とも称す)は天然ガス資源として日本近海に賦存するメタンハイドレートなどとして知られる包接水和物に類似の物質である。準包接水和物は第4級アンモニウム塩などのイオン性物質の水溶液から生成する。これらのイオン性物質はカチオンとアニオンの組み合わせにより数十種類に及び多様性に富む。イオン性物質のほか、メタンや二酸化炭素などの比較的小さなガス分子は水分子の水素結合ネットワークにより生成するかご状構造(ケージ)に包蔵される。融点が氷点から300 K程度までと高く、常温付近で1 MPa程度の低圧でガスを包蔵することから、蓄冷やガス分離技術等への応用が期待されている。一方、近年エネルギー・環境分野における未利用エネルギー資源の利用やCO₂捕集に関連して、H₂+CO₂、CH₄+CO₂、CH₄+N₂など様々な混合ガスの分離が必要とされている。準包接水和物の特性を利用した効率的なガス分離技術の開発が期待される。

当課題担当者はこれまでの研究で、準包接水和物中でCO₂の分子形状に合わせて歪んだケージ構造を発見し、従来の分子サイズによる分離ではなく分子形状により分離する新たなガス分離メカニズムを提唱した[1-2]。また、最近取り組んだ煙道排ガス(N₂+CO₂混合ガス)の分離技術開発において、準包接水和物の基本構造に起因する特異なCO₂ガス分離特性を見出した[3]。本成果によりガス種に応じて分離特性を制御できる可能性が示されたものの、そのメカニズムはまだ十分に分かっていなかった。

準包接水和物の水和物構造とそのガス分離特性は、イオン性物質と混合ガスの組み合わせにより複雑に変化すると考えられる。準包接水和物の水和物構造には正方晶や斜方晶などいくつかの基本構造がある。イオン性物質やガスが包蔵されるケージのサイズや形状、数は基本構造により異なる。得られる水和物構造は主にイオン性物質により決まるが、ガスが包蔵されるほど構造は安定化されるためガスによっても変化し得る。同じ基本構造であってもイオン性物質やガスに合わせて水和物構造にはわずかな変化が生じる。さらに混合ガス系においては、各ガス成分がそのサイズや分子形状により選択的に包蔵される。以上のメカニズムを理解し制御することでガス分離特性の向上が期待される。また、温度圧力等の条件によって複数の異なる水和物相を生成する多態性(ポリモρφイズム)[4]はガス分離性能を大きく左右すると考えられ、その発生条件の解明が必要である。

2. 研究の目的

水とアンモニウム塩等のイオン性物質から生成する準包接水和物は、常温低圧でガス分離媒体として利用できる。最近明らかになった準包接水和物の有する特異なCO₂ガス分離特性により、多様なガスに対してイオン性物質を適切に組み合わせることで高いガス分離特性を発現できる可能性が示された。しかしながら、そのメカニズムや発現条件はいまだ解明できていない。また複数の異なる水和物相が同時に生成するポリモρφイズム(多態性)もガス分離特性を左右するため、その発生条件の解明が必要である。本研究では、メタンや二酸化炭素、水素、窒素等を組み合わせたエネルギー産業上重要な混合ガスについて相平衡条件の測定、ガス分離特性の分析、水和物構造の分析を行い、準包接水和物の特異なガス分離特性のメカニズムと発現条件を解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究においては、次のフローに沿って実験を行った。相平衡条件の測定:各種イオン性物質の水溶液と単成分あるいは2成分系混合ガスでの水和物の生成条件、すなわち3相(ガス相-水和物相-水溶液相)平衡測定を行う。温度-圧力相図から水和物相の生成・転移条件の他、ポリモρφイズムの発生条件を考察する。測定には温度探索法を用いた。各種混合ガスの分離特性分析:準包接水和物の生成に伴うガスの消費量や混合ガス組成の変化、結晶形状等のデータからガス選択性と包蔵性を分析する。本実験のためガラスセルにより容器内部の結晶を観察できるオートクレーブを製作する。水和物構造の分析:準包接水和物の単結晶サンプルを生成し、X線回折法やラマン分光法により水和物構造を分析する。以上の実験から、イオン性物質と混合ガスの組み合わせにより生じる特異なガス分離特性を解明に取り組んだ。

4. 研究成果

まず、H₂+CO₂ガスのガス分離について研究を進めた。準包接水和物を生成する代表的なイオン性物質である Tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) および chloride (TBAC)、Tetra-*n*-butylphosphonium bromide (TBPB) および chloride (TBPC) を用い、H₂+CO₂ガス加圧下にて準包接水和物を生成した。ガス分離特性分析試験に先立って、水和物の生成条件を取得した。水溶液中のイオン性物質濃度により水和物の生成温度圧力条件は大きく変化するため、10、20、30 mass%の3通りの水溶液濃度について生成条件の測定を行った。測定圧力範囲は1-5 MPa とし

た。測定結果から、イオン性物質によりいくつかの異なる水和物相が生成していること、また同じイオン性物質であっても水溶液濃度や温度圧力条件により異なる水和物相を生成することが示唆された。

次に、昨年度取得した相平衡条件データに基づいて $H_2 + CO_2$ 混合ガスについてガス分離特性分析試験を行った。各実験条件において、水和物の生成駆動力である過冷却度を同程度とし、それぞれのイオン性物質により生成する準包接水和物の H_2/CO_2 分離特性を試験した。主なパラメータはイオン性物質の水溶液濃度である。実験結果を図1に示す。各イオン性物質から生成する水和物中の CO_2 ガス包蔵量は、イオン性物質の水溶液濃度によって異なる関係を持つことが分かった。TBAC および TBPB は水溶液濃度の増加によって CO_2 ガス包蔵量も増加した。 CO_2 包蔵量は TBPB 水和物が最も高く、TBAC

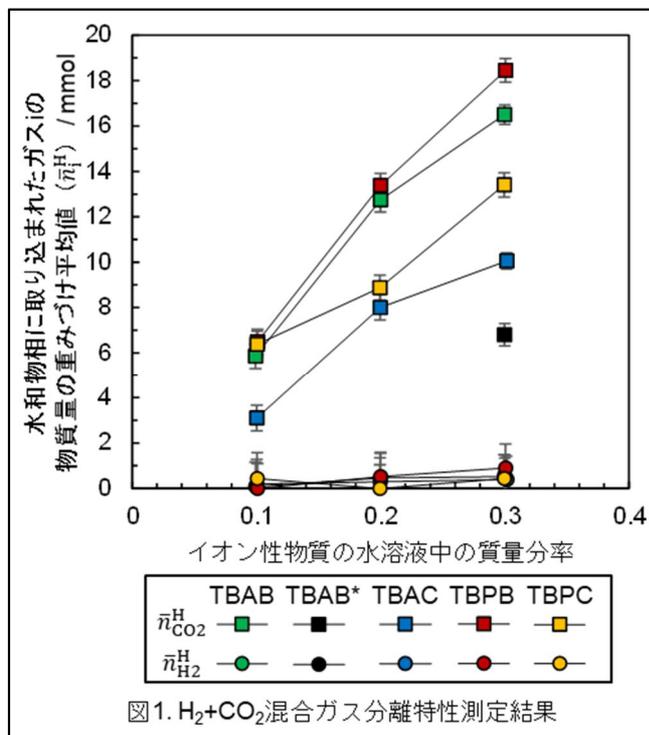


図1. $H_2 + CO_2$ 混合ガス分離特性測定結果

水和物は TBPB 水和物よりも低い CO_2 ガス包蔵量を示した。これは、昨年度の研究によって示された結晶構造の違いによるものと考えられる。TBPC 水和物は、低い濃度では TBPB 水和物と同等の CO_2 ガス包蔵量を示し、高い濃度では TBAC 水和物に近い値を示した。一方で、TBAB はある水溶液濃度以上で、過冷却度のわずかな違いにより大きな CO_2 ガス包蔵量の増減を示した。(図1中、質量分率 0.3 において TBAB と TBAB* で CO_2 ガス包蔵量が大きく異なる。) これは、ガスを包蔵する水和物相の生成が、TBAB 濃度の増加により抑えられたためと考えられる。以上の挙動は昨年度に取得した相平衡データの挙動とも一貫性があり、合わせてこれらの準包接水和物 H_2/CO_2 ガス分離特性についての理解が得られた。

$CH_4 + CO_2$ 混合ガスについても同様のプロセスにてガス分離特性分析試験を行った。 CH_4 濃度はおよそ 50 mol%、試験圧力を 5 MPa とした。水溶液濃度は質量分率にして 0.2、0.3 とした。得られた水和物中の CO_2 ガス濃度は、イオン性物質および水溶液濃度により異なる挙動を示した。水溶液濃度 0.2 のときには、TBPC、TBAB、TBAC、TBPB の順に高い CO_2 濃度を示した。一方で、水溶液濃度 0.3 のときには TBPB、TBAB、TBAC、TBPC の順となり、濃度により大きく順序が変化した。各イオン性物質を用いたときの水和物中の CO_2 ガス包蔵量は、概ね水和物中の CO_2 ガス濃度と同じ序列となった。水和物中の CO_2 ガス濃度が比較的高い場合でも、一部の試験条件においてはガス包蔵量が少なかったため、 CO_2 回収量としては他に劣る結果が得られるなど、 $H_2 + CO_2$ 混合ガスを用いた場合とは異なる挙動であり、同じイオン性物質であってもガス種によって異なるガス分離特性を示すことがガス分離特性試験によって明らかとなった。

<引用文献>

- [1] Muromachi S, Udachin KA, Alavi S, Ohmura R, Ripmeester JA. Selective occupancy of methane by cage symmetry in TBAB ionic clathrate hydrate. Chem Commun 2016;52:5621-4. <https://doi.org/10.1039/C6CC00264A>.
- [2] Muromachi S, Udachin KA, Shin K, Alavi S, Moudrakovski IL, Ohmura R, et al. Guest-induced symmetry lowering of an ionic clathrate material for carbon capture. Chem Commun 2014;50:11476-9. <https://doi.org/10.1039/C4CC02111H>.
- [3] Hashimoto H, Yamaguchi T, Ozeki H, Muromachi S. Structure-driven CO_2 selectivity and gas capacity of ionic clathrate hydrates. Sci Rep 2017;7:17216. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17375-1>.
- [4] Hashimoto H, Yamaguchi T, Kinoshita T, Muromachi S. Gas separation of flue gas by tetra- n - butylammonium bromide hydrates under moderate pressure conditions. Energy 2017;129:292-8. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.074>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Muromachi Sanehiro | 4. 巻 506 |
| 2. 論文標題 Phase equilibrium data for semiclathrate hydrates formed with tetra-n-butylammonium (bromide or chloride) and tetra-n-butylphosphonium (bromide or chloride) under hydrogen + carbon dioxide pressure | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria | 6. 最初と最後の頁 112389 ~ 112389 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2019.112389 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Muromachi Sanehiro | 4. 巻 223 |
| 2. 論文標題 CO2 capture properties of semiclathrate hydrates formed with tetra-n-butylammonium and tetra-n-butylphosphonium salts from H2 + CO2 mixed gas | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Energy | 6. 最初と最後の頁 120015 ~ 120015 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.energy.2021.120015 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Sanehiro Muromachi |
| 2. 発表標題 Gas capture properties of semiclathrate hydrates - water based materials |
| 3. 学会等名 HYDROGENIUS & I2CNER Joint Research Symposium (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 室町実大 |
| 2. 発表標題 H2 + CO2 混合ガスのセミクラスレートハイドレート生成条件 |
| 3. 学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|