

平成21年 6月19日現在

研究種目：若手スタートアップ
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19810028
 研究課題名（和文） セミクラスレートハイドレートスラリーを用いるガス吸収・分離技術に関する基礎研究
 研究課題名（英文） Fundamental Study on Gas Absorption and Separation Processes by Using Semi-Clathrate Hydrate Slurry
 研究代表者
 牧野貴至 (MAKINO TAKASHI)
 神戸市立工業高等専門学校・応用化学科・講師
 研究者番号：70455153

研究成果の概要：気体包接水和物を含む固液混合液を利用するガス吸収・分離技術について研究した。包接水和物を形成する分子に依存して優先的に除去可能なガス・混合液のガス吸収量が増加することを明らかにし、分離対象に応じた固液混合液の選択基準を明確化した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：ガスハイドレート ガス吸収・分離 省エネルギー技術 四級アンモニウム塩

1. 研究開始当初の背景

ガスハイドレートは水分子が水素結合して構築した籠中に、ゲスト分子が包接された固体結晶である。一般的にゲスト分子とホスト水分子間に水素結合は生じない。ガスハイドレートの熱力学的安定性は包接されるゲスト分子に依存するため、この差を利用して混合ガスの選択的分離が可能である。ガスハイドレート相には水相より多量のガスを吸収できるため、ガスハイドレートを含むスラリーは従来の物理吸収法をはるかに上回るガス吸収量を達成できる。しかし、短所としてガスハイドレートは生成のために低温・高圧環境を必要とするため、要求されるエネルギー量が大きいことが問題とされている。

この問題点を解決できるゲスト分子として、本研究ではハロゲン化四級アンモニウムに注目した。ハロゲン化四級アンモニウムをゲスト分子とするガスハイドレート（セミクラスレートハイドレート、以降SCH）は、通常のガスハイドレートと異なり、ゲスト-ホスト間に水素結合が形成されており、大気圧下・室温付近でも安定に存在できる。また、我々の研究グループにおいて、一部のハロゲン化四級アンモニウムSCHはガスを包接できることを見出した。すなわち、SCHはとても穏やかな条件下で生成・分解する（ガスを吸収・放散する）ため、SCHスラリーは省エネルギーかつ効率の良いガス吸収媒体になりうる。

化学工業のみならず、エネルギー、環境保全に関する技術において、分離プロセスは一般的に大きなエネルギー割合を占める。したがって、分離プロセスの省エネルギー化と高効率化は多岐にわたる化学プロセスにおいて重要な研究課題である。また、大規模プラントに利用される分離方法としては、吸収法によるガス分離プロセスが望ましいとされる。そこで本研究では、大規模プロセスに適用できる混合ガス分離技術として、SCHスラリーを吸収溶媒とする新規ガス吸収・分離法の開発を提案する。SCHの生成・分解には大幅な温度・圧力変化を必要としないため、従来の化学吸収法の欠点である溶媒再生に伴う膨大なエネルギーをカットできる。また、液相だけではなく固相へガスを濃縮して吸収させるため、従来の物理吸収法で問題となっていたガス吸収量の少なさを改善できる。したがって、本技術は従来法と比較して、省エネルギー・高効率であると言える。

2. 研究の目的

本研究の目的は、SCHスラリーを利用する混合ガス吸収分離法の省エネルギー化・高効率化を実現できるゲスト分子の探索である。SCHの熱力学的安定性、結晶構造はゲスト分子の種類に強く依存する。包接されるガスの種類、その際の熱力学的安定性の変化、ガス包接量などが変化することが予測されるため、分離プロセスに最適なゲスト分子を見出すことが必要不可欠である。

本研究ではハロゲン化テトラブチルアンモニウム（フッ化物：TBAF、塩化物：TBAC、臭化物：TBAB）に注目した。いずれの四級アンモニウム塩もSCHの生成およびSCHへのガスの包接が確認されたものである。また、ガスは水素、窒素、メタン、二酸化炭素、エタンを選択した。

3. 研究の方法

三相平衡関係測定

包接されるガスの種類、ガスを包接したSCHの熱力学的安定性は相平衡測定により評価した。まず、乾燥した耐圧ガラスセル内にハロゲン化四級アンモニウム水溶液を導入し、試料ガスでバブリングすることで空気を除去した。冷却・攪拌によりSCHを生成させた後、温度をステップ状に変化させた。温度操作は各温度で平衡状態に到達（圧力が一定）に到達した後に行った。セル壁面を通して内部を観察し、SCHの最後の粒子が消失した温度を三相平衡温度とした（初期溶液組成と平衡溶液組成を一致させるため）。なお、温度と圧力の測定精度は0.06 K、0.02 MPaであった。

ガス包接量測定

SCHスラリーへのガス吸収量は p - V - T 関係より測定した。まず、一方の高圧セル内に水溶液を、他方のセル内に試料ガスを導入した。続いて、2つの高圧セルを恒温槽に浸け、系全体を熱平衡に到達させた。熱平衡に到達した後、セルを隔てるバルブを開放し、ガスと水溶液を接触させ、冷却・攪拌によりSCHを生成させた。平衡状態に到達した際の温度と圧力から気相に存在するガス物質量を求め、仕込みガス物質量と比較してガス吸収量を決定した。なお、測定圧力は2 MPa、測定温度は各系の三相平衡温度から10 K低い条件とした

4. 研究成果

(1) TBAB SCH 系相平衡関係

TBAB+水素、+窒素、+メタン、+二酸化炭素、+エタン系の三相平衡曲線を Fig. 1 に示す。測定に使用したTBAB水溶液のTBABモル分率は0.0370である。本実験の測定範囲内において、エタン系以外では加圧に伴い平衡温度が上昇していたことから、エタン以外のガス全てが包接されることを明らかにした。また、三相平衡温度は水素、窒素、二酸化炭素、メタンの順に高くなり、メタンと二酸化炭素の三相平衡温度はほぼ等しい。

一方、一般的なガスハイドレートの相平衡温度は、水素、窒素、メタン、二酸化炭素の順に上昇する。特にメタン、二酸化炭素は構造I型と呼ばれる結晶構造を形成する。構造I型にはTBAB SCHと同じく12面体のケージが存在し、構造I型においてはメタンを包接したケージの方が二酸化炭素を包接したケージよりも構造全体のケミカルポテンシャルが低下する。ガス包接可能なケージとし

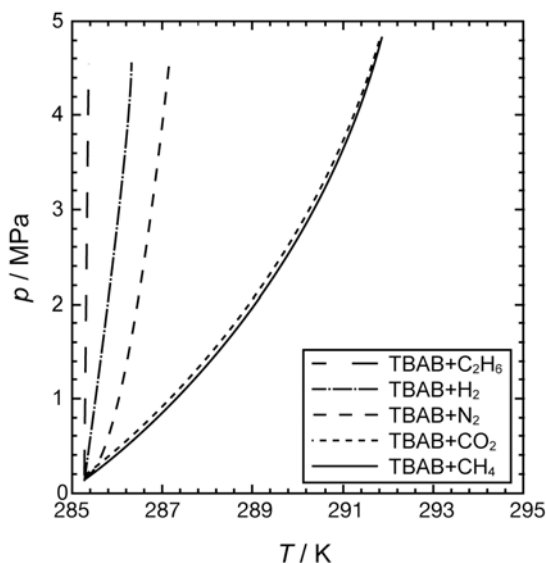


Fig. 1 TBAB SCH 系の三相平衡曲線。 p : 平衡圧力, T : 平衡温度。

て12面体ケージのみを有するTBAB SCHはメタン系の方が平衡温度が高くなることが予測されたが、本研究の成果とは異なっている。したがって、TBAB SCHの12面体ケージはやや歪んだ、もしくは大きい空間を持っているため、メタンよりも二酸化炭素に適した形状を提供しているものと推測される。

(2) TBAC SCH 系相平衡関係

TBAC+水素、+窒素、+メタン、+二酸化炭素、+エタン系の三相平衡曲線を Fig. 2 に示す。測定に使用した TBAC 水溶液の TBAC モル分率は 0.0323 である。本実験の測定範囲内において、エタン系以外では加圧に伴い平衡温度が上昇していたことから、エタン以外のガス全てが包接されることを明らかにした。また、三相平衡温度は水素、窒素、メタン、二酸化炭素の順に高くなる。

TBAB SCH 系での議論に基づくと TBAC+メタン系の平衡温度が二酸化炭素系の値を上回るようになるが、本研究の成果は明らかに逆の傾向を示している。すなわち、TBAB SCH よりもさらに大きい(二酸化炭素に適した)空隙を TBAC SCH の12面体ケージが有していることが示唆される。

TBAC+メタン系の三相平衡曲線は 3 MPa 付近で傾きが不連続に変化している。この不連続点においてガスハイドレート構造が相転移している。TBAC \cdot 30H₂O (TBAC モル分率は 0.0323) より水和数の高い TBAC SCH へ構造相転移したと考えられ、また、メタンの包接量も急激に増加していることが予測される。

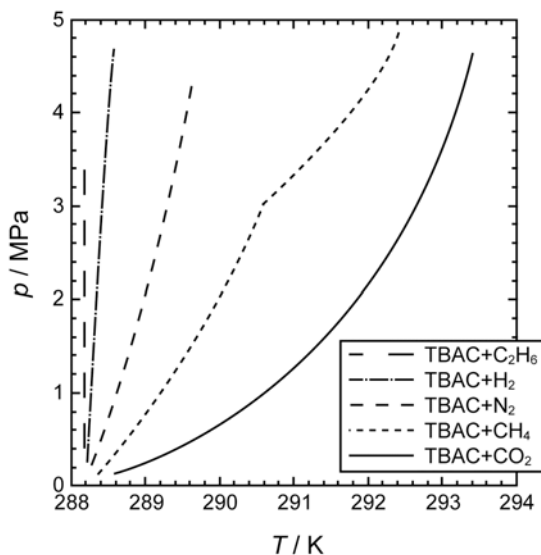


Fig. 2 TBAC SCH 系の三相平衡曲線。p : 平衡圧力, T : 平衡温度。

(3) TBAF SCH 系相平衡関係

TBAF+水素、+窒素、+メタン、+二酸化炭素、+エタン系の三相平衡曲線を Fig. 3 に示す。測定に使用した TBAF 水溶液の TBAF モル分率は 0.0345 である。本実験の測定範囲内において、エタン系以外では加圧に伴い平衡温度が上昇していたことから、エタン以外のガス全てが包接されることを明らかにした。なお、エタン系で生成している TBAF SCH の平衡温度はガスの包接が確認された水素系と比較して高い。エタン系では、ガス包接能力を有さないものの、やや高い分解温度を持つ結晶構造が形成されていると推測される。

素、+エタン系の三相平衡曲線を Fig. 3 に示す。測定に使用した TBAF 水溶液の TBAF モル分率は 0.0345 である。本実験の測定範囲内において、エタン系以外では加圧に伴い平衡温度が上昇していたことから、エタン以外のガス全てが包接されることを明らかにした。なお、エタン系で生成している TBAF SCH の平衡温度はガスの包接が確認された水素系と比較して高い。エタン系では、ガス包接能力を有さないものの、やや高い分解温度を持つ結晶構造が形成されていると推測される。

三相平衡温度は 3.5 MPa 以下では水素、二酸化炭素、窒素、メタンの順に、3.5 MPa 以上では二酸化炭素、水素、窒素、メタンの順に高くなる。この相挙動は TBAF+二酸化炭素系において SCH の生成が阻害されているためと推測される。フッ化物イオン、二酸化炭素、水が共存していると、二フッ化水素イオンと炭酸イオンが生成する。二フッ化水素イオンは強い水素結合能力を有しているため、ホスト水分子の水素結合を妨害し、SCH 生成に必要なエネルギーが増加している(より低温条件を要求する)ものと推測される。なお、二フッ化水素イオンの生成については F¹⁹ NMR にて確認している。

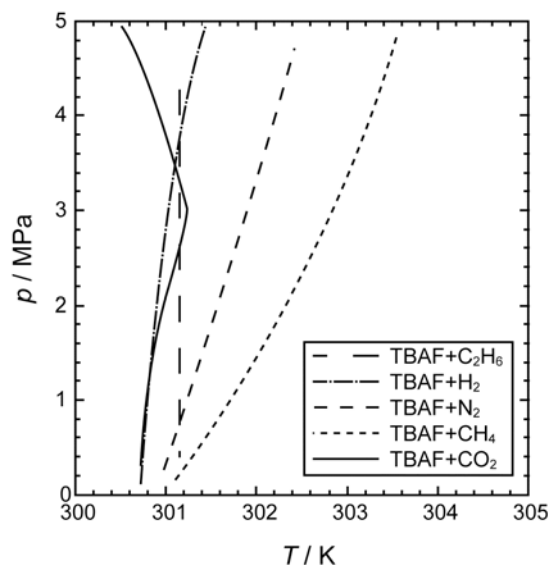


Fig. 3 TBAF SCH 系の三相平衡曲線。p : 平衡圧力, T : 平衡温度。

(4) SCH スラリーへのガス吸収量

TBAB, TBAC, TBAF SCH スラリーへの各ガスの吸収量を Table 1 にまとめた。いずれの SCH についても、エタンは包接されなかったため、測定を行っていない。また、水素の包接量は検出限界以下であったため、有効な値は得られていない。

Table 1 より、窒素についてはいずれの系

Table 1 SCH スラリー10 g あたりのガス吸収量。

ガス吸収量	
水素系	
TBAB SCH	NA*
TBAC SCH	NA*
TBAF SCH	NA*
窒素系	
TBAB SCH	> 0.001 mol
TBAC SCH	> 0.001 mol
TBAF SCH	> 0.001 mol
メタン系	
TBAB SCH	0.006 mol
TBAC SCH	0.003 mol
TBAF SCH	0.001 mol
二酸化炭素系	
TBAB SCH	0.007 mol
TBAC SCH	0.007 mol
TBAF SCH	0.005 mol

*測定値が検出限界以下であった。

においても吸収量を検知できたものの、各SCH系間で有意の差が認められなかった。一方、メタン系については、TBAF SCH、TBAC SCH、TBAB SCHの順に高くなっている。その吸収量は窒素系よりも多く、Figs. 1-3の相平衡関係と併せて考えると、窒素とメタンの選択的分離はいずれのSCHスラリーでも可能であることを示唆している。ただし、分配率を考慮するとTBAB SCHが最も優れた分離媒体である。

二酸化炭素の吸収量に注目すると、TBAB SCHはTBAC SCHとほぼ等しい（前者の吸収量がわずかに高い）。しかし、TBAB SCH系はメタンと二酸化炭素の各吸収量がほぼ等しいため、分配率はTBAC SCH系がより優れている。相平衡関係の結果を考慮すると、メタンと二酸化炭素を分離する場合に限り、TBAB SCHスラリーよりもTBAC SCHスラリーが適していると考えられる（TBAB SCH系ではメタンと二酸化炭素の平衡曲線にほとんど差がないため分離操作が困難になる）。なお、窒素と二酸化炭素の分離はTBAB、TBAC SCHスラリーのいずれでも効率的に行うことができる。

TBAF SCHスラリーの水相へは、先に述べた化学反応のために多量の二酸化炭素が溶解する。しかし、スラリー全体ではTBAB、TBAC SCHスラリーに劣る。また、二酸化炭素+窒素、二酸化炭素+メタン混合ガスの分離

をTBAF SCHスラリーで行う場合、水相には二酸化炭素が、固相には窒素、メタンが濃縮されると考えられる。すなわち、スラリー全体の分配率はTable 1から導かれる値より低下すると予測される。したがって、TBAF SCHスラリーを用いて二酸化炭素と窒素、メタンを分離することは適当でないと結論できる。

水素を分離する場合、メタンもしくは二酸化炭素との混合系については、いずれのSCHスラリーでも行うことができる。特にTBAB SCHスラリーはメタンと二酸化炭素の吸収量が高いため、優れた分離媒体となり得る。一方、水素+窒素混合系について、窒素のSCHスラリーへの吸収量が少ないため、分離は可能であるものの効率的なプロセスではないと推測される。

(5) ガス吸収分離媒体として

平衡温度に着目すると、TBAF SCHが室温付近で生成するのに対して、TBAC、TBAB SCHが15℃付近と低い。しかし、加圧すれば後者も平衡温度が室温付近まで上昇するため、操作温度における不利はそれほどない。したがって、Table 1の吸収量およびガス分配率より、二酸化炭素+メタン混合ガス系はTBAC SCHスラリーが、それ以外の系はTBAB SCHスラリーがガス吸収分離媒体として適当である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3件)

(1) 山本知代・牧野貴至、四級アンモニウム水和物の分離媒体としての検討、化学工学会 第10回関西学生大会、2008年3月1日、関西大学千里山キャンパス

(2) 永田健人・坂本宏美・牧野貴至、ガスを包接した四級アンモニウム水和物の相挙動変化とガス包接量、化学工学会 第11回関西学生大会、2009年3月7日、岡山大学

(3) 牧野貴至・山本知代・坂本宏美・永田健人・橋本俊輔・菅原武・大垣一成、四級アンモニウム塩セミクラスレートハイドレート系の気固液三相平衡関係、化学工学会 第74年会、2009年3月18日、横浜国立大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牧野 貴至 (MAKINO TAKASHI)
神戸市立工業高等専門学校・応用化学科・講師

研究者番号：70455153