

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12269

研究課題名（和文）自然冷熱を活用した低炭素資源貯蔵のためのクラスレートハイドレートのガス包蔵性解明

研究課題名（英文）Elucidation of gas uptake performance of clathrate hydrates for storage of low-carbon resources using natural cold energy

研究代表者

木田 真人（Kida, Masato）

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90635814

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、天然ガスやバイオガス等の低炭素資源の貯蔵・精製媒体として、クラスレートハイドレート（CH）を活用するための原理の解明を行った。冷涼な大気等の自然冷熱を利用して生成させることができる3種類のCHを対象とし、CHとメタンおよびCO₂を気固接触させた場合のCHのCO₂分離性能およびガス包蔵条件を調査した。本研究では、調査したCHがCO₂を選択的に包蔵する性質を有することを明らかにし、さらに、メタンおよびCO₂を補足可能な温度圧力条件を解明した。本研究の成果は、CHを低炭素資源の貯蔵・精製媒体として活用する際の知見を提供する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で示すクラスレートハイドレート（CH）の低炭素資源の貯蔵・精製技術構築のためのCHの結晶特性を活用するための知見は、今後多様化すると考えられる「地域の低炭素資源の利活用」に向け、従来の大規模技術の概念にとらわれない新しい低炭素資源の貯蔵・精製技術の創出に貢献することが期待される。本研究では、自然冷熱を活用した省エネルギー的な低炭素資源の貯蔵・精製システムの構築の足がかりとなる基礎原理を提供する。

研究成果の概要（英文）：This study elucidated a principle for utilizing clathrate hydrates (CHs) as storage/purification media for low-carbon resources such as natural gas and biogas. Three types of CHs, which can be generated by using outside temperatures in cold regions or other sustainable energies, were investigated. In this study, we clarified that the CHs showed selective CO₂ incorporation, and revealed temperature and pressure conditions for capturing methane and CO₂. This study provide knowledge for utilizing CHs as storage/purification media for low-carbon resources.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスレートハイドレート バイオガス 天然ガス CO₂分離 メタン

1. 研究開始当初の背景

天然ガスは、メタンを主成分とし、燃焼時の CO₂ 排出量が少ないことや水素製造の原料にもなることから、今後、低炭素化社会の実現に向け、一層需要が高まると予想されている。我が国は、近海の海底に存在するメタンハイドレートから天然ガス生産する実証試験を行うなどしており¹⁾、将来、我が国の天然ガスの供給源は多様化すると考えられる。一方、バイオガスは、家畜のふん尿、農作物残渣などのバイオマスの嫌気発酵により発生したメタンと CO₂ を主成分としたガスである。バイオガスは、天然ガスと同様に、発電のための燃料としてだけでなく、水素製造の原料にもなることから、今後さらなる導入促進が見込まれる。これらを背景に、今後、多様化する低炭素資源の小規模分散型貯蔵技術の確立が課題になると考えられる。

本研究は、高いガス包蔵性とガス包蔵選択性を有し、ガス貯蔵・ガス精製媒体として期待できるクラスレートハイドレート(CH)に着目した。CHは、低温・高圧条件下で熱力学的に安定(低温ほど低圧で安定化する)な結晶であり、氷とよく似た外観を持つ包接化合物である。CH結晶を構成する水分子がつくるカゴ形状の空隙(ケージ)には、比較的小さな気体分子(メタンなどの炭化水素、CO₂、硫化水素または水素など)や気体以外の有機化合物(炭素数7程度までの炭化水素や環状エーテルなど)をゲスト分子として包蔵できる。空隙径が異なるケージがいくつかあり、空隙径より小さい分子がケージを占有でき、特定のガス分子をCH結晶中に包蔵できる²⁾。

多様化する低炭素資源の利活用に向けては、従来の大規模技術の概念だけでは、十分とは言えず、ガス貯蔵とガス精製に应用可能なCHをより簡便かつ省エネルギー的に扱うための方法を検討する必要がある。しかし、温度・圧力等の生成条件に依存するCHの結晶機能が十分解明されていないことが問題としてあげられることから、CH結晶が持つガス包蔵およびガス分離機能の解明を試みた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、低炭素資源の小規模分散型・省エネルギー貯蔵システムの実現に向け、CH生成のための設備や工程の簡素化、省エネ化に資するCHのガス包蔵およびガス分離機能を解明することである。本研究では、主に「気固反応」を利用して低炭素資源をCH化することに着目した。気固反応は、氷または予め生成させたCH結晶(大気圧で生成可能なCHなど)を固相として、ガス成分を接触させる反応であり、反応界面の攪拌等が不要となる。一方、CHの気固反応は、その気液反応より低圧で利用可能であるが、利用可能な温度域は低くなる。そのため、系の冷却のためにエネルギーを要するなどの理由から、その利用は進んでいない。

本研究は、冷却源として、冷涼な大気、雪氷、河川水、海水または地中熱等の自然冷熱を活用し、気固反応を省エネルギー的に利用することで、冷却エネルギーの問題を解決し、CHの高度利用に資する研究である。

3. 研究の方法

(1) CHのメタンとCO₂の包蔵・分離機能に影響を及ぼす因子の調査

天然ガスやバイオガス等の低炭素資源の貯蔵・精製媒体として、CHを活用するための原理の解明を行うため、メタン-CO₂混合ガス(メタン:61%、CO₂:39%)と2種類のCHを接触させる気固反応により、それぞれのCH結晶中にどのようにメタンとCO₂が包蔵されるかを調査した。今回対象としたCHは、冷涼な大気等の自然冷熱を利用して生成させることができるテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)ハイドレート、テトラブチルアンモニウムクロリド(TBAC)ハイドレートおよびテトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)ハイドレートである。

さらに、ラマン分光および固体¹³C NMR分光測定により、本研究で対象としたCH結晶構造中のメタンとCO₂分子の包接状態を直接観察した。

一方、実験は、粉末状のCHを異なる初期圧力条件において所定組成のメタン-CO₂混合ガスと気固接触させ、系内圧力およびガス組成の変化を調査した。接触温度条件は、寒冷地の大気温度を想定し、TBAFハイドレートが-20~+20、TBACハイドレートが-20~+10、TBABハイドレートが-20~+5の範囲とした。

(2) 単一のメタンおよびCO₂を気相とするハイドレートシステムの相平衡条件の調査

低炭素資源の貯蔵・精製媒体として自然冷熱を利用して生成可能なクラスレートハイドレートを活用するための原理の解明に向け、ガスを包蔵したクラスレートハイドレートの安定性を解明することを試みた。TBACハイドレートを対象とし、単一のメタンおよびCO₂がそれぞれハイドレート結晶中に包接される際の相平衡曲条件を調査した。

(3) 自然冷熱の利用を想定した温度変動がCHのガス貯蔵・分離機能へ及ぼす影響の調査

自然冷熱の利用を想定した温度変動がクラスレートハイドレートのガス貯蔵・分離機能へ及ぼす影響を評価するため、TBACハイドレートを対象とし、所定温度でメタン-CO₂混合ガス(メタン:61%、CO₂:39%)と気固接触後、系内を昇温または降温し、温度変化によりハイドレート

結晶へのガス包接挙動がどう変化するかを調査した。

4. 研究成果

(1) CHのメタンとCO₂の包蔵・分離機能に影響を及ぼす因子の調査結果

固相をTBAF、TBACおよびTBABハイドレートとし気相をメタンとした試料の固体¹³C NMR測定により、-3.9 ppmに水分子がつくる5角12面体のケージに包接されたメタン分子に起因する¹³C NMRシグナルが観測された。各CHを固相として気相をCO₂とした試料のラマン分光測定により、1275 cm⁻¹と1380 cm⁻¹に5角12面体のケージに包接されたCO₂分子に起因するラマンピークが認められた。これらの分光学的評価から、各CHとの気固接触により、メタンとCO₂分子がCHの結晶構造中に存在する5角12面体の空ケージに取り込まれたことが示唆された。

メタンとCO₂の混合ガスとTBAF、TBACおよびTBABハイドレートとそれぞれ気固接触させた場合、いずれの接触条件においても、系に初期封入したCO₂組成に対し、ガス包接後のCHを分解させて発生させたガスのCO₂組成が高くなる傾向があり、最終的な気相のCO₂組成は低くなる傾向を示した。これは、CO₂が選択的にCH相へ包蔵されたことを示唆している。TBAFおよびTBACハイドレートにCO₂が選択的に包蔵される傾向は、低温ほど顕著であったが、圧力にはほとんど依存しなかった。一方、固相をTBABハイドレートとした場合は、低圧にすることで低温域におけるCO₂分離性能が向上することが分かった。混合ガスの初期封入圧力が0.9 MPaの場合、-20におけるTBAF、TBACおよびTBABハイドレートのCO₂回収率({(ハイドレート相に固定されたCO₂量)/(初期封入されたCO₂量)} × 100(%))は、それぞれ33.7%、40.6%および45.1%であった。同接触条件におけるメタン回収率({(固相に固定されたメタン量)/(初期封入されたメタン量)} × 100(%))は、TBAFハイドレートが6.1%、TBACハイドレートが5.0%、TBABハイドレートが6.9%だった。同接触条件におけるCO₂分離係数((ハイドレート相中のCO₂量 × 最終気相中のメタン量)/(最終気相中のCO₂量 × ハイドレート相中のメタン量))は、TBAFハイドレートが8.1、TBACハイドレートが13.9、TBABハイドレートが11.6であり、TBACが最も高いCO₂分離性能を示した。同接触条件におけるテトラヒドロフラン(THF)ハイドレートを固相とした場合のCO₂分離係数の報告値は5.6であり³⁾、本研究で対象としたCHは、THFハイドレートよりCO₂分離性能が高いことが示唆された。これらのCHによるCO₂分離性能の差は、結晶構造の差に起因すると考えられる。

(2) 単一のメタンおよびCO₂を気相とするハイドレートシステムの相平衡条件の調査

上記(1)の実験結果より、最もCO₂分離性能が高いことが判明したTBACハイドレートを対象とし、ハイドレート相平衡条件を調査した。TBACハイドレートの分解温度(15)直上の温度帯におけるTBACハイドレートのメタンおよびCO₂包接の最低平衡圧力は、それぞれメタンが15.2で0.20 MPa、CO₂が15.4で0.11 MPaであることが明らかになった。いずれのガス成分も大気圧程度の圧力でTBACハイドレートに包接されることを意味しており、気固接触を適用可能な15 以下の温度帯では、さらに低圧でガスを包接できることが示唆された。

(3) 自然冷熱の利用を想定した温度変動がCHのガス貯蔵・分離機能へ及ぼす影響の調査

上記(1)の実験結果より、最もCO₂分離性能が高いことが判明したTBACハイドレートを対象とし、温度変動がCHのガス貯蔵・分離機能へ及ぼす影響を調査した。まず、TBACハイドレートを-20 でメタン-CO₂混合ガスと所定時間させ、その後、+10 に昇温し、さらに所定時間静置し最終気相ガスおよびハイドレート分解ガスの組成分析を行った。その結果、各CO₂組成は、+10 一定下で気固接触させた場合とほぼ同じ値を示した。これは、昇温により平衡条件が変化したことにより、-20 で包接されたメタンとCO₂の一部が気相に放出され、組成が変化したものと考えられる。一方、+10 でメタン-CO₂混合ガスと所定時間させ、その後、-20 に降温し、さらに所定時間静置したところ、-20 における各CO₂組成は、+10 一定下で気固接触させた場合とほぼ同じ値を示し、降温によって包接ガス組成が変化しないことが分かった。これは、+10 でハイドレート結晶中に取り込まれたメタンとCO₂は、より低い温度でも安定化されたままであるため、ほとんど気相へ放出されず、組成が変化しなかったものと考えられる。

(4) まとめ

-20 ~ +20 の温度範囲でTBAF、TBACおよびTBABハイドレートとメタン-CO₂混合ガスを気固接触させることにより、いずれもCO₂がメタンより選択的にCH結晶構造中に固定されることが明らかになり、いずれのCHもバイオガス中のCO₂の分離固定に利用できる可能性が示唆された。

調査した3種類のCHの内、TBACハイドレートが最もCO₂分離性能が高いことが明らかになった。

低温ほどCO₂の分離性能が向上する傾向があり、自然冷熱を利用することで冷却エネルギーを低減し、より効率的にバイオガスを精製できる可能性が示唆された。

CHの気固接触を利用することにより、攪拌等を必要としない比較的簡素な設備でバイオガスを精製できる可能性が示唆された。

メタンおよびCO₂は、大気圧程度以上の圧力でそれぞれTBACハイドレート中に取り込まれる可能性が示唆され、比較的低压で低炭素資源を貯蔵・精製できる可能性があることが明らかに

なった。

<引用文献>

- 1) Yamamoto, K.; Kanno, T.; Wang, X.-X.; Tamaki, M.; Fujii, T.; Chee, S.-S.; Wang, X.-W.; Pimenov, V.; Shako, V. Thermal Responses of a Gas Hydrate-Bearing Sediment to a Depressurization Operation. RSC Advances 2017, 7 (10), 5554-5577.
- 2) Sloan, E.D.; Koh, C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, third ed. 2007, CRC Press.
- 3) Kida, M.; Goda, H.; Sakagami, H.; Minami, H. CO₂ Capture from CH₄-CO₂ Mixture by Gas-Solid Contact with Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate. Chemical Physics 2020, 538, 110863.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Kida Masato, Fujiwara Reiji, Goda Hayato, Sakagami Hirotooshi, Minami Hirotsugu	4. 巻 -
2. 論文標題 Methane and Carbon Dioxide Separation Characteristics of Quaternary Ammonium Salt Hydrates for Biogas Upgrading under Static Conditions of Gas-Solid Contact	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.3c00362	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4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤原玲司, 合田隼人, 木田真人, 坂上寛敏, 南尚嗣
2. 発表標題 TBAFセミクラスレートハイドレートとCH ₄ -CO ₂ 混合ガス間の気固接触におけるCO ₂ 分離特性
3. 学会等名 雪氷研究大会（千葉-オンライン）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原玲司, 合田隼人, 木田真人, 坂上寛敏, 南尚嗣
2. 発表標題 TBACハイドレートのCH ₄ およびCO ₂ 分離特性の温度圧力依存性
3. 学会等名 雪氷研究大会（千葉-オンライン）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田真人
2. 発表標題 クラスレートハイドレートの結晶学的特徴と応用
3. 学会等名 2021年度JPIJS講演会（石油学会ジュニアソサイアティ）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原玲司, 木田真人, 坂上寛敏, 南尚嗣
2. 発表標題 気固接触下におけるTBAB/ハイドレートのCH ₄ -CO ₂ 混合ガス分離特性評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2023年冬季研究発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 二酸化炭素分離方法、二酸化炭素貯蔵方法および二酸化炭素輸送方法	発明者 木田真人, 坂上寛敏, 南尚嗣	権利者 国立大学法人北 海道国立大学機 構
産業財産権の種類、番号 特許、2022-18562	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>広報誌「オホーツクスカイ」Vol.33 (2021年9月発行) https://www.kitami-it.ac.jp/about/publication/ 本学大学院生が雪氷研究大会において学生優秀発表賞を受賞 https://www.kitami-it.ac.jp/topics/54926/</p>

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
---------	---------