

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月30日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656483

 研究課題名（和文）ハイドレートのミクロ構造制御による分子認識とその応用プロセスの開発
 研究課題名（英文）Molecular recognition of hydrate by controlled micro structure and development of application process

研究代表者

Smith, Richard Lee Jr.（スミス リチャード リー ジュニア）

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：60261583

研究成果の概要（和文）：

本研究はハイドレート利用のガス分離技術の開発を目的とし、ハイドレート構成分子および分離プロセスにおける最適操作条件を検討した。親水性と疎水性溶媒系のクラスレートハイドレート粒子に対する H_2 ガスの拡散速度は挙動が異なるものの、ケージサイズの縮小に伴い増加傾向にあった。第4級アンモニウム塩を用いたセミクラスレートハイドレートの相平衡推算モデルより算出した H_2/CO_2 選択率は高温ほど高く、100を超えたことから分離システムへの適用性を確認した。

研究成果の概要（英文）：Characteristic structural changes that occur in hydrates and semi-clathrate hydrates are important for understanding hydrate properties for gas separation application. In this work, gas adsorption equilibria for H_2 and for CO_2 with the organic liquids clathrate hydrate particles and with the quaternary ammonium salts semi-clathrate hydrate particles. The higher temperature, the H_2/CO_2 selectivity was higher. In 2.6 mol TBAB semi-clathrate hydrate, this value is higher than 100, the hydrates was confirmed adaptability to the gas separation process.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ハイドレート，分離プロセス，ミクロ構造，形成速度

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の代替として、バイオガスや水素エネルギーを中心としたエコシステムに高い関心が集まっている。このシステム実現には、再生可能資源を元に省エネルギーの生産プロセスを確立する必要がある。バイオマス資源を利用する際には、腐食性ガスや水分といった不純物が混入するため、これらを除去する前工程が必要となっており、さらなるコスト低減に向けて省プロセス高効率の分離技術の開発が求められている。現在主要な水素ガスをターゲットとした分離技術は、ゼオ

ライトや活性炭などの吸着剤を用いた圧力スイング吸着法または高分子膜や金属系分離膜による膜分離法である。ゼオライトや活性炭は水分により不活性化しやすいため事前に冷却することで水分を取り除く必要がある。また分離係数が非常に高い金属系分離膜は 300°C 以上の高温を伴い、さらに希少資源を使用するといった課題がある。

このような背景を受けて、室温程度の低温域で高い分子認識機能を有するハイドレート利用の応用分離プロセスについて検討した。ここでハイドレートとは、水素分子の水

素結合ネットワークからなる籠状ケージにゲスト分子を取り込んだ包接水和物のことを指し、減圧操作のみでガスを完全に放出可能であり、かつ使用する溶媒は水と少量の添加物のみであることから、安価かつ使用後の劣化もなく再生可能といった特徴を有する。また、ガス種であるゲスト分子のサイズによりケージへの取り込まれる優先度が異なることから、ケージへの吸着とケージ内拡散の2つの観点から高度な分離制御が可能となるが、複雑な現象把握が要求される。これまで、furan や tetrahydrothiophene (THT) を添加したハイドレート粒子への水素ガスの吸着速度は tetrahydrofuran (THF) 添加時に比べ劇的に向上することが報告され、ハイドレートの構成分子種によりガス分子の吸着速度の制御が可能であることが示唆されたが、そのメカニズムは解明されておらず、また、膜状など他のハイドレート形状に対する知見は皆無である。

2. 研究の目的

高効率のガス分離材として利用する際には短時間でのガスの吸着・放出を行うことができ、かつターゲットとするガス種の選択率が高いことが望まれる。その目的を達成するために、ガス分子がケージに吸脱着する過程を促進させる操作因子を明らかにし、プロセス条件を最適化させる必要がある。

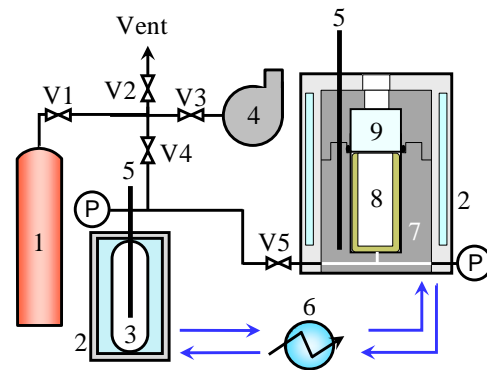
本研究では、メタンガスからの水素精製プロセスに着目し、 H_2 および CO_2 ガスに対して検討を行った。まず、ハイドレート粒子への水素ガスの吸着・拡散挙動とハイドレートのケージ関連性を見出し、ガス吸着促進効果の支配因子の特定を試みた。熱力学的安定性の観点から重水素化合物を含めた、種々のホスト分子 (H_2O , D_2O)・ゲスト分子 (THF, THF-d8, furan, cyclopentane (CP), THT) を対象に水素混合クラスレートハイドレートの形成速度を測定し、新規速度論モデルにより定量化した。その際、形成したハイドレート粒子の XRD 測定を行い、リートベルト解析により格子定数を算出した。

続いて、上記のハイドレートに比べより安定であり、不揮発性の添加物である第4級アンモニウム塩を用いたセミクラスレートハイドレート粒子に対する H_2 , CO_2 の吸着量および吸着速度を測定した。ここで得られたパラメータおよび相平衡推算モデルにより H_2/CO_2 選択率の温度依存性について評価を行い、最適なプロセス操作条件探査を試みた。その際、添加する第4級アンモニウム塩のアニオン種により大きく物性が変化するため、tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB), tetra-n-butyl ammonium chloride (TBAC), tetra-n-butyl ammonium fluoride (TBAF) を用いてアニオン種が吸着速度に与える影響やセ

ミクラスレートハイドレートの構造制御法について検討した。

3. 研究の方法

図1にハイドレート粒子を出発源とするガスの吸着速度測定装置の概略図を示す。表1に示す条件にて形成させたハイドレートを液体窒素にて凍結粉碎し、ふるいにより分級を行った粒子を、ガス吸着による圧力降下量が同程度になるようにセルに仕込んだ。その後、リザーバータンクに所定圧まで圧入した後、ハイドレート形成セルに圧入することでハイドレート形成を開始した。この間、温度・圧力を測定し、水素に関する物質収支により水素消費量を算出した。クラスレートハイドレートに関しては水素消費量を占有率 (ガスが包接されたSケージ数/全Sケージ数) とし、セミクラスレートハイドレートに関しては構造が明確ではないため、(ハイドレート中のガス分子の物質質量)/(ハイドレートを構成する水分子の物質質量) と定義した。実験条件は、温度 269 K, 圧力 1–8 MPa とした。なお、疎水性溶媒系ハイドレートの場合、氷共存下となるため 1H NMR によりハイドレートの存在比を算出した。



1: Gas cylinder, 2: Glycol jacket, 3: Reservoir tank, 4: Vacuum pump, 5: 4-wire Pt thermometer, 6: Chiller, 7: Hydrate formation cell, 8: Inner cell, 9: Window (for *in-situ* Raman observation)

図1 形成速度測定装置の概略図

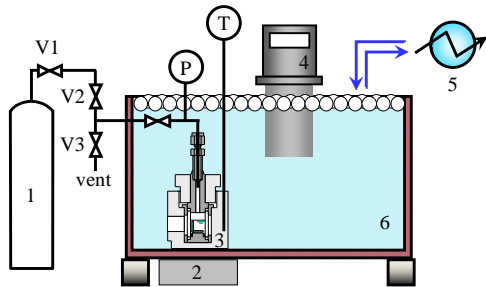
表1 ハイドレート粒子形成条件

Clathrate hydrate (d_p : 500 – 600 μm)				
Run	Host molecules	Additive molecules	Conc. [mol%]	T_{form} [K]
1	H_2O	THF	5.6	274
2	D_2O	THF	5.6	274
3	H_2O	THF-d8	5.6	274
4	H_2O	Furan	6.6	274
5	H_2O	CP	6.1	274
6	H_2O	THT	5.7	274
Semi-clathrate hydrate (d_p : 250 – 355 μm)				
Run	Host molecules	Additive molecules	Conc. [mol%]	T_{form} [K]
7	H_2O	TBAB	3.7	283
8	H_2O	TBAB	2.6	274

9	H ₂ O	TBAC	3.2	274
10	H ₂ O	TBAF	3.0	295
11	H ₂ O	TBAF	3.3	295

d_p : hydrate particle diameter,
 Conc.: concentration,
 T_{form} : hydrate formation temperature

図2に相平衡測定装置の概略図を示す。所定濃度(10および41 wt%)のTBAB水溶液0.5 cm³をセルに仕込み、混合ガス(H₂/CO₂=4)を所定圧まで圧入し、冷却することでH₂-CO₂-TBAB混合ハイドレートを形成させた。その後、段階的に昇温させ、その間温度・圧力を記録した。平衡点は3相領域(Hydrate + Liquid + Vapor)と2相領域(Liquid + Vapor)のdP/dTの不連続点の解析より算出した。



1: Gas cylinder, 2: Magnetic stirrer, 3: Phase equilibrium cell, 4: Temperature controller, 5: Chiller, 6: Ethylene glycol aqueous solution bath.

図2 相平衡測定装置の概略図

4. 研究成果

図3, 4に親水性溶媒系および疎水性溶媒系ハイドレートにおける水素占有率の経時変化を示す。親水性溶媒系において、THFハイドレートとTHFハイドレート(D₂O)粒子に対する水素吸着速度は同等であるのに対し、THF-d8ハイドレートにおける吸着速度は向上した。このことから、吸着速度はホスト分子よりゲスト分子の寄与が大きいことが示唆された。疎水性溶媒系において、吸着速度はfuran, CP, THTの順に増大した。一方、初期過程における吸着速度はCPよりもTHTの方が速いことから、初期過程と後期過程では吸着速度の支配因子が異なることが示唆された。

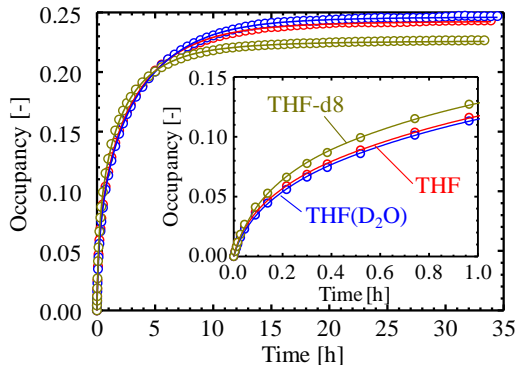


図3 親水性溶媒系ハイドレートにおける水素占有率の経時変化 (Run 1-3)

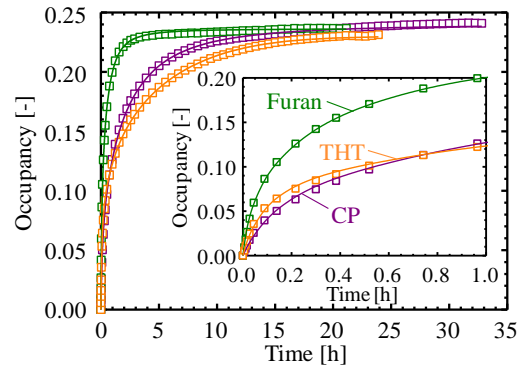
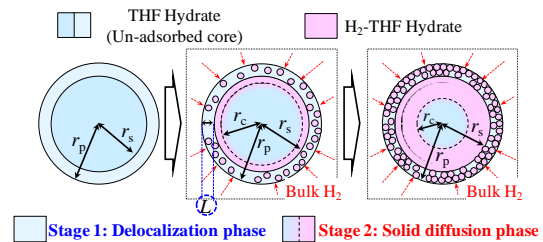


図4 疎水性溶媒系ハイドレートにおける水素占有率の経時変化 (Run 4-6)

そこで2種類の吸着機構が支配的となる領域があると仮定し、Two stage adsorption (TSA)モデルの構築を行った。図5にTSAモデルの概略図を示す。



Stage 1: Delocalization phase Stage 2: Solid diffusion phase

図5 Two stage adsorption (TSA)モデルの概略図

粒子表面付近の吸着機構は、多孔質層であるため迅速に粒子内部に水素分子が進行し、非局在的にケージに占有されると仮定し、(1)式で表現した。

$$\left(\frac{dn_{H_2, st1}}{dt}\right)_p = 4\pi r_p^2 \left(1 - \frac{\theta_{S, st1}}{\theta_{eq}}\right) K C_{H_2, bulk} \quad \dots(1)$$

粒子内部の吸着機構は、未吸着コア半径の収縮速度が律速となる固体拡散であると仮定し、(2)式で表現した。

$$\left(\frac{dn_{H_2, st2}}{dt}\right)_p = \frac{4\pi r_c^2 \left(1 - \frac{\theta_{S, st2}}{\theta_{eq}}\right) k_a C_{H_2, s}}{1 + \left(1 - \frac{\theta_{S, st2}}{\theta_{eq}}\right) \frac{k_a r_c}{(1 - \theta_{S, st2}) D_e} \left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right)} \quad \dots(2)$$

本モデルにおいて、非局在化領域区間 L 、非局在化領域における総括速度定数 K 、固体拡散領域における吸着速度定数 k_a および有効拡散係数 D_e をフィッティングパラメータとして相関した結果、図3, 4の実線に示すように良好に再現可能であった。ガス吸着促進効果を考察する際には、特に有効拡散係数が重要となる。そこでXRDより算出した格子定数を元に推算したガス分子が吸着されるSケージと有効拡散係数との関係を図6に示す。親水性溶媒系ハイドレートにおいては、Sケ

ジサイズ増大に伴い僅かながら有効拡散係数は増加傾向を示した。一方、疎水性溶媒系ハイドレートにおいては、S ケージサイズ増大に伴い有効拡散係数は減少し、これらの相関性は異なった。したがって、ガス吸着促進効果を高めるためには、ケージサイズだけでなく、ハイドレート粒子の形成過程も重要であることが示唆された。

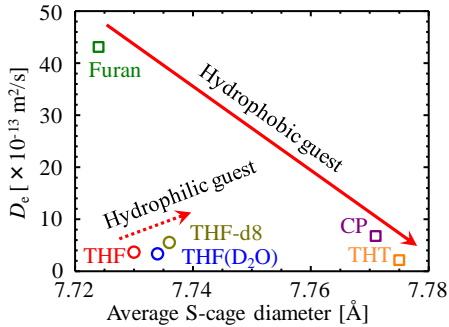


図6 Sケージサイズと有効拡散係数との関係

Furan ハイドレート粒子において水素拡散速度は大幅に向上したが、furan は揮発性が高いため、分離後の水素純度を低下させてしまうといった課題が生じた。そこで、不揮発性であるTBAB, TBACおよびTBAFを用いたセミクラスレートハイドレート粒子を形成させ、H₂およびCO₂ガスの吸着速度測定を行った。その結果を図7, 8にそれぞれ示す。

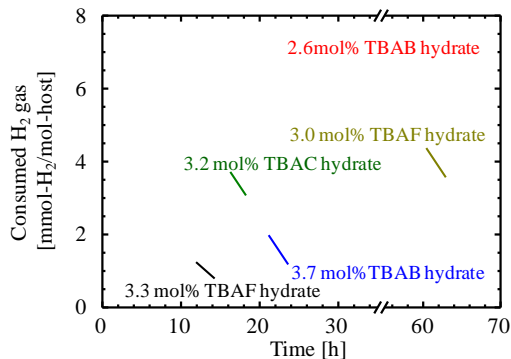


図7 セミクラスレートハイドレートにおけるH₂ガス消費量の経時変化 (Run 7-11)

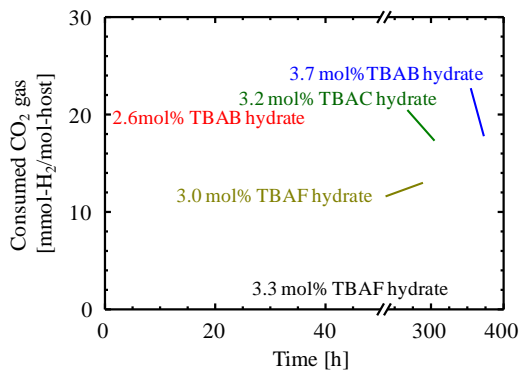


図8 セミクラスレートハイドレートにおけるCO₂ガス消費量の経時変化 (Run 7-11)

H₂ ガスの平衡吸着量においては 2.6 mol% TBAB, 3.0 mol% TBAF, 3.2 mol% TBAC, 3.7 mol% TBAB, 3.3 mol% TBAB ハイドレートの順に大きい値を示し、最も大きい値は小さい値の7倍近く増大した。これよりアニオン種により形成されるセミクラスレートの構造は異なることが明らかになり、分離プロセスに応用する際には構造制御が非常に重要であることを示唆した。一方CO₂ガスの平衡吸着量においては 2.6 mol% TBAB, 3.2 mol% TBAC, 3.7 mol% TBAB, 3.0 mol% TBAF, 3.3 mol% TBAF ハイドレートの順に大きくなり、H₂ガスとは異なる挙動を示した。これより添加物のアニオン種はハイドレート構造だけでなく、ガス吸着にも影響を及ぼすことが明らかとなった。3.0 mol% TBAF ハイドレートにおけるCO₂吸着量の順位が小さくなったのは、Fの電気陰性度が他のイオンより大きいことから、CO₂分子の負の四重極の影響をより顕著に受けたためであると考えられる。

混合ガスを用いた相平衡測定および相平衡推算モデルによりガス吸着に与えるガス分子間の相互作用について検討を行った。図9にH₂-CO₂系TBAB混合セミクラスレートハイドレートの相平衡測定および相関・推算結果を示す。

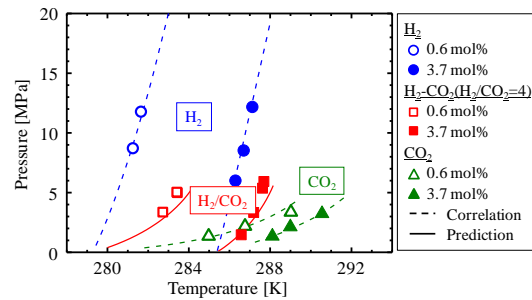


図9 H₂-CO₂系TBAB混合セミクラスレートハイドレートにおける相平衡

相平衡相関および推算は、van der Waals-Platteeuw の包接化合物モデルに基づいた Parrish and Prausnitz のガスハイドレート系の相平衡モデルをTBABハイドレート系に拡張したモデル (式(3)-(5)) を用いて行った。

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = \Delta\mu_w^L = \mu_w^\beta - \mu_w^L \quad \dots(3)$$

$$\frac{\Delta\mu_w^L}{RT} = \frac{\Delta\mu_{w,0}^L}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w}{RT^2} dP - \ln \gamma_w x_w^L \quad \dots(4)$$

$$\frac{\Delta\mu_w^H}{RT} = \nu_s^1 \ln \left(1 + \sum_j C_{s,j}^1 f_j^V \right) + \nu_L^1 \ln \left(1 + C_L^1 f_{TBAB}^V \right) \quad \dots(5)$$

H₂-TBAB 混合ハイドレートおよび CO₂-TBAB 混合ハイドレートの相平衡データに対して Langmuir 定数 C をフィッティングパラメータとして相関を行い、得られたパラメータを用いて H₂-CO₂-TBAB 混合ハイドレート

の相平衡推算を行った。その際、ガス分子同士の相互作用の考慮なしで相平衡の挙動を良好に再現したことから、純ガス成分系で得られた Langmuir 定数は混合ガス成分系へも適用可能であることが示唆された。そこで、相平衡モデルより得られた Langmuir 定数の温度依存性より H_2/CO_2 選択率の温度・圧力依存性に関してシミュレーションを行った。その結果を図 10 に示す。

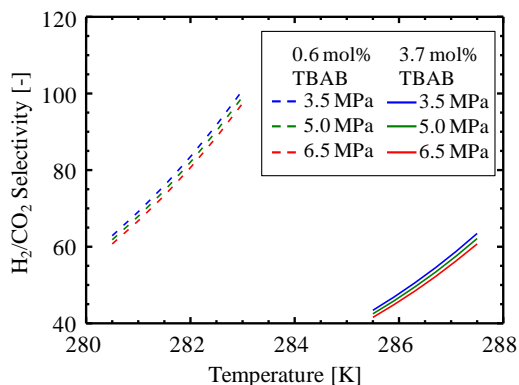
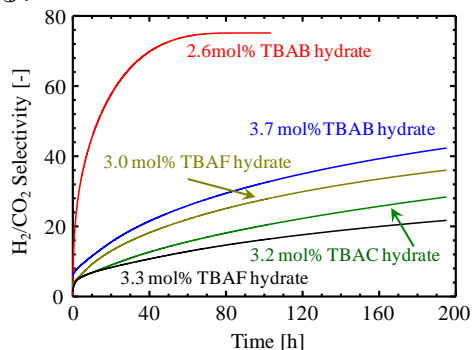


図 10 TBAB ハイドレートにおける H_2/CO_2 選択率の温度・圧力依存性

H_2/CO_2 選択率は 42.5 – 101 となり、現状の高性能高分子膜の選択率(30 程度)に比べて高いことから、分離システムへの応用の可能性が示唆された。また、圧力依存性は微小ながら低圧ほど高い値を示し、温度依存性は大幅に増大した。0.6 mol% 時に形成する構造の方が 3.7 mol% 時に形成する構造より大幅に高い値を示したことから、構造を制御することで優れた分離材として機能することを確認した。

図 7, 8 の結果より得られた Langmuir 定数および吸着速度の傾向を元に、セミクラスレートハイドレート粒子を用いた分離プロセスのシミュレーションを行った。図 11 に H_2/CO_2 選択率の経時変化を示す。なお、図 10 の結果に比べ選択率の値が低いのは 269 K と低い温度にて実験を行ったためであると考えられる。



($T = 269 \text{ K}$, $P_{\text{initial}} = 1 \text{ MPa}$, $d_p = 355 - 250 \text{ mm}$, $H_2/CO_2 = 4$)

図 11 セミクラスレートハイドレートにおける H_2/CO_2 選択率の経時変化
 H_2/CO_2 選択率は 2.6 mol% TBAB, 3.7 mol% TBAB, 3.0 mol % TBAF, 3.2 mol% TBAC, 3.3

mol% TBAF ハイドレートの順に高く、これは吸着開始から 200 時間までの CO_2 吸着量の順に一致した。選択率が最も高く、またその増加速度も速いことから 2.6 mol% TBAB ハイドレートが有効であることが示唆されたが、十分な選択率が確保されるまで 40 時間と非常に時間がかかることから粒子を用いた分離プロセスにおいては CO_2 の吸着速度をより増大させる必要があることを確認した。一方、他のハイドレートにおいては H_2 の吸着速度が早く、 CO_2 の吸着速度が非常に遅いことから膜状ハイドレートを用いることでこれらの特性は優位に働くことが示唆された。

以上のことから、ハイドレートを用いた分離プロセスは高温・低圧ほど効率的になる省エネルギープロセスであることを確認した。さらに高効率化を目指すためには、構造制御およびアニオン種がガス種に与える影響に留意した膜状ハイドレートの開発が重要であることが判明した。

【記号】

L : 非局在化領域区間[m], r : 半径[m], n_{H_2} : 水素吸着量[mol], t : 時間[s], θ_S : S ケージにおける占有率[-], K : 非局在化領域における総括速度定数[m/s], k_a : 固体拡散領域における吸着速度定数[m/s], D_e : 固体拡散領域における有効拡散係数[m²/s], C_{H_2} : 水素モル濃度[mol/m³], N_p : 粒子数[-], $\Delta\mu_w^H$: ハイドレート相の水の化学ポテンシャル差[J/mol], μ_w^B : empty hydrate の化学ポテンシャル[J/mol], μ_w^H : ハイドレート相の水の化学ポテンシャル[J/mol], $\Delta\mu_w^L$: 液相の水の化学ポテンシャル差[J/mol], μ_w^L : 液相の水の化学ポテンシャル[J/mol], R : 気体定数[ml · MPa/(K · mol)], T_0 : 273.15[K], $\Delta\mu_{w,0}^L$: 標準状態における液相の水の化学ポテンシャル差[J/mol], Δh_w : empty hydrate と液相の水のエンタルピーの差[J/mol], Δv_w : empty hydrate と液相の水のモル体積の差[cm³/mol], γ_w : 水の活量係数[-], x_w^L : 水の水モル分率[-], v_S : 単位格子当たりの S ケージ(5¹² ケージ)数/水分子[-], v_L : 単位格子当たりの L ケージ数/水分子[-], C_{Sj} : S ケージ(5¹² ケージ)に対する j 分子の Langmuir 定数[MPa⁻¹], l : 構造種, C_L : L-ケージに対する TBAB 分子の Langmuir 定数[MPa⁻¹], f_j^G : ガス j 種のフガシティー[MPa], f_{TBAB}^L : TBAB のフガシティー[MPa],

【添字】

Bulk: パルク相, p: 粒子, s: 固体拡散領域における界面, c: 未吸着コア, st1: ステージ 1, st2: ステージ 2.

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)

[雑誌論文] (計2件)

- ① H. Komatsu, M. Ota, R. L. Smith, Jr., H. Inomata, Review of CO₂-CH₄ clathrate hydrate replacement reaction laboratory studies – Properties and kinetics, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., in press, 2013, 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.03.010>
- ② H. Yoshioka, M. Ota, Y. Sato, M. Watanabe, H. Inomata, R. L. Smith, Jr., C. J. Peters, Decomposition kinetics and recycle of binary hydrogen-tetrahydrofuran clathrate hydrate, AIChE, 57 (1), 265-272, 2011, 査読有
DOI: 10.1002/aic.12241

[学会発表] (計7件)

- ① 早坂淳, 小松博幸, 大田昌樹, 渡邊賢, 佐藤善之, R. L. Smith, Jr., TBAB セミクラスレートハイドレートの相平衡に与えるガス種の影響, 化学工学会 第78年会, 2013年3月19日, 大阪大学豊中キャンパス
- ② 早坂淳, 大田昌樹, 渡邊賢, R. L. Smith, Jr., TBAB セミクラスレートハイドレートの相平衡に関する研究, 第12回宮城化学工学懇話会先端研究発表会, 2013年3月7日, 東北大学青葉山キャンパス
- ③ 小松博幸, 大田昌樹, 渡邊賢, 佐藤善之, 猪股宏, R. L. Smith, Jr., 混合セミクラスレートハイドレート形成機構に与えるイオン液体アニオン種の影響, 第53回高压討論会, 2012年11月7日, 大阪大学豊中キャンパス
- ④ H. Komatsu, A. Hayasaka, M. Ota, M. Watanabe, R. L. Smith, Jr., Measurement of the adsorption equilibria of hydrogen and of carbon dioxide in clathrate and semi-clathrate hydrates, 6th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, September, 28th, 2012, Higashi-Hiroshima, Japan
- ⑤ A. Hayasaka, H. Komatsu, M. Ota, R. L. Smith, Jr., Effect of Gas Inclusion Behavior on the Phase Equilibrium of (H₂ or CO₂) – Tetra-n-butyl ammonium Bromide Semiclathrate Hydrates, International Symposium on Chemical Environmental Biomedical Technology, September, 5th, 2012, Tainan, Taiwan
- ⑥ H. Komatsu, Two Stage Adsorption Model for Formation Kinetics of Hydrogen Binary Clathrate Hydrates, The 7th International Symposium on Chemical Environmental

Biomedical Technology, September, 6th, 2011, Taipei, Taiwan

- ⑦ H. Komatsu, M. Ota, M. Watanabe, Y. Sato, R. L. Smith, Jr., The 7th International Conference on Gas Hydrates, July, 20th, 2011, Edinburgh, Scotland, United Kingdom

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

Smith, Richard Lee, Jr.

(スミス リチャード リー ジュニア)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 60261583

(2)研究分担者

大田 昌樹 (OTA MASAKI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 50455804

(3)連携研究者

()

研究者番号: