

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820069

研究課題名(和文)イオン性クラスレートハイドレートの工学利用に向けた熱力学性質とガス包蔵特性の解明

研究課題名(英文)Thermodynamic properties and gas capacities of ionic clathrate hydrates for industrial application

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・創エネルギー研究部門・研究員

研究者番号：50711785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：イオン性クラスレートハイドレートは常温近傍でも生成する結晶固体であり、メタンや二酸化炭素などのガスを包蔵するため、空調技術およびガス分離技術への応用が期待されている。本研究ではこれらの機能的性質を制御すべく、生成するために必要となるイオン性ゲスト物質をカルボキシ酸等の様々なアニオンによりデザインした。生成したハイドレートについて、融点や生成分解熱などの熱力学性質測定および結晶構造解析によるガス包蔵特性の解析を行った。以上により、工学利用に向けたイオン性クラスレートハイドレートのガス分離特性および熱力学性質の制御に関わる知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Ionic clathrate hydrates (ICs) are crystalline compounds which can form at around room temperature. They also incorporate small gases under their gas pressure. Based on these properties, industrial applications for air conditioning and gas separation are suggested. To form ICs, ionic guest substances are necessary. There is potential to control the functional properties by designing the ionic guests. In this study, ICs were formed by the tetra-n-butylammonium cation with various organic acid anions, and their properties were characterized. New ICs were formed with hydroxycarboxylic anions. ICs with the carboxylic anions were also formed under a gas pressure to incorporate it. Their formation conditions with CH<sub>4</sub> or CO<sub>2</sub> gas were measured, and the hydrate phases were identified by X-ray diffraction. Gas separation experiments were also implemented with a CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> mixed gas. From the results, knowledge for controlling the functional properties of ICs was obtained.

研究分野：熱工学

キーワード：イオン性クラスレートハイドレート 相平衡 蓄熱 ガス分離 結晶構造 高圧

### 1. 研究開始当初の背景

イオン性クラスレートハイドレートは常温近傍でも生成することが可能な結晶固体であり、メタンや二酸化炭素などのガスを包蔵するため、空調技術やガス分離技術への応用が期待されている。イオン性クラスレートハイドレートは水を主成分としていて、イオン性ゲスト物質と呼ばれるテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩などの水溶液から生成する。TBA カチオンはその分子形状によって水が水素結合によってかご (ケージ) 状のネットワーク構造を構築する手助けをする。融点は 270–300 K 程度であり、一般的な氷よりも高い。対アニオンとしてハロゲンや有機酸など様々な物質を付加することで、異なる融点を持つ多様なイオン性クラスレートハイドレートを生成することができる。その結晶構造においては、TBA カチオンを内包するケージの他に、より小さいメタンや二酸化炭素などのガス分子を包蔵するケージも生成する。ガスの圧力下でイオン性クラスレートハイドレートを生成すると、これらのケージにガスを包蔵することができる。水とガスのみから生成するガスハイドレートは 280 K 付近の温度で 3 MPa 程度以上の圧力を必要とするのに対し、イオン性クラスレートハイドレートをを用いると同温度条件において 1 MPa 程度の圧力で生成でき、プロセスの低圧化が可能となる。これらの性質から、蓄冷熱やガス分離などの産業技術への応用が期待されている。イオン性クラスレートハイドレートを利用した技術として、すでにオフィス向け蓄熱空調システムが市販化されている。また、化石燃料の燃焼排ガスや水性シフト反応ガスなどの混合ガスの分離技術についても開発が進められている。

これまでは主にハロゲンを対アニオンとする TBA 塩をイオン性ゲスト物質とするハイドレートについて研究が行われてきた。対アニオンのサイズにより融点が変わることや、ガスを包蔵するケージの形状変化により選択性が大きく異なることが示された。これらの形状変化はイオン性ゲスト物質とガス種の組み合わせにより生じていて、種々のイオン性ゲスト物質により異なるガス選択性が得られると期待される。カルボキシ酸等の有機酸を対アニオンに選ぶと、従来のようにハロゲンを対アニオンとする場合よりも複雑な形状変化を引き起こすことができる。これを利用することでガス選択性の向上が期待される。さらに、対アニオンの選択は融点等の蓄熱特性にも影響する。対アニオンにヒドロキシ基などの親水性官能基を導入すると、周囲の水分子の置換などによりハイドレート構造の安定性が変化する。

以上のように、イオン性クラスレートハイドレートをを用いた技術は開発が進む一方、イオン性ゲスト物質の分子構造や結晶構造に基づく機能的性質の理解はそれらを制御するには不十分である。例えば、イオン性ゲス

トカチオンと対アニオンの組み合わせによる結晶構造と融点の基本的な関係、対アニオンとしてハロゲンではなく有機酸を用いたときのガス包蔵特性、これらの対アニオンにおける官能基がイオン性クラスレートハイドレートの構造の熱力学的安定性に与える効果、などである。これらの課題を解決することにより、工学的応用技術の開発がさらに飛躍する。

### 2. 研究の目的

イオン性クラスレートハイドレートをを用いたガス分離や蓄熱技術等の工学的応用技術の開発に向けて、ガス包蔵特性や熱力学的性質を明らかにすることが本研究の目的である。特にイオン性ゲスト物質の対アニオンに着目し、アニオンにより生成するハイドレートの性質の理解、アニオン種による傾向の解明に取り組んだ。実施にあたって次の 3 つのテーマを設定した。

(1) 有機酸対アニオンへの官能基導入による新規なセミクラスレートハイドレートの生成および蓄熱特性分析

(2) カルボキシ酸を対アニオンとするイオン性クラスレートハイドレートの CO<sub>2</sub> または CH<sub>4</sub> ガス包蔵性の解明

(3) CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 混合ガスをを用いたガス分離

新規なイオン性ゲスト物質の探索を通じて、イオン性クラスレートハイドレートの融点や生成分解熱等の熱力学的性質の解明と制御技術開発のためのデータ取得に取り組んだ。有機酸であるカルボキシ酸を対アニオンとしてガス加圧化でイオン性クラスレートが生成する際の生成温度圧力条件の解明およびハイドレート相の同定を行った。さらに、混合ガスをを用いてハイドレートを生成し、ガス分離実験を行い、カルボキシ酸を対アニオンとすることによるイオン性クラスレートハイドレートのガス分離特性への効果を確認した。

### 3. 研究の方法

(1) 有機酸対アニオンへの官能基導入による新規なセミクラスレートハイドレートの生成および蓄熱特性分析

イオン性ゲスト物質のカチオンには、これまで広く研究に用いられてきた TBA を用いた。対アニオンには、親水性官能基であるヒドロキシ基をカルボキシ酸に付与したヒドロキシカルボキシ酸を用いた。炭素鎖長の異なるヒドロキシカルボキシ酸を用いてハイドレートを生成し、光学的な結晶観察とそれに基づく融点測定、示差走査式熱量計を用いた生成分解熱測定、単結晶 X 線回折法による結晶構造解析を行った。なお、本実験はすべて大気圧条件下で行った。

(2) カルボキシ酸を対アニオンとするイオン性クラスレートハイドレートの CO<sub>2</sub> または CH<sub>4</sub> ガス包蔵性の解明

対アニオンとして、アクリル酸や酪酸等のカルボキシ酸を用い、イオン性クラスレートハイドレートを生成した。代表的なゲストガスであり、産業・環境においても重要な物質であるメタンおよび二酸化炭素のガス加圧下で行った。等方的な形状を持つメタンガスに対し、二酸化炭素は棒状の分子形状を有している。これらの分子形状と対アニオンの組み合わせにより生じる生成温度圧力条件や結晶構造の違いを確認した。

ハイドレート生成温度圧力条件の測定には、低温高圧のオートクレーブを用いた。装置は主に水槽、冷却器、温度制御ヒータ、温度計、圧力計から成る。オートクレーブに濃度調整したイオン性ゲスト物質の水溶液を充てんし、水槽へと沈めた。ゲストガスを充てんし、攪拌しつつハイドレートを生成した。ハイドレートが分解するときガスを放出することを利用し、圧力の変化を観察することでハイドレートの分解温度条件を探索した。

結晶構造の同定には、単結晶 X 線回折法を用いた。イオン性クラスレートハイドレートの単結晶生成のため、単結晶生成用オートクレーブ装置を製作した。これは耐圧ガラス窓を有する高耐圧容器で、高圧条件下で結晶を観察しながら育成することができる。生成した単結晶サンプルは冷却後に取り出し、分解しない温度条件下にて X 線回折装置で分析した。

### (3) CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いたガス分離

カルボキシ酸を対アニオンとして用い、CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 混合ガス加圧下でイオン性クラスレートハイドレートを生成した。ガスクロマトグラフによりハイドレート生成前後のガス組成を分析し、ガス組成の変化を確認した。ガス組成の変化から、ハイドレートに取り込まれた各ゲストガスの割合を算出した。

## 4. 研究成果

### (1) 有機酸対アニオンへの官能基導入による新規なセミクラスレートハイドレートの生成および蓄熱特性分析

TBP 塩と TBA 塩の基礎的な融点の傾向を把握するため、水酸化 TBP ハイドレートの融点と結晶構造を解明した。融点は 290.2 K であった。結晶構造は最もガス包蔵量が少なく密度が高くなる Cubic 構造をとっていて、これが高い融点の要因であると考えられた。本結果により TBA 塩および TBP 塩のうち、ハロゲン化物および水酸化物のイオン性クラスレートハイドレートについて、その融点と結晶構造の傾向が明らかになった。(図 1)

TBA カチオンに対し、乳酸を対アニオンとして付加してイオン性クラスレートハイドレートを生成した。結晶の写真を図 2 に示す。本図の通り、イオン性ゲスト物質の水溶液濃度によらず多角形状の結晶が生成した。融点を測定した結果 284.8 K となり、空調用途に

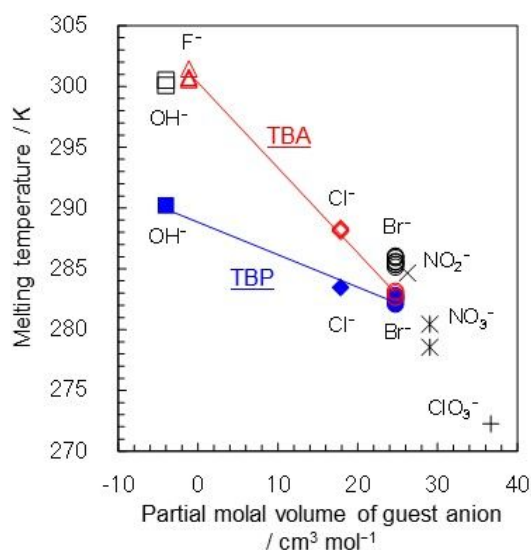


図 1. TBA 塩および TBP 塩により生成したハイドレートの融点および結晶構造の傾向。□ (青), 水酸化 TBP; □ (白), 水酸化 TBA; (赤), フッ化 TBA; (赤), 塩化 TBA; (青) 塩化 TBP; ○ (白) 臭化 TBA; ○ (赤), 臭化 TBA; ○ (青), 臭化 TBP; ×, 硝酸 TBA; \*, 硝酸 TBA; +, 塩素酸 TBA。

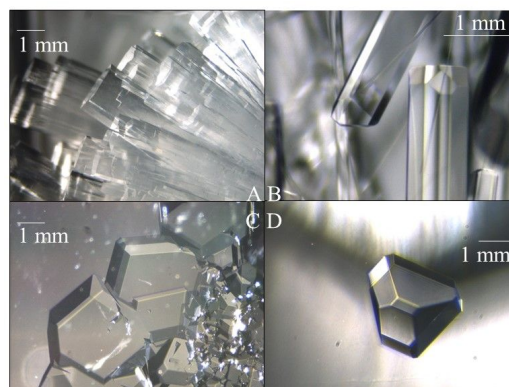


図 2. 乳酸 TBA ハイドレートの結晶。A: 水溶液モル濃度 0.0161, B: 0.0228, C: 0.0326, D: 0.0353。

適した蓄熱温度を有することが分かった。生成した単結晶サンプルを X 線回折測定に供したところ、Tetragonal 構造を有することが分かった。構造中で、乳酸アニオンはケージを構成する水分子の一部と水素結合をしていた。(図 3)

乳酸よりも炭素鎖が長い 2-ヒドロキシ酪酸を対アニオンとして 2-ヒドロキシ酪酸 TBA ハイドレートを生成し、融点、生成分解熱、結晶構造の同定を行った。同じ TBA カチオンに対し、対アニオンとして直鎖カルボキシ酸であるプロピオン酸と酪酸を基点とし、ヒドロキシ基もしくはメチル基を付加すると、融点が顕著に変化する傾向が示された。(図 4) プロピオン酸を対アニオンとして選択するとハイドレートの融点は 291.2 K であり、2-位置にメチル基を付加した 2-メチルプロピオン酸では融点が 283.0 K まで低下する。

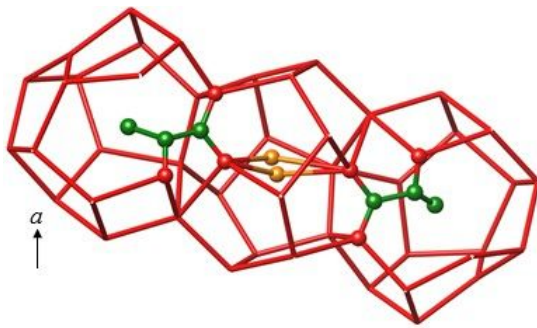


図 3. ハイドレートケージ内における乳酸アニオン (球表示)。緑: 炭素, 赤: 酸素, オレンジ: ケージ内の水分子。水素原子は省略している。

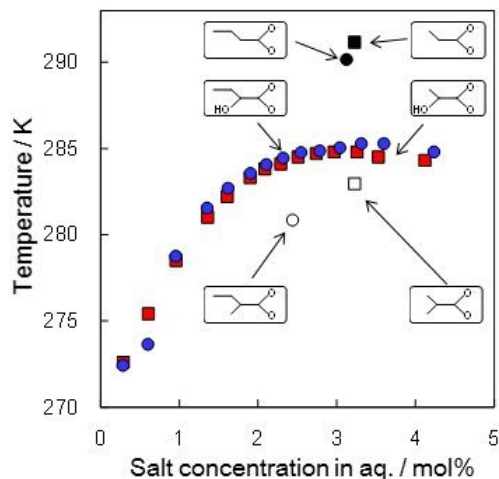


図 4. 対アニオンのヒドロキシ基付加による融点変化。(赤), 乳酸; (黒), プロピオン酸; (白), 2-メチルプロピオン酸; ○(青), 2-ヒドロキシ酪酸; ○(黒), 酪酸; ○(白), 2-メチル酪酸。

同位置にヒドロキシ基を付加した乳酸を対アニオンとすると、融点は 284.8 K まで回復する。酪酸を基点としても同様の傾向であり、それぞれ 290.2 K、280.9 K、285.3 K というように変化した。以上の結果から、これらの対アニオンの 2-位置をヒドロキシ基によって置換すると、メチル基による置換と比べてハイドレートを安定化することが分かった。これは、ガスのみから生成するメタンハイドレートなどの場合とは異なる傾向であった。

(2) カルボキシ酸を対アニオンとするイオン性クラスレートハイドレートの  $\text{CO}_2$  または  $\text{CH}_4$  ガス包蔵性の解明

メタンもしくは二酸化炭素をゲストガスとしてアクリル酸および酪酸をアニオンとして付加した TBA 塩のイオン性クラスレートハイドレートを生成した。これらの系において気相 - 液相 - ハイドレート相の 3 相平衡測定を実施した。得られた相図により、アクリル酸 TBA ハイドレートおよび酪酸 TBA ハイドレートに対するメタンおよび二酸化炭素ガスの適合性はそれぞれ異なることが分

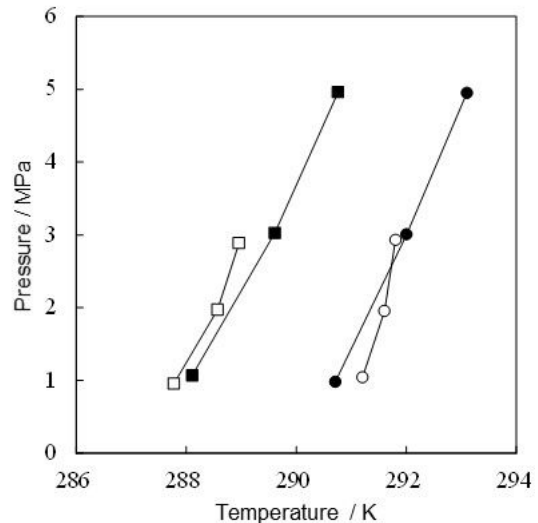


図 5. 相平衡測定実験結果。○(黒), TBA アクリル酸 +  $\text{CH}_4$  ハイドレート; ○(白), TBA アクリル酸 +  $\text{CO}_2$  ハイドレート; (黒) TBA 酪酸 +  $\text{CH}_4$  ハイドレート; (白), TBA 酪酸 +  $\text{CO}_2$  ハイドレート。

かった。

また、ゲストガスとしてメタンまたは二酸化炭素を含むアクリル酸 TBA もしくは酪酸 TBA ハイドレートについて 4 つの単結晶サンプルを生成し、単結晶 X 線回折により測定した。その結果、いずれの系においても Tetragonal 構造のハイドレート相が生成していることを同定した。各々の結晶格子は、メタンよりも二酸化炭素を含むハイドレートの方が長かった。これは、非球状分子である二酸化炭素の包蔵により格子が伸長したためと考えられる。ガス包蔵量や原子位置等の精密な解析が困難であった。しかしながら、メタンと二酸化炭素をそれぞれゲストガスとした場合で結晶格子に明確な違いが見られたため、これらのハイドレートに対するメタンと二酸化炭素の適合性には差があることが示唆された。これを利用したガス分離への応用技術開発が期待される。

(3)  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  混合ガスを用いたガス分離

臭化 TBA をイオン性ゲスト物質として  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  混合ガス加圧化において単結晶を生成し、X 線回折により分析した。その結果、Orthorhombic 構造のハイドレートに  $\text{CO}_2$  が選択的に包蔵されていることが分かった。

さらに、アクリル酸 TBA をイオン性ゲスト物質とし、バッチ式の小型反応装置を用いて  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  混合ガス加圧化でハイドレートを生成し分離実験を行った。その結果、ハイドレート相への  $\text{CH}_4$  の濃縮を示唆する結果が得られた。反応容器のサイズが小さかったため、信頼性の高い分離データを得るには至らなかった。今後の課題としてより大きな系での実験が必要である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- (1) Sanehiro Muromachi, Toru Abe, Yoshitaka Yamamoto, Satoshi Takeya, “Hydration structures of lactic acid: characterization of the ionic clathrate hydrate formed with a biological organic acid anion”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 21467–21472. (DOI: 10.1039/c4cp03444a), 査読あり
- (2) Sanehiro Muromachi, Masato Kida, Satoshi Takeya, Yoshitaka Yamamoto, Ryo Ohmura, “Characterization of the ionic clathrate hydrate of tetra-*n*-butylammonium acrylate”, *Canadian Journal of Chemistry*, 2015, 93(9), 954–959. (DOI: 10.1139/cjc-2014-0539), 査読あり
- (3) Takayuki Kobori, Sanehiro Muromachi, Tatsuro Yamasaki, Satoshi Takeya, Yoshitaka Yamamoto, Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Phase Behavior and Structural Characterization of Ionic Clathrate Hydrate Formed with Tetra- $n$ -butylphosphonium Hydroxide: Discovery of Primitive Crystal Structure”, *Crystal Growth & Design*, 2015, 15 (8), 3862–3867. (DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00484), 査読あり
- (4) Sanehiro Muromachi, Yoshitaka Yamamoto, Satoshi Takeya, “Bulk Phase Behavior of Tetra-*n*-butylammonium Bromide Hydrates Formed with Carbon Dioxide or Methane Gas”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33, 1917–1921. (DOI: 10.1007/s11814-016-0014-9), 査読あり
- (5) Sanehiro Muromachi, Satoshi Takeya, “Gas-containing semiclathrate hydrate formation by tetra-*n*-butylammonium carboxylates: acrylate and butyrate”, *Fluid Phase Equilibria*, 2017, 441, 59–63. (DOI: 10.1016/j.fluid.2017.01.008), 査読あり
- (6) Sanehiro Muromachi, Risako Kamo, Toru Abe, Toshihiko Hiaki, Satoshi Takeya, “Thermodynamic stabilization of semiclathrate hydrates by hydrophilic group”, *RSC Advances*, 2017, 7, 13590–13594. (DOI: 10.1039/c7ra01048f), 査読あり

〔学会発表〕(計8件)

- (1) 加茂莉咲子, 室町実大, 竹谷敏, 山本佳孝, “新規なセミクラスレートハイドレートの合成および熱物性測定”, 第35回日本熱物性シンポジウム, 2014年11月22日, 東京工業大学(東京).
- (2) 室町実大, “有機酸アニオンを含むセミクラスレートハイドレートに関する研究”, 平成26年度低温科学研究所・氷科学研究会共同研究集会「H<sub>2</sub>Oを科学する・2014」,

2015年1月14日, 北海道大学(札幌).

- (3) 室町実大, “アミノ酸を含むセミクラスレートハイドレートのモルフォロジーと結晶構造”, 平成27年度低温科学研究所・氷科学研究会共同研究集会「H<sub>2</sub>Oを科学する・2015」, 2015年9月8日, 北海道大学(札幌).
- (4) 室町実大, 竹谷敏, 山本佳孝, “β-ヒドロキシカルボン酸基を含むイオン性クラスレートハイドレートの相平衡測定”, 第36回日本熱物性シンポジウム, 2015年10月19日, 東北大学(仙台).
- (5) 室町実大, 前川竜男, 山本佳孝, “カルボキシアニオンをイオン性ゲスト物質とするガスハイドレートの生成”, 日本機械学会熱工学コンファレンス2015, 2015年10月24日, 大阪大学(大阪).
- (6) Sanehiro Muromachi, Satoshi Takeya, Yoshitaka Yamamoto, “Characterization of gas selectivity of the ionic clathrate hydrate formed with tetra-*n*-butylammonium bromide”, 251st American Chemical Society National Meeting & Exposition, 13-18 March 2016, San Diego (アメリカ合衆国).
- (7) Sanehiro Muromachi, Toru Abe, Risako Kamo, Toshihiko Hiaki, Satoshi Takeya, Yoshitaka Yamamoto, “Phase Change Properties of Ionic Clathrate Hydrates Formed with Tetra-*n*-butylammonium Hydroxybutyrates”, Green and Sustainable Chemistry Conference, 3–6 April 2016, Berlin (ドイツ).
- (8) Sanehiro Muromachi, Yoshitaka Yamamoto, Tatsuo Maekawa, Satoshi Takeya, “Gas Hydrate Formation with Tetra-*n*-butylammonium Carboxylates: Acrylate and Butyrate”, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference, 5 October 2016, Pacifico Yokohama (横浜).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

〔その他〕  
該当なし

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
室町 実大 (MUROMACHI Sanehiro)

産業技術総合研究所・創エネルギー研究部  
門・研究員

研究者番号：50711785

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

該当なし