

平成 22 年 5 月 17 日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)
 研究期間：2008 ～ 2009
 課題番号：20810016
 研究課題名(和文) クラスレートハイドレートを利用するガス分離・貯蔵技術に関する基礎研究
 研究課題名(英文) Fundamental Study on Gas Separation and Storage Techniques by use of Clathrate Hydrate

研究代表者
 橋本 俊輔 (HASHIMOTO SHUNSUKE)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
 研究者番号：00506446

研究成果の概要：

(和文) ハイドレート籠を非破壊で、圧力操作によって水素を可逆的にハイドレート中へ貯蔵・放出できることを発見した。ハイドレートへの水素吸蔵プロセスは、ハイドレートへの水素吸着と、ハイドレート籠を通じた水素拡散の二段階で成り立ち、両段階においてハイドレート内外の水素フガシティー差が推進力となる可能性がある。検討した添加剤で、現状の水素貯蔵量は最大で約 1.0 mass%、吸蔵に要する時間は、最短で約 3 時間である。

(英文) It was revealed that the reversible H₂ storage and release could be performed by H₂ pressure swing without destroying hydrate-cages. H₂ absorption process contains the following two steps: H₂ adsorption and diffusion for hydrate. In both steps, the difference of H₂ fugacity between inside and outside of hydrate may play a role as the driving force. In the present study, the storage amount and absorption period of H₂ are about 1.0 mass% and 3 hours, respectively.

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：分科：環境学、細目：環境技術・環境材料

キーワード：環境技術・環境材料、省エネルギー、クラスレートハイドレート、水素貯蔵

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化阻止の切り札として、水素エネルギーが注目を集めている。各家庭や自動車などオンサイトでのエネルギー利用を想定した場合、水素をコンパクトかつ高効率で分離・精製、あるいは

貯蔵する技術が不可欠となる。しかしながら、現存する技術が来るべき水素エネルギー社会の要請に応えるとは言い難く、さらなる技術革新が望まれる。クラスレートハイドレート(以降、ハイドレート)は、水分子が水素結合して構築した籠の中に、

ゲスト分子が包接された固体結晶であり、大小 2 種以上の籠から単位格子が構成される。主な特徴として、「ゲスト分子サイズの差異が安定性を左右する」、「ガスを圧縮して貯蔵可能な固体である」点が挙げられる。私は、これらのクラスレートハイドレートの持つ特徴に着目し、混合ガスからの水素の分離・精製、水素の高密度貯蔵・輸送材料としてハイドレートを利用することを提案した。

上記の応用技術確立の成否を握るハイドレートの安定性の制御に係る基礎研究に係る、水素を含む混合系における特筆すべき知見として、水素分子の籠包接性に構造依存性があること、適当な添加剤の存在下では、水素単体のハイドレートと比較して劇的に穏和な条件で水素が籠に包接されることを初めて発見した。また、水素分子サイズは、ハイドレートを構成する最小の籠を持つ五角形面より小さいため、籠を壊すことなく水素はハイドレート内を自由に拡散・透過できると考えられる。実際に、添加剤ハイドレートに対して、水素加圧による吸蔵実験を予備的に行ったところ、水素は拡散しながらハイドレート内を占有し、その貯蔵量は圧力に対する平衡値に達することも判明した。THF のような適当な第二成分のハイドレートは大気圧下・室温付近で安定に存在できることを踏まえ、ハイドレートは省エネルギーな水素の「分離膜」・「貯蔵庫」となり得ると考えた。

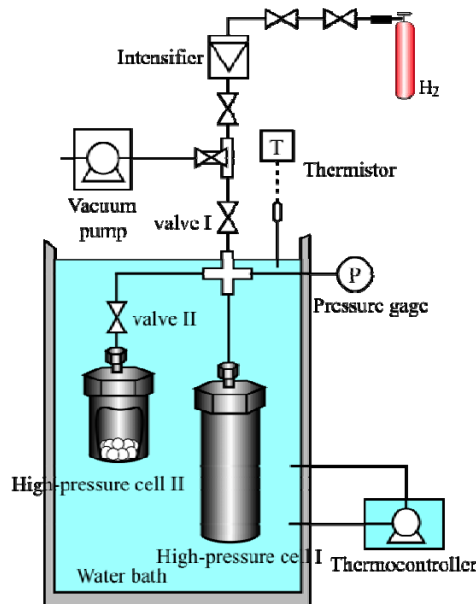
2. 研究の目的

本研究の主目的は、ハイドレート籠を通じた水素分子の拡散機構の解明とそのモデル化である。モデル化が実現すれば、操作条件の選択やスケールアップの際の指針となるなど、当該応用プロセスの実現に大きく貢献できる。そのための基礎研究として、1. ハイドレートへの水素貯蔵量・吸蔵速度の定量的評価、2. ハイドレート膜に対する水素の透過速度測定に特化して研究を行った。

3. 研究の方法

(1) ハイドレートへの水素貯蔵量・吸蔵速度の定量的評価：用いた実験装置の概略を図1に示す。平均粒径 750 μm に制御した種々の添加剤ハイドレートを高圧セルII内に封入した。バルブIIを閉じた状態でセルIおよびラインを真空に引き、目標圧力まで水素を導入し、バルブIIを解放することにより水素とハイドレートを接触させ水素吸蔵を開始した。圧力変化が停止した時点までを吸蔵終了とし、吸蔵前後の圧力差からビリアル型の状態方程式を用いて水素吸蔵量を算出した。その後バルブIIを閉じてセルIおよびライン内の水素をパージし、目標圧力まで減圧してバルブIIを解放することによりハイドレートからの水素放出を開始した。水素吸蔵時と同様、圧力変化が終了した時点までを放出終了とし、ビリアル型状態方程式より水素放出量を算出した。なお、恒温水を循環させた水槽内に設置することにより、高圧セルおよびラインを一定温度に保持した。

(2) ハイドレート膜に対する水素の透過速度測定：あらかじめ膜状に調製・成形した Tetrahydrofuran (THF) ハイドレートに対して、上流側から水素で目標圧力まで加圧した。下流側は



大気圧とし、湿式ガス流量計を用いて透過した水素の流量を測定した。なお、実験温度は 275.1 K に制御し、上流側の水素圧力はレギュレーターにより一定に保った。

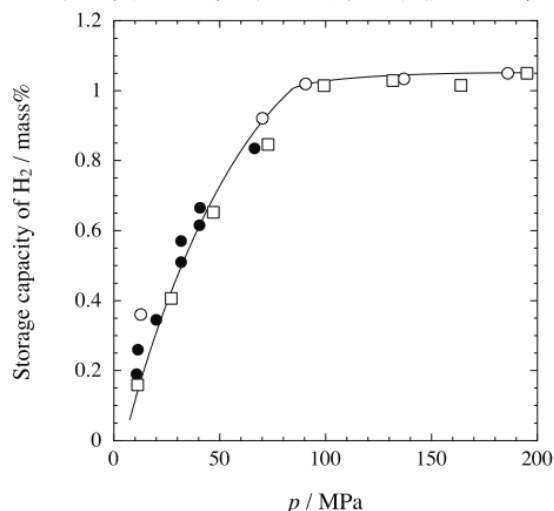
図 1 ハイドレートへの水素吸蔵・放出実験に用いた装置の概略図

4. 研究成果

(1) ハイドレートへの水素貯蔵量・吸蔵速度の定量的評価：構造II型のTHFハイドレートにおいて、ハイドレート籠非破壊の可逆的な水素の吸蔵・放出が可能であることを確認した。水素吸蔵量は圧力の上昇に伴って増大し、約 80 MPa付近で構造II型単位格子の最大吸蔵量 1.05 mass%に到達する。各温度における水素吸蔵量は、圧力に対してLangmuir型の吸着等温線でフィッティング可能であり、低温になるほど同圧力条件における吸蔵量は増大する(図2参照)。また、THFハイドレートと同様に構造II型を形成するTetrahydrothiophene (THT) およびFuranハイドレートの水素吸蔵速度は、THFと比較して約3倍大きかった。また、これらのハイドレートへの水素吸蔵プロセスは、ハイドレートへの水素吸着と、ハイドレート籠を通じた水素拡散の二段階で成り立ち、両段階においてハイドレート内外の水素フガシティー差が推進力となることを見出した。

さらに、Tetra-n-butyl Ammonium Bromide (TBAB) および Trimethylamine (TMA) ハイドレートに対しても水素吸蔵実験を行ない、一度水素を吸わせたTBABあるいはTMAハイドレートは、二回目以降にその水素吸蔵量・速度共に劇的に増大することを世界で初めて発見した。以上の知見は、ハイドレート内におけるガス拡散性の解明につながる重要な情報であり、省エネルギー・高効率なガス分離・

貯蔵技術の開発に不可欠である。また、これらの知見は国内外に類を見ない新しい発見であり、し



たがって同領域の研究者に対して与えるインパクトは計り知れない。今後は、これらの情報を元に、高密度水素貯蔵と高速水素吸蔵を両立する新たな添加剤分子の探索を進める必要がある。

図2 THF ハイドレートにおける水素貯蔵密度の圧力依存性

(2) ハイドレート膜に対する水素の透過速度測定
：ハイドレート薄膜製造装置を設計・開発した。それらの装置を用いて、ハイドレート膜に対する水素の透過速度を測定した。当初予想していた、ハイドレート膜の調製法ならびに膜厚では、水素の透過は難しく、最適化が必要である。

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)

[雑誌論文] (計 7 件)

① K. Ogata, T. Tsuda, S. Amano, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki: Hydrogen Storage in Trimethylamine Mixed Semi-clathrate Hydrate, Chemical Engineering Science, 65, 1616-1620 (2010), 査読あり。

② S. Hashimoto, T. Tsuda, K. Ogata, T. Sugahara, Y. Inoue, K. Ohgaki: Thermodynamic Stabilities of Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate, Journal of Thermodynamics, ID: 170819 (2010), 査読あり。

③ T. Tsuda, K. Ogata, S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, K. Ohgaki: Storage Capacity of Hydrogen in Tetrahydrothiophene and Furan Clathrate Hydrates, Chemical Engineering

Science, 64, 4150-4154 (2009), 査読あり。

④ 橋本俊輔, 菅原 武, 佐藤 博, 大垣一成: ガスハイドレートの水素貯蔵能力 -現状と課題-, 触媒, 51, 298-303 (2009), 査読なし。

⑤ K. Ogata, S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato, K. Ohgaki: Storage Capacity of Hydrogen in Tetrahydrofuran Hydrate, Chemical Engineering Science, 63, 5714-5718 (2008), 査読あり。

⑥ J. Sakamoto, S. Hashimoto, T. Tsuda, T. Sugahara, Y. Inoue, K. Ohgaki: Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Hydrogen + Tetra-*n*-Butyl Ammonium Fluoride Semi-Clathrate Hydrates, Chemical Engineering Science, 63, 5789-5794 (2008), 査読あり。

⑦ S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato, K. Ohgaki: Thermodynamic Stability on Mixed Gas Hydrates Containing Hydrogen, Journal of Physics: Conference Series, 121, 22012-1-5 (2008), 査読あり。

[学会発表] (計 7 件)

① 橋本俊輔, 大垣一成: Gas Hydrateの物性・機能とそれに関わる応用技術(招待講演), 第15回関西地区分離技術見学討論会, 神戸製鋼所(株), 2009年8月5日。

② T. Tsuda, K. Ogata, S. Hashimoto, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki: Storage Capacity of Hydrogen in Gas Hydrates, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 International Conference on "High Pressure Science and Technology", Odai-ba, Tokyo, July 30, 2009.

③ 緒方恭平, 橋本俊輔, 松井祐樹, 菅原武, 大垣一成: 水素系混合ガスハイドレートの水素吸蔵能力, 第49回高圧討論会, 姫路商工会議所, 2008年11月13日。

④ 橋本俊輔, 坂本 惇, 菅原 武, 大垣一成: 水素+第四級アンモニウム塩混合ハイドレートの構造相転移と水素占有性, 第49

回高压討論会，姫路商工会議所，2008年11月13日。

⑤ 津田崇暁，緒方恭平，橋本俊輔，菅原 武，大垣一成：Tetrahydrothiopheneハイドレートの水素吸蔵能力，第49回高压討論会，姫路商工会議所，2008年11月12日。

⑥ S. Hashimoto，J. Sakamoto，K. Ogata，T. Tsuda，T. Sugahara，Y. Inoue，K. Ohgaki：The Property of Clathrate Hydrates as a Hydrogen Storage Material (Invited Speech)，The 2nd SSSCI / SCEJ (Kansai-Branch) Joint International Conference on Chemical Engineering，Shanghai，China，November 4，2008.

⑦ T. Sugahara，S. Hashimoto，H. Mori，J. Sakamoto，K. Ogata，K. Ohgaki：Cage Occupancies of Hydrogen Molecule and Thermodynamic Stabilities of Hydrogen-Containing Hydrates，The 6th International Congerence on Gas Hydrates (ICGH6)，Vancouver，Canada，July 9，2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 俊輔 (HASHIMOTO SHUNSUKE)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：00506446

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

菅原 武 (SUGAHARA TAKESHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：20335384