

THF ハイドレートをを用いた新規な混合ガス分離法

環境システム学専攻 環境プロセス工学分野

56757 林 祥子

1. 緒言

クラスレートハイドレート（以下ハイドレート）とはある一定の温度、圧力条件下で、水分子が水素結合によって数 Å のかご状構造をとり、その中に気体分子を包接することによって安定化した化合物である。テトラヒドロフラン（THF）は大ケージ（ $5^{12}6^4$ ）と小ケージ（ 5^{12} ）からなる II 型のハイドレートを生成するが、THF は大ケージのみを占有するため、小ケージは空の状態になる^[1]。

本研究では、THF ハイドレートの空の小ケージを分子ふるい場として利用するガス分離法を提案する。THF ハイドレートの小ケージ中にガスが取り込まれるためには、ガス分子が結晶面を通過してケージ内に入ることが必要である。小ケージは五角形 12 面で形成され、五角形の結晶面直径は 4.24 Å であるので、分子径がこれよりも小さいガスは空隙中に取り込まれ、大きなガスは排除されることになる。すなわち、ケージによるガスの分子ふるいを利用したガス分離が可能である。

ガス分離として、水素分離が挙げられる。水素は近年二次エネルギーとして燃焼しても水に戻ることから注目を浴び、現在では主に石油精製やアンモニア合成、メタノール合成などの工業用原料として使用され、さらに燃料電池については活発に研究開発が進められている。水素を原油蒸留のオフガスから回収する技術も開発されており、CO、CO₂、CH₄、C₂H₆ などからの高純度回収が求められている。

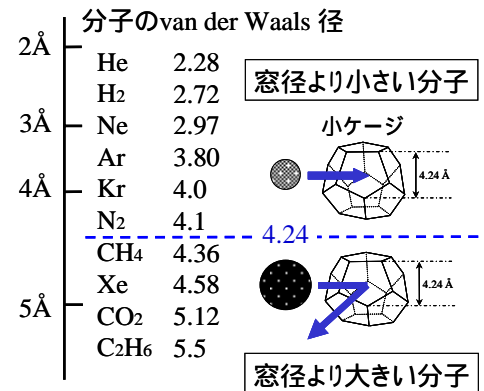


Figure 1 研究概要（分子ふるい）

2. 目的および研究概要

本研究の目的は、ガス分子の THF ハイドレートへの取り込み過程を実験的に解明し、分子ふるいによるガス分離の可能性について検討を行い、新規な混合ガス分離法を提案することである。

THF ハイドレートを生成し、基礎データとしてハイドレートの生成法、安定性の検討を行う。次に各種純ガスを用いて、初期圧力、ハイドレート重量、粒子径をパラメータとし、取り込み量、速度との関係からガスの分子ふるい可能性を明らかにする。最終的に混合ガスを用いて分離実験を行う。

3. THF ハイドレートの生成

19 wt%*に調製した THF 水溶液を -25 °C のフリーザー中に静置することで THF ハイドレートを生成した。生成したハイドレートを低温下で乳鉢を用いて粉碎し、篩によって粒径を揃え、粉体を作成した^[1]。ピンに移して保存し、THF/H₂O の組成比を GC-TCD にて分析した。またラマン分光測定を行い、THF ハイドレート粉体の状態を確認した。

* THF がハイドレートの大ケージを完全に占有する際の量論比

4. 純ガスを用いた分子ふるいの検討

4.1 実験方法及び実験装置

実験装置を Figure 2 に示した。重量を測定したハイドレート粒子を 30 mL の高压セルに投入し、定温（恒温槽温度一定）定積条件下でガスを導入し圧力変化を測定した。圧力、温度、ガス相体積から取り込み量、速度を算出した。

THF ハイドレート粒子を球形と仮定し、球形粒子内の拡散方程式 (1) ^[2] を用いて初期の取り込み速度から見かけの拡散係数 D_c を算出した。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

4.2 実験結果

窓径より小さいガス (He, H₂, Ne, N₂)

温度 -5 °C、初期圧力 5.0 MPa、ハイドレート粒子径 355 μm の場合のハイドレートへの取り込み量の時間変化を Figure 3 に示した。

He のガス取り込み量は時間と共に増加し、ほぼ 30 min で平衡に達した。He の van der Waals 径は小ケージの面の空隙直径よりも十分に小さいため、THF ハイドレートへの取り込みが起こるものと考えられる。H₂, Ne, N₂ と比べて平衡に達するまでの時間が短く、平衡取り込み量は少なかった。初期圧力を変化させると (1.0 ~ 8.0 MPa) He の平衡取り込み量は気相圧力の増加と共にほぼ直線的に増加することが確認できた。しかし小ケージ占有率は数%程度に過ぎなかった。これは小さいガス分子は格子中で不安定なためと考えられる。ケージの占有率を高めるには高压が必要となる。本研究での圧力では低すぎるため占有率が極わずかになっていると考えられる。一方で、平衡圧に達した後に気相圧力を低下させたところ、ある圧力まで低下した後圧力の上昇が見られたことから、取り込まれたガスが脱離していると考えられ、ハイドレートによるガスの取り込み過程は可逆的であることが確認された。

H₂ は 2 ~ 3 hr で平衡に達した。取り込み量は圧力に依存し、既往の研究^[1]と同様に圧力とともに増加する傾向が得られた。取り込みに関してはさらに高压をかけることで、取り込み量を増加し、60 MPa では完全に占有することがわかっている^[1]。

Ne, N₂ は実験を行った時間内 (3 hr) では平衡に達しなかった。H₂, Ne, N₂ に関しては経過時間 3hr までで比較すると van der Waals 径 (Figure 1) の小さい順に取り込み量が多くなっていることが確認された。

見かけの拡散係数を算出した結果を Figure 4 に示す。同様な構造をもつゼオライト細孔内での拡散係数の値と同程度のオーダーであり^[2]、ハイドレートへのガスの取り込みがケージ内の拡散によって支配されていることが示唆された。

特に H₂ では拡散係数も気相圧力に依存する傾向が見られた。このことから、高压になるほど初期取り込み速度が速く、取り込み量も多いことがわかった。

van der Waals 径が小さいほど初期の取り込み速度が速くなった。例として H₂ と N₂ に関して取り込み速度の違いを利用した分離の可能性が示された。

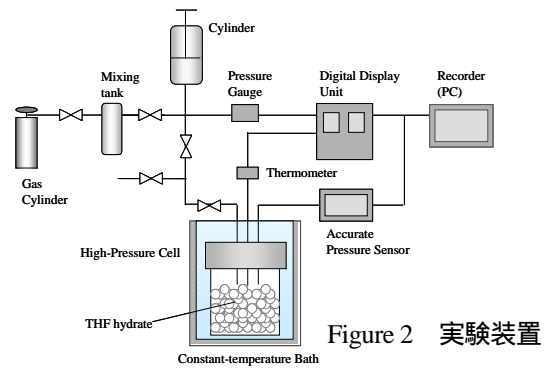


Figure 2 実験装置

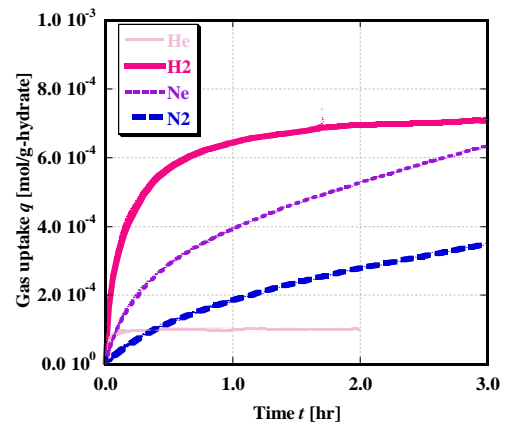


Figure 3 ガス取り込み量の経時変化

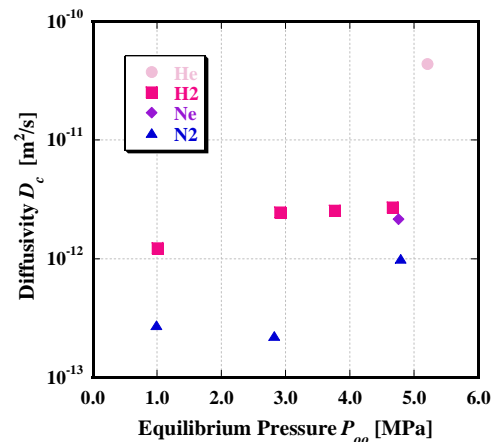


Figure 4 拡散係数の気相圧力依存性

窓径より大きいガス (Xe, CH₄, C₂H₆)

Xe, CH₄, C₂H₆ は小ケージの空隙直径より大きいと、取り込まれないと予想される。実験条件を Table 1 に示した。

Xe は気相圧力の低下が確認され、30 hr 程で平衡に達した。この平衡圧は I 型の

Xe ハイドレートの生成平衡圧よりも高いことから、THF ハイドレートの一部を壊し、部分的に Xe ハイドレートが生成していることが考えられる。CH₄ に関してはハイドレート生成平衡圧関係なく圧力低下が見られ、Xe と同様のことが言える。

C₂H₆ に関してはハイドレート生成平衡圧以上の 1.0 MPa のときは圧力の低下が確認されたのに対し、0.17, 0.30 MPa のときは、圧力変化は見られなかった。純成分ハイドレート生成平衡圧以上では Xe, CH₄ 同様ハイドレート形成している可能性があるが、C₂H₆ は窓径よりも十分大きく、生成平衡圧以下ではケージ内に取り込まれないことがわかった。したがって平衡を利用し、取り込まれたガスと分離可能であると示唆された。

Table 1 実験条件

Gas	Xe	CH ₄	C ₂ H ₆
ハイドレートの篩の径 [μm]	855	355	355
初期圧力 [MPa]	1.6	5.5	0.17, 0.30, 1.0
単成分ハイドレート生成平衡圧 [MPa]	0.15	2.4	0.4

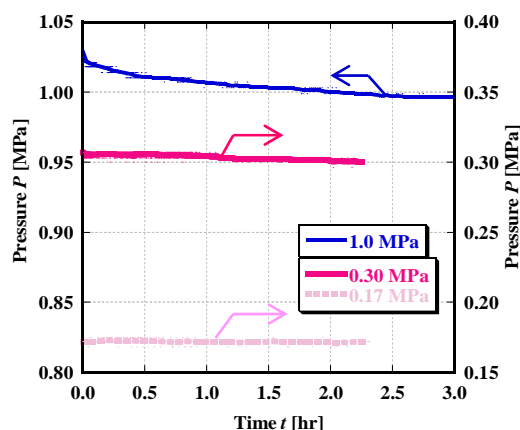


Figure 5 C₂H₆ の気相圧力の経時変化

Table 2 純ガス取り込み量測定まとめ

Gas	He	H ₂	Ne	N ₂	CH ₄	Xe	C ₂ H ₆
分子径/窓径[-]	0.54	0.65	0.71	0.98	1.04	1.09	1.31
取り込み量* [mol/g-hydrate]	9.8×10 ⁻⁵	6.4×10 ⁻⁴	3.9×10 ⁻⁴	1.8×10 ⁻⁴			
拡散係数[m ² /s]	4.4×10 ⁻¹⁰	2.7×10 ⁻¹²	1.6×10 ⁻¹²	9.9×10 ⁻¹³			
取り込み挙動	平衡に達する		取り込まれ続ける		一部ハイドレート形成		条件付きで 取り込まれない

*初期圧力5.0 MPa, ハイドレート粒子径 355 μm, 測定時間1.0 hr

5. ラマン分光

5.1 緒言

ラマン分光測定はゲスト分子の状態を反映する分子スペクトルを確認できるため、ゲスト分子がラマン活性な振動を持っていれば占有状態の情報を得ることができる。本研究では THF ハイドレートの状態、及び H₂ の THF ハイドレートへの取り込み状態を確認することを目的としてラマン分光測定を行った。

測定した試料は THF ハイドレート、THF ハイドレートに H₂ 圧力 5.0 MPa (流通系) をかけた経時変化、圧力を低下させしばらくした後、H₂ (圧力 5.0 MPa) のみである。

5.2 測定結果

Figure 6 に測定結果をまとめた。

THF ハイドレートの特徴的なピークが得られ、本研究で作成したハイドレートは、THF ハイドレートであるこ

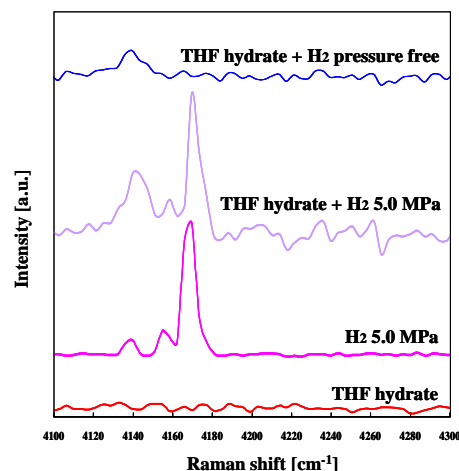


Figure 6 THF ハイドレートと H₂ のラマンスペクトル

とが確認できた。

THF ハイドレートに H_2 で圧力をかけると、 $4100 \sim 4200 \text{ cm}^{-1}$ で H_2 のピークが得られた。 $4160 \sim 4180 \text{ cm}^{-1}$ のピークはガス由来のピークであり、 4140 cm^{-1} のピークはハイドレートのケージ内に取り込まれた H_2 のピークと考えられる。ピーク強度の経時変化を見てみると、 $0 \sim 2 \text{ hr}$ まで徐々に増加し、 $2, 3 \text{ hr}$ はほぼ同じ程度であることが確認され、取り込み量測定の結果と同様の傾向であった。また、 3 hr まで測定した後 H_2 圧力を低下させると、ガス由来のピークは消失し、ハイドレート内に取り込まれていると考えられる H_2 のピークが残った。このことから H_2 は THF ハイドレート内に取り込まれていたことが確認された。

6. 混合ガス分離実験

H_2, N_2 の混合ガス(混合比 1:1) の分離実験を行った。ガス取り込み量測定と同様の装置を用いて、粒子径 $355 \mu\text{m}$ の THF ハイドレートを用い、温度 -5°C の定温定積下で圧力変化を測定し、時間 10 min 後ガスをサンプリングし、組成を GC-TCD にて分析した。初期圧力 $2.0, 6.0, 10.0 \text{ MPa}$ でのガスの取り込み量比を Figure 7 に示す。

N_2 に比べて H_2 の取り込み量が多くなった。純成分での取り込み量測定より、 H_2 は窓径より十分小さい分子であり、わずかに小さい N_2 と比較すると初期段階では取り込み量、速度に差が見られたが、混合系でも同じように示された。さらに高圧ほど H_2 の初期の取り込み速度が速くなるため、混合系でも高圧になるほど H_2/N_2 取り込み量比は大きくなり、 10.0 MPa (分圧 5.0 MPa) では 15 程度に達した。

このことから H_2, N_2 は速度差を利用して分離できることが確認できた。

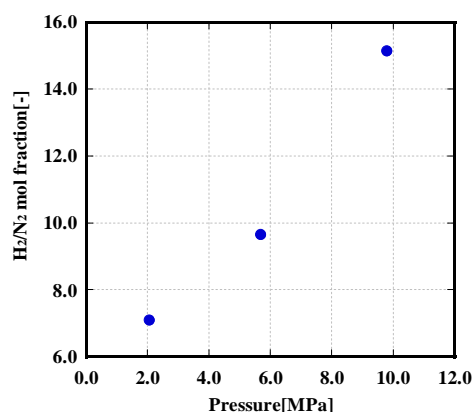


Figure 7 H_2/N_2 取り込み量比

7. 結言

本研究では THF ハイドレートの空ケージを分子ふるい場として利用した混合ガス分離法を提案することを目的として検討を行った。

純成分のガスでは空ケージの窓径より小さい分子に関して取り込まれている可能性が示唆され、さらに H_2 に関してはラマン分光測定より取り込まれていたことが確認できた。

初期の取り込み速度を比較するため見かけの拡散係数を算出した。 H_2, Ne, N_2 では van der Waals 径の小さい順に大きくなることがわかった。取り込み速度差を用いた分離の可能性が示された。

窓径より大きい分子に関しては C_2H_6 において生成平衡圧以下ではケージ内に取り込まれないことを発見した。このことから平衡を利用し、取り込まれたガスとの分離が可能であると示唆された。

H_2, N_2 の混合系では H_2 の取り込み量が N_2 に比べて 15 倍以上多くなった。 H_2, N_2 は分子の大きさの違いによる取り込み速度の差を利用して分離可能であることが確認できた。

References

- [1] E. Dendy Sloan et al., Molecular Storage of Hydrogen in Binary THF/ H_2 Clathrate Hydrates, *ICGH Paper*, ref.4038 (2005)
- [2] Jorg Karger, Douglas Ruthven, Diffusion in Zeolites, John Wiley & Sons (1992)