

東邦大学審査学位論文（博士）

東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻

2019 年度博士後期課程研究論文

イオン性クラスレートハイドレートの
CO₂ 選択性および包蔵性に関する研究

Study on CO₂ selectivity and storage capacity of ionic clathrate hydrates

東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻

大気科学・星間化学研究室

学籍番号 7617002

橋本 秀紀

<要旨>

化石燃料の燃焼排ガスから地球温暖化の原因物質である CO₂ を分離回収する技術の開発が求められている。本研究では CO₂ の分離回収媒体として tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) から生成するイオン性クラスレート水ドレートに着目した。TBAF 水ドレートは常温付近、300 K 程度の温度にて CO₂ を包蔵可能である。しかし TBAF 水ドレートによる排ガス分離における CO₂ 分離回収特性については未だ十分な研究がなされていない。本研究では TBAF 水ドレートをを用いて排ガスの主成分である CO₂ + N₂ 混合ガスの分離実験および結晶相の解析を行った。同一の実験装置・手法から得られた tetra-*n*-butylammonium chloride (TBAC)、tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB)、tetra-*n*-butylphosphonium chloride (TBPC) および tetra-*n*-butylphosphonium bromide (TBPB) から生成する水ドレートによる CO₂ + N₂ 混合ガスの分離実験の結果および結晶相解析との比較を行うことで、イオン性クラスレート水ドレートの CO₂ 選択性および包蔵性を明らかにすることを目的とした。

実験結果より、TBAF 水溶液濃度 10 mass% および 20 mass% に比して 30 mass% では CO₂ 選択性が低かったことから、TBAF 水ドレートの CO₂ 選択性は高濃度の水溶液にて低下することが示唆され、CO₂ 包蔵量は 20 mass% にて最大になった。TBAF 水溶液濃度 30 mass% では形状の異なる 2 種類の結晶の生成および 2 段階の圧力低下が測定されたことから polymorphism の発生が示唆された。TBAF 水ドレートの CO₂ 選択性は水溶液濃度 10 mass% および 20 mass% においては TBAB、TBPC および TBPB 水ドレートと同等であったが、CO₂ 包蔵量はいずれの TBAF 水溶液濃度においても TBAC、TBAB、TBPC および TBPB 水ドレートの 1/3–1/2 程度であった。X 線回折測定の結果から、CO₂ + N₂ を包蔵する場合、TBAF および TBAC 水ドレートが Type III、TBAB、TBPC および TBPB 水ドレートが Type IV の結晶相を主として生成することが明らかになった。TBAF 水溶液濃度 30 mass% においては polymorphism により、Type I および Type III の結晶相が生成し、Type I の結晶相が CO₂ 選択性の低下を引き起こしたと考えられる。TBAF 水ドレートと同様に Type III の結晶相を有する TBAC 水ドレートが高い CO₂ 選択性を有することから、F–H および Cl–H の結合長の違いが 12 面体ケージの形状および CO₂ 選択性の違いに寄与したと考えられる。N₂ に対する CO₂ の選択性は Type IV の結晶相においてはアニオンおよびカチオンが異なってもほとんど変化しないが、Type III の結晶相においては、アニオンの違いによって大きく変化することが明らかになった。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 地球温暖化	2
1.3 Carbon Capture and Storage	6
1.4 ガスハイドレート	8
1.4.1 結晶構造	8
1.4.2 熱力学的性質	10
1.5 イオン性クラスレートハイドレート	14
1.5.1 結晶構造	14
1.5.2 相平衡条件	18
1.6 イオン性クラスレートハイドレートによるガス分離	23
1.7 1章のまとめと本研究の目的	29
第 2 章 TBAF ハイドレートの CO₂ 選択性および包蔵性解析	30
2.1 本章の目的	30
2.2 CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験	31
2.2.1 実験装置および試料	31
2.2.2 実験方法	34
2.2.3 CO ₂ + N ₂ 混合ガス組成測定の不確かさ導出	36
2.2.4 TBAF 水溶液濃度測定および液相の TBAF 消費量の不確かさ導出	38
2.2.5 TBAF ハイドレートのガス包蔵量・組成解析および不確かさ導出	40
2.2.6 CO ₂ + N ₂ + TBAF + H ₂ O 系の相平衡条件測定	44
2.2.7 実験結果および考察	48
2.2.8 Hashimoto et al. (2017b) との比較	63
2.3 2章のまとめ	67

第 3 章

CO₂ + N₂ 混合ガス圧下で生成するイオン性クラスレート水ドレートの結晶相の解析 ..68

3.1 本章の目的	68
3.2 実験試料	70
3.3 実験装置および方法	72
3.3.1 ハイドレート単結晶の生成	72
3.3.2 単結晶 X 線回折測定	74
3.4 実験結果および考察	76
3.5 3 章のまとめ	81

第 4 章 結論 82 |

謝辞

 84 |

参考文献

 85 |

補足資料

 90 |

第1章 序論

1.1 緒言

人口増加や経済発展により世界のエネルギー需要は増大の一途を辿っている。2018年時点における世界の一次エネルギー消費量の約85%は化石燃料であり、燃焼排ガスには二酸化炭素(CO₂)が多く含まれる。CO₂は地球温暖化の原因物質の一つであり、18世紀の産業革命以降、排出量が増大している。2016年にはフランスにて第21回気候変動枠組条約締約国会議(COP21)が開催され、産業革命以前の地球平均温度からの温度上昇を2℃以内に抑える(2℃目標)ことを目的とするパリ協定が締結された。国際エネルギー機関(International Energy Agency: IEA)は、2℃目標を達成するには2060年時点でのCO₂排出量を約30 Gtほど削減する必要があると報告しており、CO₂排出量を削減する技術として再生可能エネルギー、エネルギー効率の向上およびCarbon Capture and Storage (CCS)を有望視している。CCSとは火力発電所などから排出されるCO₂を分離回収し、地中などに貯留する技術のことである。現在、CCSにおけるCO₂の分離回収法としてはアミン法が主流となっているが、この手法では回収したCO₂の分離・放出に100–140℃の高温を要する。最近ではガスハイドレートによるCO₂の分離回収法に注目が集まっている。ガスハイドレートは水分子が水素結合により多面体のかご(ケージ)状構造を形成し、内部にガス分子などを包蔵可能な物質である。CO₂はN₂などよりもケージへ包蔵されやすく、選択的にCO₂をケージ内に包蔵することで混合ガス中からのCO₂分離回収が可能となる。ガスハイドレートではCO₂分離回収に低温・高圧を要するため、ガスハイドレート生成条件の高温・低圧化が課題となっており、本研究ではイオン性クラスレートハイドレートに着目した。イオン性クラスレートハイドレートはtetra-*n*-butylammonium (TBA)塩やtetra-*n*-butylphosphonium (TBP)塩などのイオン性ゲスト物質から生成する、ガスハイドレートに類似した物質である。ガスハイドレートと異なる点は、イオン性ゲスト物質のアニオンがケージと結合し、カチオンがケージを占有することで構造が安定となる点である。ガスハイドレートに比して高温・低圧の条件でケージ内にガスを包蔵可能なため、ガス分離回収媒体としての研究が進んでいる。これまでの報告からイオン性クラスレートハイドレートのCO₂選択性や包蔵性はイオン性ゲスト物質の種類、圧力、水溶液濃度および結晶構造によって変化することが明らかになっているが、排ガスの主成分であるCO₂+N₂混合ガス分離を行った際のイオン性クラスレートハイドレートのCO₂選択性および包蔵性に関する研究は未だ十分に成されていない。

1.2 地球温暖化

地球の気温は日射量によって大きく左右され、この日射量は地球の公転軌道の離心率や自転軸の傾きの周期的変化、自転軸の歳差運動などによって変動を繰り返していると考えられている (Milanković, 1941)。図 1.1 に過去 80 万年間の南極における気温変化の推移を示す。この図で示されている気温は南極の氷床コアを分析することで推定されたものである。図 1.1 からわかるように地球の気温は 2 万–10 万年の周期で変動しており、寒冷期と温暖期で 14 °C 程度の気温の振れ幅があることがわかる。この気温変化から考えると現在は比較的温暖な気候にあり、過去には近年よりも寒冷な気候が長く続いていたことがわかる。図 1.2 に NASA が報告している 1880 年–2018 年までの世界の地表面の平均気温の推移を示す。縦軸は 1951 年から 1980 年の平均気温からの偏差を表している。図 1.2 からわかるように 1880 年から 2018 年の期間で気温が最大で 1.4 °C ほど変動しており、近年、世界の平均気温が上昇していることが観測されている。この期間の気温上昇のペースは 130 year/°C ほどであり、図 1.1 で示した寒冷期から温暖期への移行時の気温上昇よりも極めて早いペースで温暖化が進んでいることがわかる。この近年の温暖化について、気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC) は産業革命以降の温室効果ガス排出によって温暖化が進行していると指摘している。IPCC は 1988 年の発足以降、科学的知見に基づいて地球温暖化と温室効果ガス排出との相関について議論を行っており、評価報告書には下記のような記述が見られる。

“emissions resulting from human activities are substantially increasing the atmospheric concentrations of the greenhouse gases carbon dioxide, methane, chlorofluorocarbons (CFCs) and nitrous oxide. These increases will enhance the greenhouse effect, resulting on average in an additional warming of the Earth's surface.” (IPCC, 1990)

“In the light of new evidence and taking into account the remaining uncertainties, most of the observed warming over the last 50 years is likely to have been due to the increase in greenhouse gas concentrations.” (IPCC, 2001)

“Warming of the climate system is unequivocal, and since the 1950s, many of the observed changes are unprecedented over decades to millennia.” (IPCC, 2013)

このように1990年から2013年の間で温室効果ガスの影響に関する表現に変遷が見られ、現在では温室効果ガスの排出と地球温暖化の相関性は極めて高いものと国際的に認識されている。

図 1.3 に IPCC が報告した温室効果ガスの種類別の排出量の比率を示す。ここで示している排出量は単純な排出量の合計ではなく、活動量、排出係数および温暖化係数の掛け算によって算出された値であり、数値が大きいものほど地球温暖化への寄与が大きいことを表している。図 1.3 からわかるように地球温暖化係数の大きい CH₄、N₂O やフロン類などの影響も報告されているが、化石燃料由来の CO₂ が全排出量の 65.2 % と最大の割合となっており、人間活動の活発化によって地球温暖化が進行していることが示されている。このことから CO₂ の排出量削減が急務となっている。

図 1.4 に世界の一次エネルギー消費量の推移を示す。図 1.4 からわかるように一次エネルギーの消費量は増加の一途を辿り、1965 年から 2018 年までの間に約 3 倍に増加している。近年では原子力や水力、再生可能エネルギーの使用量も増加しているが、依然として消費量の大部分を化石燃料が占めており、化石燃料の消費量は 2018 年の値で全体の 84.7 % となっている。現状、化石燃料なしでは十分な電力供給ができないため、今後も CO₂ の排出は継続される見通しとなっている。化石燃料の使用状況は国によって異なるため、地球温暖化解決に向けては各国の協力が不可欠である。1992 年にリオ・デ・ジャネイロで開催された環境と開発に関する国際連合会議にて気候変動に関する国際連合枠組条約 (United Nations Framework Convention on Climate Change: UNFCCC) が採択され、2019 年 11 月現在では欧州連合を含む 197 か国が加盟している。この UNFCCC の指針によって各国の温室効果ガス排出抑制に関する動向が定められており、現在では 2016 年の第 21 回気候変動枠組条約締約国会議 (COP21) で採択されたパリ協定による 2°C 目標 (産業革命以前の地球平均温度からの温度上昇を 2.0°C 以内に抑えることを目的とするもの) が効力を有している。

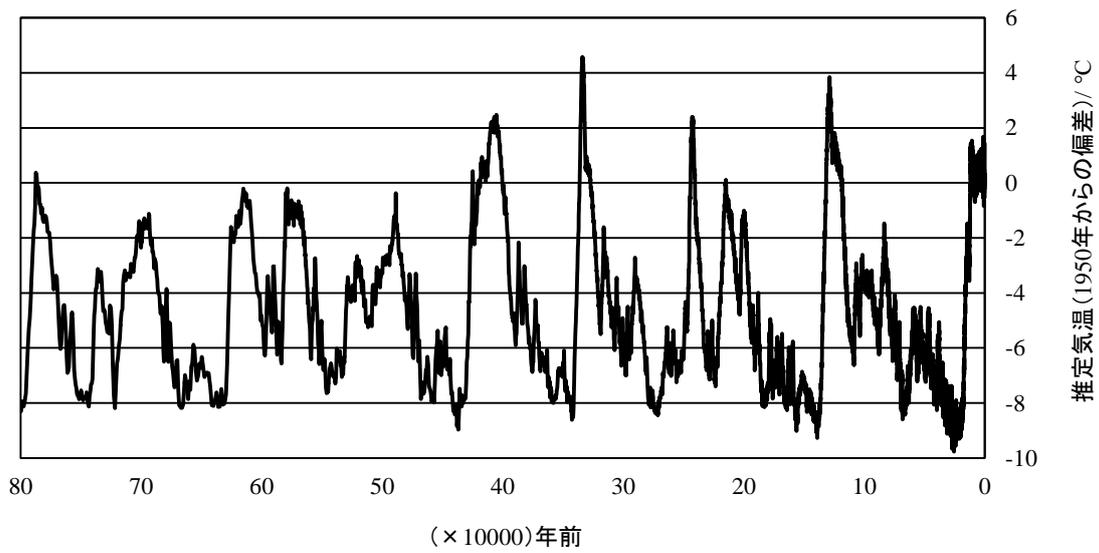


図 1.1 過去 80 万年における南極の気温変化 (Parrenin et al., 2013 のデータを引用)

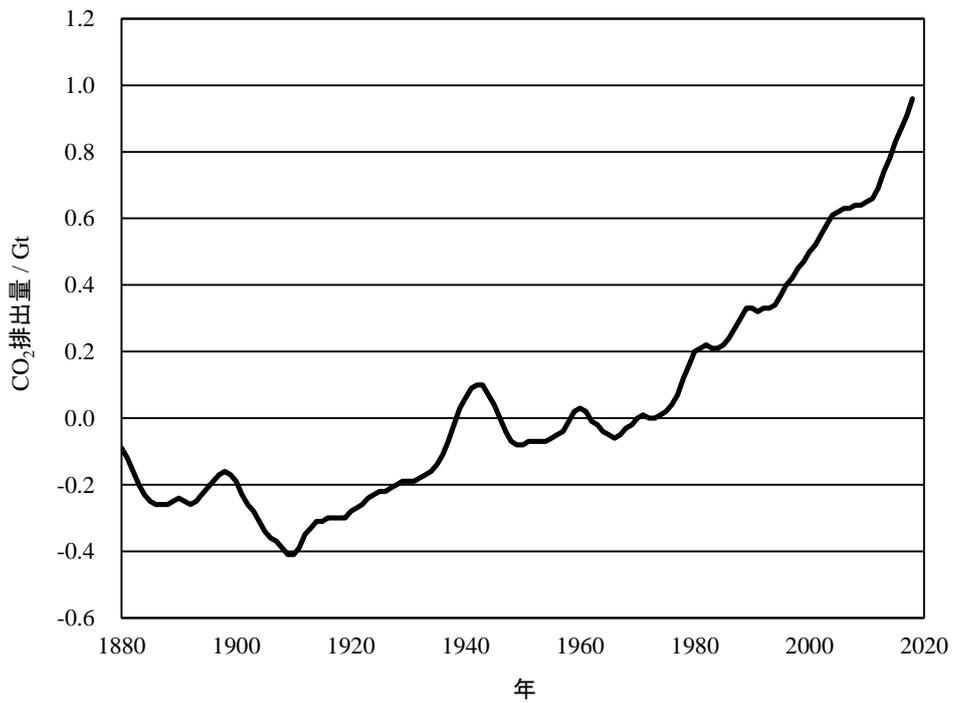


図 1.2 世界の地表面の平均気温の推移

(GISTEMP Team, 2019: GISS Surface Temperature Analysis (GISTEMP), version 4
 および Lenssen et al., 2019 のデータを引用)

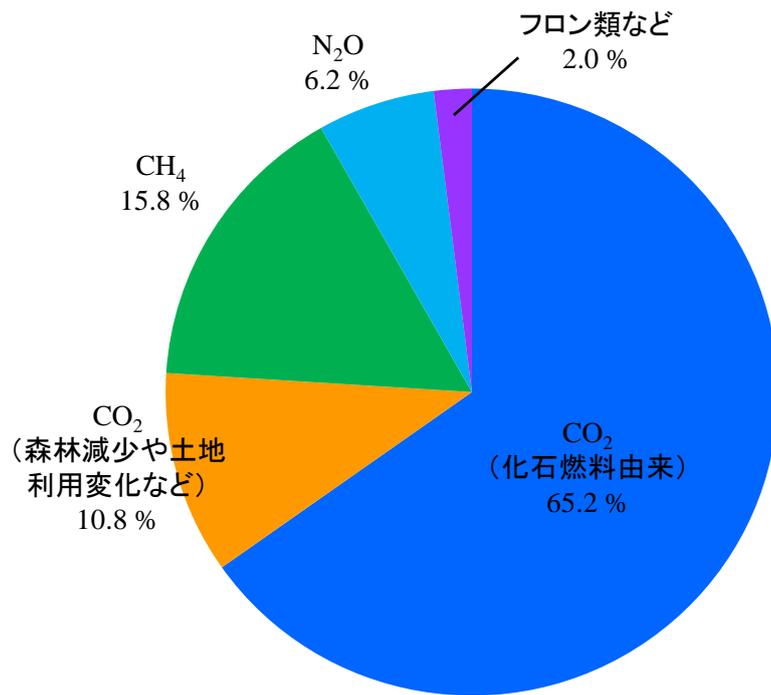


図 1.3 温室効果ガス排出量の内訳 (IPCC Fifth Assessment Report, 2014 のデータを引用)

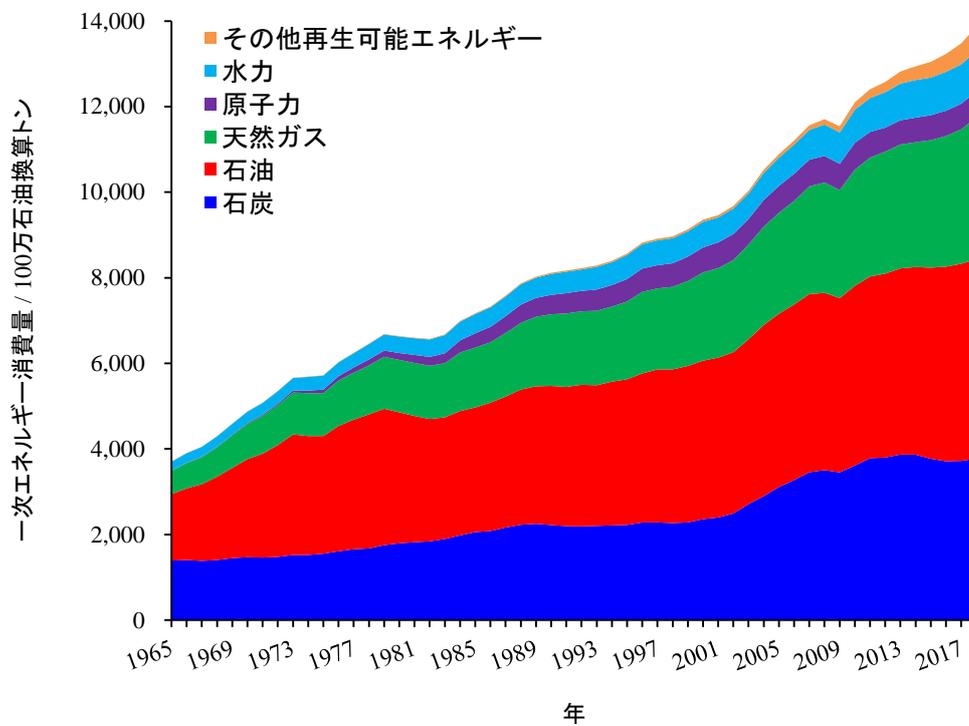


図 1.4 世界の一次エネルギー消費量の推移 (BP Statistical Review of World Energy, 2019 のデータを引用)

1.3 Carbon Capture and Storage

図 1.5 に International Energy Agency (IEA) が報告している 2°C 目標達成に必要な技術開発の内訳を示す。図 1.5 からわかるように現状のまま CO₂ 排出が続くと 2050 年–2060 年には CO₂ 排出量が 40 Gt に達することから、2°C 目標を達成するためにはこの排出量を 2060 年の時点で 9 Gt まで削減する必要がある。削減にあたって必要となる技術には再生可能エネルギーやエネルギー効率の向上、原子力発電のほか Carbon Capture and Storage (CCS) がある。CCS とは CO₂ 排出源から CO₂ を分離回収し、帯水層や枯渇油田などに貯留する技術のことである。図 1.5 からわかるように IEA の試算によると CCS は CO₂ 排出量削減において重要であると考えられている。

CCS における CO₂ 分離回収の対象となるのは火力発電所などの大規模 CO₂ 発生源である。IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (IPCC, 2005) によると火力発電所から排出される排ガスにおける CO₂ の濃度は化石燃料の種類によって異なり、天然ガスで～14 %、石油で～13 %、石炭で～14 %ほどである。排ガスは主成分として CO₂ のほか N₂ を 70–75 % を含み、O₂ や H₂O、NO_x、SO_x も微量に含む。この排ガスから CO₂ を濃縮し、回収する必要がある。

現在 CO₂ の分離回収手法として着目されているのは物理吸収法および化学吸収法である。物理吸収法はメタノールなどの CO₂ 溶解度の高い溶液にて CO₂ の分離回収を行う技術で、その回収量は CO₂ の分圧に比例するため、高压条件にて回収量が多くなる。そのため CO₂ が低濃度である燃焼排ガスにおいては CO₂ の回収量が多くない。化学吸収法はアミンなどの溶液との化学反応によって CO₂ を回収する手法であり、CO₂ が低分圧の排ガスにおいても CO₂ を高濃度化できるため、実用化が進んでいる。2019 年 11 月現在に稼働中の苫小牧の CCS プラントにおいてもアミン法が採用されており、CO₂ 分離回収において主流の技術となっている。しかしアミン法は吸収した CO₂ を再び放出するために 100–140 °C の高温を要することが課題となっている (D’Alessandro et al., 2010)。

本研究では一定の圧力を超えると大量のガス吸収が可能となるガスハイドレートによる CO₂ 分離回収技術に注目している。ガスハイドレートの詳細については次節で述べる。

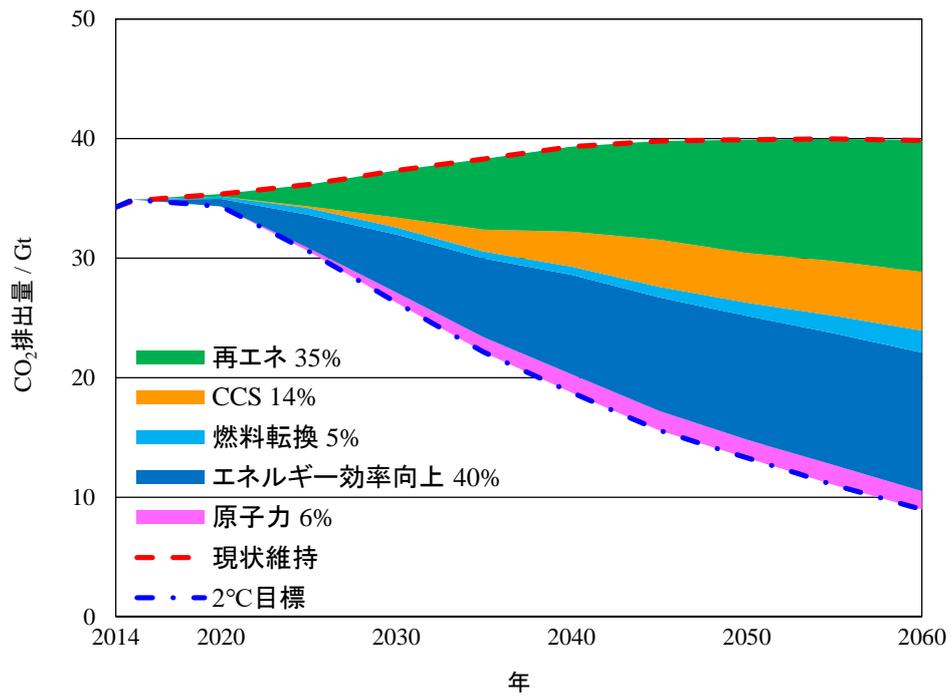


図 1.5 2°C 目標達成に必要な技術開発の内訳
 (IEA Energy technology perspectives, 2017 のデータを引用)

1.4 ガスハイドレート

1.4.1 結晶構造

ガスハイドレート (gas hydrates) は正式名称をクラスレートハイドレート (clathrate hydrates, 包接水和物) と言い、包接化合物 (clathrate compounds) の一種であり、氷に類似した結晶である。水分子が水素結合により多面体のかご (ケージ) 状のネットワークを形成し、内部に比較的小さい分子を包蔵する性質を有する。ケージを形成する水は宿主物質、包蔵される物質はゲスト物質と呼ばれる。主にガス分子が包蔵されることからガスハイドレートと呼ばれる。ガスハイドレートの基本構造は構造 I (Structure I)、構造 II (Structure II)、構造 H (Structure H) の 3 種類である。これら構造の特徴を表 1.1 にまとめた。構造 I と構造 II の結晶系は立方晶系 (Cubic)、構造 H は六方晶系 (Hexagonal) である。これらの単位構造は、12 面体 (5^{12} , $4^3 5^6 6^3$)、14 面体 ($5^{12} 6^2$)、16 面体 ($5^{12} 6^4$)、20 面体 ($5^{12} 6^8$) ケージの組み合わせにより構成されている (これ以降、ケージの多面体構造を上記のように 5^{12} ケージなどと記述する。底は構成する多角形面の頂点の数、指数は面の数を表す)。

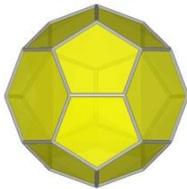
ゲストは主にガス分子である。ケージは水分子により形成されており、ケージとゲストの間にはたらくファンデルワールス力により構造が安定となる。ケージのサイズが大きくなると、比較的大きな分子径を有するゲスト物質が包蔵される。メタン、エタン、二酸化炭素のような小さな分子は構造 I、プロパンやブタンは構造 II を生成し、イソペンタンやネオヘキサンのような大きな分子はメタンなどの小さな分子と組み合わせることで構造 H を生成する (Sloan and Koh, 2007; 竹谷, 2013)。単位構造中の各ケージの数に対する水分子の数は構造 I では 5.75 個、構造 II では 5.67 個となり、ガス 1 分子を包蔵するのに要する水分子の数が少ないため、構造 II ハイドレートは比較的气体包蔵密度が高いと言われている。表 1.1 に示した結晶構造 (Sloan, 1998) 以外には臭素 (Udachin et al., 1997) およびジメチルエーテル (Miller et al., 1977) から生成する tetragonal 構造の存在が報告されている。

一般にゲストが占有しないとガスハイドレートは生成しない。ガス分子がケージを占有するためには低温・高圧の条件が必要になるが、tetrahydrofuran (THF) や cyclopentane (CP) などを溶質とした水溶液は大気圧条件において構造 II ハイドレートを生成することが知られている (Gough and Davidson, 1971; Mooijer-van den Heuvel et al., 2001)。これらの物質は構造 II ハイドレートの $5^{12} 6^4$ ケージを占有し、 5^{12} ケージが空の状態構造が安定となる。ガス圧下ではガス分子が 5^{12} ケージを占有し、同組成のガス+水の系よりも高温・低圧条件で安定となる (Seo et al., 2001; Kang et al., 2001; Anderson et al., 2007; Yang et al., 2011)。

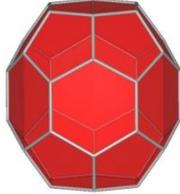
表 1.1 主なガスハイドレートの基本構造の特徴

(Sloan, 1998: Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition を基に作成)

(a) 構造 I および構造 II

構造	I		II	
結晶系	Cubic		Cubic	
格子定数	$a = 12 \text{ \AA}$		$a = 17 \text{ \AA}$	
水和数	46		136	
ケージ*	 5^{12}	 $5^{12}6^2$	 5^{12}	 $5^{12}6^4$
ケージ数	2	6	16	8
ケージ内径	~ 0.51 nm	~ 0.58 nm	~ 0.50 nm	~ 0.66 nm

(b) 構造 H

構造	H		
結晶系	Hexagonal		
格子定数	$a = 12 \text{ \AA}, c = 10 \text{ \AA}$		
水和数	34		
ケージ*	 5^{12}	 $4^35^66^3$	 $5^{12}6^8$
ケージ数	3	2	1
ケージ内径	~ 0.50 nm	~ 0.53 nm	~ 0.86 nm

*Kirchner et al. (2004) を基に VESTA (Momma and Izumi, 2011) で作成

1.4.2 熱力学的性質

ガスハイドレートは熱力学的に一つの相とみなせるため、その相平衡条件は温度および圧力によって定まる。標準状態において気体で存在するゲスト物質および水の 2 成分系における圧力-温度線図の模式図を図 1.6 に示す。図 1.6 中の記号は V が気相、L が液相、H がハイドレート相、I が氷、w が水、g がゲスト物質を表している。本図においてはゲスト物質が十分に存在し、ガスハイドレートの安定領域内では水はすべてガスハイドレートに相変化すると仮定している。本系においては I-H-V_g、L_w-H-V_g、L_w-H-L_g の 3 相平衡状態においてガスハイドレートが生成する。相平衡状態のときに変化できる示強性状態量の数（自由度）は下記 (1.1) 式で定義される Gibbs の相律から求めることが可能である。

$$F = C - P + 2 \dots \dots \dots (1.1)$$

ここで C は系内の成分の数、P は系内の相の数、F は変化が可能な示強性状態量の数（自由度）である。本系のようにゲスト物質が単一の場合の 3 相平衡状態では C が 2、P が 3 であるため、F は 1 となる。このことは、3 相が存在する状態では温度を固定すれば圧力が定まり、圧力を固定すれば温度が定まることを意味する。

標準状態において気体で存在する混合ガスおよび水の 3 成分系における圧力-温度線図の模式図を図 1.7 に示す。ここで A および B は異なる 2 種類のガスを表しており、ガス B よりもガス A から生成するガスハイドレートの方が低温・高圧の条件で生成すると仮定している。混合ガスを気相とする系においてはガスハイドレートの相平衡条件は気相の組成に応じて連続的に変化する。図 1.7 からわかるように、ガス A の濃度が低くなりガス B の濃度が高くなるにつれ徐々に相平衡条件は高温・低圧化し、ガス B 単成分系の相平衡条件に近づく。ガス分子による相平衡条件の違いはガス分子ごとのケージへの入りやすさの違いに起因し、入りやすさはおおよそガス分子の大きさと占有するケージの大きさとの比率に依存する。同種のケージをガス分子が占有する割合はケージ占有率と呼ばれ、ケージ占有率およびケージへのガスの入りやすさの関係は下記 (1.2) 式で表される。

$$\theta_{k,i} = \frac{C_{k,i} f_k}{1 + \sum_k C_{k,i} f_k} \dots \dots \dots (1.2)$$

ここで $\theta_{k,i}$ はガス分子 k が i 種のケージを占有する割合（ケージ占有率）を表している。 $C_{k,i}$ は Langmuir 定数と呼ばれ、ガス分子 k のケージ i への入りやすさを表している。 f_k はガス分子 k のフガシティであり、ケージを占有する際の駆動力を表している。上で述べたように、ガス分子のケージへの入りやすさは、おおよそガス分子の大きさと占有するケージの大きさとの比率に依存するため、同種のガス分子であっても占有するケージの大きさの違いによって Langmuir 定数の値が変化する。例えば $5^{12}6^2$ ケージおよび 5^{12} ケージのいずれも占有可能なガス分子を例に挙げた場合、Langmuir 定数は $5^{12}6^2$ ケージを占有する場合よりも、 5^{12} ケージを占有する場合のほうが大きくなる。(1.2) 式からわかるように、ケージ占有率は、占有するガス分子の Langmuir 定数およびフガシティの積によって定まる。そのため、Langmuir 定数が小さい場合においても、フガシティが大きければケージの占有が可能になる。同一のケージを複数種のガス分子が競争的に占有する場合、ガスの種類（大きさ）によって Langmuir 定数が異なるため、選択的にケージを占有するガス分子が現れる。この際、元のガス組成とハイドレート内のガス組成に差が生じ、選択的にケージを占有したガス分子はハイドレート相に濃縮されたことになる。このようなガス選択性を利用することで混合ガスの分離が可能となる。

ガスハイドレートは脱圧を行うだけで平衡状態が崩れ分解するため、アミン法のように高温を要さず、分離・回収したガスの放出が容易である。しかしガスハイドレートの場合、 CO_2 を包蔵するために低温・高圧の条件（例：278 K のとき 2 MPa）を要することから（Adisasmito et al., 1991）、生成条件の高温・低圧化が課題となっている。本研究では tetra-*n*-butylammonium (TBA) 塩や tetra-*n*-butylphosphonium (TBP) 塩などから生成するイオン性クラスレートハイドレートに着目した。次節にて詳しく述べる。

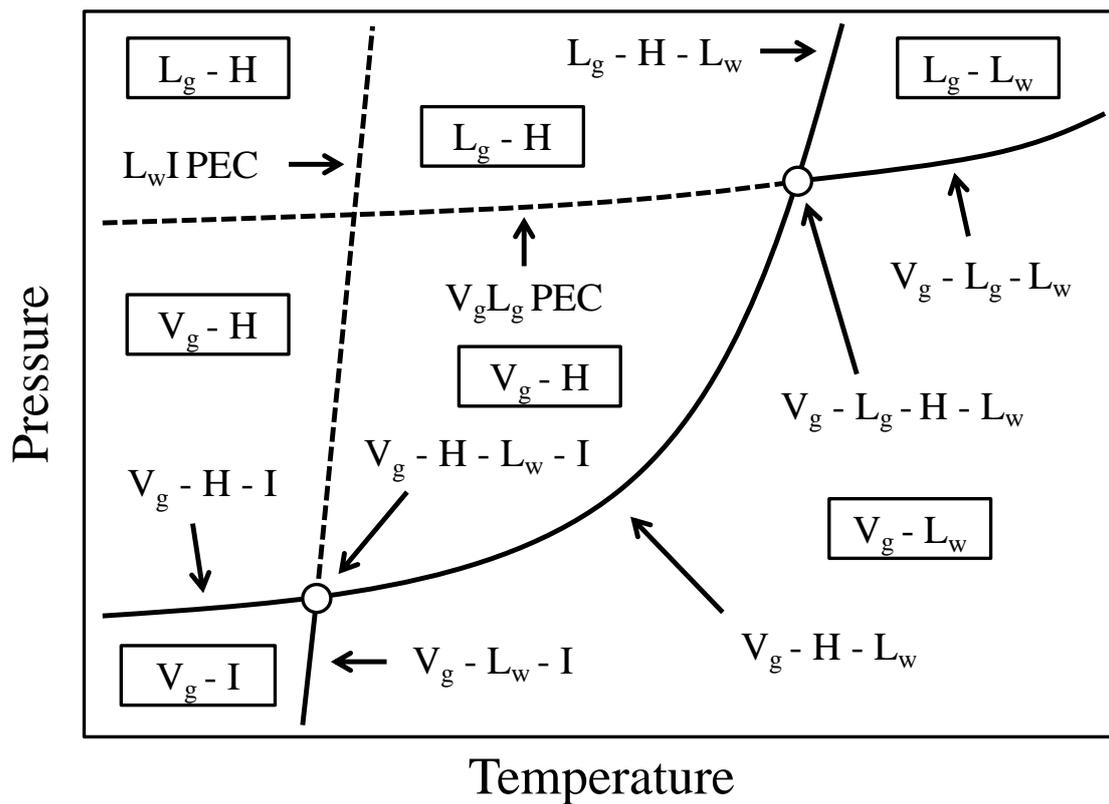


図 1.6 水-ガス 2 成分系におけるガスハイドレートの圧力-温度線図の模式図
 (PEC は Phase Equilibrium curve = 相平衡曲線を表している)

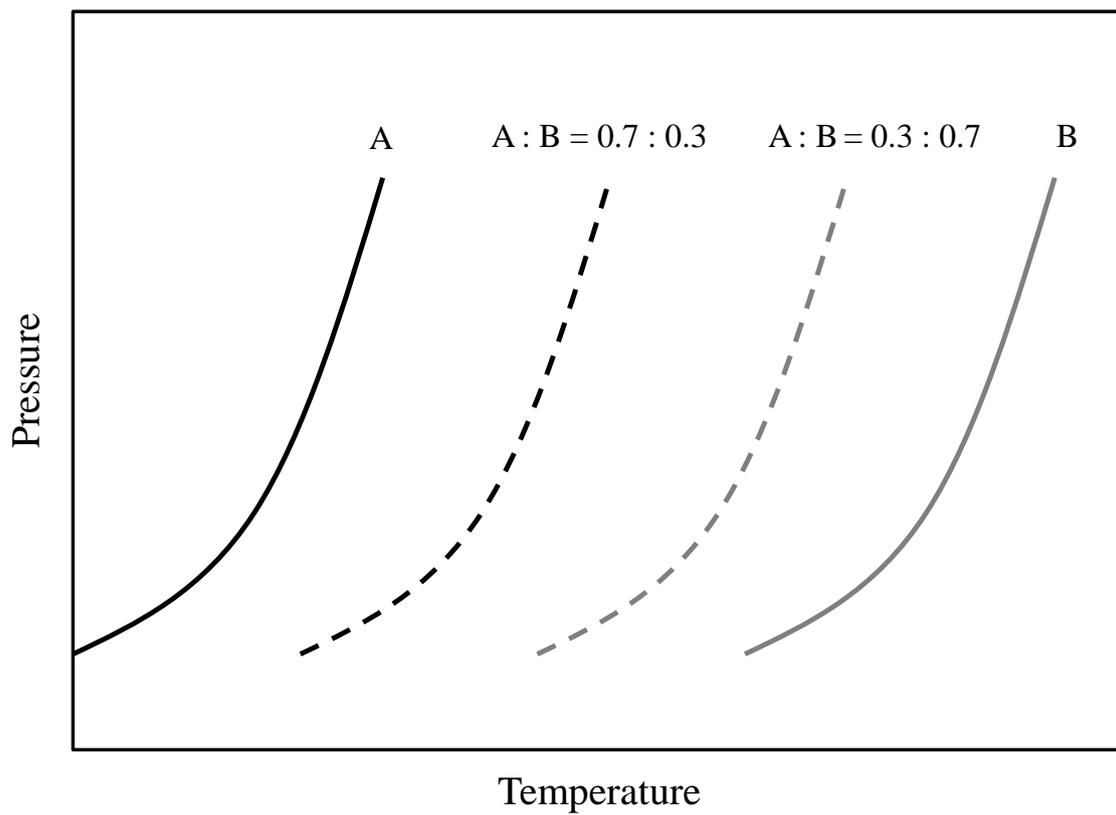


図 1.7 水-混合ガス 3 成分系におけるガスハイドレートの圧力-温度線図の模式図

1.5 イオン性クラスレートハイドレート

1.5.1 結晶構造

イオン性クラスレートハイドレートはガスハイドレートに類似した構造を有する結晶である。水とガスから生成するガスハイドレートとは異なり、tetra-*n*-butylammonium (TBA) 塩や tetra-*n*-butylphosphonium (TBP) 塩などのイオン性ゲスト物質の水溶液から生成する物質である。図 1.8 に一例として tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) ハイドレートの結晶構造を示す。青色および灰色の小球の集まりが TBAB のカチオン (TBA⁺)、黄色の小球がアニオン (Br⁻) を表している。赤の実線が水分子同士の水素結合である。水分子のモデルは省略している。前節で解説したガスハイドレートでは水分子同士の水素結合のみによってケージ構造を形成しているが、イオン性クラスレートハイドレートでは水溶液中に電離したイオン性ゲスト物質のアニオンがケージの一部に組み込まれることでケージ構造を形成している。アニオンと同様に水溶液中に電離したカチオンは $5^{12}6^2$ および $5^{12}6^3$ ケージの組み合わせによって構成される大ケージを占有することで結晶構造が安定となる。 $5^{12}6^3$ ケージはガスハイドレートの場合は臭素から生成する tetragonal 構造にのみ見られるケージであり、イオン性クラスレートハイドレートに特徴的な構造の一つと言える。

表 1.2 に主なイオン性クラスレートハイドレートの基本構造の特徴を示す。Jeffrey (1984) によると、ガスハイドレートおよびイオン性クラスレートハイドレートには 7 種類の構造が存在し、表 1.2 に示した通り TBA 塩および TBP 塩から生成するイオン性クラスレートハイドレートにおいては Type I、Type III および Type IV の 3 種類の結晶相の存在が報告されている。イオン性ゲスト物質によって生成する結晶相が異なり、TBAB および TBPC ハイドレートは Type III および Type IV、TBAF ハイドレートは Type I および Type III の両方を生成するが、TBAC ハイドレートおよび TBPB ハイドレートはそれぞれ Type III および Type IV のみを生成することが報告されている。Type I、Type III および Type IV の結晶相はいずれもガスを包蔵可能な 5^{12} ケージを有するが、イオン性ゲスト物質 1 分子あたりの小ケージ数が異なるため、化学量論的なガスの包蔵量も異なる。表 1.2 からわかるようにイオン性ゲスト物質 1 分子 ($Z=1$) あたりのガスを包蔵する 5^{12} ケージの数は Type I では 4/3 個、Type III では 2 個、Type IV では 3 個となり、化学量論的には Type IV がガスの包蔵量が多いと言える。ハロゲンのアニオンを有するイオン性クラスレートハイドレートは大気圧下で 283 K 程度で生成が可能であり、比較的温和な生成条件を有する。またガスを包蔵可能な 5^{12} ケージは空の状態で生成することが多く、ガス圧下であればガスの包蔵が可能

であることから (Lee et al., 2012; Muromachi et al., 2014c, 2016a, 2016b)、混合ガスの分離に有利と考えられる。イオン性クラスレートハイドレートの生成条件については 1.5.2 項で述べる。

またイオン性クラスレートハイドレートの結晶構造の大きな特徴として、歪んだ形状の 5^{12} ケージを有することが挙げられる。図 1.8 で示した TBAB ハイドレートの結晶構造からわかるように、表面を黄色で示した 5^{12} ケージはガスハイドレートにも見られる 5^{12} ケージであるが、青色で示した 5^{12} ケージは歪みが生じ、内径が小さいものとなっている。これまでの報告によると、 5^{12} ケージの形状がガスの選択性に影響を与えることが明らかになっており (Muromachi et al., 2014c, 2016a, 2016b)、 CO_2 は歪んだ形状の 5^{12} ケージに包蔵されやすいことが明らかになっている (Muromachi et al., 2014c)。イオン性ゲスト物質の種類によって生成するイオン性クラスレートハイドレートの 5^{12} ケージの形状が異なることから (Komarov et al., 2007; Muromachi et al., 2014a; Muromachi et al., 2014c; Kobori et al., 2015; Muromachi et al., 2016b; Yuhara et al., 2019)、混合ガスの分離において、イオン性ゲスト物質の種類およびそれらが生成する結晶構造は、ガス包蔵量だけではなくガス選択性を評価する上でも重要な要素の一つとなる。歪んだ形状の 5^{12} ケージはガスハイドレートには見られないものであることから、 5^{12} ケージの形状に起因するガス選択性の変化はイオン性クラスレートハイドレートに特徴的な性質と言える。

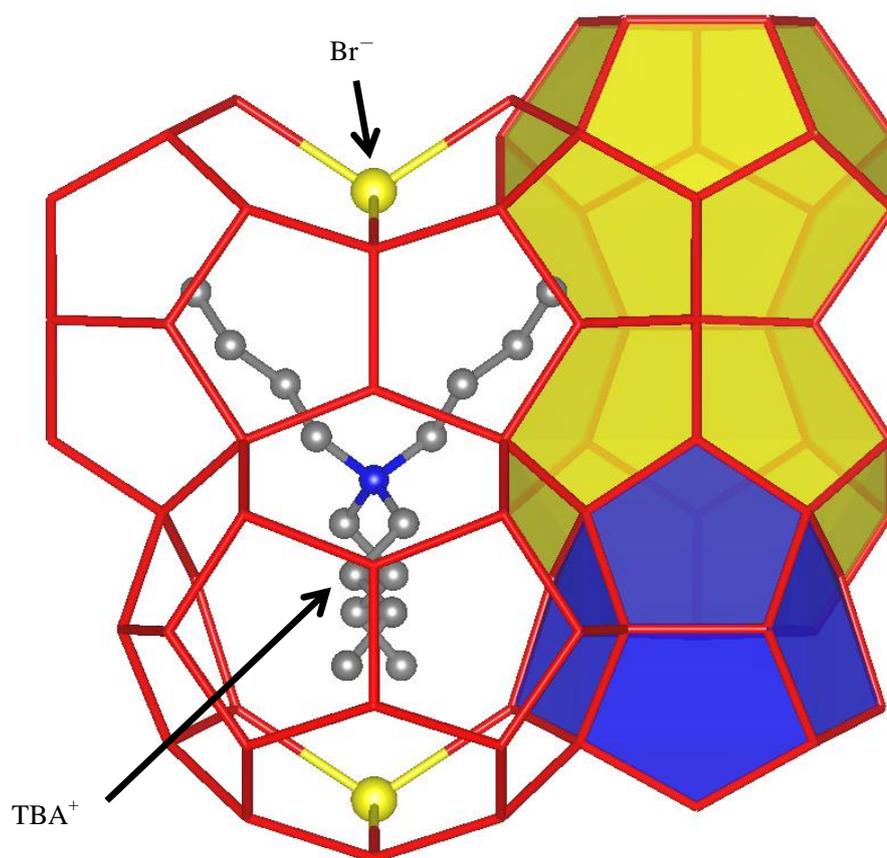


図 1.8 Tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) から生成する Type IV の結晶構造の一部
: Shimada et al. (2005) を基に VESTA (Momma and Izumi, 2011) で作成

表 1.2 主なイオン性クラスレートハイドレートの基本構造の特徴

Type	結晶系 および空間群	格子定数	イオン性ゲスト 物質の数 (Z)	イオン性ゲスト 物質 1 個あたり の水和数	ケージの数			イオン性ゲスト 物質 1 個あたり の 5^{12} ケージ数	主なイオン性ゲスト物質
					イオン性ゲスト 物質を包蔵		ガスを包蔵		
					$5^{12}6^2$	$5^{12}6^3$			
I	cubic, $I\bar{4}3d$	$a \approx 25 \text{ \AA}$	12	29.6	48	0	16	4/3	TBAF (Komarov et al., 2007)
III	tetragonal, $P4_2/m$	$a \approx 24 \text{ \AA}$ $c \approx 12 \text{ \AA}$	5	32.8	16	4	10	2	TBAF (McMullan et al., 1963) TBAC (Rodionova et al., 2010) TBAB (Gaponenko et al., 1984) TBPC (Muromachi et al., 2014b)
IV	orthorhombic, $Pmma$	$a \approx 21 \text{ \AA}$ $b \approx 13 \text{ \AA}$ $c \approx 12 \text{ \AA}$	2	38.0	4	4	6	3	TBAB (Shimada et al., 2005) TBPC (Muromachi et al., 2017) TBPB (Muromachi et al., 2014a)

1.5.2 相平衡条件

イオン性クラスレート水ドレートが有する大きな特性として、大気圧下において氷点以上の温度で生成することが挙げられる。図 1.9 に大気圧条件における主なイオン性クラスレート水ドレートの融点を示す。図 1.9 は縦軸が温度 (T)、横軸が水溶液の質量パーセント濃度もしくは質量分率 (w) で表される T - w 線図と呼ばれる。前述の TBAB に加え、同様にハロゲンアニオンを有する tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF)、tetra-*n*-butylammonium chloride (TBAC)、tetra-*n*-butylphosphonium chloride (TBPC)、tetra-*n*-butylphosphonium bromide (TBPB) から生成するイオン性クラスレート水ドレートの融点を示している。図 1.9 からわかるように水溶液の濃度によって生成するイオン性クラスレート水ドレート結晶の融点が異なり、0–60 mass% の範囲において 273–300 K 程度の幅広い融点を持ち、いずれのイオン性ゲスト物質においても 30–40 mass% の範囲に融点の最大値 (congruent melting point: 調和融点) を有している。調和融点とは結晶が融解する際、結晶と同じ組成 (化学量論組成) の液相を生じる融点である。つまり T - w 線図における融解曲線の極大値は結晶の組成を表しており、融点測定から結晶相の水和数算出がおおよそ可能である。1.5.1 項で述べた通り、TBAB 水ドレートは Type III および Type IV を生成するが、図 1.9 からわかるように、これらの結晶相は近い融点を有する。水溶液濃度や温度の組み合わせによっては、これらの結晶相が同時に生成する結晶多形 (Polymorphism) が生じるため、水溶液濃度や温度は生成する結晶相、ガス選択性および包蔵量に影響を与える要素となる。

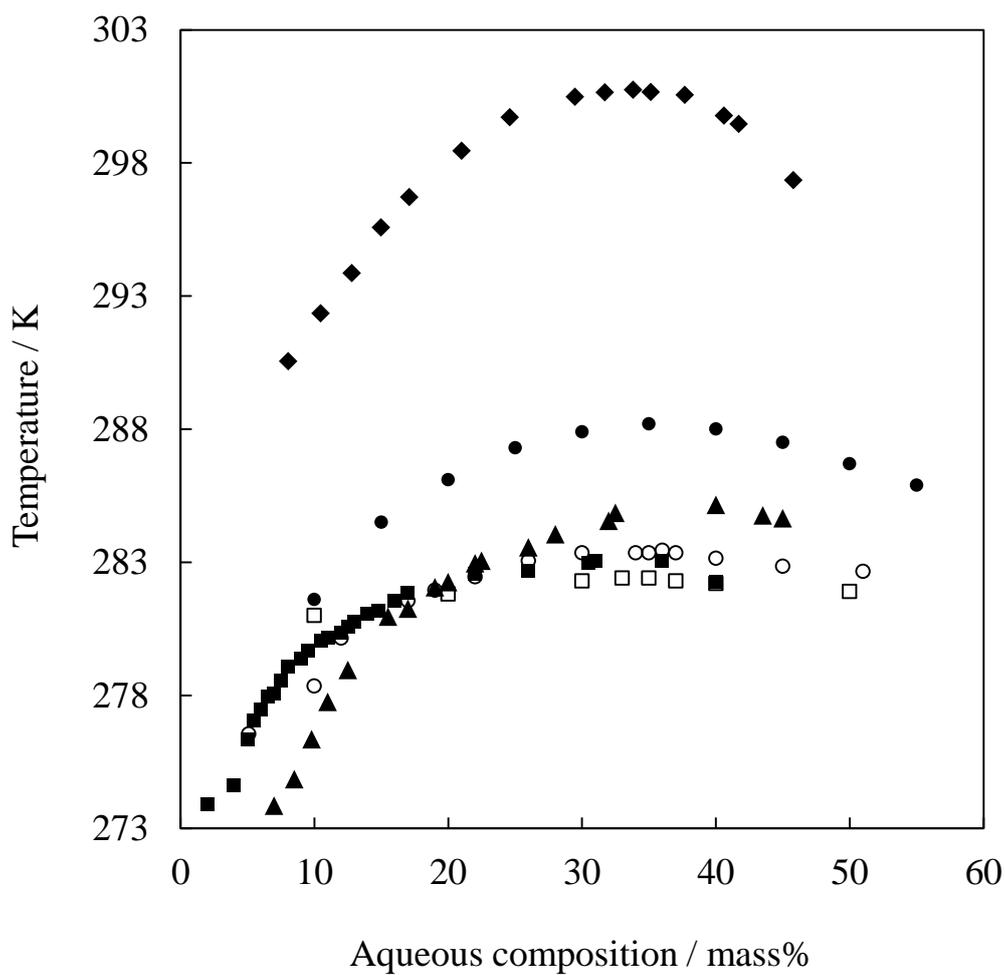


図 1.9 TBA 塩および TBP 塩ハイドレートの融点

- ◆, TBAF (Sakamoto et al., 2008) ; ●, TBAC (Sato et al., 2013) ;
- ▲, TBAB Type III (Oyama et al., 2005) ; ■, TBAB Type IV (Oyama et al., 2005) ;
- , TBPC (Sakamoto et al., 2011) ; □, TBPB (Suginaka et al., 2012)

図 1.10 にガスを包蔵するイオン性クラスレートハイドレートのガス相-ハイドレート相-水溶液相の 3 相平衡条件を示す。図 1.10 からわかるように同一のイオン性ゲスト物質およびガス種であっても水溶液濃度によって相平衡条件は大きく異なる。基本的には生成したイオン性クラスレートハイドレート結晶の組成と同じ組成の水溶液系の 3 相平衡条件が（同一のイオン性ゲスト物質およびガスの系と比較した場合）最も高温・低圧側に位置する。このように結晶組成に近い水溶液の方が高温でイオン性クラスレートハイドレートを生成可能である。また、結晶組成に近い濃度の水溶液系ではハイドレート生成に伴う水溶液濃度の希薄化もしくは濃縮の程度が小さくなりハイドレート生成駆動力の低下が防げるため、ハイドレートの生成量が多くなることが期待される。そのため水溶液濃度の選択はイオン性クラスレートハイドレートのガス包蔵量に影響を与える重要な要素の一つとなる。また図 1.10 からわかるように、同等の TBAB 水溶液濃度においても CO_2 と N_2 を包蔵する場合には 3 相平衡条件が異なることから、ガスの種類によってケージへの入りやすさが異なり、 CO_2 は N_2 に比してイオン性クラスレートハイドレートの 5¹² ケージに包蔵されやすいことがわかる。

これまでの報告から、Xe、Kr を包蔵する TBAB ハイドレート (Jin and Nagao, 2013; Jin et al., 2016) や H_2 を包蔵する TBAF ハイドレート (Sakamoto et al., 2008) の相平衡曲線の傾きが圧力域によって異なることが明らかになっており、その理由として圧力域によって生成する結晶相が変化したことが示唆されている。また同様に N_2 を包蔵する TBAB ハイドレートにおいても圧力域によって相平衡曲線の傾きが異なることが明らかになっている。X 線回折測定の結果から、それぞれ異なる傾きの相平衡曲線付近で生成した結晶は同一の Type IV であったが、高圧域では N_2 の包蔵量が 15 倍となっていた。これが相平衡曲線の傾きが異なることの一因であると報告されている (Muromachi et al., 2016a)。このように圧力によってガスの包蔵量が変わることが報告されており、1.5.1 項で述べた通り結晶相によりガスの選択性が異なるため (Muromachi et al., 2014c; Muromachi et al., 2016b)、イオン性クラスレートハイドレートによる混合ガスの分離において、水溶液濃度や温度だけでなく圧力もガス選択性や包蔵量に影響を及ぼす要素の一つとなる。

図 1.10 からわかるように同等の水溶液濃度にて CO_2 を包蔵する場合においても TBAF ハイドレートは TBAB ハイドレートよりも高温の条件で生成することがわかる。図 1.10 からわかるように、同等の圧力域において CO_2 を包蔵するガスハイドレートよりも CO_2 + TBAB ハイドレートは 10 K 程度高い温度で生成し、 CO_2 + TBAF ハイドレートはさらに 10

K 程度高い温度で生成する。そのため TBAF ハイドレートを用いることで 300 K の常温付近および 1 MPa 程度の圧力下での CO₂ 分離回収が期待される。

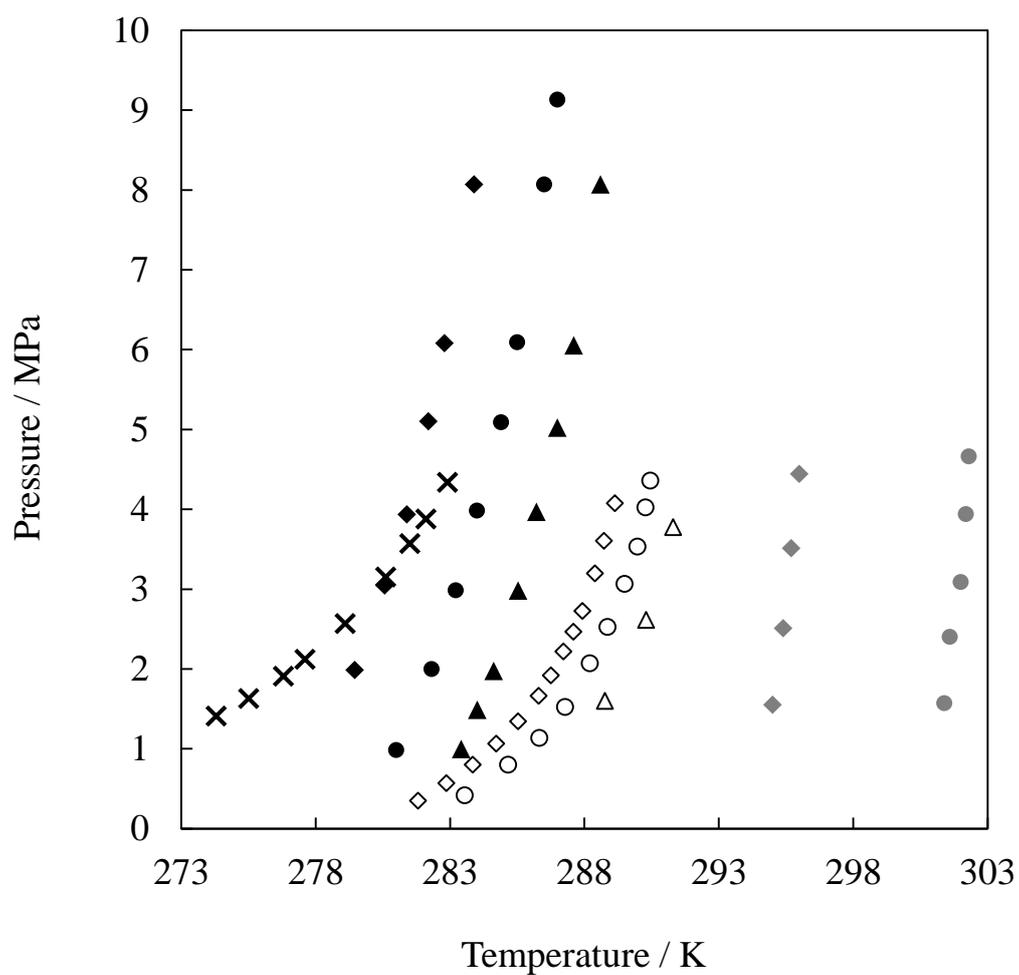


図 1.10 ガスを包蔵するイオン性クラスレートハイドレートの 3 相平衡条件
 ×, CO₂ + H₂O (Adisasmito et al., 1991) ◆, N₂ + TBAB 水溶液, 5 mass% (Muromachi et al., 2016a) ; ●, N₂ + TBAB 水溶液, 10 mass% (Muromachi et al., 2016a) ; ▲, N₂ + TBAB 水溶液, 20 mass% (Muromachi et al., 2016a) ; ◇, CO₂ + TBAB 水溶液, 10 mass% (Ye and Zhang, 2012) ; ○, CO₂ + TBAB 水溶液, 19 mass% (Ye and Zhang, 2012) ; △, CO₂ + TBAB 水溶液, 32 mass% (Ye and Zhang, 2012) ; ◆, CO₂ + TBAF 水溶液, 10.5 mass% (Lee et al., 2012) ; ●, CO₂ + TBAF 水溶液, 31 mass% (Lee et al., 2012)

1.6 イオン性クラスレートハイドレートによるガス分離

これまでに明らかになっているイオン性クラスレートハイドレートのガス分離特性を以下に記す。

Shimada et al. (2003) は $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ および $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ の混合ガス圧下にて TBAB ハイドレートの生成を行い、気相およびハイドレート相のガス組成の比較をすることで、TBAB ハイドレートのガス選択性の解析を行った。その結果、TBAB ハイドレートが有する 5^{12} ケージの内径よりも分子径が大きい C_2H_6 および C_3H_8 は TBAB ハイドレートに包蔵されないことが明らかになった。Kamata et al. (2004) は Shimada et al. (2003) と同様の手法にて $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ および $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ の混合ガスを対象に TBAB ハイドレートのガス選択性の解析を行った。その結果、Shimada et al. (2003) の結果と同様に C_2H_6 や C_3H_8 は TBAB ハイドレートに包蔵されないことを示し、 CH_4 、 N_2 、 CO_2 および H_2S など 5^{12} ケージに包蔵されるガス分子同士においてもガス選択性の違いによる分離が可能であることを示した。Duc et al. (2007) は TBAB ハイドレートを用いて製鉄所における燃焼排ガスの組成を模擬した $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガスからの CO_2 分離回収を試みた。その結果 2.011 MPa 条件にて気相のガス中のモル分率で 0.175 の CO_2 を TBAB ハイドレート内に 0.789、2.217 MPa 条件にて気相のガス中の 0.2051 の CO_2 を TBAB ハイドレート内に 0.9266 まで濃縮可能なことを明らかにした。また同システムにより 1 t の CO_2 を回収するのに要するコストが 14.5–29.6 € となることを示し、アミン法や膜分離法などにおける 20–30 € よりも低コストとなることを示した。(株) JFE エンジニアリングはパイロットスケールの CO_2 分離回収装置により、TBAB ハイドレートを用いて製鉄所における実際の排ガスからの CO_2 分離回収を試みた。その結果、排ガス中のモル分率で 0.22–0.25 の CO_2 を 1 回の分離回収プロセスにて 70 % 程度まで濃縮可能なことを示した。 CO_2 を 1 t 回収するのに要する各機器の消費電力は 183 kWh であることを示し、比較的 low 動力で燃焼排ガスから CO_2 を分離回収可能であると報告した。

このようにイオン性クラスレートハイドレートを用いた CO_2 分離回収技術確立を志向して、現在までに様々な模擬排ガスにおける CO_2 分離回収実験が行われている。近年においては石炭ガス化複合発電 (Integrated coal Gasification Combined Cycle: IGCC) における $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス (Park et al., 2013; Zheng et al., 2017; Horii and Ohmura, 2018) や有機物由来のバイオ燃料 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ などの混合ガス (Fan et al., 2016; Li et al., 2017; Lim et al., 2018) の分離に関する研究も多く見られ、イオン性クラスレートハイドレートは様々な混合ガスの分離

に適用可能なことが明らかになっている。

またガスハイドレートに比して低圧条件で生成可能なイオン性クラスレートハイドレートであるが、もう一つ大きな特徴として CO₂+N₂ 混合ガス分離においてガスハイドレートよりも高い CO₂ 選択性を有することが示唆されている。Kim et al. (2017) は TBAC、THF および CP のそれぞれ 1 mol% の水溶液にて各ハイドレートによる 0.20 の CO₂ および 0.80 の N₂ の混合ガス分離実験を 3.1 MPa 条件にて行った結果、包蔵されたガス中の CO₂ 濃度が THF ハイドレートでは 0.45、CP ハイドレートでは 0.49 であったことに対し、TBAC ハイドレートでは 0.62 であったことを報告した。また各ハイドレートの結晶組成である THF 水溶液濃度 5.6 mol%、CP 水溶液濃度 5.6 mol% および TBAC 水溶液濃度 3.3 mol% を有する水溶液にて 0.20 の CO₂ および 0.80 の N₂ の混合ガス分離実験を同様に 3.1 MPa 条件で行った結果、包蔵されたガス中の CO₂ 濃度が THF ハイドレートでは 0.34、CP ハイドレートでは 0.37 であったことに対し、TBAC ハイドレートでは 0.61 であったことを報告した。低濃度および結晶組成の水溶液のいずれにおいても TBAC ハイドレートの CO₂ 選択性が高いことを示した。また Hashimoto et al. (2017a) は TBAB 水溶液濃度 20 mass% および 32 mass%、THF 水溶液濃度 18.8 mass% において 0.15 の CO₂ および 0.85 の N₂ の混合ガス分離実験を 1, 2 および 3 MPa 条件にて行い、Separation Factor (*S.F.*) を用いて TBAB および THF ハイドレートの CO₂ 選択性の比較を行った。*S.F.* は下記 (1.3) 式にて定義され、数値が大きいほど N₂ に対して CO₂ がハイドレートに包蔵されやすい (CO₂ 選択性が高い) ことを意味する。

$$S.F. = \frac{n'^G_{N_2} \times n^H_{CO_2}}{n'^G_{CO_2} \times n^H_{N_2}} \dots\dots\dots(1.3)$$

ここで $n'^G_{N_2}$ および $n'^G_{CO_2}$ はハイドレート生成後の気相の N₂ 量および CO₂ 量、 $n^H_{N_2}$ および $n^H_{CO_2}$ はハイドレートの N₂ 包蔵量および CO₂ 包蔵量を表している。Hashimoto et al. (2017a) の結果によると、THF 18.8 mass% では Separation Factor (*S.F.*) の最大値が 6.0 であったことに対し、TBAB 水溶液 20 mass% では 12.7、TBAB 水溶液 32 mass% では 21.9 となり、ガスハイドレートよりも TBAB ハイドレートの方が CO₂ 選択性が高いことを示した。

1.5.1 項でも既に触れたが、このようにイオン性クラスレートハイドレートがガスハイドレートに比して高い CO₂ 選択性を有することについて、5¹² ケージの形状が関係していると考えられている (Muromachi et al., 2014c; Muromachi et al., 2016b)。1.5.1 項で示した通り、

イオン性クラスレートハイドレートはガスハイドレートには見られない歪んだ形状の 5^{12} ケージを有する。Shimada et al. (2005) によると TBAB ハイドレートの Type IV の結晶相はガスを包蔵しない場合は *Pmma* の空間群が安定となるが、Muromachi et al. (2014c) によると CO_2 を包蔵する場合は *Imma* の空間群が安定となる。これら *Pmma* および *Imma* の空間群を有する Type IV の結晶相は、共に水和数が 38 であるが、歪んだ 5^{12} ケージの形状が異なっている。Muromachi et al. (2014c) は CO_2 は歪んだ 5^{12} ケージを選択的に占有することを示しており、 CO_2 のケージ占有率は、歪んだ 5^{12} ケージにおいては 0.867、通常の 5^{12} ケージにおいては 0.490 であった。また Muromachi et al. (2016a) によると、TBAB ハイドレートの Type IV の結晶相における N_2 占有率は通常の 5^{12} ケージにおいては 2.1 MPa 条件で 0.04–0.08、5.8 MPa 条件で 0.5–0.9 であったが、いずれの圧力条件においても歪んだ 5^{12} ケージを全く占有しないことが明らかになっている。このようにガスの種類によって包蔵されやすい 5^{12} ケージの種類が異なり、 CO_2 は歪んだ 5^{12} ケージに包蔵されやすいことが報告されている。

1.5.2 項で示した通り、圧力および水溶液濃度によって生成する結晶相が変化することが示唆されており、 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ を包蔵する場合においても同様の報告例がある。Hashimoto et al. (2017a) は TBAB ハイドレートを用いて圧力 1, 2 および 3 MPa、TBAB 水溶液濃度 20 および 32 mass% の条件にて $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガスの分離を行った。その結果、32 mass% 条件では圧力低下の挙動などから複数の結晶相が生成する polymorphism が生じたことが示唆され、 CO_2 選択性や包蔵量に大きな影響が生じた。2 MPa 条件で顕著であったことから圧力や水溶液濃度の組み合わせによって polymorphism 発生の有無が変化すると考えられる。

以上のようにイオン性ゲスト物質の種類、圧力や水溶液濃度などの実験パラメータによって生成するイオン性クラスレートハイドレートの結晶相が異なり、polymorphism も実験パラメータに依存すると考えられる。そのためイオン性クラスレートハイドレートのガス選択性や包蔵性を評価する際には、様々な実験パラメータに着目をする必要がある。

このような背景を基に Hashimoto et al. (2017b) は TBAC、TBAB、TBPC、TBPB ハイドレートを用いて $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガスの分離実験を行い、イオン性ゲスト物質および圧力による CO_2 選択性および包蔵性への影響の解析を行った。結果を図 1.11 に示す。圧力を 1, 3 および 5 MPa、水溶液濃度を 20 mass% とし、それぞれのイオン性ゲスト物質について比較を行った結果、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの *S.F.* が 3–6 であったことに対し、TBAC ハイドレートの *S.F.* が 9–11 であった。同等の圧力および水溶液濃度においても TBAC

ハイドレートが高い CO₂ 選択性を有することが明らかになったことから、結晶相の違いによる影響が一因であると示唆された。

本研究にて着目している TBAF ハイドレートは Fan et al. (2009) の報告により CO₂ + N₂ 混合ガス分離において極めて高い CO₂ 選択性を有することが示唆されている。図 1.12 に先行研究で報告されたハロゲンアニオンを有するイオン性クラスレートハイドレートによる CO₂ + N₂ 混合ガス分離における *S.F.* の比較を示す。図 1.12 からわかるように、Fan et al. (2009) による TBAF ハイドレートの *S.F.* は 36.98 と、その他のハロゲンアニオンを有するイオン性クラスレートハイドレートよりも極めて高い CO₂ 選択性を有することが明らかになっている。しかし、Fan et al. (2009) の研究では、CO₂ + N₂ 混合ガス中の CO₂ 濃度が約 0.03 ほどであり、排ガスの組成からはるかに離れた条件にて CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験を行っている。また、CO₂ + N₂ 混合ガス分離を行った際の TBAF ハイドレートの CO₂ 包蔵量について議論されていないことから、TBAF ハイドレートをを用いた CO₂ + N₂ 混合ガスの分離特性に関する知見が十分でないと考えられる。

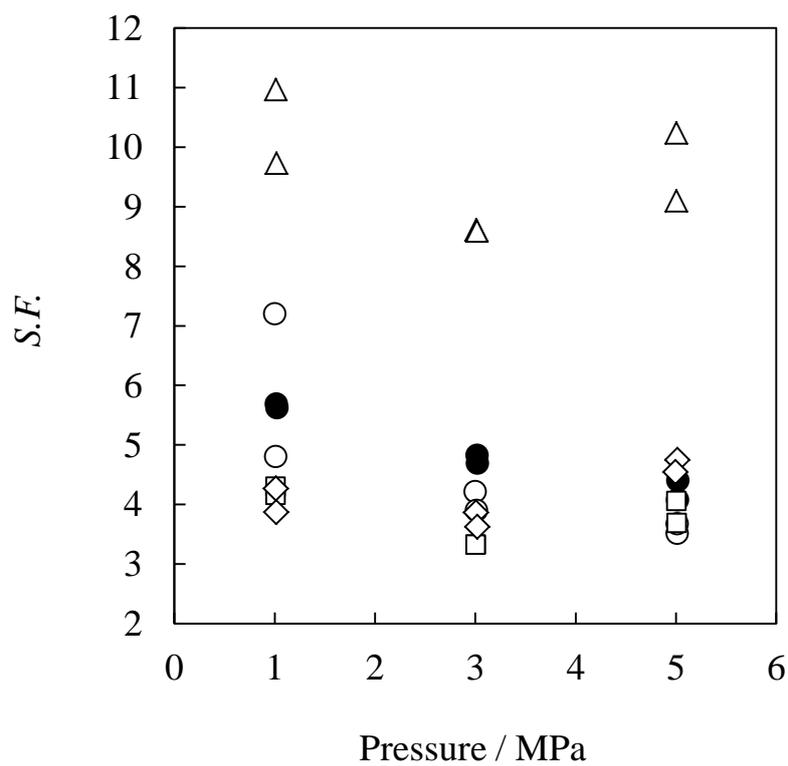


図 1.11 Hashimoto et al. (2017b) による $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガスの分離実験における $S.F.$ の解析結果

△, TBAC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b); ●, TBAB 32 mass% (Hashimoto et al., 2017b);

○, TBAB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b); □, TBPC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b)

◇, TBPB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b);

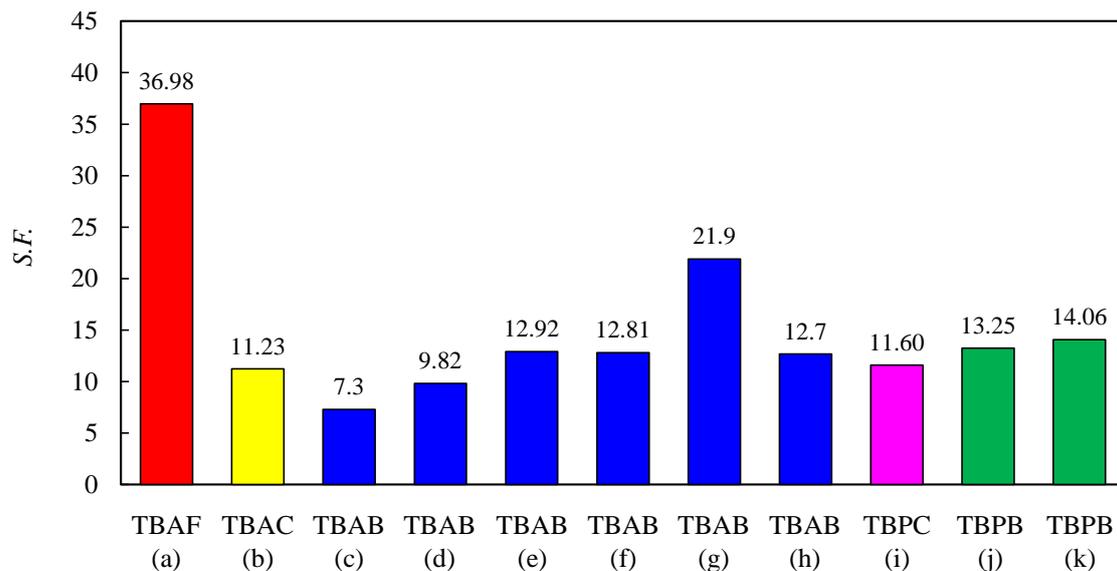


図 1.12 先行研究で得られた *S.F.* の比較

(a) TBAF 4.1 mass%, 277.65 K, 2.46 MPa (Fan et al., 2009) ; (b) TBAC 5 mass%, 277.5 K, 3.0 MPa (Ye and Zhang, 2014b) ; (c) TBAB 5 mass%, 277.65 K, 4.30 MPa (Li et al., 2009) ; (d) TBAB 5 mass%, 277.65 K, 4.03 MPa (Fan et al., 2009) ; (e) TBAB 10 mass%, 275.15 K, 3.3 MPa (Li et al., 2012) ; (f) TBAB 5 mass%, 277.5 K, 3.5 MPa (Ye and Zhang, 2014b) ; (g) TBAB 32 mass%, 282.2 K, 1.017 MPa (Hashimoto et al., 2017a) ; (h) TBAB 20 mass%, 282.2 K, 2.012 MPa (Hashimoto et al., 2017a) ; (i) TBPC 15 mass%, 277.5 K, 3.0 MPa (Ye and Zhang, 2014b) ; (j) TBPB 5 mass%, 277.5 K, 3.5 MPa (Ye and Zhang, 2014b) ; (k) TBPB 16 mass%, 275.15 K, 3.3 MPa (Li et al., 2012)

1.7 1章のまとめと本研究の目的

本研究ではガスハイドレートよりも高温・低圧の条件にて CO_2 を包蔵可能なイオン性クラスレートハイドレートに着目した。特にハロゲンのアニオンを有するイオン性クラスレートハイドレートはガスを包蔵可能な 5^{12} ケージを多く有することから、 CO_2 包蔵量の増大が期待されている。これまでの報告からイオン性クラスレートハイドレートの CO_2 選択性および包蔵性は圧力、水溶液濃度およびイオン性ゲスト物質の種類などの実験パラメータや生成した結晶相の種類、**polymorphism** 発生の有無などによって大きく変化することが示唆されている。しかし、その CO_2 分離回収特性について、これらのパラメータに着目した網羅的な解析は十分になされていない。

本研究では、まずイオン性クラスレートハイドレートの中でも極めて高温である 300 K の常温付近にて CO_2 を包蔵可能な TBAF ハイドレートを用いて火力発電所の排ガスの主成分である $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガスの分離を行った。実験パラメータを圧力および水溶液濃度とし、実験条件ごとの *S.F.* および CO_2 包蔵量を解析した。実験を行った際に生成した結晶相にも着目し、**polymorphism** による CO_2 選択性および包蔵性への影響について考察した。さらに Hashimoto et al. (2017b) による同一の実験装置および手法で得られた TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートによる $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験の結果との比較を行った。これら $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験の結果および比較を 2 章に記している。

Hashimoto et al. (2017b) および 2 章の $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験で生成した結晶相の解析に向け、 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス圧条件にて TBAF、TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの単結晶を生成し、X 線回折測定により結晶相の解析を行った。 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験の結果と比較することで、結晶学的な視点からイオン性クラスレートハイドレートの CO_2 選択性および包蔵性について議論した。これら結晶相の解析結果を 3 章に記している。

圧力や水溶液濃度、イオン性ゲスト物質の種類などの実験パラメータ、生成相の種類や **polymorphism** 発生の有無などの結晶相の *S.F.* および CO_2 包蔵量への影響を網羅的に解析することでイオン性クラスレートハイドレートの CO_2 選択性および包蔵性を明らかにすることを本研究の目的とした。

第2章 TBAF ハイドレートの CO₂ 選択性および包蔵性解析

2.1 本章の目的

TBAF から生成するイオン性クラスレートハイドレートは TBAB、TBAC、TBPB および TBPC ハイドレートよりも 10 K 程度高い常温付近にて CO₂ を包蔵可能である (Li et al., 2010; Lee et al., 2012)。これまでの報告から TBAF ハイドレートは高い CO₂ 選択性を有することが示唆されているが (Fan et al., 2009)、排ガス組成からはるかに離れた条件で CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験が行われている。また CO₂ 分離回収特性の解析において、*S.F.* やハイドレートに包蔵されたガス中の CO₂ 濃度に重きを置かれており (Fan et al., 2009; Kim and Seo, 2015)、CO₂ + N₂ 混合ガス分離を行った際の CO₂ 包蔵量については議論されていない。そのため TBAF ハイドレートをを用いた排ガスの分離研究は知見が十分でないと考えられる。

1.6 節で解説したように、イオン性ゲスト物質の種類、圧力や水溶液濃度などの実験パラメータによって生成するイオン性クラスレートハイドレートの結晶相の種類が異なり、polymorphism の発生も実験パラメータに依存すると考えられる。そのためイオン性クラスレートハイドレートのガス選択性や包蔵性を評価する際には、実験パラメータや生成した結晶相の種類など様々な要因に着目をする必要がある。

本章では TBAF ハイドレートによる CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験について記す。圧力および水溶液濃度が *S.F.* および CO₂ 包蔵量へ及ぼす影響について解析を行い、TBAF ハイドレートの CO₂ 分離回収特性の評価を行った。実験中の圧力低下の挙動や結晶の形状に着目し、polymorphism と CO₂ 選択性および包蔵性との関係についても考察を行った。また Hashimoto et al. (2017b) による同一の実験装置および手法で得られた TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートによる CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験の結果との比較を行った。

2.2 CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験

2.2.1 実験装置および試料

CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験装置の模式図を図 2.1 に示す。ハイドレート生成容器は内容積が約 800 ml、耐圧が 5 MPa のステンレス鋼製容器であり、側面に容器内の観察が可能なガラス窓、上部に攪拌機およびハイドレート結晶化を促す封管を有している。水槽内は水で満たされており、温度制御はクーラーとヒーターを用いて行う。水槽内および反応容器内の温度測定は白金測温抵抗体（東亜電器株式会社：TSR；株式会社チノー：Pt100 classB 2mA）で行う。反応容器内の圧力測定は圧力変換器（バルコム株式会社：VPRTF-A2）で行う。これらのデータはロガー（グラフテック株式会社：midi LOGGER GL820）にて収集する。

本実験で用いた試料は、tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) trihydrate、CO₂ + N₂ 混合ガス、Ar ガス、超純水である。これら物質の組成などを表 2.1 にまとめた。本論文ではガス組成をモル分率の表記にて統一している。超純水は超純水製造装置 (Merck Millipore, Co.: Simplicity UV) により、イオン交換水を紫外線ランプと活性炭で殺菌・浄化、イオン除去することで製造した。TBAF 水溶液の調製は電子天秤 (株式会社エー・アンド・デイ:GX-6100) による質量測定で行った。質量測定における信頼性 95 % の不確かさは 0.02 g である。

気相の組成解析にはガスクロマトグラフ (株式会社島津製作所:GC-2014) および分析データシステムの LabSolutions (株式会社島津製作所) を使用した。キャリアーガスには Ar ガスを用いた。固定相には信和化工株式会社の充填剤 Shincarbon ST 50/80 を使用した。検出器には熱伝導率計 (TCD) を用いた。TBAF 水溶液濃度の測定には屈折率計 (株式会社アタゴ:PR-RI) を用いた。

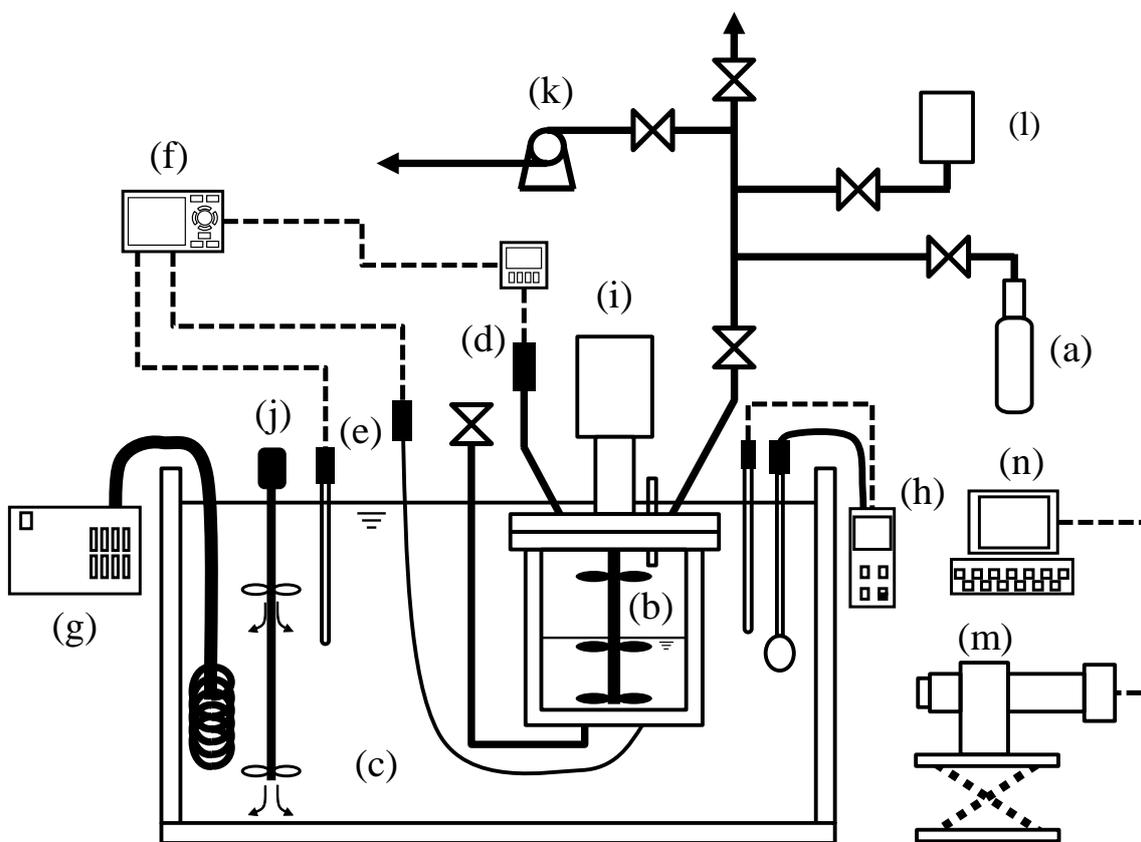


図 2.1 CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験装置の模式図

- a, CO₂ + N₂ 混合ガス; b, ハイドレート生成容器; c, 水槽; d, ひずみゲージ式圧力変換器;
 e, 白金測温抵抗体; f, データロガー; g, クーラー; h, ヒーター; i, 耐圧容器内攪拌機;
 j, 水槽内攪拌機; k, 真空ポンプ; l, 試料ガス捕集ポンプ;
 m, 結晶観察レンズおよびカメラ; n, 結晶撮影用 PC

表 2.1 実験試料

物質名	組成	化学式	製造業者
Tetra- <i>n</i> -butylammonium fluoride trihydrate	≥ 84.0 mass%	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ NF·3H ₂ O	Sigma-Aldrich, Co.
Water (sterilized, purified and deionized)		H ₂ O	Merck Millipore, Co
Carbon Dioxide + Nitrogen	CO ₂ : 0.151 N ₂ : 0.849	CO ₂ + N ₂	太陽日酸株式会社
Argon	≥ 0.99999	Ar	太陽日酸株式会社

2.2.2 実験方法

TBAF 水溶液の調製は電子天秤による質量測定にて行った。内容量 500 ml のビーカー内で TBAF を超純水に溶解させることで 10, 20 および 30 mass% の TBAF 水溶液をそれぞれ取得した。TBAF 水溶液の質量はいずれの水溶液濃度においても 300 g で統一した。初期圧力は 1, 3 および 5 MPa とした。相平衡温度と生成温度の差はサブクール度と呼ばれ、ハイドレート生成の駆動力を表す指標となる。本実験においてはあらかじめ測定した相平衡条件を基に、すべての実験条件においてサブクール度を 3 K に設定した。CO₂ + N₂ + TBAF + H₂O 系の相平衡条件測定の概要は 2.2.6 項にて解説を行う。

ハイドレート生成容器を超純水にて洗浄した後、調製した水溶液を供給し生成容器を密閉した。密閉後、生成容器を水槽に沈めた。容器内に CO₂ + N₂ 混合ガスを 1 MPa 供給し、真空ポンプ（株式会社アルバック：DTU-20）により真空引きを行うことで残存空気の除去を行った。この作業を 2 回繰り返した。CO₂ + N₂ 混合ガスを実験圧力まで供給した後、気相のガスの溶解のため容器内の攪拌を行い、気相組成の定常化を試みた。圧力が一定になったことを確認し、内容積が約 10 ml のボンベを用いて気相のガスのサンプリングを行った。このとき配管内に残存したガスは、水溶液と接触しづらいため溶解平衡に達していない可能性がある。そのため、1 回目のサンプルは排気し、2 回目のサンプルの組成をハイドレート生成前の気相組成とした。ガスのサンプリング後、圧力が一定になったら容器上部に設置した封管に液体窒素で冷却したステンレス鋼製の棒を差し込むことでハイドレートの核生成を促した。その後、容器内の攪拌を行い、実験を開始した。各実験条件において、初回は圧力低下の値を確認し、2 回目以降はハイドレートの生成による圧力の低下速度が 10 kPa/h を下回ったところで実験を終了した。実験終了後、同様にハイドレート生成後の気相のガスのサンプリングおよび GC 分析を行った。また実験終了時には TBAF 水溶液を 1 g 程度サンプリングし、屈折率計にて屈折率を測定し、水溶液濃度を解析した。本実験の実験条件は表 2.2 にまとめた。実験装置および実験方法は Hashimoto et al. (2017b) による TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートを用いた CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験と同一であり、これらの実験結果と本研究の TBAF ハイドレートによる結果との比較を行う。

本実験における温度、圧力、気相組成および水溶液濃度測定における信頼性 95 % の不確かさは 0.3 K、0.01 MPa、0.002 および 0.6 mass% である。気相組成および水溶液濃度測定における不確かさの解析手法は 2.2.3 項および 2.2.4 項に記している。

表 2.2 実験パラメータおよび条件

実験パラメータ	実験条件
水溶液の濃度	10, 20, 30 mass%
水溶液の質量	300 g
初期圧力	1 MPa, 3 MPa, 5 MPa
サブクール度	3 K
実験終了条件	圧力低下速度が 10 kPa/h を下回った時点

2.2.3 CO₂ + N₂ 混合ガス組成測定の不確かさ導出

CO₂ + N₂ 混合ガス組成測定の不確かさ解析にあたり、まず CO₂ + N₂ 混合ガス組成解析用検量線の作成を行った。CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験で使用したものと同一のモル分率で 0.151 の CO₂ および 0.849 の N₂ 混合ガス、0.505 の CO₂ および 0.495 の N₂ 混合ガス、純 CO₂ ガス、純 N₂ ガスをそれぞれ 5 回 GC にて分析し、CO₂ および N₂ のピーク面積を測定した。注入量はゲージ圧計の目盛りで 0 MPa とした。CO₂/N₂ のピーク面積比からガス組成へと変換を行う相関式 (2.1) を最小二乗法により作成し、これを CO₂ + N₂ 混合ガス組成測定用の検量線とした。検量線作成で用いた原料ガスの情報は表 2.3 にまとめた。

$$y_{\text{CO}_2} = -0.682A_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^2 + 1.202A_{\text{CO}_2/\text{N}_2} \dots\dots\dots(2.1)$$

ここで $A_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ は CO₂/N₂ のピーク面積比を表している。ガス組成測定の不確かさ解析にあたり、まず $A_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ の不確かさ $u(A_{\text{CO}_2/\text{N}_2})$ を下記の (2.2) 式にて導出した。

$$u(A_{\text{CO}_2/\text{N}_2}) = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{\text{CO}_2/\text{N}_2}}{\partial \bar{A}_{\text{CO}_2}} \times u(A_{\text{CO}_2})\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{\text{CO}_2/\text{N}_2}}{\partial \bar{A}_{\text{N}_2}} \times u(A_{\text{N}_2})\right)^2} \dots\dots\dots(2.2)$$

ここで \bar{A}_{CO_2} および \bar{A}_{N_2} は検量線作成時における CO₂ および N₂ のピーク面積値の 5 回分析における平均値を表している。また 5 回分析の標準偏差を A_{CO_2} および A_{N_2} の不確かさ $u(A_{\text{CO}_2})$ および $u(A_{\text{N}_2})$ と仮定した。取得した $u(A_{\text{CO}_2/\text{N}_2})$ を基に下記 (2.3) 式にて CO₂ + N₂ 混合ガス組成解析の不確かさを決定した。

$$u(y_{\text{CO}_2}) = \sqrt{\left(\frac{\partial y_{\text{CO}_2}}{\partial A_{\text{CO}_2/\text{N}_2}} \times u(A_{\text{CO}_2/\text{N}_2})\right)^2} \dots\dots\dots(2.3)$$

計算から得られた $u(y_{\text{CO}_2}) = 0.001$ に包含係数 $k=2$ を乗ずることで信頼性 95 % の不確かさ $U(y_{\text{CO}_2}) = 0.002$ を取得した。

表 2.3 CO₂ + N₂ 混合ガス組成測定用の検量線作成で用いた原料ガス

物質名	組成	信頼性	製造業者
carbon dioxide + nitrogen	CO ₂ : 0.151 N ₂ : 0.849	≥0.001	高千穂化学工業 株式会社
carbon dioxide + nitrogen	CO ₂ : 0.505 N ₂ : 0.495	≥0.001	高千穂化学工業 株式会社
carbon dioxide	≥ 0.9999	≥0.00005	昭和電工ガス プロダクツ株式会社
nitrogen	≥ 0.999995	≥0.000005	太陽日酸株式会社

2.2.4 TBAF 水溶液濃度測定および液相の TBAF 消費量の不確かさ導出

TBAF ハイドレート生成量に関する考察のため、液相の TBAF 消費量の解析を行った。まず TBAF 水溶液濃度測定用の検量線作成に向け、TBAF 水溶液を 5–60 mass% の濃度範囲において 5 mass% おきに調製した。作成した 13 サンプルの屈折率をそれぞれ 5 回ずつ屈折率計で測定し、5 回の平均値を各サンプルにおける屈折率の測定結果とした。屈折率から TBAF 水溶液濃度へと変換を行う相関式 (2.4) を最小二乗法により作成し、これを TBAF 水溶液濃度測定用の検量線とした。

$$w_{\text{TBAF}} = 207n^3 + 224n^2 - 1168n + 669 \dots \dots \dots (2.4)$$

ここで w_{TBAF} は TBAF 水溶液の濃度、 n は屈折率を表している。TBAF 水溶液濃度測定の不確かさ $u(w_{\text{TBAF}})$ は下記 (2.5) 式にて導出した。

$$u(w_{\text{TBAF}}) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_{\text{TBAF}}}{\partial n} \times u(n)\right)^2 + Acc^2} \dots \dots \dots (2.5)$$

ここで検量線作成時における屈折率の 5 回分析の標準偏差を屈折率測定の不確かさ $u(n)$ と仮定した。Acc は屈折率計の読み取り精度を表しており、0.002 とした。水溶液濃度を基に液相の TBAF 消費量 $n_{\text{TBAF}}^{\text{H}}$ を下記 (2.6) 式にて導出した。

$$n_{\text{TBAF}}^{\text{H}} = n_{\text{TBAF, before}}^{\text{L}} - n_{\text{TBAF, after}}^{\text{L}} = \frac{m^{\text{TBAFaq}} \times w_{\text{TBAF, before}}}{M_{\text{TBAF}}} - \frac{m^{\text{TBAFaq}} \times w_{\text{TBAF, after}}}{M_{\text{TBAF}}} \dots \dots \dots (2.6)$$

ここで m^{TBAFaq} は TBAF 水溶液の量 (300 g)、 M_{TBAF} は TBAF のモル質量 (261.46 g/mol) を表している。 $w_{\text{TBAF, before}}$ および $w_{\text{TBAF, after}}$ はハイドレート生成前後における TBAF 水溶液の濃度を表している。液相の TBAF 消費量の不確かさ $u(n_{\text{TBAF}}^{\text{H}})$ は下記 (2.7) 式にて決定した。

$$\begin{aligned}
u(n_{\text{TBAF}}^{\text{H}}) &= \sqrt{\left(\frac{\partial n_{\text{TBAF}}^{\text{H}}}{\partial n_{\text{TBAF, before}}^{\text{L}}} \times u(n_{\text{TBAF, before}}^{\text{L}})\right)^2 + \left(\frac{\partial n_{\text{TBAF}}^{\text{H}}}{\partial n_{\text{TBAF, after}}^{\text{L}}} \times u(n_{\text{TBAF, after}}^{\text{L}})\right)^2} \\
&= \sqrt{\left(\frac{\partial n_{\text{TBAF, before}}^{\text{L}}}{\partial m^{\text{TBAFaq.}}} \times u(m^{\text{TBAFaq.}})\right)^2 + \left(\frac{\partial n_{\text{TBAF, before}}^{\text{L}}}{\partial w_{\text{TBAF, before}}}\right)^2 \times u(w_{\text{TBAF, before}})^2 + \left(\frac{\partial n_{\text{TBAF, before}}^{\text{L}}}{\partial M_{\text{TBAF}}}\right)^2 \times u(M_{\text{TBAF}})^2} \\
&\quad + \left(\frac{\partial n_{\text{TBAF, after}}^{\text{L}}}{\partial m^{\text{TBAFaq.}}}\right)^2 \times u(m^{\text{TBAFaq.}})^2 + \left(\frac{\partial n_{\text{TBAF, after}}^{\text{L}}}{\partial w_{\text{TBAF, after}}}\right)^2 \times u(w_{\text{TBAF, after}})^2 + \left(\frac{\partial n_{\text{TBAF, after}}^{\text{L}}}{\partial M_{\text{TBAF}}}\right)^2 \times u(M_{\text{TBAF}})^2 \\
&\dots\dots\dots(2.7)
\end{aligned}$$

ここで $u(m^{\text{TBAFaq.}})$ は質量測定の不確かさとして 0.15 g、 $u(M_{\text{TBAF}})$ は 0.01 g/mol とした。

取得した $u(n_{\text{TBAF}}^{\text{H}})$ に包含係数 $k=2$ を乗ずることで信頼性 95 % の不確かさ $U(n_{\text{TBAF}}^{\text{H}})$ を求めた。

2.2.5 TBAF ハイドレートのガス包蔵量・組成解析および不確かさ導出

TBAF ハイドレートのガス包蔵量、CO₂包蔵量、包蔵されたガス中の CO₂濃度、*S.F.*およびこれらの不確かさ導出の手順を以下に示す。大まかな手順は図 2.2 にまとめた。すべてのパラメータについて、標準不確かさ *u* に包含係数 *k=2* を乗ずることで、信頼性 95 % の不確かさ *U* を求めた。

(A) TBAF ハイドレートのガス包蔵量 (*n^H*)

まず冷媒熱物性データベースの REFPROP (Lemmon et al., 2013) を用い、気相組成、温度および圧力を入力することでハイドレート生成前後の気相の密度を取得した。気相の密度値を用いて下記 (2.8) 式により TBAF ハイドレートガス包蔵量の算出を行った。

$$n^H = n^G - n'^G = \rho^G \times V^G - \rho'^G \times V^G = \Delta\rho^G \times V^G \dots\dots\dots(2.8)$$

ここで *n^G* はハイドレート生成前、*n'^G* はハイドレート生成後の気相のガス量をそれぞれ表している。*ρ^G* はハイドレート生成前、*ρ'^G* はハイドレート生成後の気相の密度を表している。*V^G* は気相の体積であり、本研究ではいずれの状態においても 500 ml としている。TBAF ハイドレートのガス包蔵量の不確かさ *u(n^H)* は下記 (2.9) 式にて算出した。

$$u(n^H) = \sqrt{\left(\frac{\partial n^H}{\partial \Delta\rho^G} \times u(\Delta\rho^G)\right)^2 + \left(\frac{\partial n^H}{\partial V^G} \times u(V^G)\right)^2} \dots\dots\dots(2.9)$$

気相のガス密度の不確かさ *u(Δρ^G)* は REFPROP 9.1 (Lemmon et al., 2013; Kunz and wagner, 2012) より、0.1 % とした。気相の体積の不確かさ *u(V^G)* はハイドレート生成容器の容積の不確かさ 20 ml を用いた。

(B) TBAF ハイドレートの CO₂ 包蔵量 ($n_{\text{CO}_2}^{\text{H}}$)

TBAF ハイドレートの CO₂ 包蔵量は下記 (2.10) 式により算出を行った。

$$n_{\text{CO}_2}^{\text{H}} = n_{\text{CO}_2}^{\text{G}} - n'_{\text{CO}_2}{}^{\text{G}} = \rho^{\text{G}} \times y_{\text{CO}_2}^{\text{G}} \times V^{\text{G}} - \rho'^{\text{G}} \times y'_{\text{CO}_2}{}^{\text{G}} \times V^{\text{G}} = \Delta\rho_{\text{CO}_2}^{\text{G}} \times V^{\text{G}} \dots\dots\dots(2.10)$$

ここで $n_{\text{CO}_2}^{\text{G}}$ はハイドレート生成前、 $n'_{\text{CO}_2}{}^{\text{G}}$ はハイドレート生成後の気相の CO₂ 量をそれぞれ表している。 $y_{\text{CO}_2}^{\text{G}}$ はハイドレート生成前、 $y'_{\text{CO}_2}{}^{\text{G}}$ はハイドレート生成後の、GC 測定により取得した CO₂ 組成をそれぞれ表している。CO₂ 包蔵量の不確かさ $u(n_{\text{CO}_2}^{\text{H}})$ は下記 (2.11) 式にて算出した。

$$u(n_{\text{CO}_2}^{\text{H}}) = \sqrt{\left(\frac{\partial n_{\text{CO}_2}^{\text{H}}}{\partial \Delta\rho_{\text{CO}_2}^{\text{G}}} \times u(\Delta\rho_{\text{CO}_2}^{\text{G}})\right)^2 + \left(\frac{\partial n_{\text{CO}_2}^{\text{H}}}{\partial V^{\text{G}}} \times u(V^{\text{G}})\right)^2} \dots\dots\dots(2.11)$$

気相の CO₂ 密度の不確かさ $u(\Delta\rho_{\text{CO}_2}^{\text{G}})$ は REFPROP 9.1 (Lemmon et al., 2013; Kunz and wagner, 2012) より、ガス密度 $u(\rho^{\text{G}})$ と同様に 0.1 % とした。

(C) TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO₂ 濃度 (ϕ_{CO_2})

TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO₂ 濃度は下記 (2.12) 式により算出を行った。

$$\phi_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{H}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{H}} + n_{\text{N}_2}^{\text{H}}} \dots\dots\dots(2.12)$$

ここで $n_{\text{N}_2}^{\text{H}}$ は TBAF ハイドレートの N₂ 包蔵量を表しており、 $n_{\text{CO}_2}^{\text{H}}$ と同様の手法で算出した。TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO₂ 濃度の不確かさ $u(\phi_{\text{CO}_2})$ は下記 (2.13) 式により算出を行った。

$$u(\phi_{\text{CO}_2}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \phi_{\text{CO}_2}}{\partial n_{\text{CO}_2}^{\text{H}}} \times u(n_{\text{CO}_2}^{\text{H}})\right)^2 + \left(\frac{\partial \phi_{\text{CO}_2}}{\partial n_{\text{N}_2}^{\text{H}}} \times u(n_{\text{N}_2}^{\text{H}})\right)^2} \dots\dots\dots(2.13)$$

N₂ 包蔵量の不確かさ $u(n_{\text{N}_2}^{\text{H}})$ の算出方法は、 $u(n_{\text{CO}_2}^{\text{H}})$ と同様である。

(D) Separation factor (*S.F.*)

1.6 節にて示した通り、*S.F.*は下記 (1.3) 式のように定義される。

$$S.F. = \frac{n'_{N_2}{}^G \times n_{CO_2}^H}{n'_{CO_2}{}^G \times n_{N_2}^H} \dots\dots\dots(1.3)$$

ここで $n'_{N_2}{}^G$ はハイドレート生成後の気相の N_2 量を表している。下記 (2.14) 式にて *S.F.* の不確かさ $u(S.F.)$ を算出した。

$$u(S.F.) = \sqrt{\left(\frac{\partial S.F.}{\partial n'_{N_2}{}^G} \times u(n'_{N_2}{}^G)\right)^2 + \left(\frac{\partial S.F.}{\partial n_{CO_2}^H} \times u(n_{CO_2}^H)\right)^2 + \left(\frac{\partial S.F.}{\partial n'_{CO_2}{}^G} \times u(n'_{CO_2}{}^G)\right)^2 + \left(\frac{\partial S.F.}{\partial n_{N_2}^H} \times u(n_{N_2}^H)\right)^2} \dots\dots\dots(2.14)$$

$u(n'_{N_2}{}^G)$ および $u(n'_{CO_2}{}^G)$ は下記 (2.15) および (2.16) 式にて算出した。

$$u(n'_{N_2}{}^G) = \sqrt{\left(\frac{\partial n'_{N_2}{}^G}{\partial \rho'{}^G} \times u(\rho'{}^G)\right)^2 + \left(\frac{\partial n'_{N_2}{}^G}{\partial y'_{N_2}{}^G} \times u(y'_{N_2}{}^G)\right)^2 + \left(\frac{\partial n'_{N_2}{}^G}{\partial V^G} \times u(V^G)\right)^2} \dots\dots\dots(2.15)$$

$$u(n'_{CO_2}{}^G) = \sqrt{\left(\frac{\partial n'_{CO_2}{}^G}{\partial \rho'{}^G} \times u(\rho'{}^G)\right)^2 + \left(\frac{\partial n'_{CO_2}{}^G}{\partial y'_{CO_2}{}^G} \times u(y'_{CO_2}{}^G)\right)^2 + \left(\frac{\partial n'_{CO_2}{}^G}{\partial V^G} \times u(V^G)\right)^2} \dots\dots\dots(2.16)$$

ハイドレート生成後の気相のガス密度の不確かさ $u(\rho'{}^G)$ は REFPROP 9.1 (Lemmon et al., 2013; Kunz and wagner, 2012) より、同様に 0.1 % とした。気相の N_2 および CO_2 組成の不確かさ $u(y'_{N_2}{}^G)$ 、 $u(y'_{CO_2}{}^G)$ は 2.2.3 項の解析結果より、0.001 とした。

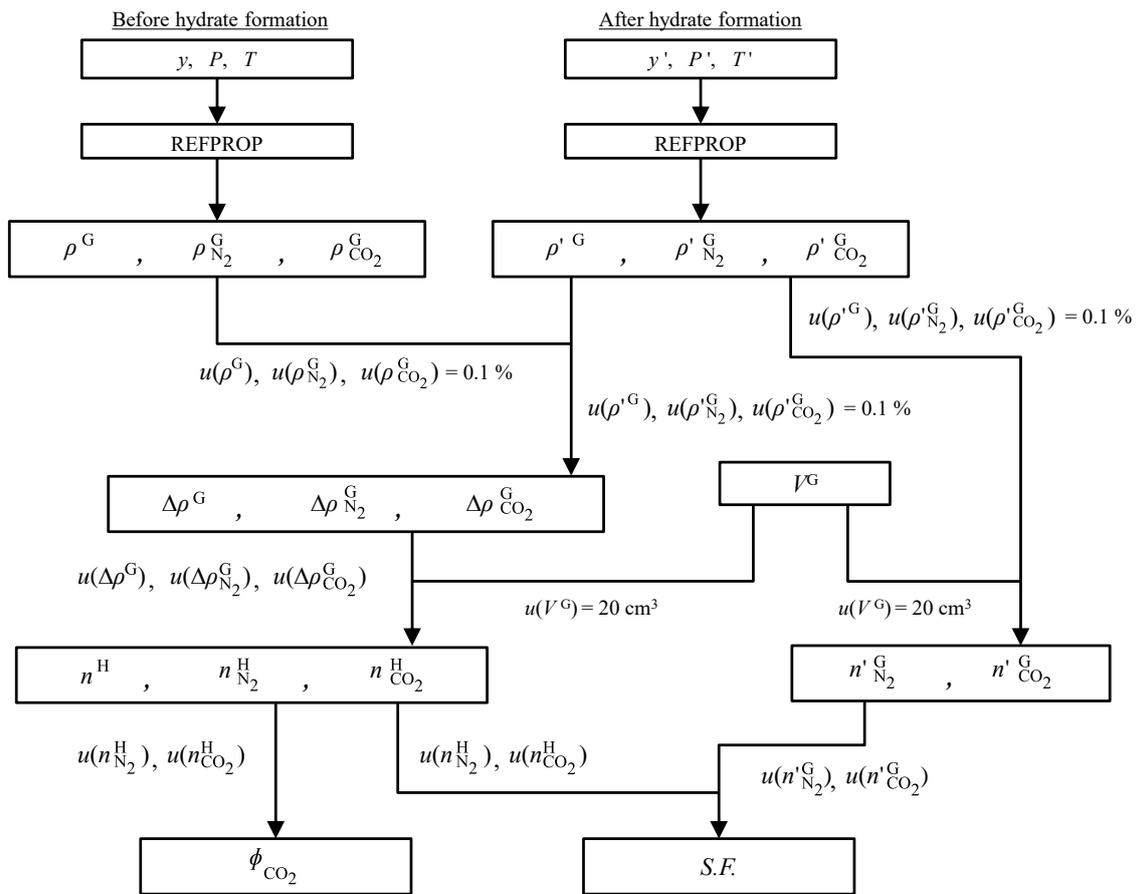


図 2.2 ガス包蔵量、CO₂包蔵量、包蔵されたガス中の CO₂濃度、S.F.および不確かさ解析の流れ

2.2.6 CO₂ + N₂ + TBAF + H₂O 系の相平衡条件測定

本研究では各実験条件にて同等のサブクール度で CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験を行うことで、実験圧力および水溶液濃度の CO₂ 選択性や包蔵性への影響を解析した。そのため、まず実験条件とした 1, 3 および 5 MPa の圧力、10, 20 および 30 mass% の水溶液濃度の組み合わせ (9 通り) における CO₂ + N₂ + TBAF + H₂O 系の相平衡条件測定を行った。相平衡条件測定には定容積法 (Danesh et al., 1994) を用いた。定容積法における温度および圧力変化の模式図を図 2.3 に示す。縦軸は温度と圧力、横軸は経過時間を示している。本実験における相平衡条件測定の流れを以下に示す。

1. 水槽の温度を下げ TBAF ハイドレートが生成すると、気相のガスが TBAF ハイドレートに包蔵されることにより、系の圧力が低下する。
2. 生成後、段階的に温度を 0.5 K ずつ上げると TBAF ハイドレートの分解およびガス放出によって系の圧力が段階的に上昇する。
3. ガスを包蔵する TBAF ハイドレートがすべて分解すると、温度上昇による圧力の上昇が測定されるが、TBAF ハイドレート分解時のガス放出よりも圧力上昇の値が小さいため両者の区別が可能である。
4. TBAF ハイドレートが最後に存在していたと考えられる温度および圧力を相平衡条件と決定した。

TBAF ハイドレートの分解による圧力上昇の値が小さく、相平衡条件を決定するのが困難な場合、各ステップにおける圧力の平均値および標準偏差から圧力上昇値 (ΔP) の信頼性 95 % の母平均を推定し、 ΔP の有意差を求めることで相平衡条件を決定した。信頼性 95 % の ΔP の母平均は下記 (2.17) 式にて算出した。

$$\mu = |\bar{P}_\alpha - \bar{P}_\beta| \pm 1.96 \sqrt{\frac{\sigma_{P_\alpha}^2}{n_\alpha} + \frac{\sigma_{P_\beta}^2}{n_\beta}} \dots\dots\dots(2.17)$$

ここで μ は任意のステップ α および β 間における 95 % 信頼区間をカバーする ΔP の値、 \bar{P}_α および \bar{P}_β はステップ α および β における圧力値の平均値、 σ_{P_α} および σ_{P_β} はステップ α および β における圧力値の標準偏差、 σ^2 は母分散、 n_α および n_β はステップ α および β におけるサン

プル数を表している。本測定におけるサンプル数は 60 とした。本実験では 30 秒に 1 回測定データのロギングを行ったため、サンプル数 60 は 30 分の測定データを意味している。圧力値の平均値 \bar{P} および標準偏差 σ_p においても同様に 30 分のデータを用いて計算を行った。ステップ毎に μ の算出を行い、 μ が小さくなった区間を温度上昇による系の圧力上昇 (=TBAF ハイドレートは既に分解) とみなし、最後に TBAF ハイドレートが残存していたと考えられるステップにおける温度と圧力を相平衡条件と決定した。取得した相平衡条件を図 2.4 に圧力-温度線図で示した。得られた相平衡条件を基に、サブクール度が約 3 K となる温度にて $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験を行った。

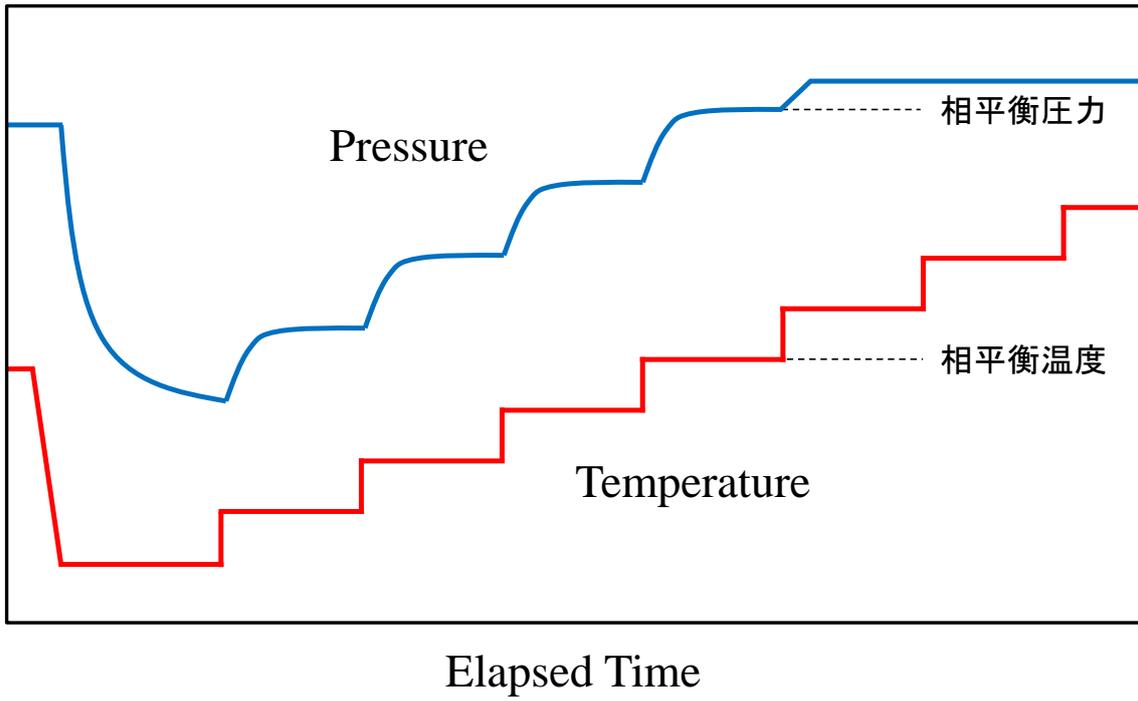


図 2.3 定容積法における温度および圧力トレンドの模式図

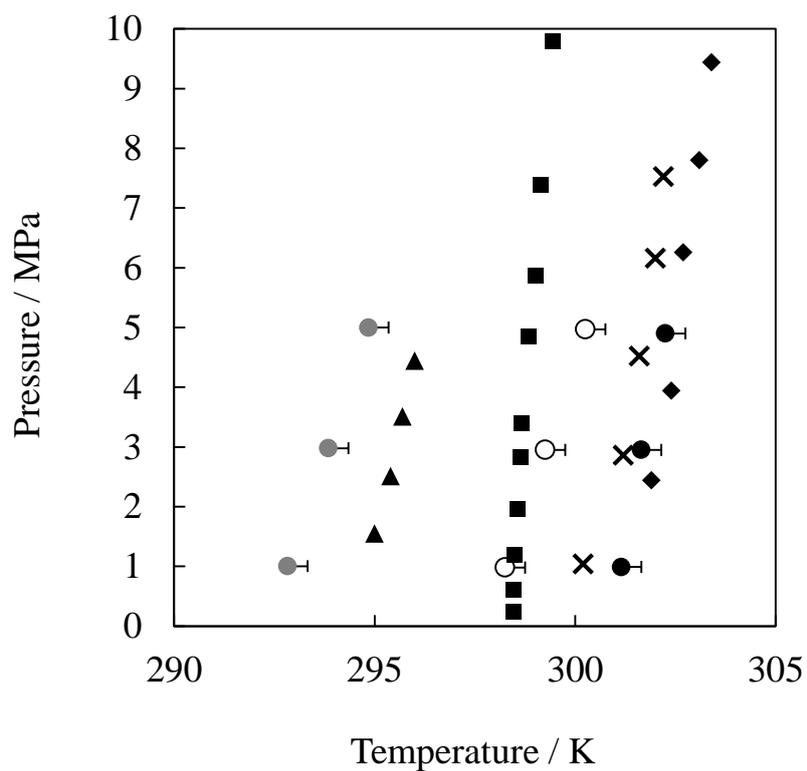


図 2.4 CO₂ + N₂ + TBAF + H₂O 系の相平衡条件

- , CO₂ + N₂ + TBAF 10 mass% (本研究); ○, CO₂ + N₂ + TBAF 20 mass% (本研究);
- , CO₂ + N₂ + TBAF 30 mass% (本研究); ▲, CO₂ + TBAF 10 mass% (Lee et al., 2012);
- , H₂ + TBAF 21 mass% (Sakamoto et al., 2008); ◆, N₂ + TBAF 34 mass% (Lee et al., 2010);
- ×, CO₂ + N₂ + TBAF 34 mass% (Kim and Seo, 2015)

2.2.7 実験結果および考察

CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験の圧力の経時変化を図 2.5–2.13 に示す。いずれの TBAF 水溶液濃度および圧力条件においても TBAF ハイドレート生成による急激な圧力低下は 2 時間ほどで停止した。TBAF 30 mass% では圧力低下の値が一様にならず、ばらつきが生じた。高濃度の水溶液および高圧条件にて圧力低下が大きくなる傾向が見られた。

ガス包蔵量、液相の TBAF 消費量、TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO₂ 濃度、CO₂ 包蔵量および *S.F.* の解析結果を表 2.4 および図 2.14–2.18 に示した。表 2.4 に記載した通り CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験は各実験条件にて 5–8 回行った。表 2.4 および図 2.14–2.18 は解析した不確かさを用いて、実験条件ごとの加重平均として算出した値を表示している。表 2.4 中の \bar{n}^H はガス包蔵量、 $\bar{\phi}_{CO_2}$ は包蔵されたガス中の CO₂ 濃度、 $\bar{n}_{CO_2}^H$ は CO₂ 包蔵量、オーバーラインは加重平均、*U* は信頼性 95 % の不確かさを表している。すべての実験における詳細な結果は補足資料の表 S3 に示した。

図 2.14 からわかるように、1 MPa において水溶液濃度 20 mass% および 30 mass% ではガス包蔵量は同程度であったが、高濃度の TBAF 水溶液および高圧条件にて、ガス包蔵量が多くなる傾向が確認できた。TBAF ハイドレートの結晶組成は Type I の結晶相が 32.8 mass% (Komarov et al., 2007)、Type III の結晶相が 30.7 mass% (Dyadin et al., 1977) であり、TBAF 水溶液濃度 30 mass% は実験条件の中では最も結晶組成に近い。結晶組成に近い濃度の水溶液系ではハイドレート生成に伴う水溶液濃度の希薄化もしくは濃縮の程度が小さくなりハイドレート生成駆動力の低下が防げるため、ハイドレートの生成量は多くなると考えられる。しかし今回の実験結果によると水溶液濃度 30 mass% では圧力低下が一様にならず、実験によっては水溶液濃度 20 mass% よりもガスの包蔵量が少なくなることが示唆された。

CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験における液相の TBAF 消費量の解析結果を図 2.15 に示した。水溶液濃度 20 mass% および 30 mass% においては TBAF ハイドレートによる配管内の閉塞により水溶液の抽出ができなかったため、水溶液濃度 10 mass% における液相の TBAF 消費量の解析結果のみを示している。図 2.15 からわかるように圧力上昇と共にガスの包蔵量が増大しているが液相の TBAF 消費量は圧力によって変化していない。このことは、圧力が異なっても TBAF ハイドレートの生成量が同程度であり、高圧条件で CO₂ 包蔵密度が高くなったことを意味している。

図 2.16 に TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO₂ 濃度を示す。表 2.4 に示した通り、TBAF ハイドレートが生成する前の気相の CO₂ 濃度は 0.11–0.12 であったため、いずれ

の実験条件においても気相の CO_2 は TBAF ハイドレート内に濃縮されたことがわかる。図 2.16 からわかるように、TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO_2 濃度は水溶液濃度 10 mass% および 20 mass% においては 0.35–0.44 となったが、30 mass% においては 0.22–0.25 となり、高濃度の水溶液にて TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO_2 濃度が低下した。また TBAF ハイドレート中の CO_2 濃度は圧力の影響をほとんど受けないことが示唆された。

図 2.17 に TBAF ハイドレートの CO_2 包蔵量を示す。ガスの包蔵量と同様に CO_2 包蔵量は圧力上昇に伴って上昇した。しかしガスの包蔵量が水溶液濃度 30 mass% にて最大となったことに対し、図 2.17 からわかるように CO_2 包蔵量は 1 MPa および 3 MPa においては水溶液濃度 20 mass% で最大となった。図 2.16 で示した通り、TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO_2 濃度は水溶液濃度 30 mass% にて低くなったことから、包蔵された CO_2 濃度の違いによって CO_2 包蔵量への影響が現れたと考えられる。このことから水溶液濃度 30 mass% はハイドレート生成駆動力の低下が最も小さいが、分離回収した際の CO_2 濃度や CO_2 包蔵量を低下させることが明らかになった。

図 2.18 に *S.F.* の解析結果を示す。図 2.18 からわかるように *S.F.* は水溶液濃度 10 mass% および 20 mass% においては同程度であったが、30 mass% において低下している。低濃度の水溶液にて CO_2 選択性が高くなる傾向は TBAB や TBAC、TBPB ハイドレート (Ye and Zhang, 2014b) による $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離に関する研究などで報告されている。

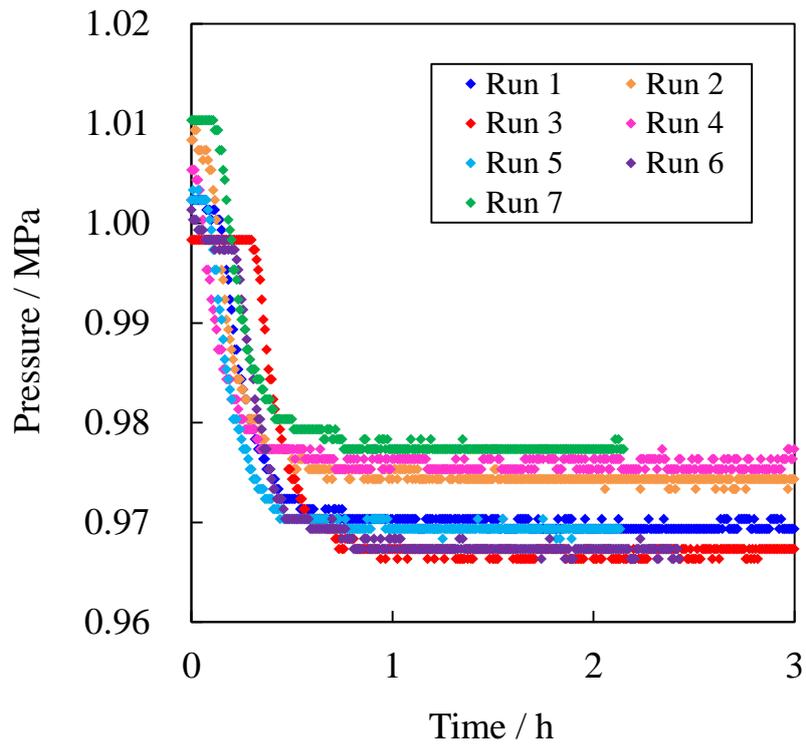


図 2.5 10 mass%, 1 MPa 条件における圧力の経時変化

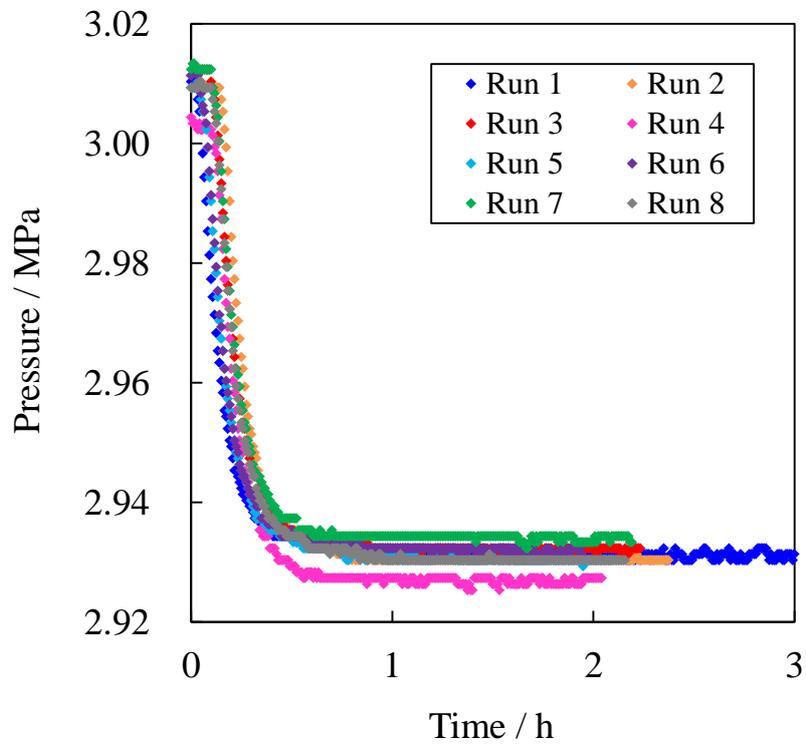


図 2.6 10 mass%, 3 MPa 条件における圧力の経時変化

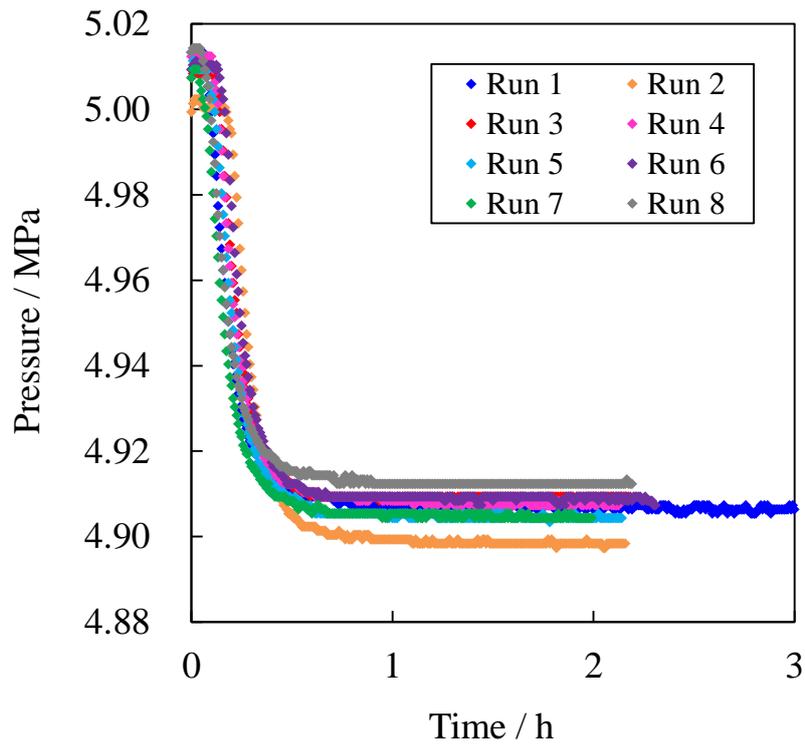


図 2.7 10 mass%, 5 MPa 条件における圧力の経時変化

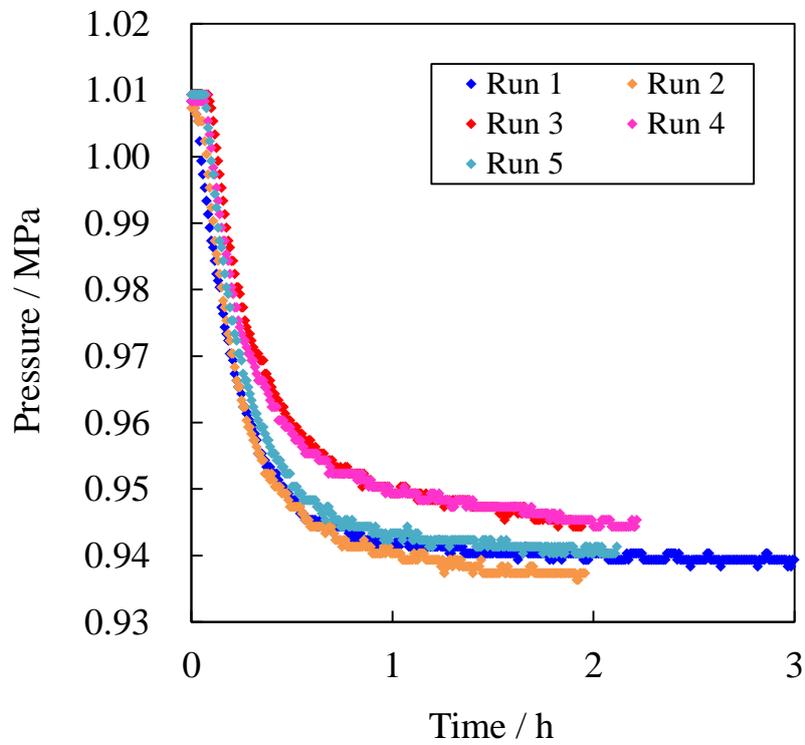


図 2.8 20 mass%, 1 MPa 条件における圧力の経時変化

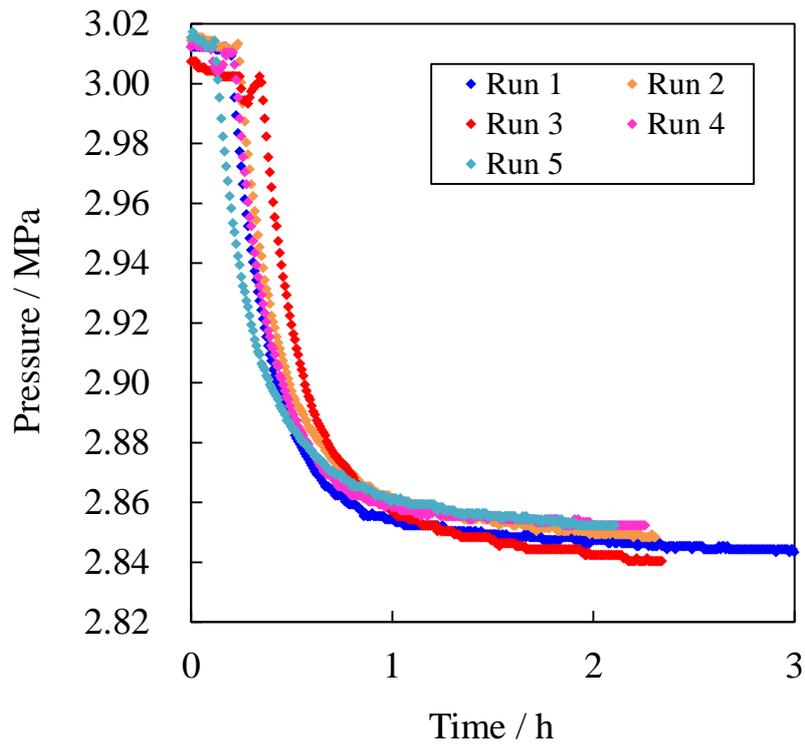


図 2.9 20 mass%, 3 MPa 条件における圧力の経時変化

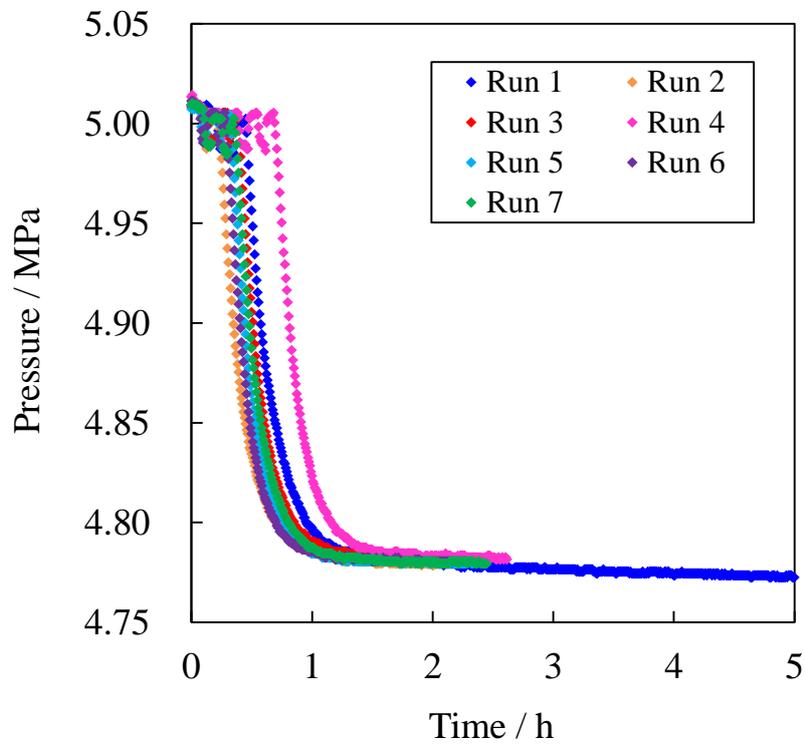


図 2.10 20 mass%, 5 MPa 条件における圧力の経時変化

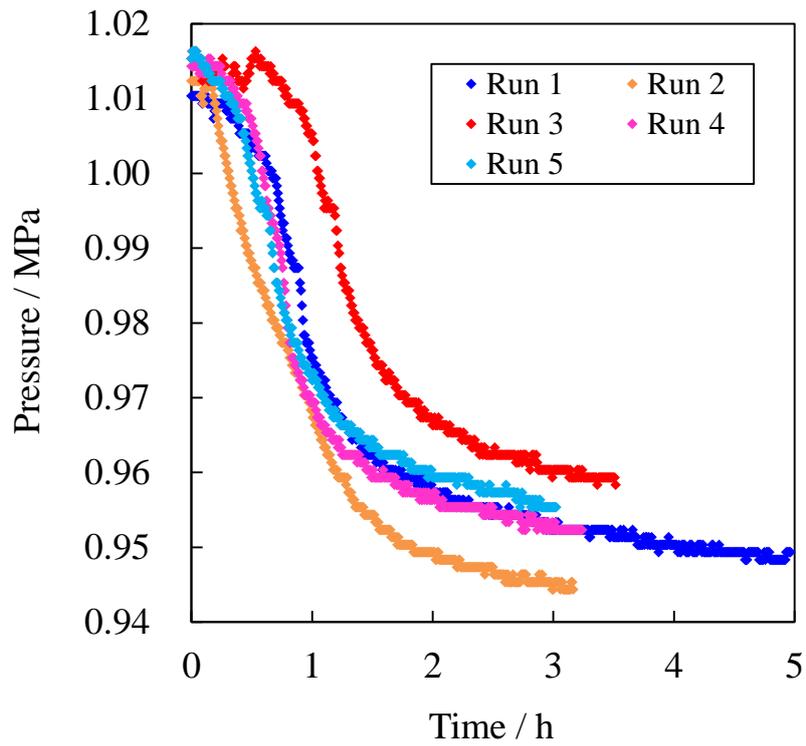


図 2.11 30 mass%, 1 MPa 条件における圧力の経時変化

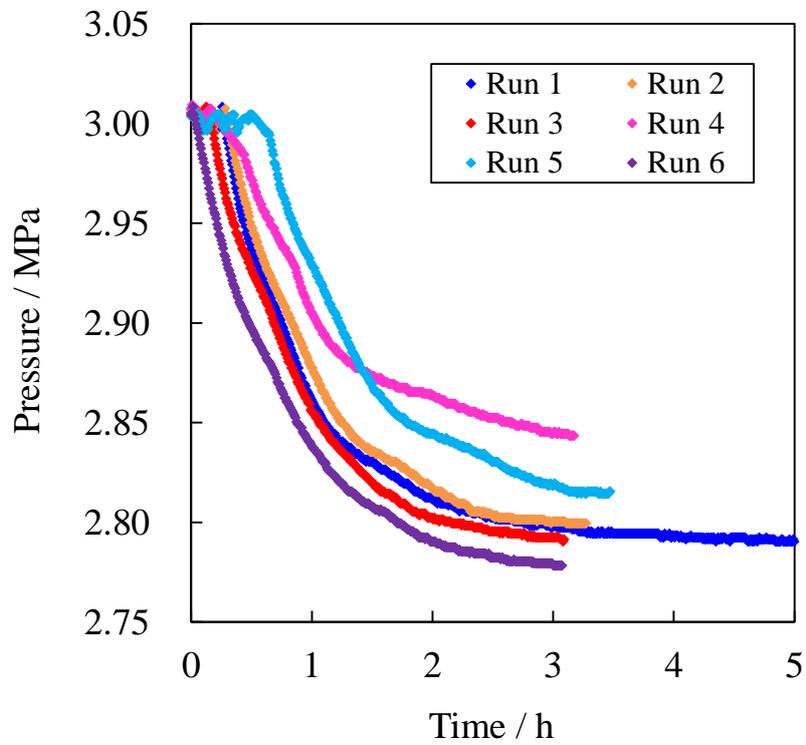


図 2.12 30 mass%, 3 MPa 条件における圧力の経時変化

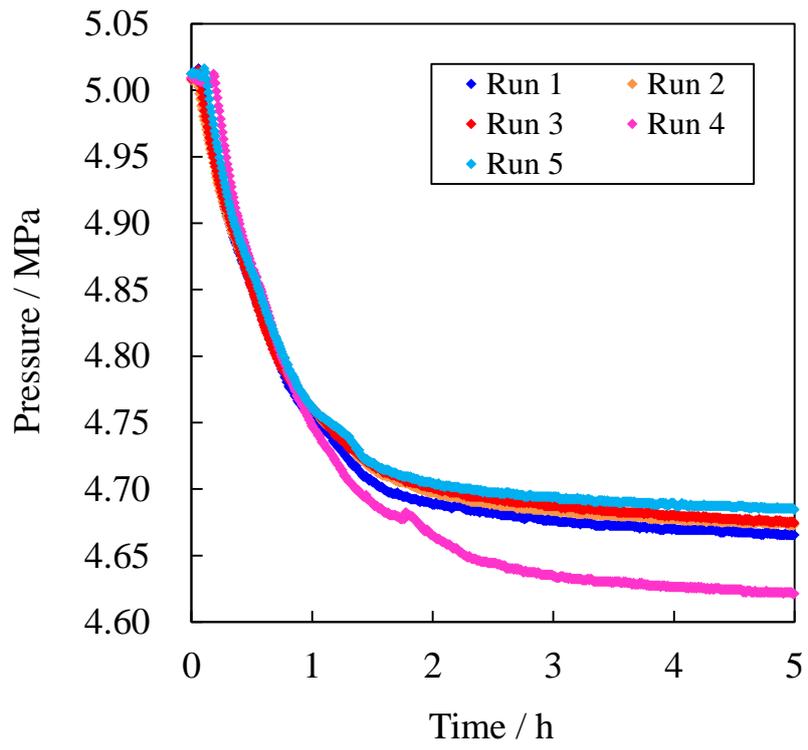


図 2.13 30 mass%, 5 MPa 条件における圧力の経時変化

表 2.4 CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験の結果まとめ

実験条件	実験回数	T/K	P/MPa	$\bar{n}^H/mm\text{mol}$	$U(\bar{n}^H)/mm\text{mol}$	$\bar{\phi}_{CO_2}$	$U(\bar{\phi}_{CO_2})$	$\bar{n}_{CO_2}^H/mm\text{mol}$	$U(\bar{n}_{CO_2}^H)/mm\text{mol}$	$\overline{S.F.}$	$U(\overline{S.F.})$
w10-1 MPa	7	289.6	1.00	6.9	0.3	0.388	0.017	2.6	0.1	4.5	0.4
w10-3 MPa	8	290.6	3.01	17.5	0.8	0.405	0.019	7.0	0.2	4.6	0.5
w10-5 MPa	8	291.6	5.01	23.9	1.2	0.442	0.025	10.3	0.3	5.0	0.6
w20-1 MPa	5	295.2	1.01	13.9	0.6	0.374	0.014	5.2	0.2	5.2	0.4
w20-3 MPa	5	296.2	3.01	35.0	1.5	0.371	0.015	13.0	0.5	4.9	0.4
w20-5 MPa	7	297.2	5.00	49.6	1.8	0.352	0.013	17.2	0.5	4.1	0.3
w30-1 MPa	5	298.2	1.01	12.6	0.5	0.219	0.010	2.7	0.1	2.2	0.2
w30-3 MPa	6	298.6	3.01	42.0	1.5	0.238	0.010	9.9	0.3	2.5	0.2
w30-5 MPa	5	299.2	5.01	74.1	2.9	0.247	0.011	18.2	0.7	2.6	0.2

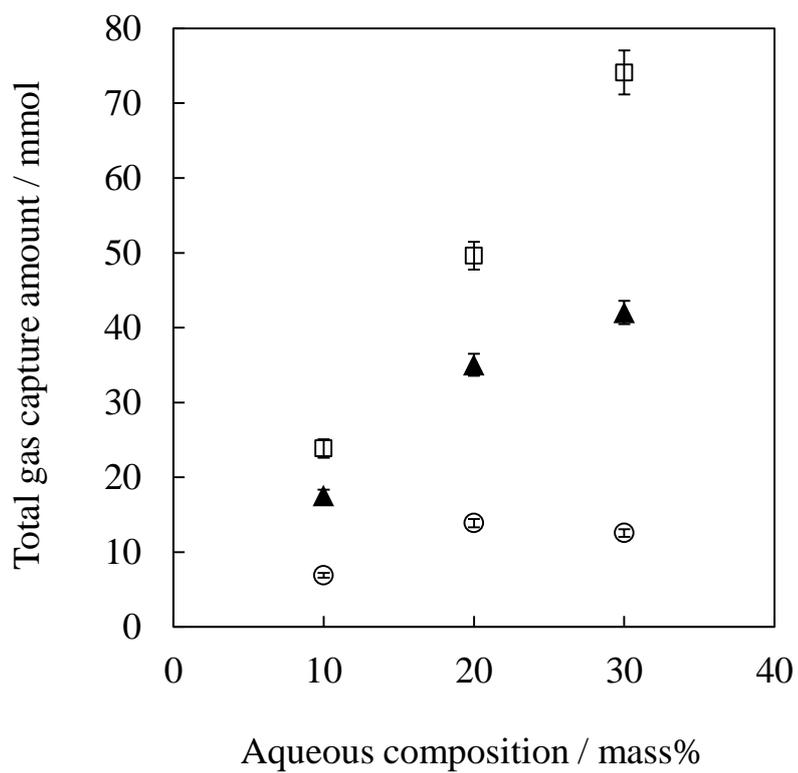


図 2.14 TBAF ハイドレート のガス包蔵量

○, 1 MPa; ▲, 3 MPa; □, 5 MPa

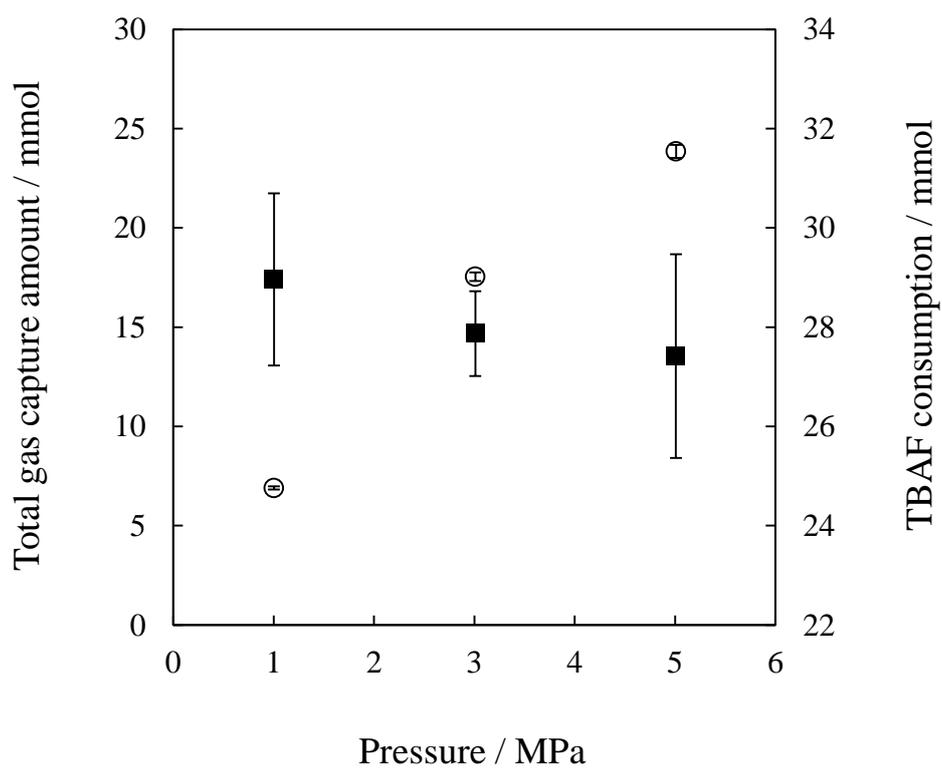


図 2.15 TBAF 水溶液濃度 10 mass%におけるガス包蔵量
および液相の TBAF 消費量の関係

○, ハイドレートに包蔵されたガスの量; ■, TBAF 消費量

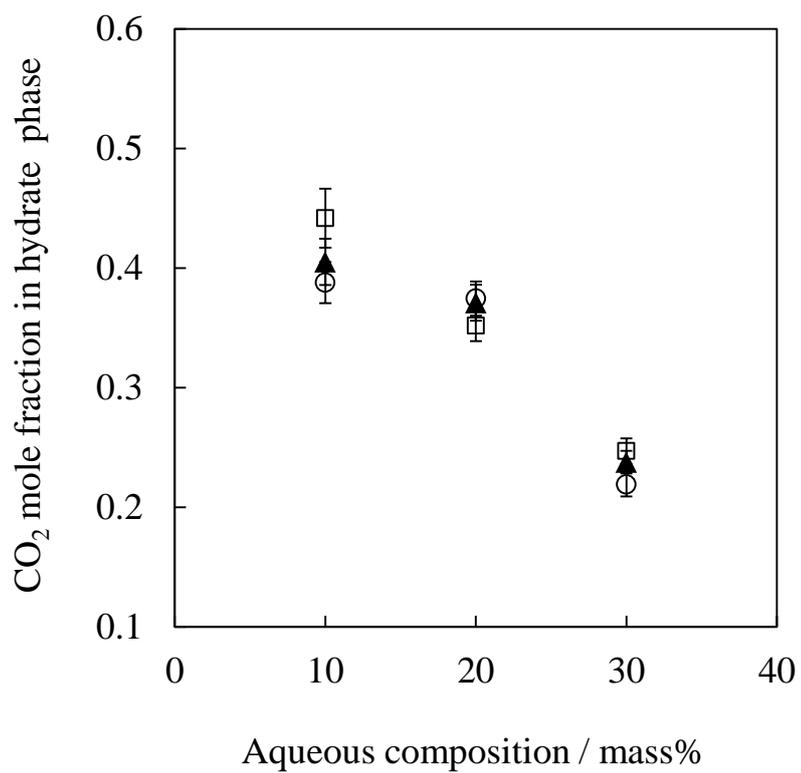


図 2.16 TBAF ハイドレートに包蔵されたガス中の CO₂ 濃度

○, 1 MPa; ▲, 3 MPa; □, 5 MPa

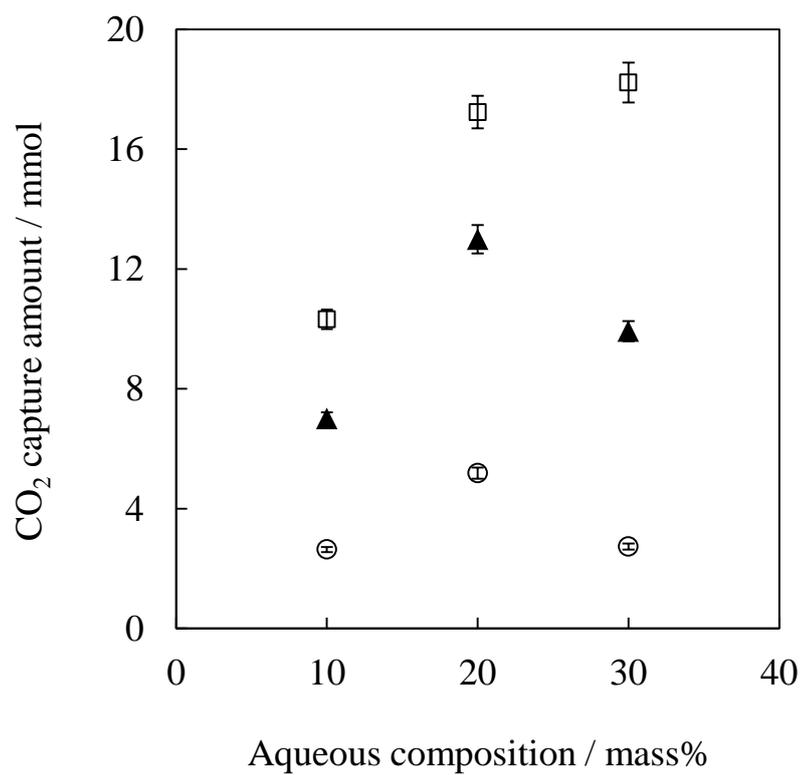
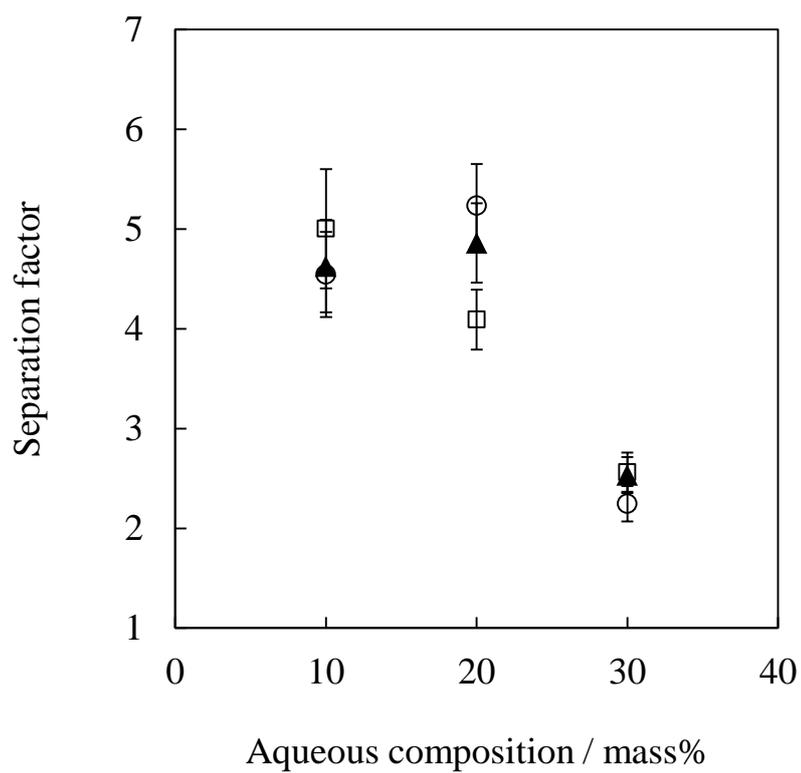


図 2.17 TBAF ハイドレートの CO₂ 包蔵量

○, 1 MPa; ▲, 3 MPa; □, 5 MPa



☒ 2.18 Separation factor (*S.F.*)

○, 1 MPa; ▲, 3 MPa; □, 5 MPa

CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験で生成した TBAF ハイドレート結晶の写真を図 2.19 に示す。いずれの実験条件においても先行研究にて示されているような TBAB ハイドレート (Ye and Zhang, 2012; Koyanagi and Ohmura, 2013; Hashimoto et al., 2017b)、TBAC ハイドレート (Ye and Zhang, 2014a; Hashimoto et al., 2017b) および TBPC ハイドレート (Hashimoto et al., 2017b) の結晶に類似した角柱状の結晶の生成が確認できた。水溶液濃度 30 mass% においては、先行研究で cubic 構造を有すると示唆されている丸みを帯びた多面体の結晶 (Sakamoto et al., 2008; Rodionova et al., 2008) の生成が確認できた。また図 2.11–2.13 に示した通り、水溶液濃度 30 mass% においては 2 段階の圧力低下が測定されたことから同濃度においては複数の結晶相が生成する polymorphism が生じた可能性が考えられる。このような polymorphism および 2 段階の圧力低下の関係は TBAB ハイドレート (Hashimoto et al., 2017a; Hashimoto et al., 2017b) や TBPC ハイドレート (Hashimoto et al., 2017b) においても報告されている。水溶液濃度 30 mass% における CO₂ 選択性の低下はこの polymorphism が原因の一つと考えられる。

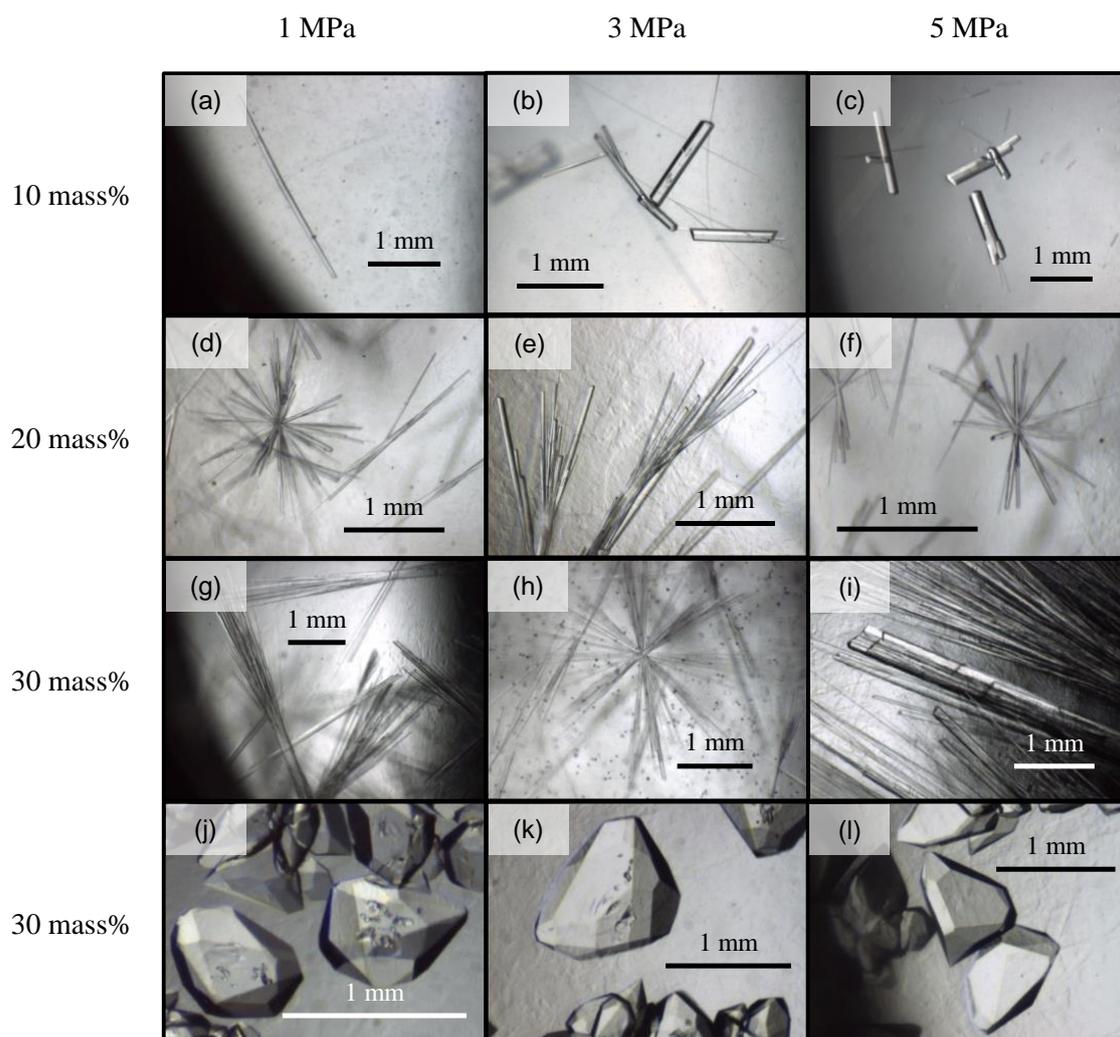


図 2.19 CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験で生成した TBAF ハイドレートの結晶

(a) w10-1 MPa, run 1; (b) w10-3 MPa, run 2; (c) w10-5 MPa, run 3

(d) w20-1 MPa, run 2; (e) w20-3 MPa, run 2; (f) w20-5 MPa, run 2

(g) w30-1 MPa, run 2; (h) w30-3 MPa, run 1; (i) w30-5 MPa, run 3

(j) w30-1 MPa, run 3; (k) w30-3 MPa, run 5; (l) w30-5 MPa, run 2.

2.2.8 Hashimoto et al. (2017b) との比較

Hashimoto et al. (2017b) にて報告されている同一の実験装置および手法による $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験の結果との比較を図 2.20–2.22 に示す。図 2.20 からわかるように、本研究における TBAF ハイドレートのガス包蔵量は、水溶液濃度 30 mass% では TBAC ハイドレートと同等であったが、10 mass% および 20 mass% においては TBAC ハイドレートの 1/3–2/3 程度の包蔵量であった。TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートのガス包蔵量は TBAC ハイドレートの 2 倍ほどであったことから、TBAF ハイドレートのガス包蔵量は TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートよりも少ない結果となった。

図 2.21 からわかるように本研究における *S.F.* は水溶液濃度 30 mass% において 2–3 と最も低い結果となり、10 mass% および 20 mass% においては TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートと同等の 3–6 となった。図 2.21 より、TBAC ハイドレートの *S.F.* が 9–11 であり、TBAC ハイドレートが高い CO_2 選択性を有することが明らかになった。

図 2.22 からわかるように CO_2 包蔵量は TBAF ハイドレートが最も少なく、TBAC ハイドレートの 1/2 程度、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの 1/3 程度の値となった。水溶液濃度 30 mass% では TBAC ハイドレートと同程度のガス包蔵量であったが、 CO_2 包蔵量は TBAF ハイドレートの方が少ない結果となった。

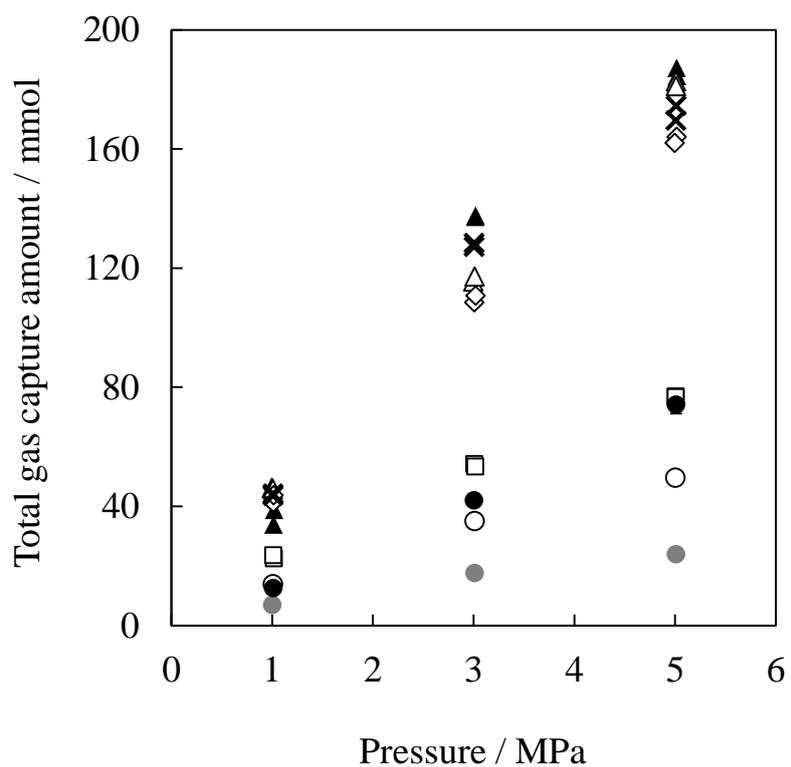


図 2.20 Hashimoto et al. (2017b) とのガス包蔵量の比較

- , TBAF 10 mass% (本研究); ○, TBAF 20 mass% (本研究); ●, TBAF 30 mass% (本研究);
- ▲, TBAB 32 mass% (Hashimoto et al., 2017b); △, TBAB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b);
- , TBAC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b); ◇, TBPB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b);
- ×, TBPC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b)

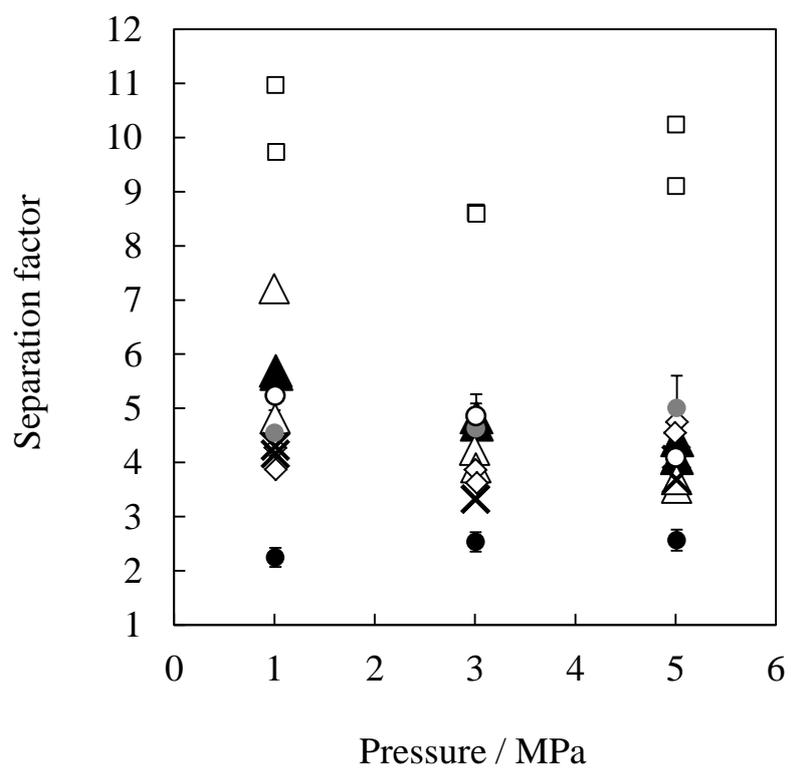


図 2.21 Hashimoto et al. (2017b) との *S.F.* の比較

- , TBAF 10 mass% (本研究); ○, TBAF 20 mass% (本研究); ●, TBAF 30 mass% (本研究);
- ▲, TBAB 32 mass% (Hashimoto et al., 2017b); △, TBAB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b);
- , TBAC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b); ◇, TBPB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b);
- ×, TBPC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b)

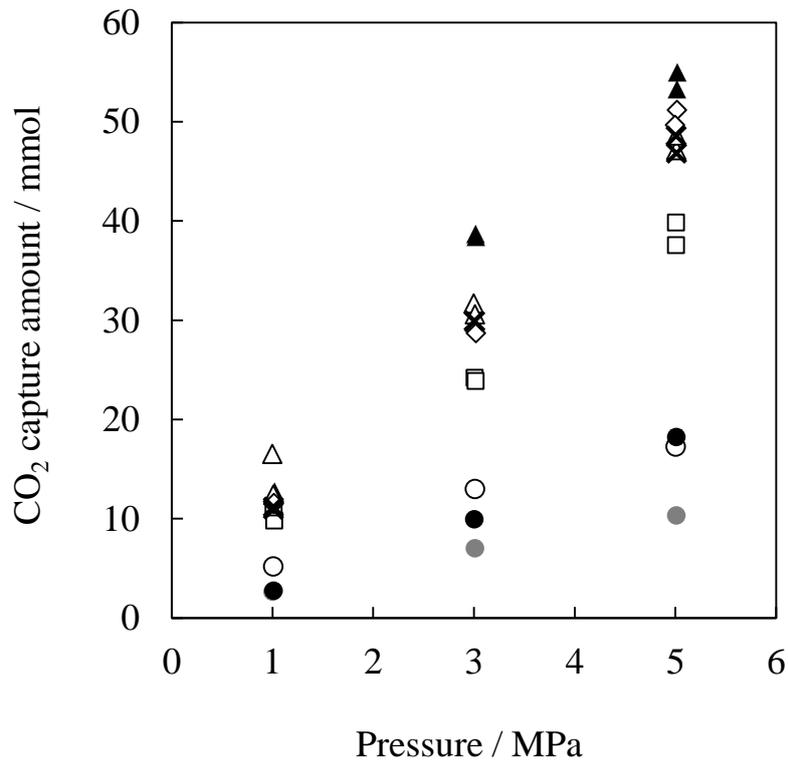


図 2.22 Hashimoto et al. (2017b) との CO₂ 包蔵量の比較

- , TBAF 10 mass% (本研究); ○, TBAF 20 mass% (本研究); ●, TBAF 30 mass% (本研究);
- ▲, TBAB 32 mass% (Hashimoto et al., 2017b); △, TBAB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b);
- , TBAC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b); ◇, TBPB 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b);
- ×, TBPC 20 mass% (Hashimoto et al., 2017b)

2.3 2章のまとめ

TBAF ハイドレートによる $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験の結果より、ガス包蔵量は高濃度の TBAF 水溶液にて増大し、水溶液濃度が 30 mass% のときに最大となった。水溶液濃度 30 mass% における実験では 10 mass% および 20 mass% では生成が確認出来なかった丸みを帯びた多面体の結晶が確認され、2 段階の圧力低下の挙動が確認されたことから、polymorphism が生じたことが示唆された。*S.F.* より、水溶液濃度 30 mass% は CO_2 選択性が低かったことから、10 mass% および 20 mass% では生成していない結晶相が CO_2 選択性の低下を引き起こしたと考えられる。 CO_2 包蔵量はおよそ水溶液濃度が 20 mass% のときに最大となった。一般的に結晶組成に近い濃度の水溶液ではハイドレート生成に伴う水溶液濃度の希薄化もしくは濃縮の程度が小さくなり生成駆動力の低下を防げるため、ガス包蔵量の増大が見込まれる。今回の実験で用いた水溶液濃度のうち、30 mass% が TBAF ハイドレートの結晶組成に最も近いが水溶液濃度 20 mass% において CO_2 包蔵量が最大となった。

Hashimoto et al. (2017) との比較により、TBAF ハイドレートの CO_2 選択性は水溶液濃度 10 mass% および 20 mass% においては TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートと同等であったが、30 mass% においては低くなった。TBAF ハイドレートの CO_2 包蔵量は TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの 1/3 程度、TBAC ハイドレートの 1/2 程度であった。

第3章

CO₂+N₂混合ガス圧下で生成するイオン性クラスレート水ドレートの結晶相の解析

3.1 本章の目的

2章の結果より、TBAF水ドレートのCO₂包蔵量はHashimoto et al. (2017b)で報告された、TBAC、TBAB、TBPCおよびTBPB水ドレートのCO₂包蔵量の1/3–1/2程度であった。TBAF水ドレートのCO₂選択性は水溶液濃度が10 mass%および20 mass%のときにはTBAB、TBPC、TBPB水ドレートと同等であったが、TBAC水ドレートに比して低くなった。これまでの報告より、イオン性クラスレート水ドレートのCO₂選択性は圧力、水溶液濃度、結晶相によって変化することが示唆されている (Oyama et al., 2005; Jin and Nagao, 2013; Jin et al., 2016; Sakamoto et al., 2008; Muromachi et al., 2016a; Muromachi et al., 2014c; Muromachi et al., 2016b; Hashimoto et al., 2017a)。2章およびHashimoto et al. (2017b)の実験では同等の水溶液濃度および圧力で実験を行っていることから、CO₂選択性の違いはイオン性ゲスト物質の違いに起因するものと考えられる。しかしながら、CO₂+N₂混合ガス分離実験で実際にどのような結晶相が生成していたかは明らかになっていない。そのため本章では、CO₂+N₂ガス圧下で生成したイオン性クラスレート水ドレートの結晶相の解析を行い、CO₂選択性および包蔵性への影響について考察を行った。

結晶相の解析には単結晶X線回折法を用いた。X線回折法は原子や分子特有のX線の回折・干渉現象を多方向から測定することで結晶の対称性や結晶中の原子・分子の配列を解析する手法であり、結晶構造解析の分野で広く用いられている手法の一つである。ガス水ドレート研究においては構造解析のほかケージ占有率や水和数についても解析が行われている (Udachin et al., 2001; Kirchner et al., 2004; Takeya et al., 2010)。これまでに単結晶X線回折法によって様々なイオン性クラスレート水ドレートの結晶構造が報告されている (Shimada et al., 2005; Komarov et al., 2007; Rodionova et al., 2010; Muromachi et al., 2014a; Kobori et al., 2015)。またガスを包蔵する単結晶サンプルをX線回折法にて分析することで、ケージ占有率などの解析も行われている (Muromachi et al., 2014c, 2016a, 2016b; Yuhara et al., 2019)。表1.2に示したように、イオン性ゲスト物質の種類によって生成する結晶相の組み合わせが異なり、またガスの種類によって5¹²ケージの形状が変化することが報告されている (Muromachi et al., 2014c, 2016b)。そのためCO₂+N₂を包蔵するイオン性クラスレート水ドレートの結晶相はイオン性ゲスト物質の種類により異なると考えられる。CO₂+N₂を包蔵するイオン性クラスレート水ドレートの結晶相を特定することで、CO₂+N₂混

合ガス分離実験を行った際に生成した結晶相がどのようなCO₂選択性および包蔵性を有するのか解析が可能になると考えられる。

本章では、2章および Hashimoto et al. (2017b) の CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験と同等の温度、圧力および水溶液濃度にて CO₂ + N₂ 混合ガス圧下で TBAF、TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの単結晶を生成した。それぞれの単結晶について X 線回折測定を行い、2章で示された CO₂ 選択性および CO₂ 包蔵量との関係について考察を行った。

3.2 実験試料

本実験で用いた試料は、tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) trihydrate、tetra-*n*-butylammonium chloride (TBAC)、tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB)、tetra-*n*-butylphosphonium chloride (TBPC)、tetra-*n*-butylphosphonium bromide (TBPB)、CO₂ + N₂混合ガスおよび超純水である。これら物質の組成などを表 3.1 にまとめた。CO₂ + N₂混合ガスは2章のCO₂ + N₂混合ガス分離実験と同一のものである。超純水においても2章と同様、超純水製造装置 (Merck Millipore, Co.: Simplicity UV) により精製水を紫外線ランプと活性炭で殺菌・浄化、イオン除去を行い製造した。

表 3.1 実験試料

物質名	組成	化学式	製造業者
tetra- <i>n</i> -butylammonium fluoride trihydrate	≥ 84.0 mass%	$(n-C_4H_9)_4 NF \cdot 3H_2O$	Sigma-Aldrich, Co.
tetra- <i>n</i> -butylammonium bromide	≥ 99.0 mass%	$(n-C_4H_9)_4 N^+ Br^-$	Sigma-Aldrich, Co.
tetra- <i>n</i> -butylammonium chloride	≥ 97.0 mass%	$(n-C_4H_9)_4 N^+ Cl^-$	Sigma-Aldrich, Co.
tetra- <i>n</i> -butylphosphonium bromide	≥ 98.0 mass%	$(n-C_4H_9)_4 P^+ Br^-$	Sigma-Aldrich, Co.
tetra- <i>n</i> -butylphosphonium chloride	≥ 96.0 mass%	$(n-C_4H_9)_4 P^+ Cl^-$	Sigma-Aldrich, Co.
carbon dioxide + nitrogen	CO ₂ : 0.151 N ₂ : 0.849	CO ₂ + N ₂	太陽日酸株式会社
water (sterilized, purified and deionized)		H ₂ O	Merck Millipore, Co

3.3 実験装置および方法

3.3.1 ハイドレート単結晶の生成

ハイドレート単結晶生成装置の模式図を図 3.1 に示す。装置は主にステンレス鋼製耐圧容器、温度および圧力測定器から構成されている。ステンレス鋼製耐圧容器は側面にガラス窓を有しており、単焦点レンズ(エドモンド・オプティクス・ジャパン株式会社:VZM450)および USB カメラ(センテック株式会社:STC-MC152USB)にて PC モニター上での容器内部の観察が可能である。冷却水循環装置(東京理化工業株式会社:CTP-3000)にて水槽の温度制御を行い、測定中の温度と圧力は白金測温抵抗体(Eutech Instruments Pte Ltd.:EcoScan Temp 6)およびひずみゲージ式圧力変換器(株式会社キーエンス:GP-M100)にて測定を行った。水槽の冷媒は約 30%のプロピレングリコール水溶液である。水溶液の調製は 2.2.2 項で述べた内容と同様に電子天秤(株式会社エー・アンド・デイ:GX-6100)による質量測定で行った。質量測定における信頼性 95%の不確かさは 0.02 g である。

それぞれのイオン性ゲスト物質を超純水に溶解させることで TBAF 水溶液 20 mass%、TBAC 水溶液 20 mass%、TBAB 水溶液 20 mass%、TBPC 水溶液 20 mass%および TBPB 水溶液 20 mass%をそれぞれ 3 g ほど用意した。単結晶生成容器を超純水にて洗浄した後、調製した水溶液を供給してから密閉した。生成容器を水槽に沈め、容器内に CO₂ + N₂ 混合ガスを 1 MPa 供給したあと排気し、さらに真空ポンプ(株式会社アルバック:DTU-20)により真空引きした。この作業を 3 回繰り返すことで残存空気の除去を行った。その後 CO₂ + N₂ 混合ガスを生成圧力まで供給し、冷却水循環装置により水槽の温度を相平衡温度より 3 K ほど低い温度に設定した。温度が一定となったことを確認した後、液体窒素で冷却したステンレス製の棒を、単結晶生成容器の封管に差し込むことでハイドレートの核生成を促した。核生成後、結晶の成長速度を遅くするため水槽の温度を 1 K 昇温し、サブクール度 2 K ほどで結晶の成長を試みた。本実験における温度および圧力測定における信頼性 95%の不確かさは 0.3 K および 0.02 MPa である。

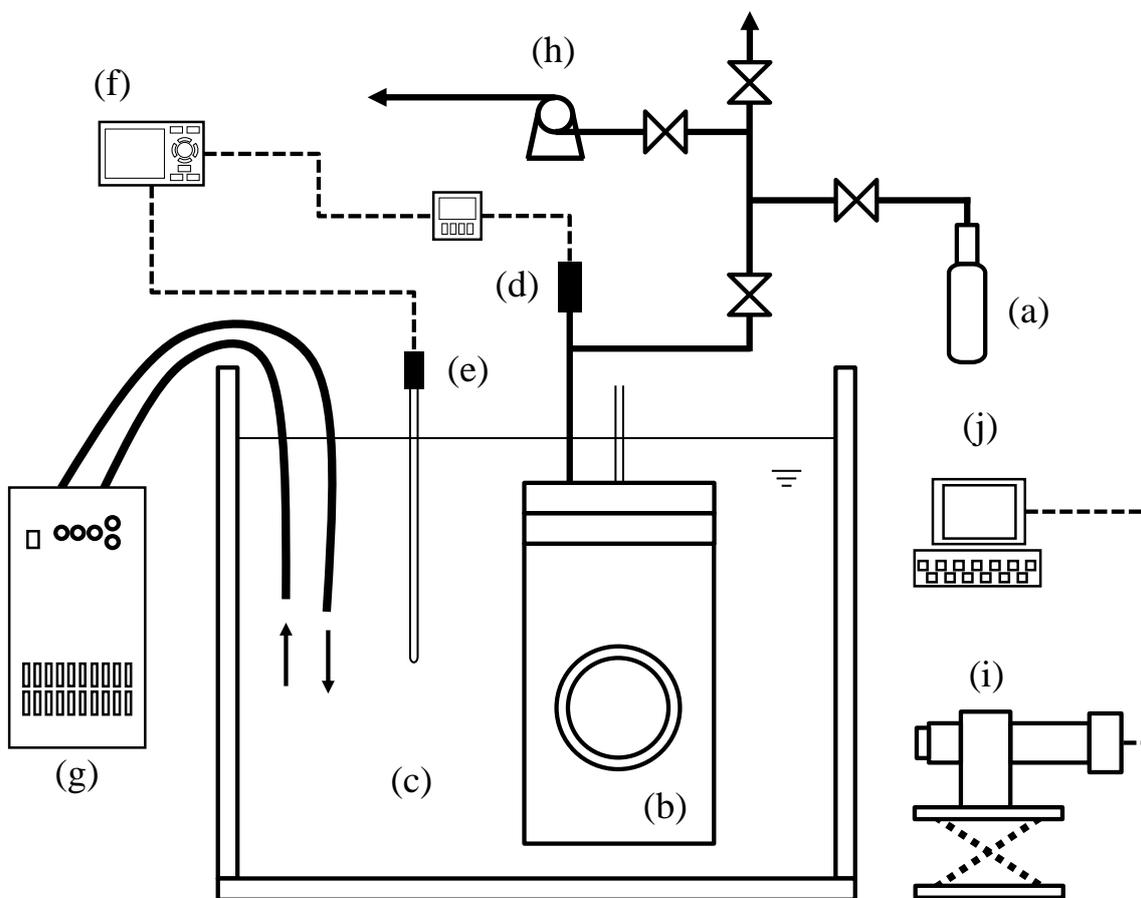


図 3.1 ハイドレート単結晶生成装置の模式図

- a, CO₂ + N₂ 混合ガス; b, ハイドレート単結晶生成容器; c, 水槽;
 d, ひずみゲージ式圧力変換器; e, 白金測温抵抗体; f, データロガー; g, 冷却水循環装置;
 h, 真空ポンプ; i, 結晶観察レンズおよび USB カメラ; j, 結晶撮影用 PC

3.3.2 単結晶 X 線回折測定

X 線回折測定には図 3.2 に示した単結晶 X 線回折装置(株式会社リガク:R-AXIS RAPID-S)を使用した。生成した単結晶サンプルは 250 K の窒素雰囲気にておよそ $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm ほどの大きさに切断することで作製した。X 線回折測定時にはハイドレートが分解しないよう、123 K の窒素雰囲気にて測定を行った。X 線源には Mo K α (波長 0.71073 Å) を使用した。取得した回折データを基に SHELX プログラム (Sheldrick, 1990) にて構造解析を行った。

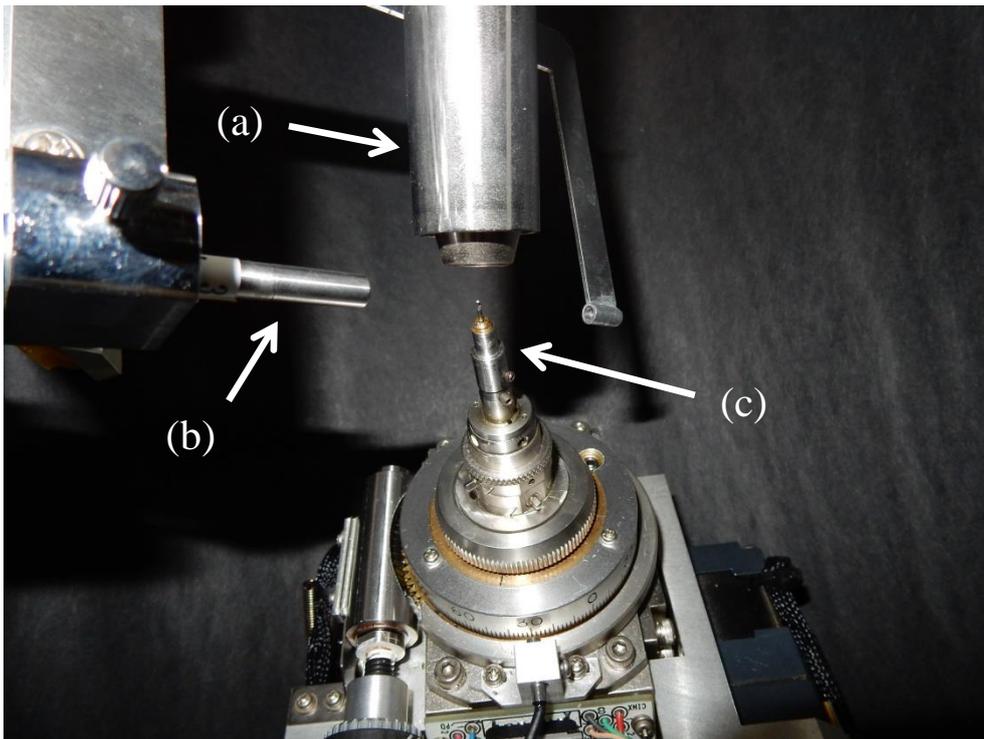


図 3.2 ハイドレート単結晶分析用 X 線回折装置のマウント部

a; 低温窒素吹き付け部; b: X 線照射部 (コリメータ) ; c: 結晶設置部 (ゴニオメータ)

3.4 実験結果および考察

CO₂ + N₂ ガス圧下で生成を行ったイオン性クラスレート水ドレートの生成条件を表 3.2 に、生成した結晶の写真を図 3.3 に示す。いずれの生成条件においても先行研究で示されているような角柱状の結晶の生成が確認できた (Ye and Zhang, 2012, 2014a; Koyanagi and Ohmura, 2013; Muromachi et al., 2014a)。サンプル (d) においては角柱状の結晶だけではなく、Hashimoto et al. (2017b) の TBPC 水溶液濃度 20 mass% における CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験にて生成が報告されたものと類似した六角形の結晶の生成が確認できた。

表 3.2 CO₂+N₂ ガス圧下で生成を行ったイオン性クラスレート水ドレートの生成条件

サンプル	イオン性 ゲスト物質	水溶液濃度 / mass%	生成温度 / K	生成圧力 / MPa
(a)	TBAF	20	298.6	3.01
(b)	TBAC	20	287.2	5.03
(c)	TBAB	20	284.2	5.04
(d)	TBPC	20	285.2	5.09
(e)	TBPB	20	285.2	4.93

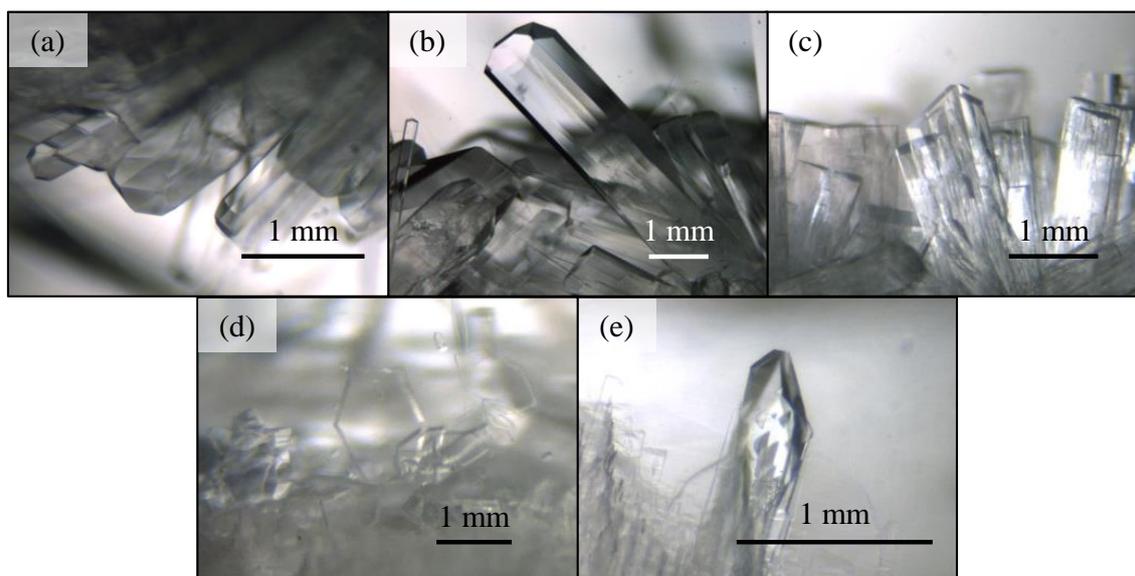


図 3.3 CO₂+N₂ ガス圧下で生成したイオン性クラスレート水ドレートの結晶写真

単結晶 X 線回折測定結果の概要を表 3.3 に示す。詳細な解析結果は補足資料の表 S1 および S2 に記載している。サンプル (a) および (b) は同一の Type III の結晶相を有することが明らかになった。これら Type III の結晶相について、先行研究にて報告されているガスを包蔵しない TBAF ハイドレート (McMullan et al., 1963; Dyadin et al., 1977) および TBAC ハイドレート (Rodionova et al., 2010) と同一の結晶系および空間群を有することが明らかになった。サンプル (c) の Type IV の結晶相は Muromachi et al. (2014c) で報告されている CO₂ を包蔵する TBAB ハイドレートと同一の *Imma* の空間群を有することが明らかになった。大気圧条件で生成した TBAB ハイドレートの Type IV の結晶相は *Pmma* の空間群を有することが報告されていることから (Shimada et al., 2005)、今回のような 0.15 程度の低濃度 CO₂ ガス圧下における少量の CO₂ 包蔵によっても *Imma* の空間群が安定となることが明らかになった。サンプル (d) および (e) も同様に Type IV の結晶相であることが明らかになった。

図 2.20 に示した CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験の結果では、TBAF および TBAC ハイドレートは TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートに比してガスの包蔵量が少なかった。表 1.2 に示した通り、化学量論的に Type III の結晶相は Type IV の結晶相よりもガスの包蔵量が少ない。今回 X 線結晶構造解析で得られた結果は、これらの実験的事実および構造の特徴と整合している。TBAF および TBAC ハイドレートのガス包蔵量は同等であったが、図 2.21 からわかるように CO₂ 選択性は TBAC ハイドレートの方が高かった。本実験で取得した TBAF および TBAC ハイドレートにおける Type III の結晶相について、それぞれの単位格子の大きさは TBAF ハイドレートで 6612(2) Å³、TBAC ハイドレートで 7121(2) Å³ となり、TBAF ハイドレートの単位格子の方が 7% ほど小さい結果となった。理由として F-H および Cl-H の結合長の違いが考えられる。図 3.4 に示したサンプル (a) の結晶構造解析の結果より、TBAF ハイドレートの Type III の結晶相は 3 種類の異なる形状の 5¹² ケージを有し、単位構造中に通常の 5¹² ケージが 2 個、異なる歪みを有する 2 種類の 5¹² ケージがそれぞれ 4 個の合計 10 個の 5¹² ケージが存在することが明らかになった。先行研究によると TBAC ハイドレートの Type III の結晶構造も同様に異なる 3 種類の 5¹² ケージを有するが (Rodionova et al., 2010)、F-H および Cl-H の結合長の違いにより、それぞれの 5¹² ケージの形状は異なると考えられる。5¹² ケージの形状が変化したことにより、TBAF および TBAC ハイドレートの間で CO₂ 選択性の違いが生じたと考えられる。Type IV の結晶相を生成した TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの CO₂ 選択性は同等であったことから、N₂ に

対する CO₂ の選択性は Type IV の結晶相においてはアニオンおよびカチオンが異なってもほとんど変化しないが、Type III の結晶相においては、アニオンの違いによって大きく変化することが明らかになった。

またサンプル (a) が Type III の結晶相であったことから、水溶液濃度 20 mass% における CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験では主として Type III の結晶相が生成したと考えられる。CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験では水溶液濃度 30 mass% において polymorphism の発生が示唆され、CO₂ 選択性が低下した。表 1.2 に示した通り、TBAF ハイドレートは Type I および Type III を生成することが知られている。水溶液濃度 30 mass% は Type I の結晶組成である 32.8 mass% に近い濃度であり、丸みを帯びた多面体の結晶は Type I の結晶相を有すると先行研究にて示されている (Sakamoto et al., 2008; Rodionova et al., 2008)。そのため水溶液濃度 30 mass% においては Type I および Type III の 2 つの結晶相が生成したと考えられ、CO₂ 選択性の低下は Type I の結晶相に起因すると考えられる。

表 3.3 単結晶 X 線回折測定の結果

	(a) CO ₂ + N ₂ + TBAF 20 mass%	(b) CO ₂ + N ₂ + TBAC 20 mass%	(c) CO ₂ + N ₂ + TBAB 20 mass%	(d) CO ₂ + N ₂ + TBPC 20 mass%	(e) CO ₂ + N ₂ + TBPB 20 mass%
Type	III	III	IV	IV	IV
Lattice	tetragonal	tetragonal	orthorhombic	orthorhombic	hexagonal
Space group	<i>P4₂/m</i>	<i>P4₂/m</i>	<i>Imma</i>	<i>Cmmm</i>	(not determined)
<i>a</i> / Å	23.301(3)	23.870(3)	21.419(4)	12.036(2)	12.0602(17)
<i>b</i> / Å	23.301(3)	23.870(3)	25.833(5)	21.145(4)	12.0602(17)
<i>c</i> / Å	12.179(2)	12.497(3)	12.218(2)	12.685(3)	12.585(3)

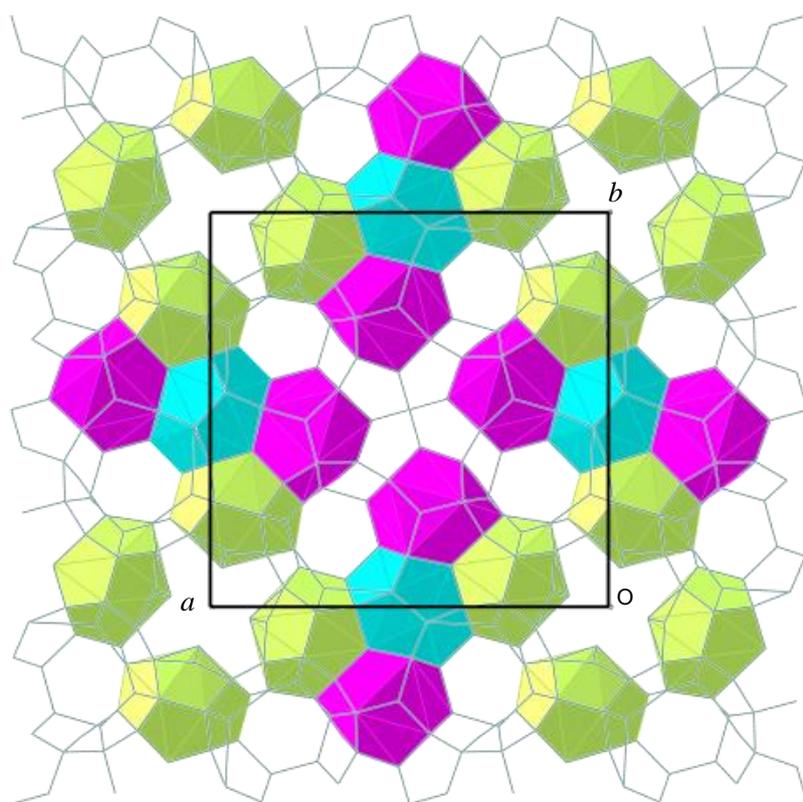


図 3.4 TBAF ハイドレートの Type III の結晶構造

3.5 3章のまとめ

単結晶 X 線回折測定の結果から、 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス圧下において TBAF および TBAC ハイドレートが Type III の結晶相、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートが Type IV の結晶相を生成したことを示した。また 5 MPa 条件での $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験におけるガスの包蔵量は TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートでは 160–190 mmol、TBAF および TBAC ハイドレートでは 74–77 mmol 程度であった。表 1.2 で示した通り、化学量論的に Type IV の結晶相の方がガスの包蔵量が多いことから、 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験におけるガス包蔵量と本章で得られた X 線回折測定の結果は整合している。また X 線回折測定の結果から TBAF 20 mass% における $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験では主として Type III の結晶相が生成したことが示唆された。30 mass% 条件での CO_2 選択性の低下は polymorphism によって Type III ではない結晶相が生成したことに起因すると考えられる。TBAF ハイドレートは Type I および Type III の結晶相を生成することが知られている。30 mass% の TBAF 水溶液は Type I の TBAF ハイドレートの結晶組成である 32.8 mass% に近い濃度であり、丸みを帯びた多面体の結晶は Type I の結晶相を有すると先行研究にて示されている (Sakamoto et al., 2008; Rodionova et al., 2008)。そのため TBAF 水溶液濃度が 30 mass% のときには Type I および Type III の 2 つの結晶相が生成したと考えられ、Type I の結晶相が CO_2 選択性の低下を引き起こしたと考えられる。 CO_2 選択性は TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの Type IV の結晶相と TBAF ハイドレートの Type III の結晶相が同程度であり、TBAC ハイドレートの Type III の結晶相が極めて高い CO_2 選択性を有することが明らかになった。単位格子の大きさは TBAF の Type III の結晶の方が TBAC の Type III の結晶よりも 7% ほど小さく、理由として F– H_2O および Cl– H_2O の結合長の違いが考えられる。先行研究で報告されている TBAC ハイドレートの Type III の結晶構造と同様に (Rodionova et al., 2010)、TBAF ハイドレートの Type III の結晶相は 3 種類の異なる形状の 5^{12} ケージを有することが明らかになったが、F–H および Cl–H の結合長の違いにより、それぞれの 5^{12} ケージの形状は異なると考えられる。以上のことから同じ Type III の結晶相であってもアニオンの違いにより異なる形状の 5^{12} ケージが生成し、 CO_2 選択性にも違いが生じたと考えられる。 N_2 に対する CO_2 の選択性は Type IV の結晶相においてはアニオンおよびカチオンが異なってもほとんど変化しないが、Type III の結晶相においては、アニオンの違いによって大きく変化することが明らかになった。

第4章 結論

本研究は化石燃料の燃焼排ガスの主成分である $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ の分離におけるイオン性クラスレートハイドレートの CO_2 選択性および包蔵性を解明することを目的に行ったものである。イオン性クラスレートハイドレートはガスハイドレートよりも高温・低圧の条件でガスを包蔵可能なことから注目が集まり、ガス貯蔵や分離媒体として研究が進められている。特にハロゲンのアニオンを有するイオン性クラスレートハイドレートはガスを包蔵可能な 5^{12} ケージを多く有することから、 CO_2 包蔵量の増大が期待されている。これまでの報告からイオン性クラスレートハイドレートの CO_2 選択性および包蔵性は圧力、水溶液濃度およびイオン性ゲスト物質の種類などの実験パラメータや生成した結晶相の種類、polymorphism などによって大きく変化することが示唆されている。しかし、その CO_2 分離回収特性について、これらのパラメータに着目した網羅的な解析は十分になされていなかった。様々なイオン性ゲスト物質から生成するイオン性クラスレートハイドレートをを用いて $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験を行うことで、イオン性クラスレートハイドレートの CO_2 選択性および包蔵性に関する知見が得られると考えた。

第2章では TBAF ハイドレートによる $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験の結果について述べた。圧力および TBAF 水溶液濃度をパラメータとして実験を行い、これらの $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離回収性能への影響を解析した。その結果、水溶液濃度 10 mass% において CO_2 選択性が高くなることが明らかになった。ガス包蔵量は水溶液濃度 30 mass% にて多くなったが、 CO_2 包蔵量は 20 mass% で最大となった。水溶液濃度 30 mass% において複数の形状の結晶や 2 段階の圧力低下が確認されたことから、polymorphism が生じたことが示唆された。Hashimoto et al. (2017b) との比較により、TBAF ハイドレートの CO_2 選択性は TBAC ハイドレートよりも低く、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートと同程度であった。一方で TBAF ハイドレートの CO_2 包蔵量はこれらのハイドレートの 1/3-1/2 程度であった。

第3章では2章および Hashimoto et al. (2017b) における $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験と同等の温度、圧力および水溶液濃度にて $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス圧下で生成した TBAF、TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの X 線回折測定を行った。実験結果より、TBAF 水溶液濃度 20 mass% および TBAC 水溶液濃度 20 mass% で生成したハイドレートは Type III の結晶構造を有し、TBAB 水溶液濃度 20 mass%、TBPC 水溶液濃度 20 mass% および TBPB 水溶液濃度 20 mass% で生成したハイドレートは Type IV の結晶構造を有することが明らかになった。 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス分離実験の結果より、TBAB、TBPC および TBPB 水溶液から

生成した Type IV の結晶相と TBAF 水溶液から生成した Type III の結晶相が同等の CO₂ 選択性を有することが明らかになった。CO₂ + N₂ を包蔵する TBAF ハイドレートが主として Type III の結晶相を生成することが明らかになった。CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験では TBAF 水溶液濃度 30 mass% において polymorphism の発生が示唆され、CO₂ 選択性が低下した。TBAF 水溶液濃度 30 mass% は Type I の結晶組成である 32.8 mass% に近い濃度であり、また丸みを帯びた多面体の結晶は Type I の結晶相であると先行研究にて示されていることから (Sakamoto et al., 2008; Rodionova et al., 2008)、TBAF 水溶液濃度 30 mass% においては Type I および Type III の 2 つの結晶相が生成し、Type I の結晶相が CO₂ 選択性の低下を引き起こしたと考えられる。また TBAC ハイドレートが TBAF ハイドレートよりも極めて高い CO₂ 選択性を有することが明らかになったことから、同じ Type III の結晶相であっても F および Cl の違いによって CO₂ 選択性が大きく異なることが明らかになった。単位格子の大きさは TBAF の Type III の結晶相の方が TBAC の Type III の結晶相よりも 7 % ほど小さく、この理由として F-H および Cl-H の結合長の違いが考えられる。先行研究で報告されている TBAC ハイドレートの Type III の結晶構造と同様に、TBAF ハイドレートの Type III の結晶相は 3 種類の異なる形状の 5¹² ケージを有することが明らかになったが、F-H および Cl-H の結合長の違いにより、それぞれの 5¹² ケージの形状は異なると考えられる。以上のことから同じ Type III の結晶相であってもアニオンの違いにより異なる形状の 5¹² ケージが生成し、CO₂ 選択性にも違いが生じたと考えられる。Type IV の結晶相はアニオンおよびカチオンが異なっても同等の CO₂ 選択性を有する結果となったことから、アニオンの違いによる CO₂ 選択性への影響は Type III および Type IV の結晶相によっても異なると考えられる。

CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験の結果より、CO₂ を多く分離回収するには TBAB、TBPC および TBPB ハイドレート、CO₂ を高濃度で回収するには TBAC ハイドレート、常温付近で CO₂ を分離回収する場合には TBAF ハイドレートが、それぞれ優れていると言える。

近年では tri-*n*-butylphosphine oxide から生成するイオン性クラスレートハイドレート (Rodionova et al., 2017) など、本研究で扱った TBA 塩および TBP 塩から生成するイオン性クラスレートハイドレートよりも化学量論的にガスの包蔵量が多い結晶構造を有するものの存在も明らかになっている。そのため今後は、よりガス包蔵量の多い結晶構造を有するイオン性クラスレートハイドレートの探索およびそれらのガス選択性および包蔵性の解明に向けた研究の発展が期待される。

謝辞

本論文は多くの方々にご指導、ご支援頂き完成したものです。

最初に大学院博士後期課程から指導をお引き受けくださった。東邦大学 理学部 生命圏環境科学科の尾関博之教授に深く感謝申し上げます。尾関教授には研究の方向性や実験データの不確かさの解析手法などについて熱心にご指導頂きました。心より感謝を申し上げます。

また学士課程から大学院博士前期課程までご指導をお引き受けくださった同学科の山口勉教授に感謝申し上げます。山口教授にはゼミでの発表、学会発表や論文作成にあたってご丁寧に指導頂き、研究室また最良な研究環境を整えて下さり何不自由なく研究を遂行することができました。謹んで感謝を申し上げます。

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 メタンハイドレートプロジェクトユニット メタンハイドレート生産システムグループの室町実大博士には約 6 年に亘りイオン性クラスレートハイドレートの基礎物性や実験およびデータの解析手法、学会での発表や論文の作成方法など様々なことをご教示頂きました。同ユニット代表の天満則夫博士および同グループ長の山本佳孝博士には研究所での快適な研究環境を設けて頂き、多大なご支援を頂きました。同研究所 物質計測標準研究部門 精密結晶構造解析グループの竹谷敏博士には学会発表や論文投稿に関する研究のディスカッションにて沢山のことをご教示頂きました。これらの方々に深く感謝を申し上げます。

日本エネルギー学会および GH 研究会の皆様には研究に関する沢山のご助言を頂きました。会員の皆様に深く感謝を申し上げます。

また東邦大学 理学部 生命圏環境科学科、資源エネルギー学研究室の皆様ならびに朝倉暁生教授や柴田裕希准教授、竹内彩乃講師をはじめとする、環境管理創成科学部門の皆様には研究室での生活を通じて仲良く接して頂き、楽しい大学生活を送ることができました。心よりお礼を申し上げます。

最後に私の大学院博士課程進学に理解を示してくれた両親に心より感謝申し上げます。

2019年11月30日

参考文献

- Adisasmito, S., Frank, Robert J., Sloan, E. D., *J. Chem. Eng. Data* **1991**, *36*, 68–71.
- Babu, P., Linga, P., Kumar, R., Englezos, P., *Energy* **2015**, *85*, 261–279.
- BP, Statistical review of world energy, 2019
- D’Alessandro, D. M., Smit, B., Long, J. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082.
- Danesh, A., Tohidi, B., Burgass, R. W., Todd, A. C., *Chem. Eng. Res. Des.* **1994**, *72*, 197–200.
- Davidson, D. W., in: Franks, F. (Ed.), *Water: A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, NY, 1973 (Chapter 3).
- Delsemme, A. H., Miller, S.L., *Planet. Space Sci.* **1970**, *18*, 709–715.
- Duc, N. H., Chauvy, S., Herri, J. M., *Energ. Convers. Manage.* **2007**, *48*, 1313–1321.
- Dyadin, Y. A., Terekhova, I. S., Polyanskaya, T. M., Aladko, L. S., *J. Struct. Chem.* **1977**, *17*, 566–571.
- Fan, S., Li, S., Wang, J., Lang, X., Wang, Y., *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4202–4208.
- Fan, S., Long, Z., Lang, X., Wang, Y., Chen, J., *Energy Fuels* **2016**, *30*, 8529–8534.
- Gaponenko, L. A., Solodovnikov, S. F., Dyadin, Y. A., Aladko, L. S., Polyanskaya, T. M., *J. Struct. Chem.* **1984**, *25*, 157–159.
- GISTEMP Team, 2019: GISS Surface Temperature Analysis (GISTEMP), version 4. NASA Goddard Institute for Space Studies.
Dataset accessed 2019-11-12 at <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/>.
- Gough, S. R., Davidson, D. W., *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2691–2699.
- Hashimoto, H., Yamaguchi, T., Kinoshita, T., Muromachi, S. *Energy* **2017a**, *129*, 292–298.
- Horii, S., Ohmura, R., *Appl. Energy* **2018**, *225*, 78–84.
- IPCC, 1990: Policymakers summary. In: Scientific Assessment of Climate Change, XI.
- IPCC, 2001: Summary for policymakers. In: Climate Change 2001: The Scientific Basis, p10.
- IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

- IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- Jeffrey, G. A., in: Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol D. D., (Eds.), *Inclusion Compounds, vol. 1*, Academic Press, London, 1984, 135–190.
- JFE 技報 No. 32 (2013 年 8 月) p50–53.
- Jin, Y., Kida, M., Nagao, J., *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 679–685.
- Jin, Y., Nagao, J., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6924–6928.
- Kamata, Y., Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, ., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 362–365.
- Kim, S., Choi, S.-D., Seo, Y., *Energy* **2017**, *118*, 950–956.
- Kim, S., Seo, Y., *Appl. Energ.* **2015**, *154*, 987–994.
- Kirchner, M. T., Boese R., Billups W. E., Norman L. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9407–9412.
- Kobori, T., Muromachi, S., Yamasaki, T., Takeya, S., Yamamoto, Y., Alavi, S., Ohmura, R., *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3862–3867.
- Komarov, V. Y., Rodionova, T. V., Terekhova, I. S., Kuratieva, N. V., *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2007**, *59*, 11–15.
- Koyanagi, S., Ohmura, R., *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2087–2093.
- Kunz, O., Wagner, W. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 3032–3091.
- Lee, S., Lee, Y., Park, S., Kim, Y., Lee, J. D., Seo, Y., *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9075–9081.
- Lee, S., Lee, Y., Park, S., Seo, Y., *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5883–5886.
- Lemmon, E. W., Huber, M. L., McLinden, M., Nist Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties – REFPROP, Ver. 9.1, National Institute of Standards and Technology,

Gaithersburg, MD, 2013.

- Lenssen, N., G., Schmidt, J., Hansen, M., Menne, A., Persin, R., Ruedy, Zyss, D., 2019: Improvements in the GISTEMP uncertainty model. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2019**, 124, no. 12, 6307–6326.
- Lim, J., Choi, W., Mok, J., Seo, Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 5627–5635.
- Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, X., Liang, D., *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, 18, 15–20.
- Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, X., Wang, Y., *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 3212–3215.
- Li, X.-S., Zhan, H., Xu, C.-G., Zeng, Z.-Y., Lv, Q.-N., Yan, K.-F., *Energy Fuels* **2012**, 26, 2518–2527.
- Li, Z., Zhong, D.-L., Lu, Y.-Y., Yan, J., Zou, Z.-L., *Appl. Energy* **2017**, 199, 370–381.
- Ma, Z. W., Zhang, P., Bao, H. S., Deng, S., *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, 53, 1273–1302.
- McMullan, R. K., Bonamico, M., Jeffrey, G. A., *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 3295–3310.
- Miller, S. L., Gough, S. R., Davidson, D. W., *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 2154–2157.
- Milanković, M., *R. Serbian Acad.* **1941**, 133, 1–633.
- Momma, K., Izumi, F., *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 1272–1276.
- Mooijer-van den Heuvel, M. M., Witteman, R., Peters, C. J., *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 182, 97–110.
- Muromachi, S.; Hashimoto, H.; Maekawa, T.; Takeya, S.; Yamamoto, Y. *Fluid Phase Equilib.* **2016a**, 413, 249–253.
- Muromachi, S., Takeya, S., *Proc. 9th Int. Conf. Gas Hydrates (ICGH9-2017)*. Denver, USA, 25–30 June, 2017.
- Muromachi, S., Takeya, S., Yamamoto, Y., Ohmura, R., *Cryst. Eng. Comm.* **2014a**, 16, 2056–2060.
- Muromachi, S., Takeya, S., Yamamoto, Y., Ohmura, R., *Proc. 8th Int. Conf. Gas Hydrates (ICGH8-2014)*, Beijing, China, 28 July - 1 August, 2014b.
- Muromachi, S., Udachin, K. A., Alavi, S., Ohmura, R., Ripmeester, J. A., *Chem. Commun.* **2016b**, 52, 5621–5624.
- Muromachi, S., Udachin, K. A., Shin, K., Alavi, S., Moudrakovski, I. L., Ohmura, R., Ripmeester, J. A., *Chem. Commun.* **2014c**, 50, 11476–11479.
- OECD/IEA , *Energy Technology Perspectives 2017*, 2017.

- Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Narita, H., *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *234*, 131–135.
- Park, S., Lee, S., Lee, Y., Seo, Y., *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 7571–7577.
- Pauling, L., *The Nature Of The Chemical Bond, Third Edition*, Cornell University Press, New York, 1960
- Parrenin, F., Masson-Delmotte, V., Köhler, P., Raynaud, D., Paillard, D., Schwander, J., Barbante, C., Landais, A., Wegner, A., Jouzel, J., *Science* **2013**, *339*, 1060–1063.
- Rodionova, T., Komarov, V., Villevald, G., Aladko, L., Karpova, T., Manakov, A., *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11838–11846.
- Rodionova, T. V., Manakov, A. Y., Stenin, Y. G., Villevald, G. V., Karpova, T. D., *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2008**, *61*, 107–111.
- Rodionova, T. V., Sizikov, A. A., Komarov, V. Y., Villevald, G. V., Karpova, T. D., Manakov, A. Y., *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4900–4908.
- Sakamoto, J., Hashimoto, S., Tsuda, T., Sugahara, T., Inoue, Y., Ohgaki, K., *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 5789–5794.
- Sakamoto, H., Sato, K., Shiraiwa, K., Takeya, S., Nakajima, M., Ohmura, R., *RSC Adv.* **2011**, *1*, 315–322.
- Sato, K., Tokutomi, H., Ohmura, R., *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *337*, 115–118.
- Seo, Y.-T., Kang, S.-P., Lee, H., *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *189*, 99–110.
- Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.* **1990**, *46*, 467–473.
- Shimada, W., Ebinuma, T., Oyama, H., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H., *Jpn J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L129–L131.
- Shimada, W., Shiro, M., Kondo, H., Takeya, S., Oyama, H., Ebinuma, T., Narita, H., *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2005**, *C61*, o65–o66.
- Sloan, E. D. Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- Sloan, E. D., Jr. Koh, C. A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases, third Edition*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- Suginaka, T., Sakamoto, H., Iino, K., Takeya, S., Nakajima, M., Ohmura, R., *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *317*, 25–28.

- Takeya, S., Udachin, K. A., Moudrakovski, I. L., Susilo, R., Ripmeester, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 524–531.
- Udachin, K. A., Enright, G. D., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11481–11486.
- Udachin, K. A., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4200–4204.
- United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) HP (<https://unfccc.int/process-and-meetings/the-convention/status-of-ratification/status-of-ratification-of-the-convention>) , 2019 年 11 月 22 日 閲 覧
- Yang, H., Fan, S., Lang, X., Wang, Y., *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4152–4156.
- Ye, N., Zhang, P., *Fluid Phase Equilib.* **2014a**, *361*, 208–214.
- Ye, N., Zhang, P., *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 1557–1562.
- Ye, N., Zhang, P., *J. Chem. Eng. Data* **2014b**, *59*, 2920–2926.
- Yuhara, D., Yasuoka, K., Takeya, S., Muromachi, S., *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10150–10153.
- Zheng, J., Zhang, P., Linga, P., *Appl. Energy* **2017**, *194*, 267–278.
- 竹谷敏, 日本エネルギー学会誌 **2013**, *92*, 545–553.
- 室町実大, 竹谷敏, 日本熱物性学会誌 **2016**, *30*, 140–147.

関連著作 (本論文に関連する原著論文)

Hashimoto, H., Yamaguchi, T., Ozeki, H., Muromachi, S., “Structure-driven CO₂ selectivity and gas capacity of ionic clathrate hydrates”, *Sci. Rep.* **2017b**, *7*, 17216.

Hashimoto, H., Ozeki, H., Yamamoto, Y., Muromachi, S., “CO₂ capture from flue gas based on tetra-*n*-butylammonium fluoride hydrates at near ambient temperature”, *ACS Omega*

補足資料

表 S1 CO₂ + N₂ + TBAC, TBAB, TBPC or TBPB ハイドレート単結晶の

生成条件および X 線回折測定の結果

Sample	TBAC with 20 mass%	TBAB with 20 mass%	TBPC with 20 mass%	TBPB with 20 mass%
Space group	<i>P4₂/m</i>	<i>Imma</i>	<i>Cmmm</i>	(Not determined)
Lattice	tetragonal	orthorhombic	orthorhombic	hexagonal (Possibly orthorhombic)
Unit cell dimensions	$a = 23.8701 \text{ \AA}$ $b = 23.8701 \text{ \AA}$ $c = 12.4974 \text{ \AA}$	$a = 21.419 \text{ \AA}$ $b = 25.833 \text{ \AA}$ $c = 12.218 \text{ \AA}$	$a = 12.0357 \text{ \AA}$ $b = 12.6851 \text{ \AA}$ $c = 21.1454 \text{ \AA}$	$a = 12.0602 \text{ \AA}$ $b = 12.0602 \text{ \AA}$ $c = 12.5850 \text{ \AA}$
Crystal size	0.2 mm × 0.3 mm × 0.4 mm	0.3 mm × 0.3 mm × 0.3 mm	0.2 mm × 0.2 mm × 0.3 mm	0.1 mm × 0.2 mm × 0.3 mm
Source	Mo K α (wave length: 0.71073 \AA)			
Index ranges	$-30 < h < 30,$ $-30 < k < 30,$ $-16 < l < 13$	$-27 < h < 27,$ $-32 < k < 32,$ $-15 < l < 12$	$-15 < h < 15,$ $-27 < k < 27,$ $-16 < l < 16$	$-15 < h < 15,$ $-15 < k < 15,$ $-16 < l < 16$
Reflections collected/unique	8402/5081	3939/2333	2081/1380	2446/1470
θ range for data collection min, max	3.035, 27.383	3.154, 27.250	3.212, 27.478	3.237, 27.465
Completeness to 2θ	0.984082	0.967333	0.997603	0.996188
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0.0758/0.0446	0.1211/0.0765	0.1087/0.0592	0.1302/0.0427

表 S2 CO₂ + N₂ + TBAF ハイドレート単結晶の生成条件および X 線回折測定の結果

Diffraction and structure data	
Temperature, K	123.0 (3)
Wavelength, Å	0.71070
Crystal system, space group	Tetragonal, $P4_2/m$
Lattice constants	$a = 23.301 (3) \text{ \AA}$ $c = 12.179 (2) \text{ \AA}$
Volume, Å ³	6612(2)
Absorption coefficient, μ	0.114
$F(000)$	2392
Crystal size, mm	0.2 × 0.3 × 0.5
θ range for data collection	3.111, 25.347
Index ranges	$-28 < h < 28$ $-28 < k < 28$ $-14 < l < 14$
Reflections collected/unique	6349/ 4725
Completeness to 2θ	0.997
Refinement method	F^2 against all reflections

表 S3. CO₂ + N₂ 混合ガス分離実験の結果および信頼性 95% の不確かさ

Case	Run	w_{TBAF}	t/h	T/K	$\Delta T_{sub}/K$	P_0/MPa	P_e/MPa	$y_{CO_2}^G$	$y'_{CO_2}^G$	n^H /mmol	$U(n^H)$ /mmol	$n_{CO_2}^H$ /mmol	$U(n_{CO_2}^H)$ /mmol	ϕ_{CO_2}	$U(\phi_{CO_2})$	$S.F.$	$U(S.F.)$
w10-1 MPa	1	0.10	20.3	289.6	3.2	1.002	0.969	0.113	0.100	7.0	0.4	3.3	0.3	0.468	0.031	7.9	1.1
	2	0.10	3.1	289.6	3.2	1.007	0.973	0.114	0.103	7.2	0.4	3.0	0.2	0.416	0.029	6.2	0.8
	3	0.10	3.0	289.6	3.2	0.998	0.966	0.115	0.104	6.8	0.4	3.0	0.2	0.441	0.031	6.8	0.9
	4	0.10	3.1	289.6	3.2	1.005	0.975	0.113	0.102	6.4	0.4	2.9	0.2	0.459	0.033	7.5	1.1
	5	0.10	2.1	289.6	3.2	1.002	0.969	0.112	0.108	7.0	0.4	1.8	0.2	0.252	0.028	2.8	0.4
	6	0.10	2.2	289.6	3.2	0.998	0.966	0.121	0.110	6.8	0.4	3.0	0.2	0.444	0.031	6.5	0.9
	7	0.10	2.1	289.6	3.2	1.010	0.977	0.120	0.110	7.0	0.4	2.9	0.2	0.410	0.030	5.6	0.8
w10-3 MPa	1	0.10	3.2	290.6	3.2	3.010	2.930	0.117	0.107	17.8	1.1	8.0	0.7	0.451	0.035	6.9	1.1
	2	0.10	2.2	290.6	3.2	3.009	2.930	0.120	0.109	17.6	1.1	8.6	0.7	0.489	0.037	7.8	1.2
	3	0.10	2.1	290.6	3.2	3.012	2.932	0.116	0.112	17.4	1.1	4.6	0.7	0.265	0.033	2.9	0.5
	4	0.10	2.0	290.6	3.2	3.003	2.927	0.115	0.108	16.7	1.1	6.2	0.7	0.370	0.036	4.8	0.8
	5	0.10	2.1	290.6	3.2	3.010	2.930	0.122	0.112	17.8	1.1	8.4	0.7	0.470	0.036	7.0	1.1
	6	0.10	1.9	290.6	3.2	3.011	2.931	0.123	0.112	17.8	1.1	8.7	0.7	0.489	0.036	7.6	1.2
	7	0.10	2.1	290.6	3.2	3.012	2.933	0.123	0.113	17.6	1.1	8.1	0.7	0.462	0.036	6.7	1.0
	8	0.10	2.1	290.6	3.2	3.009	2.930	0.124	0.114	17.6	1.1	8.2	0.7	0.467	0.036	6.8	1.1
w10-5 MPa	1	0.10	3.0	291.6	3.2	5.012	4.907	0.126	0.116	24.6	1.8	13.5	1.2	0.550	0.045	9.3	1.8
	2	0.10	2.0	291.6	3.2	5.000	4.898	0.125	0.117	23.6	1.8	11.4	1.2	0.483	0.044	7.1	1.3

	3	0.10	2.1	291.6	3.2	5.008	4.909	0.124	0.118	22.6	1.7	9.5	1.1	0.419	0.044	5.4	1.0
	4	0.10	2.0	291.6	3.2	5.012	4.907	0.122	0.117	23.8	1.8	8.8	1.1	0.370	0.041	4.5	0.8
	5	0.10	2.1	291.6	3.2	5.009	4.904	0.125	0.116	24.3	1.8	11.5	1.2	0.474	0.043	6.8	1.2
	6	0.10	2.2	291.6	3.2	5.010	4.907	0.121	0.117	23.1	1.8	7.3	1.1	0.316	0.041	3.5	0.7
	7	0.10	2.0	291.6	3.2	5.009	4.904	0.127	0.114	25.2	1.8	16.6	1.3	0.658	0.048	15.0	3.3
	8	0.10	2.6	291.6	3.2	5.013	4.912	0.125	0.116	23.6	1.8	12.4	1.2	0.525	0.046	8.4	1.6
w20-1 MPa	1	0.20	3.2	295.2	3.1	1.007	0.938	0.112	0.097	14.3	0.6	4.6	0.3	0.322	0.017	4.5	0.4
	2	0.20	1.9	295.2	3.1	1.005	0.937	0.119	0.101	14.2	0.6	5.2	0.3	0.367	0.018	5.1	0.5
	3	0.20	1.9	295.2	3.1	1.009	0.944	0.123	0.103	13.5	0.6	5.4	0.3	0.400	0.019	5.8	0.6
	4	0.20	2.2	295.2	3.1	1.008	0.945	0.122	0.104	13.1	0.6	5.1	0.3	0.390	0.019	5.5	0.5
	5	0.20	2.0	295.2	3.1	1.009	0.940	0.127	0.106	14.4	0.6	5.9	0.3	0.411	0.019	5.9	0.6
w20-3 MPa	1	0.20	2.9	296.2	3.1	3.011	2.842	0.122	0.107	36.3	1.7	3.1	0.8	0.361	0.020	4.7	0.5
	2	0.20	2.1	296.2	3.1	3.012	2.848	0.123	0.108	35.2	1.6	13.0	0.8	0.369	0.020	4.8	0.5
	3	0.20	2.1	296.2	3.1	3.002	2.840	0.123	0.108	34.8	1.6	2.8	0.8	0.367	0.020	4.8	0.5
	4	0.20	2.2	296.2	3.1	3.012	2.852	0.123	0.109	34.3	1.6	12.5	0.8	0.364	0.020	4.7	0.5
	5	0.20	2.0	296.2	3.1	3.013	2.852	0.124	0.108	34.7	1.6	3.7	0.8	0.396	0.021	5.4	0.6
w20-5 MPa	1	0.20	5.3	297.2	3.1	5.002	4.771	0.122	0.112	50.5	2.5	16.2	1.2	0.322	0.021	3.8	0.4
	2	0.20	1.9	297.2	3.1	5.006	4.778	0.127	0.108	51.2	2.5	24.7	1.4	0.483	0.023	7.7	0.8
	3	0.20	2.2	297.2	3.1	5.006	4.781	0.124	0.114	49.2	2.4	16.2	1.2	0.330	0.022	3.8	0.4
	4	0.20	1.9	297.2	3.1	5.005	4.781	0.125	0.115	48.9	2.4	15.9	1.2	0.325	0.022	3.7	0.4

	5	0.20	2.1	297.2	3.1	5.004	4.779	0.126	0.115	49.3	2.4	16.9	1.2	0.343	0.022	4.0	0.5
	6	0.20	2.0	297.2	3.1	5.005	4.780	0.125	0.112	49.6	2.4	18.4	1.3	0.371	0.022	4.7	0.5
	7	0.20	2.2	297.2	3.1	5.002	4.779	0.124	0.114	48.8	2.4	16.7	1.2	0.341	0.022	4.0	0.5
w30-1 MPa	1	0.30	4.8	298.2	3.0	1.010	0.949	0.113	0.105	12.5	0.6	3.0	0.2	0.241	0.017	2.7	0.3
	2	0.30	3.0	298.2	3.0	1.012	0.944	0.116	0.110	13.9	0.6	2.8	0.2	0.199	0.016	2.0	0.2
	3	0.30	3.2	298.2	3.0	1.014	0.958	0.116	0.111	11.5	0.5	2.2	0.2	0.196	0.018	2.0	0.2
	4	0.30	3.0	298.2	3.0	1.014	0.952	0.119	0.112	12.7	0.6	2.8	0.2	0.224	0.017	2.3	0.3
	5	0.30	3.0	298.2	3.0	1.016	0.955	0.121	0.112	12.5	0.6	3.2	0.2	0.253	0.018	2.7	0.3
w30-3 MPa	1	0.30	18.0	298.6	3.0	3.007	2.780	0.117	0.108	47.5	2.1	10.8	0.7	0.228	0.015	2.4	0.2
	2	0.30	3.0	298.6	3.0	3.004	2.799	0.115	0.107	42.9	1.9	9.6	0.7	0.224	0.016	2.4	0.3
	3	0.30	3.0	298.6	3.0	3.007	2.791	0.117	0.107	45.3	2.0	10.9	0.8	0.240	0.015	2.6	0.3
	4	0.30	3.0	298.6	3.0	3.007	2.843	0.117	0.111	34.3	1.6	7.7	0.7	0.224	0.018	2.3	0.3
	5	0.30	3.0	298.6	3.0	3.004	2.815	0.118	0.105	39.9	1.8	12.1	0.8	0.304	0.018	3.7	0.4
	6	0.30	3.1	298.6	3.0	3.005	2.778	0.118	0.109	47.5	2.1	10.9	0.8	0.230	0.015	2.4	0.2
w30-5 MPa	1	0.30	16.6	299.2	3.1	5.011	4.650	0.122	0.113	77.0	3.4	18.6	1.3	0.241	0.015	2.5	0.3
	2	0.30	5.0	299.2	3.1	5.009	4.673	0.125	0.114	72.0	3.2	19.3	1.3	0.268	0.016	2.8	0.3
	3	0.30	5.3	299.2	3.1	5.009	4.672	0.122	0.113	71.7	3.2	16.7	1.2	0.233	0.016	2.4	0.2
	4	0.30	5.1	299.2	3.1	5.005	4.620	0.122	0.111	82.2	3.6	20.9	1.3	0.254	0.015	2.7	0.3
	5	0.30	5.0	299.2	3.1	5.012	4.685	0.123	0.115	69.7	3.1	16.9	1.2	0.242	0.016	2.5	0.3

ΔT_{sub} : サブクール度; P_0 : ハイドレート生成前の圧力; P_e : ハイドレート生成後の圧力