ハイドレートをを用いた環境負荷物質の分離回収技術*

Separation and Recovery of Environmental Pollutant by Hydrates

清 野 文 雄^{**}

KIYONO Fumio

Abstract Hydrates have peculiar crystal structure that one guest molecule is surrounded with a cage composed by water molecules. These water molecules are connected by hydrogen bonding each other, but there is no chemical bonding between the guest molecule and the water molecules. In this short monograph I will mention the possibility of hydrate's application to solve environmental problems. The cage-like structure of hydrates can be utilized as an environmental pollutant gas separation method since in mixture hydrates the mole fraction of components in a hydrate phase is different from that in a gas phase. The outline and principle of this technique is considered to be similar to the separation technology using phase equilibrium. Thus firstly the separation technology using phase equilibrium is briefed, then properties of hydrates concerning with the separation technology are summarized concisely. After that the separation technology with hydrates is introduced.

Keywords : Hydrate, Separation, Environmental pollutant, Phase equilibrium

1. はじめに

ハイドレートは、包接化合物の一種であり、水分子が形成する籠の中にガス分子が取り囲まれて存在するという特異な構造を示す。籠の中に包接される分子はゲスト分子と呼ばれ、アルゴン、酸素、窒素、キセノン、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化硫黄、硫化水素等、広範囲にわたる分子がハイドレートのゲスト分子となり得る。また、ハイドレートの生成条件は一般に低温高压であるが、ゲスト分子の種類によりハイドレートの生成条件は異なる。

さて、近年、分子認識性を持つ機能性材料を用いた分離技術が発達しつつある。例えば、Fig.1 に示すクラウンエーテルは分子のスペースにぴったりあてはまる分子を認識し捕捉して、

分離する機能を有する。

Fig.1 Crown ether

* 1999.11.8 受付

** 資源環境技術総合研究所地盤工学部 〒305-8569 つくば市小野川16-3
TEL(0298)58-8524 FAX(0298)58-8508 E-mail : kiyono@nire.go.jp

この場合は分子の大きさを認識して選択的な分離回収をおこなうわけであるが、ハイドレートの場合には籠の大きさに基づく分子認識性の他にゲスト分子－水分子間相互作用ポテンシャルに基づく分子認識性を有する。

本稿では、分子認識性を持つ機能性材料としてのハイドレートの可能性について取り上げ解説する。

ハイドレートを用いた物質分離は相平衡を用いた物質分離と考え方が全く同じであるので、最初に相平衡を用いた物質分離技術について説明する。次いで、物質分離に関連したハイドレートの物性について述べ、ハイドレートを用いた物質分離技術の原理について解説する。さらに、ハイドレートの分子認識性を検討する際の基礎となるラングミュア定数についてその物理的意味を説明し、最後に、代表的環境負荷物質である二酸化炭素の回収に適用した場合の計算例を述べる。ハイドレートを用いて回収可能な環境負荷物質としては他にジクロロメタン等の有機塩素化合物が存在する。

2. 相平衡を利用した分離技術

Fig.2 に相平衡を利用した物質分離の基礎となる現象を示す。図は黒丸分子と白丸分子からなる混合液体がその蒸気と平衡にある状態を模

Fig.2 Mole fraction difference between liquid phase and vapor phase

Fig.3 Vapor-Liquid Equilibrium of black molecules

式的に表わしたものである。液相中には黒丸分子と白丸分子がほぼ同数含まれているが、気相中には黒丸分子の割合が高い割合で含まれている。平衡状態におかれた液相と気相ではその成分のモル比が異なるわけである。

Fig.3はこの状態を線図で示したものである。圧力は一定であるものとし、横軸に黒丸分子のモル分率、縦軸に温度を取る。図中の液相線は液相中の黒丸分子のモル分率と沸点との関係を示し、気相線は気相中の黒丸分子のモル分率と露点との関係を示す。図中の点線は黒丸分子のモル分率が0.5である液体は温度 T_1 で沸騰し、

Fig.4 Separation process based on phase equilibrium

このとき蒸気中の黒丸分子のモル分率は 0.8 となることを示す。この蒸気を冷却すれば黒丸分子のモル分率が 0.8 の液体が得られる。さらに、図中の一点鎖線は黒丸分子のモル分率が 0.8 である液体は温度 T_2 で沸騰し、このとき蒸気中の黒丸分子のモル分率は 0.98 となることを示す。先程と同様にこの蒸気を冷却すれば黒丸分子のモル分率が 0.98 の液体が得られる。

Fig.4 は **Fig.3** に示した線図を更に具体化したものである。2 段の加熱冷却操作により、最初黒丸分子と白丸分子が同数含まれた混合物から黒丸分子だけが分離されたわけである。

以上述べたように相平衡を用いた物質分離技術の基本は平衡状態におかれた液相と気相とではその成分のモル分率が異なることにある。

3. ハイドレート

Fig.5 に水分子が作るハイドレートの籠の模式図を、**Table 1** に籠の構造、大きさ等を示す。多角形の頂点の位置に水分子が配置され、各水分子は水素結合、すなわち正負の電荷が引き合う電気的な力により結合される。さらに、この籠の中には原則的に 1 個の分子が含まれる。ところで、このハイドレートの籠の中に含まれる分子には種々のものがあるが、いくつか制約条件が存在する。まず、籠の大きさは決まっているのでこの籠の中に包接される大きさの分子で

なければならない。すなわち、ハイドレートは籠の大きさに応じた分子認識性を持つわけである。また、籠の大きさと比較して小さすぎる分子はハイドレートを形成しない。次に、水分子との間に水素結合形成能力がないことが必要である。**Table 2** にハイドレートを形成する代表的な分子種とそのファンデルワールス半径の一覧を示す。

Fig.5 Cavities in gas clathrate hydrates
(a) small cage. (b),(c) large cage.[1]

Table 1 Geometry of cages

Crystal structure	I		II	
Cavity type	Small	Large	Small	Large
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
Average cavity radius [nm]	0.395	0.433	0.391	0.473
Coordination number	20	24	20	28
Number of cavities per water molecule	1/23	3/23	2/17	1/17

Table 2 Guest molecules that make hydrates

4. ハイドレートをを用いた物質分離

ハイドレートの1つの籠の中には1個の分子が含まれるが、バルクのハイドレートとして考えた場合、この分子がすべて同一種である必要性はない。すなわち混合物ハイドレートが存在する。混合物ハイドレートはバルクのハイドレートを形成する多数の籠の中に種類の異なる分子が混在している状態を指す。**Table 2**に掲げた分子種からなる混合物であればこのような混合物ハイドレートを形成すると考えてよい。

さて、ハイドレートを利用した物質分離の基本であるが、「平衡状態におかれたハイドレート相と気相とはその成分のモル分率が異なること」にある。**Fig.6**にこの状態を模式的に示す。気相中には黒丸分子と白丸分子がほぼ同数含まれているが、ハイドレート層中には黒丸分子のほうが大量に含まれている。すなわち分子の種類によってハイドレートの籠の中への含まれやすさ、またはハイドレートの籠構造の安定性が異なるわけである。

Fig.7は**Fig.6**に示した状態を線図で示したものである。図中には液相線・気相線のかわりに気相線・ハイドレート線が引かれている。

Fig.6 Mixture hydrates with vapor phase

この線図を利用することにより、相平衡を利用した分離技術の場合と全く同様な考え方により物質分離プロセスを設計することができる。図中の点線は黒丸分子のモル分率が0.5である気

Fig.7 Hydrate-Vapor Equilibrium of black molecules

体は圧力 P_1 でハイドレートを生成し、このときハイドレート中の黒丸分子のモル分率は 0.79 となることを示す。このハイドレートを分解すれば黒丸分子のモル分率が 0.79 の気体が得られるわけである。さらに、図中の一点鎖線は黒丸分子のモル分率が 0.79 である気体は圧力 P_2 でハイドレートを生成し、このときハイドレート中の黒丸分子のモル分率は 0.95 となることを示す。先程と同様にこのハイドレートを分解すれば黒丸分子のモル分率が 0.95 の気体が得られる。相平衡を利用した分離技術の場合には加熱冷却操作が必要であったが、ハイドレートを利用する場合には、混合物ハイドレートの生成分解操作が必要ということになる。

5. ハイドレートの分子認識性

以上述べたようにハイドレートを用いて物質分離が可能であり、その基礎は「分子の種類によって、ハイドレートの籠の中への入りやすさが異なること」にある。以下、ハイドレートの分子認識性を決める因子であるゲスト分子－水分子間相互作用ポテンシャルとその指標となるラングミュア定数について説明する。

Fig.8 Direction of intermolecular forces

5.1 分子の木原ポテンシャルモデル

一般に分子間には力が働く。Fig.8 にこの様子を模式的に示す。分子間距離が非常に近い場合には斥力が働き、少し距離が離れると引力が働きだす。Fig.9 はこの分子間力によるポテンシャルエネルギーの模式図を示す。斥力が作用する領域では距離の増加の方向と力の作用の方向が一致するので、分子間距離が離れるにした

がってポテンシャルエネルギーは減少する。引力が作用する領域では距離の増加の方向と力の作用の方向が反対となるのでポテンシャルエネルギーは増加する。図中の a はコア半径と呼ばれ斥力の値が無限大となる位置を示す。 σ は

Fig.9 Kihara potential function

ポテンシャルエネルギーの値が 0 となる位置を示す。 ϵ はポテンシャル井戸深さと呼ばれ、ポテンシャルエネルギーの最小値の値を示す。分子の形は種々様々であり、分子間力の起源もさまざまであるが、Fig.9 に示したポテンシャルエネルギーの関数形は分子種によらず同一であり、分子種の相違はこの 3 つのパラメータの値の違いとして表わされると考えるわけである。ポテンシャルエネルギーの関数形を定めるこの 3 つのパラメータを木原ポテンシャルパラメータと呼ぶ。 σ を図のように定義した場合、木原ポテンシャルは次式で与えられる。

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

5.2 ある配置が取られる確率

黒丸分子と白丸分子からできた混合物ハイドレートを考える。混合物ハイドレート中における黒丸分子と白丸分子の配置はいろいろな場合が想定できるが、それぞれの場合の起こりやすさは古典統計力学により計算することができる。以下にその計算式を示す。

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{j=1} e^{-\beta E_j}} \quad (2)$$

ここで、 N_i/N は黒丸分子と白丸分子のある配置が生じる確率を表わす。また、 $\beta = 1/kT$ であり、 k はボルツマン定数である。

ところで、ハイドレート中における黒丸分子と白丸分子の配置が決まれば、5.1 で説明したポテンシャルモデルを用いてその配置において系全体が持つポテンシャルエネルギーを計算により求めることができる。この値が式(2)中の E_i である。式(2)右辺の分母は黒丸分子と白丸分子が取り得るすべての配置について $e^{-\beta E_i}$ を計算しその総和を取ることを意味する。式(2)右辺の分子は実現確率を求めたい黒丸分子と白丸分子のある配置における $e^{-\beta E_i}$ の値である。**Fig.10** に例として2個の籠からなるバルクのハイドレートの場合について起こり得るすべての配置を示す。 $e^{-\beta E_i}$ の関数形から分かるように E_i の値が大きいほど $e^{-\beta E_i}$ の値は小さくなり、その配置が起こる確率は低くなる。逆に言えば、系全体が持つポテンシャルエネルギーの値が最も小さくなるような配置が最も起こりやすいということになる。

ここで、**Fig.9** に戻って考える。ポテンシャルエネルギーが最小となる位置より左側にある分子には斥力が作用し、右側にある分子には引力が作用する。すなわち分子に対しては常にその位置をポテンシャルエネルギーが最小となる位置に保とうとする力が作用するわけである。したがって、系全体が持つポテンシャルエネルギーの値が最も小さくなるような配置が最も起こりやすいのは当然といえる。

Fig.10 Possible arrangement of two types of molecules

5.3 ラングミュア定数

さて、ハイドレートの籠の中への入りやすさ、またはその安定性であるが、結局、水分子が作る籠の中にある種類の分子が入っているものとして、その分子と周りの水分子とから構成される系全体が持つポテンシャルエネルギーを計算し、その値が小さい分子ほど籠の中に入りやすい、または籠の中で安定して存在できるということになる。その指標となるラングミュア定数の計算式[2]を以下に記す。

$$C = \frac{4\pi R^3}{kT} \int_0^1 \exp\left(-\frac{\bar{w}(r^*)}{kT}\right) r^{*2} dr^* \quad (3)$$

ここで、 $\bar{w}(r^*)$ はセルポテンシャルと呼ばれ次式で与えられる。

$$\bar{w}(r^*) = 2z\varepsilon \left\{ \frac{\sigma^{*12}}{r^*} (\delta^{10} + a^* \delta^{11}) - \frac{\sigma^{*6}}{r^*} (\delta^4 + a^* \delta^5) \right\} \quad (4)$$

式(4)中の a 、 σ 、 ε は先に説明した木原ポテンシャルパラメータである。 $*$ は Cage の半径 R で無次元化された値であることを示す。また、 δ は次式で与えられる。

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left\{ (1 - r^* - a^*)^N - (1 + r^* - a^*)^N \right\} \quad (5)$$

式(3)は式(2)右辺の分子にさらに適当な付加係数がかけられたものとみなすことができ、ラングミュア定数の値を用いて各分子のハイドレートの籠の中への入りやすさを判断することができる。すなわち、ラングミュア定数の大きい分子ほどハイドレートの籠に捕捉されやすいわけである。**Table 3** に各分子種のラングミュア定数の値を示す。

Table 3 Langmuir Constant at 278.15K

Component	Crystal type	C small cage	C large cage
O ₂	II	4.37×10^{-7}	2.03×10^{-6}
N ₂	II	4.93×10^{-7}	7.04×10^{-7}
H ₂ S	I	6.92×10^{-5}	1.91×10^{-4}
CH ₄	I	2.29×10^{-6}	1.07×10^{-5}
Xe	I	1.92×10^{-5}	1.76×10^{-4}
CO ₂	I	1.87×10^{-6}	3.10×10^{-5}
C ₂ H ₆	I	1.28×10^{-8}	1.30×10^{-4}
C ₃ H ₈	II	2.58×10^{-15}	3.36×10^{-3}
iso-C ₄ H ₁₀	II	1.64×10^{-15}	8.11×10^{-3}

6. 二酸化炭素－窒素－酸素混合ガスに対する適用例

ハイドレートによる分子認識は籠の大きさに基づいた分子認識とゲスト分子－水分子間相互作用ポテンシャルに基づく分子認識の2つにより行なわれる。まず、二酸化炭素、窒素、酸素であれば**Table 2**に示したようにいずれもハイドレートの籠の中に包接される。次に、ゲスト分子－水分子間相互作用ポテンシャルであるが、**Fig.12**に二酸化炭素分子、窒素分子、酸素分子のゲスト分子－水分子間相互作用ポテンシ

アルを示す。図から明らかなように二酸化炭素－水分子間相互作用のポテンシャル井戸は窒素、酸素の場合と比較してはるかに深い。または、**Table 3**に示したラングミュア定数の値を比較してもよい。表から明らかなように、二酸化炭素分子のラングミュア定数の値は窒素分子、酸素分子のラングミュア定数の値と比較してはるかに大きい。これらのことは二酸化炭素分子が窒素分子、酸素分子と比較してハイドレートの籠に捕捉されやすいことを意味する。

Fig.12 Potential function for the guest molecule

さて、実際の分離プロセスの設計であるが、このためには、**Fig.7**に相当する線図が必要である。二酸化炭素－窒素－酸素混合ガスに対して著者が計算した結果を**Fig.13**ならびに**Fig.14**に示す。図から明らかなように、例えば二酸化炭素のモル分率が0.2の混合ガスであれば、ほぼ2段のハイドレートの生成分解操作により二酸化炭素を分離回収することができる。

7. おわりに

この技術の面白さは水を用いて環境負荷物質の分離ができるということにある。非常にクリーンな技術であるといってもよい。

Fig.13 Phase equilibrium for $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ mixture hydrate where $\text{N}_2\text{:O}_2$ is constant at 97.7:2.3

Fig.14 Phase equilibrium for $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ mixture hydrate where $\text{N}_2\text{:O}_2$ is constant at 97.7:2.3

二酸化炭素をハイドレートとして海洋固定する技術はよく知られたところであるが、二酸化炭素そのものの分離回収がハイドレートを用いてできることはあまり知られていない。二酸化炭素以外にも、かなり多くの種類の有機塩素化合物がハイドレートを用いて分離回収可能である。この技術に多くの方が関心を持っていただければ幸いである。

参考文献

- [1] Sloan, E. D., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker(New York), 34,(1998)
- [2] McKov, V. and Sinanoglu, O., J. Chem. Physics, Vol.38, No.12, 2946-2956 (1963)