

ゲスト・ホスト両側の選択性を活用した分離技術のための
クラスレートハイドレートの結晶成長と特性評価

2026 年 1 月

丸山 めく

主 論 文 要 旨

No.1

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	丸山 めく
主 論 文 題 名： ゲスト・ホスト両側の選択性を活用した分離技術のためのクラスレートハイドレートの結晶成長と特性評価				
(内容の要旨) 本論文はクラスレートハイドレート（以下、ハイドレート）の生成と分解を利用した分離技術である混合ガス分離技術とトリチウム水分離・濃縮技術の社会実装，さらに将来的な天然水素資源の活用に向け，ハイドレート生成に関する材料化学，物理化学，並びに化学工学の観点から行った実験的な評価と探索をまとめたものである。 第1章では水をホスト物質とし，多様な物質をゲスト物質として生成する結晶であるハイドレート生成の物理化学について説明した．またハイドレート結晶の特性評価法及び炭素循環社会に向けたハイドレートの工業利用の現状を説明した．こうした背景を踏まえ，本研究の目的を分離技術のためのハイドレート生成に関する結晶成長と特性評価を探索することと設定した。 第2章ではハイドレートの生成と分解を活用した混合ガス分離技術に適した補助物質であるテトラヒドロピラン（THP）を用い， H_2+CO_2+THP ハイドレートの結晶成長挙動を明らかにした．続いて CH_4+CO_2+THP ハイドレートを媒体とした連続分離実験を行った．これらの実験研究により，ハイドレートの結晶学的特性を基に実機における適切な運転条件についての示唆を与え，連続分離プロセスの運転により得られたモル分率の時間的变化により実用性の評価を行った。 第3章では重水をホスト物質として生成するハイドレート（以下，重水ハイドレート）とトリチウムが同時に濃縮されるトリチウム分離・濃縮技術の高度化のために，有望な補助物質であるシクロペンタン（CP）を用いた重水ハイドレートの平衡条件，結晶成長，そして結晶構造を明らかにした．これらの物性と特性が軽水から生成するハイドレートと重水ハイドレートでどのように差異があるのかを明らかにした．これにより重水ハイドレートの生成プロセスの設計に示唆を与えた。 第4章では天然水素資源の探索の一環として地層中の天然メタンハイドレートと天然水素が共存し得る領域を実験的に模擬し，水素を含むガスが接触したときのメタンハイドレート及びメタン+プロパンハイドレートの分解挙動と水素の包蔵をラマン分光測定により明らかにした．これにより天然水素探索の新たな着手方法を提案した。 第5章には本論文の結論を示した．上記三つの観点から研究全体を統括した．				

Thesis Abstract

No. _____

Registration Number	☒ “KOU” ☐ “OTSU” No. _____ *Office use only	Name	Meku Maruyama
Thesis Title Crystal Growth and Characterization of Clathrate Hydrate for Separation Technology Utilizing its Guest and Host Selectivities			
Thesis Summary This doctoral dissertation summarizes experimental evaluations and explorations conducted from the perspectives of materials chemistry, physical chemistry, and chemical engineering related to the hydrate formation. The aim of the investigations is the implementation of mixed gas separation technology as well as tritiated water separation technology, which are separation techniques utilizing the formation and decomposition of clathrate hydrates (hereafter referred to as hydrates), and the utilization of natural hydrogen resources. Chapter 1 explains the physical chemistry of hydrate formation. Hydrates are crystals formed with water as the host compound and diverse compounds as guest compounds. Chapter 1 then describes methods for hydrate characterization and the current status of industrial hydrate utilization towards the carbon neutral society. Against this background, the objective of this research was set as exploring crystal growth and characterization of hydrates for separation technology. Chapter 2 reports experimental studies for mixed gas separation utilizing tetrahydropyran (THP), which is one of the suitable guest compounds. The first half of this chapter reports on the crystal growth of H_2+CO_2+THP hydrate. Subsequently, continuous separation experiments were conducted using the formation and decomposition of CH_4+CO_2+THP hydrate. These experimental studies provided insights into appropriate operating conditions for the continuous process based on the crystallographic properties of the hydrate. The practicality was evaluated by analyzing the time-dependent changes in mole fractions of the gaseous components obtained from the continuous separation operation. Chapter 3 clarifies the equilibrium conditions, crystal growth, and crystal structure of hydrate formed from host deuterated water (D_2O) (hereafter, referred to D_2O hydrate) using cyclopentane (CP). The experiments have been designed for the advancement of tritium separation and concentration technology where tritium is simultaneously concentrated with D_2O hydrates. Differences in these physicochemical properties and characteristics between hydrates formed from light water and D_2O hydrates were identified. This provides insights for designing the D_2O hydrate formation process. Chapter 4 experimentally simulated geological settings where the natural methane hydrate and natural hydrogen could coexist. The experiment was designed as part of natural hydrogen resource exploration, to clarify the phase behavior of methane hydrate and methane + propane hydrate and possible hydrogen incorporation into the hydrate phase coexisting hydrogen-containing gas mixture. The results of Raman spectroscopic measurement proposed a new approach for natural hydrogen exploration. Chapter 5 presents the conclusions of this thesis, summarizing the above results from the three perspectives – materials chemistry, physical chemistry and chemical engineering of the hydrate - as above.			