

## 論文

# メタン・エタンからなる混合ガスハイドレートの解離熱

八久保晶弘<sup>1)</sup>, 木田真人<sup>2)</sup>, 奥田 充<sup>1)</sup>, 坂上寛敏<sup>1)</sup>, 庄子 仁<sup>1)</sup>

### 要 旨

ガスハイドレートの解離熱(潜熱)は, 自然界における生成・解離速度を決定する重要なパラメータの一つである. 本研究では, 天然ガスの成分であるメタンとエタンをゲストガスとする混合ガスハイドレートを人工的に生成し, 熱量計による解離熱の直接測定を行なった. ガスハイドレートからガスと氷に解離する場合, 解離ガスの単位 mol 当たりの解離熱は純粋なメタンハイドレートとエタンハイドレートの解離熱の中間に分布し, エタン組成比とともに増加した. 特に, ハイドレートのエタン組成比が数%の領域で増加率が大きかった. また, ガスハイドレートからガスと氷に解離する場合, 解離ガスの単位 mol 当たりの解離熱は, 構造 I 型・II 型の結晶構造の違いに起因する水和数の変化に影響されることが定量的に示された. 単位重量当たりに換算した混合ガスハイドレートの解離熱は, 純粋なメタンハイドレートやエタンハイドレートの解離熱よりも大きく, その差はガスと氷に解離する場合の解離熱では 6-30% 程度, ガスと氷に解離する場合の解離熱では 3-8% 程度であった.

キーワード: ガスハイドレート, 解離熱, メタン, エタン, 熱量計

Key words: gas hydrate, dissociation heat, methane, ethane, calorimeter

### 1. はじめに

ガスハイドレートは, メタンなどのゲストガス分子が水分子に包接されてできた固体結晶であり, 低温・高圧下で安定な物質である. メタンなどの炭化水素を主成分とする天然ガスハイドレートは海底・湖底や永久凍土中に存在し, 将来のエネルギー資源として注目されている一方, 地球環境システムにおける炭化水素の巨大なリザーバーとしても認識されつつあり, その役割の解明が期待されている. 天然環境におけるガスハイドレートを鉱物の一つとして考えると, 雪氷圏における雪や氷と同様に, 融点(ガスハイドレートの場合は解離温度・圧力) 近傍の状態におかれている. したがって, 海底・湖底堆積物中の天然ガスハイドレートは, 堆積物間隙水や間隙水溶存ガス, あるいはフリーガスなどの各相と接する結晶表面に

おいて, 活発な物質輸送(水・ガス)が行なわれているはずである. このとき, 相変化にともなう生成・解離熱(潜熱)のやりとりが発生する. 例えば, ガスハイドレート生成時には生成熱が解放されて周囲を温度上昇させ, 解離時には解離熱を吸収するために周囲を温度低下させることから, 相変化には大きな負のフィードバックがかかることになる. すなわち, ガスハイドレートの解離熱は天然環境においてそれ自身の生成・解離速度を決定する重要な熱物性値の一つである.

ガスハイドレートの解離熱は, 相平衡(温度・圧力) データから Clausius-Clapeyron 方程式を用いて計算可能である. Deaton and Frost (1946) は, メタン, エタン, プロパンなどの純ガスに関する詳細な温度・圧力データを求め, ハイドレート解離熱を計算した. 同様の手法は近年に至るまで改良が続けられている (Anderson, 2003; Yoon *et al.*, 2003). また, 1980 年代には Tian-Calvet 式熱量計を用いたガスハイドレート解離熱の直接測定が試みられ (Handa *et al.*, 1984; Handa, 1986a),

1) 北見工業大学未利用エネルギー研究センター

〒090-8507 北見市公園町 165

2) 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター

〒062-8517 札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2-1

メタン, エタン, プロパン, イソブタンなどの天然ガス主要成分に関する純ガスハイドレートの解離熱が求められた (Handa, 1986b). 高圧下での測定が可能な耐圧仕様の熱量計がその後も研究者によって工夫され, メタンハイドレートの解離熱に関してはいくつかの測定例が報告されている (Rueff *et al.*, 1988; Kang *et al.*, 2001; Nakagawa *et al.*, 2008).

一方, シベリアのバイカル湖では, 南湖盆に位置する Malenky 泥火山の湖底表層堆積物中に天然ガスハイドレートが発見されている. ガス組成の 99% 近くはメタンであり (Klerkx *et al.*, 2003), X 線回折法を用いた結晶構造解析から構造 I 型であることが判明した (Takeya *et al.*, 2005). その後, 中央湖盆に位置する Kukuy K-2 泥火山でも天然ガスハイドレートが見つかり (Khlystov, 2006), 解離ガスに 13.4% ものエタンが含まれていたことから, 構造 II 型の存在が示唆された (Kalmychkov *et al.*, 2006). Kida *et al.* (2006) は,  $^{13}\text{C}$  NMR 法を用いて Kukuy K-2 泥火山のハイドレートの一部が構造 II 型であることを立証すると同時に, 同一コア中にエタン組成比約 3% の構造 I 型が共存していることを明らかにした.

以上のように, メタン・エタン混合系では, それぞれの純ガスハイドレートは構造 I 型であるが, ある一定の混合比で構造 II 型が出現することが知られている (Subramanian *et al.*, 2000a, 2000b). バイカル湖 Kukuy K-2 泥火山の天然ガスハイドレートでは, 他の炭化水素成分の濃度は数 100 ppm 以下であることから (Kida *et al.*, 2006), ほぼメタン・エタン混合系とみなして良い. 近年, バイカル湖の南湖盆においてもエタン組成比が 1% 近くに達する天然ガスハイドレートが発見されていることから (Hachikubo *et al.*, 2008), 結晶構造を変化させるほどの高濃度エタンを含む天然ガスハイドレートがバイカル湖の湖底堆積物中に普遍的に存在している可能性が高い.

天然ガスハイドレートはメタンを主成分とするものがほとんどであるが, 以上のように純粋なメタンハイドレートとは言えない場合がある. 天然ガスハイドレートの解離熱を熱量計で求めた例としては, Handa (1988) によるグアテマラ沖の中央アメリカ海溝斜面およびメキシコ湾北部のグリー

ンキャンオンでそれぞれ採取された試料の解離熱測定が最初である. 前者のガス組成は 99.93% がメタンであり, ハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱は  $17.50 [\text{kJ mol}^{-1}]$  であったのに対し, プロパンを約 15% 含む構造 II 型の後者については残念ながら正確な値の決定には至っていない. また, Hachikubo *et al.* (2006) はオホーツク海サハリン島沖およびバイカル湖のガス湧出域にてそれぞれ採取された試料の熱分析を試み, サンプルの純度が低くばらつきが大きいものの, 前者は  $20 \pm 2 [\text{kJ mol}^{-1}]$ , 後者は  $24 \pm 6 [\text{kJ mol}^{-1}]$  と求められている. 特に後者が比較的大きめの値をとる理由の一つとして, エタン組成比の高い構造 II 型ハイドレートの解離熱が大きいということが考えられるが, 現段階では確かなことは言えない.

バイカル湖でみられるメタン・エタン混合系の混合ガス解離熱は, Handa (1986b) が求めた純粋なメタンハイドレートの解離熱 ( $18.13 \pm 0.27 [\text{kJ mol}^{-1}]$ ) およびエタンハイドレートの解離熱 ( $27.00 \pm 0.33 [\text{kJ mol}^{-1}]$ ) の中間値をとると考えられる. しかしながら, 混合ガス系におけるガスハイドレート解離熱の測定例はほとんどなく, メタンに対するエタン・プロパン・ $\text{CO}_2$  の効果が僅かに数例調べられたに過ぎない (Rydzy *et al.*, 2007). そこで本研究では, メタン・エタンの混合系に焦点を絞り, 混合ガスハイドレート解離熱のエタン組成比依存性を求めた結果を報告する.

なお, ガスハイドレートの水和数および分子量は理論的に決定できない. したがって, 本稿における解離熱の単位  $[\text{kJ mol}^{-1}]$  は「解離ガスの単位 mol 当たりの解離熱」を意味する.

## 2. 実験方法

### 2.1 メタン・エタン混合ガスハイドレート試料の生成

ガスハイドレート試料は, 恒温槽で  $274.2 \pm 0.1 \text{K}$  に温度制御された攪拌装置付き耐圧容器 (容積: 150 mL) を用いて生成された. 攪拌装置の先端に取り付けられた攪拌羽根はステンレス製の板状であり, 耐圧容器内の水・ガスともに攪拌が可能である. 耐圧容器には白金抵抗温度計と圧力計 (キーエンス製, AP-14S または AP-10S) が取り付けられ, 内部温度・圧力を記録した. 使用した

ガスは高純度メタン（高千穂化学工業製，純度 99.99%）およびエタン（高千穂化学工業製，純度 99.9%）である。任意の混合比のガスはこの耐圧容器内で調合された。使用した水は脱気された蒸留水であり，耐圧容器に入れる水量を 10 g および 2 g の 2 種類とし，それぞれグループ A（15 サンプル）およびグループ B（9 サンプル）とした。なお，混合ガスハイドレートの生成量はこの水量の違いに依存し，試料中のガス組成比の不均一性に影響する（後述）。

生成方法はいわゆるバッチ式であり，反応中の外部からのガス供給などは行なわない。まず，耐圧容器に蒸留水を入れ，脱気後にエタンを導入し，次にメタンを導入した。ガス導入時から試料生成終了までは 250 rpm の回転速度で攪拌を継続した。ガス導入時の加圧で断熱圧縮が起こり，耐圧容器の内部温度が数 K 上昇するため，段階的な加圧を行ない，温度が 274.2 K で安定した後に分圧をチェックし，ガスの導入量を求めた。CSMHYD モデル（Sloan, 1998）を用いて予想される，温度 274.2 K のメタン・エタン混合ガスハイドレートの平衡圧+2 MPa まで加圧した後，耐圧容器内でガスがよく混合するまで数時間攪拌し続けた。

混合ガスハイドレートが生成する温度・圧力条件下で上記の攪拌を行なっても，なお過冷却状態がよく保たれていたため，耐圧容器に強い振動を与えることによってガスハイドレート核生成の開始をコントロールした。ガスハイドレートの生成によって，最初の数時間はガスがハイドレート相に取り込まれて圧力が低下する。核生成開始から 24 時間後，圧力低下速度が  $0.01 \text{ MPa h}^{-1}$  以下となり，試料生成がほぼ終了したことを確認してから，SUS 製のガスサンプリング容器を接続し，接続部の配管内にあるガスを十分ページした後，耐圧容器内のガス相のサンプリングを行なった。この時点でも耐圧容器内の圧力は平衡圧より高いため，ガスサンプリングによるハイドレート相の解離は起こらないと考えられる。ハイドレート相のサンプリング時には，ドラフトチャンバー内でバルブを解放して残ガスを放出し，ハイドレート試料を素早く取り出し液体窒素で急冷した。試料はそのまま液体窒素温度で保存され，測定時にガス

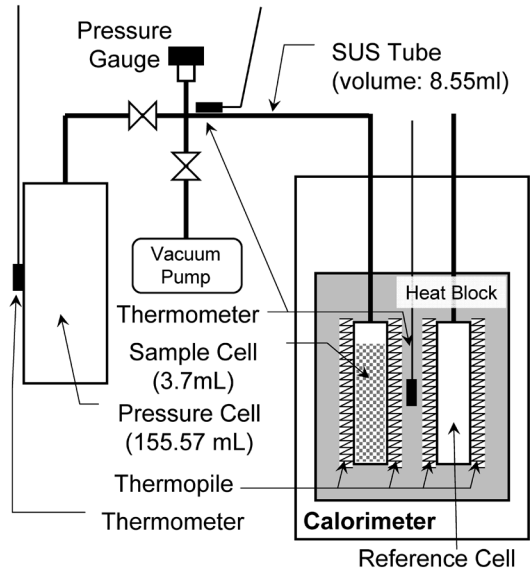


図 1 本実験で用いられた熱量計と測定系の概略図。

Fig. 1 Schematic view of the calorimetric system.

組成分析用・ラマン分光分析用・熱分析用の 3 つに取り分けた。

## 2.2 試料の熱分析

熱量計と周辺装置を含む実験系の概略図を図 1 に示す。ガスハイドレート試料の解離熱測定には，低温高圧対応型熱量計（Setaram 社製，BT2.15 型）を使用した（八久保ら，2005）。この熱量計は Handa らが使用したのと同じ Tian-Calvet 式双子型熱量計であり（Handa *et al.*, 1984），試料容器とヒートブロックとの間の熱流量をサーモパイルで測定する方式である。試料容器には小型耐圧容器（熊谷エンジニアリング製，容積 3.7 mL，耐圧 50 MPa）を使用した。双子型熱量計では，全く同じ試料容器を装置内に 2 個対称に配置するため，それぞれに対応するセンサ出力を逆向きに直列接続することにより，周囲の温度揺らぎの影響を相殺することが可能である。なお，ガスハイドレート試料を入れないもう一方の側の試料容器には，常温大気圧下で高純度窒素ガスを封入した。

試料の測定については，八久保ら（2005）と同じく，低温・真空状態から試料を升温・解離させる方法を用いた。まず，ガスハイドレート熱分析における自己保存効果（Handa, 1986a）を避けるために，液体窒素温度下で試料を微粉末にした。この試

料約 1g を小型耐圧容器に封入し, 90K にあらかじめ冷却された熱量計本体にこれをセットした. 図 1 のように圧力計および別の耐圧容器に接続した後, 系内を真空に引き, 漏れがないことを確認した. その後,  $0.15\text{Kmin}^{-1}$  の昇温速度でヒートブロックを温度制御することにより, 298K まで約 1 日かけて加熱した. 試料は氷点下温度で水とガスに解離し, 273.2K 付近で氷が融解して最終的には水とガスになる. 水については実験終了後に重量測定を行なうことで体積を求め, 既知である系の体積と温度圧力データから状態方程式を用いて解離ガス量 [mol] を計算した. サンプル容器とヒートブロックとの間の熱流量をサーモパイル出力電圧から換算するため, 高純度  $\alpha$ -アルミナ (高純度化学研究所製, 純度 99.999%, 粒径 2-3 $\mu\text{m}$ ) の比熱データを用いてあらかじめ校正式を作成した. したがって, 試料の解離熱 [ $\text{kJmol}^{-1}$ ] は, 解離時の熱流量 [W] の吸熱ピークを時間積分し, 解離ガス量 [mol] で除して得られる. 本手法で同一試料を複数回測定した場合の測定誤差は  $\pm 0.7$  [ $\text{kJmol}^{-1}$ ] である (八久保ら, 2005).

メタン・エタン系のガスハイドレートの水和数については, Handa (1986b), Subramanian *et al.* (2000a), Kida *et al.* (2007) によって求められているが, 定式化はされていない (図 2). CSMHYD モデル (Sloan, 1998) による水和数の計算値は, これらのデータと比較して  $\pm 0.015$  (標準偏差) の範囲にあり, 良く一致していると判断できる. したがって, 本研究ではハイドレート相のエタン組

成比から CSMHYD モデルを用いて水和数を推定した.

本実験で直接測定された解離熱は, ガスハイドレートからガスと水に解離する際の解離熱であることから, ゲストガス分子 1 [mol] につき水和数 [mol] 分の氷の融解熱をこれに加えることで, ガスハイドレートからガスと水に解離する際の解離熱を求めた (Handa, 1986b). また, 水和数の推定値を用いることで, ガスハイドレートの単位重量当たりの解離熱 [ $\text{kJkg}^{-1}$ ] に換算した.

### 2.3 試料のガス組成分析およびラマン分光分析

ガスハイドレート試料のガス組成および結晶構造を明らかにするため, 以下のガス組成分析およびガスハイドレート結晶のラマン分光分析を行なった.

生成後の耐圧容器内の残ガス, およびガスハイドレートに取り込まれたガス, それぞれのガス組成 (メタン・エタン) を決定するため, ガスクロマトグラフ (島津製, GC-14B, パックドカラム: Sunpak-S) を用いて定量した. 定量には水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector, FID) を用いた. ガス試料は真空ライン中に導入し, 高純度ヘリウムを加えて圧力を大気圧程度に調整した後, ガスタイトマイクロシリンジで採取し, ガスクロマトグラフにはシリンジインジェクションで導入した.

ガスハイドレート試料のラマン分光分析には, ラマン分光光度計 (日本分光製, RMP-210) を用いた (八久保ら, 2009). 本装置は波長 532 nm のグリーンレーザーを光源とし, 光学配置はシングルモノクロメータで, 1800  $\text{grmm}^{-1}$  の回折格子を使用している. ガスハイドレート試料は液体窒素温度で顆粒状に砕き, 顕微鏡用冷却加熱ステージ (ジャパンハイテック製 10002L) で 123 K に温度を保ちながら, 露光時間 60 秒  $\times$  10 回の積算を行なった. 得られたラマンスペクトルについては, エタン分子の C-C 対称伸縮振動によるピークが観察される, ラマンシフト 1000  $\text{cm}^{-1}$  付近を中心に記録した. このピーク位置は結晶構造 I 型と II 型では 9  $\text{cm}^{-1}$  ほどずれていることが知られており (Subramanian *et al.*, 2000a; Uchida *et al.*, 2002), メタン・エタン混合ガスハイドレートの結晶構造同定に利用できる. ラマンシフト 1000

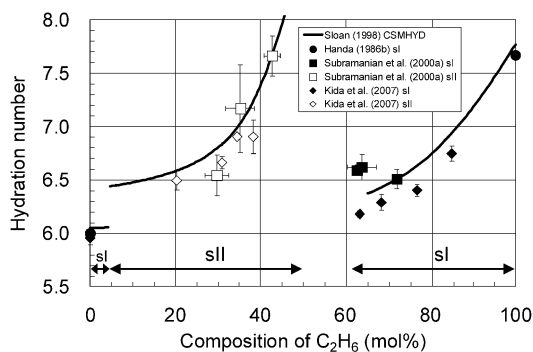


図 2 メタン・エタン系混合ガスハイドレートの水和数とハイドレート相のエタン組成比との関係.

Fig. 2 Relation between hydration number and composition of ethane in the hydrate phase.

$\text{cm}^{-1}$  付近における波数の分解能は  $1.2 \text{ cm}^{-1}$  であり, また試料測定 1 回ごとにポリプロピレン標準試料の  $1460 \text{ cm}^{-1}$  ピークを参照することで波数校正を行なった. このことにより, ピーク位置からはどちらの結晶構造であるか判断できるが, エタン組成比が 10% 以下の場合には相対的にノイズが大きくなり, 前述の露光時間・積算回数でピークであると確認できるのはエタン組成比約 1% が限界である.

### 3. 実験結果および考察

ガス組成, 水和数, 分子量, 結晶構造, 解離熱を表 1 にまとめた. なお, 水和数はガス組成から CSMHYD モデル (Sloan, 1998) により求められた推定値, また分子量は水和数を用いた推定値であ

り, 混合ガス系では平均分子量である. 比較のために, メタンおよびエタンの純ガスハイドレートに関する解離熱および水和数の文献値 (Handa, 1986b) を表 1 に加えた. 以下, 各項目について考察する.

#### 3.1 試料生成時のガス組成

ガスハイドレート試料生成後のハイドレート相および残ガス相それぞれのガス組成について, 初期ガス組成に対してプロットしたのが図 3 である. ただし, グループ A の 4 試料については初期ガス相および残ガス相のガス組成分析が行なわれていない. メタン・エタン系ではハイドレート相にエタンが選択的に取り込まれ, 濃縮される傾向にある (Deaton and Frost, 1946). バッチ式で生成した混合ガスハイドレート試料は, ハイドレート相が初期ガスよりエタンリッチとなるため, 逆に残

表 1 初期ガス・残ガス・ハイドレート解離ガスのガス組成, 水和数, 分子量, 結晶構造および解離熱. 水和数は CSMHYD モデル (Sloan, 1998) を用いた推定値. (a) はハイドレート相のエタン組成比から推定された結晶構造を表わす.

Table 1 Gas compositions, hydration number, molecular weight, crystal structure and dissociation heat of synthetic gas hydrates. (a) estimated from the ethane composition of the hydrate phase.

Sample	Concentration of $\text{C}_2\text{H}_6$			Hydration number	Molecular weight [g mol <sup>-1</sup> ]	Crystal structure	Dissociation heat of gas hydrate			
	Initial [%]	Residual gas [%]	Hydrate gas [%]				hydrate to gas & ice [kJ mol <sup>-1</sup> ]	hydrate to gas & water [kJ kg <sup>-1</sup> ]	hydrate to gas & ice [kJ mol <sup>-1</sup> ]	hydrate to gas & water [kJ kg <sup>-1</sup> ]
Group A	0.0	0.0	0.0	6.05	125.0	I	18.3	146.2	54.6	437.0
Group A	0.0	0.0	0.0	6.05	125.0	I	18.0	143.8	54.3	434.6
Group A	0.0	0.0	0.0	6.05	125.0	I	18.2	145.7	54.6	436.5
Group A	—	—	1.2	6.05	125.2	I <sup>(a)</sup>	20.0	159.9	56.4	450.3
Group A	2.0	0.8	2.7	6.05	125.5	I	19.8	157.6	56.1	447.5
Group A	5.0	1.1	12.5	—	—	I+II	21.9	—	—	—
Group A	10.0	5.6	17.9	6.56	134.5	II	22.8	166.7	62.2	455.0
Group A	—	—	18.5	6.56	134.7	II <sup>(a)</sup>	21.6	157.8	61.0	445.9
Group A	19.7	14.4	24.7	6.66	137.9	II	23.8	170.9	63.9	457.8
Group A	35.3	28.9	41.3	—	—	I+II	24.0	—	—	—
Group A	—	—	46.7	—	—	I+II <sup>(a)</sup>	25.0	—	—	—
Group A	—	—	65.8	6.38	136.8	I <sup>(a)</sup>	25.0	178.2	63.4	451.7
Group A	66.0	59.6	71.0	6.47	139.0	I	27.5	192.6	66.4	465.4
Group A	100.0	100.0	100.0	7.77	167.6	I	26.4	155.4	73.1	430.0
Group A	100.0	100.0	100.0	7.77	167.6	I	25.4	149.4	72.1	424.0
Group B	0.3	0.3	1.2	6.05	125.2	I	19.9	158.6	56.2	449.0
Group B	0.6	0.5	1.6	6.05	125.3	I	19.8	157.8	56.1	448.1
Group B	1.2	1.1	3.7	6.05	125.6	I	20.1	159.9	56.5	449.6
Group B	2.6	1.9	10.9	6.07	126.9	I	22.3	175.8	58.8	463.2
Group B	5.1	4.1	17.5	6.55	134.3	II	23.4	171.4	62.8	459.8
Group B	10.8	8.3	21.2	6.60	135.9	II	22.0	159.5	61.7	447.1
Group B	20.4	17.7	30.1	6.80	142.1	II	22.7	159.3	63.6	445.5
Group B	39.4	33.1	55.1	—	—	I+II	24.9	—	—	—
Group B	54.8	50.6	63.0	6.35	135.9	I <sup>(a)</sup>	26.4	189.4	64.6	463.4
Handa (1986b)										
CH <sub>4</sub> hydrate	—	—	0.0	6.00 ± 0.01	124.1 ± 0.2	I <sup>(a)</sup>	18.13 ± 0.27	146.1 ± 2.4	54.19 ± 0.28	436.5 ± 2.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> hydrate	—	—	100.0	7.67 ± 0.02	168.2 ± 0.4	I <sup>(a)</sup>	25.70 ± 0.37	152.8 ± 2.5	71.80 ± 0.38	426.7 ± 2.4

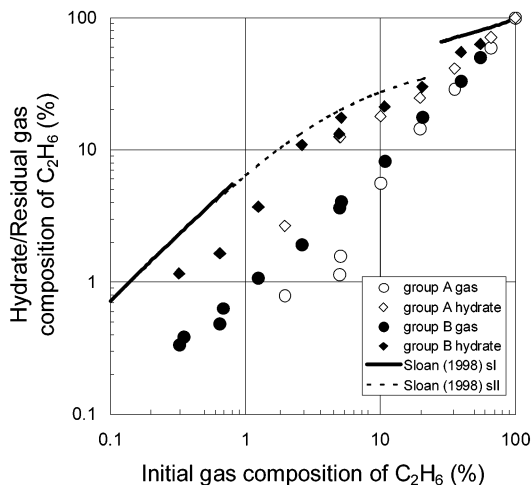


図 3 試料生成時の初期ガス組成に対する残ガス組成およびハイドレート解離ガス組成. 実線と点線はそれぞれ, CSMHYD モデル (Sloan, 1998) による構造 I 型・II 型のハイドレート解離ガス組成の推定値.

Fig. 3 Composition of ethane in the hydrate and in the residual gases plotted against the initial ethane composition. The solid and dotted lines indicate the composition of ethane in the structure I and structure II gas hydrates, respectively, as estimated by the CSMHYD model (Sloan, 1998).

ガス相はメタンリッチとなる. 表 1 および図 3 では, いずれの試料においてもこの傾向が確認できる. また, グループ A (水 10 g) とグループ B (水 2 g) ではガスハイドレート生成量に違いが生じるため, グループ B はグループ A に対し, ハイドレート相のエタン組成比はやや高めであり, 残ガス相のそれは初期ガスのそれに近い. 図中の実線および波線は CSMHYD モデル (Sloan, 1998) によるメタン・エタン混合ガスハイドレートのハイドレート相のエタン組成比予測値であり, それぞれ構造 I 型・II 型に対応する. 実験値はいずれもこれらの予測値を下回っていることが分かる. このことは, 混合ガスハイドレートが非平衡状態で生成されたためにガスの分別 (エタンの濃縮) が不十分であったこと, またハイドレート相がエタンを濃縮するとガス相のエタンが減少し, そのガスをハイドレート相がさらに取り込む, という過程を繰り返すことでハイドレート相のエタン組成比に不均一性が生じ, 相全体としてエタン組成比が小

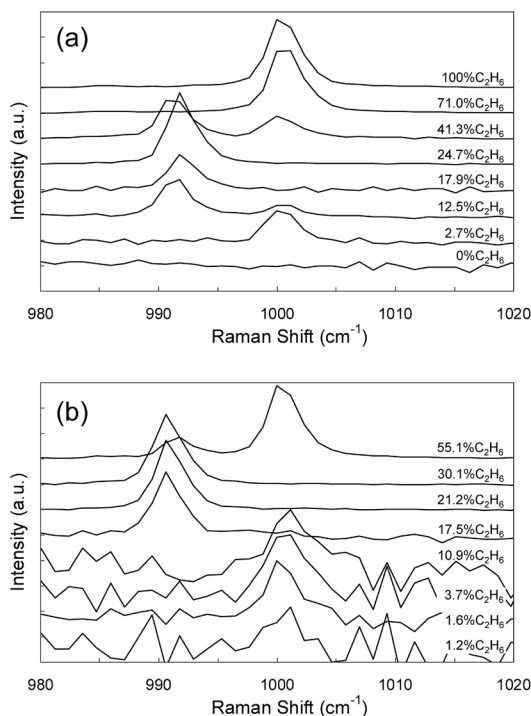


図 4 エタン分子の C-C 対称伸縮モードに起因するラマンスペクトル. 図中の数値はハイドレート解離ガスのエタン組成比. (a) グループ A, (b) グループ B.

Fig. 4 Raman spectra of the C-C symmetric stretching mode of ethane at different compositions of ethane in the hydrate. (a) Group A and (b) Group B.

さめに出たこと, などが理由であると考えられる.

### 3.2 試料のラマンスペクトルと結晶構造

エタン分子の C-C 対称伸縮振動によるピークが出現する, ラマンシフト  $1000\text{ cm}^{-1}$  付近のラマンスペクトルを図 4 に示す. なお, グループ A の 4 試料についてはラマン分光分析が行なわれていない. ハイドレート相のエタン組成比 0% (純粋なメタンハイドレート) では  $1000\text{ cm}^{-1}$  付近にピークは見られないが, エタン組成比が増加すると  $1001\text{ cm}^{-1}$  と  $992\text{ cm}^{-1}$  付近にそれぞれピークが出現する. これらは構造 I 型および II 型の大ケージにそれぞれ取り込まれたエタン分子の  $\nu_3$  C-C 対称伸縮振動モードに相当する (Subramanian *et al.*, 2000a; Uchida *et al.*, 2002). これらのピーク出現パターンから, ハイドレート相のエタン組成比が 10.9% 以下および 71.0% 以上の試料では構造 I 型,

17.5%~30.1%の試料では構造II型であることがわかった。特にこれらの境界領域では、構造I型とII型の混在を示すダブルピークが観察された。例えば、図4aのエタン組成比41.3%や4bのエタン組成比55.1%の試料では、初期に生成したハイドレートは構造I型であったが、生成とともにハイドレート相にエタンが濃縮され、ガス相のエタン組成比が構造II型を生成する領域まで低下したと考えられる。一方、図4aのエタン組成比12.5%の試料でも同様に、ハイドレートの生成とともに生成領域が逆に構造II型から構造I型へシフトしたと考えられる。以上のような、異なる結晶構造の共存については、Uchida *et al.* (2002) ではラマン分光分析で、Takeya *et al.* (2003) ではX線回折でそれぞれ報告されている。

### 3.3 メタン・エタン混合ガスハイドレートの解離熱

試料の解離熱 [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] のエタン組成比依存性を表わしたのが図5である。純粋なメタンおよびエタンハイドレートの解離熱については、文献値 (Handa, 1986b) とほぼ一致している。図5aは熱量測定から直接得られたデータであり、ガスハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱に相当する。グラフより、ハイドレートのエタン組成比が増加するとともに解離熱も増加していく傾向が読み取れる。なお、生成条件の違いにより、グループAはグループBよりも試料のエタン組成比のばらつきが大きいと考えられ、特に構造I型とII型の共存する領域では、解離熱測定値はエタン組成比にある程度の幅を持った平均値とみられる。したがって、グループBでは結晶構造の違いが解離熱に及ぼす影響がより明瞭になると期待されたが、結果として違いはみられなかった。また、図5aではやや上に凸の形に分布している。すなわち、純粋なメタンハイドレートの解離熱が18 [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] 付近であるのに対し、ハイドレートのエタン組成比が1.2-3.7%の領域では約20 [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] であり、エタンが僅かに数%含まれるだけで解離熱が約1割も増加している。エタン組成比数%の領域は構造I型であり、水和数は純粋なメタンハイドレートのそれとほとんど変わらないとみられるため (図2)、図5aにおける水和数の影響については不明な点が残る。

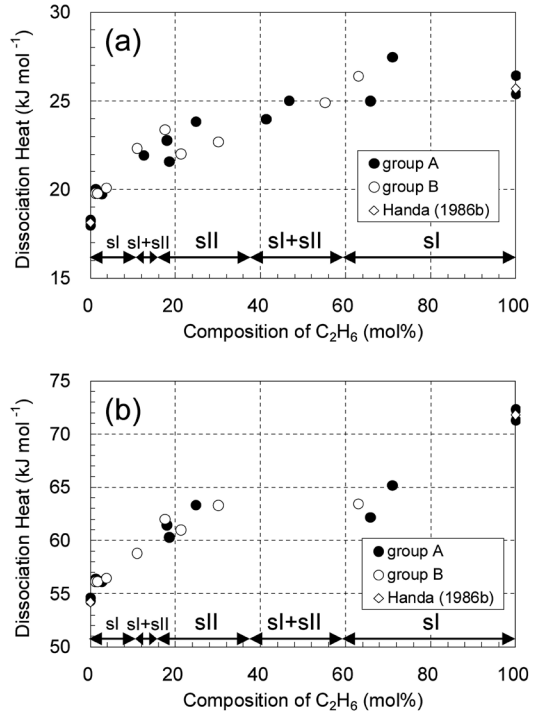


図5 モル当たりのガスハイドレート解離熱 [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] のエタン組成比依存性。ただし、横軸はハイドレート解離ガスと氷に解離する際の解離熱、(b) ハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱。

Fig. 5 Dissociation heat [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] of gas hydrate plotted against composition of ethane in the hydrate for (a) dissociation of gas hydrate to gas and ice and (b) dissociation of gas hydrate to gas and water.

一方、推定された水和数をもとに計算した、ガスハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱を表わした図5bでも同様、エタン組成比とともに解離熱が増加しているが、その増加の割合は前述のガスと氷に解離する場合と比較して倍近く大きい。おおまかには、エタン分子は構造I型の大ケージにしか入れないために、ハイドレート中のエタン組成比とともに水和数が増加することで説明される。しかしながら、図5bでは決して単調増加とは言えず、構造II型の出現するハイドレート相のエタン組成比20%付近では比較的大きく、対して構造I型の出現する同60-70%付近では比較的小さい。このことは、上記の構造II型の領域でエタン組成比とともに水和数が急激に増

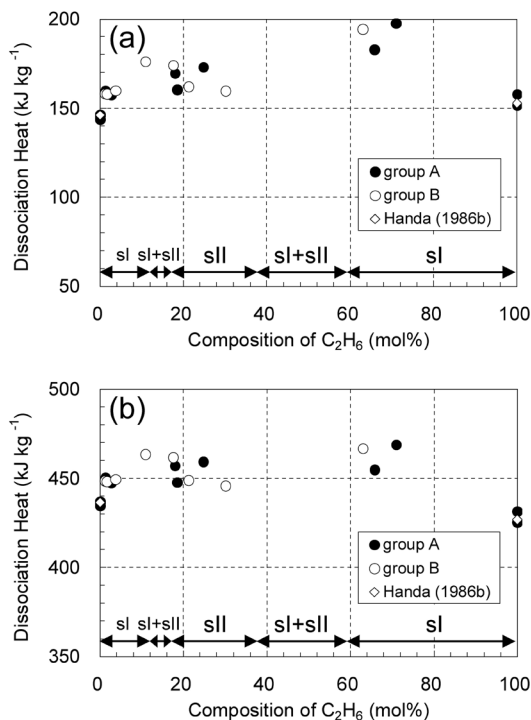


図 6 重量当たりのガスハイドレート解離熱 [ $\text{kJ kg}^{-1}$ ] のエタン組成比依存性。ただし、横軸はハイドレート解離ガスのエタン組成比。(a) ハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱, (b) ハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱。

Fig. 6 Dissociation heat [ $\text{kJ kg}^{-1}$ ] of gas hydrate plotted against the ethane composition of the hydrate for (a) dissociation of gas hydrate to gas and ice and (b) dissociation of gas hydrate to gas and water.

加すること, さらにエタン組成比が増加すると再び構造 I 型の領域となって水和数がいったん減少すること, に対応している (図 2)。

図 6 は図 5 の縦軸の単位を [ $\text{kJ kg}^{-1}$ ] に換算したグラフである。ただし, 構造 I 型と II 型が共存する試料については水和数が計算できないため, 解離熱は求められていない。ガスハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱では, 純粋なメタンハイドレートよりエタンハイドレートの方が 5% ほど大きいのにに対し (図 6a), ガスハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱では逆に 2% ほど小さい (図 6b)。これらに対して, メタン・エタン混合ガスハイドレートの解離熱は純ガスハイドレートの解離熱のいずれよりも明らかに

大きく, ガスと氷に解離する際の解離熱では 6–30% 程度, ガスと氷に解離する際の解離熱では 3–8% 程度増加している。なお, よく知られる氷の融解熱  $333.6 [\text{kJ kg}^{-1}] (=79.7 [\text{cal g}^{-1}])$  に相当) と比較すると, ガスハイドレートからガスと氷に解離する際の単位重量当たりの解離熱は氷の融解熱と比較して, 純ガス (メタンおよびエタン) の場合で 3 割程度, これらの混合ガスの場合は最大で 4 割程度大きいと言える。

なお, バイカル湖の特定の地点において湖底堆積物中に発見された構造 I 型および構造 II 型の天然ガスハイドレートでは, ゲストガスのエタン組成比がそれぞれ約 3% および約 15% であった (Hachikubo *et al.*, 2008; Kida *et al.*, 2009)。図 6 b より, これらの単位重量当たりの解離熱は純粋なメタンハイドレートのそれより幾分か大きいとみられる。ガスハイドレートの生成時, 解離熱と同じ大きさを持つ生成熱を周辺に放出することから, 天然環境では水底堆積物・間隙水への熱伝導や熱の移流などを通じてこの生成熱をどれだけ排除できるか, が結晶成長の律速過程の一つとなるだろう。

#### 4. まとめと今後の展望

メタン・エタン混合ガスハイドレートを生成し, 熱量計による解離熱の直接測定を行なった。ハイドレート生成時には, ある一定のエタン組成比の範囲で構造 II 型のガスハイドレートが出現し, 過去の文献と一致することを確認した。これらの試料の単位 mol 当たりの解離熱を調べたところ, ガスハイドレートからガス+氷, あるいはガス+氷に解離する場合のいずれにおいても, エタン組成比とともに増加し, 特に後者では水和数による影響がみられた。単位重量当たりの解離熱では, メタン・エタン混合ガスハイドレートは純ガス (メタン・エタン) のそれらよりやや大きかった。これらの結果は, バイカル湖で発見されたメタン・エタン混合ガスハイドレートの生成過程を熱のやりとりの観点から検討する上で重要な知見である。

混合ガスハイドレートの解離熱に関する研究は, 依然として極めて少ない。貴重な天然ガスハイドレートの解離熱測定を行なうのはもちろんのこと,



バイカル湖の天然ガスの主成分であるメタン・エタンだけでなく、メキシコ湾のガスハイドレートに代表されるような構造 II 型を作るプロパンとの混合 (Davidson *et al.*, 1986) や、海底堆積物中のガスハイドレートで頻繁に観察される硫化水素をゲストガスの一部として含むタイプ (Hester *et al.*, 2007; 八久保ら, 2009), またカナダのバンクーバー島沖で確認された構造 H 型を含むガスハイドレート (Lu *et al.*, 2007) についても、データを蓄積する必要がある。

### 謝 辞

本稿を執筆するにあたり、北見工業大学学生の 中川 亮・久保田大介の両氏には熱量計装置の維持管理および試料測定を補助していただいた。また、2 名の匿名査読者からは有益なコメントをいただいた。ここに感謝の意を表します。なお、本研究は文部科学省科学研究費補助金 (若手研究 B, 19740323) の助成を受けたものである。

### 文 献

- Anderson, G.K., 2003: Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation. *J. Chem. Thermodyn.*, **35**, 1171-1183.
- Davidson, D.W., Garg, S.K., Gough, S.R., Handa, Y.P., Ratcliffe, C.I., Ripmeester J.A., Tse, J.S. and Lawson, W.F., 1986: Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 619-623.
- Deaton, W.M. and Frost, E.M. Jr., 1946: Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines. U. S. Bureau of Mines Monograph **8**, 101 pp.
- 八久保晶弘・百武欣二・阿部 清・庄子 仁・Obzhairov, A.・Soloviev, V., 2005: 熱量計によるガスハイドレート熱物性の測定. *月刊地球*, **27**, 965-969.
- Hachikubo, A., Sakagami, H., Takahashi, N., Shoji, H., Khlystov, O., Zemskaya, T., Obzhairov, A. and Mazurenko, L., 2006: Dissociation heat of natural gas hydrate. *Proceedings of the International Workshop in Modern Science and Technology, Wuhan, China, 18-19 May*, 113-115.
- Hachikubo, A., Khlystov, O., Zemskaya, T., Krylov, A., Sakagami, H., Minami, H., Nunokawa, Y., Shoji, H., Nishio, S., Kida, M., Ebinuma, T., Kalmychkov, G. and Poort, J., 2008: Regional characteristics of isotopic composition of gas hydrates in Lake Baikal. Paper presented at 9th International Conference on Gas in Marine Sediments, University of Bremen, Bremen, Germany, 15-19 Sep.
- 八久保晶弘・坂上寛敏・南 尚嗣・布川 裕・庄子 仁・Matveeva, T.・Jin, Y.K.・Obzhairov, A., 2009: オホーツク海天然ガスハイドレートの同位体組成とその結晶特性. *地学雑誌*, **118**, 207-221.
- Handa, Y.P., 1986a: Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 891-902.
- Handa, Y.P., 1986b: Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrate of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 915-921.
- Handa, Y.P., 1988: A calorimetric study of naturally occurring gas hydrates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 872-874.
- Handa, Y.P., Hawkins, R.E. and Murray, J.J., 1984: Calibration and testing of a Tian-Calvet heat-flow calorimeter: Enthalpies of fusion and heat capacities for ice and tetrahydrofuran hydrate in the range 85 to 270 K. *J. Chem. Thermodyn.*, **16**, 623-632.
- Hester, K.C., Dunk, R.M., White, S.N., Brewer, P.G., Peltzer, E.T. and Sloan, E.D., 2007: Gas hydrate measurements at hydrate ridge using Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 2947-2959.
- Kalmychkov, G.V., Egorov, A.V., Kuz'min, M.I. and Khlystov, O.M., 2006: Genetic types of methane from Lake Baikal. *Dokl. Earth Sci.*, **411A**, 1462-1465.
- Kang, S.-P., Lee, H. and Ryu, B.-J., 2001: Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide+nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran). *J. Chem. Thermodyn.*, **33**, 513-521.
- Khlystov, O.M., 2006: New findings of gas hydrates in the Baikal bottom sediments. *Russ. Geol. Geophys.*, **47**, 979-981.
- Kida, M., Khlystov, O., Zemskaya, T., Takahashi, N., Minami, H., Sakagami, H., Krylov, A., Hachikubo, A., Yamashita, S., Shoji, H., Poort, J. and Naudts, L., 2006: Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. *Geophys. Res.*

- Lett., **33**, L24603, doi : 10.1029/2006GL028296.
- Kida, M., Sakagami, H., Minami, H., Takahashi, N., Hyakutake, K., Hachikubo, A., Shoji, H., Takeya, S., Kamata, Y., Ebinuma, T., Narita, H., Soloviev, V., Khlystov, O. and Grachev, M., 2007: Hydration number determinations of natural gas hydrates using  $^{13}\text{C}$ -NMR. Proceedings of the 2nd International Workshop on Gas Hydrate Studies and Other Related Topics -for the Future Energy and Environment Considerations-, Oct. 22-23, 2005, Kitami, Japan, 97-102.
- Kida, M., Hachikubo, A., Sakagami, H., Minami, H., Krylov, A., Yamashita, S., Takahashi, N., Shoji, H., Khlystov, O., Poort, J. and Narita, H., 2009: Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **10**, Q05003, doi : 10.1029/2009GC002473.
- Klerkx, J., Zemskaya, T.I., Matveeva, T.V., Khlystov, O.M., Namsaraev, B.B., Dagurova, O.P., Golobokova, L.P., Vorob'eva, S.S., Pogodaeva, T.P., Granin, N.G., Kalmychkov, G.V., Ponomarchuk, V.A., Shoji, H., Mazurenko, L.L., Kaulio, V.V., Solov'ev, V.A. and Grachev, M.A., 2003: Methane hydrates in deep bottom sediments of Lake Baikal. *Dokl. Earth Sci.*, **393A**, 1342-1346.
- Lu, H., Seo, Y., Lee, J., Moudrakovski, I., Ripmeester, J.A., Chapman, N.R., Coffin, R.B., Gardner, G. and Pohlman, J., 2007: Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature*, **445**, 303-306.
- Nakagawa, R., Hachikubo, A. and Shoji, H., 2008: Dissociation and specific heats of gas hydrates under submarine and sublacustrine environments. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH2008), Vancouver, B.C., Canada, 6-10 July, <http://hdl.handle.net/2429/2695> (参照 2009-03-15).
- Rueff, R.M., Sloan, E.D. and Yesavage, V.F., 1988: Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates. *AIChE J.*, **34**, 1468-1475.
- Rydz, M.B., Schicks, J.M., Naumann, R. and Erzinger, J., 2007: Dissociation enthalpies of synthesized multicomponent gas hydrates with respect to the guest composition and cage occupancy. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9539-9545.
- Sloan, E.D. Jr., 1998: Clathrate hydrates of natural gases (2nd ed.). Marcel Dekker Inc., New York, 705 pp.
- Subramanian, S., Kini, R.A., Dec, S.F. and Sloan, E.D. Jr., 2000a: Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981-1999.
- Subramanian, S., Ballard, A.L., Kini, R.A., Dec, S.F. and Sloan, E.D. Jr., 2000b: Structural transitions in methane+ethane gas hydrates — part I: upper transition point and applications. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5763-5771.
- Takeya, S., Kamata, Y., Uchida, T., Nagao, J., Ebinuma, T., Narita, H., Hori, A. and Hondoh, T., 2003: Coexistence of structure I and II hydrates formed from a mixture of methane and ethane gases. *Can. J. Phys.*, **81**, 479-484.
- Takeya, S., Uchida, T., Kamata, Y., Nagao, J., Kida, M., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Takahashi, N., Shoji, H., Khlystov, O., Grachev, M. and Soloviev, V., 2005: Lattice expansion of clathrate hydrates of methane mixtures and natural gas. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6928-6931.
- Uchida, T., Takeya, S., Kamata, Y., Ikeda, I.Y., Nagao, J., Ebinuma, T., Narita, H., Zatsepina, O. and Buffett, B.A., 2002: Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas containing methane and ethane: determination of structure, composition and cage occupancy. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12426-12431.
- Yoon, J.-H., Yamamoto, Y., Komai, T., Haneda, H. and Kawamura, T., 2003: Rigorous approach to the prediction of the heat of dissociation of gas hydrates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1111-1114.

## Dissociation heat of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane

Akihiro HACHIKUBO<sup>1)</sup>, Masato KIDA<sup>2)</sup>, Mitsuru OKUDA<sup>1)</sup>, Hirotohi SAKAGAMI<sup>1)</sup> and Hitoshi SHOJI<sup>1)</sup>

*1) New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology,  
165 Koen-cho, Kitami 090-8507*

*2) Methane Hydrate Research Center, National Institute  
of Advanced Industrial Science and Technology,  
2-17-2-1 Tsukisamu-Higashi, Toyohiraku, Sapporo 062-8517*

**Abstract:** The dissociation heat of gas hydrates is one of the important parameters that control the formation/dissociation speed of the gas hydrate. We investigated the effect of the ethane concentration on the dissociation heat of the mixed-gas (methane and ethane) hydrate. The dissociation heat of the mixed-gas hydrate [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] was within the range between the dissociation heat of pure methane hydrate and that of ethane hydrate, and it increased with the ethane concentration. Only several% of ethane composition was quite effective to increase the dissociation heat. The hydration number, which changed according to the crystal structure (sI/sII hydrates), determined the dissociation heat during the transition from hydrate to gas and water. The dissociation heat of the mixed-gas hydrate [ $\text{kJ kg}^{-1}$ ] was 6-30% greater than that of pure methane and ethane hydrates during the transition from hydrate to gas and ice, and 3-8% greater during the transition from hydrate to gas and water.

(2009年3月19日受付, 2009年6月10日改稿受付, 2009年6月22日受理, 討論期限2010年3月15日)