

N₂O ハイドレートの平衡圧測定およびラマン分光分析

Equilibrium pressure measurements and Raman spectroscopic analysis of N₂O hydrate

笠松 圭¹, 小笠原 恒也¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²
Kei Kasamatsu¹, Yukiya Ogasawara¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²
Corresponding author: hachi@kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

本研究では N₂O ハイドレートの 4 重点近傍における平衡圧の精密測定を行い、解離熱および水和数を求めた。平衡圧曲線からクラウジウス=クラペイロン方程式を適用して、4 重点における解離熱を求めた結果、 $24.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ハイドレート→ガス+氷)、および $68.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ハイドレート→ガス+水) となった。熱量計を用いて直接測定された解離熱は $22.5 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ハイドレート→ガス+氷) であり、平衡圧曲線から求めた値よりやや小さかった。また、4 重点における 2 つの解離熱から推定された水和数は 7.3 ± 0.2 となり、大ケージ占有率 100% を仮定した場合、小ケージ占有率は 7~24% であることがわかった。また、4 重点近傍の温度圧力にて生成した N₂O ハイドレートの水和数をラマン分光分析によって求めた。その結果、水和数は 6.6 ± 0.2 の範囲にあり、4 重点近傍の生成圧力では水和数が大きく変化することが示唆された。

1. はじめに

ガスハイドレートは水分子で構成されたカゴ状構造にゲスト分子が包接されてできる結晶であり、ゲストの種類によって結晶構造が変化する。本稿で扱う N₂O (亜酸化窒素) は、CO₂の約 300 倍もの地球温暖化係数を有する温室効果ガスとして知られており、京都議定書においては排出規制ガスの一つに定められている。CO₂と同様、N₂O はハイドレートを形成することが古くから知られており¹⁾、結晶構造 I 型を構成する²⁾。これは CH₄ ハイドレートや CO₂ ハイドレートと同じ結晶構造であるが、エネルギー資源や CO₂ 貯留技術等で注目されてきたこれらに対し、N₂O ハイドレートに関する研究は少ない。特に、平衡圧に関する先行研究のデータは断片的であり、クラウジウス=クラペイロン方程式を用いて平衡圧曲線からガスハイドレートの解離熱と水和数を推定する方法が適用できない。本研究では、精密な平衡圧測定を実施することで、4 重点 (ハイドレート・ガス・氷・水の共存する温度・圧力) における解離熱および水和数を求めた。また、これらの値については、熱量計を用いた熱量測定で得られた解離熱の直接測定値、およびラマン分光分析で得られた水和数との比較もあわせて行った。

2. 平衡圧、解離熱、水和数について

ガスハイドレートの平衡圧は、任意の温度にお

いてハイドレート・ガス・氷、もしくはハイドレート・ガス・水の 3 相が共存する圧力である。また、これらの平衡圧曲線 2 本が交わる 4 重点が存在し、これを境に平衡圧曲線の傾きが大きく変化する特徴がある。N₂O ハイドレート平衡圧の文献値は 2 例あり^{3,4)}、4 重点前後のデータは存在するものの、クラウジウス=クラペイロン方程式を適用して解離熱を推定するにはデータが少なく、また精度的にも問題があった。

ガスハイドレートの解離熱は、ガスハイドレートがガスと氷、ないしガスと水に分解する際に必要な熱量 [kJ mol⁻¹] である。前述のように、平衡圧曲線の傾きから解離熱を推定することが可能である。これに対し、熱量計を用いることにより、ガスハイドレートがガスと氷に分解する際の解離熱を直接的に測定できるため、異なる手法での解離熱値の相互検証が可能である。

ガスハイドレートの水和数は、ゲスト分子 1 個に対する水分子の個数である。結晶構造 I 型は水分子 46 個により、大ケージ 6 個、小ケージ 2 個で単位胞を構成するため、全てのケージにゲスト分子が包接される場合の水和数は 5.75 となる。しかしながら、CH₄ ハイドレートの水和数は 6.00 ± 0.01 ⁵⁾ と報告されていることから、全てのケージにゲスト分子が包接されるわけではない。C₂H₆ ハイドレートの場合、水和数は 7.67 ± 0.02 ⁵⁾ の報告例があり、大ケージのみにゲスト分子が包接され、小ケージはほ

¹ 北見工業大学

² 産業技術総合研究所

Kitami Institute of Technology
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

ほぼ空であることを示す。N₂O ハイドレートの水和数については、粉末X線回折での報告例^⑨があり、2点のみのデータではあるものの、高圧になるほど水和数が減少する傾向が示された。最近の我々の研究グループによる報告例では、ラマン分光分析でも N₂O ハイドレートの水和数に同様の生成圧力依存性があることが明らかとなっている^⑩。

3. 実験方法

3. 1 解離熱測定

-20°Cの低温室内でミクロトームを用いて削り出した粉末氷 3 g を容積 42 mL の耐圧容器内に封入し、これに N₂O ガスを導入して加圧した。その後、耐圧容器内の温度を 0°Cまで上昇させ、粉末氷からの融解水と高圧 N₂O ガスを接触させる方法でハイドレートを生成した。耐圧容器は 0°Cを 1 日保ち、容器内の圧力が変化しないことを確認した上で、液体窒素温度下でハイドレート試料をクエンチして取り出した。その際、固体となった N₂O がコンタミになることを防ぐため、クエンチと同時に真空ポンプによる脱気をあわせて行った。得られたハイドレート試料については、Tian-Calvet 式熱量計 (BT2.15, Setaram) を用いて約-180°Cから+25°Cまで 0.15°C min⁻¹ で昇温し、N₂O ハイドレートがガスと氷に分解する際の解離熱を直接測定した。

3. 2 平衡圧測定

粉末氷 1 g を容積 8 mL の耐圧容器に封入し、N₂O (日産化学、純度 99.99%) を適量導入して N₂O ハイドレートを生成した。その後、容器内の過剰ガスを一部排出して、3 相共存 (ハイドレート・ガス・氷) の状態を実現した。耐圧容器や圧力センサごと精密恒温槽に沈め、先行研究^⑪の手法を踏襲して、-4.0°Cから+4.0°Cまで、0.4°C上げては 0.2°C下げる作業を繰り返し行うことで、N₂O ハイドレートの平衡圧を求めた。この作業により、ある設定温度につき 2 点の平衡圧データが求まる。平衡圧の真値はこれらの間にあると考えて、2 点の平均値を平衡圧とした。

3. 3 ラマン分光分析

粉末氷 0.1 g を 42 mL の耐圧容器内に封入し、N₂O ガスを 4 重点直上の温度・圧力 (-0.7°C・約 0.9 MPa) 付近で加圧し、-0.7°Cに設定した恒温槽に 1 日静置することで N₂O ハイドレートを生成した。ハイドレート試料については、液体窒素温度で固定し、

耐圧容器から取り出した。この作業時に、耐圧容器内で加圧されていた約 0.9 MPa 分の N₂O ガスが昇華凝結して固体 N₂O となり、ラマン分光分析時にコンタミとなる。そこで、試料をラマン分光分析装置にセットした後に、試料ステージ温度を -136°Cから-83°Cまで昇温させて固体 N₂O を昇華させ、さらに-136°Cに冷却することで、ハイドレート試料のみのラマンピークを観察した。結晶構造 I 型の大小ケージにそれぞれ包接された N₂O 分子の NO 伸縮振動に起因するラマンピークを、Voigt 関数でピークフィッティングにより分離し、それぞれのピークの面積比から熱力学モデル^⑫を援用して水和数の算出を行った。

4. 実験結果

4. 1 解離熱の測定結果

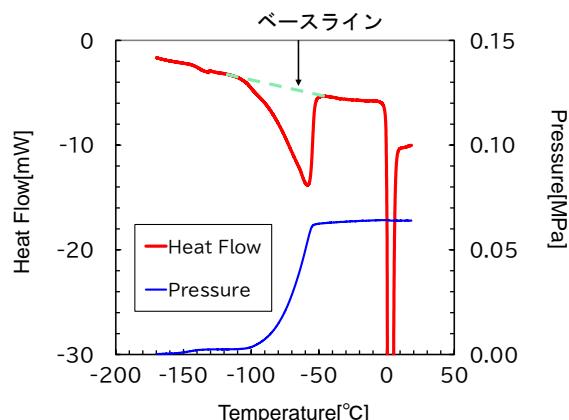


図 1 N₂O ハイドレートの解離過程における熱流量と容器内圧力の変化

熱量計による解離熱の測定結果を図1に示す。赤線は試料温度の上昇によって変化する熱流量 (試料の発熱を正方向とする) を表し、ハイドレートの解離によって-110°Cから-50°C付近にかけて吸熱反応が起きていることがわかる。これと同時に、ハイドレートの解離によって生じたガスが容器内圧力 (図中の青線) を増加させている様子もわかる。また、図中に示すようなベースラインを引き、熱流量の負のピークを時間積分することで解離熱が求まる。計3回の測定による解離熱の平均値および標準偏差は、 $22.5 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ハイドレート→ガス+氷) となった。N₂O ハイドレートと同じ結晶構造 I 型で、ゲストガスの分子径がやや小さい CH₄ ハイドレートの解離熱は $18.13 \pm 0.27 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ハイドレート→ガス+氷)^⑬ である。ガスハイドレートの解離熱は、「解離ガス 1 [mol]を得るため

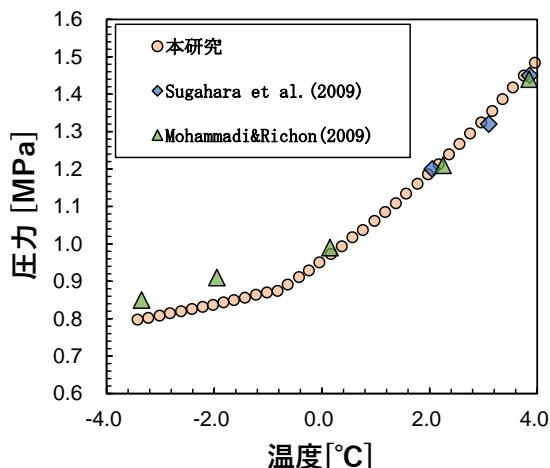


図2 本研究で得られたN₂Oハイドレートの平衡圧、および文献値との比較

に必要な熱量」で定義されていることから、これらの解離熱の差は、主として水和数の違いに起因すると考えられる。

4. 2 平衡圧測定結果

N₂Oハイドレート平衡圧の測定結果を図2に示す。先行研究^{3,4)}の結果と比較すると、氷点以上の温度領域におけるデータは概ね一致しているものの、氷点下におけるデータは食い違っている。今回の研究では、4重点の存在とその上下温度で平衡圧曲線の傾きが変化する様子が見て取れる。平衡圧曲線から温度の逆数、圧力の対数のグラフを取り、4重点前後で傾きが変化する2つの回帰直線の交点から、4重点における温度・圧力を求めた結果、4重点の温度は-0.7°C、圧力は0.846 MPaとなった。加えて、グラフの傾き dP/dT 、気体定数 R 、解離熱 H とすると、クラウジウス=クラペイロン方程式は(1)式で表される。

$$H = \frac{dP}{dT} RT^2 \quad (1)$$

ここで、ハイドレート→ガス+氷、ないしハイドレート→ガス+水に分解する際の解離熱をそれぞれ H_1 、 H_2 とする。(1)式に4重点におけるそれぞれの値を代入すると、 H_1 は $24.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 H_2 は $68.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。また、水和数は(2)式で計算できる。

$$\text{水和数} = \frac{H_2 - H_1}{H_{\text{water}}} \quad (2)$$

ここで、氷の融解潜熱である H_{water} は 6.01 kJ mol^{-1} である。(2)式にこれらの値を代入すると、水和数は 7.3 ± 0.2 となった。この数値は、大ケージ占有率を

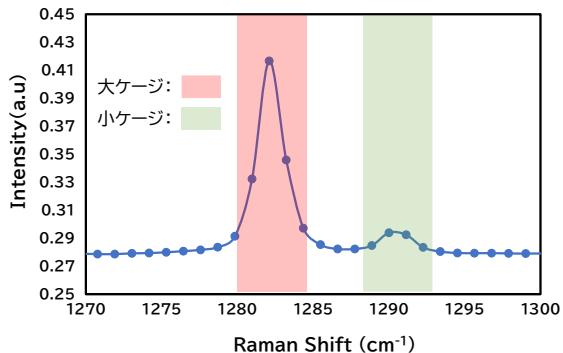


図3 結晶構造I型の大小ケージに包接されたN₂O分子のNO伸縮振動に対応するラマンピーク

生成圧力 MPa	水和数
0.86	6.3 ± 0.2
0.90	6.7 ± 0.1
0.91	6.5 ± 0.2
0.96	6.6 ± 0.2

表1 4重点近傍の温度圧力下で生成したN₂Oハイドレート試料のラマン分光分析による水和数測定結果

100%と仮定すると、小ケージ占有率が7~24%程度であることを示している。これに対し、先行研究⁷⁾では水和数は6.0~6.2の範囲に収まっており、小ケージ占有率は70%以上と見積もられることから、本研究と先行研究では小ケージ占有率に大きな差がある。

4. 3 ラマン測定結果

ラマン分光分析の結果の一例を図3に示す。N₂O分子のNO伸縮振動に起因するラマンピークは、結晶構造I型の大小ケージにそれぞれ対応した2つのピークに分かれれる。これらのピーク面積比は、大小ケージそれぞれのケージ占有率の比を表すと仮定すれば、熱力学モデル⁹⁾によって水和数を求めることができる。そこで、大小ケージそれぞれのピークをフィッティングにより分離し、ピーク面積比から推定された水和数と試料の生成圧力との関係を表1にまとめた。4重点近傍の温度圧力環境下では、試料毎の水和数のはらつきはやや大きいものの、4試料の水和数平均値とその標準偏差は 6.6 ± 0.2 となった。この値は、0°C・1.0~2.8 MPaの温度圧力条件で生成した試料についての結果（水和数が6.0~6.2の範囲）⁷⁾と比較すると、かなり大きい。

一方、前節で平衡圧データから求められた、4重点すなわち0°C近傍で最も低圧な環境での水和数推定値である 7.3 ± 0.2 と比較すると、水和数はいくらく小さく、先行研究⁷⁾との中間の値を示している。

5. 考察およびまとめ

-4.0～+4.0°Cの範囲における、N₂Oハイドレート平衡圧の精密測定を行った。得られた平衡圧曲線にクラウジウス＝クラペイロン方程式を適用して、4重点における解離熱を求めた結果、 $24.3 \pm 0.8\text{ kJ mol}^{-1}$ （ハイドレート→ガス+氷）、および $68.1 \pm 0.4\text{ kJ mol}^{-1}$ （ハイドレート→ガス+水）と見積もられた。一方、熱量計を用いて直接測定された解離熱は $22.5 \pm 0.2\text{ kJ mol}^{-1}$ （ハイドレート→ガス+氷）であり、平衡圧曲線から求めた値よりわずかに小さかった。4重点における2つの解離熱から推定された水和数は 7.3 ± 0.2 となり、大ケージ占有率100%を仮定した場合、小ケージ占有率は7～24%であることを示唆する。平衡圧曲線から求めた解離熱と熱量計から求めた解離熱が約 2 kJ mol^{-1} 異なることについては、解離温度条件が大きく異なることによるN₂Oハイドレートと氷との比熱の差⁵⁾であると考えられるが、一方では試料の水和数の違いが影響している可能性もある。また、4重点近傍の温度圧力にて生成したN₂Oハイドレートの水和数をラマン分光分析によって求めた結果、水和数は 6.6 ± 0.2 の範囲にあった。この値は、大ケージ占有率100%を仮定した場合、小ケージ占有率は38～59%であることを示す。平衡圧から求めた4重点における水和数、ラマン分光分析から求めた水和数、先行研究⁷⁾による水和数をまとめて比較すると、4重点近傍の生成圧力では小ケージ占有率が大きく変化することで水和数に影響している様子が示唆された。

【謝辞】本研究を遂行するにあたり、実験系について学術研究費補助金（基盤研究C：22K03712）の助成を受けた。

【参考文献】

- 1) Villard, M. (1888): *Compt. Rend.*, **106**, 1602–1603.
- 2) Sloan, E. D. and Koh, C. A. (2008): *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (3rd ed.). CRC Press, Boca Raton, 721 pp.
- 3) Sugahara, T., Kawazoe, A., Sugahara, K. and Ohgaki, K. (2009): High-pressure phase equilibrium and Raman spectroscopic studies on the nitrous oxide hydrate system. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 2301–2303.
- 4) Mohammadi, A. H. and Richon, D. (2009): Equilibrium

data of nitrous oxide and carbon dioxide clathrate hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 279–281.

- 5) Handa, Y. P. (1986): Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates 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.
- 6) Takeya, S. and Hachikubo, A. (2022): Crystal structure and guest distribution of N₂O hydrate determined by powder X-ray diffraction measurements. *Cryst. Growth Des.*, **22**(2), 1345–1351.
- 7) 矢作 大輔, 宅和 聖悟, 八久保 晶弘, 竹谷 敏 (2021) : 亜酸化窒素ハイドレートの水和数測定. 雪氷研究大会 (2021・千葉・オンライン) 講演要旨集.
- 8) Ozeki, T., Kikuchi, Y., Takeya, S. and Hachikubo, A. (2018): Phase equilibrium of isotopologue methane hydrates enclathrated CH₃D and CD₄. *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266–2270.
- 9) van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. (1959): Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1–57.