

氷点下温度域におけるクラスレートハイドレートの  
相平衡条件および保存性

2017 年度

長島 大典

学位論文 博士（工学）

氷点下温度域におけるクラスレートハイドレートの  
相平衡条件および保存性

2017 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

長島 大典



# 目次

1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 クラスレートハイドレートとは	2
1.2.1 クラスレートハイドレートの定義	2
1.2.2 クラスレートハイドレートと産業技術との関わり	5
1.2.3 クラスレートハイドレートと天体環境	11
1.3 クラスレートハイドレートの熱物性	14
1.3.1 クラスレートハイドレート生成系の熱力学	14
1.3.2 クラスレートハイドレート生成系の相平衡条件	17
1.3.3 クラスレートハイドレートの生成分解エンタルピー	22
1.4 クラスレートハイドレートの動特性	25
1.4.1 クラスレートハイドレートの分解挙動	25
1.4.2 クラスレートハイドレートの自己保存	26
1.5 研究目的	30
2章 氷点下温度域におけるクラスレートハイドレートの相平衡条件測定	33
2.1 はじめに	33
2.2 実験装置・方法	35
2.2.1 試料	35
2.2.2 実験装置	35
2.2.3 実験方法	36
2.3 二酸化炭素ハイドレート生成系	41
2.4 メタンハイドレート生成系	45

2.5 クラスレートハイドレートの生成分解エンタルピー .....	52
2.6 天体におけるハイドレート.....	58
2.7 まとめ.....	62
<b>3章 糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性</b> .....	<b>65</b>
3.1 はじめに.....	65
3.2 実験装置・方法 .....	67
3.2.1 試料 .....	67
3.2.2 ハイドレートサンプル生成方法 .....	68
3.2.3 ハイドレートサンプル保存実験 .....	70
3.3 トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレート .....	73
3.4 フルクトース・グルコースと共存する二酸化炭素ハイドレート .....	83
3.5 まとめ.....	96
<b>4章 結言</b> .....	<b>99</b>
謝辞 .....	103
参考文献 .....	107





## 1 章 序論

### 1.1 緒言

水の惑星とも呼ばれる地球において水は水蒸気、河川水、海水、氷床・氷河などとして存在している。水は生物の主成分であり温室効果ガスでもあるため天体における水の存在形態の解明は生命の有無を含めた天体環境を理解する基盤となる。水は天体において氷、水、水蒸気として存在するのみならず、クラスレートハイドレート(以下ハイドレート)としても存在することが知られている。ハイドレートとは水分子が水素結合により作る立体籠状構造内部に二酸化炭素やメタンなどの他の分子が取り込まれてできる氷状の包接化合物である。ハイドレートは一般に低温高圧条件下において熱力学的に安定であるため、地球上においてその条件を満たす南極やグリーンランド、海底に自然に存在していることが確認されている。地球外の天体においても火星やタイタン(土星の衛星)などにハイドレートが存在する可能性が指摘されている。ハイドレートの特徴の一つである高いガス包蔵性によりハイドレートは天体におけるガスや水の貯留源となっていて大気循環、気候変動に影響している可能性がある。ハイドレートの高いガス包蔵性は産業利用においても意味を持ち、固形炭酸食品や熱機関・ヒートポンプの作動媒体、消火剤としての利用が提案されている。

ハイドレートをを用いた技術開発や天体環境の理解において、ハイドレートの熱物性(相平衡条件や生成分解エンタルピーなど)は重要な基盤である。常温(おおむね 273 K から 300 K)においてはエネルギー技術との関連から熱物性が多く報告されている。一方、天体環境温度でありハイドレートの消火剤や熱機関ヒートポンプの作動媒体としての産業利用が提案されている氷点下温度域におけるハイドレートの相平衡条件測定や生成分解エンタルピーの報告は限られている。

ハイドレートの動特性もまた熱物性と同様に産業利用において価値を持つ。二酸化炭素を取り込んだハイドレートである二酸化炭素ハイドレートは自己保存と呼ばれる現象により熱力学的に不安定である家庭用冷凍庫相当環境(253 K, 大気開放)において分解が抑制されることから固形炭酸食品としての利用が提案されている。その際にはハイドレートの自己保存という特異な分解の動特性を解明する必要がある。固形炭酸食品として利用する場合にはハイドレートと糖類が共存することが想定されるが、糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの分解の動特性は解明途上であり、保存性は明らかになっていない。

本論文では工学や天体物理学において意味を持つ氷点下温度域におけるハイドレートの熱物性および分解の動特性について議論する。



## 1.2 クラスレートハイドレートとは

### 1.2.1 クラスレートハイドレートの定義

クラスレートハイドレート(Clathrate Hydrate, 以下ハイドレート)とは水分子が水素結合によって立体籠状構造を作り, その籠(ケージ)の中に別の物質が閉じ込められて出来る水和物のことである (Sloan and Koh, 2007). ケージを作る水分子をホスト分子, ケージの中に入る分子をゲスト分子という. ゲスト分子は水素分子のように小さい分子を除いて一般的に 1 分子ごとにケージに包蔵される. ハイドレートの結晶構造は, ゲスト物質の分子サイズにより主に構造 I, 構造 II, 構造 H の三種類をとることが知られている. 構造 I (sI), 構造 II (sII), 構造 H (sH)の構造について表 1.1 にまとめた. 構造 I については 5 角形の面が 12 面より構成される 12 面体ケージ( $5^{12}$  ケージと表記)と 5 角形の面が 12 面と 6 角形の面が 2 面より構成される 14 面体ケージ( $5^{12}6^2$  ケージと表記)から結晶が形成されている. 例として構造 I となる二酸化炭素のケージの一部の模式図を図 1.1 に示した. ハイドレート中ではゲスト分子は一般に籠の中で「浮いている」状態で存在している. ゲスト物質がどのケージに入るかはゲスト分子の大きさによって決定される. ゲストの分子径とケージの内径の比が 0.78 以上の場合ケージを十分に安定させることができ, この比が 1.0 を数%越えてしまうと, そのゲスト分子はケージの中に入ることが出来ない(Sloan and Fleyfel, 1991). 強い相互作用を持たない炭化水素などをゲストとするハイドレートではゲスト分子がどのケージに入り, どの構造をとるかは主に分子径によって決まる. ゲスト物質の分子径と生成するハイドレートの構造および占有するケージを図 1.2 に示す. ハイドレートの単位格子中には大ケージ, 小ケージそして構造 H においては中ケージが存在する. たとえば構造 I であれば  $5^{12}$  ケージが小ケージ,  $5^{12}6^2$  ケージが大ケージである. エタンが安定化できるケージは構造 I の  $5^{12}6^2$  ケージであり,  $5^{12}$  ケージに入ることはできないが,  $5^{12}$  ケージが空のままでも構造 I のハイドレートを形成することが出来る. 必ずしもすべてのケージにゲスト分子が取り込まれなければハイドレートを作れないわけではない. そのためクラスレートハイドレートを他の水和物と比較したときの特徴として, 組成が厳密に定まらないということが挙げられる. ゲスト物質が複数含まれる系においては最も分子径の大きいものがハイドレートの構造を決定するという性質がある. 特定のハイドレートを呼ぶ時にはゲスト物質の名称を「ハイドレート」の前に付けて呼ぶのが通例である. メタンをゲスト物質とするハイドレートは「メタンハイドレート」と呼ばれる. 複数のゲスト物質を含むハイドレートの場合はゲスト物質中の主成分または着目する成分の名称を用いることが多い.

表 1.1 クラスレートハイドレートのよく見られる構造<sup>a</sup>

結晶構造	構造 I		構造 II		構造 H		
	small	large	small	large	small	middle	large
表記法	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
単位構造中のケージ数	2	6	16	8	3	2	1
平均ケージ径 /Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94	4.04	5.79
水分子配位数	20	24	20	28	20	20	36
単位構造中の水分子数	46		136		34		

<sup>a</sup> (Sloan and Koh, 2007)をもとに作成

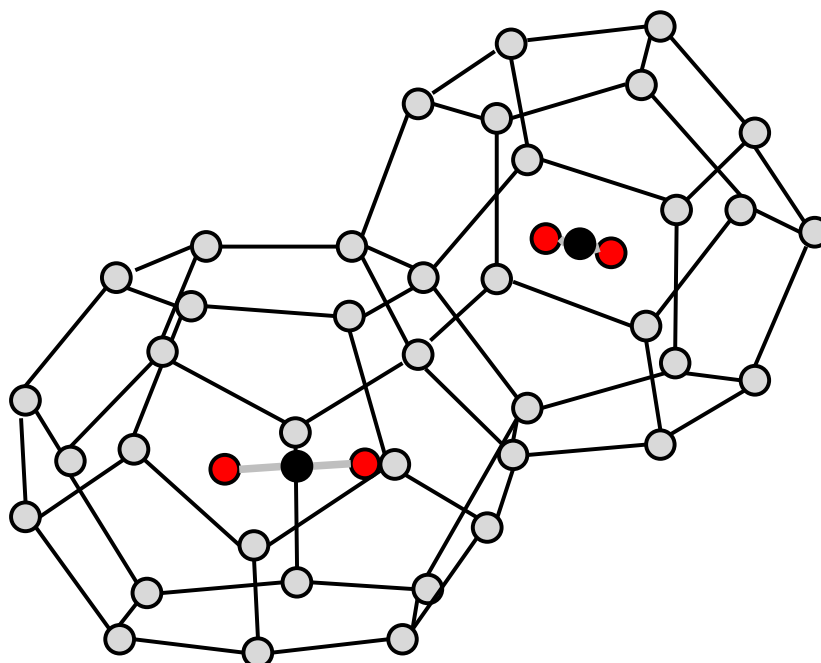


図 1.1 構造 I である二酸化炭素ハイドレートのケージの模式図。左側が構造 I の大ケージ、 $5^{12}6^2$ 、右側のケージが小ケージ  $5^{12}$  である。図中の灰色丸、赤丸および黒丸はそれぞれ水分子中の酸素原子、二酸化炭素中の酸素原子および炭素原子を、黒実線および灰色実線はそれぞれ水分子同士の水素結合および二酸化炭素中の結合を示す。水素原子は位置が決定できない(proton disorder)ため省略。ゲスト分子は立体籠状構造内部に「浮いている」状態で存在。(Takeya *et al.*, 2010)をもとに作成。

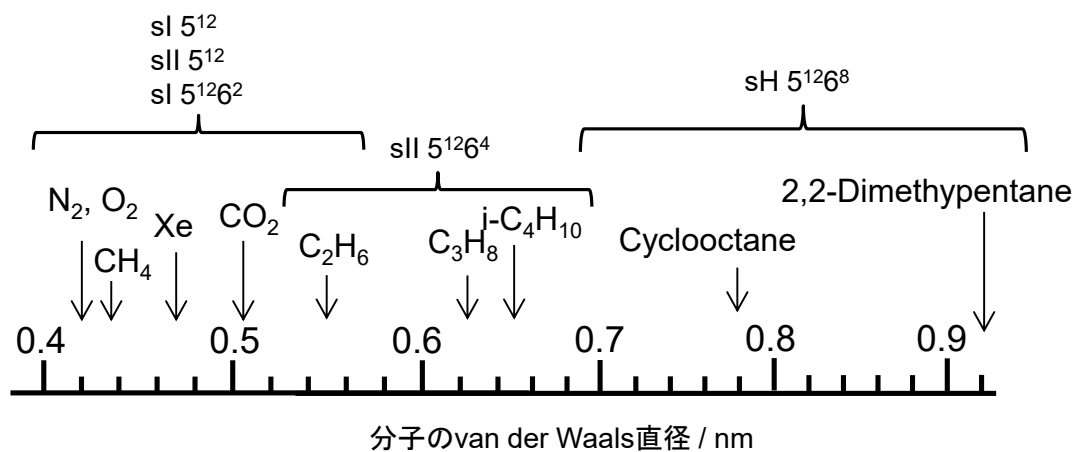


図 1.2 分子の van der Waals 直径と適合するケージおよび結晶構造.

(Sloan and Koh, 2007)をもとに作成.

## 1.2.2 クラスレート・ハイドレートと産業技術との関わり

### ・天然ガスパイプライン閉塞

1934年に天然ガスパイプライン閉塞の原因が天然ガスとそれに付随する水から生成するハイドレートであることが確認(Hammerschmidt, 1934)されて以降、オイルメジャーの資金を背景にハイドレートによる閉塞防止を目指した研究がアメリカを中心に行われてきた。パイプライン中でハイドレートが生成するかどうかはハイドレートが熱力学的に安定であるか（パイプライン内の温度圧力条件が生成しうる天然ガスハイドレートの相平衡条件に比べて低温高压であるか）および水が存在するかによって決まる。最も単純なパイプライン閉塞防止法は採掘した天然ガスをよく脱水することである。これはすなわちパイプライン内に水が存在しない状態を作り出すことでハイドレートの生成を防止する方法である。これは実行できるなら確実な方法であるため天然ガスの輸送パイプラインでは広く用いられる一方で水が天然ガスに随伴して出る生産井の掘削パイプラインでは実行が困難である。このような場合ではパイプライン内の温度圧力条件をハイドレートが生成しない条件にすることで閉塞を防止している。近年ではパイプライン閉塞メカニズムのモデル化が進み、パイプライン内においてハイドレートの生成・成長・凝集を経てパイプラインが閉塞すると考えられている。つまりパイプライン内の温度圧力をハイドレートが生成しない条件にすることは上記の3過程のうち生成を防止していることになる。近年ではハイドレートの核生成を阻害する阻害剤(Inhibitor)を添加する技術が用いられている(Koh *et al.*, 2002)。パイプラインにアルコール類や糖類などを添加すると水の凝固点降下と同様に水の化学ポテンシャルが低下しハイドレートの相平衡条件は低温高压側へとシフトする(Chun and Lee, 1999; Lee *et al.*, 2013)。このことを利用してパイプライン内の温度圧力条件がハイドレートの相平衡条件よりも高温低压となるようにしてハイドレートの生成を阻害する。現在のところコストおよび阻害効率の観点からメタノールが熱力学的阻害剤として最もよく用いられている(Sloan and Koh, 2007)。1972年におけるソビエト連邦(当時)の例では1000 m<sup>3</sup>(標準状態)の天然ガスに対し0.3 kgのメタノールを添加していたと報告されている(Makogon, 1981)。北海ガス田においてはメタノールの使用量がMakogon (1981)が報告したメタノール使用量よりガスの体積あたりで一桁程度多いことが示唆されている(Stange, Majeed and Overa, 1989)。メタノールをはじめとする熱力学的阻害剤は系にmass%オーダーで添加し使用量が多いため経済性に乏しくより効率的な閉塞防止策が求められている。界面活性剤には系にppmオーダーで添加するだけでハイドレートの凝集を防止する作用があると報告されている(Wu *et al.*, 2014)。近年では界面活性剤の動的生成阻害剤(kinetic inhibitor)としての利

用が検討されている。

#### ・ガス分離

近年、世界的なエネルギー需要の拡大に伴い、品質面で劣る天然ガス田や新たなエネルギーリソースとしてコールベットメタンなどの開発が進んでいる。これらから生産される天然ガスは炭化水素のみを含むわけではなく窒素や硫化酸化物などの不燃成分を含むためそれらを分離する技術が求められている。その技術の一つとしてハイドレートを利用する分離技術が考えられている(Akatsu *et al.*, 2013; Tomita, Akatsu and Ohmura, 2015)。これはハイドレートのゲスト選択性を用いたもので、ハイドレートの生成分解を利用して炭化水素を二酸化炭素、硫化水素あるいは窒素などの不純物から分離し濃度を高められると期待されている。ハイドレートのケージへの入りやすさはゲスト物質ごとに異なるので、混合ガスからハイドレートを生成すると、ケージへ入りやすい物質がハイドレート相に多く取り込まれ、ケージへ入りにくい物質は気相に多くとどまる(Tomita, Akatsu and Ohmura, 2015)。このようにして混合ガス中の目的とする物質の濃度をガス相あるいはハイドレート相において高めることが可能になる(Kamata *et al.*, 2004; Tsuji *et al.*, 2005; Nakajima *et al.*, 2011; Akatsu *et al.*, 2013; Veluswamy *et al.*, 2016)。

#### ・オゾンの輸送・貯蔵

水素のように極端に小さい分子以外のほとんどのゲスト分子はハイドレートのケージに1分子ごとに取り込まれる。これを利用してオゾンなどの自己分解性を有する不安定な分子の貯蔵を行うことが提案されている(Muromachi *et al.*, 2010, 2011, 2013; Nakajima *et al.*, 2011; Muromachi, Ohmura and Mori, 2012; Shishido *et al.*, 2014)。オゾンは高い酸化力を持ちかつオゾン分子同士の衝突により自然に酸素へと分解することから食品、衛生や半導体分野において殺菌剤として利用されている。自己分解性により残存性が低いというメリットがあるがその反面自己分解性により輸送貯蔵が困難でありオゾンが必要な時場所で生成する必要があるため、その有用性に反して利用が広がっていない。昨今家畜感染症や人畜共通感染症が世界的な広がりを見せている。オゾンは細胞膜や核酸を酸化させるためエンベロープを持たないウイルスや細菌に対しても有効に作用すると考えられる。オゾンを輸送貯蔵できれば産業上、衛生上のインパクトは大きく人類の幸福に大きく貢献できる。従来オゾンを水中に気泡として取り込んだオゾン氷がオゾンの輸送貯蔵手段として研究されてきた(Yoshimura, Koyama and Inada, 2003)が、保存期間(3日)・貯蔵濃度(質量分率 $\sim 10^{-4}$ )ともに実用

的ではなかった。オゾンがハイドレートのゲストとなることは古くから知られていたが (McTurk and Waller, 1964), ハイドレート生成に低温・高圧が必要となるため重要視されなかった。ハイドレートの研究が進むと、ハイドレートには「自己保存(self-preservation または anomalous preservation, 1.4.2 節にて詳述する)」と呼ばれる 253.2 K・大気開放下といった冷凍庫相当環境において熱力学的に不安定にもかかわらずハイドレートの分解が抑制される現象があることが明らかになった(Yakushev and Istomin, 1992)。すなわちオゾンを経由してハイドレート化することにより、オゾンが 1 分子ごとにケージに取り込まれるため分解が抑制されかつ実用上実現可能な温度圧力条件で輸送可能であると考えられた。そのためオゾンハイドレートの相平衡条件(Muromachi, Ohmura and Mori, 2012)および保存性測定(Nakajima *et al.*, 2011, 2012), ハイドレート中のオゾン濃度の高濃度化実験(Shishido *et al.*, 2014)および相平衡条件およびオゾン濃度推算のための統計熱力学モデリング(Muromachi *et al.*, 2013)が行われた。その結果、オゾンハイドレートは生成直後で最大質量分率 0.0215 のオゾンを取り込み可能であり(Shishido *et al.*, 2014), 21 日間家庭用冷凍庫相当環境においてオゾンを保存可能であること(Muromachi *et al.*, 2010; Nakajima *et al.*, 2011)が示された。オゾンハイドレートの研究は基礎的な熱物性および生成分解の動特性が解明されたばかりである。世界全体における人類の衛生環境のためにハイドレート分解の動特性解明および実装に向けたオゾンハイドレートのシステムエンジニアリング的研究が進むことが期待される。

#### ・相変化蓄熱媒体

ハイドレートはゲスト物質によって質量あたり氷と同程度から 1.5 倍程度の生成・分解熱を持つ。この物性を活用し蓄冷技術としても用いられている(Ogoshi and Takao, 2004)。すなわち夜間にハイドレートを生成し、昼間に分解させ、冷風を得るということである。電力需要は昼夜で差があり特に夏季に顕著になる。夏季において昼間は冷房需要が多いため夜間に比べ電力需要が大きい。先進諸国において電力会社は停電を起こすことは社会的に許容されないため数十年に一度の酷暑日に備えて発電設備を用意する必要がある。昼夜の電力需要差に伴う発電設備のストップ&ゴーを繰り返すことは発電設備の負担となり、過大な設備投資と合わせて電気料金への転嫁という形で市民生活に影響する。夜間の余剰電力をなんらかの方法で蓄え昼間に使用することがこの問題を解決する一つの手法である。蓄エネルギー技術の開発は現在供給が不安定である再生可能エネルギーの利用拡大に向けても求められている。

エネルギー貯蔵密度および大規模化の観点から有望とされるのがハイドレートをを用いた

相変化蓄熱である。ハイドレートの中でもゲストの陰イオンがケージの一部を置換するイオン性セミクラスレートハイドレート(ionic semi-clathrate hydrate)の相平衡条件は大気開放下で 278 K から 290 K であるため、イオン性セミクラスレートハイドレートはエアコンディショニングに適した蓄熱物質である。これらのセミクラスレートハイドレートの質量あたりの生成分解熱はおおむね 200 kJ/kg であり、これは氷の約 6 割である (Yamauchi, Arai, *et al.*, 2017; Yamauchi, Yamasaki, *et al.*, 2017)。セミクラスレートハイドレートを相変化蓄熱媒体として用いた場合、相変化温度が氷に比べて高く環境温度との温度差が小さいため、生成時におけるヒートポンプの COP が高いため生成に必要なエネルギーが少なくて済む。そのためイオン性セミクラスレートハイドレート蓄熱システムはエネルギー効率の観点から有利であると考えられ、相平衡条件および生成分解エンタルピー (Suginaka *et al.*, 2012; Kobori, Muromachi and Ohmura, 2015) や結晶学的物性 (Muromachi *et al.*, 2014, 2016) の解明が行われた。物性に基ついたシステムエンジニアリングが期待される。

#### ・天然ガスの輸送・貯蔵

高いガス包蔵性を利用したハイドレートの天然ガスの輸送貯蔵媒体としての利用が提案されている。メタンハイドレートは大気圧下では  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  にて分解してしまうが、自己保存性を用いることで  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  程度にて分解を抑制し輸送できると期待されている (Takeya, Yoneyama, *et al.*, 2012)。ハイドレートは一般には相平衡条件より高温ないしは低圧の熱力学的に不安定な温度・圧力では分解してしまう。しかしいくつかの種類 of ハイドレートは氷点下温度域においては熱力学的に不安定な温度・圧力にもかかわらず分解が抑制されることが確認されている (Takeya *et al.*, 2001; Takeya and Ripmeester, 2008)。これはハイドレートの「自己保存(self-preservation または anomalous preservation)」と呼ばれている。ハイドレートの「自己保存」については 1.4.2 節にて詳述する。LNG(液化天然ガス)として天然ガスを輸送する場合は  $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$  の極低温まで冷却するエネルギー、極低温に耐えうる専用タンカーの建造が必要となり設備投資コストが莫大となるため中小ガス田の開発には適さない。ハイドレート化天然ガス(NGH)は天然ガスの貯蔵密度は LNG の 1/4 程度であるが、設備投資や輸送時の温度維持のためのコストなどを総合的に検討すると、コストが低く抑えられ、中小ガス田の開発に適していると考えられている。

#### ・ヒートポンプ・熱機関の作動媒体

ハイドレートの高いガス包蔵性、大きい生成分解熱を利用してハイドレートを作動媒体

とする熱機関・ヒートポンプが提案されている(Ogawa *et al.*, 2006; Ohfuka and Ohmura, 2016). 家庭用冷房を想定した温度において HFC-32+シクロペンタンハイドレートを用いたヒートポンプサイクルの実機を想定した冷凍機動作係数 (COP) が算出された(Ogawa *et al.*, 2006). COP は 8.0 と算出されたことからハイドレートヒートポンプは有望であるといえるが, その際にハイドレートヒートポンプサイクルの熱力学的解析はされておらず COP とハイドレートの熱物性の関係は明らかになっていない. ハイドレートを作動媒体とする熱機関の熱力学的解析が行われハイドレートの熱物性と熱機関の効率の関係が定式化された(Ohfuka and Ohmura, 2016). ハイドレート熱機関の効率は 100 °C 以下の未利用熱を高温熱源とする低温度差発電の作動媒体として有望だと考えられているアンモニアランキンサイクルと同じ温度域においてに匹敵することを示した.

近年人口増加などを背景に冷凍食材および加工食品の需要が増加し, それに伴い冷凍機の需要も増加している. 氷点下温度域においては冷凍機の作動媒体はハイドロフルオロオレフィン(HFO), アンモニア, フロン類などが用いられている. 現在用いられているあるいは検討されている作動媒体は環境影響が大きい, 温暖化係数が大きい, オゾン層を破壊する恐れがあるなどの問題がある. また冷凍機のうちマグロ冷凍庫(218 K)などの比較的低温にて用いられるものは冷凍機動作係数(COP)が小さく, 1 を下回っている(Boone and Machida, 2011). 従来用いられてきた冷凍機と同程度あるいはそれ以上の COP を持ちかつ低環境負荷を実現可能と提案されている冷凍サイクルがハイドレートを作動媒体とするハイドレート冷凍機である(Ogawa *et al.*, 2006). ハイドレートの熱物性はゲスト物質により異なるため, ゲスト物質を適切に選択することで高成績係数かつ低環境負荷を実現するハイドレート冷凍機を実現できる可能性がある. これに関連して相平衡条件の測定をはじめとした熱物性研究が氷点以上の温度 (Imai *et al.*, 2006, 2007; Takeuchi, Ohmura and Yasuoka, 2009)あるいは氷点下温度域において(Makogon and Sloan, 1994; Yasuda and Ohmura, 2008; Mohammadi and Richon, 2011)行われている.

#### ・消火剤

ハイドレートは生成分解熱が大きく不活性ガスである二酸化炭素を大量 (標準状態に比べて約 160 倍の密度(Udachin, Ratcliffe and Ripmeester, 2001))に取り込むことから, 二酸化炭素をゲストとする二酸化炭素ハイドレートの消火剤としての利用が検討されている(Hatakeyama *et al.*, 2009). 二酸化炭素ハイドレートを消火剤として用いる際にはハイドレート, 水, 二酸化炭素の顕熱およびハイドレートの分解熱・水の蒸発熱による系の温度低下に



加え二酸化炭素が大量に放出されることによる酸素の遮断により効率的に消火できると期待されている。二酸化炭素ハイドレートによる消火の実用化に向けては二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーの算出や保存性および分解の動特性の解明が求められる。

#### ・固形炭酸食品

二酸化炭素ハイドレート中の二酸化炭素密度は  $298 \text{ kg/m}^3$  であり、標準状態の二酸化炭素ガスの約 160 倍(Lemmon, Huber and Mclinden, 2013),  $0.3 \text{ MPa} \cdot 283.15 \text{ K}$  における炭酸水中の二酸化炭素濃度( $6 \text{ kg/m}^3$ )(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)の約 50 倍である。その特徴を活かして二酸化炭素ハイドレートを固形炭酸食品として利用することが検討されている(Peters, Smith and Brisson, 2010, 2012, 2013)。二酸化炭素ハイドレートの相平衡条件は  $253.0 \text{ K}$  において  $516 \text{ kPa}$  である(Yasuda and Ohmura, 2008)ため、熱力学的に安定な条件において二酸化炭素ハイドレート炭酸食品を輸送貯蔵するのは実用上不可能である。ハイドレートに特有な氷点下温度域にでは熱力学的に不安定な温度においてもハイドレートの分解が抑制される「自己保存」効果を用いるとこの実用上の困難を解決できる。ハイドレート炭酸食品としての利用に向け家庭用冷凍庫相当環境( $253 \text{ K}$ , 大気開放下)において純(糖類と共存しない)二酸化炭素ハイドレートサンプル(Sun *et al.*, 2011)およびスクロースと共存する二酸化炭素ハイドレートサンプル(Sato *et al.*, 2014)の保存性測定が行われた。いずれのハイドレートサンプルも熱力学的に不安定な家庭用冷凍庫相当の温度条件においても保存されたことからハイドレート炭酸食品は輸送貯蔵の観点から実用可能といえる。

### 1.2.3 クラスレートハイドレートと天体環境

ハイドレートは水とゲスト分子から構成され、ゲスト分子を高密度(常温常圧で気体であるゲスト物質の場合最大約 160 倍の密度)で取り込みうる(Udachin, Ratcliffe and Ripmeester, 2001)ため、天体において大気や水の貯留源となっていて気候変動や大気循環に影響している可能性が指摘されている(Miller and Smythe, 1970; Osegovic and Max, 2005).

#### ・非在来型天然ガス

ハイドレートは低温高圧にて安定に存在しうる。地球上においては水が存在し低温高圧になる海底においてメタンを主成分とするハイドレートが存在していて、メタン埋蔵量は少なくとも標準状態換算で  $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$  と見積もられている(Milkov, 2004)。海底に存在するハイドレートには高濃度メタン(モル分率 0.99 以上)が含まれているためメタンハイドレートと呼ばれる。海底メタンハイドレート中のメタンの起源は海底火山由来、微生物由来などと考えられているが、解明されていない。メタンハイドレートは現在非在来型天然ガスとして掘削に向けて技術開発が行われているが主に海底における技術的困難およびコスト面から実用化に至っていない。

メタンハイドレートは資源としての側面だけではなく地球における炭素貯留源である側面も持つ。ハイドレート中で固定されているメタンは現在までに確認されている天然ガス埋蔵量の約 10 倍であるため、もし海底に存在するメタンハイドレートが分解すれば多量の炭素が大気中に放出され、平均気温の上昇をもたらす可能性がある。そのためメタンハイドレートの資源としての積極的な利用に向けてはその影響を十分に考慮したうえで、炭素貯蔵・隔離の方策を検討していく必要がある。

#### ・二酸化炭素隔離 (CCS)

地球温暖化の主たる要因とされている二酸化炭素を大気から分離し、地中や海洋に注入・隔離し大気中の二酸化炭素濃度を減少させることが提案されている。二酸化炭素の地中貯留は地質中の帯水層に二酸化炭素を圧入することにより行われる。海洋では水深 4000 m 付近では海水と液体二酸化炭素の密度が逆転し液体二酸化炭素の密度が大きくなるため二酸化炭素を力学的に安定に隔離できると考えられている(House *et al.*, 2006)。海洋では地熱の影響が少なく低温高圧となるため二酸化炭素が海水と反応しハイドレート化すると考えられている(Oya, Aifaa and Ohmura, 2017)。その際生成したハイドレートが液化二酸化炭素層を覆い液体二酸化炭素の海水への溶解を抑制できる可能性がある。二酸化炭素海洋貯留の安

定性や環境影響評価においては水中で溶解しているゲストから生成するハイドレートの生成ダイナミクス、結晶モルフォロジーが重要となる。

- ・過去の大気貯留源

低温になる地球の極地やグリーンランドの氷床中にもハイドレートが自然に存在することが確認されている。南極やグリーンランドでは降り積もった雪の上にさらに雪が降り積もることで圧力が上昇し、雪が氷となり氷床が形成される。このとき氷床の内部には、雪の結晶の隙間に存在していた空気が気泡として取り込まれる。氷床中の気泡は過去の大気組成を知る直接的な手掛かりとなるため南極において掘削調査が行われている(Ohno, 2004)。氷床の形成後、さらに上に雪が積もり氷床内部の圧力が上昇すると氷床内にてハイドレートが生成し(Miller, 1969; Uchida *et al.*, 2014)、圧力の上昇に伴い最終的には気泡がすべてハイドレート化し消失する。混合ガスからハイドレートが生成する場合には、多くの場合ゲスト物質の組成がガス相とハイドレート相の間で異なる(Englezos, 1993; Kondo *et al.*, 2010; Tomita, Akatsu and Ohmura, 2015)。そのため氷床コアの分析により過去の大気組成を推定する場合には、気泡のみを分析するのではなくハイドレートの影響を考える必要がある。

ハイドレートは地球以外の太陽系の天体にも存在すると指摘されている。火星においては二酸化炭素ハイドレートが(Longhi, 2006)、土星の衛星であるタイタンにはメタンハイドレートが(Osegovic and Max, 2005)、冥王星には希ガスハイドレートが(Mousis *et al.*, 2013)存在すると考えられている。天体においてハイドレートは水蒸気、液体の水、氷とも違う第4の水の存在形態となって天体環境や大気循環に影響している可能性がある。火星においてはメタンはわずかな寿命しか持たず直ちに分解してしまうにもかかわらずメタンが大気中に含まれていることが確認されている(Glein, 2015)。タイタンでは地表に液化メタンが存在することがカッシーニ衛星により確認されている(Barnes *et al.*, 2006)。一般にメタンが大気中に存在していることは活火山が存在する、または生命が存在する、あるいはその両方が存在することを示唆している。しかし現時点においてこれらの天体におけるメタンの起源は明らかになっていない。メタンハイドレートがこれらの天体上に存在するのであれば高いガス包蔵性により過去のこれらの活動により発生したメタンを貯留し現在放出している可能性がある。ハイドレートは高いガス包蔵性を持つため、ハイドレートの生成分解に伴い天体の大気を大量に吸収放出する可能性がある(Davies *et al.*, 2016)。ハイドレートが天体の表面近くで夏あるいは昼に分解し冬または夜に生成するならば、ハイドレートは天体においてメタンや二酸化炭素などの温室効果ガスを吸収・放出し大気循環や気候変動に影響して

いる可能性がある(Herri and Chassefière, 2012). ハイドレートが地殻内に存在する場合には力学的影響を与える地盤の構成要素となっている可能性がある. そのため天体環境温度である氷点下温度域における相平衡条件および生成分解の動特性は地学や宇宙物理学において基盤となる.

### 1.3 クラスレートハイドレートの熱物性

ハイドレートは各々のハイドレート生成系における相平衡条件より低温ないしは高圧条件下にて熱力学的に安定となる。熱力学的に安定な条件においてハイドレートは生成・成長しうる。そのためハイドレートが関連する技術開発や天体環境にハイドレートが与える影響の理解においてはハイドレートの熱物性が重要となる。本節ではハイドレート生成系の熱力学を解説し、現在までに報告された熱物性についてレビューする。

#### 1.3.1 クラスレートハイドレート生成系の熱力学

相平衡とは複数の相の間で熱力学的に平衡になることである。熱力学的な平衡とは各相において各成分の温度、圧力およびモル Gibbs エネルギーが等しい状態であることを意味する。

ハイドレートは熱力学的には相として扱われる。ハイドレートの相平衡条件とは気相、液相または固相のうち 1 つ以上の相とハイドレート相とが共存し、各相の成分の比が変化しない温度圧力条件のことである。相平衡条件は系の相の数  $P$ 、および系を構成する成分の数  $C$  によって Gibbs の相律と呼ばれる(1.1)式より自由度  $F$  が決定する。

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

2 成分系の気相、液相、ハイドレート相の 3 相平衡条件を考えると、その自由度は 1 となる。自由度が 1 の系であれば温度を固定すると相平衡圧力は 1 点に定まり 3 相が共存可能な温度圧力条件は 1 本の曲線で表すことが出来る。ハイドレート生成系の相平衡状態図は一般に圧力-温度線図で表される。生成条件において単体では気体であるゲスト物質と水の 2 成分系における相平衡条件を表した模式図を図 1.3 に示す。ここで  $V_g$  はゲスト物質を主成分とする気相、 $L_g$  はゲスト物質を主成分とする液相、 $H$  はハイドレート相、 $L_w$  は水を主成分とする液相、 $I$  は水の固相(氷)を指す。この図においては  $L_w-H-L_g$  は  $L_w$ ,  $H$ ,  $L_g$  が存在する 3 相平衡条件、 $L_w-H-V_g$  は  $L_w$ ,  $H$ ,  $V_g$  が存在する 3 相平衡条件、 $I-H-V_g$  は  $I$ ,  $H$ ,  $V_g$  が存在できる 3 相平衡条件を示している。2 成分系で  $L_w-L_g-H-V_g$  あるいは  $L_w-H-V_g-I$  の 4 相平衡を考えると相平衡条件の自由度は 0 となり、4 相平衡の温度圧力条件はただ 1 点に定まり、それぞれ図 1.3 内の  $Q_1$ ,  $Q_2$  点が 4 相平衡条件を表す。 $P-T$  線図上においてハイドレートが安定に存在できる領域は図 1.3 内では実線の左上領域である。一般に、ゲスト物質のハイドレートの生成条件はより高温低圧側でハイドレートを生成できる別のゲスト物質と混合することにより、高温低圧化させることが出来る(van der Waals and Platteeuw, 1959; Murayama, Takeya and Ohmura, 2014; Fukushima *et al.*, 2017).

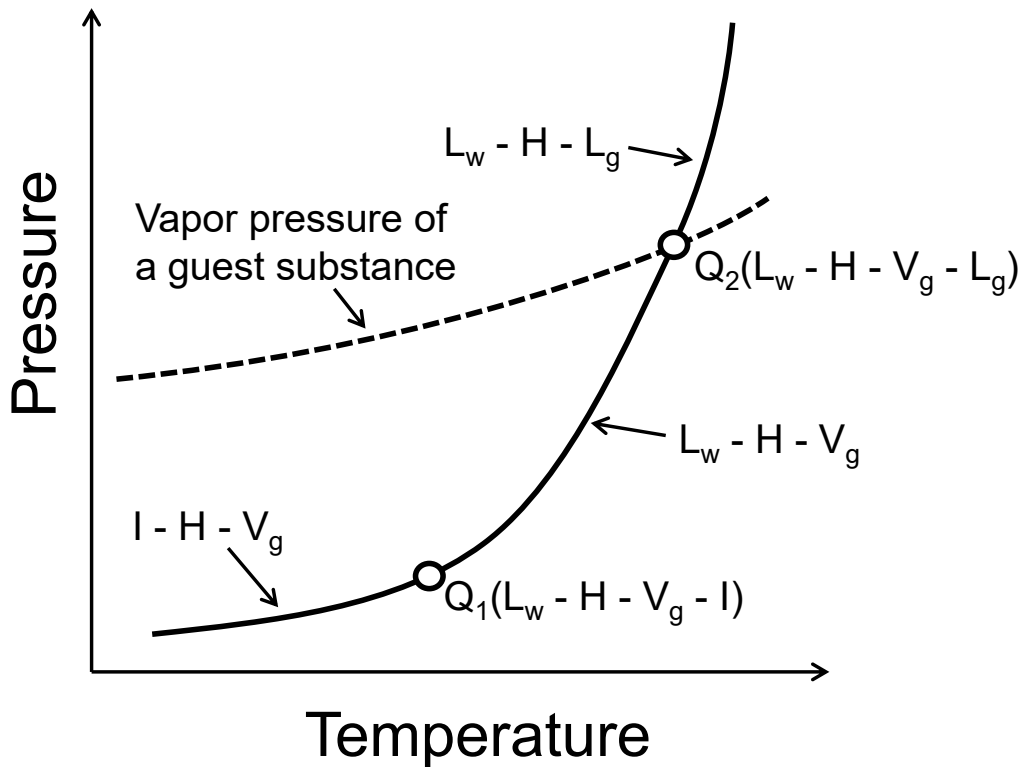


図 1.3 水と 1 成分のゲスト物質を想定した圧力–温度線図上における相図. I は氷相を,  $L_w$  は水溶液相を,  $L_g$  はゲストの液相を,  $V_g$  はゲストの気相を, H はハイドレート相を示す.

天然ガスの各成分や希ガス類については, 氷点より高い温度域においては相平衡条件の実験値の蓄積が多数ある(Sloan and Koh, 2007). 一方で氷点以下の温度域において報告例は限られていて, 相平衡条件の報告がされていない温度域も存在する(1.3.2 節にて述べる). これはハイドレート研究は石油・天然ガスパイプライン閉塞問題との関わりにより大きく進歩したため, 氷点より高い温度域において優先的にハイドレートの相平衡条件をはじめとする熱物性が測定されたためであると考えられる.

相平衡条件の実験値から相平衡条件やハイドレートの生成・分解熱を計算する式として, Gibbs-Duhem の式から熱力学的に厳密に導かれ(1.2)式の形で表わされる Clapeyron 式がある.

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} \quad (1.2)$$

ここで,  $\Delta s$ ,  $\Delta v$ ,  $\Delta h$  はそれぞれ相変化時におけるゲストの物質あたりエンタルピー変化, 体積変化, エンタルピー変化,  $P$ ,  $T$  は相平衡圧力・温度である. Clapeyron 式から相平衡条件の  $P$ - $T$  線図上における傾きと相変化エンタルピーの間には熱力学的な相関が存在することがわかる.

Clapeyron 式は熱力学的に厳密であるが、相変化に伴う体積変化の項が存在するため実用上扱いにくい。ガスゲストと固体あるいは液体の水分子からハイドレートが生成すると考えた場合には  $\Delta v = v^{\text{hyd}} - (v^{\text{gas}} + v^{\text{ice/liquid}})$  と書ける。一般に  $v^{\text{gas}} \gg v^{\text{ice/liquid}} \sim v^{\text{hyd}}$  であるため  $\Delta v \cong v^{\text{gas}}$  と近似できる(高圧ではガスの密度が上昇し比体積が減少すること、ガスの水(液)への溶解量が多くなるため近似が成立しないことがある(Yoon *et al.*, 2003; Anderson, 2004))。気体の比体積は気体の状態方程式より  $v^{\text{gas}} = zRT/P$  と書ける。ここで  $z$  は気体の圧縮係数、 $R$  は一般気体定数である。圧縮係数はいくつかのガス種により異なるパラメーターを用いて記述された温度と圧力の関数である状態方程式(van der Waals 型の cubic equation など) を解くことによって算出できる。 $v^{\text{gas}} = zRT/P$  を(1.2)式に代入し変数分離により両辺を積分すると Clausius-Clapeyron 式として知られる(1.3)式が得られる。

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h}{zR} \quad (1.3)$$

ここで、 $\Delta h$  はハイドレート生成時のゲストの単位量あたりのエンタルピー変化、 $z$  は気体の圧縮係数、 $R$  は一般気体定数である。 $\ln P - 1/T$  線図に相平衡条件の実験値をプロットした時の傾きが(1.3)式に相当する。すなわち測定した相平衡条件の  $\ln P - 1/T$  線図上における傾きを決定することにより、任意の温度圧力における相平衡条件を推算できる。この時相平衡条件を内挿あるいは外挿することになる。 $\ln P - 1/T$  線図上における傾きを算出する際に相平衡条件の直線近似を用いる場合には(1.3)式を適用する温度域において圧縮係数を一定とみなしてよいか検討が必要である。ある温度圧力において外挿により相平衡条件を推算する場合は本質的に不確実性が伴うため取り扱いには注意が必要である。例えば低温において氷が相転移を起こすよう(Falenty, Hansen and Kuhs, 2014)にハイドレートも低温条件において結晶構造の変化を伴う相転移を起こすことが確認されている(Fukushima *et al.*, 2017)。相転移が発生すると(1.3)式の右辺にある  $\Delta h$  が変化するため、 $\ln P - 1/T$  線図上における傾きが変化し、Clausius-Clapeyron 式に基づく外挿では相平衡条件を予測できない。とはいえ、現在よく知られている気体に対しては精密な状態方程式モデルが存在し、簡便に圧縮係数が計算できる。例えば NIST(National Institute of Standard and Technology)が開発した NIST Standard Reference Database 23, 通称 REFPROP(Lemmon, Huber and McLinden, 2013)や九州大学が開発した PROPATH (PROPATHGroup, 2008)などがある。そのため相平衡条件の実験値よりハイドレートの生成・分解熱を算出することが広く行われている(Yoon *et al.*, 2003; Jin *et al.*, 2011)。

ハイドレート生成系の相平衡条件予測には先に述べた Clausius-Clapeyron 式を用いる手法の他に統計熱力学モデルを用いる方法がある(van der Waals and Platteeuw, 1959)。統計熱力学

モデルではハイドレートのケージへのゲスト分子の取り込みを Langmuir の等温吸着に見立てることでハイドレート相の水分子のモル Gibbs エネルギーを計算する. それにより計算されたハイドレート相と液相または固相の水のモル Gibbs エネルギーとの釣り合いを考えることによりハイドレートを含む系の相平衡条件を推算することを可能にした. 統計熱力学モデルでは相平衡条件推算パラメータを実験的に得たハイドレート生成系の相平衡条件にフィッティングさせることにより定める (Avlonitis, 1994; Mehta and Sloan, 1996; Herri and Chassefière, 2012; Muromachi *et al.*, 2013).

ハイドレート生成系の相平衡条件予測には上で述べた Clausius-Clapeyron 式や統計熱力学モデリングにより行われる. いずれの手法においても, ハイドレート生成系の相平衡条件にフィッティングさせた式やモデルをもとに相平衡条件を予測する. そのためハイドレート生成系の相平衡条件を実験的に測定することは産業および科学の観点から意味を持つ.

### 1.3.2 クラスレートハイドレート生成系の相平衡条件

ハイドレートが熱力学的に安定になり生成しうる限界を示す相平衡条件はハイドレートが関連するエネルギー技術および天体環境の理解の基盤となる熱物性である.

現在までにパイプライン閉塞, 地球・タイタンの炭素循環に関わっているメタンハイドレートや CCS の機能材料や固形炭酸食品としての利用が検討されまた火星の炭素循環に関わっている可能性のある二酸化炭素ハイドレートの相平衡条件が測定されてきた.

#### ・メタンハイドレート生成系

メタンハイドレートは天然ガスの主成分であり温室効果ガスでもあるメタンをゲストとするハイドレートであるためパイプライン相当の温度域 (~300 K) から天体相当の温度域 (~150 K) まで相平衡条件が測定されてきた. メタンハイドレート生成系の相平衡条件を図 1.4 に示す. 氷点以上の温度域においては産業的な要請により測定が重点的に行われてきたため, 測定されて相平衡条件間の矛盾や不一致は現在までに解消され顕著には見られない. 一方氷点下温度域においては天体におけるハイドレートの存在可能性を背景として研究が行われたため比較的低温 (~200 K) においては測定が 1970 年代にはすでに測定が行われていたものの, 相平衡条件の報告は少ない. さらに 218.15 K から 243.15 K の温度域において相平衡条件の報告が存在しない. この温度域は火星の表面や地中あるいはタイタンの地中に相当し, ハイドレート冷凍機の想定作動温度域の一つでもある. 相平衡条件測定に用いる実験装置は 200 K 程度の低温であればメタンハイドレートの相平衡圧力がおよそ大気圧である



ため簡便なもので済むのに対し、温度が上がるにつれて相平衡圧力も上昇するため耐圧圧力容器が必要となる。圧力容器のシール材として広く用いられるニトリルゴムなどの O リングは低温(240 K 程度)において硬化しシール材としての用をなさなくなる。そのため 240 K 以下の温度域における相平衡条件測定では汎用的な圧力容器を用いることはできない。メタンハイドレートの相平衡条件測定において 200 K 以上では圧力容器が必要となり 240 K 以下では O リングが使用不可能になる。これは氷点下温度域においてメタンハイドレートの相平衡条件測定が活発に行われてこなかった一つの要因であると考えられる。

氷点以上の温度においては報告されたメタンハイドレートの相平衡条件はおおむね単一の曲線上に並んでいる。その一方 200 K 以下の温度域においては報告された相平衡条件は二つの曲線上に分かれて並んでいる。Falabella & Vanpee (1974)が報告した相平衡条件(図 1.4 中◇)と Makogon & Sloan(1995)が報告した相平衡条件(図 1.4 中□)は単一の曲線上に並んでいる一方で、Fray ら(2010)が報告した相平衡条件(図 1.4 中+)はそれと異なる傾きを持つ曲線上に並んでいる。氷点以上の温度においても過去には報告された相平衡条件間に不一致が存在した。そのためそれぞれ独立した複数の研究グループによりメタンハイドレートの相平衡条件が報告され、整理されることにより不一致が解消された。氷点下温度域においても同様に相平衡条件の不一致をなくしメタンハイドレート生成系の相平衡条件の信頼性を向上させるためにも相平衡条件を測定することが望ましい。

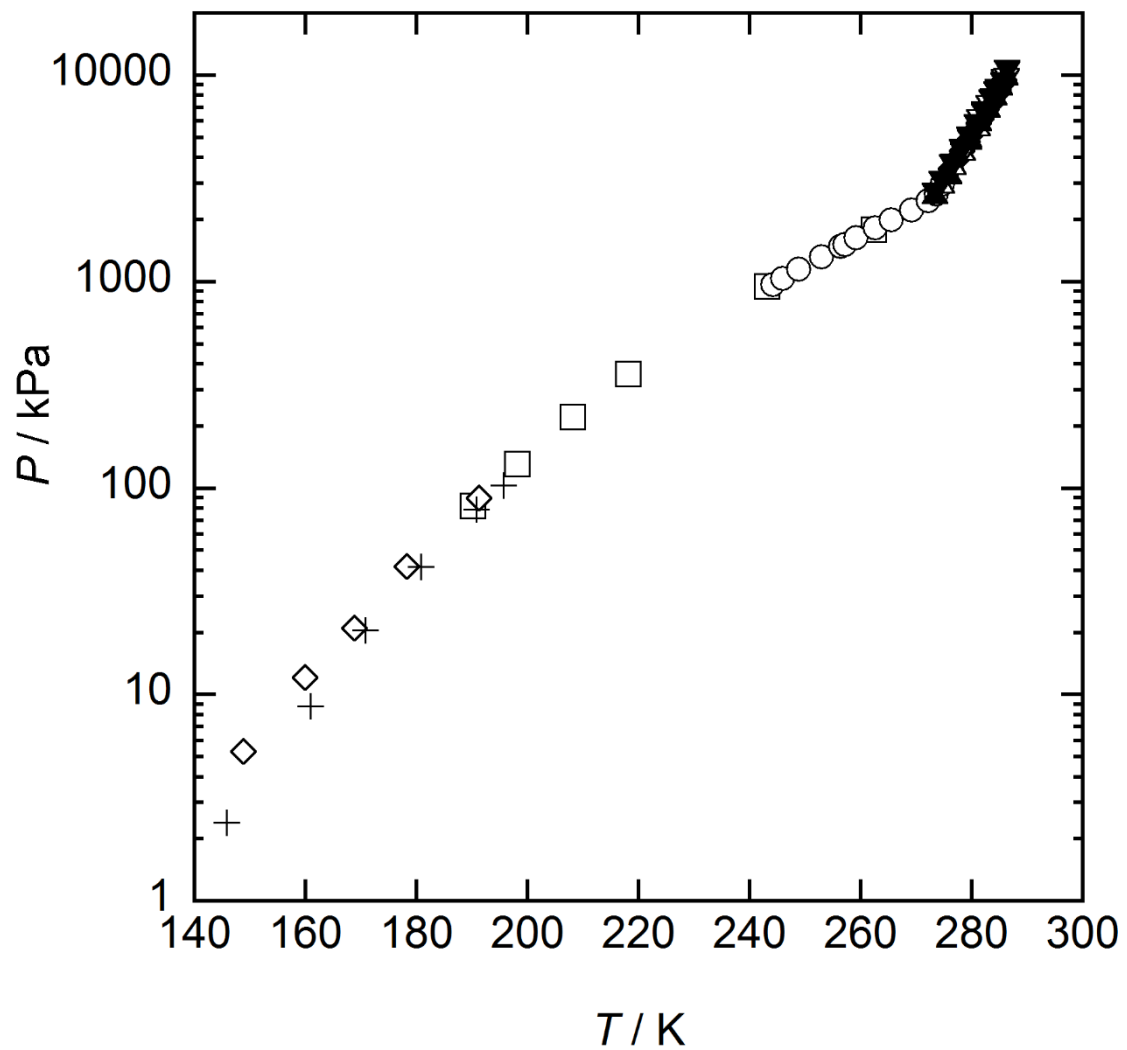


図 1.4 メタンハイドレート生成系における相平衡条件.  $\diamond$ , (Falabella and Vanpee, 1974);  $\blacktriangle$ , (De Roo *et al.*, 1983);  $\blacktriangledown$ , (Adisasmito, Frank and Sloan, 1991);  $\square$ , (Makogon and Sloan, 1994);  $\nabla$ , (Yang *et al.*, 2001);  $\blacklozenge$ , (Nakamura *et al.*, 2003);  $\triangle$ , (Ohmura, Uchida, *et al.*, 2003);  $\circ$ , (Yasuda and Ohmura, 2008);  $+$ , (Fray *et al.*, 2010).

・二酸化炭素ハイドレート生成系

二酸化炭素ハイドレートが火星において自然に存在している可能性(Miller and Smythe, 1970; Gainey and Elwood Madden, 2012)および二酸化炭素の海底貯留において液化二酸化炭素層の表面にて生成し液体二酸化炭素の漏出を防ぐ壁となる可能性(Oya, Aifaa and Ohmura, 2017)が指摘されている。産業技術においては標準状態ガスに比べて約 160 倍である二酸化炭素包蔵密度(Udachin, Ratcliffe and Ripmeester, 2001)および大きい生成分解エンタルピーを利用した熱機関・ヒートポンプの作動媒体としての利用(Ogawa *et al.*, 2006; Ohfuka and Ohmura, 2016)や、消火剤としての利用(Hatakeyama *et al.*, 2009)が提案されている。二酸化炭素ハイドレートの相平衡条件はそれらの技術開発や環境問題解決、天体環境理解の基盤の一つである。現在までに報告された二酸化炭素ハイドレート生成系の相平衡条件を図 1.5 に示した。メタンハイドレート生成系と同様に氷点より高い温度域において相平衡条件の報告が多くあり、一方氷点下温度域においても相平衡条件の報告がメタンハイドレート生成系と比較して多く存在する。二酸化炭素ハイドレート生成系では相平衡圧力がメタンハイドレート生成系に比べて低いため実験が容易であったこと、また火星という地球に一番近い天体において存在する可能性が早くから指摘されたことの両面から氷点下温度域において相平衡条件の測定・報告が進んだと考えられる。メタンハイドレート生成系と異なり報告された相平衡条件はおおむね単一の曲線に並んでいるが Larson(1955)が報告したデータ(図 1.5 中▷)は  $P$ - $T$  線図上において傾きが異なる。相平衡条件はおおむね文献値間の一致が良いが、二酸化炭素ハイドレート生成系においても 218.2 K から 244.5 K において相平衡条件の報告が存在しない。相平衡条件が単一曲線上に並んでいることから Clausius-Clapeyron 式に基づく外挿によりこの温度域における相平衡条件を求められると考えられるが、あくまで外挿であり相平衡条件が測定されることが望ましい。この温度域は火星表面に相当する温度であり、固形炭酸食品としての利用時の貯蔵温度やヒートポンプの想定動作温度でもある。

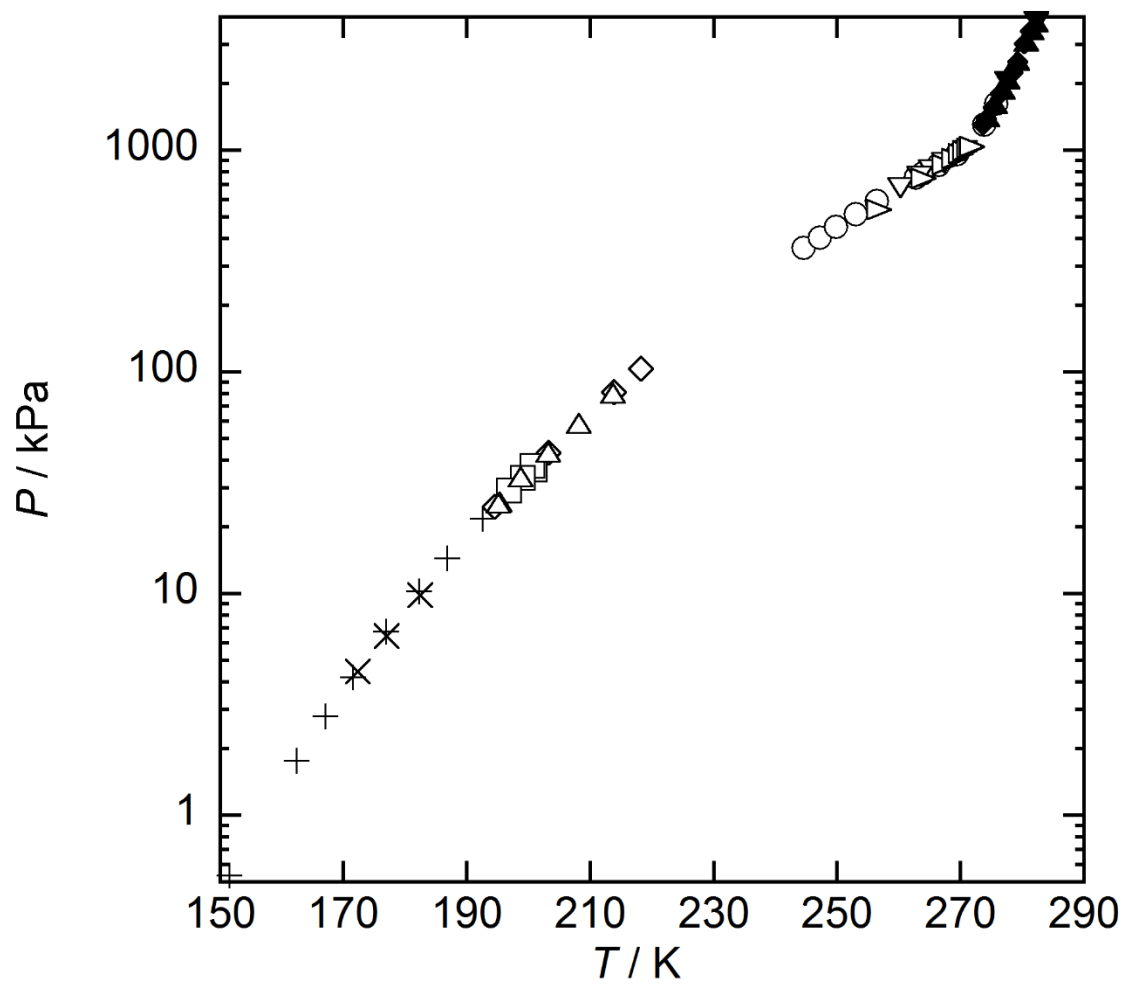


図 1.5 二酸化炭素ハイドレート生成系における相平衡条件.  $\triangleright$ , (Larson, 1955); +, (Miller and Smythe, 1970);  $\square$ , (Adamson and Jones, 1971);  $\diamond$ , (Falabella, 1975);  $\triangle$ , (Schmitt, 1986);  $\blacktriangle$ , (Adisasmito, Frank and Sloan, 1991);  $\blacklozenge$ , (Fan and Guo, 1999);  $\blacktriangledown$ , (Mohammadi, Anderson and Tohidi, 2005);  $\circ$ , (Yasuda and Ohmura, 2008);  $\times$ , (Fray *et al.*, 2010);  $\nabla$ , (Mohammadi and Richon, 2011).

### 1.3.3 クラスレートハイドレートの生成分解エンタルピー

水(液)とゲストガスから生成するハイドレートは質量あたりで最大氷の約 1.5 倍にもなる大きい生成分解エンタルピーを持つ。そのため熱機関・ヒートポンプの作動媒体としての利用(Ogawa *et al.*, 2006; Ohfuka and Ohmura, 2016)や消火剤としての利用(Hatakeyama *et al.*, 2009)が提案されている。ハイドレートを作動媒体とする熱機関サイクルの熱力学的解析が行われ、ハイドレート熱機関の熱効率がハイドレートの生成分解熱の関数であることが定量的に示された(Ohfuka and Ohmura, 2016)。ハイドレートの産業利用およびゲスト-ホスト相互作用の理解を背景としてハイドレートの生成分解エンタルピーの実験による測定および熱力学的理論(Clapeyron 式あるいは Clausius-Clapeyron 式)に基づく相平衡条件からの算出あるいは分子動力学シミュレーションによる算出(Alavi and Ohmura, 2016)が行われてきた。表 1.2, 1.3 にメタンハイドレートおよび二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーについてまとめた。表中の HIV は氷とゲストガスからハイドレートが生成分解する場合の、HLV は水(液)とゲストガスからハイドレートが生成分解する場合を意味している。

メタンハイドレートの生成分解エンタルピーの氷点以上温度域における Clapeyron 式, Clausius-Clapeyron 式に基づく算出および様々な実験手法を用いた測定は報告例・報告温度が多く、相互におおむね一致している。これは実験による生成分解エンタルピーの測定および熱力学的な理論に基づく相平衡条件からの生成分解エンタルピーの推算のいずれにも一定の信頼性があることを示唆している。一方氷点下温度域におけるメタンハイドレートおよび二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーは報告が少なく、さらに報告された値の間に不一致が存在する。氷点下温度におけるこれらのハイドレートの生成分解エンタルピーは消火剤や熱機関ヒートポンプの作動媒体としての利用において性能に大きく影響する熱物性である。そのため実験あるいは理論に基づくメタンハイドレートおよび二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーのさらなる報告が望ましい。

表 1.2 メタンハイドレートの生成分解エンタルピー

System <sup>a</sup>	<i>T</i> / K	<i>n</i> (水和数)	$\Delta h$ / (kJ/mol) <sup>b</sup>	Technique	Ref.
HIV	272.9	6.07	17.53	Clausius- Clapeyron Equation	(Yoon <i>et al.</i> , 2003)
HIV	150 <sup>c</sup> 272.9 <sup>c</sup>	N/A	15.14 17.47	Clapeyron Equation	(Anderson, 2004)
HIV	160-210	N/A	18.13 ± 0.27	Tian-Calvet Calorimeter	(Handa, 1986)
HLV	272.9 <sup>c</sup> 318 <sup>c</sup>	5.89	52.9 52.5	Clapeyron Equation	(Anderson, 2004)
HLV	273.15	6.07	53.81	Clausius- Clapeyron Equation	(Yoon <i>et al.</i> , 2003)
HLV	273.15	6.00	54.19 ± 0.28	Tian-Calvet Calorimeter	(Handa, 1986)
HLV	273.65	6.38	56.84 ± 0.89	Isothermal Microcalorimeter	(Kang, Lee and Ryu, 2001)
HLV	278.15	5.97	54.86 ± 0.76	Differential Scanning Calorimetry	(Rueff, Dendy Sloan and Yesavage, 1988)
HLV	285	6.15 <sup>d</sup>	57.651 ± 1.50	Heat-flux Calorimetry	(Lievoyis <i>et al.</i> , 1990)

<sup>a</sup>: HIV, HLV はそれぞれハイドレートから氷とガスへ, ハイドレートから水(液)とガスへ分解あるいはその逆に生成する場合を意味する.

<sup>b</sup>: 実験値は測定値±不確かさ(*k*=1)の形で示している.

<sup>c</sup>: 算出した温度範囲の上限と下限とその温度における生成分解エンタルピーを示した.

<sup>d</sup>: 仮定した値.

表 1.3 二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピー

System <sup>a</sup>	$T / K$	$n$ (水和数)	$\Delta h / (kJ/mol)^b$	Technique	Ref.
HIV	272.12	6.23	20.60	Clausius- Clapeyron Equation	(Yoon <i>et al.</i> , 2003)
HIV	259.15 <sup>c</sup> 271.8 <sup>c</sup>	N/A	23.58 23.36	Clapeyron Equation	(Anderson, 2003)
HLV	271.8 <sup>c</sup> 282.15 <sup>c</sup>	6.6 5.7	63.6 58.2	Clapeyron Equation	(Anderson, 2003)
HLV	273.15	6.21	57.66	Clausius- Clapeyron Equation	(Yoon <i>et al.</i> , 2003)
HLV	273.65	7.23	65.22 ± 1.03	Isothermal Microcalorim eter	(Kang, Lee and Ryu, 2001)

<sup>a</sup>: HIV, HLV はそれぞれハイドレートから氷とガスへ, ハイドレートから水(液)とガスへ分解あるいはその逆に生成する場合を意味する.

<sup>b</sup>: 実験値は測定値±不確かさ( $k=1$ )の形で示している.

<sup>c</sup>: 算出した温度範囲の上限と下限とその温度における生成分解エンタルピー・水和数を示した.

#### 1.4 クラスレートハイドレートの動特性

1.3 節で述べたようにハイドレートはその相平衡条件より低温ないしは高圧条件下において熱力学的に安定になる。しかし熱力学的に安定である条件においてもハイドレートの生成・成長が、実験室における時間・規模スケールにおいては報告されていないことがある。例えばメタン、エタン、プロパンそれぞれのシンプルハイドレート生成系においてはサブクール度(実験系温度と相平衡温度の差)が 1 K より小さい場合にはハイドレート結晶の生成・成長が報告されていない(Tanaka, Sakemoto and Ohmura, 2009)。そのためハイドレートの産業利用や天体におけるハイドレートの環境影響の定量的考察には生成分解の動特性も熱物性と同様に重要な特性である。

ハイドレート生成の動特性解明に向け、ハイドレート結晶の微視的(mm オーダー)成長挙動の観察(Tanaka, Sakemoto and Ohmura, 2009; Akiba, Ueno and Ohmura, 2015; Mitarai *et al.*, 2015; Hayama *et al.*, 2016)やハイドレートへのガス吸収速度(Veluswamy *et al.*, 2016)に関する研究が多く行われ、その成果は成書(Sloan and Koh, 2007)にまとめられている。一方分解の動特性に関する研究はすくなく、解明途上にある。本節ではハイドレートの分解の動特性についてレビューする。

##### 1.4.1 クラスレートハイドレートの分解挙動

氷点以上の温度域において熱力学的に不安定な環境において水(液)とゲストへの分解を開始する。粒形 20  $\mu\text{m}$  – 50  $\mu\text{m}$  のハイドレート食品サンプル(水, 糖類, 脂肪分, 乳化剤, 安定剤の混合物から生成したハイドレート)を 283 K, 大気開放下にて放置したところ 10 分経過後も十分な二酸化炭素濃度を保持したがさらなる時間経過に伴いすべてのハイドレートが分解し二酸化炭素が散逸したと報告されている(Peters, Smith and Brisson, 2010)。このことから氷点以上温度におけるハイドレートの大気中での分解は 10 分から時間単位で起こる現象であると推測できる。

氷点下温度域においてはハイドレートの分解挙動は複雑である。氷点直後から 243 K 付近の温度においては二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレートは水の安定相である氷ではなく過冷却水へと分解し、氷とハイドレートの相平衡圧力以下の圧力においても 300 時間経過後もハイドレートが存在し、過冷却水+ガス+ハイドレートの準安定な平衡圧力以上の圧力においては過冷却水からハイドレートが生成することが目視で観察された(Melnikov *et al.*, 2010, 2011)。氷点下温度域におけるハイドレートの分解挙動には過冷却水が影響している可能性がある。氷点下温度におけるメタンハイドレートの分解エンタルピーが



235 K を境に低温側では比較的小さく高温側では大きく、氷点以上の温度とおおむね一致すると報告された(Takeya *et al.*, 2005). この 235 K という温度は過冷却水の存在が困難になる温度とおおむね一致する. (Angell, 1983). そのため Takeya ら(2005)はハイドレートの分解挙動は 235 K を境に異なり 235 K より低温においては氷へ直接分解し, 235 K 以上においては過冷却水へまず分解すると結論付けている. これらの先行研究より氷点下温度域においてハイドレートの分解において過冷却水の存在は無視できないものであるということが出来る.

#### 1.4.2 クラスレートハイドレートの自己保存

氷点下温度においては安定相である氷から生成するハイドレートの相平衡圧力以下の圧力においても分解が抑制されることが報告された. 実際の測定において過冷却水とハイドレートの準安定な平衡圧力以下の圧力において(主に大気圧開放下)も分解が抑制されることが確認・報告されている(Yakushev and Istomin, 1992; Takeya *et al.*, 2001; Falenty and Kuhs, 2009; Nakajima *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2011; Mimachi *et al.*, 2016). この現象は「自己保存(self-preservation)」あるいは特異な保存(anomalous preservation)と呼ばれている. この自己保存を利用すれば大気開放下, 253 K という実用上容易な熱力学的条件において加圧することなしにハイドレートを輸送・貯蔵可能になると期待されている. ゲスト分子の化学種により自己保存は起こるハイドレートと起こらないハイドレートが存在し, ハイドレートの相平衡圧力が比較的高いハイドレートにのみハイドレートの自己保存が確認された(Takeya and Ripmeester, 2008). Stern *et al.* (2003)は自己保存が発現したメタンハイドレートの表面を走査型電子顕微鏡で観察し, 自己保存が発現したメタンハイドレートの表面に非常に緻密な氷膜が存在することを報告した(Stern *et al.*, 2003). この氷膜の厚さは 100  $\mu\text{m}$  程度以下であることが X 線回折により確認された. 自己保存が確認された二酸化炭素ハイドレートサンプルの断面を位相走査型 X 線 CT(phase-contrast X-ray imaging)により観察するとハイドレート片内部と表面で物質の密度差が存在し, 各物質の密度から二酸化炭素ハイドレート片の表面に氷膜が存在していることが確認された(Takeya, Honda, *et al.*, 2012). 氷点下温度域でしか起こらない現象であること, 自己保存が起こっているハイドレートの表面に氷膜が存在していることから氷膜がハイドレートの自己保存に影響していると考えられている(Takeya *et al.*, 2001).

巨視的観点からの自己保存研究もおこなわれている. 自己保存を用いればハイドレートを冷凍庫相当の環境 (253.2 K・大気開放) にて保存可能であるから, 液化天然ガスに比べて

比較的マイルドな環境で天然ガスを輸送可能であると考えられている。あるいは二酸化炭素ハイドレートを固形炭酸食品の材料として利用することが検討されている。これらの技術を背景としてメタンハイドレート(Takeya *et al.*, 2001)および二酸化炭素ハイドレート(Sun *et al.*, 2011)の保存性が測定された。ハイドレートは 21 日間の大気開放下 253.2 K における保存後もいずれのハイドレートにおいても保存された。粒径が大きいほど、すなわち比表面積(表面積/体積)が小さいほど保存性が良かった。このことは表面における反応が支配的な要因であることを示唆している。食品としての利用および海水からの天然ガスハイドレート生成を背景にスクロースと共存する二酸化炭素ハイドレート(Sato *et al.*, 2014)および塩化ナトリウムと共存するメタンハイドレート(Mimachi *et al.*, 2016)の保存性測定が行われた。いずれのハイドレートも保存されたが、添加物(スクロースや塩化ナトリウム)と共存しない場合のハイドレートの場合に比べて保存性は低下した。これはスクロースあるいは塩化ナトリウムにより氷の凝固点が低下し、熱力学的に安定な水溶液がハイドレートサンプル中に存在し、水溶液が氷の生成または成長あるいはその両方に影響したことにより保存性が低下したと推測されている。

以上の理由によりハイドレートサンプルの表面における氷膜が自己保存に重要な役割を果たしていると考えられている。ハイドレートの自己保存効果を説明するモデルとして固体内拡散モデル(Takeya *et al.*, 2001)や熱膨張モデル(Belosludov *et al.*, 2016)が挙げられる。固体内拡散モデルのイメージを図 1.6 に示す。固体内拡散モデルによるとハイドレートの分解に伴い生成する氷がハイドレートサンプルの表面を覆うことでハイドレートのゲスト物質の拡散が妨げられ、ハイドレートの分解が抑制される。相平衡圧力が比較的低いハイドレート(例えばプロパンハイドレート)はゲストと水分子の相互作用が比較的大きいと考えられ、相互作用の結果氷の成長を阻害しハイドレートの分解を抑制する効果が少ないと考えられる。一方で比較的相平衡圧力が高いハイドレートにおいてはゲストと水分子の相互作用が比較的小さいと考えられ、氷の成長を妨げにくいためハイドレートの自己保存が起こると考えられている。Belosludov *et al.* (2016)は格子力学(lattice dynamics)と分子動力学(molecular dynamics)を組み合わせ、水素ハイドレートの熱物性を算出した。その際に水素ハイドレートと氷の体積の熱膨張率が異なり氷結晶の方が温度上昇に伴う熱膨張が小さいことから、氷により水素ハイドレートが加圧され追加のフガシティが水素ハイドレートに加えられることにより、分解が抑制され自己保存が起こっていると提案している。同様の計算を自己保存が起こらないと報告されている(Takeya and Ripmeester, 2008)エタンハイドレートと氷に対しても行っている。その結果熱膨張率は氷の方がエタンハイドレートよりも大きいためハ

イドレート相に追加の圧力が加えられないため自己保存が起こらないと述べている。またその他の仮説としては準安定な過冷却水とイドレートの準安定な平衡でより分解が抑制されている可能性がある。比較的マイルドな氷点下温度(~253.2 K)においてはイドレートは過冷却水へ分解し、過冷却水とイドレートの準安定な(metastable)平衡が存在することが存在と報告されている(Melnikov *et al.*, 2010, 2011)。自己保存が起きているイドレートサンプルでは氷-過冷却水の準安定な平衡と過冷却水-イドレートの準安定な平衡が達成されている状態である可能性がある。いずれの説をとるにせよ自己保存についてはいまだ解明されるべきところが多くあり、実験による測定を行う余地が多くある。

イドレートの分解に伴いどのように氷が生成するかは自己保存に影響すると考えられる。氷点下温度域においてイドレートは必ずしも直接氷(とガスゲスト)に分解するのではなく、比較的高温(240 K- 270 K)においては過冷却水へと分解することが目視により観察されている(Melnikov *et al.*, 2010, 2011)。過冷却水は氷の均一核生成が起こるおよそ 233 K から 240 K 以下の温度においては存在が困難である(Angell, 1983)。この温度付近においてはイドレートの分解熱が不連続に変化することが報告されている(Takeya *et al.*, 2005)。235 K を境に 210 K-230 K においてはメタンイドレートの分解熱は  $20.0 \pm 1.6$  kJ であるのに対し 235 K-260 K においては  $54.8 \pm 5.7$  kJ と測定された(Takeya *et al.*, 2005)。高温側においては分解熱が表 1.3 に示した氷点以上におけるメタンイドレートの分解熱と同程度であることからメタンイドレートは過冷却水へと分解したといえる。一方で低温側では先行研究に比べ分解熱はやや大きく報告されたものの同程度であるためメタンイドレートは氷へ直接分解したと考えられる。この分解挙動が変化する温度は氷の均一核生成が起こる温度とおおむね一致する。氷点下温度域においては温度によりイドレートの分解挙動が異なるため、イドレートの保存性が温度で変化する可能性がある。

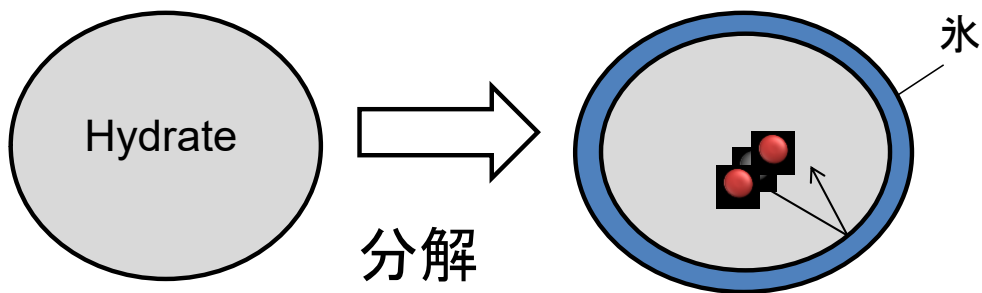


図 1.6 自己保存を説明する固体内拡散モデル. (Takeya *et al.*, 2001)をもとに作成. ハイドレート片表面の氷膜によりゲストの拡散が阻害されて自己保存が起こるとされる.

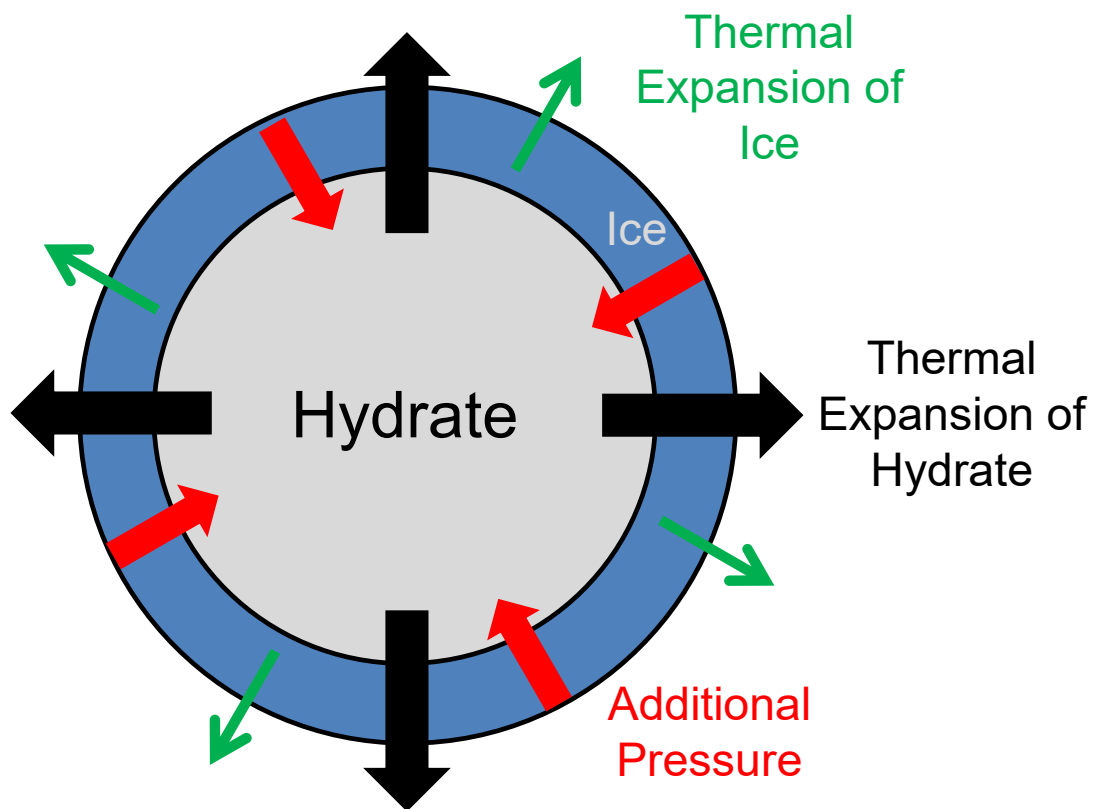


図 1.7 自己保存を説明する熱膨張モデル. (Belosludov *et al.*, 2016)をもとに作成. ハイドレートと氷の熱膨張率の違いによりハイドレートに追加の圧力が加えられることによりハイドレートの分解が抑制されていると考えられている.

## 1.5 研究目的

ハイドレートは本章で述べてきたように地球や他の太陽系天体の環境理解にかかわりを持つ物質であるため天体物理学を背景に氷点下温度域におけるハイドレート研究が進められてきた。くわえて近年氷点下温度域におけるハイドレートの工学的利用に注目が集まるようになり、ハイドレートが関連した様々なエネルギー・産業技術が提案されてきた。これらの技術開発や天体環境理解においてハイドレートの熱物性や生成分解の動特性が基盤となる。ハイドレートが安定に存在しうる限界の条件である相平衡条件や「自己保存」による熱力学的に不安定な条件におけるハイドレートの保存性(分解挙動)はこれらの学術・産業の基盤となる熱物性・動特性の代表例である。しかし現在までに氷点下温度域においてハイドレートの相平衡条件が測定されていない温度域が存在し、報告された相平衡条件間には不整合が存在している。自己保存を用いたハイドレートの産業的応用例の一つとしてハイドレート固形炭酸食品が提案されているが、二酸化炭素ハイドレートの保存性に糖類が与える影響は解明されていない。本研究では氷点下温度域におけるハイドレートの相平衡条件および保存性を実験により明らかにする。

2章では氷点下温度域における二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレートの相平衡条件測定を行う。測定した相平衡条件を先行研究と比較することにより信頼性が支持されるか確認する。測定した相平衡条件をもとにハイドレートを利用するエネルギー技術の基盤となるハイドレートの生成分解エンタルピーを Clausius-Clapeyron 式により算出する。明らかにした熱物性をもとに天体上においてハイドレートが存在しうるかを明らかにする。

3章では糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性測定を行う。その際に異なる物性を持つ糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性を、温度を変えて測定し比較することにより、二酸化炭素ハイドレートの保存性に糖類が影響するメカニズムを明らかにする。それにより二酸化炭素ハイドレートの分解の動特性を考察する。

これらの議論を通じてエネルギー・産業技術や天体環境理解の基盤となるハイドレートの熱物性および生成分解の動特性を明らかにすることを本研究の目的とする。





## 2 章 氷点下温度域におけるクラスレートハイドレートの相平衡条件測定

### 2.1 はじめに

本章では氷点下温度域におけるクラスレートハイドレートの相平衡条件測定について述べる。ハイドレートは質量あたりで氷と同程度から 1.5 倍程度の生成・分解熱を持つことから天然ガスなどのガスの輸送貯蔵媒体やハイドレートヒートポンプ・熱機関の作動媒体としての利用が提案されている。最大で標準状態の気体の約 160 倍にもおよぶ高いガス包蔵性を持つことから二酸化炭素などの不活性ガスを取り込んだハイドレートによる消火が提案されている。消火にハイドレートをを用いるとハイドレートの分解熱による火炎温度の低下に加えて大量の不活性ガスの放出による火炎の窒息効果により効率的に消火可能であると報告されている。ハイドレートには「自己保存」と呼ばれる氷点下温度域においては熱力学的に不安定な条件にもかかわらず分解が抑制される現象があるため、天然ガス輸送媒体や消火剤としてハイドレートを利用する場合には氷点下で貯蔵することが想定される。ハイドレート熱機関の熱効率解析が近年行われ、熱効率と物性の関係が定量的に明らかになった。ハイドレート熱機関は低温度差発電で有望視されているアンモニアなどを用いたランキンサイクルと同程度の熱効率であるため有望であることが示された。ハイドレートの物性はゲスト物質により異なるため、熱源温度に合わせた物性を有するハイドレートをを用いることで雪氷などの未利用低温熱源から発電が可能になる。

ハイドレートは地球上において南極やグリーンランドの氷床中に自然に存在し過去の大気を取り込んでいて地球の気候変動を直接知る手掛かりとなっている。地球外においても火星やタイタン、エンケラドゥス(いずれも土星の衛星)などの天体においてそれぞれの大気ハイドレートが自然に存在している可能性が指摘されている。これらの天体の大気は主に二酸化炭素、窒素、メタンからなる。ハイドレートは高いガス包蔵性を持つため、ハイドレートは生成分解に伴い温室効果を持つ大気成分を大量に吸収放出し天体の気候変動に影響している可能性がある。

氷点下温度におけるハイドレートの相平衡条件はエネルギー技術開発や地球を含む天体環境理解の基盤となる熱物性である。氷点下温度域におけるハイドレートエネルギー技術に着目され始めたのはここ 10 年以内のことである。天体に自然に存在するハイドレートの存在は 1970 年代にはすでに指摘されていて、ボーリング調査も実際に行われてきた。しかしながら氷点下温度域におけるハイドレートの相平衡条件測定は以下の二つの理由により十分に行われたとは言えない。

(1), 1.3.2 節で述べたようにハイドレート研究はもっぱら石油パイプライン閉塞防止を背景



に行われてきたため、産業利用が想定されなかった氷点下温度域では研究が進まなかった。(2)、極地で空気ハイドレートの実測研究を行うグループとハイドレートの熱力学を研究するグループの間に交流がなく、氷点下温度域における熱物性の重要性が広く知られていなかった。

相平衡条件測定が十分に行われてこなかったため、南極氷床中に空気ハイドレートが熱力学的に不安定な条件にもかかわらず存在していてそれは氷床の移流によりハイドレートが運ばれ、そのハイドレートが自己保存により分解が抑制され存在している報告された(Craig, Shoji and Langway, 1993)。これはすなわち自己保存による分解の抑制は千年から万年オーダーにも及ぶことを示唆するものであるが、近年定容積法により測定された窒素ハイドレートおよび空気ハイドレートの相平衡条件(Yasuda *et al.*, 2013)をもとにした解析(Uchida *et al.*, 2014)の結果、南極氷床中では空気ハイドレートは熱力学的に安定な条件においてのみ観測されることが明らかになった。このことからハイドレートの相平衡条件測定は気候変動や大気循環の理解の重要な基盤の一つとなることがわかる。

しかし上述の理由により氷点下温度域においてハイドレートの相平衡条件の報告は少ない。氷点下温度域におけるハイドレートの産業利用の可能性が指摘されて以降 2000 年代後半以降 240 K から 270 K の範囲の比較的氷点に近い温度においてハイドレート生成系の相平衡条件が報告された。消火剤の主成分である二酸化炭素や天然ガスの主成分であるメタンをゲストとする二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレートの相平衡条件はおよそ 220 K から 245 K の間において相平衡条件の報告が存在しなかった。この温度域は火星の表面温度に相当し、冷凍機としての動作温度として想定されうる温度である。さらにメタンハイドレートの相平衡条件は 191 K および 244 K 付近において文献値間で相互に不確かさの範囲を超えて不一致が存在している。本研究では二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレートの相平衡条件を 199.1 K から 247.1 K および 197.3 K から 238.7 K の範囲においてそれぞれ測定した。

本章で取り扱う内容の主要部について参考論文にて報告している。二酸化炭素ハイドレート生成系の相平衡条件については(Nagashima, Fukushima and Ohmura, 2016)にて、メタンハイドレート生成系の相平衡条件については(Nagashima and Ohmura, 2016)にて報告している。

## 2.2 実験装置・方法

### 2.2.1 試料

本実験で使用した水およびガス試料の詳細を表 2.1 にまとめた。本研究で用いた氷は蒸留水製造装置(Auto Still WG 222, 大和産業株式会社)により脱イオン化したのち蒸留した水から家庭用冷凍庫 253 K 程度の雰囲気で作った。二酸化炭素およびメタンは業者から納入されたものを研究室で純度を高めることをせずに用いた。

表 2.1 本研究で使用した試料

物質名	供給	化学式	純度
水	研究室で脱イオン化後 蒸留し作成	H <sub>2</sub> O	電気伝導度 $0.5 \times 10^{-4}$ S/m 以下
二酸化炭素	ジャパンファインプロダ クツ株式会社	CO <sub>2</sub>	モル分率 0.99995
メタン	高千穂化学工業株式会社	CH <sub>4</sub>	モル分率 0.9999 以上

### 2.2.2 実験装置

実験に用いた装置の概略を図 2.1 に示す。二酸化炭素ハイドレート生成系およびメタンハイドレート生成系における両方の測定において本装置を用いた。本装置は新たに作成したものであるため、二酸化炭素ハイドレート生成系において測定した相平衡条件と先行研究による値を比較することで実験装置の健全性の確認を行った。ハイドレート生成容器(内径 40 mm, 高さ 40 mm, 容量約 50 cm<sup>3</sup>, HBM 製作)はステンレス製容器であり電磁攪拌機および高圧ガスが通るチューブがついた上部フランジと氷を入れる下部本体から構成されている。200 K 程度の低温で実験を行うためグリースを塗ったステンレス製金属 V 型パッキンをシール材として用いた。生成容器はエタノールで満たされた恒温水槽(TRL-080, トーマス科学器械株式会社)に設置し温度制御を行った。

生成容器内の圧力は二酸化炭素ハイドレート生成系については絶対圧測定用圧力変換器(PAB-A-500KP, 株式会社共和電業)によって、メタンハイドレート生成系についてはゲージ式圧力計(PG-10KU, 株式会社共和電業)によってそれぞれ測定した。各圧力計は計装用コンディショナ(WGA-670B, 株式会社共和電業)に接続されている。計装用コンディショナの不確かさも含めた圧力測定の不確かさ( $k=2$ )はそれぞれ $\pm 0.5$  kPa,  $\pm 1.8$  kPa である。生成容器内の気相温度は校正用温度計( $u(T) = \pm 0.03$  K, RF-100, Electronic Temperature Instrument Ltd.,

Worthing, UK)により研究室で校正したシース测温抵抗体(Pt 100, 市村金属株式会社)によって測定した. 温度測定の不確かさ( $k = 2$ )は $\pm 0.15\text{K}$ である.

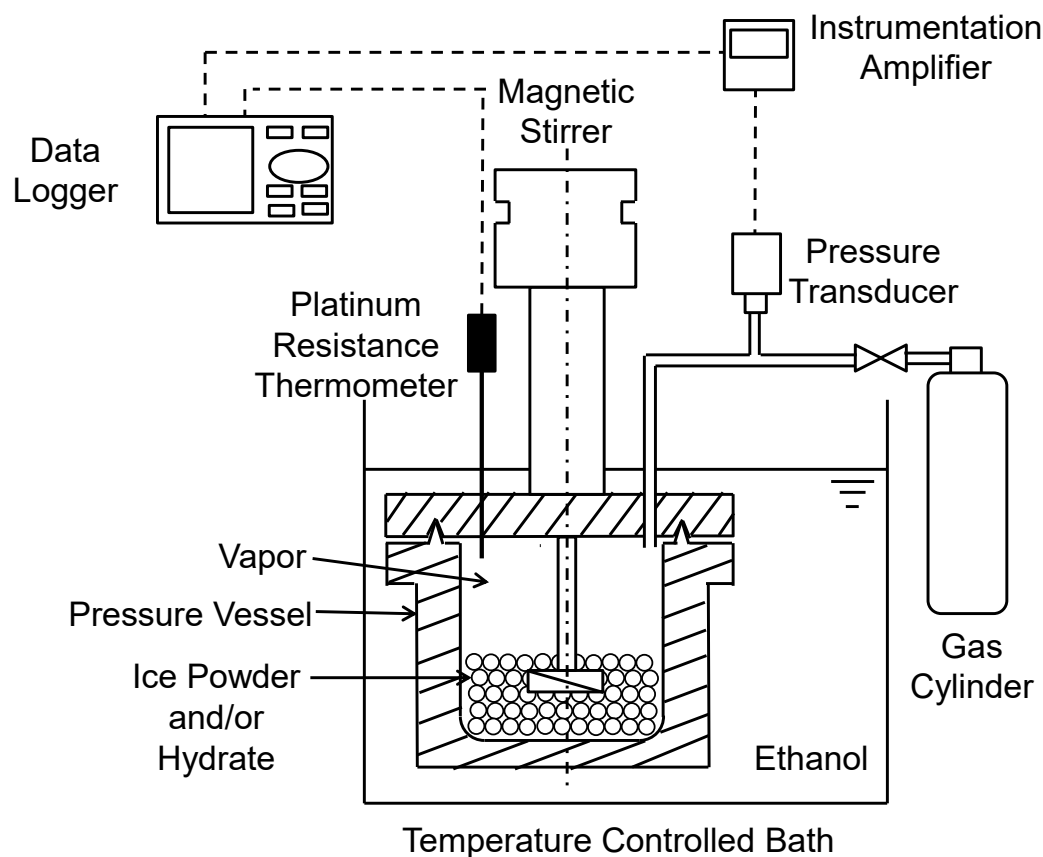


図 2.1 実験装置概略

### 2.2.3 実験方法

本研究では定容積法(Danesh *et al.*, 1994)を用いて二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレート生成系における相平衡条件測定を行った. 定容積法とは密閉した一定の体積を持つ圧力容器の内部でハイドレートを生成分解させることによりハイドレート生成系の相平衡条件を決定する方法である. 定容積法は長らくハイドレート生成系の氷点温度以上における相平衡条件測定に用いられてきた(Danesh *et al.*, 1994; Iino, Takeya and Ohmura, 2014). 近年定容積法は氷点下温度域におけるハイドレート生成系の相平衡条件測定へと拡張された(Yasuda and Ohmura, 2008). 測定したハイドレート生成系の4重点温度が氷の凝固点降下から理論的に予測される温度と一致することから氷点下温度域における定容積法の健全性が確認された(Yasuda and Ohmura, 2008).

本研究では氷の分解を防ぐために以下に示す実験準備は 253 K の低温室内で行った。研究室でイオン交換後蒸留した水から氷を 253 K 程度の家庭用冷凍庫内で作成した。この氷を低温室内でよく砕き、ふるいを用いて粒径 1 mm 以下の氷を用意した。1 mm 以下によく砕いた氷を生成容器に入れ、高真空用グリース(東レ・ダウコーニング株式会社)を塗った V 型パッキンを用いて圧力容器を密閉した。密閉した圧力容器を所定の初期温度に設定したバスに静置し、温度が定常化するまで待った。真空ポンプを用いた真空引きと試料ガスの注入を繰り返し、圧力容器内の空気分圧がガス試料中の所定の初期圧力における不純物の分圧の 1/10 以下になるまでフラッシングを行った。その後試料ガスを圧力容器に所定の圧力にて注入しバルブを閉じ圧力容器を密閉した。

上記の準備後に定容積法により相平衡条件を測定した。定容積法による一回の測定における  $P$ - $T$  の実際の経時変化を図 2.2 に、定容積法による測定中の圧力容器内部におけるハイドレートの生成分解のイメージを図 2.3 に示す。ガス封入後圧力容器の温度・圧力が定常化したことを確認し、その温度圧力を定容積法における系の初期温度圧力条件とした(図 2.2 中□)。この時圧力容器内部には図 2.3①に示したように氷粒とガス(二酸化炭素あるいはメタン)のみが存在している。その後圧力容器を冷却することによりハイドレートを生成させた(図 2.2 中×)。この時系の圧力が大きく減少したことによりハイドレートの生成を確認した。この時氷粒の表面からハイドレートが生成していると考えられる(図 2.3②)。この点でも温度・圧力は定常化するが、氷とガスが接触している保証がないため確実に三相平衡が達成されたとはいえない。ハイドレートの生成を確認後、系の温度を段階的に上昇させ各温度における平衡状態の圧力を記録した(図 2.2 中◇, ○, ●)。ハイドレートが圧力容器内に存在しガスと接している場合には、温度を上昇させると上昇後の系の温度における平衡圧力に達するまでハイドレートが表面から分解するため系の圧力が大きく上昇する(図 2.2 中◇, ●)。ハイドレートがガスと接していない場合には、温度上昇に伴う圧力上昇は主に気体の熱膨張により、それはハイドレートの相平衡曲線に比べて  $P$ - $T$  線図上での傾きが小さいためハイドレートが存在する場合に比べると系の圧力の上昇が小さい(図 2.2 中○)。すなわち、 $P$ - $T$  線図上における勾配はハイドレートがすべて分解する前後で変化する。傾きの変化する直前の点(図 2.2 中●)では図 2.3③の様に氷粒表面にごくわずかにハイドレートが確実に存在し図 2.3③中の丸で示した部分のようにハイドレート相 + 氷相 + 気相の三相が互いに接触していると考えられるため、この点における温度・圧力条件を三相平衡条件と決定した。そのため本研究では勾配が変化する直前の温度・圧力(図 2.2 中●)をハイドレート生成系のハイドレート相 + 氷相 + 気相の三相平衡条件として決定した。このとき温度・圧力は 72

時間経過後も定常であったことから氷粒内部に残留したハイドレートは分解していないとみなせる。勾配が変化した後(図 2.2 中○)では氷粒内部にハイドレートはなおも存在しているが、各温度において一定の温度・圧力となるため、氷粒内部のハイドレートは分解していないと考えられる。本研究においても先行研究にて観察されたよう(Yasuda and Ohmura, 2008; Yasuda *et al.*, 2013; Nagashima and Ohmura, 2016; Nagashima, Fukushima and Ohmura, 2016)に初期温度まで昇温しても系の圧力は初期圧力まで回復しなかった。これは実験終了時に図 2.3 ④に示した様にハイドレートが氷膜に覆われるようにして氷粒の内部に存在しているためだと考えられる。この氷粒内部に残存しているハイドレートはハイドレートが氷粒表面に存在しないと考えられる条件(図 2.2 中○)において温度を一定に保った場合に 48 時間経過後も圧力上昇が測定されなかったため氷粒内に取り込まれたハイドレートは分解しなかったと考えられる。氷粒内に残存したハイドレートは氷粒表面から隔離されているとみなせるため、氷粒表面における三相平衡に影響を与えないといえる。

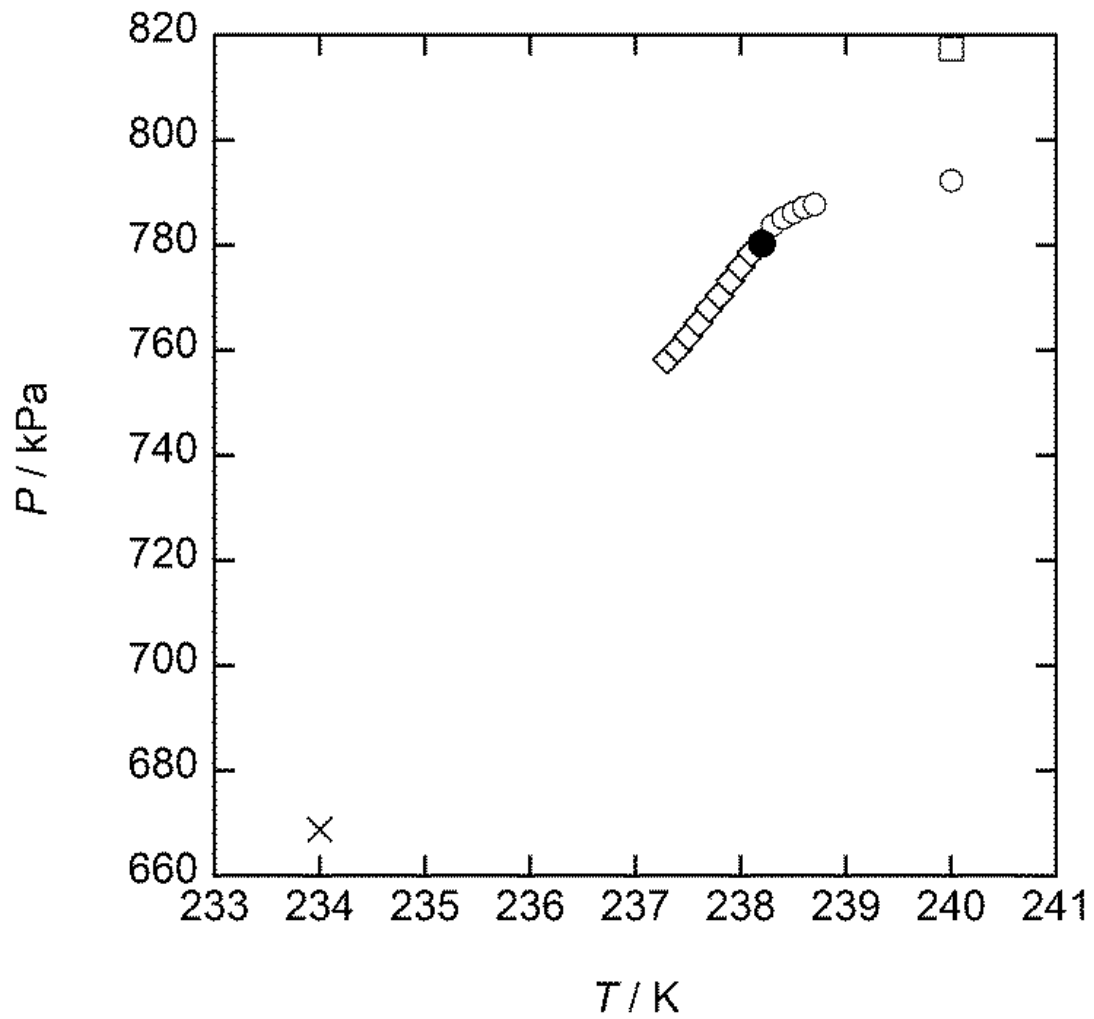


図 2.2 メタンハイドレート生成系における三相（氷+気相+ハイドレート）平衡条件測定時における系の温度圧力の経時変化. □, 初期条件; x, メタンハイドレート生成; ◇, ハイドレート存在時における段階的昇温過程; ●, 得られた相平衡条件; ○, ハイドレート非存在時の段階的昇温過程.

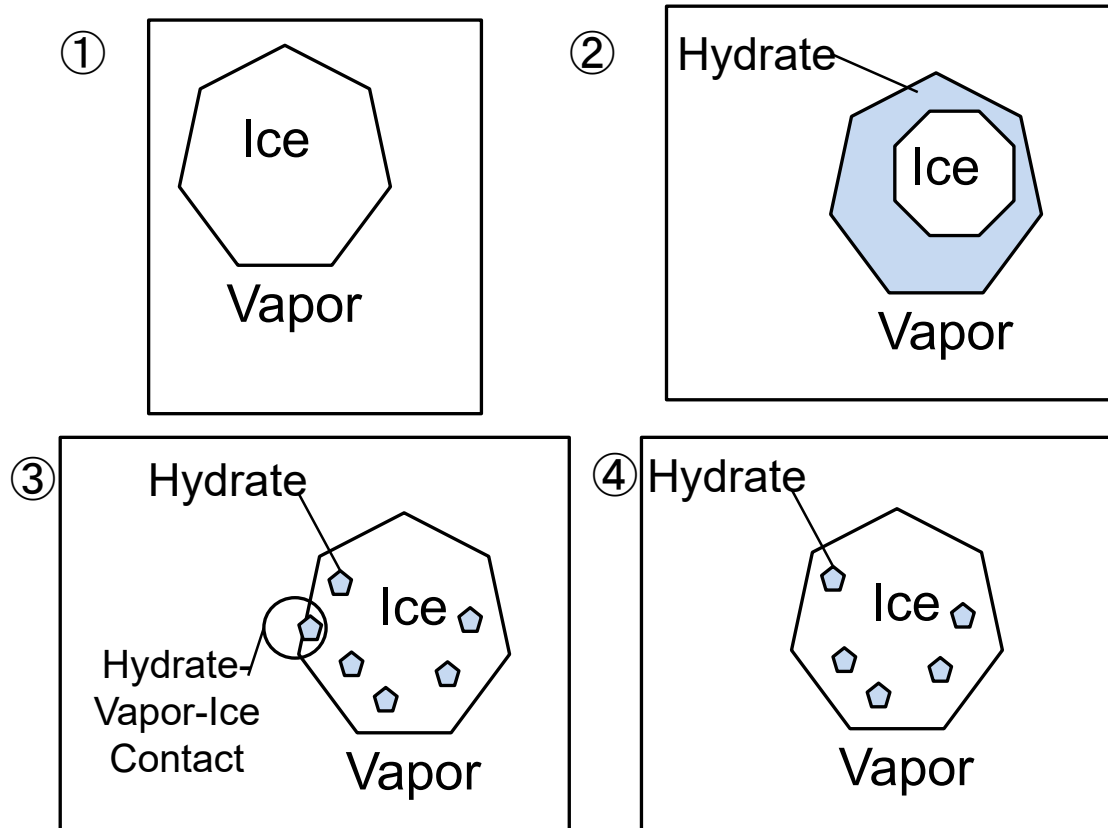


図 2.3 相平衡条件測定時の生成容器内部の模式図.

①：初期条件決定時，②：ハイドレート生成後，③ $p$ - $T$ 線図上での傾きが変化する直前，④傾き変化後.

### 2.3 二酸化炭素ハイドレート生成系

本節では二酸化炭素ハイドレート生成系における三相(氷 + ハイドレート + ガス)平衡条件および測定した相平衡条件に基づいて算出した生成分解エンタルピーについて議論する。

二酸化炭素ハイドレート生成系において 199.1 K から 247.1 K の温度範囲にて測定したハイドレート相 + 氷相 + 気相三相平衡条件を表 2.2 に示し先行研究により報告された相平衡条件を合わせて図 2.4 に示す。本研究で測定した相平衡圧力は 199.1 K において 34.3 kPa, 247.1 K において 406.6 kPa であり温度の上昇に伴い上昇した。表 2.3 に 247.1 K における本研究で測定した相平衡条件と Yasuda and Ohmura(2008)が測定した相平衡条件との比較を示した。本研究で測定した相平衡条件(406.6 kPa at 247.1 K)と Yasuda and Ohmura(2008)が測定した相平衡条件(406 kPa at 247.1 K)は相互の不確かさの範囲( $\pm 3.5$  kPa,  $\pm 0.2$  K,  $k=2$ )で一致している。このことは本研究で用いた実験装置・方法, 本研究で取得したデータの健全性を支持している。

表 2.2 本研究で測定した二酸化炭素ハイドレート生成系の  
ハイドレート相 + 氷相 + 気相三相平衡温度・圧力<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$P / \text{kPa}$
199.1	34.3
211.6	71.2
222.3	129.6
222.7	131.7
226.1	160.3
234.3	232.3
238.5	280.2
247.1	406.6

<sup>a</sup> 温度および圧力の測定不確かさはそれぞれ $\pm 0.1$  K,  $\pm 0.5$  kPa である(包含係数  $k = 2$ )。



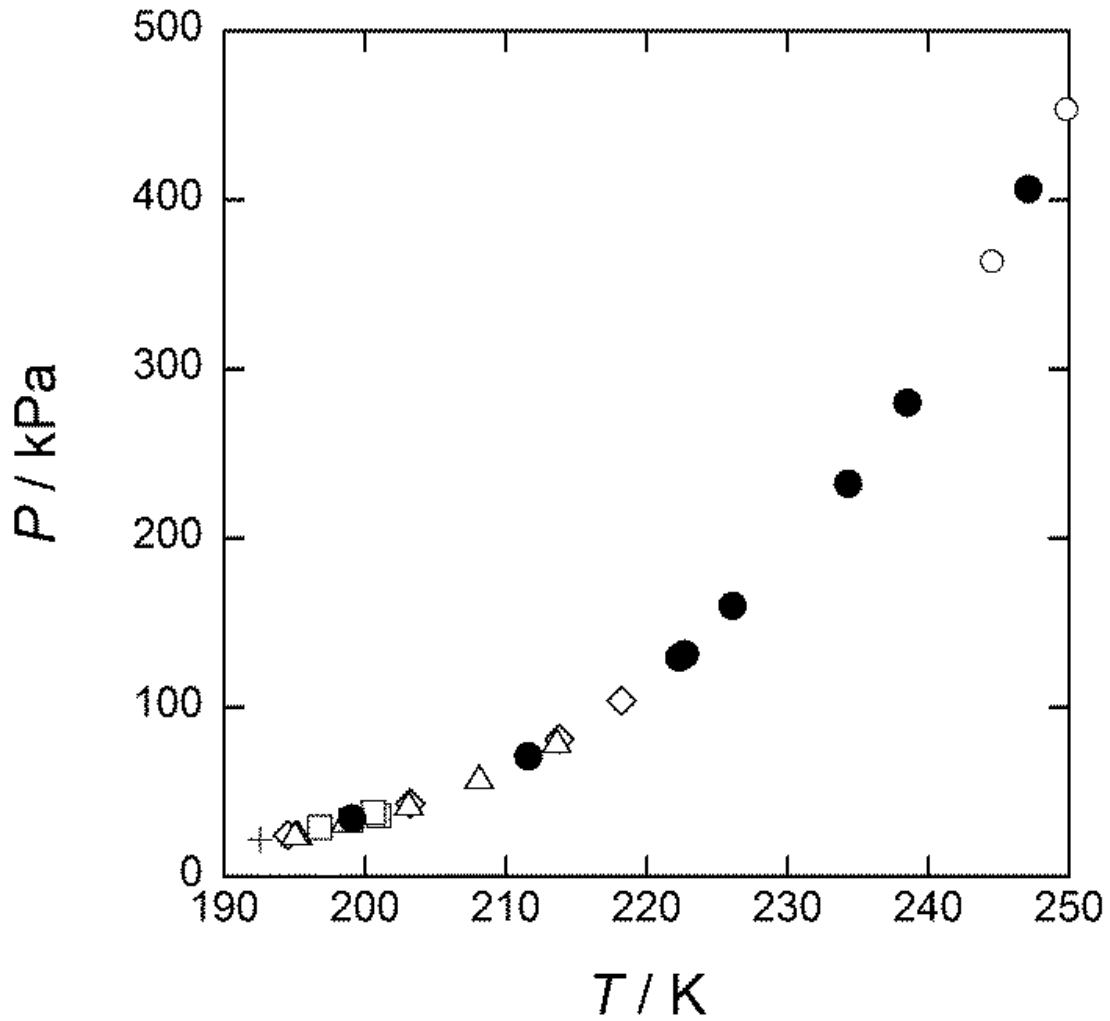


図 2.4 二酸化炭素ハイドレート生成系における三相（氷+気相+ハイドレート）平衡条件.  
 ●, 本研究(Nagashima, Fukushima and Ohmura, 2016); +, (Miller and Smythe, 1970); □, (Adamson and Jones, 1971); ◇, (Falabella, 1975); △, (Schmitt, 1986) ; ○, (Yasuda and Ohmura, 2008).

表 2.3 本研究と先行研究で行った二酸化炭素ハイドレート生成系における  
 ハイドレート相 + 氷相 + 気相の三相平衡条件<sup>a</sup>

$T / K^b$	$P / kPa^b$	Ref.
$247.1 \pm 0.1$	$406.6 \pm 0.5$	This Study
$247.1 \pm 0.1$	$406 \pm 3$	Yasuda and Ohmura(2008)

<sup>a</sup> 表中の不確かさはいずれも 95%信頼区間

<sup>b</sup> (測定値) ± (不確かさ)

測定した相平衡条件の再現性を確認するために同一の初期条件から相平衡条件測定を二回行った。重複実験の初期条件(温度, 圧力, 氷の質量)を表 2.4 に, 定容積法における昇温過程の温度圧力履歴を図 2.5 に示す。三相平衡条件は run1 では 222.7 K において 131.7 kPa, run2 では 222.3 K において 129.6 kPa と測定された。定容積法による相平衡条件測定後の初期温度における系の圧力はそれぞれ 134.2 kPa および 133.5 kPa であった。系の圧力は初期圧力まで回復しなかった。二回の定容積法による相平衡条件の決定は同じ初期条件から始めたにもかかわらず得られた相平衡条件は一致しなかった。これは氷粒の比表面積を制御していないため実験終了時に氷粒中に残るハイドレートの量の違いによると考えられる。定容積法による測定中の氷粒の表面にハイドレートが存在すると考えられる 222.2 K および 222.3 K における系の圧力は不確かさの範囲内で相互に一致した。この一致は本研究で測定した相平衡条件の再現性を支持しているといえる。

表 2.4 重複実験における初期条件<sup>a</sup>

Run	$T / \text{K}$	$P / \text{kPa}$	Ice mass/g
1	223.7	140.8	8.296
2	223.7	140.7	8.282

<sup>a</sup> 測定の拡張不確かさ,  $U(k=2)$ , はそれぞれ  $U(T) = 0.1 \text{ K}$ ,  $U(P) = 0.5 \text{ kPa}$  and  $U(\text{Ice mass}) = 0.02 \text{ g}$  である。

本研究で測定した相平衡条件は, 図 2.4 に示したように先行研究で測定された相平衡条件も含めてなめらかな曲線を描いており, 良い内部整合性を持つことが示唆される。本研究で測定した相平衡条件の内部整合性を確認するために  $\ln P-1/T$  線図上に本研究で取得した相平衡条件, 先行研究で報告された相平衡条件および本研究で取得した相平衡条件の近似直線を図 2.5 に示した。本研究で取得した相平衡圧力と近似直線との平均絶対偏差が 0.0079 であり, よい一致を示している。これは本研究で測定したデータの内部一貫性およびその信頼性を支持するものである。本研究で測定した相平衡条件の近似直線は以下の式(2.1)式で示される。

$$\ln(P/\text{kPa}) = 16.304 - \frac{2543.4 \text{ K}}{T} \quad (2.1)$$

また測定した温度域より低温および高温の領域において近似直線の外挿と Larson(1955)が測定したデータを除き先行研究はよい一致を示している。この先行研究と本研究で測定した相平衡条件の一致は本研究で取得したデータの健全性を支持している。

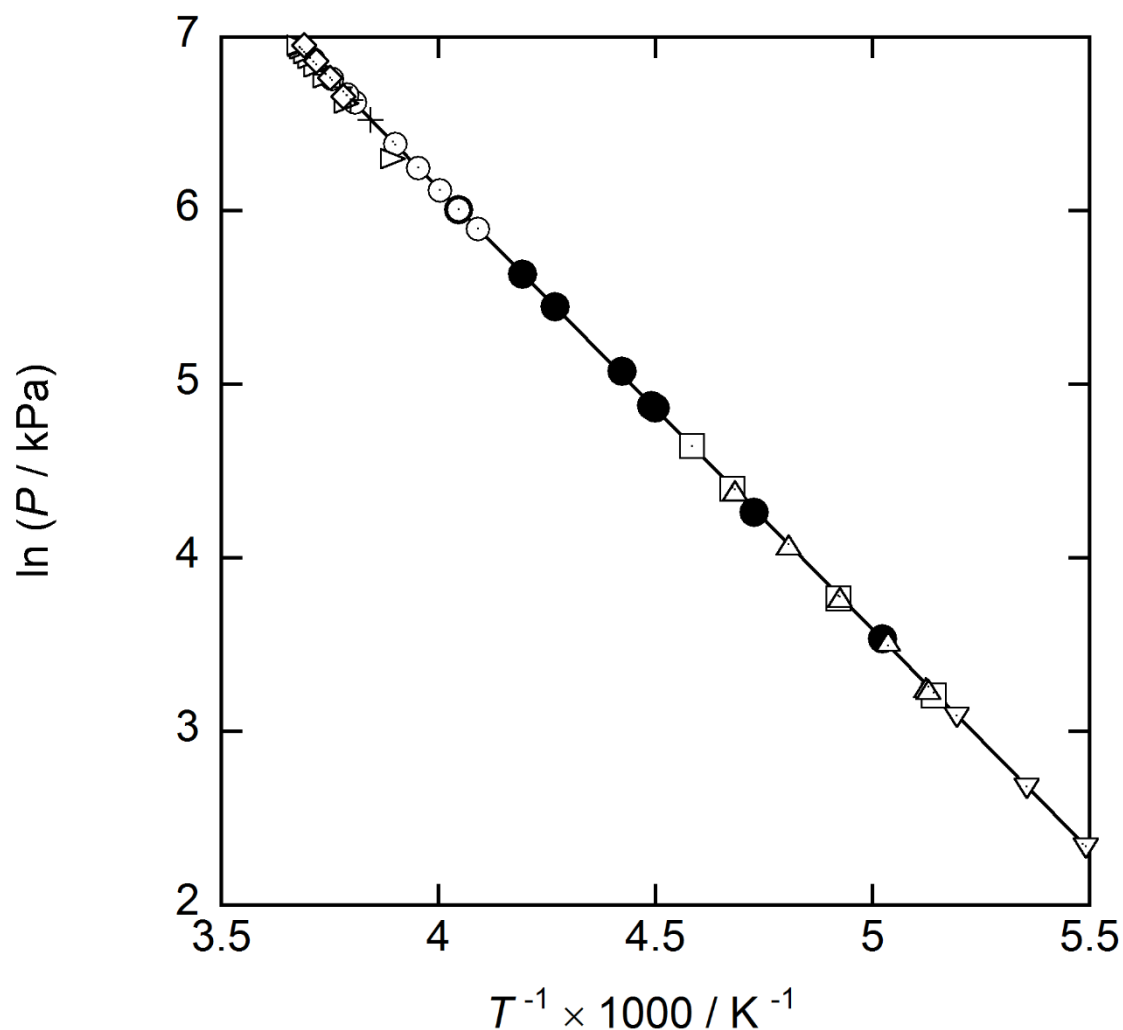


図 2.5 氷点下温度域における二酸化炭素ハイドレート生成系のハイドレート相 + 氷相 + 気相の三相平衡条件の  $\ln P - 1/T$  線図. 図の左端, 右端はそれぞれ 286 K, 182 K である. ●: 本研究 (Nagashima, Fukushima and Ohmura, 2016), ▷: (Larson, 1955), ▽: (Miller and Smythe, 1970), □: (Falabella, 1975), △: (Schmitt, 1986), ○: (Yasuda and Ohmura, 2008), ◇: (Mohammadi and Richon, 2009), +: (Mohammadi and Richon, 2011). 直線は本研究で測定した相平衡条件の近似直線とその外挿.

## 2.4 メタンハイドレート生成系

本研究ではメタンハイドレート生成系の三相(ハイドレート+氷+ガス)平衡条件を 197.3 K から 238. K において 7 点測定した. 本研究で測定した相平衡条件を表 2.5 および図 2.6 に示す. 相平衡圧力は 197.3 K において 111.7 kPa, 238.7 K において 794.1 kPa であり温度が上昇するにつれて相平衡圧力も上昇した. 測定した相平衡条件は図 2.6 に示した通り単一の曲線上に滑らかに並んでいる. 測定した相平衡条件が滑らかな曲線上に並んだことは測定した相平衡条件に内部一貫性があることを示唆している.

表 2.5 メタンハイドレート生成系における三相 (氷+気相+ハイドレート) 平衡条件.<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$P / \text{kPa}$
197.3	111.7
204.5	172.7
215.6	299.4
225.4	460.0
231.8	608.4
238.2	780.4
238.7	794.1

<sup>a</sup> 95%信頼区間拡張測定不確かさ ( $k=2$ ),  $U$ , はそれぞれ  $U(T) = 0.15 \text{ K}$ ,  $U(P) = 1.8 \text{ kPa}$ .

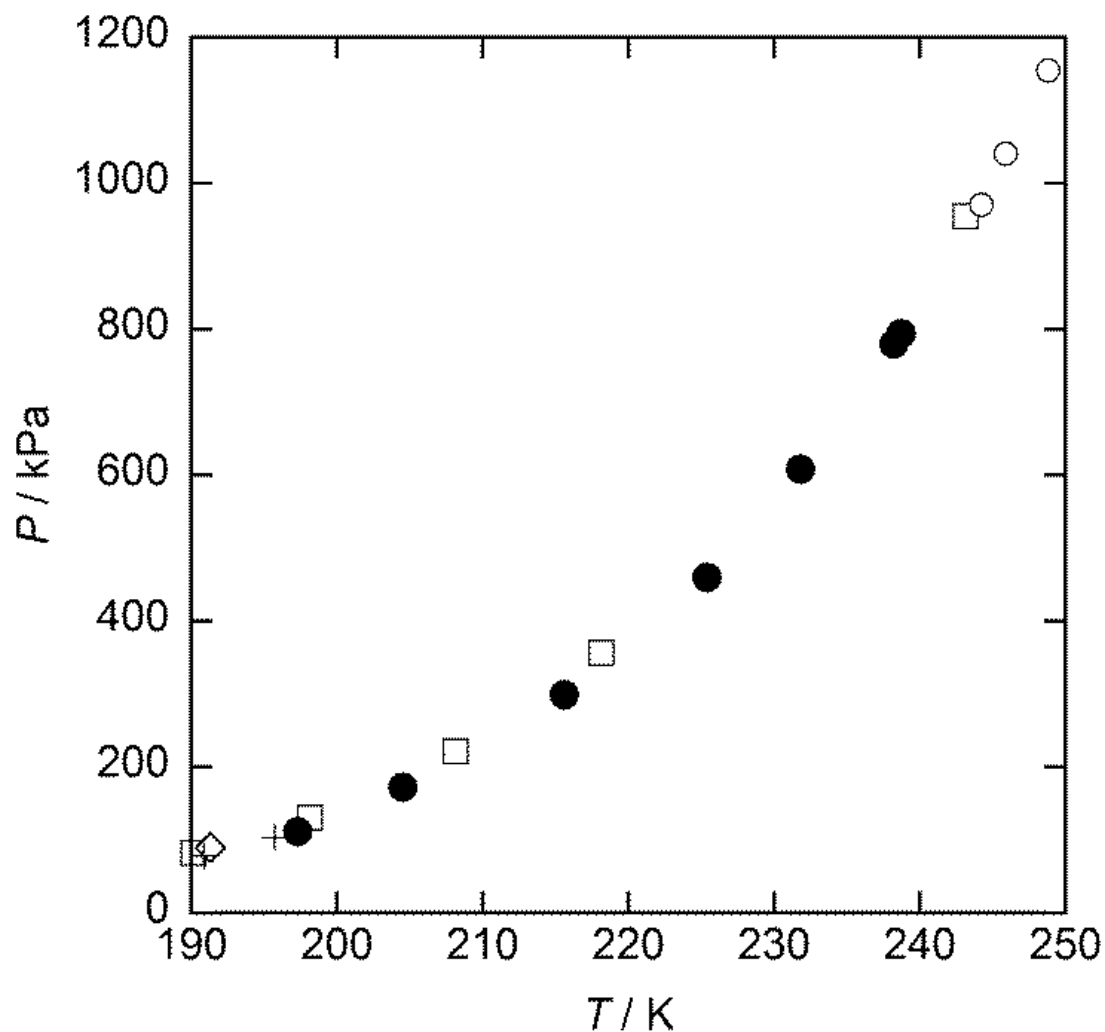


図 2.6 メタンハイドレート生成系における三相（氷+気相+ハイドレート）平衡条件.●, 本研究(Nagashima and Ohmura, 2016); ◇, (Falabella and Vanpee, 1974); □, (Makogon and Sloan, 1994); ○, (Yasuda and Ohmura, 2008); +, (Fray *et al.*, 2010).

本研究では表 2.6 に示した同じ初期条件から相平衡条件測定を二回行った。定容積法による相平衡条件測定中の昇温過程における温度-圧力履歴を図 2.7 に示す。二回の測定により相平衡条件はそれぞれ 238.2 K において 780.4 kPa, 238.7 K において 794.1 kPa と測定された。定容積法による相平衡条件測定終了後に系の圧力はそれぞれ 792.4 kPa および 799.2 kPa へ回復した。この run による実験前後の系の圧力差の差は実験終了時に氷粒中に残存しているハイドレートの量が run により異なることを意味している。同じ初期条件から測定を行ったにもかかわらず得られた相平衡条件が異なるのは残存しているハイドレートの量の違いによると考えられる。定容積法における相平衡条件測定では実験終了後も氷粒中に残存

するハイドレートを除いたすべてのハイドレートは相平衡温度と相平衡温度から 0.1 K 高い温度の間で分解する。測定終了後も氷粒中に残存するハイドレートを除いたハイドレートが完全に分解した後(相平衡温度から 0.1 K 高い温度より高温)においては温度上昇に伴う圧力上昇は気体の熱膨張によるので、同じ温度域であれば定容積法における傾きの変化後の  $P$ - $T$  線図上の傾きは残存するハイドレート量に関わらずほぼ一定である。そのため定容積法で得られる相平衡温度は氷粒中に残存するハイドレートの量に依存する。氷粒中にハイドレートが残存する氷点下温度においてはしたがって得られる相平衡温度は本質的に run ごとに異なる。本研究で行った測定は完全な再現実験は現実的には不可能であることを示している。しかしながら氷粒の表面にハイドレートが存在すると考えられる 238.1 K および 238.2 K(すなわち  $P$ - $T$  線図上で傾きが変化する前)における系の圧力は図 2.7 に示すように二回の実験で相互の不確かさの範囲で一致した。この一致は定容積法におけるハイドレートが存在するときの昇温過程は再現性があることを示している。

表 2.6 重複実験における初期条件

Run	$T / \text{K}$	$P / \text{kPa}$	Ice mass/g
1	240.0	817.5	6.696
2	240.0	818.0	6.688

<sup>a</sup> 95%信頼区間拡張不確かさ( $k=2$ )  $U$ はそれぞれ  $U(T) = 0.15 \text{ K}$ ,  $U(P) = 1.8 \text{ kPa}$  and  $U(\text{Ice mass}) = 0.02 \text{ g}$ .

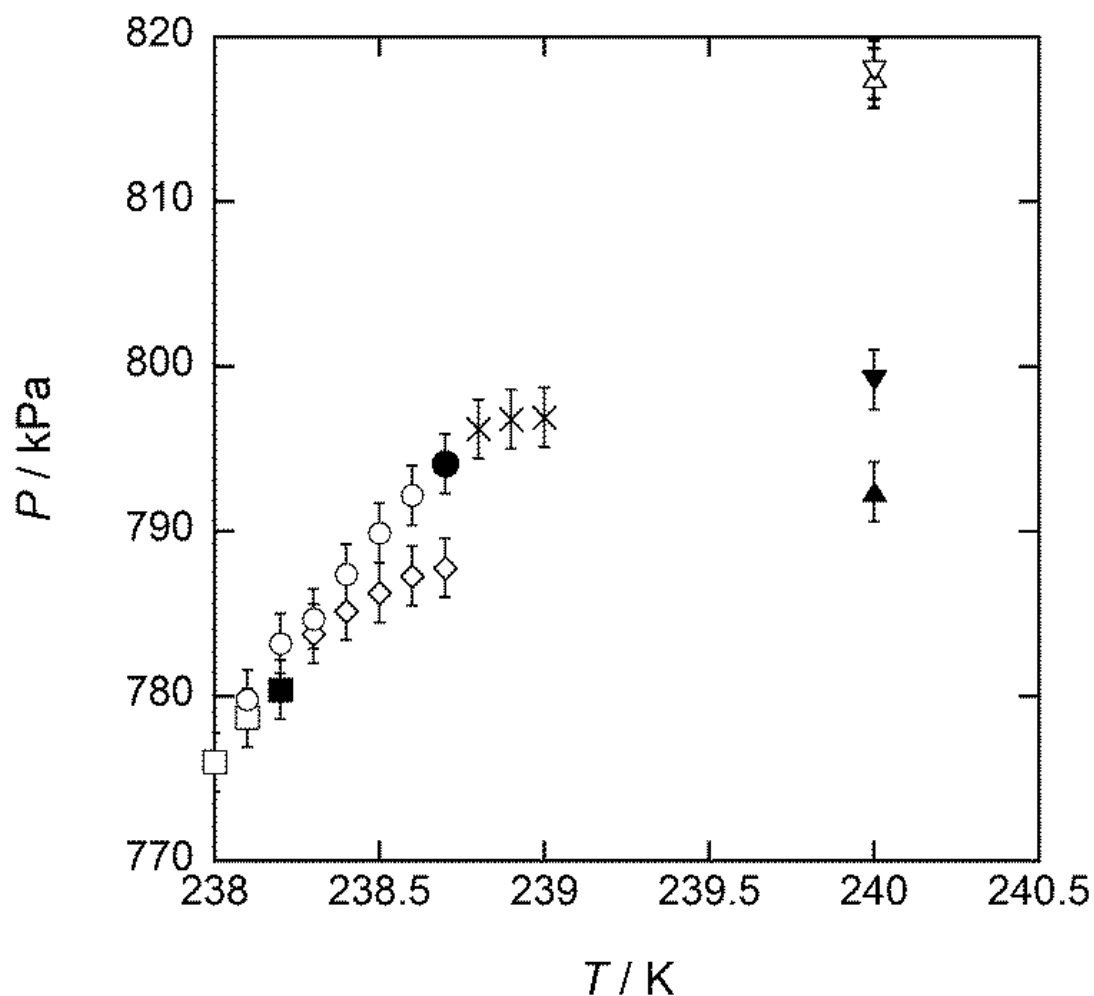


図 2.7 メタンハイドレート生成系における三相平衡測定の重複実験における温度-圧力の経時変化. ( $\Delta$ ,  $\nabla$ ), 初期条件; ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ,  $\circ$ ,  $\bullet$ ), ハイドレート存在時における段階的昇温過程; ( $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ), 決定された相平衡条件; ( $\diamond$ ,  $\times$ ), ハイドレート非存在下における段階的昇温過程; ( $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangledown$ ), 実験終了時条件. run1 と run2 で求められたデータはそれぞれ( $\Delta$ ,  $\square$ ,  $\blacksquare$ ,  $\diamond$ ,  $\blacktriangle$ ) および ( $\nabla$ ,  $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $\times$ ,  $\blacktriangledown$ ) のプロットとして示した. 図中のエラーバーは 95%信頼区間( $k=2$ )拡張不確かさを示している.

測定した相平衡条件の内部一貫性を確認し文献値と比較するために測定した相平衡条件および文献値を図 2.8 に示すように  $\ln P-1/T$  線図にプロットした. 本研究で測定した相平衡条件は単一の直線上に並んだ. 測定した相平衡条件の近似直線も図 2.8 にあわせて示した. 測定した相平衡条件と近似直線の平均絶対偏差(AAD)は 0.010 であった. 相平衡条件の近似直線は以下の式(2.2)である.

$$\ln(P/\text{kPa}) = 15.959 - \frac{2214.1 \text{ K}}{T} \quad (2.2)$$

相平衡条件が直線上に並んだことは、本研究で測定した相平衡温度・圧力におけるメタンの圧縮係数が 0.97-0.99 とほぼ一定である(Lemmon, Huber and McLinden, 2013)ことから(1.3)式としてすでに示してある Clausius-Clapeyron 式と一致する。測定した相平衡条件と近似直線の良い一致は測定したデータに内部一貫性があることを示し、測定した相平衡条件の信頼性を支持している。

近似直線の傾きが一定、すなわち生成分解エンタルピーと圧縮係数が一定である、と仮定して近似直線を低温側および高温側に外挿した。REFPROP ver. 9.1 によると氷点下温度域におけるメタンハイドレートの相平衡条件におけるメタンの圧縮係数は 0.94-1.00 と算出された(Lemmon, Huber and McLinden, 2013)ため圧縮係数を一定とした仮定は妥当であると考えられる。測定した相平衡条件の近似直線の外挿は本研究で測定した温度域に比べて高温側において Yasuda & Ohmura が報告したデータ(Yasuda and Ohmura, 2008)と AAD が 0.015、低温側においては Fray らが報告したデータ(Fray *et al.*, 2010)と AAD が 0.030 とそれぞれ良い一致を示した。本研究で測定した相平衡条件の外挿が低温および高温において先行研究と一致したことは本研究で測定したデータの信頼性を支持するものといえる。しかしながら近似直線は Makogon and Sloan(1994)が報告したデータおよび Falabella and Vanpee (1974)が報告したデータとは AAD がそれぞれ 0.060 および 0.249 と一致しなかった。一方同じ温度域において近似直線と Fray *et al.*(2010)が報告したデータはよい一致(AAD: 0.030)を示している。近似直線と Makogon and Sloan(1994)が報告したデータおよび Falabella and Vanpee(1974)が報告したデータとの偏差は低温になればなるほど大きくなった。Makogon and Sloan(1994)が報告したデータの  $\ln P-1/T$  線図上における傾きは-2124.7 K であり(AAD = 0.008)本研究で測定した相平衡条件の傾きと 4%異なる。これは測定した相平衡条件とこれらの文献値の  $\ln P-1/T$  線図における傾きが異なることを示している。



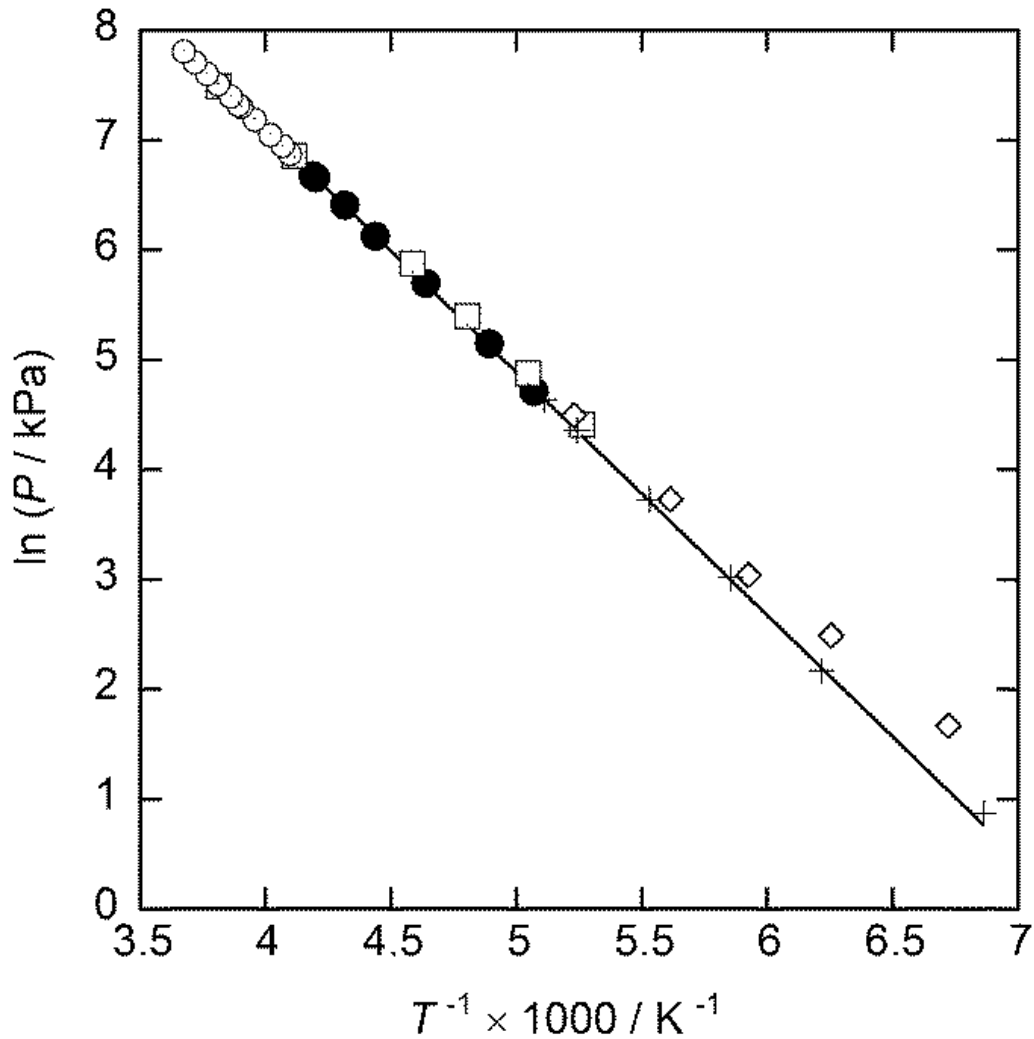


図 2.8  $\ln P-1/T$  線図上におけるメタンハイドレート生成系における三相（氷+気相+ハイドレート）平衡条件．直線は本研究で測定した相平衡条件の近似直線である．●, 本研究 (Nagashima and Ohmura, 2016); ◇, (Falabella and Vanpee, 1974); □, (Makogon and Sloan, 1994); ○, (Yasuda and Ohmura, 2008); +, (Fray *et al.*, 2010).

メタンハイドレート生成系における相平衡条件は不一致が存在する．不一致の原因として考えられるものの一つに文献間で異なる実験方法が挙げられる．本研究では相平衡条件を定容積法にて測定した．先行研究においては Yasuda and Ohmura (2008)は相平衡条件を定容積法にて測定した．一方他の先行研究においては定温法(Pressure search method)により相平衡条件を測定した．本研究と多くの先行研究の間には実験方法の相違が確かに存在する．本研究で測定した相平衡条件と一致しなかった相平衡条件データ (Falabella and Vanpee, 1974;

Makogon and Sloan, 1994)は定温法で測定された一方で、本研究で測定したデータと良い一致を示した Fray *et al.*(2010)のデータも定温法で測定された。二酸化炭素ハイドレート生成系においては相平衡条件が定容積法あるいは定温法において測定されたがデータ間に不一致は見られない。このことからメタンハイドレート生成系における相平衡条件データ間の不一致は実験方法が主たる要因ではないと考えられる。Falabella および Yasuda and Ohmura は二酸化炭素ハイドレート生成系においても相平衡条件を報告している(Falabella and Vanpee, 1974; Yasuda and Ohmura, 2008)。Yasuda and Ohmura(2008)が報告したデータはいずれの系においても本研究で測定したデータと良い一致を示した一方で Falabella が報告したデータは二酸化炭素ハイドレート生成系(Falabella, 1975)においては本研究で測定したデータと一致を示したがメタンハイドレート生成系(Falabella and Vanpee, 1974)では一致しなかった。このことはメタンハイドレート生成系における相平衡条件の不一致は実験者の系統的な誤操作やミスによるものではないことを示唆している。

相平衡圧力が大気圧(101.3 kPa)に等しくなる温度はハイドレートを安定化させるのに加圧も減圧も必要なく設備破損時の安全上の理由などからハイドレートをを用いたエネルギー技術においては重要な知見となる。本研究で測定した相平衡条件から(2.2)式を用いて外挿によりメタンハイドレートの相平衡圧力が 101.3 kPa となる温度は 195.2 K と算出された。この時 Clausius-Clapeyron 式に基づき生成分解エンタルピーおよび圧縮係数が一定であると仮定して算出した。この推定値は Falabella & Vanpee(1974)が外挿により推算した値より 2.0 K 高い。これはやはり外挿に用いた相平衡条件の測定値の不一致が原因であると考えられる。氷点下温度域におけるメタンハイドレート生成系における相平衡条件は測定データ間に不一致が存在することから、相平衡条件データのさらなる蓄積が望まれる。

## 2.5 クラスレートハイドレートの生成分解エンタルピー

二酸化炭素ハイドレートの氷点下温度域における生成分解エンタルピーもまた消火などのハイドレート利用技術にとって重要な熱物性である。氷点下温度域における二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーは 259.15 K 以上における Clapeyron の式に基づいた算出(Anderson, 2003)および 272.12 K における Clausius-Clapeyron 式に基づく算出(Yoon *et al.*, 2003)の報告が存在するが、259.15 K 以下における報告はない。それ以下の温度における二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーを算出するため、本研究で測定した相平衡条件に Clausius-Clapeyron 式を適用した。Clausius-Clapeyron 式は以下の(1.3)式であらわされる。

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h}{zR} \quad (1.3)$$

ここで $\Delta h$ はゲスト物質 1 mol あたりのハイドレートの生成分解エンタルピー、 $z$ は相平衡条件におけるゲストガスの圧縮係数、 $R$ は一般気体定数である。 $\ln P-1/T$ 線図上における相平衡条件の傾きは(1.3)式の左辺に等しい。図 2.6 に示したように本研究で測定した相平衡条件は $\ln P-1/T$ 平面において一定の傾きで直線上に並んでいる。測定した相平衡条件の近似直線は以下の式(2.1)である。

$$\ln(P/\text{kPa}) = 16.304 - \frac{2543.4 \text{ K}}{T} \quad (2.1)$$

本研究で測定した相平衡条件における二酸化炭素ガスの圧縮係数は NIST が公開している流体物性計算ソフトウェア Refprop ver. 9.1(Lemmon, Huber and McLinden, 2013)により 0.96 (247.1 K において 404.6 kPa)から 0.99 (199.1 K において 34.3 kPa)と計算されたのでほぼ一定とみなせる。そのため(1.3)式より本研究で相平衡条件を測定した温度域において生成分解エンタルピーはほぼ一定とみなせる。本研究で測定した温度域においては圧縮係数が 0.97 で一定でありかつ生成分解エンタルピーも一定と仮定し、(1.3)式の左辺に(2.1)式から得られる相平衡条件の $\ln(P/\text{kPa})-1/T$ 線図上における傾き 2543.4 K を代入すると、199.1 K から 247.1 K における二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーは 20.6 kJ/mol と算出された。

同様にメタンハイドレート生成系においても生成分解エンタルピーを算出した。氷点下温度域においてメタンハイドレートの生成分解エンタルピーの測定(Handa, 1986), Clapeyron 式による算出(Anderson, 2004)および Clausius-Clapeyron 式による算出(Yoon *et al.*, 2003)がすでに行われた。表 1.3 に示したようにそれぞれの生成分解エンタルピーの値はおおむね一致している。しかし本研究で測定した相平衡条件と先行研究において算出に用いた相平衡条件(Falabella and Vanpee, 1974; Makogon and Sloan, 1994)との間に不一致が存在し、 $\ln P-1/T$ 線

図上で傾きが異なっているため、氷点下温度域における生成分解エンタルピーの信頼性向上のために本研究で測定した相平衡条件をもとに Clausius-Clapeyron 式に基づき生成分解エンタルピーを算出した。本研究にて測定した相平衡条件の  $\ln P-1/T$  線図における近似直線は式(2.2)式で示される。

$$\ln(P/\text{kPa}) = 15.959 - \frac{2214.1 \text{ K}}{T} \quad (2.2)$$

REFPROP ver. 9.1 (Lemmon, Huber and McLinden, 2013)によると本研究で測定したメタンハイドレートの相平衡条件におけるメタンの圧縮係数は 0.97-0.99 と算出された。そのため圧縮係数を一定値 0.98 と仮定して式(2.2)における傾き 2214.1 K を用いて生成分解エンタルピーを算出した。この傾き  $d(\ln(P/\text{kPa}))/d(1/T) = 2214.1 \text{ K}$  を(1.3)式の左辺に、圧縮係数  $z = 0.98$  を(1.3)式右辺に代入すると、メタンハイドレートのメタンガス 1 mol あたりの生成分解エンタルピーは 18.0 kJ/mol と算出された。また本研究において Makogon and Sloan(1994)が測定した相平衡条件に基づき生成分解エンタルピーを同様に算出すると 17.3 kJ/mol と算出された。この時近似直線と測定した相平衡条件の AAD は 0.008 であった。

本研究で算出された二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレートの生成分解エンタルピーおよび先行研究における氷点下温度域における生成分解エンタルピーを表 2.7 にまとめた。本研究で算出した二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーは Yoon *et al.* (2003)が算出した値と一致したが、Anderson(2003)が算出した値とは一致しなかった。これは生成分解エンタルピーの算出に用いた相平衡条件の違いによると考えられる。Anderson(2003)は Larson(1955)が測定した相平衡条件に Clapeyron 式を適用することで生成分解エンタルピーを算出した。Yoon *et al.* (2003)は広い温度域(150 K–300 K)において相平衡条件を再現可能な統計熱力学モデル(Yoon, Chun and Lee, 2002)により算出した相平衡条件に基づき Clausius-Clapeyron 式より生成分解エンタルピーを算出した。その統計熱力学モデルは本研究と良い一致を示した 220 K 以下における相平衡条件をよく再現した(Yoon, Chun and Lee, 2002)。生成分解エンタルピーの算出に用いた相平衡条件が一致していたことから本研究の測定をもとに算出した生成分解エンタルピーと Yoon *et al.* (2003)が算出したものが一致したと考えられる。一方 Anderson(2003)が算出に用いた Larson(1955)のデータは、図 2.5 に示した通り  $\ln P-1/T$  線図上における傾きが他の相平衡条件と異なる。そのため Larson (1955)のデータをもとに生成分解エンタルピーの算出を行った Anderson(2003)による計算値は本研究および Yoon *et al.* (2003)と一致しなかったと考えられる。二酸化炭素ハイドレートの消

火剤や熱機関・ヒートポンプの作動媒体としての利用に向けて氷点下温度域における生成分解エンタルピーの実験による測定が望ましい。

表 2.7 に示した通り本研究で算出したメタンハイドレートの生成分解エンタルピーは実験による測定(Handa, 1986)と不確かさの範囲で一致し, Clausius-Clapeyron 式による算出(Yoon *et al.*, 2003)および Clapeyron 式による算出(Anderson, 2004)とは一致しなかった。本研究にて測定した相平衡条件より算出した生成分解エンタルピーが実験による測定値と一致したことは, 算出した生成分解エンタルピーの信頼性を支持する。同時に間接的に生成分解エンタルピーの算出に用いた本研究で測定した相平衡条件の信頼性も支持している。実験値と一致した一方で先行研究において算出された生成分解エンタルピーおよび Makogon and Sloan(1994)に基づいて算出した生成分解エンタルピーとは近似式の不確かさ(AAD)の範囲(本研究 : 0.18 kJ/mol, Makogon and Sloan(1994) : 0.17 kJ/mol)で一致しなかった。このことは本研究で測定した相平衡条件と Makogon and Sloan(1994)が測定した相平衡条件が異なる傾きを有していることを示唆している。また生成分解エンタルピーの不一致は二酸化炭素ハイドレート生成系の場合と同様に算出に用いた相平衡条件の違いによると考えられる。Anderson(2004)および Yoon *et al.* (2003)が生成分解エンタルピーの算出に用いた相平衡条件はそれぞれは本研究と一致しなかった Falabella and Vanpee(1974), および Makogon and Sloan(1994)が測定した相平衡条件およびそれらの相平衡条件を再現するように構築した統計熱力学モデル(Yoon, Chun and Lee, 2002)である。算出に用いた相平衡条件が不一致であるために算出した生成分解エンタルピーが異なると考えられる。メタンハイドレートの生成分解エンタルピーはエネルギー技術としての利用の基盤となる熱物性であるため, 信頼性の向上のために生成分解エンタルピーのさらなる測定あるいは新たな相平衡条件の測定とそれに基づく算出が望まれる。

表 2.7 氷点下温度域におけるハイドレートの生成分解エンタルピー<sup>a</sup>

Guest	$T / \text{K}$	$\Delta h / (\text{kJ/mol})^b$	Technique	Ref.
CO <sub>2</sub>	199.1-247.1 <sup>c</sup>	20.6	Clausius-Clapeyron Equation	This study
CO <sub>2</sub>	272.12	20.60	Clausius-Clapeyron Equation	(Yoon <i>et al.</i> , 2003)
CO <sub>2</sub>	259.15 <sup>d</sup>	23.58	Clapeyron Equation	(Anderson, 2003)
	271.8 <sup>d</sup>	23.36		
CH <sub>4</sub>	197.3-238.7 <sup>c</sup>	18.0	Clausius-Clapeyron Equation	This study
CH <sub>4</sub>	190.15-262.4 <sup>c</sup>	17.3	Clausius-Clapeyron Equation	(Makogon and Sloan, 1994) <sup>e</sup>
CH <sub>4</sub>	272.9	17.53	Clausius-Clapeyron Equation	(Yoon <i>et al.</i> , 2003)
CH <sub>4</sub>	150 <sup>d</sup>	15.14	Clapeyron Equation	(Anderson, 2004)
	272.9 <sup>d</sup>	17.47		
CH <sub>4</sub>	160-210	18.13 ± 0.27	Tian-Calvet Calorimeter	(Handa, 1986)

<sup>a</sup>: ハイドレートから氷とガスへ分解あるいはその逆に生成する場合の生成分解エンタルピー。

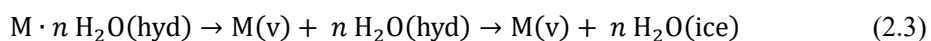
<sup>b</sup>: 実験値は測定値±不確かさの形で示している。不確かさの拡張係数は文献に記載がない。

<sup>c</sup>: 表に示した温度範囲において圧縮係数・生成分解エンタルピーが一定と仮定して算出した。

<sup>d</sup>: 算出した温度範囲の上限と下限とその温度における生成分解エンタルピーを示した。

<sup>e</sup>: 報告された相平衡条件をもとに圧縮係数・生成分解エンタルピーが一定と仮定して本研究にて算出した。

メタンハイドレートのゲスト分子 1 mol あたりの生成分解エンタルピー(18.0 kJ/mol)は二酸化炭素ハイドレートのそれ(20.6 kJ/mol)に比べおよそ 1 割小さかった。これはゲスト 1 mol あたりの値であるため、ハイドレート組成の違いおよびゲスト-ホスト相互作用の強さの差によると考えられる。ハイドレートの水和数を  $n$  とするとメタンハイドレート、二酸化炭素ハイドレートの組成はそれぞれ  $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と書ける。メタンハイドレートおよび二酸化炭素ハイドレートの水和数は 273.15 K においてそれぞれ熱流束熱量計(heat-flow calorimeter)により  $6.00 \pm 0.01$ (Handa, 1986), 単結晶 X 線回折により  $6.2 \pm 0.15$ (Udachin, Ratcliffe and Ripmeester, 2001)と報告されている。ガスゲストの化学式を  $M$  とするとハイドレートの氷への分解挙動は水和数を用い仮想的な空のハイドレートケージが存在するとすれば式(2.3)のように書ける。



ここで(h), (ice), (v)はそれぞれハイドレート相, 氷相, 気相を示す。ここで第一項から第二項への反応はハイドレートからゲストガスと仮想的な空のハイドレートケージへの分解を, 第二項から第三項への反応は空のハイドレートケージから氷への分解を示している。するとそれぞれの生成分解エンタルピーは空のケージにゲスト物質が入る際のゲスト 1 mol あたりのエンタルピー差 $\Delta h_{\text{encap}}$ と水分子 1 mol あたりの氷と仮想的な空のハイドレートケージとのエンタルピー差 $\Delta h_{\text{hyd-ice}}$ と水和数を用いて  $n\Delta h_{\text{hyd-ice}}$ とあらわすことができる。そこでゲストと水からなるハイドレートの氷とガスへのゲスト 1 mol あたりの生成分解エンタルピー $\Delta h$ は, これらとハイドレートの水和数  $n$  を用いて以下の式(2.4)のように書ける。

$$\Delta h = n\Delta h_{\text{hyd-ice}} + \Delta h_{\text{encap}} \quad (2.4)$$

本研究における算出では水和数が大きい二酸化炭素ハイドレートの方がメタンハイドレートに比べて分解エンタルピーが大きく算出された。仮想的な空のハイドレートケージは安定相ではないため,  $\Delta h_{\text{hyd-ice}}$ は負の値をとると予想される。そのため主にゲスト分子のモル質量によるゲスト-ホスト相互作用の強さの差に起因する $\Delta h_{\text{encap}}$ の差は, 水和数の差とハイドレートと氷の水素結合の強さの違いによる  $n\Delta h_{\text{hyd-ice}}$ の差に比べて大きいことが示唆された。これは分子動力学計算による傾向(Alavi and Ohmura, 2016)と一致する。式(2.4)中の右辺各項について分子動力学計算により, ハイドレートのケージを構成する水分子の水素結合は氷中に比べて弱いことから $\Delta h_{\text{hyd-ice}}$ は負となること, ゲスト分子のモル質量が大きいほどゲスト-ホストの van der Waals 力による相互作用強くなることから $\Delta h_{\text{encap}}$ はゲスト分子のモル質量が大きいほど大きくなる傾向がそれぞれ示された(Alavi and Ohmura, 2016)。ハイドレートの氷への分解エンタルピーの観点(第一項)からは水和数が大きいほどゲスト 1 mol あた

りの分解エンタルピーは小さくなる。ゲスト-ホストの相互作用の観点からは分子のモル質量が大きい方が生成分解エンタルピーは大きくなる。分子動力学計算によれば(Alavi and Ohmura, 2016), ハイドレート中のメタンおよびエタン 1 mol あたりの $\Delta h_{\text{encap}}$  は 25.7 kJ/mol, 31.9 kJ/mol であり, その差は 6.2 kJ/mol である。一方水分子 1 mol あたりの空の構造 I ハイドレートから氷への分解エンタルピー $\Delta h_{\text{hyd-ice}}$  は-1.06 kJ/mol である。二酸化炭素ハイドレートの水和数 6.2 とメタンハイドレートの水和数 6.0 の差 0.2 による分解エンタルピー $\Delta h_{\text{hyd-ice}}$  の差は-0.21 kJ/(mol of guest)である。分子動力学計算から, 水和数の差による ( $n\Delta h_{\text{hyd-ice}}$  の差) ハイドレートの生成分解エンタルピー $\Delta h$  の差はゲスト-ホスト相互作用の強さの差に起因する差 ( $\Delta h_{\text{encap}}$  の差) に比べて値が 1 桁程度小さいと考えられる。メタンに比べ二酸化炭素はモル質量が大きいためハイドレートのケージを構成する水分子との相互作用が強いと考えられる。そのためメタンハイドレートに比べて水和数が大きいにも関わらず二酸化炭素ハイドレートの生成分解エンタルピーが大きく算出されたと考えられる。



## 2.6 天体におけるハイドレート

ハイドレートはその相平衡条件より低温ないしは高圧な条件において熱力学的に安定であるため、その条件において水およびゲスト物質が存在すればハイドレートが存在する可能性がある。実際に天体においてハイドレートが実際に存在するためには、熱力学的な安定に加えハイドレートが核生成し成長する必要がある。ハイドレートの核生成は確率的な現象である(Ohmura, Ogawa, *et al.*, 2003)。すなわち熱力学的に安定な条件において水分子とゲスト物質が存在していてもハイドレートが核生成せず存在していない可能性は0ではない。そのため厳密に言えばハイドレート生成系の相平衡条件から天体におけるハイドレートを議論することはできない。実際に地球南極の氷床中においても熱力学的にハイドレートが安定にもかかわらずハイドレートが氷床サンプルから確認されないということが報告されている(Uchida *et al.*, 2014)。南極氷床中において熱力学的に安定であるにも関わらず核生成しない領域は深さ方向におよそ 1000 m の幅を持っている。氷床は塑性変形することがあるため場所によりばらつきがあるのだが、深さ方向に 1000 m 移動するのにかかる時間はおよそ 20 万年から 50 万年である。すなわちハイドレートが熱力学的に安定であるにも関わらず 50 万年間ハイドレートの核生成が起こらないことがありうるということである。

ある核生成サイトにおいて核生成が起こるかは確率的現象であるため、ハイドレートが熱力学的に安定な条件に系が十分に長い時間おかれていれば核生成が起こる確率は 1 であるとみなすことができる。火星においてオリンポス山などの過去の火山活動が終了し現在の環境になったのは数千万年前であったと考えられている。タイタンが現在の環境にいつなったか不明であるがタイタンはできてから  $4.5 \times 10^9$  年経過していると推定されている(Griffith, 2009)。これらの時間は南極氷床中における核生成しない最大時間に比べて 2 桁程度大きい。そのためこれらの天体においてはハイドレートの核生成が起こるのに十分な時間が存在していると考えることができる。

ハイドレートが生成する頻度は核生成する確率にハイドレートが生成しうるサイトの積に従う。地球上においてはハイドレートが生成しうる領域は南極やグリーンランドなどの氷床中の一部に限られている。火星やタイタンの半径はそれぞれ 3396 km, 2575 km であり、地球半径 6356 km の半分程度である。これらの天体においてハイドレートが熱力学的に安定である空間的領域の大きさは不明であるが、天体表面においてハイドレートが熱力学的に安定であるならば、氷床中の気泡との界面のみに核生成サイトが存在する地球と同じオーダーの核生成サイトが存在すると仮定できる。つまり少なくとも地球と同程度の核生成サイトが存在する可能性があり、氷床より長い時間ハイドレートが存在しうる熱力学的条

件に置かれていると考えられることから、これらの天体において核生成は必ず起こると仮定できる。したがって熱力学的条件に基づいてハイドレートが天体に存在しうるか議論を行う。

火星において大気圧は 0.6 kPa、二酸化炭素分率は 0.955 である(Longhi, 2006)ことから火星表面において二酸化炭素の大気中の分圧は 0.57 kPa である。火星表面の温度は赤道において約 220 K、極地において 150 K である(Longhi, 2006)。本研究の測定では二酸化炭素ハイドレートの相平衡圧力は 222.3 K において 129.6 kPa である。そのため火星の赤道表面において二酸化炭素ハイドレートは安定に存在できない。極地の温度である 150 K ( $1/T \times 1000 = 6.667 \text{ K}^{-1}$ )における二酸化炭素ハイドレートの相平衡圧力は本研究で測定した相平衡条件から(1.3)式として示した Clausius-Clapeyron 式に基づき外挿することで算出できる。図 2.9 に本研究で測定した相平衡条件と先行研究におけるより低温における相平衡条件を示した。図 2.9 に相平衡条件は図 2.5 に比べてより低温まで示してある。本研究で測定した相平衡条件の外挿はより低温における相平衡条件(Fray *et al.*, 2010)ともよい一致を示している。そのため外挿による火星温度における二酸化炭素ハイドレートの相平衡圧力算出は妥当であると考えられる。氷点下温度域における近似直線は以下の式(2.1)であらわされる。

$$\ln(P/\text{kPa}) = 16.304 - \frac{2543.4 \text{ K}}{T} \quad (2.1)$$

(2.1)式に温度を代入するとその温度における二酸化炭素ハイドレートの相平衡圧力を算出できる。火星の極地温度 150 K を代入すると二酸化炭素ハイドレートの相平衡圧力は 0.52 kPa と算出された。現在までに観測された火星環境のデータに基づくと、火星の極地において二酸化炭素ハイドレートは熱力学的に安定である。現在火星の極地には氷冠(Icy cap)と呼ばれる氷の塊と考えられている水の固体が存在していることが確認されている。火星の極地において二酸化炭素ハイドレートが熱力学的に安定であるため、氷冠は二酸化炭素ハイドレートである可能性がある。二酸化炭素ハイドレートは火星極地表面において存在しうるため、火星の大気循環や炭素循環にハイドレートが影響している可能性がある。

火星表面において赤道付近では二酸化炭素ハイドレートは熱力学的に不安定であると考えられる。一方赤道付近においても水が流れた痕跡が確認されている。その流れた水は宇宙空間へ散逸したかあるいは地中へしみ込んだと考えられている。火星の地盤がどのような構成になっていてどのような温度圧力分布になっているか不明であるが、一般に地盤内は地熱および水頭圧により高温高压となる。地盤内の温度圧力勾配によっては二酸化炭素ハイドレートとして水が火星の地盤内に存在している可能性がある。さらなる分析のために

は火星の地盤調査が求められる。

タイタンは厚いメタンの雲により地球圏から光学的に観察することが困難である。そのためカッシーニ衛星から切り離されたホイヘンス衛星により大気組成や表面温度が測定された。タイタンの大気圧は 140 kPa, 表面温度は約 90 K, メタン分率は 0.03-0.05 である (Osegovic and Max, 2005)。表面においてメタン分圧は約 5 kPa である。タイタン相当環境におけるメタンハイドレートの相平衡条件を本研究で測定した相平衡条件に基づく外挿により算出した。本研究で測定したメタンハイドレートの相平衡条件の近似直線は以下の(2.2)式のように書ける。

$$\ln(P/\text{kPa}) = 15.959 - \frac{2214.1 \text{ K}}{T} \quad (2.2)$$

この近似直線は 145.75 K-195.74 K において Fray ら(2010)が測定した相平衡条件と良い一致 (AAD=0.03)を示している。タイタンにおいて存在する窒素などの他の成分の影響を無視できると仮定して、(2.2)式にタイタン表面におけるメタン分圧 5 kPa ( $\ln 5 = 1.61$ )を代入すると、メタンハイドレートの 5 kPa における相平衡温度は 154 K ( $1/T \times 1000 = 6.494 \text{ K}^{-1}$ )と算出された。タイタン表面の平均温度は約 90 K (Osegovic and Max, 2005)であるため、タイタン表面に広くメタンハイドレートが分布している可能性がある。メタンの「雨」が降るタイタンにおいて炭素循環にハイドレートが影響している可能性があることが熱力学的に示された。

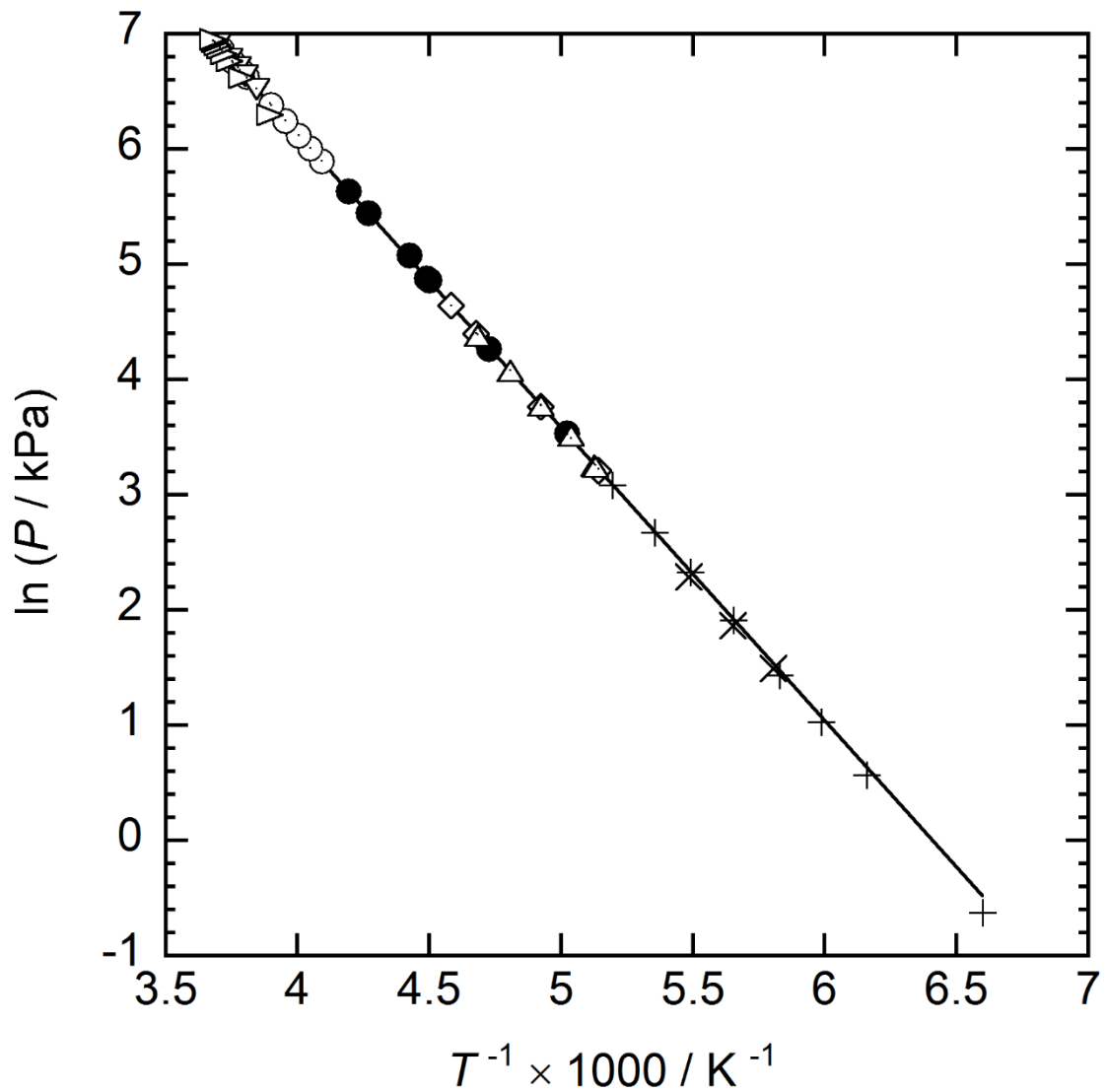


図 2.9 氷点下温度域における二酸化炭素ハイドレート生成系のハイドレート相 + 氷相 + 気相の三相平衡条件の  $\ln P - 1/T$  線図. ●:本研究 (Nagashima, Fukushima and Ohmura, 2016), ▷: (Larson, 1955), ▽: (Miller and Smythe, 1970), □: (Falabella, 1975), △: (Schmitt, 1986), ○: (Yasuda and Ohmura, 2008), ◇: (Mohammadi and Richon, 2009), +: (Mohammadi and Richon, 2011). 直線は本研究で測定した相平衡条件の近似直線とその外挿.

## 2.7 まとめ

本章ではハイドレートを用いた消火、天然ガスの輸送貯蔵、熱機関・ヒートポンプといったエネルギー環境技術及び天体における水の存在形態としてのハイドレートを背景として、二酸化炭素ハイドレート生成系およびメタンハイドレート生成系の相平衡条件測定を行い測定した相平衡条件から生成分解熱や相平衡圧力が大気圧と等しくなる温度を推算した。測定にはハイドレート生成系の相平衡条件測定法として健全性が確認された手法である定容積法を用いた。二酸化炭素ハイドレート生成系では 199.1 K から 247.1 K の温度域に対応して 34.3 kPa から 406.6 kPa, メタンハイドレート生成系では 197.3 K から 238.7 K の温度域において 111.7 kPa から 794.1 kPa の相平衡圧力を測定した。いずれの系でも温度の上昇に伴い相平衡圧力が上昇した。ハイドレートは消火剤や熱機関、ヒートポンプの作動媒体としての利用が検討されているため測定した相平衡条件から Clausius-Clapeyron 式より生成分解エンタルピーをゲスト物質 1 mol 当たりの値で二酸化炭素ハイドレートについては 20.6 kJ/mol, メタンハイドレートについては 18.0 kJ/mol と算出した。この生成分解エンタルピーの差はメタンと二酸化炭素のモル質量の差による分子間力の差に起因する水-ゲストの相互作用の強さの差によると示唆された。天然ガスの輸送貯蔵媒体としてのハイドレートの利用のために相平衡圧力が 101.3 kPa(大気圧)となる温度を外挿により 195.2 K と算出した。

二酸化炭素ハイドレート生成系においては測定した相平衡条件は先行研究と良い一致を示したことから測定した相平衡条件の信頼性が支持されたと判断した。一方でメタンハイドレート生成系においては測定した相平衡条件が一部の先行研究と一致しなかったがメタンハイドレート生成系の生成分解エンタルピーが相平衡条件に基づく算出値と実験値が一致した。このことから測定した相平衡条件の信頼性が支持されたと判断した。

本章では測定した熱力学的条件に基づいて火星およびタイタンにおけるハイドレートの存在可能性について議論した。その結果火星の極地およびタイタンの表面にハイドレートが存在している可能性が示された。今後は天体内部の温度圧力条件の調査により天体内部におけるハイドレートの存在可能領域が明らかにされ、ハイドレート生成の速度論を含む動特性の解明により気候変動や環境への影響が定量的に理解されることが望まれる。





### 3 章 糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性

#### 3.1 はじめに

本章では糖類と共存する二酸化炭素クラスレートハイドレートの保存実験の装置，方法，結果について述べる．ハイドレートには「自己保存」と呼ばれる氷点下温度域においては熱力学的に不安定な温度圧力条件においてもハイドレートの分解が抑制される現象がある．自己保存を用いることでハイドレートの相平衡条件である高圧条件を避けて，大気圧・-20℃という実用可能な条件で輸送可能となる．ハイドレートを用いた天然ガスやオゾンの輸送・貯蔵および消火剤や食品としての二酸化炭素の利用において，ハイドレートの自己保存効果の理解は重要な鍵となる．氷点下温度域でハイドレートの分解を観察すると氷が観察されること(Takeya and Ripmeester, 2008; Falenty and Kuhs, 2009)，自己保存効果が確認された二酸化炭素ハイドレートの断面を Diffraction-enhanced phase-contrast X-ray imaging により観察するとハイドレートの表面に薄い氷膜が存在することから(Takeya, Honda, *et al.*, 2012)，ハイドレートの分解に伴い生じる氷が自己保存において重要な役割を果たしていると考えられている(Takeya *et al.*, 2001; Belosludov *et al.*, 2016)．氷膜がハイドレート中から気相へのゲスト物質の拡散を妨げることにより分解を抑制しているというモデルや(Takeya *et al.*, 2001)，氷とハイドレートの熱膨張率の違いにより氷膜に覆われたハイドレートへ圧力が加わり分解を抑制しているというモデル(Belosludov *et al.*, 2016)が提案されているが氷膜が実際にどのような作用をしているかはいまだわかっていない．ハイドレートの数週間オーダーでの分解の動特性は実験により解明するしかない．そのため食品としての二酸化炭素ハイドレートや天然ガス・オゾンの輸送貯蔵媒体としての利用に向けて大気開放下-20℃という実用上可能な熱力学的条件において実験により保存性が測定された(Nakajima *et al.*, 2011, 2012; Sun *et al.*, 2011; Sato *et al.*, 2014; Mimachi *et al.*, 2016)．

二酸化炭素ハイドレートは大気開放下-20℃において保存可能であることが示された(Sun *et al.*, 2011)．一方でスクロースと共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性は糖類と共存しない場合に比べて低下した(Sato *et al.*, 2014)．これはスクロースにより氷の融点が低下し水溶液がハイドレートサンプル内に存在することにより，氷の生成あるいは成長が妨げられたためだと考えられる．サンプル中の水溶液の有無が糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響する要因の一つであると考えられる．

本研究では糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性を測定した．本研究では糖類としてトレハロース，フルクトース，グルコースを用いた．トレハロースは低温における食品の劣化を抑えるなどの有用な特性を持つためハイドレート食品の糖類として用いられ



る可能性があり、水-トレハロース系の共融温度が 270.7 K であるからトレハロースは二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響を与えない可能性がある。フルクトース、グルコースは単糖類であり、低温において甘みが強く、でんぷんの加水分解により安価に得られるため広く用いられている。そのためこれらの糖類もハイドレート食品の糖類として用いられる可能性がある。

ハイドレートの保存性は温度により変わる可能性がある。メタンハイドレートの分解熱は 235 K 以上と以下で異なるためメタンハイドレートは 235 K 以上と以下で分解モードが異なる可能性が指摘されている(Takeya *et al.*, 2005)。それによると 235 K 以上では過冷却水が存在しうるためハイドレートはいったん過冷却水に分解後氷へと分解した一方で 235 K 以下では過冷却水の存在が困難になるためハイドレートは直接氷へと分解したと考えられる。268 K においてハイドレートが過冷却水へと分解することは目視によっても観察されている(Melnikov *et al.*, 2010, 2011)。過冷却水の存在が困難になる温度ではハイドレートの分解挙動が異なるため保存性が変化する可能性がある。低温(238.2 K)においては糖類水溶液の粘度が上昇し氷の核生成を妨げることも報告されている(Young, 1957)。糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性は 238.2 K 程度の低温においては氷の核生成が妨げられることにより保存性が低下する可能性および粘度が上昇した水溶液により物質拡散が妨げられることにより保存性が上昇する可能性の両方がある。

本研究では固形炭酸食品としての利用に向け自己保存効果のメカニズムの理解に向けトレハロース、フルクトース、グルコースとそれぞれ共存する二酸化炭素ハイドレートおよび糖類と共存しない二酸化炭素ハイドレートの保存性を 238.2 K, 243.2 K, 253.2 K, 258.2 K において測定した。本章で取り扱う内容の主要部はトレハロース系については(Nagashima *et al.*, 2016)において、フルクトース系、グルコース系および糖類を添加しない系については(Nagashima, Alavi and Ohmura, 2017)においてそれぞれ報告している。

## 3.2 実験装置・方法

### 3.2.1 試料

本実験で使用した試料は，蒸留水製造装置(Auto Still WG 222, 大和産業株式会社)により脱イオン化したのち蒸留した水，二酸化炭素ガス，トレハロース二水和物，D-フルクトース，D-グルコースである．用いた試料の詳細を表 3.1 にまとめた．いずれの試料も研究室における高純度化を行わずに納入されたまま用いた．

表 3.1 本研究で使用した試料

物質名	供給	化学式	純度	水-糖類系の 共融温度/K
水	研究室で脱イオン化後 蒸留し作成	H <sub>2</sub> O	電気伝導度 $0.5 \times 10^{-4}$ S/m 以下	----
二酸化炭素	東横化学株式会社	CO <sub>2</sub>	モル分率 0.999 以上	----
トレハロース 二水和物	株式会社林原	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>13</sub>	質量分率 0.98 以上	270.7 <sup>a</sup>
D-フルクトース	SIGMA-ALDRICH, Co.	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	質量分率 0.99 以上	242.75 以下 <sup>b</sup>
D-グルコース	SIGMA-ALDRICH, Co.	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	質量分率 0.99 以上	243.05 以下 <sup>c</sup>

a: (Miller, de Pablo and Corti, 1997)

b: (Young, Jones and Lewis, 1952) 水溶液の粘度が上昇しこれ以下の温度では測定が困難であるとしている．この温度で一週間水溶液と氷が共存したと報告している．

c: (Young, 1957) 水溶液の粘度が上昇しこれ以下の温度では測定が困難であるとしている．この温度で一週間水溶液と氷が共存したと報告している．

### 3.2.2 ハイドレートサンプル生成方法

本実験では図 3.1 に示すハイドレートサンプル生成容器によって糖類水溶液と二酸化炭素ガスから糖類と共存する二酸化炭素クラスレートハイドレート(ハイドレートサンプル)を生成し、3.2.3 節で示した通りの方法で3週間にわたり保存し保存性測定を行った。ハイドレートサンプル生成容器の主要部はステンレス製の圧力容器である。生成容器の内径は80 mm、高さ40 mm、内容積は200 cm<sup>3</sup>である。圧力容器内には電磁攪拌機によって駆動される攪拌翼が設置してあり、糖類水溶液、二酸化炭素ハイドレート、二酸化炭素ガスが攪拌可能である。生成容器に白金測温抵抗体(Pt100, 株式会社チノー)および圧力計(GC31-174-L7N18, 長野計器株式会社)が取り付けられており生成容器内部の温度・圧力を測定できる。生成容器はエチレングリコール水溶液で満たされている温度制御可能な水槽に沈められている。

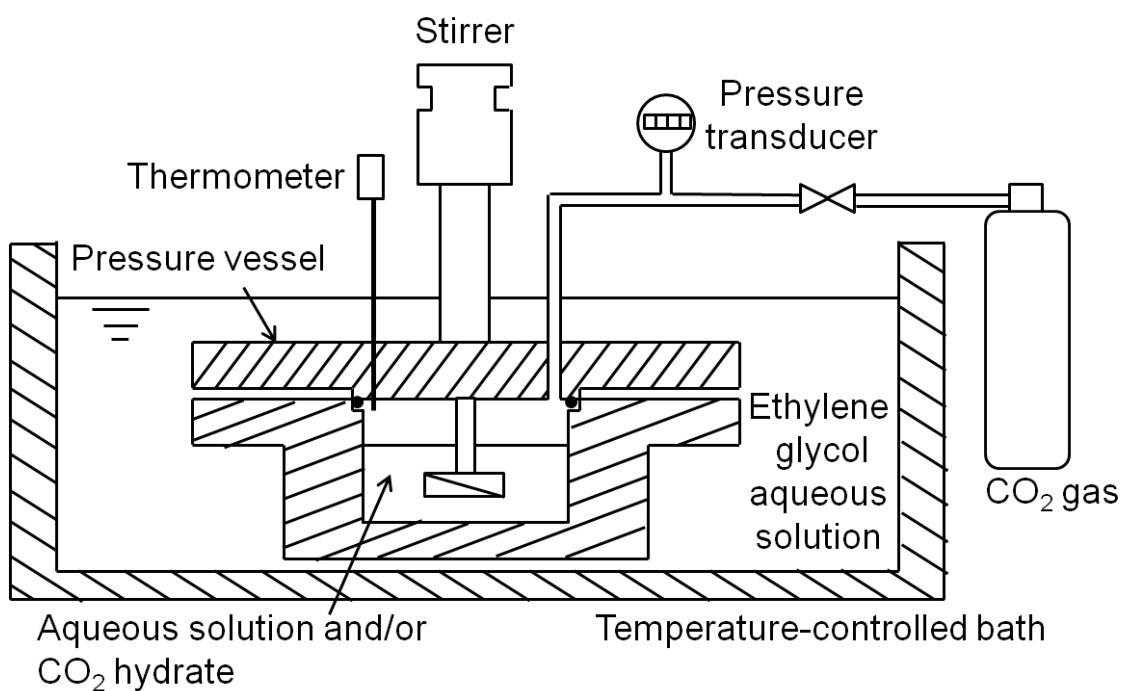


図 3.1 ハイドレートサンプル生成装置概略.

ハイドレートサンプル生成のために生成容器内に所定の濃度にした糖類水溶液または蒸留水を生成容器内に封入した。本実験で用いた糖類水溶液の濃度および保存温度は表 3.2 にまとめた。ハイドレートサンプルは 276.2 K、3.0 MPa にて生成した。糖類水溶液封入後圧力容器を 276.2 K に設定したバスに沈め、5 kPa への真空引きと約 200 kPa までの二酸化炭素ガス注入を繰り返し、圧力容器内の空気分圧を 1 Pa 以下にした。一回の真空引きと二酸化炭素ガス注入につき圧力容器内の空気分圧は約 1/40 となる。空気のパーズ後二酸化炭素

を 3.0 MPa まで注入し生成容器内を攪拌しながらハイドレートを生成した。フルクトース、グルコース、トレハロースといった糖類を二酸化炭素ハイドレート生成系に加えることで二酸化炭素ハイドレートの相平衡条件は低温高圧側にシフトするが、276.2 K, 3.0 MPa において糖類水溶液から二酸化炭素ハイドレートの生成は可能である(Chun and Lee, 1999)。ハイドレートの生成に伴い容器内の圧力が減少するため、二酸化炭素ガスを再度 3.0 MPa まで注入した。これを容器内の圧力の減少が見られなくなるまで行った。糖類水溶液を用いた場合には糖類はそのサイズによりハイドレートのケージに入らないため生成に伴い水溶液中の糖類濃度が上昇する。糖類濃度が上昇すると水溶液中の水分子の化学ポテンシャルが低下するため氷の凝固点が降下するのと同じ原理で二酸化炭素ハイドレートの相平衡条件が高圧になるため、ある程度ハイドレートが生成すると相平衡圧力が 3 MPa に達し、ハイドレートの生成が終了する。この場合には水溶液中の水分子のハイドレートへの転換率は 1 にはならない。蒸留水からハイドレートを生成する場合には糖類濃度の上昇に伴う相平衡圧力の上昇が起こらないため水分子のハイドレートへの転換率はほぼ 1 となった。

表 3.2 本研究における実験条件(糖類水溶液の濃度・保存温度)

糖類	糖類水溶液の質量分率	保存温度
トレハロース	0.05 or 0.10	243.2 K or 253.2 K
フルクトース	0.12 or 0.16	238.2 K or 253.2 K or 258.2 K
グルコース	0.12 or 0.16	238.2 K or 253.2 K or 258.2 K
なし	0	238.2 K

ハイドレートサンプルの生成後、液体窒素を用いて 219 K まで冷却しハイドレートの分解を防ぎながらハイドレートサンプルの取り出しを行った。冷却時には、二酸化炭素ガスが液化しないようにおおむね氷+二酸化炭素ガス+二酸化炭素ハイドレートの相平衡条件(Yasuda and Ohmura, 2008; Nagashima, Fukushima and Ohmura, 2016)に沿うように生成容器内のガスを放出した。ハイドレートサンプルは 219 K において大気開放下にて圧力容器から取り出した。取り出したハイドレートサンプルはよく冷却した乳棒と乳鉢を用いて粉碎し、ふるいを用いて粒径が 1.0 mm 以下のものと 5.6 mm 以上 8.0 mm 以下のものに分けた。このハイドレートサンプルを用いて保存実験を行った。

### 3.2.3 ハイドレートサンプル保存実験

糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートサンプルを生成後，図 3.2 に示す装置にてハイドレートサンプルの保存実験を  $21 \pm 1$  日間行った．ハイドレートサンプルはプラスチック製の大気開放した保存容器の中に入っている．保存容器は小さな穴が空いたステンレス製の容器中に置かれ，温度制御されたエチレングリコール水溶液で満たされた水槽の中に置かれている．

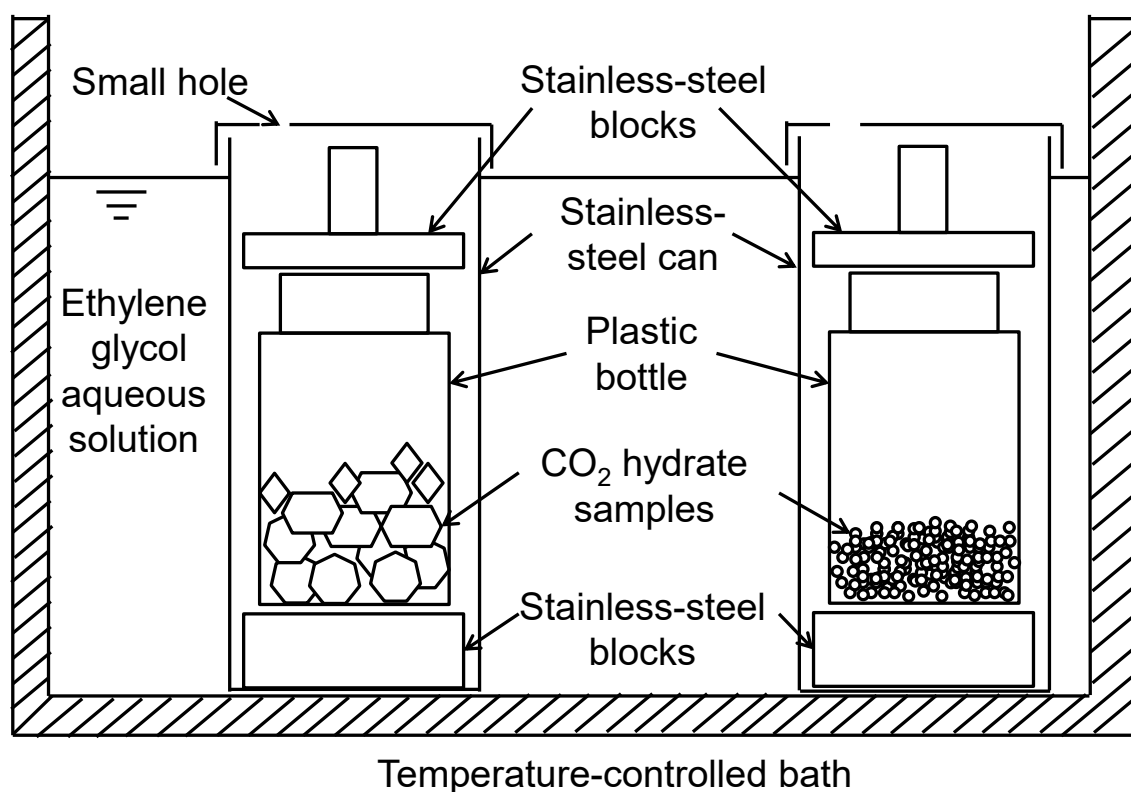


図 3.2 ハイドレートサンプル保存実験装置概略.

ハイドレートサンプル生成直後および保存実験中に間欠的にサンプルの一部を取り出してサンプル中に含まれる二酸化炭素質量を測定し，ハイドレートサンプル中の二酸化炭素ハイドレート率の経時変化を測定した．二酸化炭素質量測定方法を以下に示す．密閉可能なアルミ製容器の質量  $m_0$  を測定した．ハイドレートサンプルの一部(約 0.5 g)を取り出しアルミ製容器へ入れ合わせた質量  $m_1$  を測定した．その後 298.2 K に密閉したアルミ製容器を置き内部のハイドレートをすべて分解させた．ハイドレート分解後アルミ製容器を 253.2 K まで冷却し容器内部の水を凍結させた後に容器内部のガスを入れ替え再びアルミ製容器の質

量  $m_2$  を測定した。ハイドレート分解後に水溶液に溶けていた二酸化炭素が氷中にトラップされることを防ぐために冷却中にアルミ製容器を振った。氷の内部に二酸化炭素が取り込まれている可能性があるため、ガス入れ替え後に容器を再び 298.2 K に昇温させて氷を溶かした。その後再度冷却してガスを入れ替えアルミ製容器の質量  $m_3$  を測定した。氷中および水溶液中に取り込まれている二酸化炭素をなくすため、加熱・質量測定・冷却・ガス交換の過程を質量の減少が 1.0 mg 以下になるまで行った。質量の減少がみられなくなった時のアルミ製容器および水溶液の質量を  $m_n$  として、このときの質量  $m_n$  と  $m_0$  と  $m_1$  から(3.1)式からハイドレートサンプルの質量  $m_{\text{sample}}$ , (3.2)式からハイドレートサンプル中の二酸化炭素質量  $m_{\text{CO}_2}$  を求めた。

$$m_{\text{sample}} = m_1 - m_0 \quad (3.1)$$

$$m_{\text{CO}_2} = m_n - m_1 \quad (3.2)$$

$m_{\text{CO}_2}$  から、二酸化炭素ハイドレートの質量を算出した。本研究と同じ温度・圧力(276 K, 3.0 MPa)で生成した二酸化炭素ハイドレートの組成は中性子線回折による測定により  $\text{CO}_2 \cdot 6.2 \text{H}_2\text{O}$  と報告されている(Udachin et al., 2001)。ハイドレートの組成は生成時のゲスト物質のフガシティによって定まるため(van der Waals and Platteeuw, 1959)、本実験で生成した二酸化炭素ハイドレートも同様の組成であるとして、ハイドレートサンプル中の二酸化炭素ハイドレートの質量  $m_{\text{hyd}}$  を(3.3)式より算出した。

$$m_{\text{hyd}} = \frac{m_{\text{CO}_2} \times M_{\text{hyd}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (3.3)$$

ここで  $M_{\text{hyd}}$  は上記の組成の  $\text{CO}_2$  1 mol あたりの二酸化炭素ハイドレートの質量,  $M_{\text{CO}_2}$  は  $\text{CO}_2$  のモル質量である。  $m_{\text{sample}}$  と  $m_{\text{hyd}}$  より(3.4)式からハイドレートサンプル中の二酸化炭素ハイドレート質量分率(ハイドレート率)  $w_{\text{hyd}}$  を算出した。ハイドレート率はハイドレートサンプル中にどの程度ハイドレートが含まれているかを表す指標であり、高いほどハイドレートサンプル中の二酸化炭素濃度が高いことを意味する。

$$w_{\text{hyd}} = \frac{m_{\text{hyd}}}{m_{\text{sample}}} \quad (3.4)$$

この測定を一回につき三回行い、  $w_{\text{hyd}}$  の平均と標準偏差を求めた。  $w_{\text{hyd}}$  の測定不確かさ( $k=2$ )は  $\pm 0.04$  と見積もられた。本研究ではハイドレート率の不確かさは測定不確かさとサンプル間の標準偏差を合成することにより算出した。本研究の結果はハイドレート率の平均  $\pm$  サンプル間の標準偏差という形で示してある。

本研究で用いた質量測定によるハイドレートサンプル中のハイドレート率の算出の信頼性は先行研究および本研究において粉末 X 線回折によるサンプル中の氷-ハイドレート質量比と比較することにより確認されている(Sato *et al.*, 2014; Nagashima *et al.*, 2016). スクロースおよびトレハロースと共存するハイドレートサンプル中のハイドレート率は粉末 X 線回折(PXRD)によりそれぞれ 0.75, 0.28-0.37 と, 質量測定により 0.68-0.88, 0.36-0.40 と算出され質量測定および PXRD によるハイドレート率の算出が良い一致を示した.

### 3.3 トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレート

トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレートサンプル中のハイドレート率の 243.2K における経時変化を図 3.3, 253.2 K における経時変化を図 3.4 および保存後のハイドレート率を表 3.2 に示した.

表 3.2 トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレートサンプルの  
大気開放下における 21 日間保存後のハイドレート質量分率

トレハロース 質量分率	粒径 / mm	保存温度 <sup>a</sup> / K	サンプル中の ハイドレート質量分率 <sup>b</sup>	
			保存前	保存後
0.05	5.6–8.0	243.2	0.98 ± 0.08	0.76 ± 0.09
0.05	0-1.0	243.2	0.98 ± 0.08	0.49 ± 0.06
0.05	5.6–8.0	253.2	0.93 ± 0.07	0.68 ± 0.11
0.05	0-1.0	253.2	0.93 ± 0.07	0.40 ± 0.06
0.1	5.6–8.0	243.2	0.95 ± 0.06 (run 1)	0.74 ± 0.07 (run 1)
			0.87 ± 0.07 (run 2)	0.56 ± 0.09 (run 2)
0.1	0-1.0	243.2	0.95 ± 0.06 (run 1)	0.37 ± 0.05 (run 1)
			0.87 ± 0.07 (run 2)	0.36 ± 0.08 (run 2)
0.1	5.6–8.0	253.2	0.88 ± 0.03	0.74 ± 0.07
0.1	0-1.0	253.2	0.88 ± 0.03	0.52 ± 0.07

<sup>a</sup> 保存温度の不確かさ,  $u(T)$ , は  $\pm 0.2$  K ( $k=1$ ).

<sup>b</sup> 各データは(平均) $\pm$ (合成標準不確かさ)の形で示してある. 不確かさは測定不確かさとハイドレート率のサンプル間のばらつき( $n=3$ )による.

トレハロース質量分率によらず生成直後のサンプル中のハイドレート率は 0.87-0.97 であった(詳細な値は表 3.2 に示してある). トレハロース質量分率が 0.05 または 0.10 であることからトレハロース水溶液中の水はほぼすべてハイドレートへと転換したと考えられる. 保存温度, トレハロース質量分率によらず粒径 0-1.0 mm のサンプル中のハイドレート率(図 3.3 および 3.4 中の●, ○, ◇) は最初の 1 日 0.40-0.61 へと大きく減少し, その後保存期間を通じて 0.4-0.6 でほぼ一定であった. 21 日間の保存後にはサンプル中のハイドレート率は 0.37-0.55 であった. 粒径 5.6-8.0 mm のサンプル中のハイドレート率(図 3.3 および 3.4 中の



■, □, ◆)は最初の一日に 0.79-0.95 へと減少し, その後は保存期間を通じて 0.7-0.9 でほぼ一定であった. 21 日間の保存後にはハイドレート率は 0.56-0.76 であった. 保存後の粒径 5.6-8.0 mm のサンプル中のハイドレート率は粒径 0-1.0 mm のサンプルのハイドレート率 0.37-0.55 より高かった. 粒径が大きいほど保存性が良かったといえる. 一方で 21 日間保存後のサンプル中のハイドレート率は保存温度とトレハロース濃度による有意な差は見られなかった. いずれの実験条件においても, サンプル中のハイドレート率は 21 日間保存後も炭酸水(CO<sub>2</sub>分圧 0.3 MPa かつ 283.2 K)相当の二酸化炭素濃度(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)と等しいハイドレート率 0.02 を越えていた. ハイドレートサンプルは熱力学的に不安定な温度圧力条件で保存されたにもかかわらず二酸化炭素ハイドレートがサンプル中で「自己保存」されたことを示している.

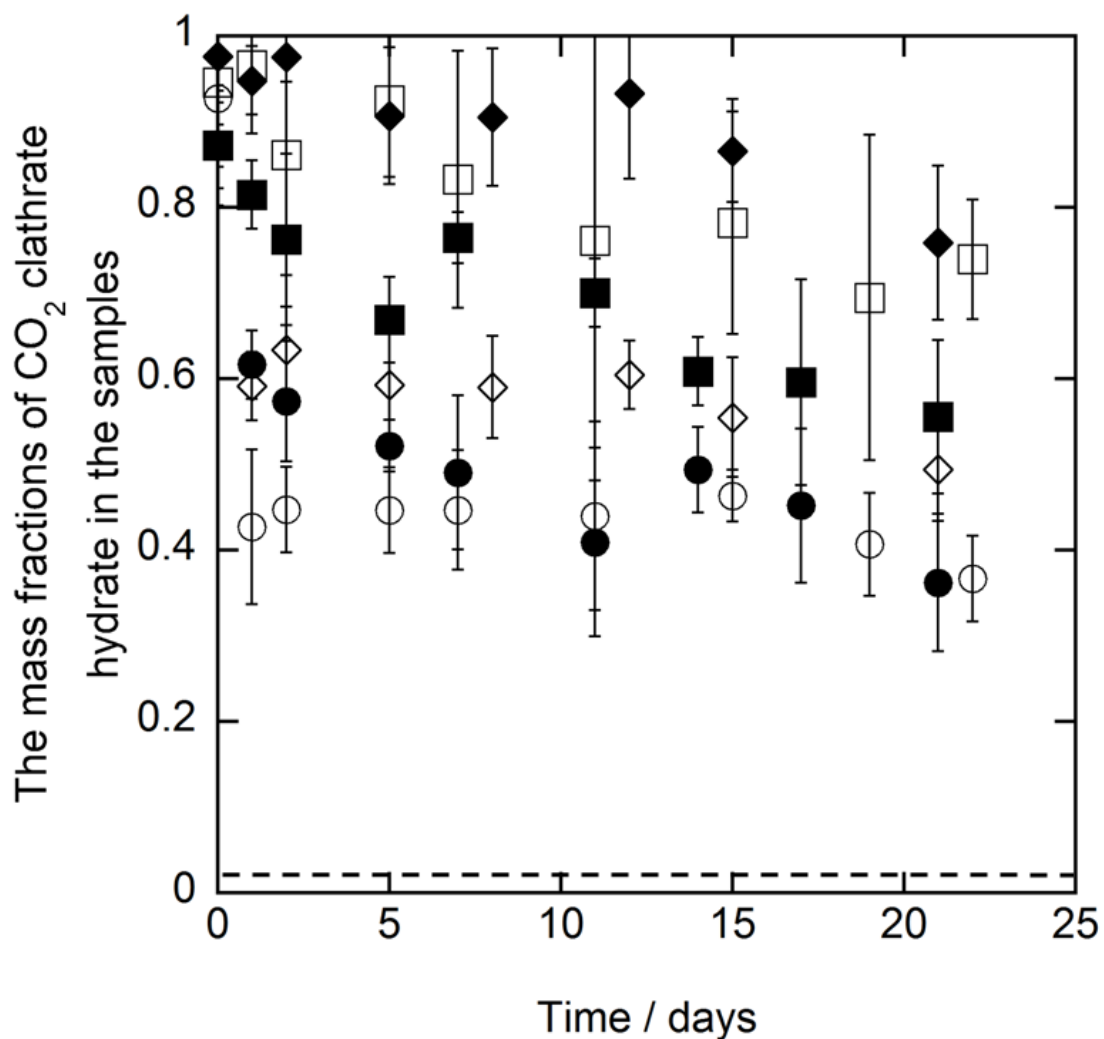


図 3.3 トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレートサンプルの 243.2 K における保存結果. 図中のエラーバーはサンプル間のばらつきと測定不確かさによる合成不確かさを表す. トレハロース質量分率および粒径は以下の通り. ○: トレハロース質量分率 0.10 で粒径 0-1.0 mm (run 1), ●: トレハロース質量分率 0.1 で粒径 0-1.0 mm (run 2), □: トレハロース質量分率 0.1 で粒径が 5.6-8.0 mm (run 1), ■: トレハロース質量分率 0.1 かつ粒径 5.6-8.0 mm (run 2), ◇: トレハロース質量分率 0.05 かつ粒径 0-1.0 mm, ◆: トレハロース質量分率 0.05 かつ粒径 5.6-8.0 mm. 点線は炭酸水相当のハイドレート率 0.02 (Dodds, Stutzman and Sollami, 1956).

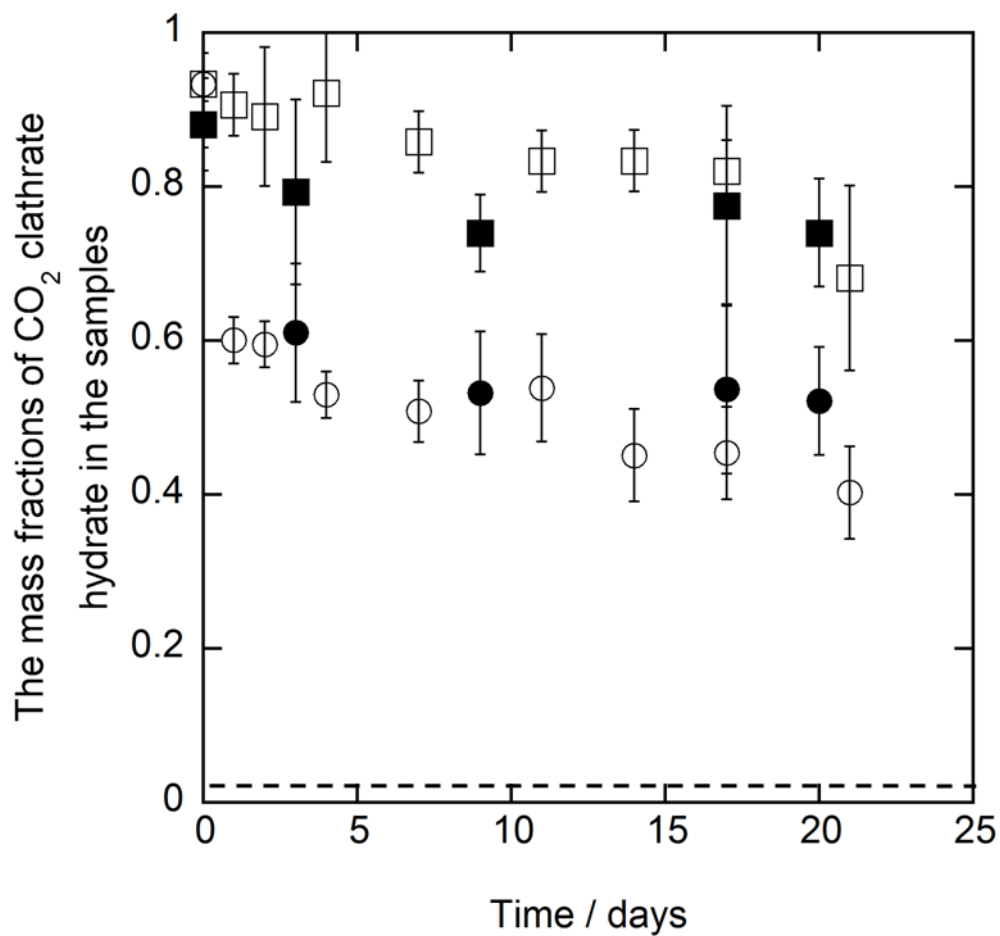


図3.4 トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレートサンプルの253.2 Kにおける保存結果. 図中のエラーバーはサンプル間のばらつきと測定不確かさによる合成不確かさを表す. トレハロース質量分率およびサンプル粒径は以下の通り. ○: トレハロース質量分率0.05で粒径が0-1.0 mm, ●: トレハロース質量分率0.1で粒径0-1.0 mm, □: トレハロース質量分率0.05かつ粒径が5.6-8.0 mm, ■: トレハロース質量分率0.1かつ粒径が5.6-8.0 mm. 点線は炭酸水相当のハイドレート率0.02(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956).

本実験の再現性を確認するためにトレハロース質量分率 0.10 のサンプルの保存実験を 243.2 K にて二回行った。その結果は図 3.5 中に○, ●のプロット(粒径 0-1.0 mm のサンプル) および□, ■のプロット(粒径 5.6-8.0 mm のサンプル)として示した。ハイドレートサンプル中のハイドレート率はハイドレートサンプルの粒径ごとにそれぞれほぼ不確かさの範囲内で一致した。したがって本実験の再現性が確認された。保存実験ごとのハイドレート率の差およびハイドレート率のばらつきは粒径 0-1.0 mm のサンプルのほうが粒径 5.6-8.0 mm のサンプルに比べて小さい傾向がみられた。これは粒径 0-1.0 mm サンプル中のほうが二酸化炭素ハイドレートの分布がより均一であることを示唆している。

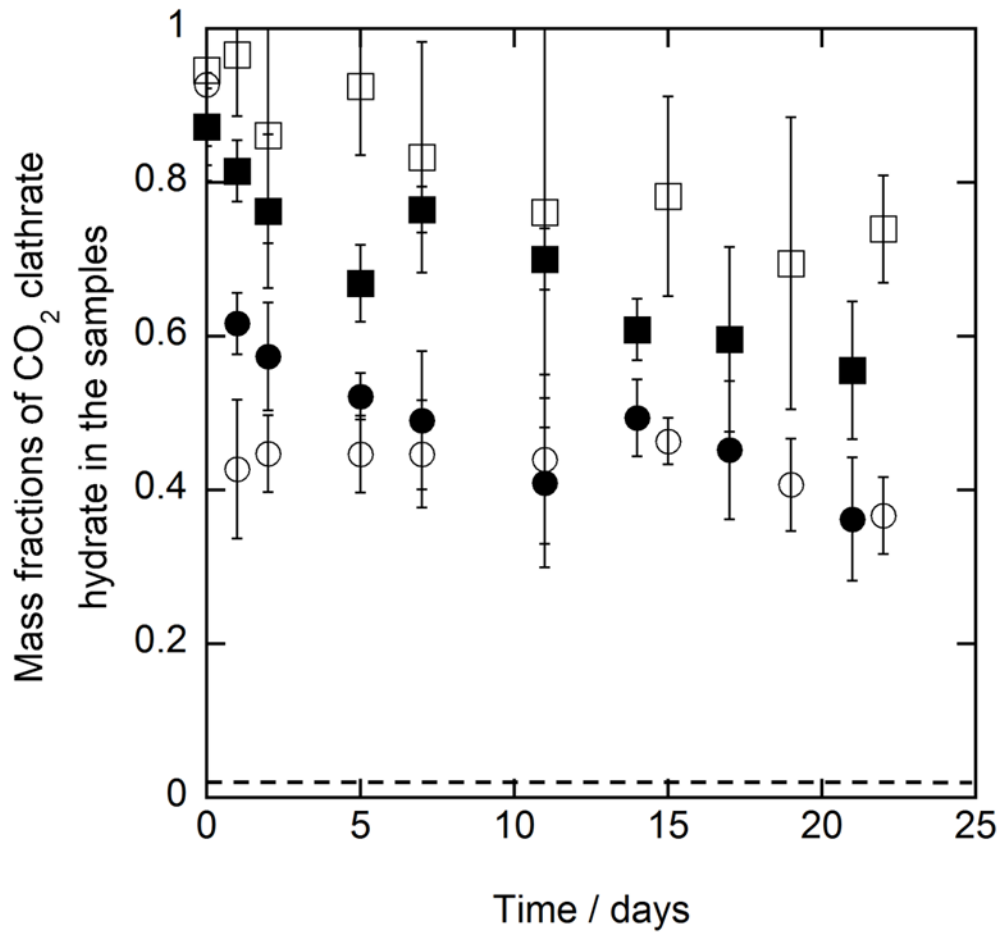


図3.5 トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレートの243.2 Kにおける保存性の重複実験。トレハロース質量分率，サンプル粒径とランは以下の通り，○：トレハロース質量分率0.10 かつ粒径0-1.0 mm (run 1)，●：質量分率0.10 かつ粒径0-1.0 mm (run 2)，□：質量分率0.10 かつ粒径5.6-8.0 mm (run 1)，■：質量分率0.10 かつ粒径5.6-8.0 mm (run 2)。点線は炭酸水相当のハイドレート率0.02(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)。エラーバーは測定不確かさとサンプル間のばらつきの合成による合成不確かさ。

ハイドレートサンプル中の結晶構造を同定するために 243.2 K および 253.2 K において 21 日保存後のトレハロース質量分率 0.10 のサンプルに対して粉末 X 線回折(PXRD)測定を行った。243.2 K にて保存し PXRD 測定を行った回折パターンを図 3.6 に 253.2 K において保存し PXRD 測定を行ったパターンを図 3.7 にそれぞれ示す。いずれのサンプル中にも六方晶氷、構造 I ハイドレートおよびトレハロース二水和物が存在することが確認された。サンプル中に六方晶氷とトレハロース二水和物が存在することは水-トレハロース系の共融温度が 270.7 K である(Miller, de Pablo and Corti, 1997)ため 243.2 K および 253.2 K において妥当である。構造 I ハイドレートが観測されたことから二酸化炭素ハイドレートがサンプル中で保存されたことが確かめられた。ハイドレートサンプル中のハイドレート率を測定するために 100 K において PXRD 測定を行い、RIETAN-FP(Izumi and Momma, 2007)を用いて Rietveld 法による解析を行った。PXRD 測定によるハイドレート率の算出は質量測定によるハイドレート率の算出とは独立に行われた。PXRD 測定および Rietveld 法による解析により粒径 0-1.0 mm, トレハロース質量分率 0.10 のサンプル中のハイドレート率および氷の質量分率は 243.2 K にて保存したサンプル中では 0.28 および 0.62, 253.2 K にて保存したサンプル中では 0.37 および 0.53 とそれぞれ算出された。PXRD 測定により求められたハイドレート率は質量測定で求められた値に比べおよそ 0.1 低かった。この差は PXRD 測定におけるハイドレートサンプルの粉末化の際にハイドレートが分解したためだと考えられる。PXRD により算出されたサンプル中の氷質量分率は質量測定により求めた保存前後におけるハイドレート率の差にほぼ等しい。これは PXRD により観測された六方晶氷はほとんどがハイドレートの分解により生じたことを示唆している。

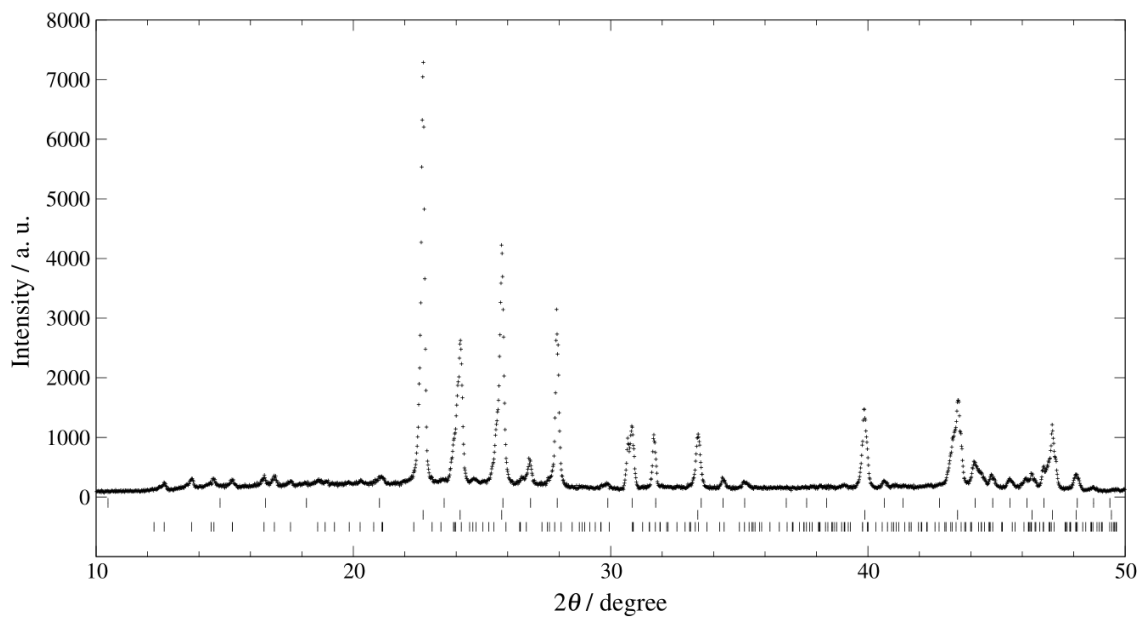


図 3.6 21 日保存後のトレハロース質量分率 0.10 水溶液から生成した二酸化炭素水ドレー トサンプル粉末 X 線回折パターン。保存温度，測定温度はいずれも 243.2 K。ティックパ ターンは上から構造 I 水ドレー ト，六方晶氷，トレハロース二水和物のピーク位置を示す。

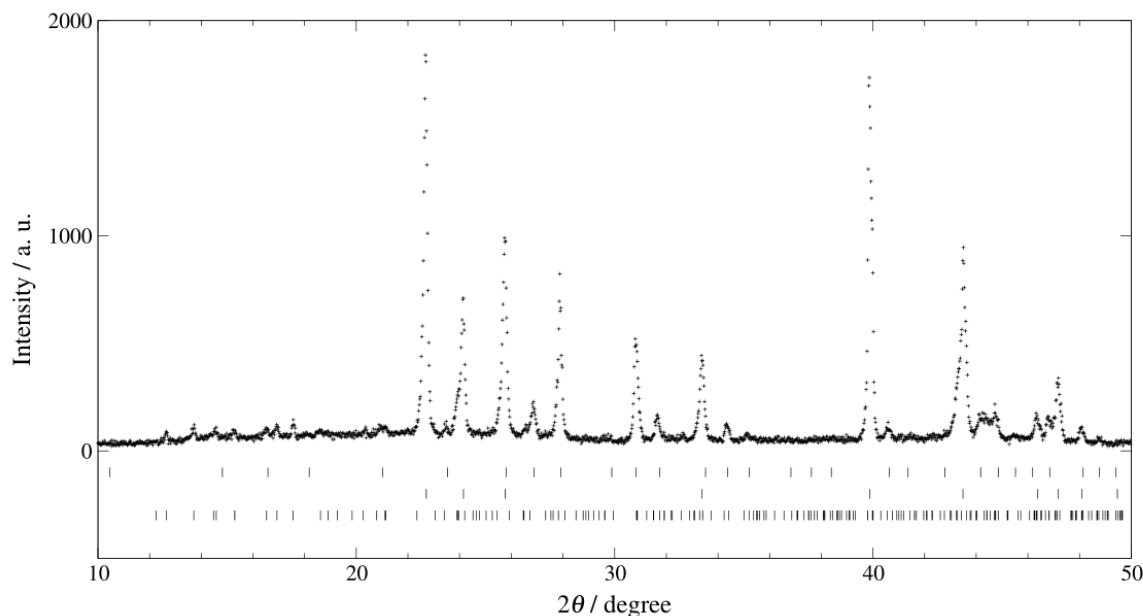


図 3.7 21 日保存後のトレハロース質量分率 0.10 水溶液から生成した二酸化炭素ハイドレートサンプル粉末 X 線回折パターン．保存温度，測定温度はいずれも 253.2 K．ティックパターンは上から構造 I ハイドレート，六方晶氷，トレハロース二水和物のピーク位置を示す．

トレハロースと共存するハイドレートサンプルの保存前後の表面の変化を目視で観察した．図 3.8 にトレハロース質量分率 0.10，粒径 5.6-8.0 mm サンプルの表面の変化を示す．サンプルの保存およびサンプル表面の観察はいずれも 253.2 K にて行った．保存前のサンプルの表面は図 3.8(a)に示す通り滑らかであり，図 3.8(b)に示す通り表面に泡が観測された．泡が表面に観測されたことから表面に液体とガスが存在していたことがわかる．268 K において二酸化炭素ハイドレートが過冷却水へと分解することは報告されている(Melnikov *et al.*, 2011)．トレハロース水溶液中への二酸化炭素の溶解度は報告されていないが，スクロース水溶液(Findlay and Shen, 1912)およびグルコース水溶液(Ferrentino *et al.*, 2010)への二酸化炭素の溶解度は水への溶解度に比べて低くスクロースおよびグルコース濃度が上昇するにつれ溶解度が減少すると報告されている．二酸化炭素の質量分率 0.12 スクロース水溶液およびグルコース水溶液への溶解度はそれぞれ 10%および 20%減少した．そのため二酸化炭素によるトレハロース水溶液の凝固点降下は蒸留水の凝固点降下と同程度かそれ以下であると推測できる．分圧 0.1 MPa 二酸化炭素によるトレハロース水溶液の凝固点降下は最大で 0.2 K であると推算された(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)．そのためトレハロース水溶液は 253.2 K において熱力学的に不安定である．サンプル表面で観察された液体は過冷却水また



は過冷却トレハロース水溶液であると考えられる。保存実験後には、図 3.8(c)に示すようにハイドレートサンプルの表面は粉っぽくなり、サンプルの片は丸くなった。これらの表面において観測された変化は二酸化炭素ハイドレートはサンプル表面で分解したと考えられる。PXRD 測定と目視による観察により二酸化炭素ハイドレートは過冷却水または過冷却トレハロース水溶液を経て六方晶氷へと表面で分解したといえる。

トレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性と他の糖類と共存するハイドレートおよび糖類を加えない二酸化炭素ハイドレートの保存性の比較は 3.4 節にて詳述する。

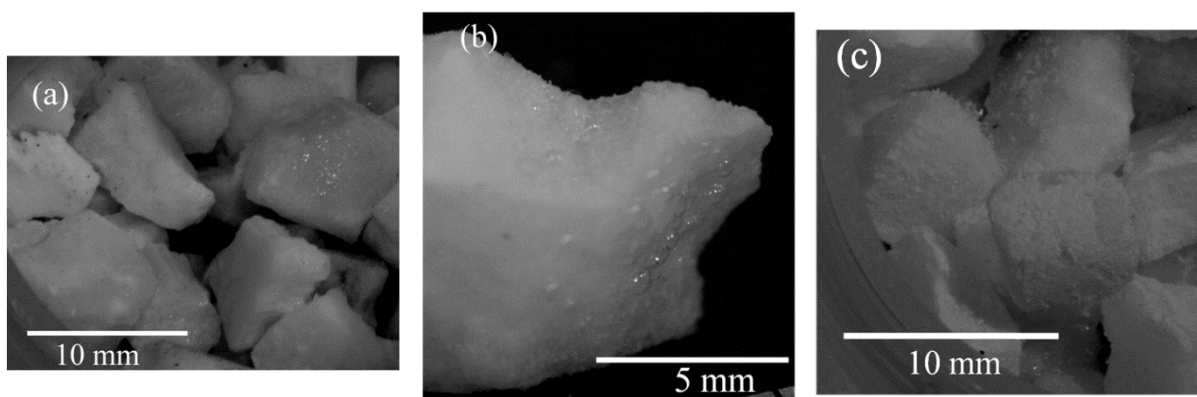


図 3.8 質量分率 0.10 トレハロースと共存する粒径 5.6-8.0 mm 二酸化炭素ハイドレートサンプルの表面観察，(a): 生成直後のサンプル表面，(b): (a)中のサンプルのズームアップ，(c): 253.2 K における 21 日間保存後のサンプル表面。いずれの写真も 253.2 K で撮影。

#### 3.4 フルクトース・グルコースと共存する二酸化炭素ハイドレート

フルクトースと共存する二酸化炭素ハイドレートサンプルの253.2 K, 258.2 Kおよび238.2 Kにおけるハイドレート率の経時変化を図 3.9, 図 3.10, 図 3.11 および表 3.3 にそれぞれ示した。ハイドレートサンプル生成直後のハイドレート率は表 3.3 に示した通りフルクトース, グルコースにかかわらず 0.57-0.84 であった。ハイドレート率は 253.2 K および 258.2 K においてフルクトース, グルコースのいずれの場合においても糖類質量分率, サンプル粒径によらず最初の1日で約 0.2-0.4 へと減少した。その後ハイドレート率は21日間の保存中に緩やかに 0.13-0.44 へ緩やかに減少した。保存後のハイドレート率は表 3.3 に詳述した。保存後のハイドレート率はいずれの実験条件においても炭酸水(CO<sub>2</sub> 分圧 0.3 MPa かつ 283.2 K)相当の二酸化炭素濃度(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)と等しいハイドレート率 0.02 を超えていた。繰り返し性を確認するため質量分率 0.16 フルクトース水溶液から生成したハイドレートサンプルの保存実験を 253.2 K において二度行った。その結果は図 3.9(b)中の黒いプロットで示してある。ハイドレートの経時変化は一回目と二回目の測定で質量分率の不確かさの範囲内で一致した。253.2 K および 258.2 K においてはフルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中の二酸化炭素ハイドレートの保存性は保存温度, 粒径, 糖類の種類および糖類質量分率による有意な差は観察されなかった。

表 3.3 フルクトース, グルコースと共存するあるいは糖類と共存しない  
二酸化炭素ハイドレート中の 21 日間保存後のハイドレート質量分率.

使用した糖類	糖類質量 分率	保存温 度 <sup>a</sup> / K	粒 径 / mm	サンプル中の二酸化炭素ハイドレート 質量分率 <sup>b</sup>			
				保存前	保存後		
Glucose	0.12	238.2	5.6-8.0	0.71 ± 0.11	0.64 ± 0.10		
			0-1.0	0.71 ± 0.11	0.38 ± 0.06		
		253.2	5.6-8.0	0.77 ± 0.05	0.44 ± 0.10		
			0-1.0	0.77 ± 0.05	0.27 ± 0.06		
		258.2	5.6-8.0	0.80 ± 0.07	0.29 ± 0.11		
			0-1.0	0.80 ± 0.07	0.23 ± 0.04		
	0.16	253.2	5.6-8.0	0.62 ± 0.08	0.29 ± 0.05		
			0-1.0	0.62 ± 0.08	0.18 ± 0.05		
		258.2	5.6-8.0	0.57 ± 0.11	0.21 ± 0.07		
			0-1.0	0.57 ± 0.11	0.22 ± 0.10		
		Fructose	0.12	238.2	5.6-8.0	0.85 ± 0.08 (run 1)	0.55 ± 0.08 (run 1)
						0.74 ± 0.11 (run 2)	0.67 ± 0.10 (run 2)
253.2	0-1.0			0.85 ± 0.08 (run 1)	0.37 ± 0.06 (run 1)		
				0.74 ± 0.11 (run 2)	0.37 ± 0.03 (run 2)		
258.2	5.6-8.0			0.84 ± 0.09	0.27 ± 0.06		
	0-1.0			0.84 ± 0.09	0.21 ± 0.07		
0.16	253.2		5.6-8.0	0.73 ± 0.05 (run 1)	0.25 ± 0.06 (run 1)		
				0.71 ± 0.13 (run 2)	0.19 ± 0.05 (run 2)		
	258.2		0-1.0	0.73 ± 0.05 (run 1)	0.16 ± 0.03 (run 1)		
				0.71 ± 0.13 (run 2)	0.13 ± 0.04 (run 2)		
	258.2		5.6-8.0	0.76 ± 0.13	0.17 ± 0.11		
			0-1.0	0.76 ± 0.13	0.17 ± 0.07		
None	0.0	238.2	5.6-8.0	1.00 ± 0.03 (run 1)	0.93 ± 0.10 (run 1)		
				1.02 ± 0.02 (run 2)	0.92 ± 0.04 (run 2)		
			0-1.0	1.00 ± 0.03 (run 1)	0.78 ± 0.05 (run 1)		
				1.02 ± 0.02 (run 2)	0.71 ± 0.02 (run 2)		

<sup>a</sup> 保存温度の不確かさ,  $u(T)$ , は±0.2 K ( $k=1$ ).

<sup>b</sup> 各データは(平均)±(合成標準不確かさ)の形で示してある. 不確かさは測定不確かさとハイドレート率のサンプル間のばらつき( $n=3$ )による.

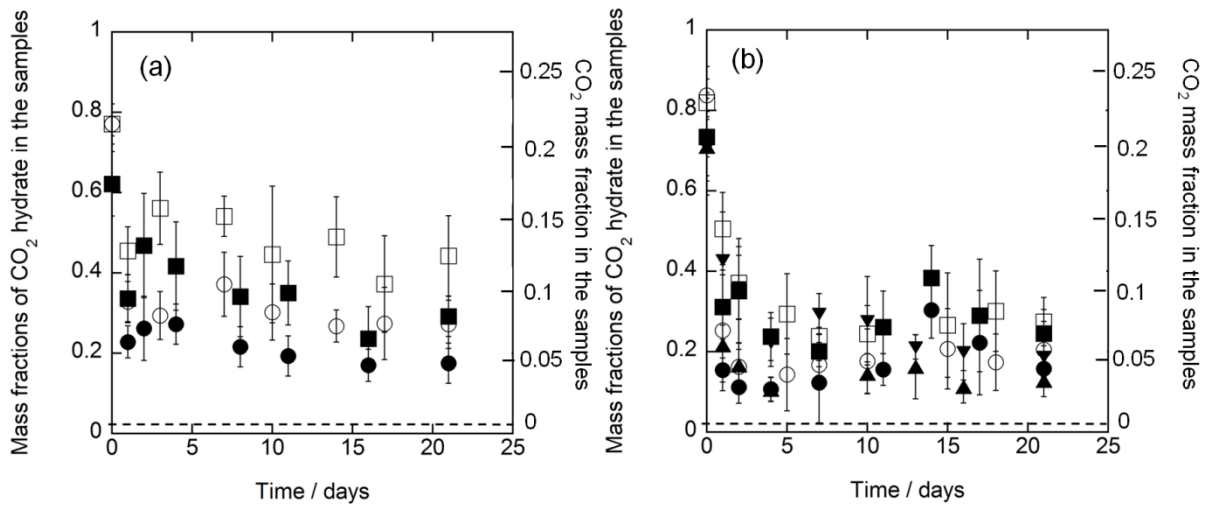


図 3.9 大気開放下におけるグルコースと共存する(a), あるいはフルクトースと共存する(b) ハイドレートサンプルの 253.2 K における保存性. ○: 粒径 0-1.0 mm, 糖類質量分率 0.12, ●: 粒径 0-1.0 mm, 糖類質量分率 0.16(run 1), ▲: 粒径 0-1.0 mm, 糖類質量分率 0.16(図(b)にのみ存在する run 2), □: 粒径 5.6-8.0 mm 糖類質量分率 0.12, ■: 粒径 5.6-8.0 mm, 糖類質量分率 0.16(run 1), ▼: 粒径 5.6-8.0 mm, 糖類質量分率 0.16(図(b)にのみ存在する run 2). 破線は炭酸水(283.2 K, 二酸化炭素分圧 0.3 MPa)相当の二酸化炭素濃度(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)に相当するハイドレート率 0.02 を意味する. エラーバーは測定不確かさとハイドレート率のサンプル間のばらつき( $n=3$ )による標準合成不確かさを示す.

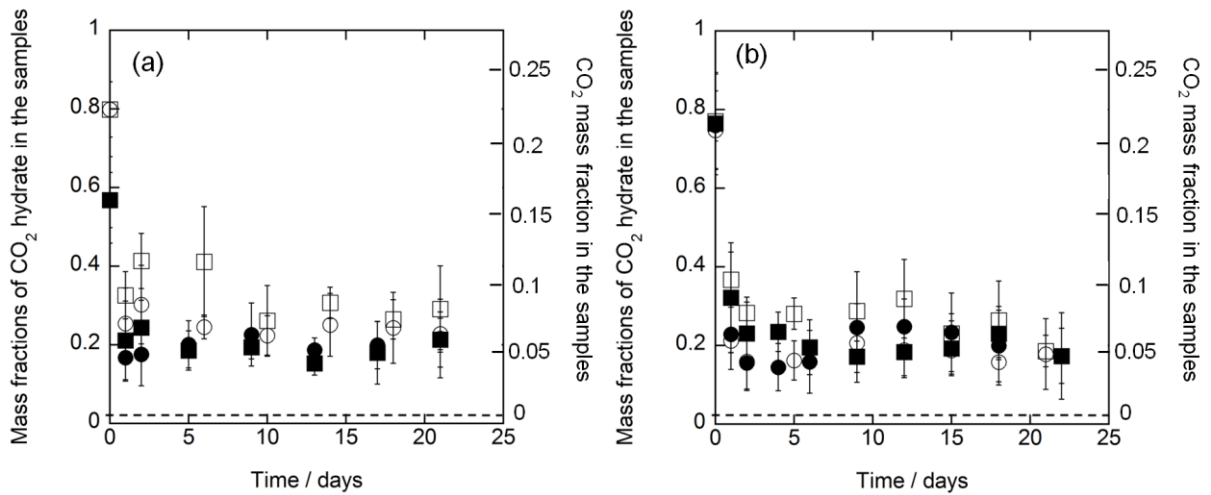


図 3.10 大気開放下におけるグルコースと共存する(a), あるいはフルクトースと共存する(b) ハイドレートサンプルの 258.2 K における保存性. ○: 粒径 0-1.0 mm, 糖類質量分率 0.12, ●: 粒径 0-1.0 mm, 糖類質量分率 0.16, □: 粒径 5.6-8.0 mm 糖類質量分率 0.12, ■: 粒径 5.6-8.0 mm, 糖類質量分率 0.16. 破線は炭酸水(283.2 K, 二酸化炭素分圧 0.3 MPa)相当の二酸化炭素濃度(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)に相当するハイドレート率 0.02 を意味する. エラーバーは測定不確かさとハイドレート率のサンプル間のばらつき( $n=3$ )による標準合成不確かさを示す.

フルクトースまたはグルコースと共存するハイドレートの 238.2 K における保存性を図 3.11(a)に示す. サンプル生成直後のハイドレート率は 0.71-0.86 であった. ハイドレート率は保存開始後 1 日で粒径 0-1.0 mm サンプルでは約 0.4-0.6 へ, 粒径 5.6-8.0 mm サンプルでは約 0.6-0.8 へ減少した. その後ハイドレート率は 21 日間の保存を経て粒径 0-1.0 mm サンプルでは 0.37-0.38 へ, 粒径 5.6-8.0 mm サンプルでは 0.55-0.67 へと緩やかに減少した. 個々の実験条件における保存後のハイドレート率は表 3.3 に示してある. いずれの条件においても保存後のハイドレート率は炭酸水( $\text{CO}_2$ 分圧 0.3 MPa かつ 283.2 K)(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)相当の二酸化炭素濃度と等しいハイドレート率 0.02 を超えていた. このことは二酸化炭素ハイドレートがサンプル中で三週間保存されたことを示している. フルクトース質量分率 0.12 のサンプルの 238.2 K において保存実験を二度行った. この保存実験の結果は図 3.11(a)中に黒いプロットとして示してある. 保存期間中のハイドレート率は二回の実験においておおむねハイドレート率の不確かさの範囲で一致した. 238.2 K において保存したサンプル中のハイドレート率は生成直後のハイドレート率がほぼ等しいにも関わらず 253.2 K お

よび 258.2 K で保存したサンプル中に比べて高かった。238.2 K で保存したフルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中のハイドレート率は 253.2 K で保存した糖類と共存しない二酸化炭素ハイドレート(Sun *et al.*, 2011)に匹敵した。フルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中のハイドレートの保存性は 253.2 K および 258.2 K においては粒径依存性が観察されなかったにもかかわらず 238.2 K においては保存性が粒径 5.6-8.0 mm サンプル中のほうが粒径 0-1.0 mm サンプルに比べてよかった。この保存性のサンプル粒径への依存性の変化はハイドレートの保存メカニズムのモードが 238.2 K において 253.2 K および 258.2 K から変化していることを示唆している。238.2 K においてはフルクトースと共存するサンプル中における保存性はグルコースと共存するサンプル中の保存性とほぼ一致した。

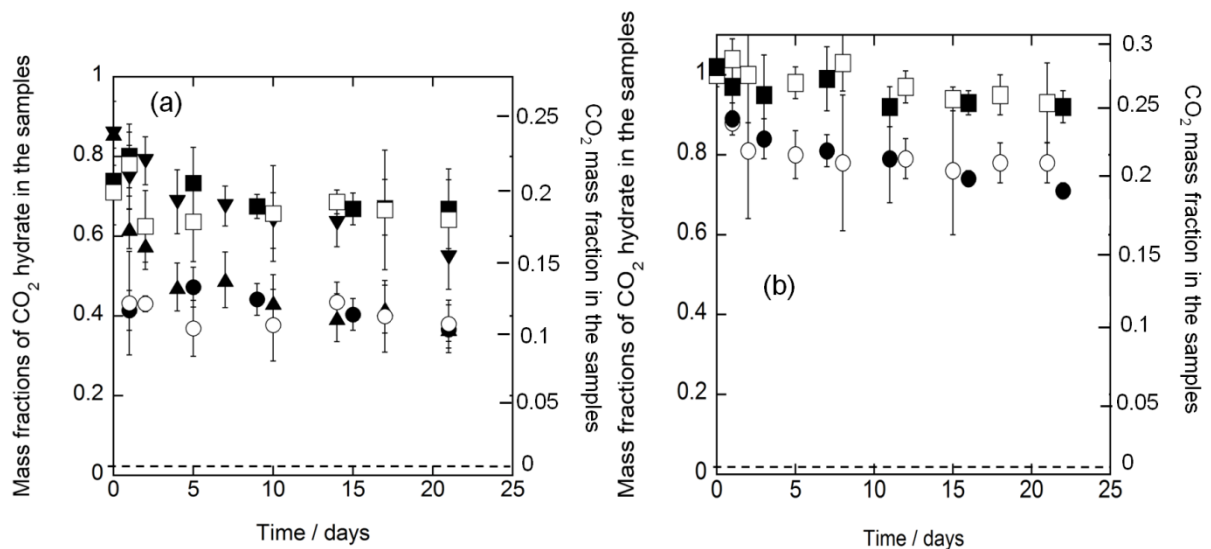


図 3.11 大気開放下におけるグルコースあるいはフルクトースと共存する(a), あるいは糖類と共存しない(b)ハイドレートサンプルの 238.2 K における保存性. (a)中では ; ○: 粒径 0-1.0 mm, グルコース質量分率 0.12, ●: 粒径 0-1.0 mm, フルクトース質量分率 0.16(run 1), ▲: 粒径 0-1.0 mm, フルクトース質量分率 0.16(run 2), □: 粒径 5.6-8.0 mm グルコース質量分率 0.12, ■: 粒径 5.6-8.0 mm, フルクトース質量分率 0.16(run 1), ▼: 粒径 5.6-8.0 mm, フルクトース質量分率 0.16(run 2). (b)中では ; 図 3.9 大気開放下におけるグルコースと共存する(a), あるいはフルクトースと共存する(b)ハイドレートサンプルの 253.2 K における保存性. ○: 粒径 0-1.0 mm(run 1), ●: 粒径 0-1.0 mm(run 2), □: 粒径 5.6-8.0 mm(run1), ■: 粒径 5.6-8.0 mm(run 2). 破線は炭酸水(283.2 K, 二酸化炭素分圧 0.3 MPa)相当の二酸化炭素濃度(Dodds, Stutzman and Sollami, 1956)に相当するハイドレート率 0.02 を意味する. エラーバーは測定不確かさとハイドレート率のサンプル間のばらつき ( $n=3$ ) による標準合成不確かさを示す.

238.2 K においてグルコースおよびフルクトースが保存性に与える影響を明らかにするために糖類と共存しない(無糖)二酸化炭素ハイドレートの保存実験を 238.2 K において行った. 無糖二酸化炭素ハイドレートの保存性は図 3.11(b)に示した. 無糖サンプルの生成直後のハイドレート率は 1.00-1.02 であった. これは無糖サンプルがほとんど二酸化炭素ハイドレートから構成されていることを意味している. ハイドレート率は時々 1.00 を超す値が算出されている. これは二酸化炭素ハイドレートの水和数の実際の値は生成時の温度圧力に依存し多少ばらつく可能性がある(van der Waals and Platteeuw, 1959)にもかかわらずハイドレート

率の算出に水和数 6.2 を用いたためだと考えられる。ハイドレートサンプル生成中の圧力容器内の圧力はばらついていたため実際のサンプル中の水和数がばらつき 1.00 を超えるハイドレート率が算出されたと考えられる。ハイドレート率は粒径 0-1.0 mm サンプル中においては最初の一日に約 0.8 へ減少しその後保存期間を通じて緩やかに 0.71-0.78 へと減少した。粒径 5.6-8.0 mm サンプル中においては保存開始直後のハイドレート率の急激な減少は見られず、保存期間を通じて緩やかに 0.92-0.93 へと減少した。保存後のハイドレート率は表 3.3 に示してある。再現性を確認するために無糖サンプルの保存実験を 238.2 K において二回行った。保存期間中のハイドレート率の推移は図 3.11(b)に示してある。二回の実験のハイドレート率は不確かさの範囲内で相互におおむね一致した。238.2 K における粒径 5.6-8.0 mm 無糖サンプル中の保存性は粒径 0-1.0 mm 無糖サンプル中より良かった。この保存性の粒径依存性は本研究で測定した 238.2 K におけるフルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中における保存性、トレハロースと共存するサンプル中の 243.2 K および 253.2 K における保存性および無糖サンプル中の 253.2 K における保存性(Sun *et al.*, 2011)と同じ傾向である。しかし無糖サンプル中のハイドレート率はすでに行われたいずれの保存実験よりも高かった。これは 238.2 K において無糖サンプル中のハイドレートの保存メカニズムのモードが変化している可能性を示唆している。

無糖ハイドレートサンプルの保存前後の表面の変化を目視で観察した。253.2 K において保存したフルクトース質量分率 0.12 サンプルの表面を図 3.12 に示した。保存前のサンプルは滑らかな表面を持ち鋭い辺を持っている(図 3.12(a, d))。ハイドレートサンプル取り出し直後にはサンプル表面にて泡が観察された(図 3.12(c))。フルクトース水溶液が 253.2 K において熱力学的に安定である(Young, Jones and Lewis, 1952)ことから泡が観測されたことは妥当である。保存後のサンプルは角と辺が丸くなり、表面が氷状の密な質感に変化し表面は濡れているように見えた。



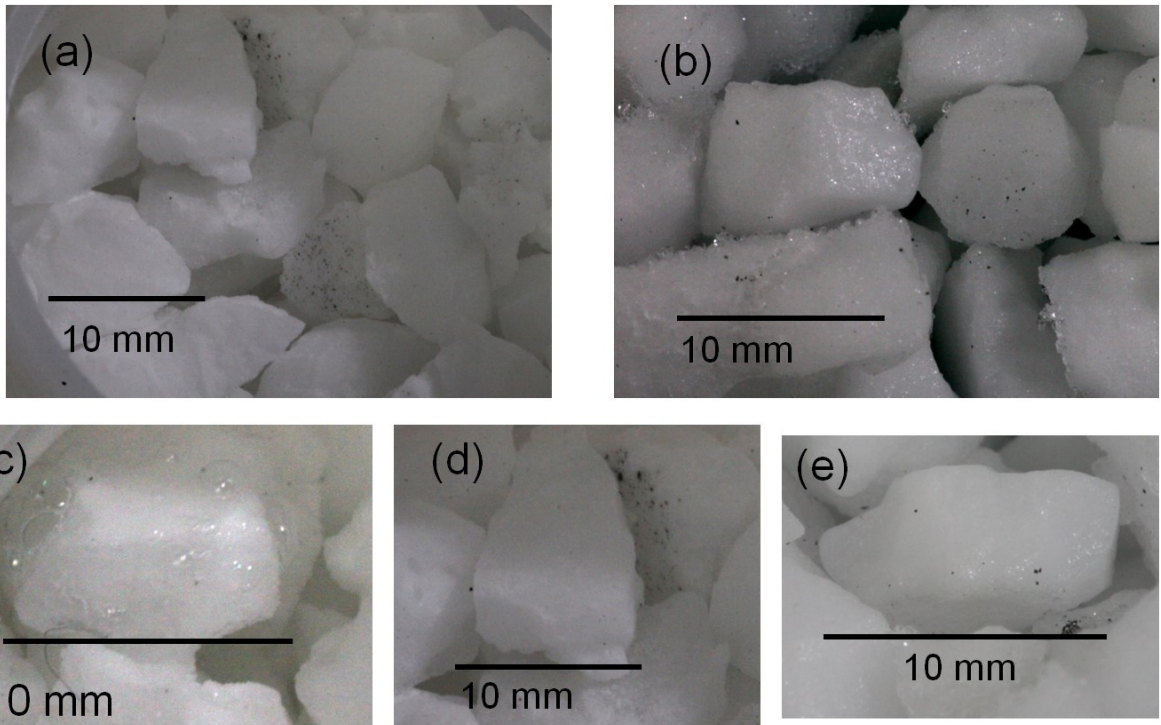


図 3.12 質量分率 0.12 フルクトースと共存する粒径 5.6-8.0 mm 二酸化炭素ハイドレートサンプルの保存前後における表面観察. 保存温度, 観察温度ともに 253.2 K. (a): 生成直後のサンプル表面, (b): 21 日間の保存後のサンプル表面, (c, d): (a)に示したサンプル表面の拡大図, (e): (b)に示した保存後のサンプル表面の拡大図.

238.2 K におけるフルクトース質量分率 0.12 サンプルの保存前後の表面の変化を図 3.13 に示した。取り出し直後のサンプル表面はなめらかであった(図 3.13(a))。保存後にはサンプルの表面は霜状に変化し、サンプルの角が丸くなった(図 3.13(b))。図 3.12 および図 3.13 に示した表面の変化は質量分率 0.12 フルクトースと共存するサンプル中の二酸化炭素ハイドレートは表面から分解したことを示している。表面における二酸化炭素ハイドレートの分解はトレハロースと共存する二酸化炭素ハイドレートおよび無糖二酸化炭素ハイドレート (Sun *et al.*, 2011) の 253.2 K における分解と同様である。無糖ハイドレートサンプルの 238.2 K の保存前後における表面を図 3.14 に示す。保存前のサンプルの表面はなめらかであり、サンプルの角はとがっていた(図 3.14(a))。保存後には、サンプルの角は丸くなったが、表面はなめらかなままであり霜状に変化していなかった(図 3.14(b))。これは保存後に表面が霜状に変化した 253.2 K における無糖サンプル表面(Sun *et al.*, 2011)とは対照的である。238.2 K において無糖サンプル表面の保存前後の変化が少ないことは 238.2 K において無糖サンプル中のハイドレートの保存性が良かった、すなわちハイドレートの分解量が少なかった、ことと一致する。238.2 K における無糖サンプル中における良い保存性のメカニズムは 253.2 K における無糖サンプルとは異なる可能性が示唆された。

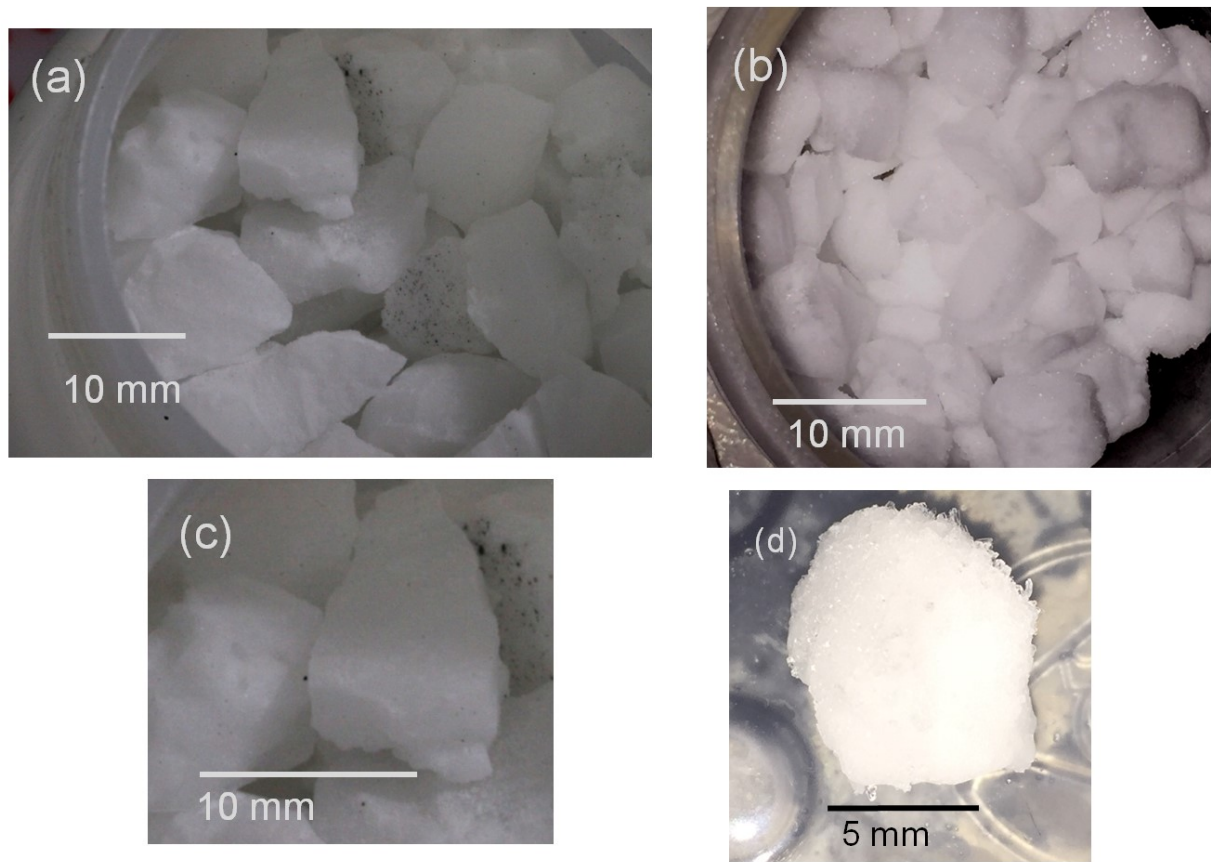


図 3.13 質量分率 0.12 フルクトースと共存する粒径 5.6-8.0 mm 二酸化炭素ハイドレートサンプルの保存前後における表面観察. 保存温度は 238.2 K. (a): 生成直後のサンプル表面, (b): 21 日間の保存後のサンプル表面, (c): (a)に示したサンプル表面の拡大図, (d): (b)に示した保存後のサンプル表面の拡大図. いずれの写真も 253.2 K にて撮影.

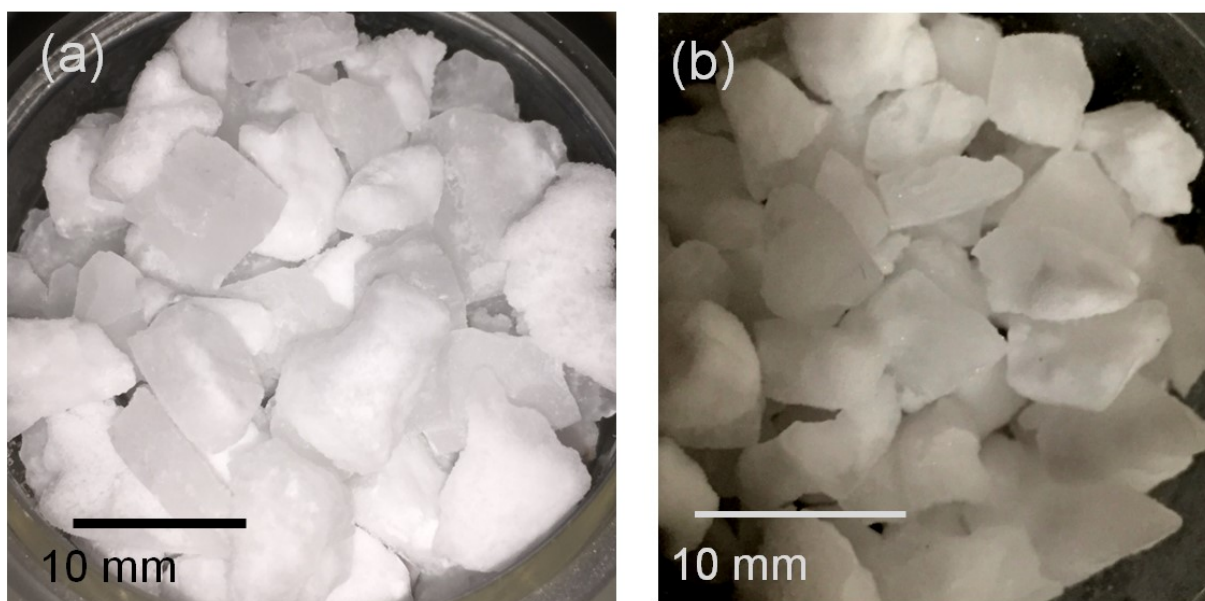


図3.14 図3.12 糖類と共存しない粒径5.6-8.0 mm 二酸化炭素ハイドレートサンプルの238.2 Kにおける保存前後における表面観察. (a): 生成直後のサンプル表面, (b): 21日間の保存後のサンプル表面. 写真は253.2 Kの低温室にて撮影.

253.2 Kにおける糖類による保存性の比較を図3.15(a)に, 238.2 Kにおける比較を図3.15(b)に示す. 253.2 Kにおいてフルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中の保存性(図3.15(a)中■, ●)はスクロースと共存するサンプル中(Sato *et al.*, 2014) (図3.15(a)中◆)と同程度であり, トレハロースと共存するサンプル中および無糖サンプル中(Sun *et al.*, 2011) (図3.15(a)中□, ○)に比べて低かった. スクロース-水系(Young and Jones, 1949), グルコース-水系(Young, 1957)およびフルクトース-水系(Young, Jones and Lewis, 1952)では253.2 Kにおいて水溶液が熱力学的に安定であり, トレハロース-水系(Miller, de Pablo and Corti, 1997)および無糖系では水溶液は不安定である. 253.2 Kにおいてはフルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中では二酸化炭素ハイドレートは安定な糖類水溶液へ分解したと考えられる. この熱力学的に安定な糖類水溶液が自己保存に重要と考えられている氷の核生成または成長あるいはその両方に影響することにより保存性に影響したと考えられる. その際, 糖類水溶液はハイドレートの分解に伴い生じる二酸化炭素の拡散を妨げるほど粘度は高くなかったといえる. したがって安定な糖類水溶液と共存するサンプル中(フルクトース, グルコース, スクロース)のハイドレートの保存性は安定な糖類水溶液が存在しないサンプル中(トレハロース)に比べて低くなると考えられる.

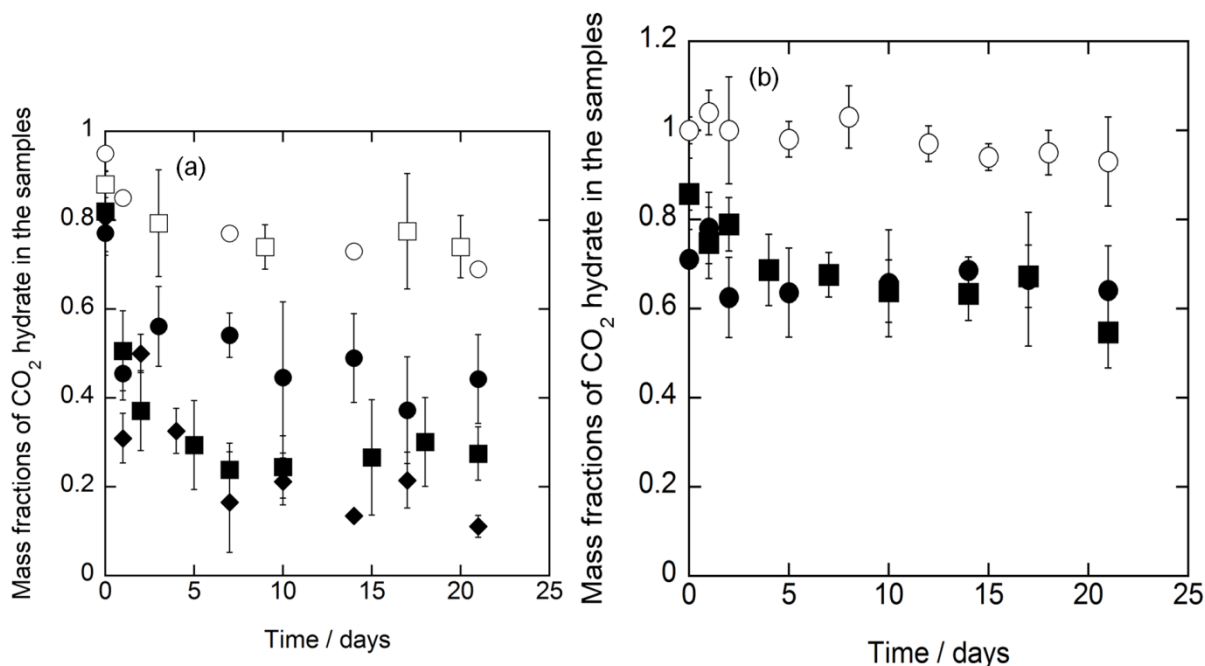


図 3.15 糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートサンプル中の二酸化炭素ハイドレートの  
大気開放下 253.2 K (a)および 238.2 (b)における保存性. ●: グルコース質量分率 0.12, ■: フ  
ルクトース質量分率 0.12, ○: 糖類質量分率 0(糖類と共存しない場合)[(a): (Sun *et al.*, 2011),  
(b): 本研究], ◆: スクロース質量分率 0.12(Sato *et al.*, 2014), □: トレハロース質量分率. エラ  
ーバーは測定不確かさとハイドレート率のサンプル間のばらつき ( $n=3$ )による標準合成不確  
かさを示す.

フルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中のハイドレートの 238.2 K におけ  
る保存性(図 3.15(b)中■, ●)は 253.2 K に比べてよく, トレハロースと共存するサンプル中  
および無糖サンプル中(Sun *et al.*, 2011)の 253.2 K における保存性と同程度であり, 無糖サン  
プル中の 238.2 K における保存性(図 3.15(b)中○)に比べて低かった. フルクトースおよびグ  
ルコースは 238.2 K において保存性を低下させる影響があることが明らかになったが, それ  
でもなおサンプル中のハイドレート率は炭酸水相当の値を超えていた. 238.2 K においてフ  
ルクトースおよびグルコース水溶液の熱力学的安定性は報告されていない. 243.60 K およ  
び 245.46 K においてグルコース水溶液の粘度が高すぎるためグルコース水溶液からの氷の  
核生成が困難であったと報告されている(Young, 1957). フルクトース水溶液(Young, Jones and  
Lewis, 1952)およびグルコース水溶液(Young, 1957)は 242.75 K および 243.05 K においてそれ  
ぞれ一週間にわたり存在したと報告されている. 核生成が困難であるため, 過冷却あるいは

熱力学的に安定なフルクトースまたはグルコース水溶液が 238.2 K においてサンプル中に存在したと考えられる。粘度の高い糖類水溶液により氷の核生成または成長あるいはその両方が困難になり、フルクトースおよびグルコースと共存するサンプル中の 238.2 K における保存性が無糖サンプル中に比べて低下したと考えられる。一方で氷の核生成を妨げるほどの高粘度水溶液が自己保存効果が発現したハイドレートサンプル表面における氷膜と同じように二酸化炭素の拡散を妨げた可能性がある。高粘度糖類水溶液が二酸化炭素の拡散を氷膜と同様に妨げたことにより、238.2 K におけるフルコースおよびグルコースと共存するサンプル中の保存性が 253.2 K における無糖サンプル中の保存性(Sun *et al.*, 2011)と同程度であった可能性がある。

無糖サンプル中における 238.2 K における保存性はフルクトースまたはグルコースと共存するサンプル中の 238.2 K における保存性および無糖サンプル中の 253.2 K における保存性に比べてよかった。無糖サンプル中と同程度の保存性であるトレハロースと共存するサンプル中の保存性では 243.2 K と 253.2 K においては保存性に差がなかった。しかし無糖サンプル中における保存性は 238.2 K においては 253.2 K に比べてよかった。無糖サンプル表面の保存前後における変化は 238.2 K においては 253.2 K(Sun *et al.*, 2011)に比べて少なかった。これらの結果から二酸化炭素ハイドレートの保存メカニズムのモードが 238.2 K と 253.2 K において異なり、二酸化炭素ハイドレートの分解が 238.2 K において抑制されたと考えられる。238.2 K 付近においては均一核生成が起こるため過冷却水が存在することは困難である(Angell, 1983)。235 K を境にしてメタンハイドレートの分解熱が異なることが測定されている(Takeya *et al.*, 2005)。この変化はハイドレートの分解モードの変化、すなわちハイドレートが高温においては過冷却水へ分解するのに対し低温においては直接氷へと分解したためと考えられている(Takeya *et al.*, 2005)。このハイドレートの分解モードの遷移温度(Takeya *et al.*, 2005)は本研究における保存温度および氷の均一核生成温度(Angell, 1983)に近い。そのため二酸化炭素ハイドレートは 238.2 K において氷へと直接分解したと考えられる。一般に固相から固相への相変化は固相から液相への相変化に比べてはるかに遅い。そのため 238.2 K において二酸化炭素ハイドレートの分解モードが変化、過冷却水を経ずに直接氷へと分解、したため二酸化炭素ハイドレートの分解が抑制され保存性が向上したと考えられる。

### 3.5 まとめ

トレハロース、フルクトース、グルコースと共存するハイドレートサンプル中の二酸化炭素ハイドレートおよび糖類と共存しない二酸化炭素ハイドレートの保存性を大気開放下・238.2 K, 243.2 K, 253.2 K, 258.2 K において測定した。いずれの条件においても二酸化炭素ハイドレートは 3 週間保存後も残存し、糖類と共存するサンプル中の二酸化炭素濃度はいずれの条件においても炭酸水を超えていた。サンプル中の二酸化炭素濃度の観点からトレハロース、フルクトース、グルコースはハイドレート炭酸食品の糖類として用いることが可能である。

243.2 K, 253.2 K においてトレハロースは二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響を与えず、253.2 K, 258.2 K においてフルクトース、グルコースは二酸化炭素ハイドレートの保存性を低下させた。これはトレハロース水溶液がこれらの温度において熱力学的に不安定であるためサンプル中に存在しなかったため自己保存に重要と考えられている氷の生成・成長に影響しなかったのに対し、フルクトースおよびグルコース水溶液はこれらの温度において安定であるためサンプル中の水溶液が存在し水溶液が氷の生成または成長あるいはその両方を妨げたため保存性が低下したためと考えられる。本研究によりハイドレートサンプル中の熱力学的に安定な糖類水溶液の有無が糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響する要因であることが明らかになり、水-糖類系の共融温度が二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響する物性であることが示唆された。

238.2 K において糖類と共存しないサンプル中およびフルクトースまたはグルコースと共存するサンプル中のハイドレートの保存性はそれぞれ 253.2 K に比べて向上した。フルクトースまたはグルコースと共存するサンプル中の保存性は無糖サンプル中の 253.2 K における保存性に相当した。これは氷膜と同じように二酸化炭素の拡散を妨げるのに十分に高粘度な過冷却または熱力学的に安定な糖類水溶液によると考えられる。238.2 K における無糖サンプル中の良い保存性は、二酸化炭素ハイドレートが過冷却水の存在が困難になるため氷へと直接分解するという分解モードの変化が一つの理由として考えられる。保存温度により糖類水溶液の粘度やハイドレートの分解挙動が異なることにより、保存温度はハイドレートの保存性に影響していることが示唆された。

本研究で行った実験はハイドレート食品開発の基盤となる糖類共存下における保存性への糖類の物性の影響および保存温度の影響を明らかにした。この知見はハイドレート炭酸食品の開発のみならず天然ガスやオゾンの輸送貯蔵などの「自己保存」を用いたエネルギー・産業技術の開発においても役立つと期待される。







#### 4 章 結言

本論文ではエネルギー・産業技術や天体物理と関連がある氷点下温度域におけるハイドレートの熱物性および分解の動特性に着目し、二酸化炭素ハイドレート生成系およびメタンハイドレート生成系における相平衡条件測定および糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性測定を行った研究について 2 章および 3 章において述べてきた。本章では得られた知見のまとめと全体を通じた結論について述べる。

二酸化炭素ハイドレート生成系およびメタンハイドレート生成系において相平衡条件をそれぞれ 199.1 K から 247.1 K および 197.3 K から 238.7 K において測定した。測定した相平衡条件の信頼性が先行研究との比較および内部一貫性より支持されることを確認した。測定した相平衡条件と Clausius-Clapeyron 式に基づきそれぞれのハイドレートの生成分解エンタルピーを算出した。算出した生成分解エンタルピーを二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレート間で比較することで水との相互作用が強いほど生成分解エンタルピーが大きくなることを実験的に示した。測定した相平衡条件に基づき火星やタイタンにおける二酸化炭素ハイドレートおよびメタンハイドレートが熱力学的に安定に存在しうるか検討し、火星の極地およびタイタン表面においてそれぞれのハイドレートは安定に存在しうると熱物性から結論付けた。

糖類の種類により異なる水-糖類系の共融温度および保存温度に着目しトレハロース、フルクトース、グルコースとそれぞれ共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性を 238.2 K, 243.2 K, 253.2 K および 258.2 K にて測定した。いずれの条件においても二酸化炭素ハイドレートはサンプル中にて保存された。253.2 K における保存性の糖類間の比較によりサンプル中の糖類水溶液が熱力学的に不安定である場合には糖類は二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響しないことが示された。238.2 K においては糖類と共存する場合、しない場合の両方において二酸化炭素ハイドレートの保存性が上昇した。これは糖類が共存するサンプル中においては低温による高粘度糖類水溶液の氷と同様と思われる作用によると、共存しないサンプル中においては過冷却水の存在が困難になることによりハイドレートが直接氷へと分解するようになるというハイドレートの分解挙動の変化によるとそれぞれ考察した。ハイドレートサンプル中の糖類水溶液の有無、糖類水溶液の粘度および過冷却水溶液の有無によるハイドレートの分解挙動が糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響する要因であると結論付けた。そのため水-糖類系の共融温度、糖類水溶液の粘度が糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性に影響する熱物性であることを示した。

以上本論文では実験により氷点下温度域におけるクラスレートハイドレートの熱物性お

よび「自己保存」と呼ばれる分解の動特性を明らかにした。一方で氷点下温度域においてはハイドレートの生成を含む動特性は明らかになっていない。本研究により得られた知見を基に氷点下温度域におけるエネルギー・産業技術の熱力学的解析，プロセス設計，ハイドレートの生成分解の動特性測定などについて研究開発が行われ，エネルギー利用の高度化や天体環境理解が進展することが期待される。





## 謝辞

本論文の執筆にあたり皆様には大変お世話になりました。お世話になりました皆様のここに名を記し感謝申し上げます。

本論文に示した研究の遂行およびその執筆にあたり大変お世話になりました指導教員であり主査であります大村亮教授に衷心より感謝申し上げます。学部 4 年次に大村研究室へ配属になって以来 6 年にわたりご指導いただきました。この年月は私の人生とくに研究者人生において貴重かつ重要な部分であり経験したことはこの上ないものです。「論文はかけるときにかけただけ書く」「何より研究が大事」という言葉は強く印象に残っております。研究を第一として今後も生きていきたいと思えます。いろいろとご心配ご迷惑をおかけした不肖の弟子でしたが見放さずにご指導いただき感謝の言葉もございません。

今回の博士論文審査にあたり副査を引き受けてくださいました堀田篤教授、近藤寛教授、奥田知明准教授にお礼と感謝を申し上げます。堀田教授には博士論文執筆において心強いアドバイスをいただき、審査におきましては今後の研究が広がるお言葉を頂戴いたしました。近藤教授にはご挨拶に伺った際に初対面にもかかわらず温かい励ましのお言葉をいただき、それは執筆にあたりずいぶん心強いものでした。奥田准教授には博士論文を執筆中に多くのコメント、アドバイスを頂戴いたしました。ハイドレート生成に関する専門外からのコメントは新鮮なものでした。

3.3 節で行いました実験において粉末 X 線回折測定を行っていただきました産業技術総合研究所竹谷敏主任研究員にお礼を申し上げます。つたない私ではありましたが丁寧に解析を行っていただき、また結晶学についてご教示いただきました。お礼申し上げます。

3.3 節で行いました実験に関しましてハイドレートの保存性に影響しない糖類としてトレハロースをご提案いただきました北海道大学内田努准教授にお礼申し上げます。氷のプロフェッショナルとしてのハイドレートの「自己保存」研究へのコメントは非常に役立つものでした。

I would like to express my sincerely appreciate for Dr. Saman Alavi, a co-author of an article written in Sec. 3.4. His comments and suggestions are always helpful and fruitful. I believe his attitude for the study will be helpful in my life as a researcher.

本論文の 2.3 節で述べました二酸化炭素ハイドレート生成系における実験を共同して行った福島成貴君にお礼申し上げます。福島君の実験における気づきや献身的な作業にずいぶん助けられました。お礼を申し上げるとともに今後の実業界における活躍を祈ります。

本論文の 2 章で記した実験を行うにあたり有形無形の支援をいただきました安田啓太博士（現琉球大学助教）にお礼申し上げます。本論文で行った研究は安田さんが確立した実験手法が基盤となっております。新規に実験装置を導入し実験を行う中で実験装置の健全性確認や測定結果の解釈において大いにご教示いただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

本論文の 3 章で記した糖類と共存する二酸化炭素ハイドレートの保存性測定手法を確立し、かつノウハウを惜しみなく引き継いでいただいた佐藤忠昭様にお礼を申し上げます。

大村研究室に所属している間に多くの皆様と交流を持たせていただきました。皆様と研究はもちろん種々のことについて議論を交わし切磋琢磨いたしましたこと、またその時間は私にとってかけがえのないものであり、私を成長させてくれたものであります。皆様大変ありがとうございました。

最後になりましたが博士課程に進学するというわがままな生き方を許していただき様々なサポートを賜りました両親に感謝の言葉を改めて申し上げます。感謝の念に堪えません。

長島大典 (Hironori D. Nagashima)

2018 年 01 月 13 日







## 参考文献

- Adamson, A. W. and Jones, B. . (1971) 'Physical adsorption of vapors on ice. IV. Carbon dioxide', *Journal of Colloid and Interface Science*, 37(4), pp. 831–835. doi: 10.1016/0021-9797(71)90364-X.
- Adisasmito, S., Frank, R. J. and Sloan, E. D. (1991) 'Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36(1), pp. 68–71. doi: 10.1021/jc00001a020.
- Akatsu, S. *et al.* (2013) 'Thermodynamic Simulations of Hydrate-Based Removal of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide from Low-Quality Natural Gas', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(43), pp. 15165–15176. doi: 10.1021/ie402010p.
- Akiba, H., Ueno, H. and Ohmura, R. (2015) 'Crystal Growth of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed at the Interface between CO<sub>2</sub> Gas and Tetra-*n*-butylammonium Bromide Aqueous Solution', *Crystal Growth & Design*, 15(8), pp. 3963–3968. doi: 10.1021/acs.cgd.5b00595.
- Alavi, S. and Ohmura, R. (2016) 'Understanding decomposition and encapsulation energies of structure I and II clathrate hydrates', *The Journal of Chemical Physics*, 145(15), p. 154708. doi: 10.1063/1.4964673.
- Anderson, G. K. (2003) 'Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation', *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35(7), pp. 1171–1183. doi: 10.1016/S0021-9614(03)00093-4.
- Anderson, G. K. (2004) 'Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation', *Journal of Chemical Thermodynamics*, 36(12), pp. 1119–1127. doi: 10.1016/j.jct.2004.07.005.
- Angell, C. A. (1983) 'Supercooled Water', *Annual Review of Physical Chemistry*, 34(1), pp. 593–630. doi: 10.1146/annurev.pc.34.100183.003113.
- Avlonitis, D. (1994) 'The Determination of Kihara Potential Parameters From Gas Hydrate Data', *Chemical Engineering Science*, 49(8), pp. 1161–1173. doi: 10.1016/0009-2509(94)85087-9.
- Barnes, J. W. *et al.* (2006) 'Cassini observations of flow-like features in western Tui Regio, Titan', *Geophysical Research Letters*, 33(16), pp. 1–5. doi: 10.1029/2006GL026843.
- Belosludov, R. V. *et al.* (2016) 'Hydrogen hydrates: Equation of state and self-preservation effect', *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier Ltd, 413, pp. 220–228. doi: 10.1016/j.fluid.2015.11.031.
- Boone, J. and Machida, A. (2011) 'Development of air refrigeration system "Pascal Air"', in *The 23rd IIR international Congress of Refrigeration*. Prague.
- Chun, M.-K. and Lee, H. (1999) 'Phase Equilibria of Carbon Dioxide Hydrate System in the Presence of Sucrose, Glucose, and Fructose', *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(5), pp. 1081–1084. doi: 10.1021/jc990033y.
- Craig, H., Shoji, H. and Langway, C. C. (1993) 'Nonequilibrium air clathrate hydrates in Antarctic ice: a paleoepiezometer for polar ice caps.', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 90(23), pp. 11416–8. doi: DOI 10.1073/pnas.90.23.11416.
- Danesh, A. *et al.* (1994) 'Hydrate Equilibrium Data of Methyl Cyclo-Pentane With Methane or Nitrogen', *Chemical Engineering Research & Design*, 72(A2), pp. 197–200.

- Davies, A. G. *et al.* (2016) 'Cryolava Flow Destabilization of Crustal Methane Clathrate Hydrate on Titan', *Icarus*. Elsevier Inc., 274, pp. 23–32. doi: 10.1016/j.icarus.2016.02.046.
- Dodds, W. S., Stutzman, L. F. and Sollami, B. J. (1956) 'Carbon Dioxide Solubility in Water', *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series*, 1(1), pp. 92–95. doi: 10.1021/i460001a018.
- Englezos, P. (1993) 'Clathrates hydrates', *Industrial and Engineering Chemical Research*, 32(7), pp. 1251–1274. doi: 10.1021/ie00019a001.
- Falabella, B. J. (1975) *A Study of Natural Gas Hydrates*. University of Massachusetts.
- Falabella, B. J. and Vanpee, M. (1974) 'Experimental Determination of Gas Hydrate Equilibrium below the Ice Point', *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(3), pp. 228–231. doi: 10.1021/i160051a012.
- Falenty, A., Hansen, T. C. and Kuhs, W. F. (2014) 'Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate', *Nature*. Nature Publishing Group, 516(7530), pp. 231–233. doi: 10.1038/nature14014.
- Falenty, A. and Kuhs, W. F. (2009) "'Self-Preservation" of CO<sub>2</sub> Gas Hydrates-Surface Microstructure and Ice Perfection', *Journal of Physical Chemistry B*, 113(49), pp. 15975–15988. doi: 10.1021/jp906859a.
- Fan, S. S. and Guo, T. M. (1999) 'Hydrate formation of CO<sub>2</sub>-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44(4), pp. 829–832. doi: 10.1021/jc990011b.
- Ferrentino, G. *et al.* (2010) 'Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility at High Pressure in Model Apple Juices', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6), pp. 2992–3000. doi: 10.1021/ie9009974.
- Findlay, A. and Shen, B. (1912) 'CLVI.—The influence of colloids and fine suspensions on the solubility of gases in water. Part II. Solubility of carbon dioxide and of hydrogen', *J. Chem. Soc., Trans.*, 101, pp. 1459–1468. doi: 10.1039/CT9120101459.
- Fray, N. *et al.* (2010) 'Equilibrium Data of Methane, Carbon Dioxide, and Xenon Clathrate Hydrates below the Freezing Point of Water. Applications to Astrophysical Environments', *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), pp. 5101–5108. doi: 10.1021/jc1006604.
- Fukushima, N. *et al.* (2017) 'Phase equilibrium condition measurements in the clathrate hydrate forming system of (propan-2-ol + carbon dioxide + water) at temperatures between 250.8 K and 265.7 K', *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Elsevier Ltd, 115, pp. 114–118. doi: 10.1016/j.jct.2017.07.036.
- Gainey, S. R. and Elwood Madden, M. E. (2012) 'Kinetics of methane clathrate formation and dissociation under Mars relevant conditions', *Icarus*. Elsevier Inc., 218(1), pp. 513–524. doi: 10.1016/j.icarus.2011.12.019.
- Glein, C. R. (2015) 'Noble gases, nitrogen, and methane from the deep interior to the atmosphere of Titan', *Icarus*. Elsevier Inc., 250, pp. 570–586. doi: 10.1016/j.icarus.2015.01.001.
- Griffith, C. A. (2009) 'Titan's atmosphere Storms, polar deposits and the methane cycle in References Storms, polar deposits and the methane cycle in Titan's atmosphere', *Phil. Trans. R. Soc. A*, (May), pp.

713–728. doi: 10.1098/rsta.2008.0245.

Hammerschmidt, E. G. (1934) 'Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines', *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(8), pp. 851–855. doi: 10.1021/ie50296a010.

Handa, Y. P. (1986) 'Compositions, enthalpies and heat capacities in the 270 K for clathrate hydrates and dissociation of isobutane determined by a heat-flow of dissociation, range 85 to of methane, enthalpy of hydrate, as calorimeter', *Journal of Chemical Thermodynamics*, 18(25572), pp. 915–921. doi: 10.1016/0021-9614(86)90149-7.

Hatakeyama, T. *et al.* (2009) 'Fire Extinction Using Carbon Dioxide Hydrate', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), pp. 4083–4087. doi: 10.1021/ie8019533.

Hayama, H. *et al.* (2016) 'Surfactant Effects on Crystal Growth Dynamics and Crystal Morphology of Methane Hydrate Formed at Gas/Liquid Interface', *Crystal Growth and Design*, 16(10), pp. 6084–6088. doi: 10.1021/acs.cgd.6b01124.

Herri, J.-M. and Chassefière, E. (2012) 'Carbon dioxide, argon, nitrogen and methane clathrate hydrates: Thermodynamic modelling, investigation of their stability in Martian atmospheric conditions and variability of methane trapping', *Planetary and Space Science*, 73(1), pp. 376–386. doi: 10.1016/j.pss.2012.07.028.

House, K. Z. *et al.* (2006) 'Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(33), pp. 12291–12295. doi: 10.1073/pnas.0605318103.

Ino, K., Takeya, S. and Ohmura, R. (2014) 'Characterization of clathrate hydrates formed with CH<sub>4</sub> or CO<sub>2</sub> plus tetrahydropyran', *Fuel*. Elsevier Ltd, 122, pp. 270–276. doi: 10.1016/j.fuel.2014.01.040.

Imai, S. *et al.* (2006) 'Phase Equilibrium for Clathrate Hydrates Formed with Difluoromethane or Krypton, Each Coexisting with Fluorocyclopentane', *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(6), pp. 2222–2224. doi: 10.1021/je060309j.

Imai, S. *et al.* (2007) 'Phase equilibrium for clathrate hydrates formed with difluoromethane or krypton, each coexisting with propan-2-ol, 2-methyl-2-propanol, or 2-propanone', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(3), pp. 1056–1059. doi: 10.1021/je7000107.

Izumi, F. and Momma, K. (2007) 'Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction', *Solid State Phenomena*, 130, pp. 15–20. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.130.15.

Jin, Y. *et al.* (2011) 'Phase Equilibrium Conditions for Krypton Clathrate Hydrate below the Freezing Point of Water', *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(1), pp. 58–61. doi: 10.1021/je100759r.

Kamata, Y. *et al.* (2004) 'Gas Separation Method Using Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate', *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(1), pp. 362–365. doi: 10.1143/JJAP.43.362.

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)', *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33(5), pp. 513–521. doi: 10.1006/jcht.2000.0765.

Kobori, T., Muromachi, S. and Ohmura, R. (2015) 'Phase equilibrium for ionic semiclathrate hydrates formed in the system of water + tetra-*n*-butylammonium bromide pressurized with carbon dioxide', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60(2), pp. 299–303. doi: 10.1021/je500589z.

- Koh, C. A. *et al.* (2002) 'Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition', *Fluid Phase Equilibria*, 194–197, pp. 143–151. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00660-4.
- Kondo, W. *et al.* (2010) 'Clathrate hydrate formation from a hydrocarbon gas mixture: Evolution of gas-phase composition in a hydrate-forming reactor', *Energy and Fuels*, 24(12), pp. 6375–6383. doi: 10.1021/ef100950p.
- Larson, S. D. (1955) *Phase Studies of Two-Component Carbon Dioxide-Water System Involving the Carbon Dioxide Hydrate*. University of Illinois.
- Lee, Y. *et al.* (2013) '2-Propanol as a Co-guest of structure II hydrates in the presence of help gases', *Journal of Physical Chemistry B*, 117(8), pp. 2449–2455. doi: 10.1021/jp310487w.
- Lemmon, E. W., Huber, M. L. and McLinden, M. O. (2013) 'NIST Standard Reference Database 23: NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties(REFPROP)'. National Institute of Standards and Technology.
- Lievois, J. S. *et al.* (1990) 'Development of an automated, high pressure heat flux calorimeter and its application to measure the heat of dissociation and hydrate numbers of methane hydrate', *Fluid Phase Equilibria*, 59(1), pp. 73–97. doi: 10.1016/0378-3812(90)85147-3.
- Longhi, J. (2006) 'Phase equilibrium in the system CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: Application to Mars', *Journal of Geophysical Research*, 111(E6), p. E06011. doi: 10.1029/2005JE002552.
- Makogon, T. Y. and Sloan, E. D. J. (1994) 'Phase Equilibrium for Methane Hydrate from 190 to 262 K', *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39(Ii), pp. 351–353. doi: 10.1021/je00014a035.
- Makogon, Y. F. (1981) *Hydrates of Natural Gas*. Tulsa, Oklahoma: Penn Well Books.
- McTurk, G. and Waller, J. G. (1964) 'Ozone - carbon tetrachloride double hydrate', *Nature*, pp. 1107–1107. doi: 10.1038/2021107a0.
- Mehta, A. P. and Sloan, E. D. (1996) 'Improved Thermodynamic Parameters for Prediction of Structure H hydrate Equilibria', *AIChE Journal*, 42(7), pp. 2036–2046. doi: 10.1002/aic.690420724.
- Melnikov, V. P. *et al.* (2010) 'Stability and growth of gas hydrates below the ice-hydrate-gas equilibrium line on the P-T phase diagram', *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 65(2), pp. 906–914. doi: 10.1016/j.ces.2009.09.041.
- Melnikov, V. P. *et al.* (2011) 'Metastable states during dissociation of carbon dioxide hydrates below 273K', *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 66(1), pp. 73–77. doi: 10.1016/j.ces.2010.10.007.
- Milkov, A. V. (2004) 'Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: How much is really out there?', *Earth-Science Reviews*, 66(3–4), pp. 183–197. doi: 10.1016/j.earscirev.2003.11.002.
- Miller, D. P., de Pablo, J. J. and Corti, H. (1997) 'Thermophysical Properties of Trehalose and Its Concentrated Aqueous Solutions', *Pharmaceutical Research*, 14(5), pp. 578–590. doi: 10.1023/A:1012192725996.
- Miller, S. L. (1969) 'Clathrate hydrates of air in Antarctic ice', *Science*, 165(3892), pp. 489–490. doi: 10.1126/science.165.3892.489.
- Miller, S. L. and Smythe, W. D. (1970) 'Carbon Dioxide Clathrate in the Martian Ice Cap', *Science*,

170(3957), pp. 531–533.

Mimachi, H. *et al.* (2016) ‘Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions’, *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier Ltd, 413, pp. 22–27. doi: 10.1016/j.fluid.2015.10.029.

Mitarai, M. *et al.* (2015) ‘Surfactant effects on the crystal growth of clathrate hydrate at the interface of water and hydrophobic-guest liquid’, *Crystal Growth and Design*, 15(2), pp. 812–821. doi: 10.1021/cg501613a.

Mohammadi, A. H., Anderson, R. and Tohidi, B. (2005) ‘Carbon monoxide clathrate hydrates: Equilibrium data and thermodynamic modeling’, *AIChE Journal*, 51(10), pp. 2825–2833. doi: 10.1002/aic.10526.

Mohammadi, A. H. and Richon, D. (2009) ‘Equilibrium Data of Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Clathrate Hydrates’, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(2), pp. 279–281. doi: 10.1021/jc800286t.

Mohammadi, A. H. and Richon, D. (2011) ‘Ice–Clathrate Hydrate–Gas Phase Equilibria for Argon + Water and Carbon Dioxide + Water Systems’, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(19), pp. 11452–11454. doi: 10.1021/ie201302y.

Mousis, O. *et al.* (2013) ‘On the possible noble gas deficiency of Pluto’s atmosphere’, *Icarus*, 225(1), pp. 856–861. doi: 10.1016/j.icarus.2013.03.008.

Murayama, K., Takeya, S. and Ohmura, R. (2014) ‘Phase equilibrium and crystallographic structure of clathrate hydrate formed in argon+2,2-dimethylbutane+water system’, *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier B.V., 365, pp. 64–67. doi: 10.1016/j.fluid.2013.12.011.

Muromachi, S. *et al.* (2010) ‘Clathrate hydrates for ozone preservation’, *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(35), pp. 11430–11435. doi: 10.1021/jp105031n.

Muromachi, S. *et al.* (2011) ‘Phase equilibrium for clathrate hydrates formed from an ozone+oxygen gas mixture coexisting with carbon tetrachloride or 1,1-dichloro-1-fluoroethane’, *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier B.V., 305(2), pp. 145–151. doi: 10.1016/j.fluid.2011.03.020.

Muromachi, S. *et al.* (2013) ‘Thermodynamic modeling for clathrate hydrates of ozone’, *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Elsevier Ltd, 64, pp. 193–197. doi: 10.1016/j.jct.2013.05.020.

Muromachi, S. *et al.* (2014) ‘Characterization of tetra-n-butylphosphonium bromide semiclathrate hydrate by crystal structure analysis’, *CrystEngComm*, 16(10), p. 2056. doi: 10.1039/c3ce41942h.

Muromachi, S. *et al.* (2016) ‘Selective occupancy of methane by cage symmetry in TBAB ionic clathrate hydrate’, *Chem. Commun.* doi: 10.1039/C6CC00264A.

Muromachi, S., Ohmura, R. and Mori, Y. H. (2012) ‘Phase equilibrium for ozone-containing hydrates formed from an (ozone+oxygen) gas mixture coexisting with gaseous carbon dioxide and liquid water’, *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Elsevier Ltd, 49, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.jct.2012.01.009.

Nagashima, H. D. *et al.* (2016) ‘Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate in the presence of trehalose under freezer conditions’, *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 6(1), p. 19354. doi: 10.1038/srep19354.

Nagashima, H. D., Alavi, S. and Ohmura, R. (2017) ‘Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate in

- the presence of fructose or glucose and absence of sugars under freezer conditions', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 54, pp. 332–340. doi: 10.1016/j.jiec.2017.06.011.
- Nagashima, H. D., Fukushima, N. and Ohmura, R. (2016) 'Phase equilibrium condition measurements in carbon dioxide clathrate hydrate forming system from 199.1 K to 247.1 K', *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier Ltd, 413, pp. 53–56. doi: 10.1016/j.fluid.2015.09.020.
- Nagashima, H. D. and Ohmura, R. (2016) 'Phase equilibrium condition measurements in methane clathrate hydrate forming system from 197.3K to 238.7K', *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Elsevier Ltd, 102, pp. 252–256. doi: 10.1016/j.jct.2016.07.018.
- Nakajima, T. *et al.* (2011) 'Molecular Storage of Ozone in a Clathrate Hydrate Formed from an O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> Gas Mixture', *Angewandte Chemie International Edition*, 50(44), pp. 10340–10343. doi: 10.1002/anie.201104660.
- Nakajima, T. *et al.* (2012) 'Molecular Storage of Ozone in a Clathrate Hydrate: An Attempt at Preserving Ozone at High Concentrations', *PLoS ONE*, 7(11), p. e48563. doi: 10.1371/journal.pone.0048563.
- Nakamura, T. *et al.* (2003) 'Stability boundaries of gas hydrates helped by methane - Structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis-1,2-dimethylcyclohexane', *Chemical Engineering Science*, 58(2), pp. 269–273. doi: 10.1016/S0009-2509(02)00518-3.
- Ogawa, T. *et al.* (2006) 'Development of a novel hydrate-based refrigeration system: A preliminary overview', *Applied Thermal Engineering*, 26(17–18), pp. 2157–2167. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2006.04.003.
- Ogoshi, H. and Takao, S. (2004) *Air-Conditioning System Using Clathrate Hydrate Slurry*, *JFE Technical Report*.
- Ohfuka, Y. and Ohmura, R. (2016) 'Theoretical performance analysis of hydrate-based heat engine system suitable for low-temperature driven power generation', *Energy*. Elsevier Ltd, 101, pp. 27–33. doi: 10.1016/j.energy.2016.01.095.
- Ohmura, R., Uchida, T., *et al.* (2003) 'Clathrate hydrate formation in (methane + water + methylcyclohexanone) systems: The first phase equilibrium data', *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35(12), pp. 2045–2054. doi: 10.1016/j.jct.2003.08.010.
- Ohmura, R., Ogawa, M., *et al.* (2003) 'Statistical study of clathrate-hydrate nucleation in a water/hydrochlorofluorocarbon system: Search for the nature of the "memory effect"', *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(22), pp. 5289–5293. doi: 10.1021/jp027094e.
- Ohno, H. (2004) 'Air bubble to clathrate hydrate transformation in polar ice sheets: A reconsideration based on the new data from Dome Fuji ice core', *Geophysical Research Letters*, 31(21), p. L21401. doi: 10.1029/2004GL021151.
- Osegovic, J. P. and Max, M. D. (2005) 'Compound clathrate hydrate on Titan's surface', *Journal of Geophysical Research: Planets*, 110(E8), p. n/a-n/a. doi: 10.1029/2005JE002435.
- Oya, S., Aifaa, M. and Ohmura, R. (2017) 'Formation, growth and sintering of CO<sub>2</sub> hydrate crystals in liquid water with continuous CO<sub>2</sub> supply: Implication for subsurface CO<sub>2</sub> sequestration', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 63, pp. 386–391. doi: 10.1016/j.ijggc.2017.06.007.

- Peters, T. B., Smith, J. L. and Brisson, J. G. (2010) 'Production of CO<sub>2</sub> clathrate hydrate frozen desserts by flash freezing', *Journal of Food Engineering*. Elsevier Ltd, 100(4), pp. 669–677. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.05.017.
- Peters, T. B., Smith, J. L. and Brisson, J. G. (2012) 'Pressure Variation Due to Heat Shock of CO<sub>2</sub> Hydrate Desserts', *AIChE Journal*, 58(3), pp. 957–699. doi: 10.1002/aic.12634.
- Peters, T. B., Smith, J. L. and Brisson, J. G. (2013) 'Transfer process limited models for CO<sub>2</sub> perception in CO<sub>2</sub> hydrate desserts', *Journal of Food Engineering*. Elsevier Ltd, 115(3), pp. 285–291. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.10.034.
- Petrenko, V. F. and Whitworth, R. W. (1999) *Physics of Ice*. New York: Oxford University Press.
- PROPATHGroup (2008) 'PROPATH'. Kyushu University.
- De Roo, J. L. *et al.* (1983) 'Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure', *AIChE Journal*, 29(4), pp. 651–657. doi: 10.1002/aic.690290420.
- Rueff, R. M., Dendy Sloan, E. and Yesavage, V. F. (1988) 'Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates', *AIChE Journal*, 34(9), pp. 1468–1476. doi: 10.1002/aic.690340908.
- Sato, T. *et al.* (2014) 'Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate coexisting with sucrose under domestic freezer conditions.', *Journal of Food Engineering*, 120, pp. 69–74. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.07.014.
- Schmitt, B. (1986) *La Surface de la Glace: Structure, Dynamique et Interactions. Implications Astrophysiques*. l'Universite scientifique, technique et medicale de Grenoble.
- Shishido, K. *et al.* (2014) 'Increasing molecular O<sub>3</sub> storage capacity in a clathrate hydrate', *New Journal of Chemistry*, 38(7), p. 3160. doi: 10.1039/c3nj01377d.
- Sloan, E. D. and Fleyfel, F. (1991) 'Molecular Mechanism for', *AIChE Journal*, 37(9).
- Sloan, E. D. J. and Koh, C. A. (2007) *Clathrate Hydrate of Natural Gases*. 3rd edn. CRC Press.
- Stange, E., Majeed, A. and Overa, S. (1989) 'Experiments and Modeling of the Multiphase Equilibrium of Inhibition of Hydrates', in *68th Annual Gas Processors Association COvention*. San Antonio, TX, USA, pp. 13–14.
- Stern, L. A. *et al.* (2003) 'Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or "self" preservation of gas hydrates', *Canadian Journal of Physics*, 81(1–2), pp. 271–283. doi: 10.1139/p03-018.
- Suginaka, T. *et al.* (2012) 'Thermodynamic properties of ionic semiclathrate hydrate formed with tetrabutylphosphonium bromide', *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier B.V., 317, pp. 25–28. doi: 10.1016/j.fluid.2011.12.010.
- Sun, D. *et al.* (2011) 'Preservation of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate at Temperatures below the Water Freezing Point under Atmospheric Pressure', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(24), pp. 13854–13858. doi: Doi 10.1021/Ie2017724.
- Takeuchi, F., Ohmura, R. and Yasuoka, K. (2009) 'Statistical-Thermodynamics Modeling of Clathrate-Hydrate-Forming Systems Suitable as Working Media of a Hydrate-Based Refrigeration System',



*International Journal of Thermophysics*, 30(6), pp. 1838–1852. doi: 10.1007/s10765-009-0661-8.

Takeya, K. *et al.* (2005) ‘Activation energy of methyl radical decay in methane hydrate’, *Journal of Physical Chemistry B*, 109(44), pp. 21086–21088. doi: 10.1021/jp054028e.

Takeya, S. *et al.* (2001) ‘In Situ X-ray Diffraction Measurements of the Self-Preservation Effect of CH<sub>4</sub> Hydrate’, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(42), pp. 9756–9759. doi: 10.1021/jp011435r.

Takeya, S. *et al.* (2010) ‘Direct space methods for powder X-ray diffraction for guest-host materials: Applications to cage occupancies and guest distributions in clathrate hydrates’, *Journal of the American Chemical Society*, 132(2), pp. 524–531. doi: 10.1021/ja905426e.

Takeya, S., Yoneyama, A., *et al.* (2012) ‘Anomalous Preserved Clathrate Hydrate of Natural Gas in Pellet Form at 253 K’, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(26), pp. 13842–13848. doi: 10.1021/jp302269v.

Takeya, S., Honda, K., *et al.* (2012) ‘Diffraction-enhanced X-ray imaging under low-temperature conditions: non-destructive observations of clathrate gas hydrates’, *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(6), pp. 1038–1042. doi: 10.1107/S0909049512033857.

Takeya, S. and Ripmeester, J. A. (2008) ‘Dissociation Behavior of Clathrate Hydrates to Ice and Dependence on Guest Molecules’, *Angewandte Chemie International Edition*, 47(7), pp. 1276–1279. doi: 10.1002/anie.200703718.

Tanaka, R., Sakemoto, R. and Ohmura, R. (2009) ‘Crystal growth of clathrate hydrates formed at the interface of liquid water and gaseous methane, ethane, or propane: Variations in crystal morphology’, *Crystal Growth and Design*, 9(5), pp. 2529–2536. doi: 10.1021/cg9001048.

Tomita, S., Akatsu, S. and Ohmura, R. (2015) ‘Experiments and thermodynamic simulations for continuous separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> gas mixture utilizing hydrate formation’, *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 146, pp. 104–110. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.01.088.

Tsuji, H. *et al.* (2005) ‘Thermodynamic Simulations of Isobaric Hydrate-Forming Operations: Formulation of Computational Scheme and Its Application to Hydrate Formation from a Methane + Ethane + Propane Mixture’, *Energy & Fuels*, 19(4), pp. 1587–1597. doi: 10.1021/ef050009s.

Uchida, T. *et al.* (2014) ‘Natural supersaturation conditions needed for nucleation of air-clathrate hydrates in deep ice sheets’, *Journal of Glaciology*, 60(224), pp. 1111–1116. doi: 10.3189/2014JoG13J232.

Udachin, K. A., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A. (2001) ‘Structure, Composition, and Thermal Expansion of CO<sub>2</sub> Hydrate from Single Crystal X-ray Diffraction Measurements’, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(19), pp. 4200–4204. doi: 10.1021/jp004389o.

Veluswamy, H. P. *et al.* (2016) ‘Rapid methane hydrate formation to develop a cost effective large scale energy storage system’, *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 290, pp. 161–173. doi: 10.1016/j.cej.2016.01.026.

van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. (1959) ‘Clathrate Solutions’, in Prigogine, I. (ed.) *Advances in Chemical Physics, Volume 2*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, pp. 1–57. doi: 10.1002/9780470143483.ch1.

Wu, R. *et al.* (2014) ‘Effect of kinetic hydrate inhibitor polyvinylcaprolactam on cyclopentane hydrate cohesion forces and growth’, *Energy and Fuels*, 28(6), pp. 3632–3637. doi: 10.1021/ef500265w.

- Yakushev, V. S. and Istomin, V. A. (1992) 'Gas-Hydrates Self-Preservation Effect', in *Physics and Chemistry of Ice*. Hokkaido University Press, pp. 136–139.
- Yamauchi, Y., Arai, Y., *et al.* (2017) 'Phase equilibrium temperature and dissociation heat of ionic semiclathrate hydrate formed with tetrabutylammonium butyrate', *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier Ltd, 441(10), pp. 54–58. doi: 10.1016/j.fluid.2017.02.001.
- Yamauchi, Y., Yamasaki, T., *et al.* (2017) 'Thermodynamic Properties of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed with Tetrabutylammonium Propionate', *Chemical Engineering and Technology*, 40(10), pp. 1810–1816. doi: 10.1002/ceat.201600459.
- Yang, S. O. *et al.* (2001) 'Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions', *Fluid Phase Equilibria*, 185(1–2), pp. 53–63. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00456-3.
- Yasuda, K. *et al.* (2013) 'Phase equilibrium condition measurements in nitrogen and air clathrate hydrate forming systems at temperatures below freezing point of water', *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Elsevier Ltd, 67, pp. 143–147. doi: 10.1016/j.jct.2013.07.023.
- Yasuda, K. and Ohmura, R. (2008) 'Phase equilibrium for clathrate hydrates formed with methane, ethane, propane, or carbon dioxide at temperatures below the freezing point of water', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(9), pp. 2182–2188. doi: 10.1021/je800396v.
- Yoon, J.-H. *et al.* (2003) 'Rigorous Approach to the Prediction of the Heat of Dissociation of Gas Hydrates', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, pp. 1111–1114. doi: 10.1021/ie020598e.
- Yoon, J.-H., Chun, M.-K. and Lee, H. (2002) 'Generalized model for predicting phase behavior of clathrate hydrate', *AIChE Journal*, 48(6), pp. 1317–1330. doi: 10.1002/aic.690480618.
- Yoshimura, K., Koyama, S. and Inada, T. (2003) 'Generation of Ice Containing Ozone Bubbles', in *JSME annual meeting*. Kanazawa, Japan, pp. 343–344. Available at: <http://ci.nii.ac.jp/naid/110004071651/>.
- Young, F. E. (1957) 'D-glucose-water phase diagram', *Journal of Physical Chemistry*, 61(5), pp. 616–619. doi: 10.1021/j150551a023.
- Young, F. E. and Jones, F. T. (1949) 'Sucrose Hydrates. The Sucrose-Water Phase Diagram', *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53, pp. 1334–1350. doi: 10.1021/j150474a004.
- Young, F. E., Jones, F. T. and Lewis, H. J. (1952) 'D-Fructose–Water Phase Diagram', *The Journal of Physical Chemistry*, 56(9), pp. 1093–1096. doi: 10.1021/j150501a015.

## 関連著作一式

### 1. 定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）

1. Hironori D. Nagashima, Naruki Fukushima, Ryo Ohmura, “Phase equilibrium condition measurements in carbon dioxide clathrate hydrate forming system from 199.1 K to 247.1 K”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 413, 2016, pp. 53-56; DOI: 10.1016/j.fluid.2015.09.020
2. Hironori D. Nagashima, Satoshi Takeya, Tsutomu Uchida, Ryo Ohmura, “Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate in the presence of trehalose under freezer conditions”, *Scientific Reports*, vol. 6, 2016, Article number 19354; DOI: 10.1038/srep19354
3. Hironori D. Nagashima, Ryo Ohmura, “Phase equilibrium condition measurements in methane clathrate hydrate forming system from 197.3 K to 238.7 K”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 102, 2016, pp. 252-256; DOI: 10.1016/j.jct.2016.07.018
4. Hironori D. Nagashima, Saman Alavi, Ryo Ohmura, “Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate in the presence of fructose or glucose and absence of sugars under freezer conditions”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 54, 2017, pp. 332-340; DOI: 10.1016/j.jiec.2017.06.011

### 2. 定期刊行誌掲載論文（その他の論文）

1. Sanehiro Muromachi, Hironori D. Nagashima, Jean-Michel Herri, Ryo Ohmura, “Thermodynamic modeling of clathrate hydrates of ozone”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 64, 2013, pp. 193-197; DOI: 10.1016/j.jct.2013.05.020
2. Tadaaki Sato, Satoshi Takeya, Hironori D. Nagashima, Ryo Ohmura, “Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate coexisting with sucrose under domestic freezer conditions”, *Journal of Food Engineering*, vol. 120, 2014, pp. 69-74; DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.07.014