

## メタン エタン混合系ハイドレートの高圧下における相変化と占有率変化

### Phase changes and cage-occupancy changes of methane-ethane mixed hydrates under high pressure

# 高原 直也 [1]; 平井 寿子 [2]; 川村 太郎 [1]; 山本 佳孝 [1]; 八木 健彦 [3]

# Naoya Takahara[1]; Hisako Hirai[2]; Taro Kawamura[1]; Yoshitaka Yamamoto[1]; Takehiko Yagi[3]

[1] 産総研・MHラボ; [2] 筑波大 地球; [3] 東大・物性研

[1] MH Lab., AIST; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

#### 1. はじめに

ガスハイドレートがエネルギー資源や天然ガス輸送・貯蔵媒体として注目されている。天然のガスハイドレートにはメタンの他エタン・プロパン等が含まれることから、資源開発や利用技術においては異なるゲスト分子を含む混合系ハイドレートの構造・安定性を調べるのが重要な課題である。

メタン エタン混合系ハイドレート (MEH) は、数 10 気圧程度の低圧で組成に依存して Structure I (sI) や Structure II (sII) を形成することが知られているが、高圧下での相変化は解明されていない。そこで本研究では、異なる 6 種類の組成のメタン エタン混合系について高圧実験を行い、相変化の解明を目的とした。

#### 2. 実験方法

試料には固 気界面接触法 (1.5~2.5 MPa・-2.0~-4.0 ) によって合成した粉末ハイドレートを用いた。試料はエタン 3% (MEH03)、10% (MEH10)、15% (MEH15)、25% (MEH25)、50% (MEH50)、100% (EH) のメタン エタン混合ガスより合成した。合成した試料の組成は、ガスクロマトグラフィーによりエタン 22% (MEH03)、30% (MEH10)、34% (MEH15)、53% (MEH25)、73% (MEH50) であった。高圧発生装置はレバー式 DAC を使用し、圧力はルビー蛍光法を用いて測定した。実験は室温下、0.1~10.3 GPa で行い、評価として光学顕微鏡観察、その場 X 線回折による相変化の観察、ラマン分光法によるケージ占有率の変化の観察を行った。

#### 3. 実験結果 (相変化)

X 線回折とラマン分光を行った結果、組成と圧力に依存した相変化が観察された。エタンに富む組成 (試料組成 53、73、100%) では約 2 GPa まで sI 相を維持し、構造変化しなかった。対してメタンに富む組成 (試料組成 22%) では、1 GPa 以下で sII 相、1.2 GPa 以上で sH 相が形成し、それぞれ sI 相と共存するのが観察された。

メタン エタン混合系の単成分であるメタンハイドレートでは 2 GPa 以上で Filled-ice Ih へ相転移することが知られている。しかし、MEH はいずれも約 2 GPa 以上で分解し、流体メタン・流体エタン・氷 VII となった。

#### 4. 考察 (ケージ占有率変化と安定化メカニズム)

ラマン分光を測定した結果、EH および MEH で観察された sI 相ではメタン・エタン C-H 振動の強度比が加圧とともに変化し、占有率の変化が観察された。占有率の圧力変化を詳細に解析すると、低圧域と高圧域とで EH・MEH の構造安定化メカニズムが異なることが示唆された。EH では 1 GPa 以下では元々小ケージ占有率が低いことから、大ケージ内のエタンが小ケージへ移動して安定化していると考えられる。しかし 1 GPa 以上では反対に小ケージ内のエタンが大ケージへ移動し、同時にケージを構成する水分子の放出により全体の占有率が増加しながら安定化していると考えられる。MEH の場合は、メタン分子のケージ間移動および全体の占有率増加のための水成分放出が、構造安定化における要素と考えられる。そして安定化メカニズムが変化する結果、高圧域で sI の圧縮率が小さくなると考えられる。