



Title	Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Mixed Gas Hydrates Containing Methane
Author(s)	牧野, 貴至
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47343
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 まきの 牧 野 たか 貴 し 至

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 20699 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 18 年 9 月 27 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当

基礎工学研究科物質創成専攻

学 位 論 文 名 Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Mixed Gas Hydrates
Containing Methane
(メタン混合ガスハイドレートの熱力学特性とラマン分光に関する研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 大垣 一成

(副査)

教 授 井上 義朗 教 授 宮坂 博 教 授 笠井 俊夫

論 文 内 容 の 要 旨

メタンを第一成分とする混合ガスハイドレートを研究対象として、高圧相平衡測定と顕微ラマン分光分析を行った。

競争占有型の混合ガスハイドレートについて研究を行い、その結果を第2章で報告している。第二成分としてシクロプロパン、テトラフルオロメタンを用いた混合ガスハイドレートは、混合ガス組成に依存してハイドレート構造が相転移することをラマン分光法により発見した。エチレンを用いた場合は組成に関わらず構造が一定であることを見出した。トリフルオロメタンを用いた場合は本測定条件下において相転移は確認されなかった。スペクトルを解析した結果、上記4種の混合系におけるメタンのケージ占有率は第二成分の種類に依存せず、混合ガス組成とハイドレート構造に大きく依存することを導き出した。等温相平衡関係は、エチレン、シクロプロパンを第二成分とした場合に特殊な相挙動を示していた。前者では共沸混合物に似た相挙動を示すことを、後者ではわずかな組成変化で平衡圧力が急激に変化することを明らかにした。

棲分占有型の混合ガスハイドレートについて研究を行い、その結果を第3章で報告している。メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン、*cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサンを第二成分とした場合、メタンをヘルプガスとする構造 H 型ハイドレートが生成することを確認した。相平衡関係の比較から、構造 H 型ハイドレートの安定性は第二成分の分子径と形状に大きく依存することを示した。*trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンはメタン構造 H 型ハイドレートを生成せず、1,2-ジメチルシクロヘキサン構造異性体間にゲスト分子の包接限界が存在することを明らかにした。一方、メタンと *cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサンを包接することで歪んだ構造 H 型は、*trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンを包接できることを見出した。四相平衡状態における構造 H 型単結晶のラマン分光分析に初めて成功した。構造 H 型ハイドレート中のメタンは、2種類の小さなケージに対してほぼ同じ占有率で包接されていることを証明した。

論文審査の結果の要旨

メタン混合ガスハイドレートの構造・相挙動とゲスト分子のケージ占有性に関する本論文では、

(1)いくつかのメタン混合ガスハイドレート系にて、ゲスト分子組成に依存したハイドレート構造の相転移現象が起きていることを明らかにしている。メタン+シクロプロパン系とメタン+テトラフルオロメタン系ではメタン組成の増加に伴い、構造Ⅰ型から構造Ⅱ型へ、再び構造Ⅰ型へ相転移することを分光分析により証明している。一方、メタン+エチレン系とメタン+トリフルオロメタン系では構造相転移現象が起らないことを確認している。以上の混合ガスハイドレート系について、相挙動やゲスト分子のケージ占有性に関する数多くの知見を報告している。特に、メタンのケージ占有率がハイドレート構造とゲスト分子組成によってほぼ決定されることを見出している。以上のことから、構造相転移現象によるメタン包蔵量増加の可能性について言及しており、これは天然ガス輸送プロセス構築に向けて重要な知見である。

(2)構造Ⅱ型ハイドレートを構成するゲスト分子は、メタンガスハイドレートの平衡圧力を大きく低下させることを実証している。メチルシクロヘキサンを添加した場合に最も大きな平衡圧力の低下が起きていることを報告している。また、ゲスト分子と成り得る分子の境界が1,2-ジメチルシクロヘキサン構造異性体間に存在していることを明らかにしている。構造Ⅱ型ハイドレートを対象として顕微ラマン分光分析を行い、メタンが2種類の小さいケージに同じ割合で包接されていることを見出している。以上の成果は構造Ⅱ型ハイドレート研究の展開に、今後大きな影響を与える。また、構造Ⅱ型ハイドレートを生成させることでガスハイドレートを容易に取り扱えることを示唆している。

以上、多数のメタン混合ガスハイドレートの構造・熱力学物性とゲスト分子のケージ占有性に関する研究から、重要な基礎情報とガスハイドレート利用に関する提言を報告しており、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。