

六フッ化硫黄ハイドレートの平衡圧データによる 解離熱および水和数の推定

Estimation of dissociation heat and hydration number of sulfur hexafluoride hydrate from phase equilibrium data

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

六フッ化硫黄ハイドレートの平衡圧データに関する文献は少なく、特に 4 重点以下のデータは皆無であるため、平衡圧データから求められる解離熱および水和数の検証がなされていない。本研究では、 -4°C から $+9^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で平衡圧を測定し、測定結果を用いてクラウジウス＝クラペイロン方程式から解離熱を求め、熱量計を用いて直接測定した解離熱と比較するとともに、4 重点の温度・圧力における水和数を推定した。水和数は 16.9 で、結晶構造 II 型の小ケージは空であること、ゲストはほぼ大ケージのみに包接されることが示唆された。また、4 重点以下／以上での解離熱についても、熱量計による直接測定値、および文献値と調和する結果を得た。

1. はじめに

ガスハイドレートは、水分子が水素結合によって構成したかご状構造の中に気体分子（ゲスト）が包接された結晶で、低温・高圧な環境で安定する。また、結晶はゲストの分子径によって異なる結晶構造を構成することが知られており、結晶構造 I 型、II 型、H 型の 3 種類が自然界に存在する。結晶中の全てのかごにゲストが包接されるわけではないため、包接されたゲスト 1 個あたりの水分子の平均個数で定義される水和数は一定値ではない。SF₆を包接するガスハイドレートは結晶構造 II 型を構成し、重量測定から見積もられた水和数は 17.0 であることが報告されている¹⁾。これは結晶構造 II 型を構成する 16 面体大ケージのみにゲストが包接され、12 面体小ケージは空であることを示す。

六フッ化硫黄 (SF₆) は優れた絶縁性能を持つ気体であり、ガス遮断機やガス絶縁開閉装置などの電気機器に用いられる。電力の安定供給には欠かせない人工ガスで、無毒・無臭なガスで人体に対して安全である。一方、赤外線吸収を吸収して熱を外へ逃がさない性質を合わせ持ち、その地球温暖化係数は 22,800 倍であり、大気中に安定して存在している時間が約 3200 年と極めて長いので、京都議定書では温室効果ガスとして排出規制対象となっている。そのため、SF₆ ガスを使用している機器の

点検や撤去にはガスを大気放出させないように、SF₆を液化圧まで加圧し回収、再利用する取り組みが実施されている。現在、SF₆に代わる有効な絶縁ガスは発見・開発されておらず、これまで同様に継続的な使用が予想される。SF₆液化の代替技術として、例えばガスハイドレート結晶にして固定する方法が考えられる²⁾。

SF₆を包接するガスハイドレートは、ガス濃縮・固定技術の観点からも興味深い。その基礎物性についてはあまり知られておらず、既存の平衡圧データは氷点以上の温度領域のみである^{2,3)}。また、平衡圧データにクラウジウス＝クラペイロン方程式を適用して解離熱を導出することも、平衡圧データが断片的であるために困難である。氷点下での SF₆ハイドレートの解離熱（ハイドレート→ガス＋氷）については、平衡圧データがないために、当然のことながら未知である。4 重点（ガス・氷・水・ハイドレートの各相が共存する温度・圧力）前後では、平衡圧グラフの傾きが変化すると考えられ、その傾きの差から SF₆ハイドレートの水和数を推定することが可能であるが、この手法が SF₆ハイドレートに適用された前例はない。

本研究では、SF₆ハイドレートを人工的に生成し、4 重点付近および、氷点以下温度領域の SF₆ハイドレート平衡圧の精密測定を行った。さらに、熱量

¹ 北見工業大学
² 産業技術総合研究所

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

計を用いて SF_6 ハイドレートの解離熱を直接測定した。また、平衡圧データにクラウジウス＝クラペイロン方程式を適用して得られた解離熱と、熱量計によって直接測定された解離熱を比較するとともに、平衡圧曲線の傾きの差から、4 重点の温度・圧力における水和数を推定した。

2. 実験方法

-20°C の低温室内でマイクロームを用いて削り出した微粉末氷（比表面積 $>280\text{ m}^2\text{ kg}^{-1}$ ）1 g を、容積 42 mL の耐圧容器内に封入し、液体窒素温度下で真空引きした後、高純度 SF_6 （純度 99.99%，高千穂化学工業）を適量加圧した。その後、試料温度を 0°C まで昇温させ、微粉末氷から生じた融解水とガスを接触させてハイドレート結晶を生成した。ハイドレートの生成による内圧の変化がみられなくなつてから、耐圧容器を 0°C の恒温槽に移し、1 日静置して耐圧容器内の微粉末氷を完全にハイドレート化させた。その後、液体窒素温度下でガスハイドレート試料をクエンチして回収した。その際、容器内に残存する未反応の SF_6 ガスが昇華凝結して、固体としてハイドレート試料に混入することを防ぐため、クエンチ時に耐圧容器を真空ラインに接続し、耐圧容器内の残ガスの脱気を同時に行った。

解離熱測定においては、昇温時の自己保存効果の発現を抑制するために、液体窒素温度下で試料を予め微粉末に加工した。この試料約 1 g を専用の小型耐圧容器に封入し、約 -180°C まで冷却した Tian-Calvet 式熱量計（BT2.15, Setaram）に耐圧容器をセットした後、昇温速度 $0.15^\circ\text{C min}^{-1}$ で $+25^\circ\text{C}$ まで約 1 日かけて昇温することで、ハイドレート試料が氷点下の温度領域でガスと氷に分解する際の解離熱を直接測定した。

平衡圧測定においては、微粉末氷 1 g を容積 8 mL の耐圧容器に封入し、前述の方法と同様にして SF_6 を一定量導入し、 SF_6 ハイドレートを生成した。耐圧容器には防水仕様の圧力センサ（ATM.1ST, Sensor Technik Simach AG）を接続した。容器内のガス量を調節し、3 相（ガス・氷・ハイドレート）が共存する状態を実現した後、これを精密恒温水槽にシステムごと完全に沈め、 -4°C から $+9^\circ\text{C}$ の温度範囲で 0.4°C 昇温、 0.2°C 降温を繰り返した。昇温によってハイドレートが分解した際の圧力と、降温によってハイドレートが生成された際の圧力は平衡圧に限りなく近づくものの、平衡圧の真値には達しない。そのため、昇温・降温による 2 点の平均値を

SF_6 ハイドレートの平衡圧とした。

3. 実験結果

SF_6 ハイドレートの熱量測定時の熱流量・圧力の時間変化の例を図 1 に示す。熱流量の変化をみると、 -80°C 付近からハイドレートの解離が始まり、 -30°C 付近で負のピークが現れ、 -20°C 付近で解離が終了している。このハイドレートの解離に対応し、容器内圧力が増加している。また、 0°C から $+10^\circ\text{C}$ までの範囲では、ハイドレートの解離で生じた氷の融解熱による熱流量の負のピークが確認できる。ハイドレートの解離熱については、ハイドレートの解離前後の熱流量を基準としてベースラインを引き、負の熱流量ピークを時間積分し、これを解離ガス量 [mol] で除して求めた。解析方法の詳細については文献⁴⁾を参照されたい。計 4 回測定された結果は $29.3 \pm 0.5\text{ kJ mol}^{-1}$ となり、同じく結晶構造 II 型をとり、大ケージのみに包接されるプロパンハイドレートの解離熱の値⁵⁾である $27.00 \pm 0.33\text{ kJ mol}^{-1}$ に概ね近く、またわずかに大きい値となった。

本研究で測定された SF_6 ハイドレートの平衡圧データを図 2 に示す。得られたデータは氷点以上で先行研究^{2,3)}とおおむね一致しており、かつ精細な平衡圧データセットが得られたことがわかる。また、平衡圧曲線における傾きの変化点については、図 3 のグラフの交点から求められ、ハイドレート、ガス、水、氷の 4 相が共存する 4 重点の温度・圧力は、それぞれ 0.0°C および 0.082 MPa となった。

平衡圧曲線の傾きは、ガスハイドレートの解離熱に関する情報を有している。クラウジウス＝クラペイロン方程式を用いて 4 重点の温度・圧力における解離熱を導出した結果、ハイドレート→ガス＋氷の解離熱は 30.2 kJ mol^{-1} 、ハイドレート→ガス＋水の解離熱は 131.6 kJ mol^{-1} だった。前者は熱量計による直接測定値の $29.3 \pm 0.5\text{ kJ mol}^{-1}$ とほぼ一致しているが、約 1 kJ mol^{-1} ほどの差がある。現時点では詳細は不明であるが、前者では -80°C から -20°C にかけて、広い温度範囲で解離が継続したのに対し、後者では 4 重点における推定値であるため、解離熱の温度依存性が原因の一つであると考えられる。また、後者は先行研究²⁾による $136.5 \pm 2.3\text{ kJ mol}^{-1}$ と比較してわずかに小さいものの、相対誤差は 3% 程度だった。

4 重点の温度・圧力下における水和数について、ハイドレート→ガス＋氷と、ハイドレート→ガス＋水、の 2 つの解離熱の差から推定した。前述のよ

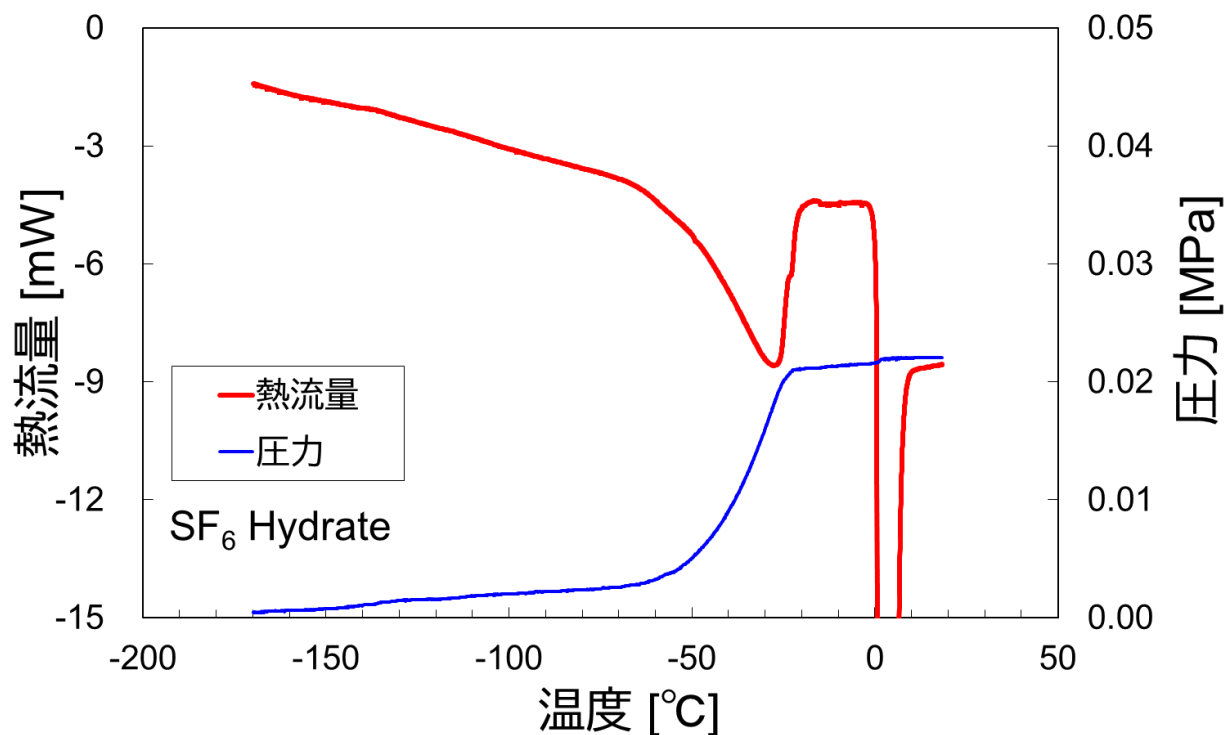


図1 SF₆ハイドレート解離時の熱量測定結果の一例

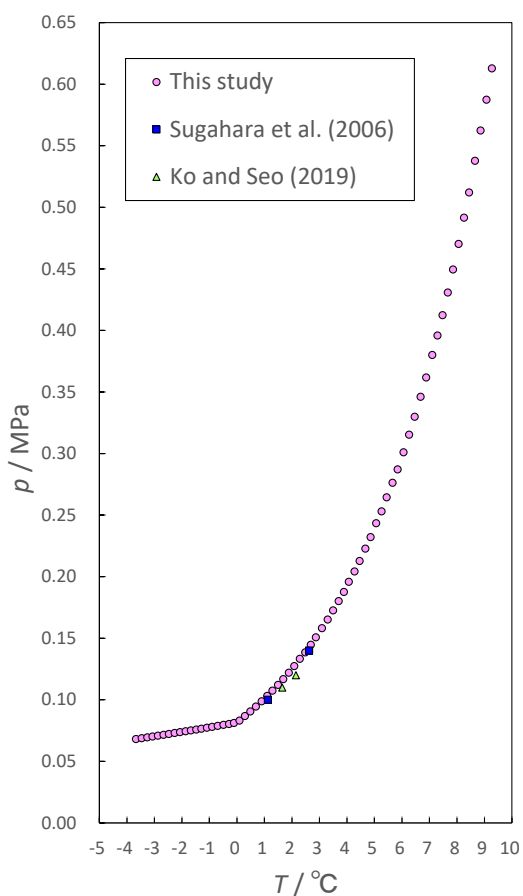


図2 SF₆ハイドレートの平衡圧および先行研究^{2, 3)}との比較

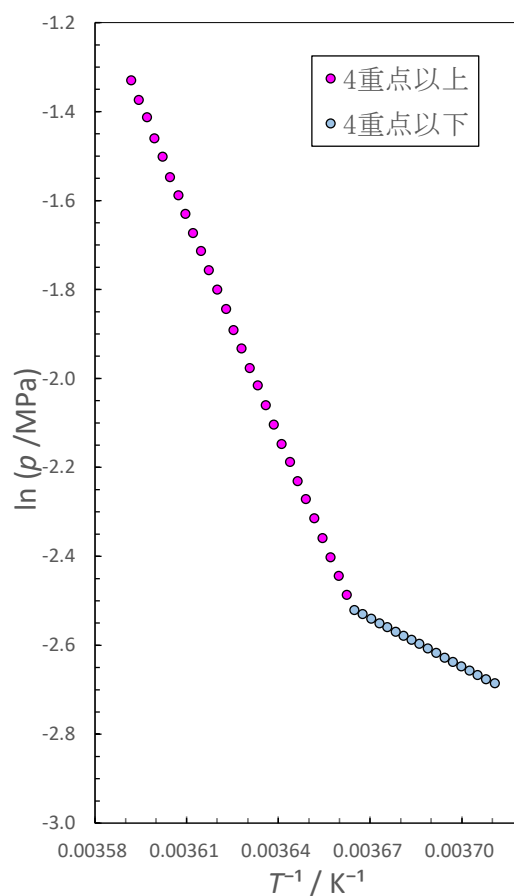


図3 SF₆ハイドレート平衡圧の対数を絶対温度の逆数に対してプロットした図

うに、前者は 30.2 kJ mol^{-1} 、後者は $131.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、これらの差は SF_6 の 1 分子当たりの H_2O の融解熱に相当する。これを 0°C における氷の融解熱 6.01 kJ mol^{-1} で除することにより、水和数が求められる。計算すると水和数は 16.9 となり、先行研究¹⁾の測定結果である 17.0 と比較すると、ほぼ一致していると言える。

4. まとめ

本研究では、 SF_6 ハイドレートを人工的に生成し、 SF_6 ハイドレートの解離熱の直接測定、および平衡圧の精密測定を行った。また、得られた平衡圧データをもとに、クラウジウス＝クラペイロン方程式を用いて解離熱を導出し、熱量計による解離熱の直接測定値との比較を行った。さらに、 SF_6 ハイドレートの 4 重点における解離熱の値から水和数を推定した。なお、4 重点以下の領域における SF_6 ハイドレートの平衡圧データおよび 4 重点の温度・圧力は、本研究によって初めて求められたものである。ハイドレート→ガス＋氷への解離熱については、熱量計で直接測定された値 ($29.3 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) とクラウジウス＝クラペイロン方程式で導出された計算値 (30.2 kJ mol^{-1}) は概ね一致している。水和数については、求められた値は 16.9 であり、先行研究とほぼ一致し、かつ結晶構造 II 型の大ケージのみを包接するハイドレートであることを示唆する。分子径から想定される結晶構造と包接の仕方とは矛盾がなく、また逆に 4 重点付近での SF_6 ハイドレート平衡圧データが精密かつ正確に測定できたと考えられる。

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

【参考文献】

- 1) Cady, G. H. (1981): Composition of clathrate gas hydrates of CHClF_2 , CCl_3F , Cl_2 , ClO_3F , H_2S , and SF_6 . *J. Chem. Thermodyn.*, **85**, 3225–3230.
- 2) Ko, G. and Seo, Y. (2019): SF_6 Hydrate formation in various reaction media: A preliminary study on hydrate-based greenhouse gas separation. *Environ. Sci. Technol.*, **53**, 12945–12952.
- 3) Sugahara, K., Yoshida, M., Sugahara, T., and Ohgaki, K. (2005): Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on pressure-induced structural transition of SF_6 hydrate. *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 301–304.
- 4) 八久保晶弘, 木田真人, 奥田充, 坂上寛敏, 庄子仁, (2009): メタン・エタンからなる混合ガスハイドレートの解離熱, 雪氷, **71**(5), 341–351.
- 5) Handa, Y. P. (1986): Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 915–921.