

高圧下でのメタンハイドレートの解離熱および比熱の測定

Dissociation and specific heats of methane hydrate under high pressure

中川 亮 [1]; 八久保 晶弘 [2]; 木田 真人 [2]; 庄子 仁 [2]

Ryo Nakagawa[1]; Akihiro Hachikubo[2]; Masato Kida[2]; Hitoshi Shoji[2]

[1] 北見工大・土木開発; [2] 北見工大・未利用エネルギー研究センター

[1] Department of Civil Engineering, Kitami Institute of Technology; [2] New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology

ガスハイドレートはガス分子とそれを包接する水分子からなる、低温高圧状態で安定な物質である。海底や湖底などの水底堆積物中に存在するガスハイドレートの主成分であるメタンは温室効果ガスであることから、地球環境におけるその役割の解明が期待されている。本研究では、メタンハイドレートの熱力学的安定性の視点から、低温高圧対応型熱量計を用いることによって、測定例の少ない圧力下での熱物性、特に潜熱および比熱測定を試みた。

主要測定装置には低温室 (-18℃) に設置された Setaram 社製 BT2.15 を使用し、小型耐圧容器であるサンプル容器には圧力計、メタンガス供給用小型タンクおよび真空ポンプに接続した。まず、263K の温度環境下でサンプル容器に約 1.5 g の粉末氷を入れ、排気してからメタンガスを約 5MPa まで加圧した。そして 278K まで昇温させてメタンハイドレートを生成させた。その後再び 263K まで冷却し、今度は 263K から 0.01K/min の速度で 288K まで昇温させ、最後にはメタンハイドレートを完全に解離させた。解離熱については熱流量ピークを時間積分して求めた。比熱については熱流量データと温度勾配から求めた。実験後に水重量を測定し、NMR 解析によって得られている水和数を用いて、ハイドレート全体の重量を計算して求めた。

圧力約 5MPa、温度 279K ~ 282K でメタンハイドレートの解離熱に対応する負の大きな熱流量ピークが見られた。この時のハイドレート解離熱は 18.25kJ/mol と計算され、Handa(1986) による文献値 18.13 ± 0.27 (kJ/mol) とほぼ一致した。Handa(1986) は 85K ~ 270K までの比熱データを求めているが、これに対し本研究では 264K ~ 277K までの比熱が求められ、表層型ガスハイドレートが見つかったオホーツク海サハリン沖およびバイカル湖の水底深度における温度温度をおおむねカバーできた。