

メタン・エタン混合ガスハイドレートの解離特性

Dissociation characteristics of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane

八久保 晶弘 [1]; 中川 亮 [2]; 久保田 大介 [2]; 坂上 寛敏 [3]; 高橋 信夫 [3]; 庄子 仁 [1]

Akihiro Hachikubo[1]; Ryo Nakagawa[2]; Daisuke Kubota[2]; Hirotohi Sakagami[3]; Nobuo Takahashi[3]; Hitoshi Shoji[1]

[1] 北見工大・未利用エネルギー研究センター; [2] 北見工大・土木開発; [3] 北見工大・機能材料

[1] New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology; [2] Department of Civil Engineering, Kitami Institute of Technology; [3] Department of Materials Science, Kitami Institute of Technology

<http://www-ner.office.kitami-it.ac.jp/>

ロシア・バイカル湖では2000年に南湖盆のMalenky泥火山で湖底表層堆積物中に天然ガスハイドレートが見つかった(例えばMatveeva *et al.*, 2003)。その後2005年には中央湖盆でも発見され、Kida *et al.* (2006)によって報告されたKukuy K2泥火山のメタン・エタン混合ガスハイドレートは、複数の結晶構造(I型・II型)が同一の堆積物コア内に存在し、その特異な産状が表層型ハイドレートの形成過程解明につながると期待されている。ハイドレート生成時には莫大な潜熱が発生し、それ自身がハイドレート生成条件をコントロールしていると考えられるが、メタン・エタン混合系ではハイドレートの潜熱を直接測定した例はない。そこで本研究では、メタン・エタン混合ガスハイドレート解離熱を熱量計を用いて測定し、解離熱のエタン組成比依存性およびその解離特性について調べた。

実験では、容積150ml、耐圧20MPaの耐圧容器に脱気した蒸留水と任意の組成のメタン・エタン混合ガスを平衡圧以上で加圧し、+1で攪拌させて混合ガスハイドレートを生成させた。これらのサンプルを液体窒素温度下で微粉末にし、熱量計用圧力容器に約1g程度入れて、あらかじめ約-180に冷却された熱量計にセットした後に真空ポンプで脱気した。熱量計は0.15(min^{-1})の昇温速度で約1日かけて+25まで昇温させた。解離ガスは15分おきに1 μL ずつ採取し、ガスクロマトグラフでガス組成を求めた。

Subramanian *et al.* (2000)はメタン・エタン混合系での構造II型の出現を示唆しており、サンプルのいくつかは構造II型、あるいは構造I型・II型が混在していることがラマン分光解析によって示された。純粋なメタンハイドレートおよびエタンハイドレートの解離熱の文献値(Handa, 1986)はそれぞれ 18.13 ± 0.27 (kJ mol^{-1})および 25.70 ± 0.37 (kJ mol^{-1})であり、本実験の混合ガスハイドレート解離熱はこれらの中間の値をとった。このエタン組成比に対する解離熱の増加は主として水和数の増加が原因と考えられる。また、熱流量の変化からサンプルの多くで2つのピークが観察された。これらの原因としては結晶構造による違いの他、混合ガスハイドレート解離時に発生した解離ガスからエタンに富むハイドレートが同時に生成し、2つ目の解離ピークを形成したものと考えられる。