

## 水底温度・圧力環境下におけるガスハイドレートの解離熱・比熱測定

## Dissociation and specific heats of methane and ethane hydrates under submarine and sub-lacustrine environment

# 中川 亮 [1]; 八久保 晶弘 [2]; 庄子 仁 [2]

# Ryo Nakagawa[1]; Akihiro Hachikubo[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

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

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、低温高压状態で安定な物質であり、海底や湖底などの水底堆積物中に相当量存在すると考えられている。ガスハイドレートのゲストガスのほとんどはメタンであるが、バイカル湖で近年採取された天然ガスハイドレートからは多量のエタンの存在も確認されている。本研究では、低温高压対応型熱量計を用いることによって、測定例の少ない水底温度・圧力環境下でのメタンおよびエタンハイドレートの熱物性、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 (255K) 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、ゲストガス供給用小型タンクおよび真空ポンプを接続した。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、排気してから約 5MPa までメタンを加圧した。そして 278K までゆっくり昇温させて粉末氷を融解させ、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  $0.01\text{K min}^{-1}$  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。エタンハイドレートについては、エタンを約 2MPa (液化圧以下) まで加圧したほかはメタンハイドレートと同じ実験手順である。解離熱については熱流量ピークを時間積分して求めた。比熱についてはブランク実験で得られた熱流量データとの差、および実際の温度勾配から求めた。

メタンハイドレートでは圧力約 5MPa・温度 279K~282K、エタンハイドレートでは圧力約 2MPa・温度 283K~286K で解離熱に相当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それぞれ  $55.3\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$  および  $71.1\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$  と計算された。Handa (1986) はガスハイドレートからガス・氷に解離した際の解離熱を直接測定し、氷の融解熱および水和数データを用いることで、ガスハイドレートからガス・氷に解離する際の解離熱を間接的に求めている。Handa (1986) による解離熱の推定値はそれぞれ  $54.19 \pm 0.28\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$  および  $71.80 \pm 0.38\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$  であり、本実験の結果はほぼ一致した。Handa (1986) ではメタンハイドレート・エタンハイドレートについてそれぞれ 85K~270K、85K~260K までの比熱データが得られているのに対し、本研究ではそれぞれ 264K~277K、264K~282K の温度範囲において比熱が求められた。したがって、表層型ガスハイドレートが見つかったバイカル湖やオホーツク海サハリン沖における水底深度の温度範囲をおおむねカバーできたと言える。一方、水深 1000m 超の圧力下環境での実験や混合ガス系での実験については今後の課題である。