

メタン・エタン混合ガスハイドレート潜熱のエタン組成比依存性

Effect of gas composition on dissociation heat of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane

奥田 充 [1]; 八久保 晶弘 [2]; 坂上 寛敏 [3]; 庄子 仁 [2]

Mitsuru Okuda[1]; Akihiro Hachikubo[2]; Hirotochi Sakagami[3]; 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; [3] 北見工大・マテリアル工学科

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

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

ロシア・バイカル湖中央湖盆の Kukuy K-2 泥火山では、複数の結晶構造 (I 型・II 型) からなるメタン・エタン混合ガスハイドレートが同一の堆積物コア内で見つかっている (Kida *et al.*, 2006)。ハイドレート生成・解離過程においては、相変化にともなう解離熱 (潜熱) のやりとりによって周辺の熱・温度環境に影響を及ぼすと考えられる。Handa (1986) はメタン・エタンの純ガスハイドレートを生成し解離熱を求めたが、天然環境にみられるような混合ガス系のデータはほとんどない。Hachikubo *et al.* (2008) はメタン・エタン混合ガスハイドレートの解離熱を求めたが、エタンはハイドレート相に取り込まれやすく、バッチ式生成法ではサンプル中のエタン組成比が不均一になる。一方で、メタン・エタン混合ガス系における結晶構造の変化は、大小ケージの個数割合の劇的な変化をもたらす、水和数の不連続的变化が 1mol 当たりのハイドレート解離熱に影響すると予想した。そこで本研究では、ハイドレート生成量を減らすことにより生成過程におけるエタン組成比の不均一性を極力抑え、あらためて解離熱のガス組成比依存性を調べた。

まず、小型耐圧容器に蒸留水 2g を入れ、9 種類の任意のガス組成のメタン・エタン混合ガスで加圧し、攪拌装置を用いて回転数 250rpm・温度+1 の条件で生成した。容器内の残ガスと生成したハイドレートを回収し、ガスクロマトグラフを用いてそれぞれのガス組成を求めた。その結果、ハイドレート中のエタン濃度は残ガス中のそれより濃縮され、それぞれ 1.2%・1.6%・3.7%・10.9%・17.5%・21.2%・30.1%・55.1%・63%であった。これらのサンプルについて、Tian-Calvet 式熱量計を用いた解離熱測定を行なった。サンプルを液体窒素温度下で微粉末にし、熱量計用小型耐圧容器内に約 1g 入れて、あらかじめ約-180 に冷却された熱量計本体にセットした後に脱気した。その後、装置温度を 0.15 min⁻¹ の速度で+25 まで昇温させ、その間の温度・圧力・熱流量の変化をそれぞれ測定した。解離熱はハイドレートサンプルの解離開始から解離終了までの熱流量のグラフを時間積分して求められ、解離ガスの体積・圧力・温度から状態方程式を用いて分子量を求め、単位 mol あたりの値に換算した。

混合ガスハイドレートの解離過程はメタン・エタンの純ガスハイドレートの解離過程に対して複雑な挙動をとり、解離過程後半で急激に解離が進むケースや、2 つのピークが出現するケースなどが観察された。これらは解離を抑制する自己保存効果的な現象の存在、および解離過程と同時進行するエタンリッチなハイドレートの再生成 (Hachikubo *et al.* 2008) に対応するものとみられる。また、解離熱はエタン組成比とともに単調増加し、結晶構造の変化による解離熱の不連続性はみられなかった。