

混合ガスハイドレート解離熱の直接測定

八久保 晶弘¹、奥田 充¹、庄子 仁¹

¹ 北見工業大学未利用エネルギー研究センター

Direct measurement of dissociation heat of mixed-gas hydrate

Akihiro Hachikubo¹, Mitsuru Okuda¹ and Hitoshi Shoji¹

¹New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology

Natural gas hydrates exist in marine/sublacustrine sediments, permafrost, and the polar ice sheets. Dissociation heat of gas hydrates decides their formation and dissociation processes because enormous amount of latent heat generates/absorbs at their phase transition. We report and summarize the effect of ethane and propane on dissociation heat of the mixed-gas hydrate in the binary systems with methane. The dissociation heat of the mixed-gas hydrate [kJ mol^{-1}] was within the range between the dissociation heat of pure methane hydrate and that of ethane/propane hydrate, and it increased with the ethane/propane concentration. Only several % of ethane composition was quite effective to increase the dissociation heat. Because propane molecules can be encaged only in the large cages of structure II, methane and propane mixed-gas hydrate primarily forms structure II. The Dissociation heat increased linearly with propane concentration, though a gap between structure I and II was expected in the dissociation heat.

はじめに

天然ガスハイドレートは、海底・湖底堆積物中や永久凍土中、また氷床氷中などで見つかっている、水分子の作るケージ(カゴ)にゲスト分子が取り込まれた包接化合物である。一般に天然ガスの主成分はメタンであることから、メタンハイドレートに関する物性研究は古くから進められてきた。しかしながら、天然には他のガス成分もゲストガスとして存在する。例えば、エタンやプロパンなどは有機物の熱分解起源ガスの成分として、時にはパーセントオーダーで含まれる。バイカル湖ではエタン¹、メキシコ湾ではプロパン²、それぞれがゲストガスの第二成分である天然ガスハイドレートが発見されている。ガスハイドレートの解離熱は結晶の生成・維持・解離過程を決定する重要な物性値であるが、このような混合ガス系での知見は極めて少ない。しかも、混合ガスハイドレートではガス組成によって異なる結晶構造をとることもあり、また結晶を構成する大小ケージへのゲスト分子の選択的占有が水和数の変化を複雑にしているため、解離熱値のゲストガス組成依存性を推測することは容易ではない。本研究では、メタン・エタン系、メタン・プロパン系で熱量計により直接測定された混合ガスハイドレートの解離熱について報告する。

測定方法および結果・考察

任意のガス混合比の下、耐圧容器中で蒸留水との攪拌により混合ガスハイドレートを生成させた。熱量測定については、低温高圧対応型の Tian-Calvet 式熱量計 (Setaram, BT2.15) を使用した。試料作成および熱量測定方法の詳細については八久保ほか(2009)を参照されたい³。メタン・エタン系およびメタン・プロパン系の両方について、混合ガス解離熱はそれぞれの純ガスハイドレートの解離熱の中間にあった。メタン・エタン系において、ガスハイドレートからガスと氷に解離する場合、解離ガスの単位 mol 当たりの解離熱はエタン組成比とともに増加し、特にハイドレートのエタン組成比が数%の領域で増加率が大きかった。これは主として、結晶構造 II 型が出現する混合ガス組成領域における水和数の増加に起因するものである。また、ガスハイドレートの単位重量あたりの解離熱でみると、純ガスハイドレートの解離熱よりも若干大きい値であった。一方、メタン・プロパン系では、プロパン組成比とともにほぼ直線的に増加し、結晶構造 I 型から II 型への変化に起因するギャップは観察されなかった。また、ガスハイドレートからガスと氷に解離する場合、水和数の変化が解離熱値に与える影響は比較的大きいと見積もられた。

References

- 1) Brooks, J.M., M.C. Kennicutt II, R.R. Fay, T.J. McDonald and R. Sassen, Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico, *Science*, 225, 409-411, 1984.
- 2) Kida, M., O. Khlystov, T. Zemskaya, N. Takahashi, H. Minami, H. Sakagami, A. Krylov, A. Hachikubo, S. Yamashita, H. Shoji, J. Poort and L. Naudts, Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin, *Geophysical Research Letters*, 33, L24603, doi:10.1029/2006GL028296, 2006.
- 3) 八久保 晶弘, 木田 真人, 奥田 充, 坂上 寛敏, 庄子 仁, 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, 2009.