



Title	Thermodynamic Studies on Pure and Mixed Gas Hydrates Using Raman Spectroscopy
Author(s)	中野, 真也
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42188
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	中 野 真 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 5 0 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Thermodynamic Studies on Pure and Mixed Gas Hydrates Using Raman Spectroscopy (ラマン分光法による純粋および混合ガスハイドレートの熱力学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 大垣 一成 (副査) 教 授 駒沢 勲 教 授 岡田 正

論 文 内 容 の 要 旨

深海底地中における天然ガス採掘およびCO₂貯蔵プロセスの基礎研究として、ガスハイドレートの熱力学物性と構造に関する研究を行った。

第一章では、ガスハイドレートの熱力学的安定境界を測定した。CO₂ハイドレートの安定境界線は294K、328MPaにおいて最高温点をもつ。それに対してメタンおよびエタンハイドレートの安定境界線は $T-p$ 平面上ではほぼ一様に増加する。

第二章では280Kの等温下でCO₂-メタン混合ハイドレートの圧力-組成関係を明らかにした。最も重要な発見は、メタンのハイドレート相の平均分離係数が、気相に対しておよそ2.5だと確認されたことである。このことはCO₂による天然ガス採掘の実現可能性を初めて示した。

第三章ではCO₂、メタン、およびCO₂-メタン混合ハイドレートの分解速度を測定し、混合系と純粋系との間で比較を試みた。その結果、混合ハイドレートにおいては、メタンはCO₂の存在により純粋の時よりも速く分解し、逆にCO₂はメタンの存在によりハイドレート相からの脱離が遅くなった。

第四章では顕微レーザーラマン分光法を用いてCO₂、メタン、およびエタンハイドレートの構造解析を試みた。ラマンスペクトルから、メタンおよびエタン分子はハイドレートMおよびS-cage両方に包接されることが判った。また、水の分子間振動スペクトルから、CO₂およびメタンハイドレートは圧力によって収縮することが示された。

第五章ではCO₂-メタン混合ハイドレートの構造をラマンスペクトルで観察した。ラマンピーク面積比から結晶中でのガス成分の組成を求めたところ、CO₂-メタン混合ハイドレート単結晶は周辺部を除いては均一組成を示した。同時に各カゴにおけるゲスト分子の占有率を計算したところ、CO₂はメタンに比較して、SよりもM-cageに優先して包接されることが判った。またこの傾向は圧力の影響をほとんど受けない。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

第一章では、ガスハイドレートの熱力学的安定境界を測定した。CO₂ハイドレートの安定境界線は294K、328MPaにおいて最高温点を持ち、それに対してメタンおよびエタンハイドレートの安定境界線は $T-p$ 平面上では

ば一様に増加することを実証している。

第二章では280Kの等温下でCO₂-メタン混合ハイドレートの圧力-組成関係を明らかにした。最も重要な発見は、メタンのハイドレート相の平均分離係数が、気相に対しておよそ2.5だと確認されたことである。このことはCO₂による天然ガス採掘の実現可能性を初めて示したものとして評価できる。

第三章ではCO₂、メタン、およびCO₂-メタン混合ハイドレートの分解速度を測定し、混合系と純粋系との間で比較を試みた。その結果、混合ハイドレートにおいては、メタンはCO₂の存在により純粋の時よりも速く分解し、逆にCO₂はメタンの存在によりハイドレート相からの脱離が遅くなることを見出した。

第四章では顕微レーザーラマン分光法を用いてCO₂、メタン、およびエタンハイドレートの構造解析を試みた。ラマンスペクトルから、メタンおよびエタン分子はハイドレートMおよびS-cage両方に包接されることが判った。また、水の分子間振動スペクトルから、CO₂およびメタンハイドレートは圧力によって収縮することを実証している。

第五章ではCO₂-メタン混合ハイドレートの構造をラマンスペクトルで観察した。ラマンピーク面積比から結晶中でのガス成分の組成を求めたところ、CO₂-メタン混合ハイドレート単結晶は周辺部を除いては均一組成を示した。同時に各カゴにおけるゲスト分子の占有率を計算したところ、CO₂はメタンに比較して、SよりもM-cageに優先して包接されることが判った。またこの傾向は圧力の影響をほとんど受けないことを明確にしている。

以上、深海底地中における天然ガス採掘およびCO₂貯蔵プロセスの基礎研究として、ガスハイドレートの熱力学物性と構造に関する研究からいくつかの重要な情報を提出しており、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。