

メタン・エタン系混合ガスハイドレートの エタン水素同位体分別の結晶構造依存性

Effect of crystallographic structure on hydrogen isotope fractionation of ethane in the system of methane and ethane mixed-gas hydrate

松田純平, 八久保晶弘, 小関貴弘 (北見工業大学), 竹谷敏 (産業技術総合研究所)
Jumpei Matsuda, Akihiro Hachikubo, Takahiro Ozeki, Satoshi Takeya

1. はじめに

純粋なメタンハイドレート, および純粋なエタンハイドレートの結晶構造は, いずれも結晶構造 I 型となる. これに対し, メタン・エタン系混合ガスハイドレートの結晶構造は, ある一定のガス混合比で結晶構造 II 型となることが報告されている^{1,2)}. ロシア・バイカル湖中央湖盆では, この結晶構造 II 型のメタン・エタン系混合ガスハイドレートが自然界で初めて発見され³⁾, それ以来, バイカル湖南湖盆を含む各地で相次いで発見・採取されている. 多くの場合, エタン組成数%程度の結晶構造 I 型と, 同約 15%程度の結晶構造 II 型が共存している. 異なる結晶構造のガスハイドレートの生成・共存メカニズムについては諸説あるが^{4,5)}, 結晶構造 I 型の一部が解離すると同時にその解離ガスからエタンリッチな結晶構造 II 型が再生成した可能性が高い, ということが最近の約 10 年にわたる研究で明らかになってきた⁶⁾.

バイカル湖中央湖盆の Kukuy K-2 泥火山で得られた天然ガスハイドレートに関し, エタンの水素同位体比は, 結晶構造 I 型よりも結晶構造 II 型の方が 5~20‰小さいことが報告されている⁴⁾. 一方で, 人工的に生成したメタン・エタン系混合ガスハイドレートの解離過程で結晶構造 II 型が二次的に生成し, そのエタンの水素同位体比が結晶構造 I 型の分解ガスに対して約 15‰小さくなることが明らかにされている⁶⁾. この実験結果は, バイカル湖で得られた知見と調和的である. しかし, なぜ結晶構造 II 型の生成により結晶中に濃縮されたエタンの水素同位体比が元の結晶構造 I 型よりもかなり小さくなるのか, 未だ解明されていない. 結晶構造 I 型のエタンハイドレートのゲストガス安定同位体分別については, 結晶生成時にハイドレートに取り込まれなかったガス (残ガス) 相よりもハイドレート相の方がエタンの水素同位体比で 0.5~1.8‰小さい, と報告されている⁷⁾. この差は, バイカル湖で報告されたエタン水素同位体比の差を説明できない.

本研究では, 「メタン・エタン系混合ガスハイドレート生成時のエタン水素同位体分別は結晶構造 I 型で小さく, 結晶構造 II 型では相対的に大きい」との仮説に基づいた研究を行った. メタン・エタン系でガス混合比を変化させてガスハイドレート試料を作り, ラマン分光分析により結晶構造を確認した上で, ハイドレート生成時の残ガスと結晶包接ガスのガス組成およびエタンの水素同位体比を測定し, 両者の差を調べた.

2. サンプルの生成方法および測定方法

-20°C の低温室内でステンレス製耐圧容器 (容積 30 mL) に粉末氷 0.7 g を封入し, 液体窒素温度下で容器内を真空引きした後, 高純度メタンおよび高純度エタン (それ

ぞれ純度 99.99%および 99.9%, いずれも高千穂化学工業) を任意の組成で導入した. 耐圧容器を氷水に浸し, 0°C を保つことで粉末氷を徐々に融解させ, 融解水と高圧のメタン・エタン混合ガスとを接触させる方法で純度の高い混合ガスハイドレートを生成した. ガスの混合比から予想される平衡圧以上で圧力が安定した後, +1°C に設定された恒温水槽に入れることで, 0°C のままでは残存する可能性のある氷を全て融解させてガスハイドレートを生成した. 内圧が安定してから, まず容器内の残ガスを採取し, 次に耐圧容器を液体窒素に浸してからガスハイドレート結晶を採取した.

バッチ式反応容器で混合ガスハイドレートを生成する際, 容器内体積が有限であるため, 結晶の成長段階で時々刻々とガス組成が変化する. 本実験では, メタンハイドレートの平衡圧よりもエタンハイドレートの平衡圧が低いことから, エタンはハイドレート相に濃縮され, また結晶成長が進むにつれて残ガス相・ハイドレート相それぞれのエタン組成はともに変化していくと考えられる. 耐圧容器のヘッドスペースガス部分の体積と, 混合ガスの初期圧力 (6 MPa), 水和数 (簡単のため 6 を仮定) から, 初期ガスの約 8% がガスハイドレート結晶に取り込まれる (残り 92% は残ガス), と見積もられた.

残ガスについては, 容器を真空ラインに接続して大気圧に調整し, ハイドレートガスについては真空ライン内で結晶試料を解離させることで得た. それぞれのガス試料を, シリンジインジェクションにより安定同位体質量分析装置 (Delta V, サーモフィッシャーサイエンティフィック) に導入した. 残ガスよりもハイドレートガスの方が常にエタンリッチになるため, 測定対象となるエタンのピーク面積が同等となるよう, あらかじめガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所) でそれぞれのガス組成を求め, シリンジインジェクション量を計算して調節した.

また, ガスハイドレート結晶についてはラマン分光分析装置 (RMP-210, 日本分光) により, エタン分子の C-C 対称伸縮モードが観察される波数 1000 cm^{-1} を中心に記録し, そのピーク位置を結晶構造の判定に用いた. ピークが波数 1000 cm^{-1} 付近に現れる場合は結晶構造 I 型, 波数 991 cm^{-1} 付近に現れる場合は結晶構造 II 型と判断できる¹⁾.

3. 測定結果および考察

図 1 は, ガスクロマトグラフによる残ガスおよびハイドレートガスの組成分析結果である. メタン・エタン混合系では, ガスハイドレート生成時に結晶相にエタンが優先的に包接されるため, 残ガスに対するハイドレートガスのエタン組成が 1 : 1 の点線より上方にプロットされている. また, ある一定のガス混合比では結晶構造 II 型が出現し, 先行研究ではハイドレート相のエタン組成が約 17~44% の範囲であると報告されている^{1,2)}. 一方, 本研究では 8.0~56.9% の範囲であった. その理由として, 本実験では前述のように, 結晶成長が進むにつれて残ガス組成も変化していくため, こうした数値は実験系によって若干異なると考えられる.

図 2 は, ハイドレート相のエタン組成がそれぞれ 5.0%, 8.0%, 15.1% の 3 試料から得られた, 結晶のラマン分光分析の結果である. エタンが低濃度の 5.0% では, 波数 1000 cm^{-1} 付近にピークが確認できるため, 結晶構造 I 型と判断される. エタン組成が 15.1% の試料では, 波数 991 cm^{-1} に明瞭なピークが現れており, そのピークの位置から結晶構造 II 型と判断される. なお, エタン組成が 8.0% の試料では, 上記の波数の両方にピークが現れているため, 結晶構造 I 型と結晶構造 II 型が混在していることがわかる.

これは、実験装置のサイズが有限であるため、試料生成時の初期段階にできた結晶はエタン組成の比較的大きい結晶構造 II 型、そして環境のエタン濃度が結晶成長とともに次第に低下していき、最終段階でできた結晶はエタン組成の比較的小さい結晶構造 I 型に推移したものの、と考えられる。

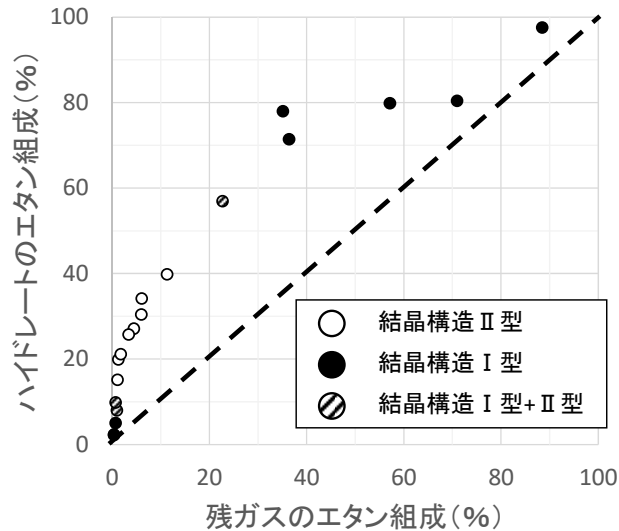


図 1 残ガスおよびハイドレートガスのエタン組成.

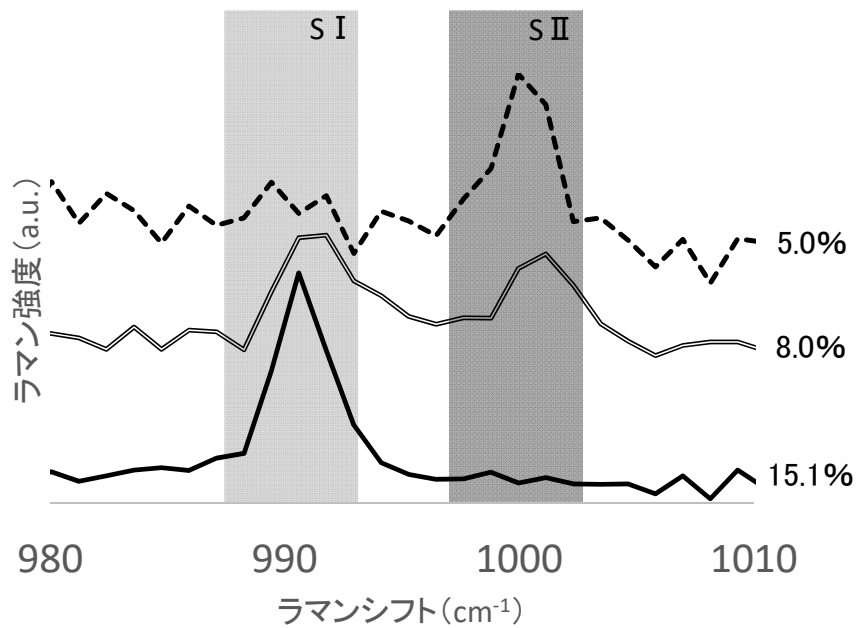


図 2 エタン C-C 対称伸縮モードのラマンピーク.
図右側の数値はハイドレート中のエタン組成.

図 3 は、残ガス相およびハイドレート相中におけるエタンの水素同位体比の差と、ハイドレート相のエタン組成との相関を示したグラフである。測定結果から、残ガス相よりハイドレート相のエタンの水素同位体比が小さく、ハイドレート相は通常の C_2H_6 分子に対し、重水素を 1 個含む C_2H_5D 分子を相対的に包接しにくいことが分かる。

純粋なエタンハイドレートの場合の水素同位体比の差は、先行研究による報告⁷⁾と変わらない。前述のラマン分光分析の結果から、メタン・エタン混合系では、図 3 の中ほどに結晶構造 II 型の領域が現れ、左端（エタン濃度が小さい）および右端（エタン濃度が大きい）は結晶構造 I 型の領域となる。したがって、結晶構造 II 型の領域では前述の水素同位体比の差が 8.8~12‰と大きく、図の両端の結晶構造 I 型領域では 1~2‰程度と小さくなっている。なお、図の左端の結晶構造 I 型領域ではばらつきがやや大きい、エタン濃度そのものが小さいことによる測定誤差、あるいは前述のように結晶構造 I 型に結晶構造 II 型がいくらか混じっているため、と考えられる。

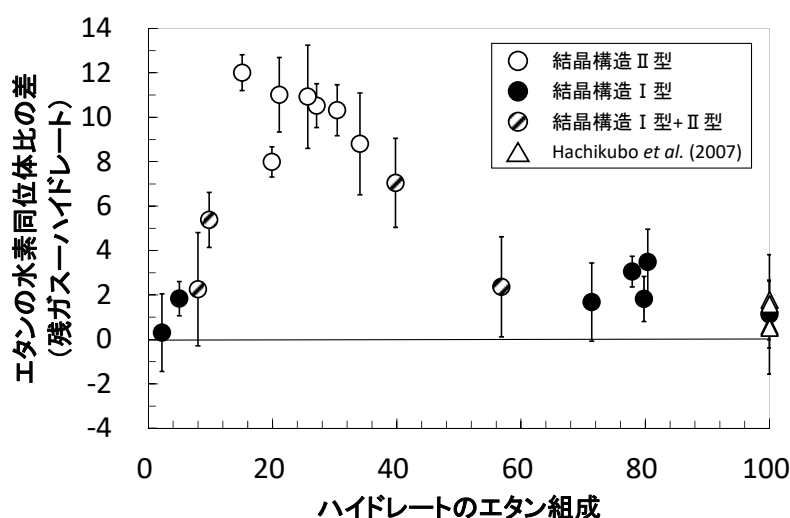


図 3 エタンの水素同位体比の差（残ガス－ハイドレートガス）とハイドレートのエタン組成との関係。

4. まとめ

バイカル湖天然ガスハイドレートにみられるようなエタンの水素同位体比の差は、結晶構造の違いに起因すると結論される。近年、 CH_3D ハイドレートの平衡圧は CH_4 ハイドレートよりわずかに高いことが報告されたが⁸⁾、同様に、結晶構造 II 型の領域では $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ 系のガスハイドレート平衡圧は $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ 系よりも高く、結晶構造 I 型の領域ではその差が比較的小さい、と推測される。

【引用文献】

- 1) Subramanian *et al.*, 2000a: *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981-1999.
- 2) Subramanian *et al.*, 2000b: *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5763-5771.
- 3) Kida *et al.*, 2006: *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603, doi:10.1029/2006GL028296.
- 4) Hachikubo *et al.*, 2009: *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504, doi:10.1029/2009GL039805.
- 5) Manakov *et al.*, 2012: *Russ. Geol. Geophys.*, **54**, 475-482.
- 6) 太田ら, 2016: 北海道の雪氷, **35**, 99-102.
- 7) Hachikubo *et al.*, 2007: *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- 8) Ozeki *et al.*, 2018: *J. Chem. Eng. Data.*, **63**(6), 2266-2270.