

水素安定同位体の異なるメタンを包接するハイドレートの相図

Phase equilibrium curves of gas hydrate composed of H/D methane isotopologues

菊池優樹, 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)

Yuki Kikuchi, Akihiro Hachikubo, Takahiro Ozeki, Satoshi Takeya

1. はじめに

天然ガスの主成分であるメタンは、炭素と水素から構成される。それぞれに安定同位体 (D および ^{13}C) が存在することから、 $^{12}\text{CH}_4$ (存在比約 98.9 %) のほか、 $^{13}\text{CH}_4$ (同約 1.1 %), CH_3D (同約 0.012 %) のアイソトポログ (同位体分子種) なメタンが存在する。同じメタンであっても、質量数等が異なればその物性はわずかながら変化すると考えられる。例えば、メタンは低温高圧環境下で水分子とともにメタンハイドレート (以下 MH) を構成するが、その平衡圧はそれぞれ異なるはずである。ガスハイドレート (GH) 平衡圧の異なるガス種 (例えば、メタンとエタン) からなる混合ガスの場合、その GH 平衡圧は両者の間に存在する。つまり、通常の MH はたとえメタンとして純粋であっても、実はこれらの同位体比の異なるメタンからなる「混合ガス」ハイドレートであり、MH 平衡圧は厳密にはアイソトポログなメタンの混合比に依存する、ということになる。

MH 生成時には、ゲストガスであるメタンの水素同位体分別が起こることが知られている¹⁾。 CH_4 よりも質量数の大きい CH_3D はハイドレート相にとりこまれにくく、天然 MH が生成段階にあるのか、あるいは分解過程にあるのか、などの状態を議論する上で重要な情報となっている^{2,3)}。しかし、このような分別が起こるメカニズムについては、未だ明らかにされていない。

この水素同位体分別について、前述のメタン・エタン混合系ガスハイドレートを例にとると、ハイドレート平衡圧の低いエタンの方がハイドレート相に濃縮されやすい。 CH_3D と CH_4 に置き換えて考えると、ハイドレート相に相対的に濃縮されるのが CH_4 である。つまり、 CH_3D のハイドレート平衡圧は CH_4 のそれよりもわずかながら高いために、 CH_3D はハイドレート相に取り込まれにくい、と考えることができる。メタンの水素同位体分別はわずか 5 ‰程度であり¹⁾、平衡圧の差は極めて小さいことが予想される。実際、 CD_4 ハイドレートは通常の CH_4 ハイドレートよりも平衡圧が高いことが報告されている⁴⁾。したがって、 CH_3D ハイドレート平衡圧はこれらの間に存在する可能性が高い。

本研究では、通常のメタン (ほぼ $^{12}\text{CH}_4$ とみなせる) および CH_3D , CD_4 それぞれの MH 平衡圧を約 0 °C ~ +4 °C の温度範囲で精密に測定し、予想通りのわずかな圧力差を検出できたことを報告する。

2. 試料生成方法および MH 平衡圧の測定方法

実容積 6 mL の小型耐圧容器 2 個に粉末氷 1 g をそれぞれ封入し、液体窒素温度下で真空脱気した。一方は高純度メタン (メタンとしては純度 99.99 %, $^{12}\text{CH}_4$ としては約 99 %, 高千穂化学工業), 他方は CH_3D (純度 98 %, 太陽日酸) で容器を適量加圧した。その後、氷水で容器温度を 0 °C に保ち、粉末氷を徐々に融解させることで MH を

生成し、圧力を調整しながら最終的にガス・水・MHの三相共存状態を実現した。

温度 0°C に設定した精密恒温水槽 (図 2, TRL-N11L, トーマス科学器械) に耐圧容器を移し (図 1), 平衡圧測定を行った。温度 0°C 近辺から, +0.4°C 温度上昇し -0.2°C 温度下降する作業を繰り返し, 各温度における内圧が安定したところで温度・圧力を記録した。なお, 圧力センサ (AP-14S, キーエンス製) はシリコンシーラントを用いて防水加工を施し, 耐圧容器と圧力計一式を全て恒温水槽内に沈めることで, 温度変化等の影響を最小限に抑えた。圧力計の校正には, 上記と同じ測定系を用いて, 高純度 CO₂ (純度 99.99%, 高千穂化学工業) の液化圧 (約 3~4 MPa の範囲) を利用して行なった。なお, 温度測定については校正された精密温度計 (testo 735, Testo) を用いた。恒温水槽の温度制御誤差は約 ±0.05°C だった。



図 1 恒温水槽に沈めた耐圧容器と圧力計。



図 2 本研究で使用した恒温槽。

3. 測定結果および考察

本研究で得られた結果について, MH 相図を図 3, その拡大図を図 4, 先行研究⁴⁻⁶⁾との比較を図 5 に示した。本研究のデータについては, 温度上昇・下降の両過程で圧力がほぼ定常状態に達した時点での測定値の平均をプロットしている。理論的には, ハイドレート平衡圧の真値に達するには無限の時間がかかるため, 真値は温度上昇・下降時それぞれの測定値 (温度・圧力) の間に存在すると考えられる。

本研究で求めた平衡圧データの誤差範囲は, 図 3 のグラフ中の記号の大きさ程度に収まることがわかった。さらに, CH₄ ハイドレート平衡圧に関しては文献値^{5,6)}とおおむね合致していることから, 本測定で得られたデータの信頼性は高いと考えられる。今回の測定範囲 (温度: 0~+4°C) では, CH₃D ハイドレート平衡圧は CH₄ ハイドレート平衡圧に対し平均して 0.04 MPa 高く, CD₄ ハイドレート平衡圧は平均して 0.14 MPa 高かった。図 4 で示される +4°C 付近の CH₄, CH₃D, CD₄ 各ハイドレート平衡圧の差と比較すると, より高温側で平衡圧の差が大きくなっていることがわかる⁷⁾。+10°C 付近の CH₄ および CD₄ の各ハイドレート平衡圧の差 (図 5) は 0.7 MPa 近くに達しており⁴⁾, より高温環境下でアイソトポログな MH 同士の平衡圧の差は大きくなると考えられる。

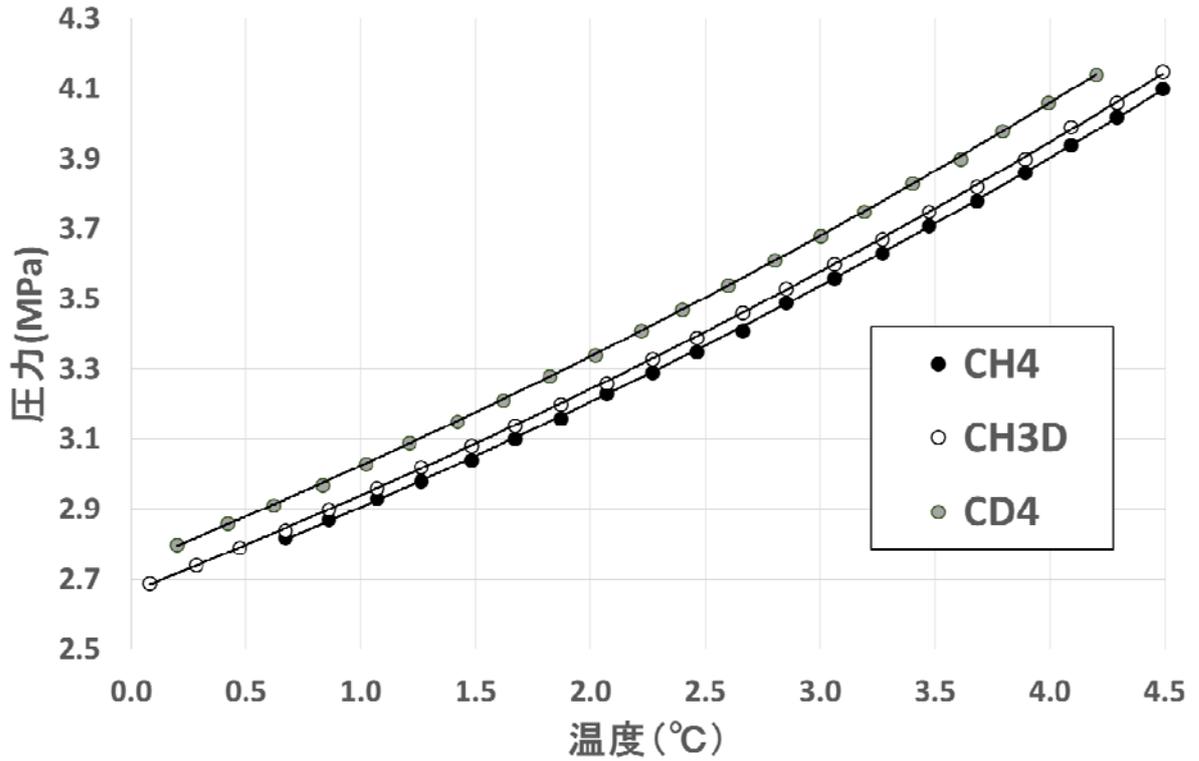


図 3 アイソトポログなメタンを包接するハイドレートの相図.

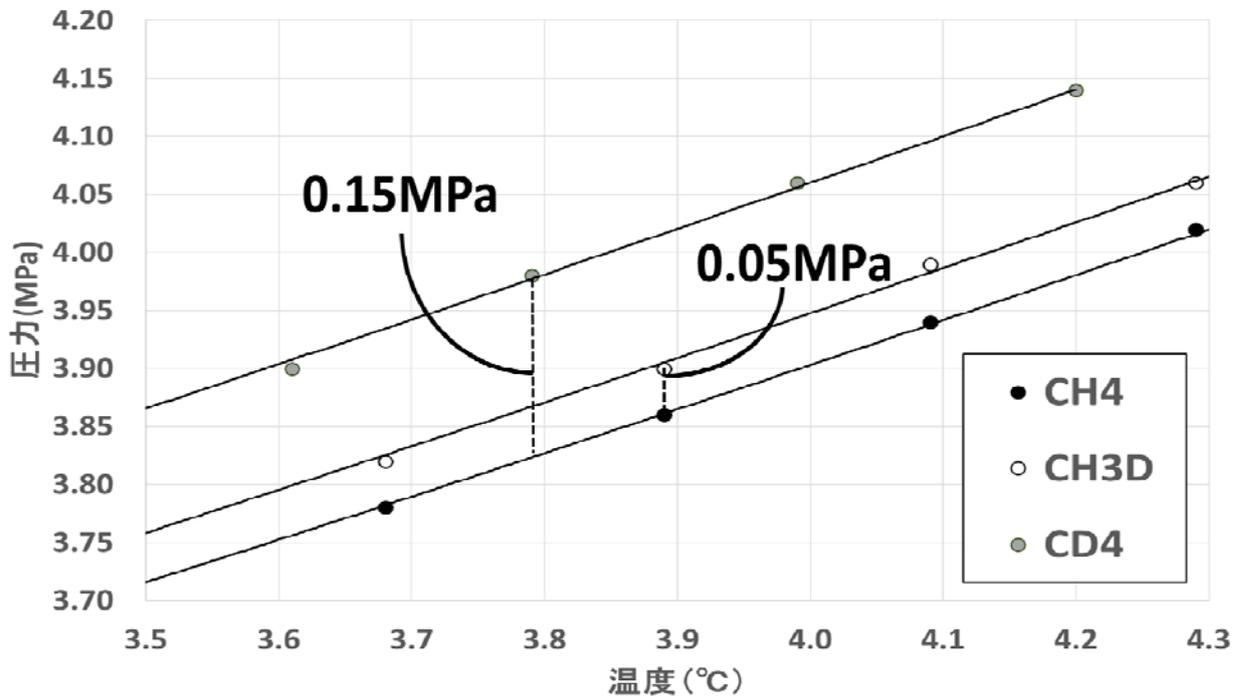


図 4 3.5~4.3 °C の温度範囲における MH 相図の拡大図.

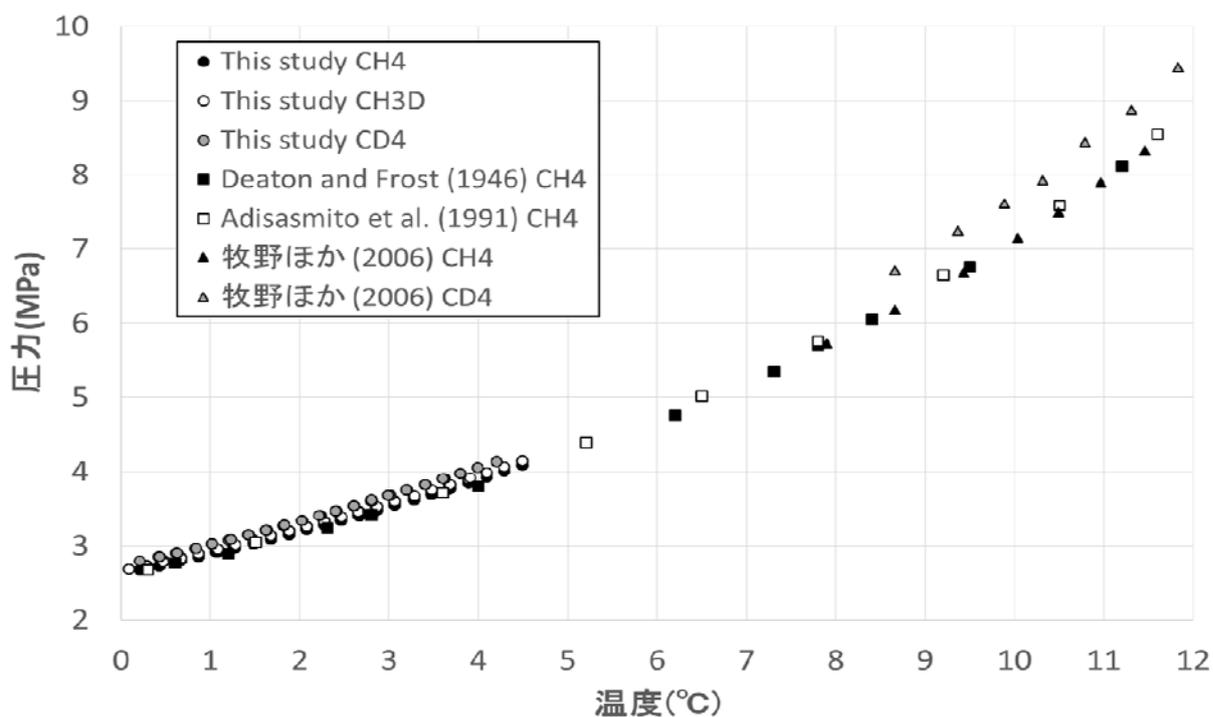


図 5 MH 相図の先行研究との比較.

4. まとめ

本実験の結果から、「 CD_4 ハイドレート平衡圧 $>$ CH_3D ハイドレート平衡圧 $>$ CH_4 ハイドレート平衡圧」の関係にあることを確認した. この関係から, 重水素を持つメタン分子は, 重水素を持つほど, CH_4 の場合と比較して MH 平衡圧が高くなる. つまり, 重水素を持つメタン分子を MH 中に包接して安定させるためには, CH_4 に比べてより多くの圧力を与える必要がある, ということが示された. この結果は, 先行研究¹⁾で報告されたメタンハイドレート生成時のメタン水素同位体分別と調和的である. 以上の関係から, MH 生成時の水素同位体分別が起こる原因は, ハイドレートに包接されるアイソトポログなメタンによる MH 平衡圧の差であることが明らかとなった.

謝辞

本研究を遂行するにあたり, 科学研究費 (基盤研究 B: 26303021) の助成を受けた.

【参考・引用文献】

- 1) Hachikubo *et al.*, 2007: *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557.
- 2) Hachikubo *et al.*, 2010: *Geo-Mar. Lett.*, **30**, 313-319.
- 3) 八久保ほか, 2017: *北海道の雪氷*, **36**, 85-88.
- 4) 牧野ほか, 2006: *化学工学会第38回秋季大会講演予稿集*, N305, doi: 10.11491/scej.2006f.0.597.0.
- 5) Deaton and Frost, 1946: *U.S. Bureau of Mines Monograph*, **8**.
- 6) Adisasmith and Sloan, 1991: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 68-71.
- 7) Ozeki *et al.*, 2018: *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266-2270.