

メタン・エタン系混合ガスハイドレートの自己保存効果 に及ぼす結晶構造の影響

Effect of crystallographic structure on self-preservation of methane-ethane mixed gas hydrate

長谷 優之介¹, 松田 純平¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²
Yunosuke Hase¹, Jumpei Matsuda¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²
Corresponding Author: hachi@kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

ガスハイドレートの分解過程では、包接されるガスによっては本来不安定な条件下でも残存することが知られており、この効果は自己保存効果と呼ばれている。本研究は、比較的データの少ない混合ガスハイドレートの自己保存効果をラマン分光測定で検証した実験である。ガス混合比によって結晶構造の変化するメタン・エタン混合系で実験を行ない、自己保存効果の有無とガス組成および結晶構造との関係について考察した。

1. はじめに

ガスハイドレートは、水分子 (H_2O) が籠状の構造を形成し、その中に気体分子を含む包接水和物である。氷点下温度でのガスハイドレートの分解過程では、分解時に出現する氷によって結晶が覆われ、ハイドレート自身の分解が抑えられることが以前から指摘されている。この現象は自己保存効果と呼ばれている¹⁾。

自己保存効果は、包接されているガス (ゲストガス) によって効果の有無に違いがあることが報告されている²⁾。ここでは例として、メタンハイドレートとエタンハイドレートについて考えると、メタンハイドレートでは自己保存効果がみられるのに対し、エタンハイドレートでは自己保存効果はみられない。また、ガスハイドレートにおいて、包接されるガスによって決まる要素として、結晶構造がある。メタン・エタンとも純粋なガスハイドレートでは結晶構造Ⅰ型となるが、ある特定の混合比では結晶構造Ⅱ型が出現することが知られている³⁾。

2. 本研究の目的

純ガスハイドレートの自己保存効果に関しては、前述のように先行研究があるものの、混合ガスハイドレートについては情報が少ない^{4),5)}。そこで本研究では、メタン・エタン系混合ガスハイドレートを人工的に作成し、ラマン分光測定で結晶の残存率を調べると同時に結晶構造を決定し、試料昇温時の結晶残存率の変化

から自己保存効果の有無を判定し、自己保存効果の有無に影響を及ぼす要素について調べることを目的として実験を行なった。

3. 実験内容

(1) 試料生成

自己保存効果の実験では、粒子サイズが結果に影響するとの報告がある⁶⁾。そこで、試料の粒子サイズの統一のために、霧吹きを用いて液体窒素に蒸留水を噴霧する方法で微小氷球を作成した。その後、液体窒素を取り除き、 -20°C の低温室で氷球が“だま”にならないように一定時間ごとにかき混ぜ、全体を乾燥させた。液体窒素由来の湿気がなくなったところで、低温室内氷球の篩がけを行ない、粒径が $106\sim 180\mu\text{m}$ のものを分取した (図1、図2)。

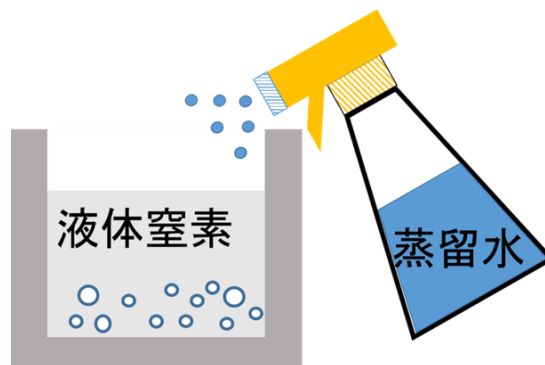


図1 氷球作成のイメージ図

¹北見工業大学

Kitami Institute of Technology

²産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

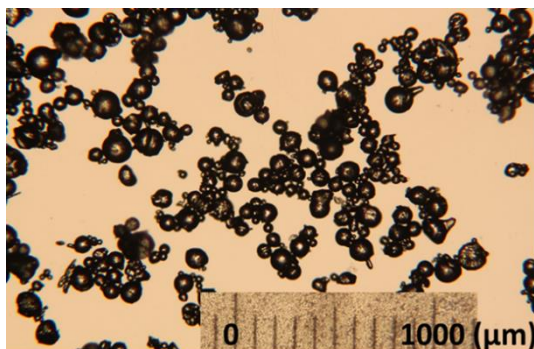


図2 篩がけをした氷球 (106~180 μm)

次に、30 mL 耐圧容器に氷球 0.7 g を封入し、液体窒素温度下で真空引きした後、任意圧力でメタン・エタン組成の混合ガスを加圧し、これを氷水に漬けることで、0 $^{\circ}\text{C}$ 条件下で氷球を徐々に融解させて、平衡圧以上の圧力条件下でハイドレートを生成した。

その後、加圧したままの耐圧容器を+1 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温槽に移し、約1日静置させることで、試料中に残留する可能性のある氷球や融解水を全てハイドレート化させた。

(2) ハイドレートのガス組成の測定

ハイドレートの生成時の残ガス、およびハイドレートを分解させて得た包接ガスのガス組成を求めるため、ガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所, 図3) を使用した。分離にはパックドカラム (Sunpak-S, 信和化工) を用い、検出器には TCD を使用した。



図3 ガスクロマトグラフ

(3) ラマン分光分析装置による測定

ラマン分光分析では、測定対象に固体レーザー (波長 532nm, 出力 100mW) を当てることで、元のレーザー光と同波長のレイリー散乱光と、測定対象に含まれる分子の様々な振動モードによって波数の変化したラマン散乱光、の2種類が現れる。その後者のラマン散乱光を、空冷によって温度調整し一定温度にした CCD 検出器 (英国 Andor 社製, DV401-FL) により

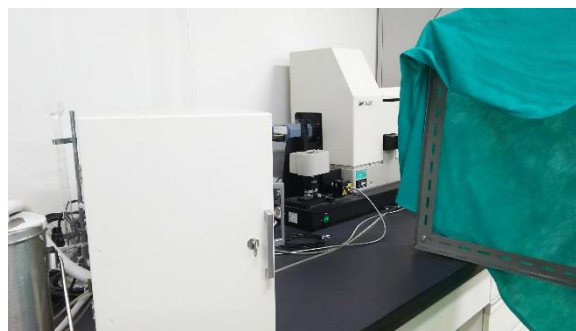


図4 ラマン分光分析装置

検出し、ラマンスペクトルを得た。検出器はラマン分光分析装置 (RMP-210, 日本分光製, 図4) に組み込まれており、作成したハイドレート試料のメタンおよびエタンの C-H 対称伸縮モードによるラマンピーク (波数シフト 2900 cm^{-1} 付近) と、エタンの C-C 対称伸縮モードによるラマンピーク (波数シフト 1000 cm^{-1} 付近) をそれぞれ測定した。測定時には、試料を液体窒素温度下で石英製試料容器に適量をセットし、ラマン分光分析装置内にあるコールドステージに試料容器を設置し、試料温度を制御した。

ラマン分光分析は大気圧条件下、空気雰囲気で行ない、-190 $^{\circ}\text{C}$ から測定を開始し、ラマンシフト 1000 cm^{-1} 付近、2900 cm^{-1} 付近をそれぞれ10分間測定した後、10 $^{\circ}\text{C}$ 上昇させた。それ以降は、ラマンシフト 2900 cm^{-1} 付近で10分測定しては、10 $^{\circ}\text{C}$ 上昇させる、の操作を繰り返した。測定はゲストガス由来のラマンピークがみられなくなるまで継続した。以上の測定方法で同一試料について複数回、実験を繰り返した。

ハイドレートの結晶構造については、-190 $^{\circ}\text{C}$ で得られたエタンの C-C 対称伸縮モードによるラマンピーク位置 (結晶構造 I 型では 1000 cm^{-1} , 結晶構造 II 型では 991 cm^{-1}) から判断した。

(4) 実験結果解析

ラマン分光測定によって得られたデータを用いて、各設定温度におけるハイドレートの残存率を以下の方法で求めた。

まず、実験によって得られたラマンピークについて、グラフ解析ソフト (OriginPro 7.0J) を使用してピークフィッティングを実施し、C-H 対称伸縮モード付近で重なり合う複数ピークを分離することで、ピーク面積の総計を求めた。このピーク面積を各温度でそれぞれ計算し、-190 $^{\circ}\text{C}$ でのピーク面積を 100%として各温度での残存率を求めた。

その後、残存率と温度の関係からグラフを作成した。

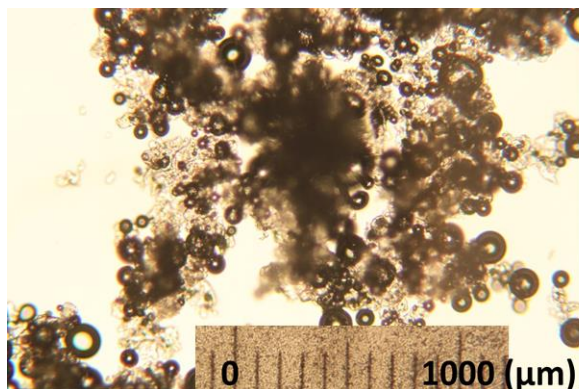


図5 生成したハイドレート
(球にみえる部分は分解による気泡)

4. 実験結果

(1) 生成したハイドレートの光学顕微鏡観察

生成した試料について、 -20°C の低温室で光学顕微鏡により観察した際の写真を図5に示す。なお、この試料は氷とほぼ同じ屈折率をもつフッ素系不活性液体に浸した状態で観察しているため、氷粒子は完全に透明となり見えない。図5の黒っぽく丸い粒子は分解ガスによる気泡である。その周りにある、表面がやや荒れている不定形の物体がハイドレートである。このように、ハイドレートの結晶形は元々の氷球とはだいぶ異なる不定形であり、想定していた粒径の揃った球状のハイドレートにはならなかったことがわかる。

(2) 昇温実験によるメタンハイドレート・エタンハイドレートの自己保存効果

自己保存効果に関する実験結果を図6に示す。純粋なメタンハイドレート(エタン組成が0%)では、大気圧での平衡温度(約 -80°C)以上でも6割近くが残存し、 -10°C 付近でもなお残存していたことから自己保存効果があると判断される。一方、純粋なエタンハイドレートでは -80°C 前後で残存率が急減少したため、自己保存効果はないと判断される。これらの結果は同様の昇温法による先行研究²⁾の結果と一致している。

ラマン分光分析での測定時間(積分時間)は、試料の昇温速度を決定している。そこで、混合ガス系での本格的な実験に先立ち、純粋なメタンおよびエタンのハイドレートについて、各温度での測定時間について検討した。具体的には、10分の測定時間を標準として、2分30秒、5分、20分(メタンハイドレートのみ)の3種類を設定した。それぞれの測定時間での結果を10分測定の結果と比較したところ、大きな違いはみられなかった。したがって、混合ガス系における実験では、測定時間を10分に統一して比較することにした。

(3) 昇温実験によるメタン・エタン系混合ガスハイドレートの自己保存効果

(2)の純ガスハイドレートの実験に引き続き、メタン・エタン混合系ガスハイドレートでも同様の実験を行なった。その結果、混合ガスハイドレートのハイドレート相に含まれるエタン組成によって、自己保存

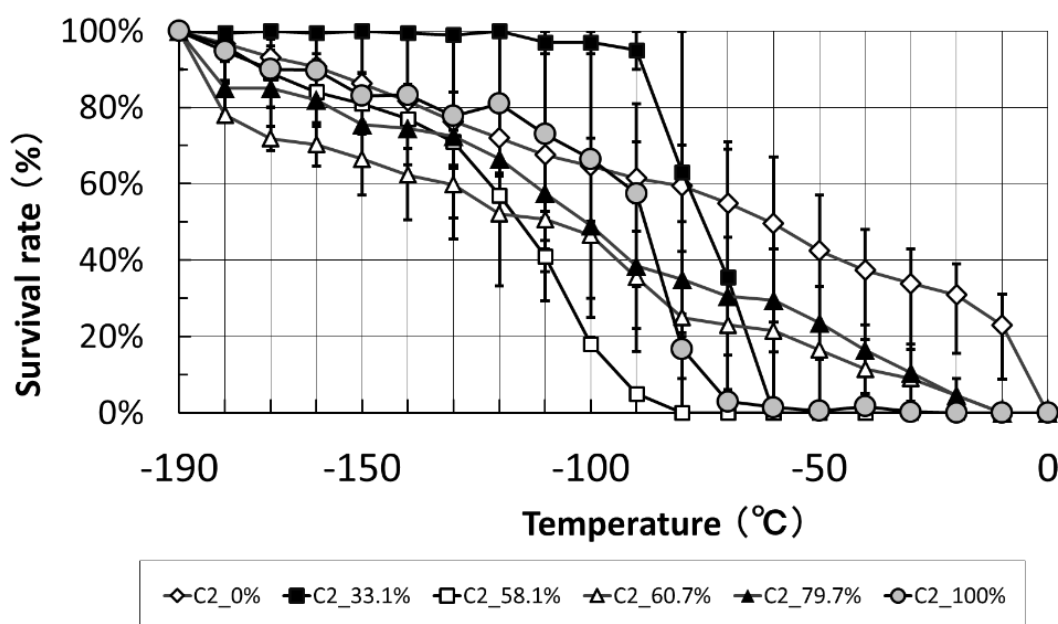


図6 メタン・エタン系混合ガスハイドレートの自己保存効果
(図中のC₂はハイドレート包接ガス中のエタン組成)

性に違いがみられた(図6)．ハイドレート相にエタンが33.1%と58.1%含まれる試料では、比較的低い温度帯(約-60℃)で急激に残存率が減少したことから、自己保存効果はないと判断される．なお、これらの試料ではラマン分光分析の結果、結晶構造Ⅱ型ないしⅠ型とⅡ型の混合だった．一方、ハイドレート相にエタンが60.7%と79.7%含まれる試料(いずれも結晶構造Ⅰ型)では、純粋なメタンハイドレートほど顕著ではないものの、-50℃より高温でも1~2割程度残存していたことから、自己保存効果はあると判断される．

表1 本実験での自己保存効果発現条件

ハイドレート相の エタンの割合(%)	結晶構造	自己保存効果
0	I	有
33.1	Ⅱ	無
58.1	I Ⅱ 混合	無
60.7	I	有
79.7	I	有
100	I	無

5. 考察

メタン・エタン混合系ガスハイドレートの自己保存効果に影響を及ぼす要素として、実験結果から考えられるのは、ハイドレート相のガス組成とハイドレート結晶構造の2点である．表1は、ハイドレート相のエタン組成とハイドレートの結晶構造に対する、自己保存効果の有無をまとめたものである．純粋なメタンハイドレートでは自己保存効果があり、純粋なエタンハイドレートでは自己保存効果がないため、当初は中間の適度なガス混合比で自己保存効果の有無の境界が存在すると考えられた．しかしながら、実際にはハイドレート相のエタン組成が増加するとともに、自己保存効果は有→無→有→無、とのパターンがみられる．

混合ガス部分を詳細にみていくと、自己保存効果がないと判断された、ハイドレート相のエタン組成の比較的小さい33.1%、58.1%のものでは結晶構造Ⅱ型が主体だった．一方で、自己保存効果があると判断された、エタン組成が60.7%、79.7%では、結晶構造Ⅰ型が主体だった．このことから、結晶構造Ⅰ型のメタン・エタン系混合ガスハイドレートは、ガス混合比にかかわらず基本的には自己保存効果を発揮するが、結晶構造Ⅱ型のメタン・エタン系混合ガスハイドレートは自己保存効果を発現しない、と考えられる．

6. まとめと今後の展望

メタン・エタン系混合ガスハイドレートにおいて発現する自己保存効果は、ハイドレート相のガス組成とハイドレートの結晶構造の双方から影響を受けていると考えられる．

最後に、本研究に関する今後の課題を挙げる．一点目はデータ数の少なさである．再現性や結晶構造の変化する部分の細かな変化や傾向をみるために、今後は他のガス混合比での実験を行ない、データをさらに蓄積する予定である．二点目はラマン分光分析測定における試料の均一性の問題である．試料に照射されるレーザー光はスポット的に試料に当たる．そのため、ハイドレート試料を分光測定用セルに載せる際、試料が一定量で一様かつ平坦になるようにセッティングしているが、これも目視かつ手作業に頼っている．現時点でこの課題を確実に解決できる方法はないが、様々な方法で検証、検討していく必要がある．三点目は、試料そのものの均一性の問題である．本実験では期待通りの、ある粒径分布を有するハイドレートにはならなかった．さらに、氷球から生成した試料はラマン分光分析でみるには粒径が比較的大きいため、二点目の課題にも密接に絡んでいる．そのため、試料の生成方法についても再検討が必要である．

【参考文献】

- 1) Yakushev, V. S. and Istomin, V. A., 1992: Gas-hydrates self-preservation effect, Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, Sapporo, 136-140.
- 2) Takeya, S. and Ripmeester, J. A., 2008: Dissociation behavior of clathrate hydrate to ice and dependence on guest molecules, Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 1276-1279.
- 3) Subramanian, S., Ballard, A. L., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan Jr, E. D., 2000: Structural transition in methane + ethane gas hydrates -Part I: upper transition point and applications, Chem. Eng. Sci., **55**, 5763-5771.
- 4) Kida, M., Jin, Y., Takahashi, N., Nagao, J. and Narita, H., 2010: Dissociation behavior of methane-ethane mixed gas hydrate coexisting structures I and II, J. Phys. Chem. A, **114**, 9456-9461.
- 5) Uchida, T., Kida, M. and Nagao, J., 2011: Dissociation termination of methane-ethane hydrates in temperature-ramping tests at atmospheric pressure below the melting point of ice, ChemPhysChem, **12**, 1652-1656.
- 6) 竹谷敏, 2006: ガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究, 低温科学, **64**, 231-236.