

メタン・プロパン混合系におけるハイドレート生成時の安定同位体分別

Isotopic fractionation of methane and propane at the formation of mixed-gas hydrate

鎌田 諒也¹, 長谷 優之介¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²
Ryoya Kamata¹, Yunosuke Hase¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²
Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

Previous studies reported stable isotope fractionation of hydrogen for methane, ethane, and propane during the formation of their pure gas hydrates. However, the guest of natural gas hydrates is a mixed gas composed of volatile hydrocarbons. In this study we formed synthetic methane and propane mixed gas hydrates. We measured hydrogen stable isotope fractionation of both methane and propane, and suggested that the amount of isotopic fractionation depended on the cage size composed of water molecules.

1. はじめに

メタンガスやエタンガスなどをはじめとする軽炭化水素を包接するガスハイドレートが生成される際、ゲストガスの安定同位体分別が起こることが知られている。メタンハイドレートの場合、環境のメタンと包接メタンの間では、炭素同位体分別は確認されていないが、水素同位体比には差を生じ、ハイドレート相のメタンの水素同位体比は環境のメタンに対して約5%小さくなる¹⁾。この実験事実は、CH₃DがCH₄よりわずかに平衡圧が高く²⁾、CH₃Dがハイドレートに相対的に包接されにくいことと矛盾していない。

また、エタンハイドレートの場合も同様に、ハイドレート相のエタンは環境のエタンより約1%小さくなる¹⁾。ただし、メタンの場合よりも差が小さい理由については、水分子で構成されるカゴのサイズ等との関係が考えられるものの、未だに明らかにされていない。

その後、純粋なプロパンハイドレートについても、結晶生成時のゲストガスの水素安定同位体分別が我々の研究グループにより調べられた³⁾。その結果、メタンやエタンと同様に、プロパンでも水素同位体分別が存在し、ハイドレート相のプロパンの水素同位体比は、環境のプロパンに対して約4%小さかった。

ガスハイドレートはゲストガスの種類により結晶構造が決定する。先行研究の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はそれぞれ結晶構造I型を形成する。メタンはその大小ケージ(個数比については、大:小 = 3:1)

の双方に包接され、エタンは大ケージのみに包接される。一方、純粋なプロパンハイドレートは結晶構造II型を生成し、その大小ケージ(個数比については、大:小 = 1:2)の大ケージのみに包接される。

先行研究のメタン、エタンおよびプロパンのハイドレートに関するゲスト水素同位体分別は、それぞれ単一種類のゲストガスに関する結果である。しかしながら、天然ガスハイドレートは軽炭化水素を主成分とする混合ガスを包接している。例えば、メタン・プロパン混合系は、プロパンの影響により結晶構造II型を生成する。プロパンは結晶構造II型の16面体大ケージに包接される一方、メタンは12面体小ケージに優先的に包接される。つまり、ガスの混合比がハイドレート結晶の大小ケージの棲み分けを決定し、ゲストガスの安定同位体分別に影響を及ぼす可能性がある。

そこで本研究は、メタン・プロパン混合系に着目し、これらの混合ガスハイドレートを人工的に生成した際の、メタン・プロパン双方の水素安定同位体分別について調べた結果を報告する。

2. 実験方法

本研究のメタンとプロパンは、高千穂化学工業製のメタン(純度99.99%)およびプロパン(純度99.99%)を用いた。ステンレス製耐圧容器(実容積40 mL)内に、-20°Cの低温室内で粉末氷0.7 gを封入した。粉末氷を封入したステンレス製耐圧容器を液体窒素温度下温度下で真空引きした後、それぞれのガスを適量導入して加圧した。その後、

¹ 北見工業大学
² 産業技術総合研究所

Kitami Institute of Technology
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

+1°Cの温度下で CSMHYD モデル⁴⁾から予想されるメタン・プロパン混合系ガスハイドレートの平衡圧以上、かつプロパンの液化圧以下でメタンハイドレートの平衡圧以下になるように調節した。耐圧容器内の圧力の低下が止まり、ハイドレート生成の終了後、容器内の残ガス試料を採取した。同時に、液体窒素温度下でハイドレート試料を採取した。

ハイドレート試料の結晶構造の確認については、ラマン分光光度計(RPM-210, 日本分光)により、メタンおよびプロパンの C-H 対称伸縮モードが確認される波数 2900 cm^{-1} 付近のラマンスペクトルを用いた。

残ガス試料については、真空ラインに直接接続し、ハイドレート試料については、真空ライン中で解離させる方法で、それぞれ大気圧程度に調整されたガス試料を得た。その後、残ガス相とハイドレート相のメタン・プロパン混合ガスを、シリジンジェクションにより安定同位体比質量分析装置 (CF-IRMS, Delta V, Thermo Fisher Scientific) に導入し、メタンおよびプロパン双方の水素同位体比を求めた。また、ガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所) を用いて、ハイドレートと残ガス相のメタンおよびプロパンのガス組成を求めた。

3. 測定結果

ガスクロマトグラフで求めたハイドレート相および残ガス相でのプロパンガス組成の分析結果を図 1 に示す。図中の実線はハイドレート相と残ガス相の 1:1 のラインである。データは実線より上部にプロットされていることから、プロパンはメタンと比較して、ハイドレート相に濃縮されることが示された。

図 2 に、ラマン分光分析によるメタン・プロパン混合系ガスハイドレートのラマンスペクトルと、比較のための純粋なプロパンハイドレートおよび純粋なメタンハイドレートのラマンスペクトルをそれぞれまとめた。本研究では、C-H 対称伸縮モードがみられる 2900 cm^{-1} 付近のラマンスペクトルを測定した。なお、本研究のハイドレート試料の採取の際には、純粋なメタンハイドレートの平衡圧以下で取り出しているため、メタンハイドレートは試料中に混在していないことを踏まえて、ラマンスペクトルを解釈した。

純粋なメタンハイドレートでは、2905 cm^{-1} 付

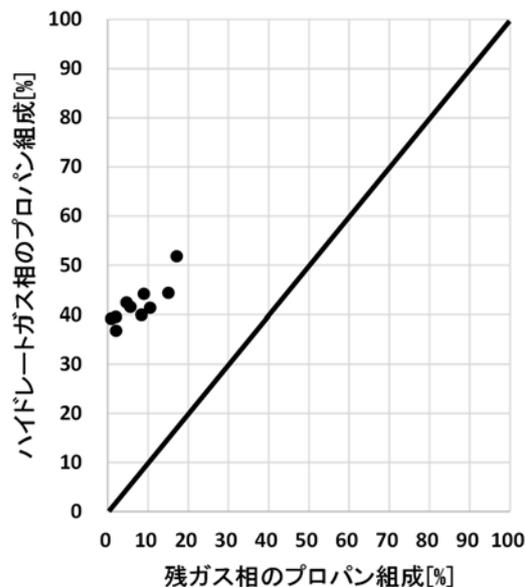


図 1 ハイドレート相および残ガス相のプロパンガス組成の関係

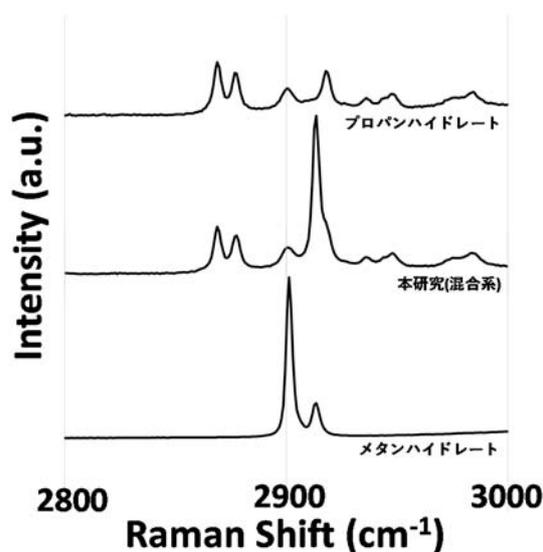


図 2 プロパンハイドレート、メタンハイドレート、メタン・プロパン混合系ガスハイドレートのラマンスペクトル

近に結晶構造 I 型の 14 面体大ケージに包接されたメタン由来のピークが現れ、かつ 2915 cm^{-1} 付近に結晶構造 I 型の 12 面体小ケージに包接されたメタン由来のピークが現れる⁵⁾。2つの面積比はケージ占有率の影響をいくらか受けるものの、おおよそ 3:1 となり、結晶構造 I 型の大小ケージ比と一致する。

一方、メタン・プロパン混合系ガスハイドレートでは、純粋なメタンハイドレートと比較した際、2900 cm^{-1} ~2920 cm^{-1} 付近の 2 つのピーク面積の

ートにおいて、メタン水素同位体分別の大きさに差があったことについて考えてみる。まず、メタン・プロパン混合系ガスハイドレート生成時に、結晶構造Ⅱ型の16面体大ケージに、メタンとプロパンがそれぞれどのような占有率になるか、をCSMHYDモデル⁴⁾で求めた。本研究における試料生成方法はバッチ式であり、ハイドレート生成時にはプロパンがハイドレート相に濃縮されていくにつれ、時々刻々とガス組成が変化する。したがって、モデル計算による結果は必ずしも現実を表わしているわけではないが、例えば初期ガス組成をそれぞれメタン80%、プロパン20%とした場合、結晶構造Ⅱ型のメタンとプロパンの16面体大ケージ占有率はそれぞれ、約0.7%と約99.3%であった。したがって、本研究のメタン・プロパン混合系ガスハイドレートのメタンの大半は、結晶構造Ⅱ型の12面体小ケージに包接されていると考えられる。このことは、ラマンスペクトル(図2)の結果とも合致している。

ここまでをまとめると、先行研究¹⁾の純粋なメタンハイドレートのメタンは、その4分の3が結晶構造Ⅰ型の14面体大ケージに包接される。一方、本研究のメタン・プロパン混合系ガスハイドレートのメタンは、結晶構造Ⅱ型の12面体小ケージに優先的に包接される。

ここで、メタンの分子径と結晶のケージサイズとの比について考えてみる。結晶構造Ⅱ型の12面体小ケージに包接された場合に比べて、結晶構造Ⅰ型の14面体大ケージに包接された場合の方が、メタンの分子径に対する結晶のケージサイズの比は、当然ながら大きくなる。メタン水素同位体分別の結果と合わせると、メタンについては、結晶構造Ⅱ型の12面体小ケージよりも、結晶構造Ⅰ型の14面体大ケージに包接された方が、水素同位体分別が大きい。ここで、「カゴがゆるいと分別が大きい」との仮説を立てることとする。

一方、純粋なメタンハイドレートおよびエタンハイドレートは、結晶構造Ⅰ型を生成する。結晶構造Ⅰ型の大小ケージ比は3:1であるため、14面体大ケージの寄与が大きい。ここで、メタン、エタンそれぞれの分子径に対する結晶のケージサイズ比について検討する。結晶構造Ⅰ型の14

面体大ケージに包接されるエタンに比べ、同じケージに包接されたメタンの方が、明らかに「ゆるい」。先行研究¹⁾では、エタンハイドレートよりメタンハイドレートの方が、水素同位体分別が大きいと報告されている。したがって、メタンとエタンの関係においても、「ゆるいと分別が大きい」との仮説は成立している。

以上のように、本研究では、炭化水素ガスハイドレート生成時のゲスト水素同位体分別は、包接される結晶構造のケージサイズとゲストガスとのサイズ比に依存する、との考えを提唱する。現在は他の混合ガス系による検証実験を進めているが、上記の仮説そのものの検証には、数値モデルによる計算等が有用と考えられる。

【謝辞】

真空ライン等の実験系の一部については、科学研究費(基盤研究 B:26303021)の助成を受けた。

【参考文献】

- 1) Hachikubo, A., Kosaka, T., Kida, M., Krylov, A., Sakagami, H., *etal.* (2007): Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502, doi: 10.1029/2007GL030557.
- 2) Ozeki, T., Kikuchi, Y., Takeya, S. and Hachikubo, A. (2018): Phase equilibrium of isotopologue methane hydrates enclathrated CH₃D and CD₄. *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266–2270, doi: 10.1021/acs.jced.8b00203.
- 3) 二階堂亜美, 松田純平, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2018): プロパンおよびイソブタンハイドレート生成時の水素安定同位体分別. 雪氷研究大会(2018・札幌)講演要旨集.
- 4) Sloan, E. D. Jr. (1998): *Clathrate Hydrates of Natural Gases (2nd ed.)*. Marcel Dekker Inc., New York, 705 pp.
- 5) Sloan, E. D. and Koh, C. A. (2008): *Clathrate Hydrates of Natural Gases (3rd ed.)*. CRC Press, Boca Raton, 721 pp.