

メタン・硫化水素混合ガスハイドレートにおける ゲストガス分子の占有性

Cage occupancy of mixed-gas hydrate composed of methane and hydrogen sulfide

柿崎圭人, 八久保晶弘 (北見工業大学), 竹谷敏 (産業技術総合研究所),
Young K. Jin (韓国極地研究所),
Anatoly Obzhairov (ロシア科学アカデミー極東支部太平洋海洋学研究所),
坂上寛敏, 南尚嗣, 山下聡 (北見工業大学)

Keito Kakizaki, Akihiro Hachikubo, Satoshi Takeya, Young K. Jin, Anatoly Obzhairov,
Hirotohi Sakagami, Hirotsugu Minami, Satoshi Yamashita

1. はじめに

海底下に存在する天然ガスハイドレート (GH) は, 天然ガスの主成分であるメタンを大量に包蔵することから, メタンハイドレート (MH) と呼ばれ, 将来のエネルギー資源として注目されている. それらは低温・高圧条件下で存在し, 常温・大気圧下では不安定な物質である. MH の分子式は $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わされ, 水和数 (n) はメタン 1 個を包接するのに必要な水分子の平均個数に相当する. ゲスト分子とホスト分子との間には弱い Van der Waals 相互作用があるのみで, 水和数は温度・圧力条件で変化すると考えられる. MH 水和数の水深 (圧力) 依存性が明らかになれば, 例えば MH の存在する水深が MH のガス包蔵性に及ぼす影響を評価することが可能となる. すなわち, 水和数を決定する要因は, 資源量評価に関わる重要な検討項目と言える.

MH 水和数は, 結晶構造 I 型の大小ケージにそれぞれ入るメタン分子によるラマンピークの面積比, および熱力学モデルを援用する方法で推定される¹⁾. 本研究では, サハリン島沖および網走沖で得られた天然 GH のラマン分光分析を行ない, これらの試料を純粋な MH であると仮定して, 天然 GH 採取地点の水深と水和数との関係を調べた. また, 天然 GH はメタン以外のゲストガス成分をわずかながら包接する. その中でも硫化水素は比較的多く, 天然 GH には最大 3% 付近まで含まれている²⁾. そこで, 硫化水素が水和数計算に影響を及ぼしている可能性についても, 人工のメタン・硫化水素混合 GH を用いて天然試料と同様の分析を行ない, 考察した.

2. 試料およびラマン分光分析

使用した試料は, CHAOS プロジェクト (2003-2006), SSGH プロジェクト (2007-2015), 北大水産学部附属練習船「おしよろ丸」共同利用によって得られた, サハリン島北東沖, 南西沖およびオホーツク海網走沖の水深 322m から 1051m で採取された表層型天然 GH である. 液体窒素温度下で保存されている天然 GH を顆粒状に砕き, ラマン分光分析装置 (RMP-210, 日本分光製) でメタン分子の C-H 対称伸縮モードによるラマンピークを観測した. このピークは大小ケージそれぞれに包接されるメタンで波数が異なるため, 2 つに分かれるものの, 完全には分離しない. そこで, これらのピーク面積比を Voigt 関数でピークフィッティングして求め, 大小ケージそれぞれのメタン面積比を求めた. これらの手順を 1 つの試料に対して 5 回実施し, ばらつき

の評価を行なった。このピーク面積比は大小ケージにそれぞれ包接されるメタンの存在比に相当し、熱力学モデル¹⁾を援用することで水和数を計算した。なお、温度条件については、サハリン島北東沖の海底付近の海水温度実測値+2.3℃を、全ての地点で同じであると仮定した。

3. 測定結果および考察

図1は、天然GHおよび人工MHの水和数を水深（圧力）に対してプロットした図である。まず、天然GHでは水和数のばらつきが比較的大きく、水深依存性は特にみられない。例えば、水深322mの同一地点で採取されたGHに限定してみると、水和数が6.00～6.05と広範囲にわたる。一方、今回測定された天然GHの水和数の最大値は6.06、最小値は5.98であった。この水和数の差である0.08をガス包蔵性の差に換算すると、ある一定の体積のMHから解離したメタンの体積比（モル比）としては、わずか1.2%程度に過ぎない。したがって、天然GHそのものの水和数の違いが資源量評価に与える影響は限定的であることが示された。

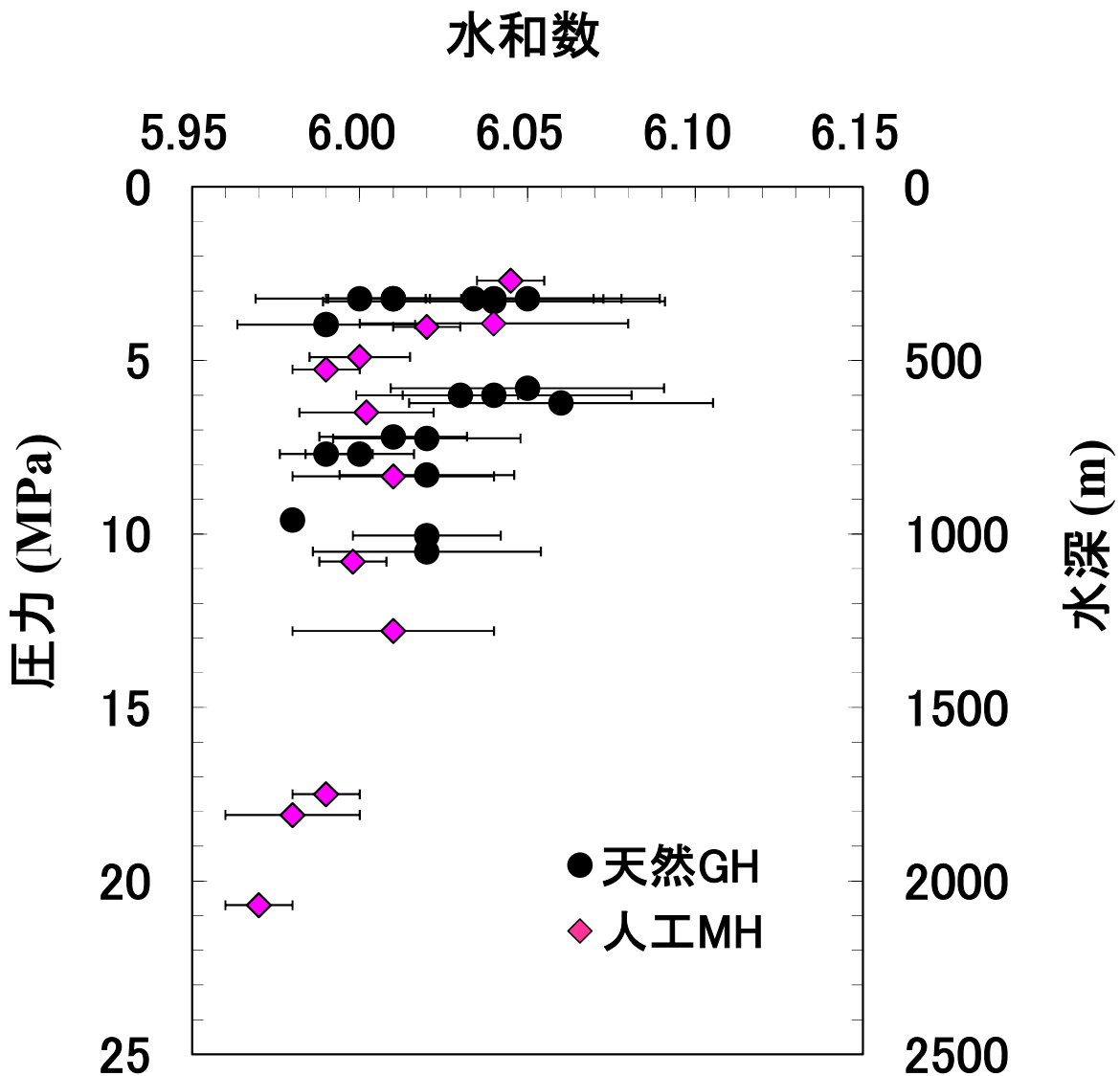


図1 天然GHと人工MHの水和数の水深（圧力）依存性。

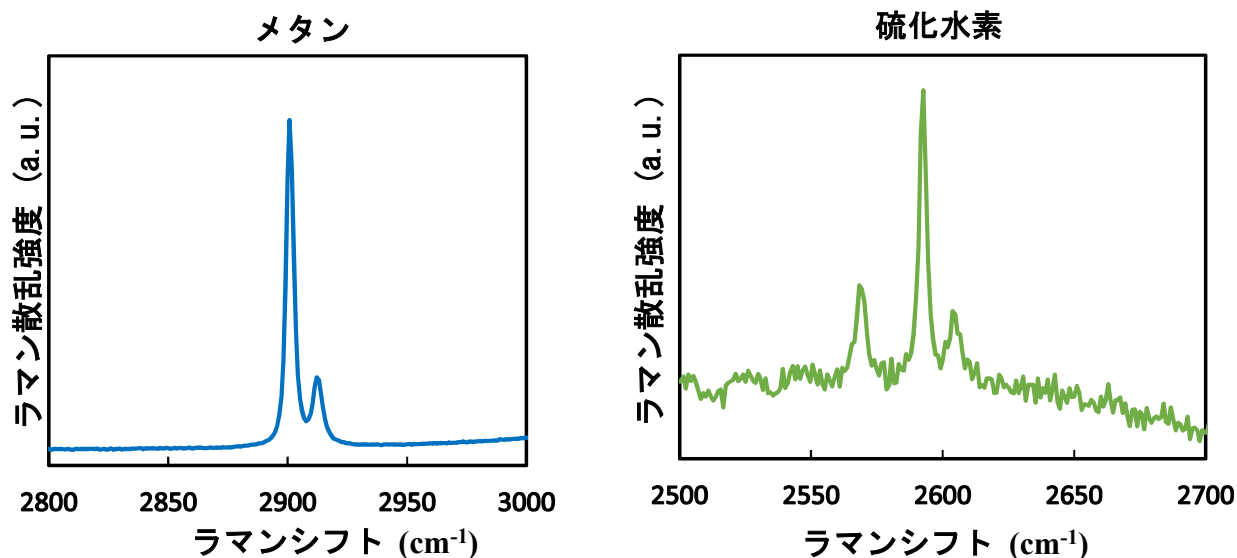


図 2 天然 GH のラマンスペクトル (サハリン島南西沖 水深 600m). 左: メタンの C-H 対称伸縮モード, 右: 硫化水素の S-H 対称伸縮モード.

一方, 先行研究³⁾で報告されている人工 MH の水和数については, 生成圧力の増加にともない, やや減少する傾向がある (図 1). 天然 GH で人工 MH のような傾向がみられない理由として, 天然 GH を純粋な MH と仮定したことがその一つに挙げられる. そこで, 本研究では硫化水素の存在が水和数計算に及ぼす影響について検討する.

図 2 は, 本研究で水和数を求めた天然 GH のラマンスペクトルの一例である. まず, メタンについては, 結晶構造 I 型の大小ケージにそれぞれ包接された, 波数 2900 cm^{-1} 付近のメタン分子によるピークが左右に分かれ, その面積比はおおむね 3:1 である. 一方, メタンとは異なる波数 2600 cm^{-1} 付近に硫化水素分子によるピークが存在し, メタンと同様, 結晶構造 I 型の大小ケージに対応するとみられる 2 ピークが現れている. なお, 波数 2570 cm^{-1} 付近に現われるピークはメタンの変角振動モードである. これらの結果から, 硫化水素もメタンと同様に大小ケージに包接されていることがわかる. そこで, メタンだけでなく硫化水素についても, 大小ケージに相当する 2 ピークをピークフィッティングで分離し, 大小ケージのピーク面積比, すなわち存在比を求めた. なお, 大小ケージのゲストガス存在比に及ぼす GH 中の硫化水素濃度の影響をみるため, 天然 GH ではなくあえて人工 GH をその解析対象とした.

図 3 は, 人工的に生成したメタン・硫化水素混合 GH の大小ケージそれぞれのゲストガスの面積比を, 硫化水素濃度に対してプロットしたものである. 純粋な MH の大小ケージの面積比は 3.11 ± 0.06 であり, 大ケージに対して小ケージの方に空きが存在することを示す. これに対し, 硫化水素が混入するとメタンの面積比は $3.16 \sim 3.33$ 程度まで増加する. そして, 硫化水素の大小ケージの面積比はメタンと比べると小さく, おおむね 3 以下となっている. このことから, 硫化水素はメタンに対して小ケージに優先的に包接される傾向が示唆される. 前述の水和数導出法は本来, 純粋な MH に適用されるものであるため, 硫化水素の存在がメタンの大小ケージ占有率に影響を及ぼし, ピーク面積比をいくらか増加させた結果, 水和数を過大評価したと考えられる.

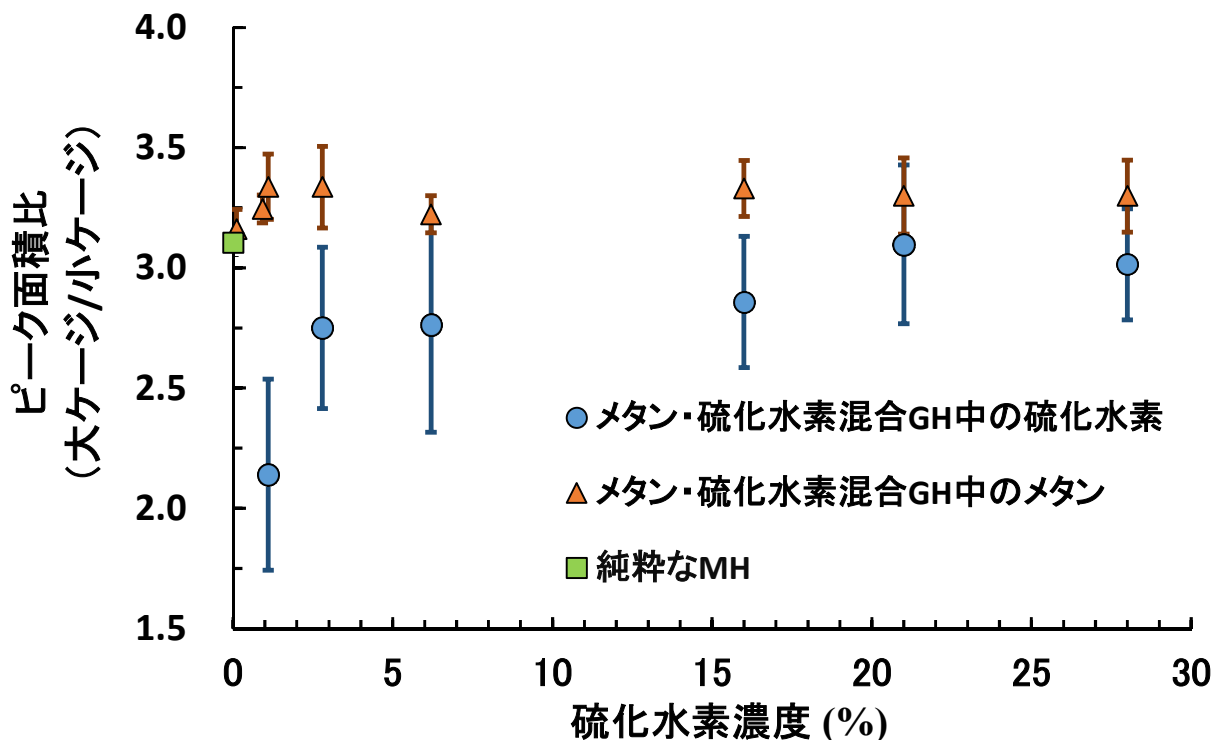


図3 大小ケージに包接されたゲストガス分子の面積比の硫化水素依存性.

4. まとめ

人工MHの水和数は、生成圧力が増加するにつれて水和数がやや減少するのに対し、サハリン島沖および網走沖で得られた天然GHを純粋なMHと仮定して求めた水和数については、人工MHでみられるような圧力依存性は認められなかった。そこで、天然GHに含まれる硫化水素についても同様に、人工の混合GHに関してピークフィッティングにより大小ケージの面積比を求めると、その比は硫化水素濃度に関わらず、メタンと比べて常に小さかった。このことは、メタンに対して硫化水素が天然GHの小ケージに優先的に包接されることを示唆する。また、その裏返しとして、純粋なMHよりも硫化水素がいくらか混入している方がメタンの大小ケージの面積比は大きかった。このことは、メタン・硫化水素混合系において純粋なMHと仮定して水和数を求めると、結果的に水和数を過大評価することを示している。

謝辞

ロシア太平洋海洋学研究所調査船 Akademik Lavrentyev 号および北大水産学部附属練習船「おしよろ丸」の乗組員および関係者各位には天然試料採取でお世話になりました。なお、本研究では科学研究費（基盤研究 B: 26303021）の助成を受けた。

【参考・引用文献】

- 1) Sum *et al.*, 1997: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7371–7377.
- 2) 八久保晶弘ほか, 2009: 地学雑誌, **118**(1), 207–221.
- 3) 長谷川ほか, 2015: 雪氷研究大会 (2015・松本) 講演予稿集.
- 4) Schicks and Ripmeester, 2004: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3310–3313.