

メタン・ヘリウム系混合ガスハイドレート生成時のヘリウム組成分別

Molecular fractionation of guest gases at the formation of CH₄ and He mixed-gas hydrates

森谷 優希¹, 木村 宏海¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²
Yuki Moriya¹, Hiromi Kimura¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²
Corresponding author: hachi@mail.kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

ヘリウムは天然ガスの成分の一つであり、バイカル湖の天然ガスハイドレートの包接ガスから数 ppm 程度のヘリウムが検出された報告例がある。しかし、混合ガスハイドレートにおけるヘリウムの包接機構と結晶内での安定性は分かっていない。本研究では、メタン・ヘリウム系の混合ガスを用いて、この数 ppm 程度のヘリウムを包接するとみられるハイドレート結晶を人工的に生成した。包接ガスおよび結晶に取り込まれなかった耐圧容器中の残ガスのヘリウム濃度の関係を調べると同時に、液体窒素温度下で結晶を真空状態にした際に、ヘリウムが選択的に結晶から抜けていくかどうかの検証を行なった。

1. はじめに

ガスハイドレート（以下 GH）は、水分子の水素結合で作られたカゴ状構造にメタンなどのゲストガス分子を包接した水和物である。天然ガスを包接する GH は、メタン以外にもエタン、プロパン、硫化水素等、多くの種類のガスを含む混合 GH であり、そのゲストガス主成分がメタンであるがゆえに、一般にはメタンハイドレートと呼ばれている。GH は低温・高圧の環境下で安定状態な結晶であるため、天然 GH のほとんどは海底・湖底の表層堆積物中や永久凍土層下部から発見されている。

ヘリウムは、融点や沸点が非常に低いなどの特性を持つ最軽量の希ガスであり、天然ガスの成分の一つとして、大気中にも 5 ppm 程度存在する。産業用に流通するヘリウムも、天然ガスとして産出しているものを分離・濃縮・液化している。そうすると、天然 GH の包接ガス中にもヘリウムが検出されるのではないかと、との興味が湧いてくる。実際、過去に採取された天然 GH の包接ガス中から、ヘリウムが数 ppm 検出された例が報告されている¹⁾。しかしながら、天然 GH に包接されたヘリウムに関する研究は少なく、またヘリウムが GH 結晶中にどのように包接されるのかなど、未知の部分が多い。純粋なヘリウム GH の生成には、220 K で 0.28 GPa の高い圧力が必要とされている²⁾。一方、混合ガス系の GH 平衡圧は、それぞれの純ガス系でのハイドレート平衡圧の中間値となることから、ヘリウムと別のガスの混合系で

あれば、平衡圧が劇的に低下し、かつ微量ではあるものの、ヘリウムが包接ガスとして結晶中に取り込まれる可能性がある。

先行研究³⁾では、メタン・ヘリウム混合ガスを用いて混合 GH を人工的に生成し、試料生成後の結晶に包接されず容器内に残ったガス（以下、残ガス）と、結晶中に取り込まれた包接ガスを完全に分離して、それぞれのガス組成を分析する手法を確立した。その結果、最大で 6% に達するヘリウム組成の混合 GH の生成に成功している。しかしながら、この先行研究では GH 結晶に包接されにくいと想定されたヘリウムを確実に検出するため、生成に用いる初期ガス中のヘリウム組成が 5 割以上を占めていた。過去に採取された天然 GH から検出された数 ppm 程度¹⁾のヘリウム濃度と比べると、包接ガス中の数%のヘリウム濃度は自然界では非現実的な値である。そこで本研究では、先行研究³⁾の実験手法を踏襲し、包接ガス中のヘリウム濃度が数 ppm オーダーとなるような低濃度領域における、メタン・ヘリウム系混合 GH の生成実験を実施した（実験 A）。

また、この実験手法では、残ガスと GH 結晶を分離するために液体窒素温度で GH 試料を固定し、残ガスが完全に排出されるまで真空ポンプで引き続け、その後速やかに GH 結晶を分解させて包接ガスの採取を行っている。こうした作業中に、分子径の非常に小さいヘリウムは、GH のケージに包接されずに結晶中を拡散し、結晶外に逸散する可能性が考えられる。そこで、真空引きの時間

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)

を1ヶ月程度まで延長し、同じガス組成を目指したメタン・ヘリウム系混合 GH 中のヘリウム濃度が、真空引きを行う時間に対して変化するかどうかを調べた(実験 B)。

本研究では、人工的に生成したヘリウムを包接するハイドレート結晶を用い、メタン・ヘリウム系の混合系 GH 生成時におけるヘリウム包接機構と結晶内での安定性の理解を目的としている。

2. 実験方法

2.1 実験 A の方法

実験 A については、先行研究³⁾とほぼ同様である。実容積 42 mL の耐圧容器に微粉末状の氷 3 g を -20°C の低温室内で封入し、液体窒素温度で容器内の空気を真空引きした後、高純度メタン(純度 99.99%, 高千穂化学工業)および高純度ヘリウム(純度 99.995%, エア・ウォーター)で適量加圧した。メタン導入量を固定し、ヘリウム導入量を変化させることで、容器内に任意組成の混合ガスを導入し、その後は容器を 0°C まで昇温させ、微粉末氷からの融解水と高圧ガスを接触させる方法で GH 結晶を生成した。

耐圧容器を $+1^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に約半日静置した後、GH を分解させずに残ガスを水上置換により 100 mL バイアル瓶に捕集した。その後、耐圧容器を液体窒素温度に冷却し、GH 結晶を容器内に固定して分解させることなく、真空ポンプで数時間引き続けることで、残ガス(ヘリウムおよび液化した余剰メタン)を完全に排出し、GH 結晶のみが耐圧容器に残存する状態を実現した。

この GH 結晶を、耐圧容器に封入されたまま常温で分解させ、残ガスと同様の方法で GH 包接ガスを 100 mL バイアル瓶に捕集した。残ガスおよび GH 包接ガス試料については、速やかにポータブルガスクロマトグラフ(CP-4900, Varian, 図1)で分析し、それぞれのヘリウム組成を求めた。なお、キャリアガスにはアルゴン(純度 99.999%, エア・ウォーター)を、カラムにはモレキュラーシーブ MS5A およびポラプロット PPQ (いずれもカラム長さ 10 m) を使用することにより、メタン・ヘリウム・酸素・窒素をそれぞれ分離し定量した。

2.2 実験 B の方法

実験 B については、ハイドレート生成、ガス試料の分離および採取、ガスクロマトグラフィーに



図1 使用したガスクロマトグラフ装置

よるガス分析までは実験 A とほぼ同様である。ただし、混合ガスを容器内に導入する際、その導入量を固定することで、全て同一のガス組成の結晶を生成することを目指した。また、残ガスを真空引きする際、実験 A では先行研究³⁾にならない、5~6 時間程度で達成される残ガスの完全排出を圧力計で確認後、速やかに GH 結晶を分解している。これに対し、実験 B ではさらに真空ポンプを動作させ続けることにより、真空引き時間を延長した。具体的には、半日~1ヶ月程度の範囲で複数試料毎に真空引きの時間を変化させ、所定の時間が経過した後は試料を分解させて、ヘリウム組成が真空引き時間に対して変化(減少)するかどうかを分析した。

3. 結果および考察

3.1 実験 A の結果

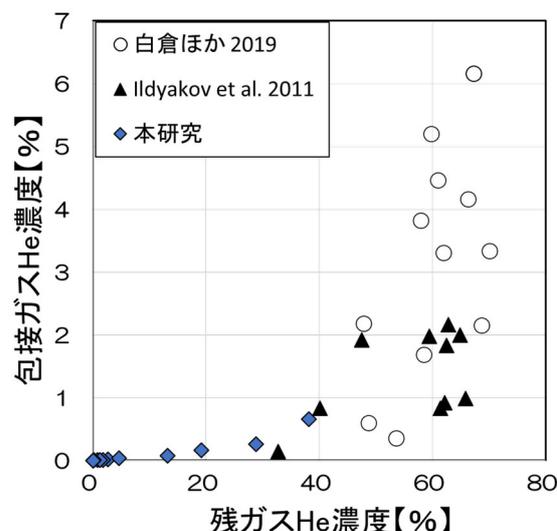


図2 混合 GH 生成時の残ガスおよび包接ガスそれぞれのヘリウム濃度の関係

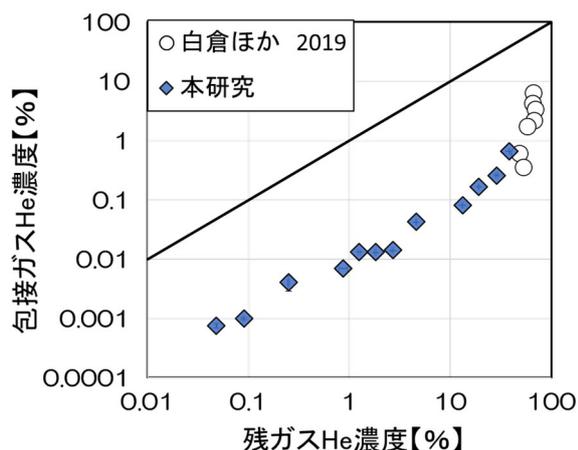


図3 混合 GH 生成時の残ガスおよび包接ガス中のヘリウム組成の関係 (両対数表示)

実験 A について、先行研究^{3,4)}の結果とともに本研究の結果をプロットしたグラフを図 2 に示す。残ガスおよび包接ガスについては、これらの先行研究と比較してヘリウム濃度の小さい領域での実験結果が得られた。また、包接ガス中のヘリウム濃度は、残ガス中のヘリウム濃度を大きく下回り、残ガス相が数 10% であっても包接ガス相は 1% 以下であることから、低濃度領域においても、先行研究と同様にヘリウムはハイドレート相に極めて包接されにくいことが示された。

低濃度領域の部分を見やすいよう、図 2 を両対数表示でまとめたのが図 3 である。本実験のデータの傾向から、残ガス中のヘリウム組成が 0.1% から 10% のとき、包接ガス中のそれは 0.001% から 0.1% 程度であり、ガス相のヘリウムの約 100 分の 1 が包接ガスとして取り込まれる、との結果を得た。すなわち、このことを踏まえると、過去に採取された天然 GH を分解して得られた包接ガス中のヘリウム濃度は、検出される試料で数 ppm のオーダーであったことから¹⁾、GH 生成時に母体となった天然ガスは、100~1,000 ppm 程度のヘリウム組成であったと推察される。

3. 2 実験 B の結果

実験 B の結果を図 4 に示す。包接ガス中のヘリウム濃度は 0.6~1.4% の範囲にあり、データのばらつきは大きいものの、時間に対するヘリウム濃度の低下傾向はみられなかった。このことは、ヘリウムが試料表面に吸着しているのではなく、液体窒素温度であれば少なくとも 1 ヶ月程度の

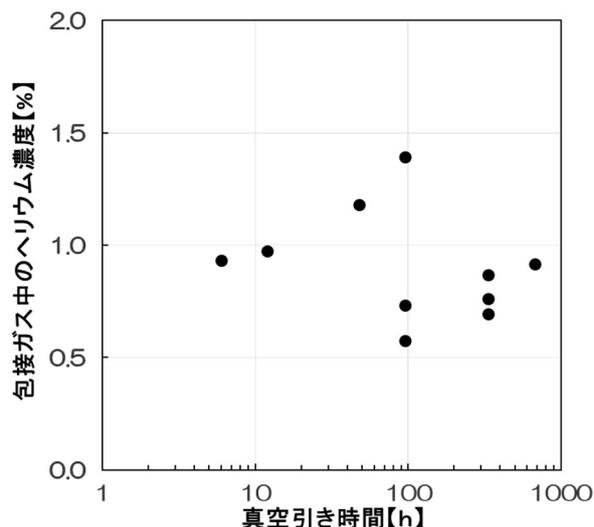


図4 真空引き時間による包接ガス中のヘリウム濃度の変化

期間は真空状態にさらされても、1%程度の試料中のヘリウム濃度は結晶内に維持されることが確認できた。

4. まとめと今後の展望

実験 A では、これまでに知られていなかったヘリウム低濃度領域でのメタン・ヘリウム系混合 GH のガス組成分別が定量的に明らかにされた。ヘリウムは GH 相に極めて包接されにくく、その割合は残ガス相の約 100 分の 1 程度であった。

実験 B では、ヘリウムを比較的多め(1%前後)に包接している GH 試料を多数作成し、試料ごとに真空引きの時間を変えて、真空引き時間に対する包接ガス中のヘリウム濃度の時間変化について調べた。その結果、ヘリウムが結晶内に維持されることが確認できた。

最大の懸案である「試料の解離ガス中に検出されるヘリウムは、本当に GH 結晶構造に包接されていたものなのか?」という疑問は依然として残っている。ヘリウム分子は小さく、GH 結晶構造の小ケージに包接される、あるいは大小ケージに多重占有の形で包接されるなど、水素分子の包接が確認されている水素ハイドレート⁵⁾と同様のケースが考えられる。本実験では生成圧力も最大で 20 MPa 弱に留まり、ゲスト分子を多重占有させるには圧力が小さすぎるとみられる。しかし、ヘリウムがケージの中に安定に包接されず、ケージ間拡散により逃げていくのなら、1 ヶ月も試料中のヘリウム濃度が 1% 前後を保持している事実はいま説明できない。今後は、真空引きを行う

際の温度を上げるなどの実験条件の変更を検討している。

なお、本研究で生成した GH 試料は、全て結晶構造 I 型であると考えられる。結晶構造 I 型は、14 面体大ケージに対する 12 面体小ケージの個数が 3 分の 1 であり、もしヘリウムが小ケージに包接されているのであれば、主としてメタンを包接する大ケージに阻まれてヘリウムが移動しにくい可能性がある。一方、結晶構造 II 型では 16 面体大ケージに対する 12 面体小ケージの個数は 2 倍であり、小ケージ同士が隣接しているために、連なっている小ケージを介してヘリウムが抜けて行く可能性がある。したがって、今後は結晶構造 II 型と同様の実験を実施し、比較検討を行う必要がある。現在、メタンの代わりにアルゴンを用いて結晶構造 II 型を実現し、アルゴン・ヘリウム系混合 GH で同様の実験を実施中である。

【参考文献】

- 1) 白倉翔太 (2020) : 天然ガスハイドレート中のヘリウム濃度の測定. 北見工業大学工学部社会環境工学科卒業論文.
- 2) Londono, D., Finney, J. L. and Kuhs, W. F. (1992): Formation, stability, and structure of helium hydrate at high pressure. *J. Chem. Phys.*, **97**, 547–552.
- 3) 白倉翔太, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2019) : メタン・ヘリウム混合ガスハイドレートにおけるヘリウム組成について. 雪氷研究大会 (2019・山形) 講演要旨集.
- 4) Ildyakov, A. V., Manakov, A. Y., Zavjalov, A. P. and Bardakhanov, S. P. (2011): Gas hydrate formation by methane-helium mixtures. *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 1733–1738.
- 5) Wendy L. Mao, W. L. and 9 others (2002): Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science*, **297**, 2247–2249.