

ヘリウム混合系ガスハイドレート中のヘリウム濃度の 温度・結晶構造依存性

Effects of temperature and crystallographic structure on helium concentration in the mixed-gas hydrate containing helium

森谷 優希¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²

Yuki Moriya¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²

Corresponding author: hachi@mail.ktami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

ヘリウムは天然ガスの成分の一つであり、天然ガスハイドレートの分解ガスからヘリウムが検出されたとの報告があるものの、ヘリウムが結晶中に包接されているかどうかは不明である。本研究では、メタン（構造 I 型）およびアルゴン（構造 II 型）にヘリウムを混ぜた混合ガスを用いてハイドレート結晶を生成し、結晶中に含まれるヘリウム濃度を調べた。一定温度で脱気し続けると、結晶中のヘリウム濃度は時間とともに減少すること、高温ではヘリウム濃度の低下が速いこと、構造 I 型より II 型のほうが相対的に低くなること、がわかった。

1. はじめに

天然ガスハイドレート（以下、GH）は、低温高圧の環境下で安定して存在し、主に海底・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。GH は水分子の水素結合がカゴ状構造を形成し、その中にガス分子（ゲスト）を包接した水和物である。天然 GH に包接される天然ガスの主成分はメタンであることから、メタンハイドレートと呼ばれている。ただし、エタンやプロパン、ブタン、硫化水素等も天然ガスの一部であり、わずかながらこれらのガスを一緒に包接している場合が多い。

天然ガスの成分の一つであるヘリウムは、大気中にも 5 ppm 程度存在している。ヘリウムは商業・産業など広い分野において活用されており、そのヘリウムも天然ガスとして地中から産出したものが分離・濃縮・液化されて使用されている。天然ガス中にヘリウムが含まれているならば、天然 GH の包接ガス中にもヘリウムが含まれる可能性がある。実際、過去に採取された天然 GH の分解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⁾。また、包接ガス中にヘリウムが含まれた人工 GH を生成した例もいくつか存在している^{2,4)}。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が³⁾、混合ガス系の GH 平衡圧は、それぞれの純ガス系での GH 平衡圧の中間値となる。した

がって、ヘリウムと別のガスの混合系であれば、平衡圧が大きく低下し、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ている可能性はある。先行研究^{3,4)}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、GH 結晶を分解して包接ガス中にヘリウムが含まれるという結果を得ている。しかしながら、ヘリウムが結晶中にどのように存在しているか、については未だ不明である。

先行研究³⁾では、混合 GH 生成後に液体窒素温度で試料を固定し、耐圧容器内に残ったガス（以下、残ガス）を真空ポンプである一定時間引き続けている。このとき、ヘリウムは分子径が非常に小さいため GH のケージに安定には包接されず、ケージ中を拡散し、結晶外に逸散する可能性がある。また、先行研究³⁾の実験手法では、真空引きの時間が包接ガス中のヘリウム濃度に与える影響を確認できていない。その後の研究⁴⁾では、真空引きの時間を 1 ヶ月程度まで延長し、同じ包接ガス組成を目指した混合 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。その結果、メタン・ヘリウム混合系（結晶構造 I 型）である混合比で生成した試料では、包接ガス中のヘリウム濃度が約 1 ヶ月の間、ほとんど変化しないことがわかった。したがって、ヘリウムがケージに安定に包接されている可能性は高まったものの、より詳細にヘリウムの包接

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)

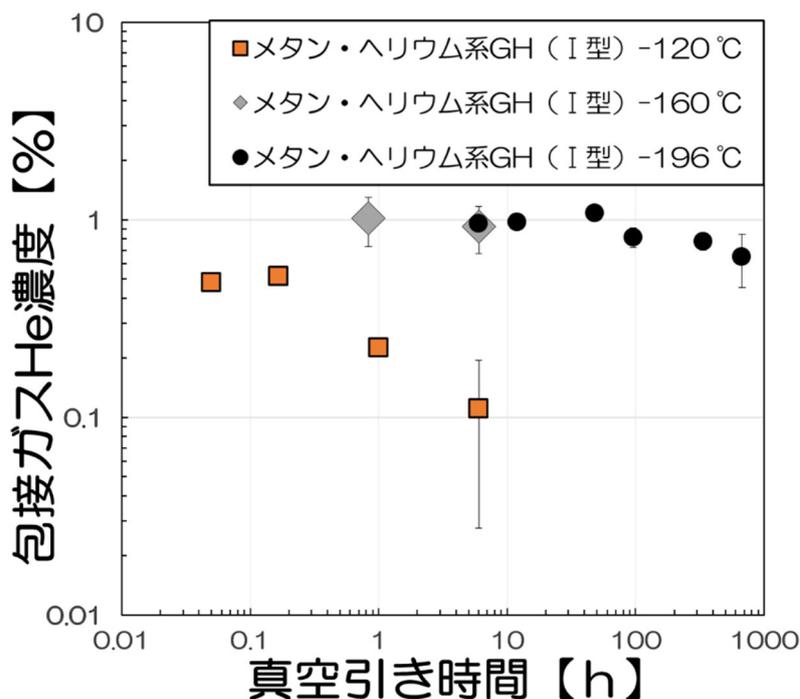


図1 メタン・ヘリウム混合系GH (結晶構造I型) の真空引き時間に対するヘリウム濃度の変化. -196°Cのデータの一部は文献値⁴⁾.

について理解するため、温度条件や結晶構造等を変化させた実験の実施が期待されていた。

本研究では、メタン・ヘリウム混合系に加えて、アルゴン・ヘリウム混合系 (結晶構造II型) の2種類の混合GHを生成し、温度や結晶構造の違いが真空引きによるヘリウム濃度の変化にどう影響するのかを調べた。

2. 実験方法

微粉末状の氷 3 g を実容積 42 mL の耐圧容器に -20°C の低温室内で封入し、液体窒素温度下で容器内の空気を真空引きした。その後、構造I型を生成する場合は高純度メタン (純度 99.99%, 高千穂化学工業)、構造II型を生成する場合は高純度アルゴン (純度 99.999%, エア・ウォーター) を導入し、さらに高純度ヘリウム (純度 99.995%, エア・ウォーター) で加圧した。実験では、メタンないしアルゴン、およびヘリウムの導入量・割合を常に一定とすることで、試料毎で全て同じガス組成のGHを生成することを目指した。その後は、耐圧容器を 0°C まで約6時間かけて昇温させ、微粉末氷からの融解水と高压ガスを接触させる方法でGH結晶を生成した。

耐圧容器に接続した圧力計を用いて生成圧力を確認した後、容器を $+1^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に約半日静置

し、圧力変化からGH結晶の生成を確認した。まず、耐圧容器を 0°C に保ちながら、GH結晶を分解させることなく、水上置換により残ガスを100 mLバイアル瓶に捕集した。その後、耐圧容器を各種冷媒温度に保ちながら、容器内のGH結晶を分解させることなく、真空ポンプで一定時間 (数分~約1ヶ月) 引き続けることで、残ガス (ヘリウムおよび余剰の液化メタンないし固体アルゴン) を完全に排出した。使用した冷媒は、液体窒素 (約 -196°C)、液体窒素+イソペンタン (約 -160°C)、液体窒素+エタノール (約 -120°C) の3種類である。

次に、GH結晶を耐圧容器に封入したまま常温で分解させ、残ガスと同様に包接ガスを100 mLバイアル瓶に水上置換で捕集した。得られた残ガスおよび包接ガス試料については、ポータブルガスクロマトグラフ (CP-4900, Varian) で分析し、各試料のヘリウム濃度を求めた。なお、キャリアガスにはアルゴン (メタン・ヘリウム混合系試料ガス)、および窒素 (アルゴン・ヘリウム混合系試料ガス) を用いた。カラムにはいずれも長さ10 mのモレキュラーシーブ (MS5A) およびポラプロットQ (PPQ) を合わせて使用することにより、メタンないしアルゴン、ヘリウム、酸素、窒素をそれぞれ完全に分離し定量した。

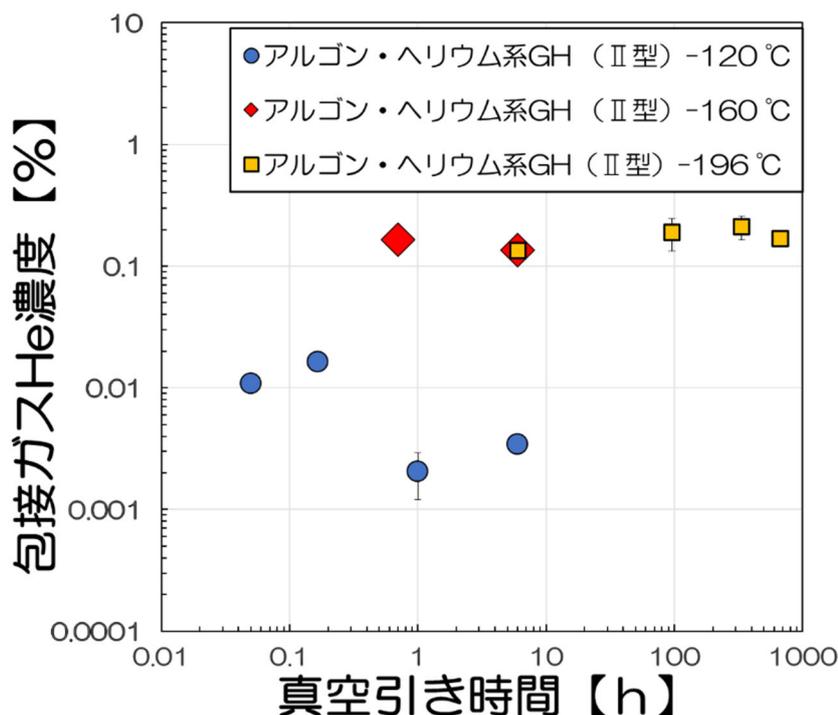


図2 アルゴン・ヘリウム混合系 GH (結晶構造 II 型) の真空引き時間に対するヘリウム濃度の変化.

実験については、それぞれの温度・真空引き時間の条件で複数回実施し、包接ガス中のヘリウム濃度の誤差を評価した。

3. 実験結果

3. 1 メタン・ヘリウム混合系

図1に、構造I型のメタン・ヘリウム混合系 GH について、包接ガス中のヘリウム濃度の時間変化を示す。-196°Cの温度環境下で最大約1ヶ月の間、真空引きを続けたものの、ヘリウム濃度は1%弱を維持しており、時間に対する濃度の低下傾向は小さかった。-160°Cでは最長で数時間程度のデータに留まるものの、やはりヘリウム濃度に顕著な変化はみられなかった。しかしながら、-120°Cでは真空引き開始直後で包接ガス中のヘリウム濃度は既に約0.5%と低めであり、6時間が経過した後、ヘリウム濃度は0.1%のオーダーまで減少していた。

3. 2 アルゴン・ヘリウム混合系

図2に、構造II型のアルゴン・ヘリウム混合系 GH について、包接ガス中のヘリウム濃度の時間変化を示す。メタン・ヘリウム混合系 GH と同様、-196°Cおよび-160°Cでは包接ガス中のヘリウム濃度が約0.2%のままであり、大きな変化は

みられなかった。これに対し、-120°Cでは真空引き開始直後で既に0.01%のオーダーであり、1時間以上が経過すると0.001%のオーダーまで減少した。

4. 考察およびまとめ

メタン・ヘリウム混合系 GH (構造I型) とアルゴン・ヘリウム混合系 GH (構造II型) の結果を比較する(図1・図2)。まず、-160°C以下では包接ガス中のヘリウム濃度が前者は約1%、後者は約0.2%となっている。耐圧容器へのガスの導入割合は両混合系の間で同じであるため、I型に比べII型の方が、ヘリウムが結晶中に取り組みにくいと言える。

保存温度の影響としては、-160°C以下で真空引きを続けても、いずれの結晶構造でもヘリウム濃度の減少はほとんどみられなかった。一方、-120°CではI型・II型ともに真空引き開始後わずか1時間でヘリウム濃度の減少がみられた。このことから、結晶中からのヘリウム脱離に明瞭な温度依存性があることがわかった。この結果は、構

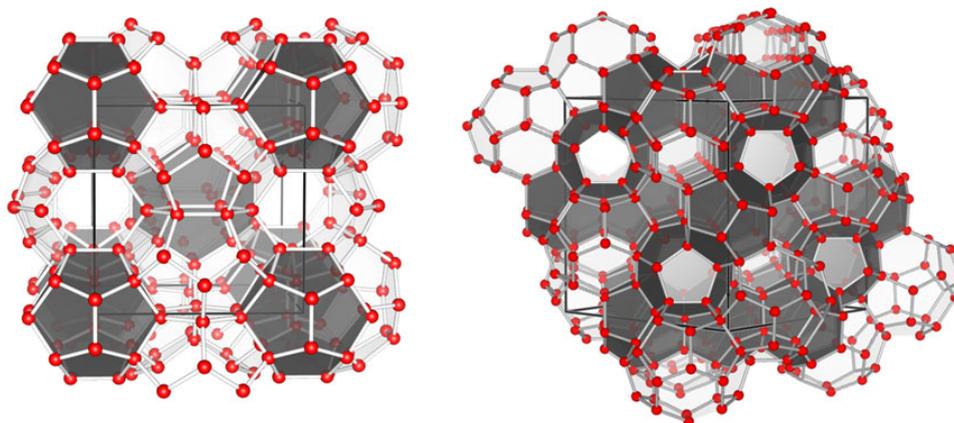


図3 構造I型およびII型ハイドレートのケージ構造ネットワーク。
左：I型，右：II型構造であり，単位格子（黒線）中の小ケージ（黒）と大ケージ（透明）を示している。

造II型の水素ハイドレートに関する先行研究で、分子動力学（MD）計算により、大ケージと小ケージ中の水素拡散速度が温度上昇ともなって増加することが報告されており⁷⁾、本研究の結果と同様の傾向である。また、水素は二原子分子であるのに対し、ヘリウムは単原子分子でその van der Waals 半径 (~0.14 nm) は水素よりも小さく、結晶中をヘリウムは水素よりも早く拡散しうると思われる。一方で、氷結晶中のヘリウムの透過については、ヘリウムの拡散係数が高温になるほど増加するため⁶⁾、温度・圧力条件は異なるものの、本研究の結果もこれに類似していることも留意しなければならない。

今回の実験で注目すべき点は、II型に関してはI型と比較するとヘリウム濃度の減少が大きく、0.2% (-196°C) から 0.002% (-120°C) まで約2オーダー近くのヘリウム濃度の差がみられた点である。この違いは、I型・II型それぞれの結晶構造に起因すると考えられる。すなわち、II型では小ケージ同士がネットワークを構成しているため、ヘリウムが小ケージを伝って拡散しやすいと考えられる(図3)。また、小ケージは大ケージで隔てられているために、メタンが包接された大ケージはヘリウムがケージ間を拡散する障害となりII型のように拡散経路にはなり得ない。

今回の実験結果をまとめると、GH結晶中からのヘリウム脱離過程については結晶構造(I型・II型)で違いがみられ、さらに温度依存性が確認された。今後、GH包接ガス中から検出されるヘリウムが、GH結晶構造内にどのように包接されているかを分光的手法で直接観察できれば、ヘリ

ウムのハイドレート結晶中での安定性の理解が進むものと期待される。

【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) 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.
- 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) 森谷優希, 木村宏海, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2021) : 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. 北海道の雪氷, **40**, 39–42.
- 5) 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.
- 6) 中島亮, 下池昌弥, 東信彦 (2012) 多結晶氷中のヘリウムガス透過量の測定. 雪氷研究大会 (2012・福山) 講演要旨集.
- 7) Saman Alavi and John A. Ripmeester (2007): Hydrogen-Gas Migration through Clathrate Hydrate Cages. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6102–6105.