

## 二種のゲストを含むハイドレートの組成と安定性

奥井智治\* 前田有理子\* 平岡龍三\*\*

Toshiharu OKUI, Yuriko MAEDA and Ryozo HIRAOKA (1998) Composition and stability of hydrates with double guests. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 49 (10), p. 517-526, 10 figs, 1 table.

**Abstracts :** Stability of hydrates is sensitively influenced by their composition of guests. Sometimes even a very small amount of guest changes its equilibria drastically. In this report, relationship between equilibria of hydrates with multiple guests and their composition is described. There are two kinds of guest mixtures, one is from mixed gas and the other from methane and an additive in water phase.

First, equilibria of hydrates from methane and ethane or propane were investigated. It is difficult to measure composition of multiple guests in hydrate phase, because compositions of gas and hydrate phases are different at an equilibrium, and the both change during hydrate formation. A new approach to measure equilibrium composition in hydrate phase by stepwise dissociation and gas analysis is introduced.

Next, effect of contaminants in water phase was investigated. In this report tetrahydrofuran was selected as a typical guest in water phase, so that it might form stable hydrate with methane.

The results indicated that equilibrium condition was drastically changed by small addition of a guest in larger cage, on the other hand, methane in small cages did not affect so much. These results suggested that occupancy of large cages in both I and II structures affects stability of hydrates more strongly than in case of small cages.

### 要 旨

メタンを主成分とし他のゲストが混在するハイドレートについて、混合ガス系、および気相、水相中にそれぞれゲストが存在する系においてハイドレート中のゲスト比率および生成分解平衡曲線の測定を試み、関連を詳細に検討した。その結果、ハイドレートの平衡論的安定性は、主に構造中の大きい空隙を占める成分に支配されることが示された。

### 1. はじめに

近年、ハイドレートは非在来型の天然ガス資源として、あるいは新しいガス貯蔵・輸送手段として注目を集めているが、その魅力は体積比で170倍もの大量のガス

を含むことができるという特性である(松本ら, 1990)。

ハイドレートのガス含有密度は、その結晶構造(I型: McMullan, and Jeffrey, 1965, II型: Mak and McMullan, 1965, H型: Lederhos *et al.*, 1992)により大きく異なり、その構造は主にゲスト分子の大きさにより決定されることが報告されている(Ripmeester and Ratcliffe, 1990)。

また、ハイドレートの利用を考えた場合、その生成分解平衡の温度圧力条件を把握することが非常に重要となるが、この平衡論的特性は結晶構造およびゲストとなる成分により変化し、さらにゲストとなる成分が複数存在する場合、ゲストによっては非常に微量の混在により大きく影響されることが報告されている(Deaton and Frost, 1946)。

したがって、ハイドレートの構造および構成ゲスト比率と生成分解平衡との関連を把握することは、ハイドレートの取り扱い上非常に重要であり、これらの知見はガスハイドレートの資源量の見積もりや、ハイドレート層からのガス生産条件の検討など様々な場面において手

\*東京ガス株式会社フロンティアテクノロジー研究所 (Tokyo Gas Co., Frontier Technology Research Institute, 1-7, Suehiro-cho 1-chome, Tsurumi-ku, Yokohama, 230 Japan)

\*\*石川島播磨重工業株式会社技術研究所 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Research Institute, 1, Shin-Nakahara-cho, Isogo-ku, Yokohama, 235 Japan)

Keywords: Hydrate, Equilibrium, Mixed Gas, Additive, Methane, Ethane, Propane, Tetrahydrofuran, Formation, Dissociation

がかりとなりうるものである。

これまで二種類のゲストを含むハイドレートの生成分解平衡については、混合ガスの気相組成とハイドレートの平衡との関連 (Thakore and Holder, 1987) や、メタンを気相として水相に別のゲストが含まれている場合の平衡の変化 (横井ら, 1993) が報告されているが、これら二種類のゲストを含むハイドレート中の組成と安定性との関連に関する報告例はほとんどない。

本報告では、二つのゲスト成分が共存する場合のハイドレート相中の組成と安定性に関し、まずこれまでに報告されている知見をまとめ、次いでこれに基づいて著者らの考案したハイドレート相中の成分分析方法とその結果を示し、ゲスト比率と生成分解平衡との関連、さらに構造との関連について考察する。共存する状態としては、気相中に混合ガスとして共存する系と、ゲストが気相と水相にそれぞれ存在する系との二つについて検討した。その理由は、これらの系では生成分解過程が異なり、それに伴って組成、平衡の測定方法が異なるためである。

具体的には、混合ガス系としてメタン/エタンおよびメタン/プロパン、また気相と水相中にゲストが存在する系としてメタン/THF のハイドレートについて実験をおこなった。これは、著者らがこれまでメタンを含むハイドレートをより安定に取り扱うための研究においてこれらの組み合わせを利用してきた経緯によるものである。

なお、本報告は平成6年度より9年度までおこなわれた地質調査所との官民連帯共同研究の研究内容に関するものである。本報告中、混合ガスのハイドレートに関する検討については、中間的に報告した既報 (奥井ら, 1997) の内容と一部重複するが、本報告では全体のまとめとして気相、液相両方の場合につき総括的に報告する。

## 2. 二成分のゲストを含むハイドレートの特徴

### 2.1 組成と構造

ハイドレートの構造に関する詳細については他の文献にゆずる (I型: McMullan, and Jeffrey, 1965, II型: Mak and McMullan, 1965, H型: Lederhos *et al*, 1992) が、簡単に言えば、ハイドレートはいくつかの水分子からなる多角形を面とする多面体の空隙が、ゲストとなる分子により占有された結晶構造をしている。本報告では以下、ハイドレート構造の構成単位となる水分子が集まったかご状の多面体を「ケージ (Cage)」と称することとし、I型構造、II型構造に共通する正12面体を「12面体ケージ」、I型構造中の五角形12面と六角形2面による14面体を「14面体ケージ」、II型構造中の五角形12面と六角形4面による16面体を「16面体ケージ」と称

する。

ハイドレートとなりうる成分を二つ含む混合ガスからハイドレートを生成させた場合、その構造は一般に、最も安定なハイドレートを形成する成分によって決定される。このとき、安定なハイドレートを形成する成分は、少量であっても構造に大きく影響する。例えば、メタン97%、プロパン3%からなる混合ガスをハイドレート化させると、プロパンが少量であるにも関わらず、ハイドレート構造はプロパンハイドレートのII型となり、メタンハイドレートのI型にはならない (Thakore and Holder, 1987)。

プロパンは分子径が大きいためII型のハイドレート構造を構成する二種類のケージのうち12面体ケージには入ることができず16面体ケージのみに入るが、この例のようにプロパンが非常に少量であるときには、II型構造中の全ケージのうち4割を占めている16面体ケージすべてをプロパンが満たすことはできない。このような場合には、メタンが16面体ケージにも入っていることがNMRを用いた直接分析によって確認されている (Ripmeester and Ratcliffe, 1988)。メタンはその分子サイズにより、通常、より小さい14面体ケージと12面体ケージに入ってI型構造のハイドレートを生成させるが、この結果は、メタンがII型構造の構成成分となっている場合にはより大きい16面体ケージにも入ることを示したものである。

また、水相中にハイドレートを生成しうるゲストが存在し、ゲストとなりうるガスで加圧した場合には、両方のゲストを共に含むハイドレートが生成するが、この場合にもより安定なハイドレートを生成するゲストにより構造が決定される。例えば単独でII型ハイドレートを生成するテトラヒドロフラン (以下THFと略記する) を水中に混在させ、気相にメタンを用いて加圧した場合には、これら双方を含むハイドレートが生成し、その構造はII型となることが知られている (Ripmeester, 1996)。

### 2.2 ゲスト組成とハイドレートの安定性

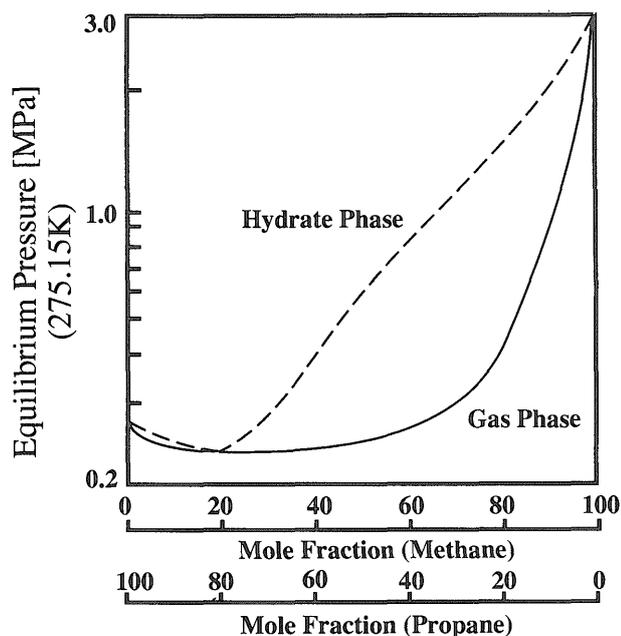
混合ガスハイドレートについては、メタン/エタン、メタン/プロパンなどについて気相組成と安定性に関する測定が数多く行われている (Deaton and Frost, 1946) が、ハイドレート相の組成を考慮した報告は少ない (van der Waals and Platteeuw, 1959)。

混合ガスハイドレートの気相組成と安定性の関連は次のように要約される。単一ガスによるハイドレートの安定性は、安定な順にプロパンハイドレート、エタンハイドレート、メタンハイドレートであり (Sloan, 1990)、メタン/エタン、メタン/プロパンの混合ガスハイドレートの生成分解平衡曲線は、気相の混合比率に応じてそれぞれ単一ハイドレートの平衡曲線の間中に位置する (Deaton and Frost, 1946)。

ハイドレート相の組成と安定性については、メタン/プロパン混合ガスハイドレートの生成分解平衡に関する報告がある (Thakore and Holder, 1987). ただしハイドレート相の平衡曲線はシミュレーションにより求められている. 第1図はこの結果を簡略化し, 模式的に示したものである.

これによると, 気相とハイドレート相とは異なる組成で平衡となる. また, 純粋なプロパンハイドレートよりもむしろ少量のメタンが混在するハイドレートの方がやや安定であり, プロパンにより構成されたII型ハイドレート構造中の小さい空隙である12面体ケージは, 空のままであるよりもメタンにより占有されている方が全体として安定となることが示されている. この組成では気相とハイドレート相との組成は等しく, この組成を境にしてメタン高濃度側では気相のメタン濃度がハイドレート相よりも高く, プロパン高濃度側では気相のメタン濃度はハイドレート相よりも低い.

また, 気相, 水相中にそれぞれゲストが存在する場合の例として THF を水中に混在させ, 気相にメタンを用いて加圧した場合には, 水相中の THF は単独でII型構造の比較的安定なハイドレートを生成しうるので, 気相のメタンが圧力媒体としてのみ機能するのであればハイドレート構造中には取り込まれにくいと考えられるが, 実際には相当量のメタンが取り込まれたハイドレートが生成する. さらに, 生成分解平衡曲線は水相中の THF



第1図 メタン/プロパン混合ガスの気相, ハイドレート相組成と平衡圧 (275.15 K).

(modified from Thakore and Holder, 1987)

Fig. 1 An example of methane-propane VLH equilibrium Pressure vs. gas-phase composition at 275.15 K. (modified from Thakore and Holder, 1987)

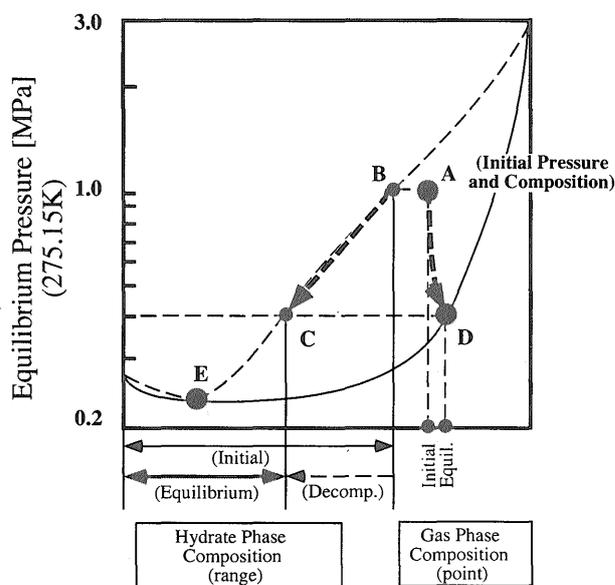
濃度に依存することが報告されており, THF 濃度に応じてメタンの取り込まれ方および安定性が異なることが示された (横井ら, 1993). この結果は, ハイドレート相中の THF/メタン比率と安定性との間に関連があることを示唆するものである.

## 2.3 二成分のゲストを含むハイドレートの生成, 分解過程と平衡

### 2.3.1 混合ガス系

混合ガスと水とを接触させる方法でのハイドレートの生成過程については既報 (奥井ら, 1997) で詳細に述べたとおりである.

生成したハイドレート相中には, 単独でより安定なハイドレートを生成する成分 (ハイドレートを生成しやすい成分) が多く含まれるように分配が起きるので, 気相組成はハイドレートの生成が進むに従い最初に導入したガス組成から次第に変化し他方の成分 (ハイドレート化しにくい成分) の濃度が上昇する. メタン/プロパン混合ガスを原料としてハイドレートを生成させる過程について第2図を例に述べる. A 点を出発点として, 生成するハイドレートはより安定なハイドレートを生成するプロパンを多く含み, その結果気相中のメタン濃度は上昇する (D 点へ). ハイドレート生成が進行するにつれて気相中のメタン濃度は連続的に上昇し, 気相組成の変化と圧力の下降に対応して, 生成しうるハイドレート組成の幅も変化し, この方法では最終的に生成したハイドレート



第2図 メタン/プロパン混合ガスハイドレート生成過程における気相, ハイドレート相組成の変化.

Fig. 2 Composition transition of gas and hydrate phases during hydrate formation from methane and propane mixture.

は最も安定な組成 (E 点) を中心に様々なゲスト組成の混合物となる。

本報告において実験的に生成させたハイドレートは主として塊状の固体であるので、各段階で生成した様々な組成のハイドレートが偏在した状態であると考えられる。ゲスト組成が位置によらず均一なハイドレートを生成させるには、ハイドレート生成過程において、固体全体をむらなく粉砕し、じゅうぶんな時間をかけて混合することが有効であると考えられるが、本報告ではそのような工夫は行っていない。

次に、こうして生成した各種組成の固相が遍在するハイドレートを分解させた場合、例えばある平衡状態からガスを抜き出して圧力を下げると、メタンを多く含むガスが系外に放出される一方で、一部のハイドレートの分解によりややプロパン濃度の高いガスが発生し、系内の気相中のプロパン濃度は上昇する。ハイドレートの分解は、あらかじめ遍在していたゲスト組成の異なるハイドレートのうち、気相よりはメタン濃度は低いが、その中でも比較的メタンを多く含んだ、より不安定なハイドレートが圧力の低下により先に分解する。この結果、様々なゲスト比率が偏在する固体ハイドレート全体の平均としてメタン比率が下がり、プロパン比率が上昇することになる。

こうして、気相もハイドレート相も共にプロパン濃度

が高い状態で別の平衡に達し、ガスを抜き出すたびに別の平衡が現れる (第3図)。

さらに厳密に測定するためには、前述の通り生成段階からハイドレート全体を常に粉砕、混合することによりゲスト組成の均一化を図り、さらにガスを抜く際にも粉砕、混合しながら各段階にじゅうぶんな時間をかけてハイドレート相中のゲスト組成を均一化する必要がある。本報告では、ある気相組成に対応したハイドレートの平衡圧力をより容易に測定する手法として、ハイドレート相の組成が偏在したままで生成分解を行い平衡を測定する手法を用いた。

また、その気相組成に対して平衡関係にあるハイドレート相の組成は既報 (奥井ら, 1997) の通り段階的に圧力を抜き出して分解させた気相の組成変化から求めており、気相組成に応じて一部分解するハイドレートのゲスト組成が毎回変化することに対応している。測定法の詳細は次節で述べる。

### 2.3.2 気相、水相中にそれぞれゲストが存在する系

本来この場合についてはいろいろな組み合わせが考えられるが、ここでは本報告で扱った、気相中にメタン、水相中に THF が存在する系を例に、水相中のゲストが安定なハイドレートを生成する場合について述べる。

水中の THF はメタンの加圧により容易にハイドレート化し、じゅうぶんな攪拌下では THF が混在している水とメタンの接触によりハイドレートが生成する。このとき、温度圧力条件がメタンのみのハイドレートの生成分解平衡線よりも十分高圧、低温 (メタンハイドレート生成領域) であれば、メタンのみのハイドレート、THF とメタンを共に含むハイドレート、およびメタンを含まない純 THF ハイドレートの3種類のハイドレートが生じることになる。圧力を下げる、あるいは温度を上昇させることによりメタンハイドレートの分解領域になると、メタンハイドレートは分解して THF とメタンを共に含むハイドレートおよび THF のハイドレートの混在した状態となる。

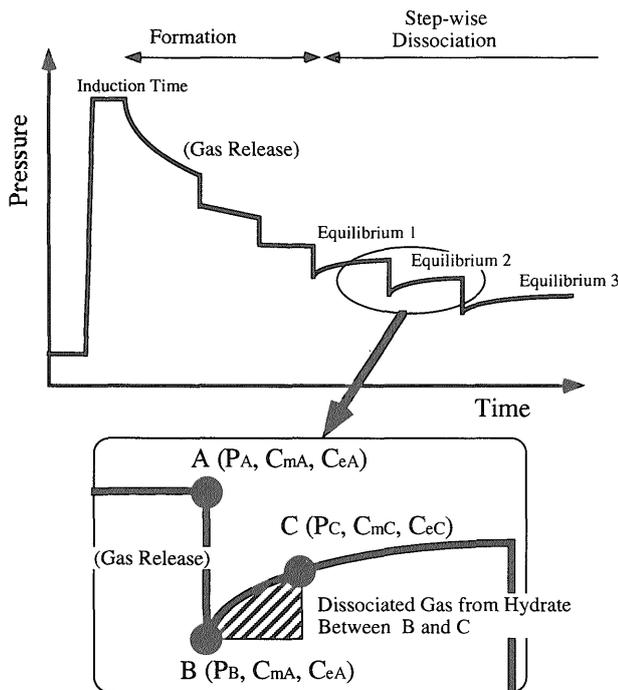
一方、こうして生成させたハイドレートが分解しても、気相中にはメタンしか放出されないで気相中の組成は変化しない。

## 2.4 ハイドレート相中の組成および平衡測定

### 2.4.1 混合ガス系

この項については既報 (奥井ら, 1997) のとおりである。

混合ガスから生成したハイドレートは2.3.1で述べた通り様々な組成のハイドレートの混合物となっていると考えられるため、ある組成の気相に対して平衡関係にあるハイドレート組成の測定は困難である。生成したハイ



$$CmH = (PC \cdot CmC - PB \cdot CmA) / (PC - PB)$$

第3図 段階的分解によるハイドレート相組成の測定。  
Fig. 3 Composition measurement of guests in hydrate phase by stepwise dissociation.

ドレート分解ガスの気相分析からはバルク全体の平均組成しか測定されず、分光学的手法による直接分析からは特定部分の組成のみが測定される。

このため、ハイドレートを生成させた状態のまま、ある段階でわずかにガスを系外に放出することにより圧力を下げ、その際にガス組成を分析し、ある時間経過後に再度ガス組成を分析することにより、わずかな圧力低下による分解ハイドレートの組成を計算し、これをその温度圧力での平衡ハイドレート組成とすることを検討した。

メタン/エタン混合系を例に、段階的な分解によるハイドレート組成計算方法を第3図に示す。温度一定の条件で、A点(圧力 $P_A$ )における、気相のメタンとエタンの平衡ガス組成をそれぞれ $C_{mA}$ ,  $C_{eA}$  ( $=1-C_{mA}$ ) とし、わずかに圧力を抜いたB点(圧力 $P_B$ , ただし組成は $C_{mA}$ ,  $C_{eA}$ のまま)から、短時間経過後のC点(圧力 $P_C$ )におけるガス組成をそれぞれ $C_{mC}$ ,  $C_{eC}$  ( $=1-C_{mC}$ ) とすると、点BCの間に分解したハイドレートのメタン組成 $C_{mH}$ は次式で表される。

$$C_{mH} = (P_C \cdot C_{mC} - P_B \cdot C_{mA}) / (P_C - P_B) \dots\dots\dots(式1)$$

なおこのとき、点BCの間に分解したハイドレートのエタン組成 $C_{eH}$ は、

$$C_{eH} = 1 - C_{mH} \dots\dots\dots(式2)$$

となる。

ただしこの方法は、経験的にハイドレートの分解は生成よりもある程度速いという前提に基づいて、分解したガス組成がその時点での平衡ハイドレート組成になるものと考えている。このため、測定は速やかに行う必要がある。長時間経過すると、圧力はほとんど同じであるた

め再びその組成に近いハイドレートが生成して分解前とほとんど同じガス組成で新たな平衡状態になり、単なる平衡気相組成分析を行っていることになる。

2.4.2 気相, 水相中にそれぞれゲストが存在する系

この系ではTHFとメタンを共に含むハイドレートとTHFのみのハイドレートが生成しうが、THFのみのハイドレートが生成しても、その生成分解はメタンの出入りを伴わないので、メタン圧力の変化から測定した生成分解平衡は、THFとメタンを共に含むハイドレートのものである。この場合の生成、分解過程で、もし生成に伴いハイドレート中のゲスト比率が変化すると組成の分析は混合ガスよりもさらに複雑である。例えば混合ガスの例と同様に考えると、わずかに圧力を下げてハイドレートを分解させた際の分解ガス量を測定し、さらにその分解に伴い生じたごく少量のTHF水を何らかの方法で取り出し、THF濃度を測定するといった方法を取らなくてはならない。

従ってこちらの系については、あるTHF濃度についてメタン加圧により生成したハイドレートを全部分解させてTHF濃度とメタン量を測定する方法により、バルク全体としての平均組成を求めて、平衡との関連を検討することとした。

3. 実 験

以上の検討に基づき、本報告では、以下の二つについて実験をおこなった。

まず混合ガスについては、気相に第1表に示す数種類の組成の異なるメタン/エタン、およびメタン/プロパン

第1表 原料混合ガス組成。

- a. メタン/エタン混合ガス
- b. メタン/プロパン混合ガス

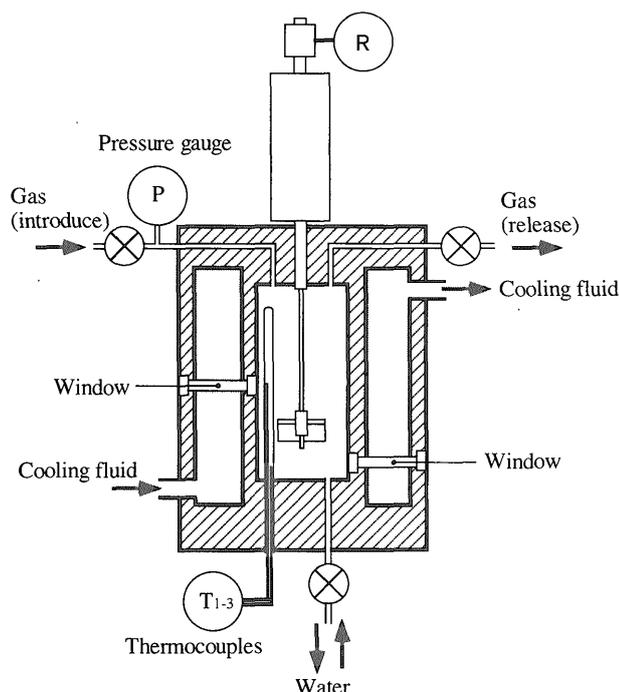
Table 1 Introduced gas composition.

- a. methane/ethane mixture
- b. methane/propane mixture

	Concentration [ % ]							
Methane	98.95	93.90	92.84	74.89	59.82	40.07	20.70	0.10
Ethane	1.05	6.10	7.16	25.11	40.18	59.93	79.30	99.90

b.

	Concentration [ % ]						
Methane	99.80	98.04	80.00	50.35	30.31	9.98	
Propane	0.20	1.96	20.00	49.65	69.69	90.02	



第4図 生成分解装置概略。  
Fig. 4 Pressure vessel for hydrate formation and dissociation.

の混合ガスを用いてハイドレートを生成させた後、段階的にハイドレートの分解を行い、各段階の前後で気相の組成を分析する事により、各段階で分解したハイドレート組成の計算を試みた。

次に気相、水相にゲストが存在する系については、水相に THF を様々な濃度で加え、これをメタンで加圧して生成させたハイドレートについて、全体を分解させてメタン量を測定し、初期 THF 濃度と分解ガス量からハイドレート中の平均組成を求めた。

### 3.1 装置

装置の概略を第4図に示す。生成容器（高压化学製）は二重構造となっており、内側が生成を行う部分（空間容積 627 ml）、外側はジャケット式での温度調節を行うための冷媒の流路となっている。また、内部を攪拌するための攪拌翼を備え、さらに内部を直接観察するための窓を、装置中央部と底部の二組備えている。

ガス分析は、生成容器から、両側にバルブを有する SUS 製チューブ（1/4 インチ径、長さ 20 cm）に内部気相を導入してサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィー（島津製作所製 GC-8A）により行った。

### 3.2 ガスおよび試薬

メタン/エタン、およびメタン/プロパン混合ガスは、あらかじめ成分比率を調整してポンベに詰め、組成分析したもの（成分を表1に示す、日本酸素製）を用いた。

水は、水道水を限外濾過の後蒸留した、電導度  $1\text{ S}^{-1}$  以下のものを用いた。THF は、東京化成製（特級）を用いた。

### 3.3 方法

#### 3.3.1 混合ガス系

##### (1) ハイドレート生成

生成容器に水 150 ml を導入し、気相部分を窒素で 1.0 MPa まで加圧し大気圧まで放出することを3回繰り返すことによりパージした。冷媒による装置の冷却が安定した後、所定のメタン/エタン混合ガスを、同様に 1.0 MPa 程度（混合比により異なる）まで加圧して放出することを3回繰り返した後、混合比に応じてハイドレート生成平衡曲線よりも高い圧力まで導入し、容器内の攪拌翼により毎分 1,000 回転で攪拌した。ハイドレートの生成は、気相圧力の低下、および窓からの直接観察により確認した。

##### (2) ハイドレート分解およびガス組成分析

十分な量のハイドレートを生成させた後、大気に通ずるバルブを徐々に開き、0.5 MPa 以下の圧力幅に区切った段階的な気相の放出により分解を行った。その都度気相の一部をサンプリングして気相のガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析し、成分の変化分を求め、2.4 に示した方法により各段階で分解したハイドレートのゲスト組成をそれぞれ計算した。

#### 3.3.2 気相、水相中にそれぞれゲストが存在する系

##### (1) ハイドレート生成

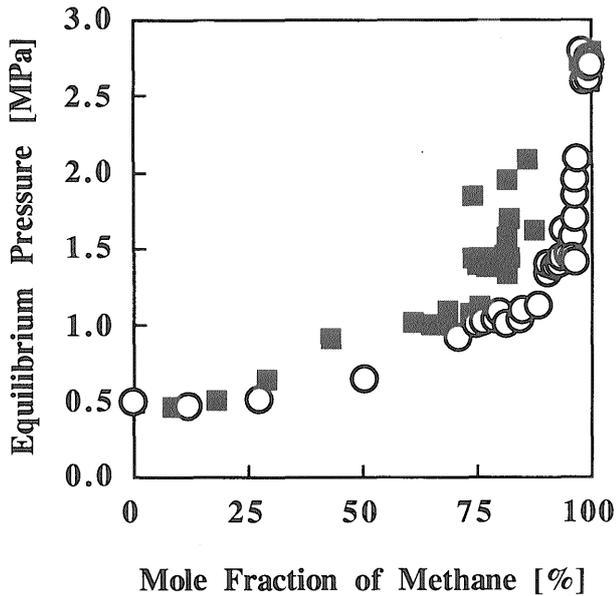
あらかじめ所定の濃度になるよう THF を水と混合し、150 ml を生成容器内に導入した。以下、導入ガスに純メタンを用いて、上記 3.3.1(1)の混合ガスと同様の手順でハイドレートを生成させた。

##### (2) ハイドレート分解および組成分析

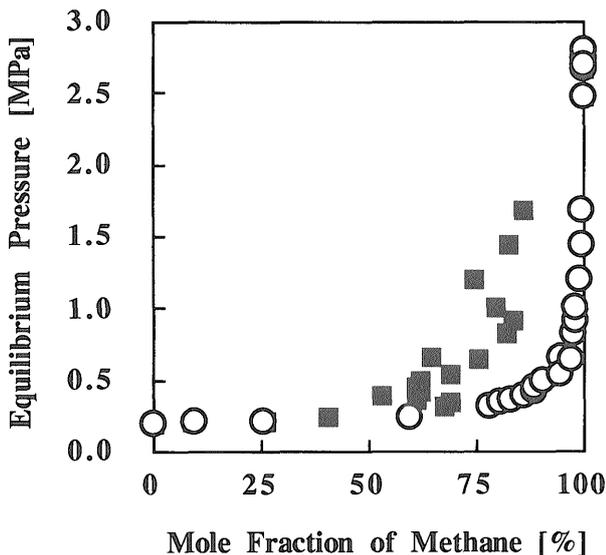
十分な量のハイドレートを生成させた後、大気に通ずるバルブを徐々に開き、0.5 MPa 以下の圧力幅に区切った段階的な気相の放出により分解を行った。

時間に対して圧力の低下が続く限り生成状態と見て段階的な放出を繰り返す。時間に対して圧力の回復が見られた段階でバルブを閉め、その後圧力が安定した時点での温度圧力を生成分解平衡点とした。

次に、まず容器内圧力を利用して容器下部から残った自由水および含まれる THF を抜き出した後、さらに放出ガス量を測定しながら圧力を解放することによりハイドレート全量を分解させた。放出ガス量から、THF の抜き出し終了時点での圧力及び空間部分の体積より求めた容器内の気相メタン量を差し引いて分解ガス量とし、分解後の THF を含む水の量を測定し、最初に調製した濃度から分解水量および THF 量を求めた。



第5図 メタン/エタン混合ガスハイドレートの組成と平衡圧 (274.15 K).  
○ 気相 ■ ハイドレート相  
Fig. 5 Equilibrium pressure vs. composition of methane and ethane in gas phase and hydrate phase at 274.15 K.  
○ Gas phase ■ Hydrate phase



第6図 メタン/プロパン混合ガスハイドレートの組成と平衡圧 (274.15 K).  
○ 気相 ■ ハイドレート相  
Fig. 6 Equilibrium pressure vs. composition of methane and propane in gas phase and hydrate phase at 274.15 K.  
○ Gas phase ■ Hydrate phase

#### 4. 結果及び考察

##### 4.1 混合ガス系

1°Cにおける気相およびハイドレート相の組成の測定

結果を第5図 (メタン/エタン混合ガス) および第6図 (メタン/プロパン混合ガス) に示す。縦軸は平衡圧である。

##### 4.1.1 気相とハイドレート相の組成

メタン/エタン, メタン/プロパンともに, 広い濃度範囲で気相のメタン濃度が高く, 安定なハイドレートを生成する成分がハイドレート相中に高濃度に分配されて平衡になることが示された。

##### 4.1.2 組成と構造

また, メタン, エタンハイドレートはともにI型であるため, 全般にわたりI型ハイドレートが生成したものと考えられるが, プロパンハイドレートはII型であるため, メタン/プロパン系においてメタン高濃度側ではI型のメタンハイドレートの生成が期待されたにもかかわらず, 本測定ではメタンが99%の高濃度側においても生成したハイドレートの分解ガスからはプロパンが検出され, また平衡時の気相のメタン濃度は原料ガスを上回っており, II型構造生成によるプロパン吸収が示された。メタンハイドレートのみが生成すれば気相のプロパンが増加するはずであるがそのような現象は確認されなかった。メタンが主成分のガスであっても, きわめて少量のプロパンの共存によりその構造はII型になっていると考えられる。

##### 4.1.3 組成と安定性

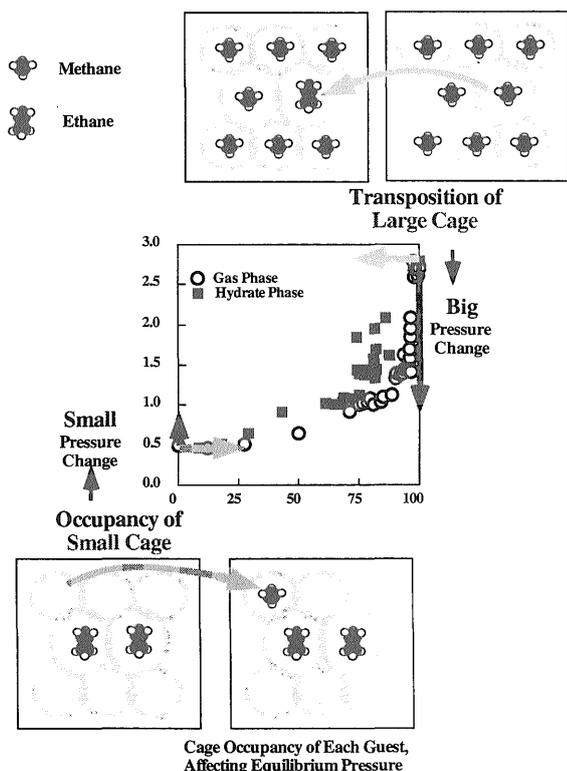
メタン/エタン系 (第5図), メタン/プロパン (第6図) のいずれにおいても, メタンが高濃度の領域ではエタンやプロパンのわずかな増加により平衡圧は急激に低下して安定なハイドレートとなるのに対し, 逆にエタンやプロパンが高濃度の領域では, メタンの比率が多少増加しても平衡圧はほとんど変化せず, 安定性にあまり変化がないことを示している。

この結果から, I型構造でもII型構造でも, ハイドレート全体の安定性は構造中の大きいケージ (I型構造では14面体, II型構造では16面体) の占有状態に大きく左右され, 小さい12面体ケージの占有状態にはあまり影響されないと考えられる。以下, 各ケースについて考察した。

##### (1) メタン/エタン系

まずメタン/エタン系では, メタンハイドレートもエタンハイドレートもともにI型構造をとるので混合ガスのハイドレートもI型となる。

メタンは14面体と12面体のケージの両方に入るのに対してエタンは分子が大きく14面体ケージにしか入らないため, メタンが高濃度の領域では12面体ケージがメタンにより占められ, 14面体ケージもほとんどメタンにより占有され, その中の一部がエタンにより置換され



第7図 メタン/エタン混合ガスハイドレートの大小ケージの占有状態と安定性。  
Fig. 7 Relationship between stability and cage occupancy of hydrate from methane/ethane mixture.

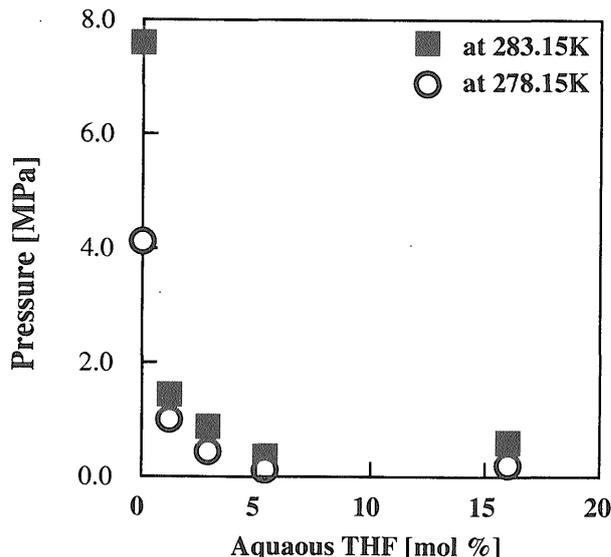
たハイドレートが生成していると考えられる。逆に、エタンが高濃度の領域では、14面体ケージがエタンにより占有され、12面体ケージはほとんど空で、一部がメタンにより占有されたと考えられる。

今回の結果とあわせて考えると、14面体ケージのメタンからエタンへのわずかな置換により平衡圧が大きく下がり安定なハイドレートが生成したのに対し、空の12面体ケージがメタンで満たされたことによる平衡圧の変化は小さかったことになる。第7図にこの様子を模式的に図示した。

#### (2) メタン/プロパン系

次に、メタン/プロパン混合ガスの場合、メタンが高濃度の領域においてもハイドレートはII型構造になっていたので、この時、すでに報告されているように16面体ケージにはメタンが入っている (Ripmeester and Ratcliffe, 1988) とすれば、この場合についてもメタン/エタン系と全く同様に考えることができる。

すなわち、II型構造中の16面体ケージのメタンがプロパンで置換されることによる平衡圧の低下は大きく、プロパンハイドレート中の12面体ケージのメタンによる充填率の増加は平衡にあまり影響しなかったことになる。



第8図 メタン/THF ハイドレートの水中 THF 濃度と平衡圧 (278.15 K, 283.15 K)。  
Fig. 8 Equilibrium pressure vs. concentration of tetrahydrofuran in water phase at 278.15 K and 283.15 K.

## 4.2 気相、水相中にそれぞれゲストが存在する系

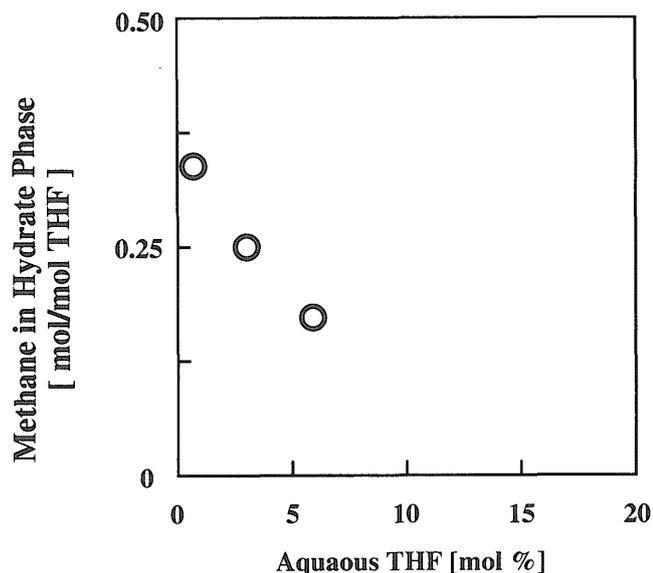
### 4.2.1 組成と構造

水相に THF を混在させ、メタンにより加圧して生成させたハイドレートの 278.15 K, 283.15 K における生成分解平衡圧の THF 濃度依存性を第8図に示す。温度によらず同じ濃度で平衡圧に極小点があることが示された。この濃度 (約6%) はモル比で THF/水=1/17 の比率となる濃度であり、THF と水のみでII型構造を構成する際の比率に等しい。この結果から、これら THF とメタンを共に含むハイドレートの構造はII型構造であり、THF と水とが釣り合う比率で混在するとき最も安定になったと推察される。それ以上の濃度では水よりも THF が過剰となり、逆に阻害剂的な影響を及ぼしていると考えられる。

### 4.2.2 組成と安定性

分解ガスから求めたメタン量、分解後に残った水相の量および最初に導入した THF 濃度とから計算した、メタンの THF に対するモル比 (生成したハイドレート全体の平均として) を、THF 濃度に対してプロットした (第9図)。この結果から、水相中の THF 濃度が高い場合には、ハイドレート中に含まれるメタンが少なくなることが示された。

この結果を安定性と合わせて考えると、THF 濃度の増加に伴い、THF に対するメタンの含有率は下がり、それに伴いハイドレートは急激に安定になっていることになる (第8図)。通常、ケージの充填率が低くなるとハイドレートは不安定になると考えられるが、今回の結果は



第9図 メタン/THFハイドレートの水中THF濃度とハイドレート相中のメタン/THFモル比。  
Fig. 9 Composition of methane and tetrahydrofuran in hydrate phase vs. concentration of tetrahydrofuran in water phase.

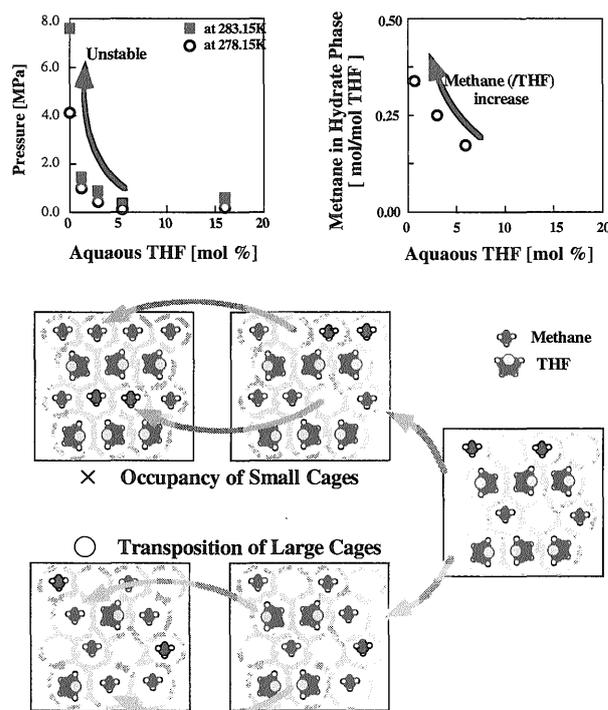
逆である。この現象は、混合ガスのメタン/プロパン系の場合と同様に、THF濃度が低い濃度領域においては、II型構造の16面体ケージにメタンが入るために起きたと推察される。

すなわち、THF濃度が高い状態（II型を形成するTHF/水=1/17を上限とする）ではII型構造中の16面体ケージの多くがTHFによって占められ、単独でも安定なII型のTHFハイドレートと同様に12面体の多くが空のままでも安定であるが、THF濃度が低くなるにつれ、プロパンハイドレートの場合と同様に少量のTHFでも全体はII型構造となっているにもかかわらず、その16面体ケージはメタンで占められるようになり、その結果全体としてが不安定になっていると推察される。第10図はこの説明図で、THFの濃度が低くなるにつれて、ハイドレート中のTHFに対するメタン比率が増加し、なおかつ不安定となる結果について、THFの小ケージのメタン充填によりメタン含有率が増えていると仮定するとこの現象が説明できず、構造中のTHFがメタンに置換されると仮定することにより両方の現象が説明できることを模式的に示したものである。

### 4.3 大小ケージの占有状態と安定性

以上のように考えると、I型、II型の構造や、気相や水相中などゲストの存在形態は異なっても、ハイドレートの安定性は大小ケージの占有状態、特に大ケージの占有状態により大きく左右されると考えることができる。

今回検討したいずれのケースにおいても、ハイドレートが生成するには大ケージ中のゲストは高い充填率で満



第10図 メタン/THF混合ハイドレートの大小ケージの占有状態と安定性。  
Fig. 10 Relationship between stability and cage occupancy of hydrate from methane/tetrahydrofuran mixture.

たされなくてはならず、特にII型構造の場合には通常は小さすぎてフィットしないメタンが入ることもある。ハイドレート全体の安定性は大ケージにフィットするサイズのゲスト比率により大きく変化すると考えることができる。

一方、I型、II型構造に共通する小ケージである12面体ケージについては、ゲストのサイズのフィットのみならず占有の有無も安定性には大きく影響しない。さらに場合によっては、ある比率で満たされない方がわずかに安定である場合もあると考えられる。例えばメタン/プロパン系で、ハイドレートが最も安定となる比率は大小ケージにプロパンとメタンがそれぞれ満たされた比率よりもプロパン側に測定されることが報告されている(Thakore and Holder, 1987)。小ケージにプロパンは入り得ないので、プロパンリッチなハイドレートはある割合で小ケージが空の方が安定であることを意味する。

近年、ハイドレートを構成する大小ケージについて、メタンハイドレート中の大ケージの占有率はほぼ100%に近いが小ケージの占有率は80%程度であることを示すラマンスペクトル分析結果(Uchida *et al*, 1996)、あるいは大小ケージのうち小ケージのみが自立的に安定であることを示す水クラスターのマスマスペクトル分析結果(Yamamoto *et al*, 1996)などが報告されている。

これらの知見と今回の結果をあわせて考えると、小ケージはメタンの占有に関係なく空のままでもある程度

安定であるためにその占有率はハイドレート全体の安定度にあまり影響せず、大ケージは単独では存在できないためにその占有率や占有ゲストによる安定度の違いがハイドレート全体の平衡論的安定度に大きく寄与しているのではないかと推察される。

本報告ではこれらガス分析の結果から生成したハイドレート構造の推察を行ったが、本来ハイドレートの構造決定は、X線回折やNMRなどの直接分析により行われるべきであり、現在、並行してこれら直接分析を検討している。

## 5. ま と め

メタン/エタン、メタン/プロパンの混合ガス、およびメタン/THFのハイドレートについて、段階的な分解の前後のガス組成分析からハイドレート相の組成の計算を行った結果、ハイドレートの平衡論的安定性は構造中の大きい空隙を占める成分に強く支配されることが示された。

本研究は、官民連帯共同研究において実施されたものである。

## 文 献

Deaton, W.M. and Frost Jr., E.M. (1946) : Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Line. *U. S. Bureau of Mines Monograph*, 8 Washington, D.C.

Lederhos, J.P., Mehta, A.P., Nyberg, G.B., Warn, K.J. and Sloan, E.D. (1992) : Structure H Clathrate Hydrate Equilibria of Methane and Adamantane. *AIChE Jour.* **38**, 1045-1048.

松本 良, 奥田義久, 青木 豊 (1994) : 「メタンハイドレート」, 日経サイエンス社

Mak, T.C.W. and McMullan, R.K. (1965) : Polyhedral Clathrate Hydrates X : Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide. *Jour. Chem. Phys.*, **42**, 2732-

2737.

McMullan, R.K. and Jeffery, G.A. (1965) : Polyhedral Clathrate Hydrates XVI : The Structure of Ethylene Oxide Hydrate. *Jour. Chem. Phys.*, **42**, 2725-2732.

奥井智治, 前田有理子, 平岡龍三 (1997) : 混合ガスハイドレートの組成と安定性. *地質ニュース*, 510.

Ripmeester, J.A. (1996) : 私信

Ripmeester, J.A. and Ratcliffe, C.I. (1988) : Low-Temperature Cross Polarization / Magic Angle Spinning <sup>13</sup>C NMR of Solid Methane Hydrates : Structure, Cage Occupancy, and Hydration Number. *Jour. Phys. Chem.*, 92-2, 337-339.

Sloan Jr., E.D. (1990) : "Clathrate Hydrates of Natural Gas", MerceL Dekker, Inc., New York NY

Thakore, J.L. and Holder G.D. (1987) : Solid-Vapor Azeotropes in Hydrates in Hydrate-Forming Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 462.

Uchida, T., Takagi, A., Hirano, T., Narita, H., Kawabata, J., Hondoh, T. and Mae, S. (1996) : Measurements on Guest-Host Molecular Density Ratio of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Hydrates by Raman Spectroscopy. *Proc. 2nd NGH*, 335-339.

van der Waals, J.H. and Platteeuw, J.C. (1959) : Clathrate Solutions : III-C-(2), Ternary Systems. *Adv. Chem. Phys.*, 44-55.

Yamamoto, Y., Wakisaka, A., Saito, T. and Akiya, T. (1996) : Measurement of the Hydrate cluster by the Liquid Molecular Beam Mass Spectrometry. *Proc. 2nd NGH*, 355.

横井誠一, 奥井智治, 川崎達治, 高橋哲郎, 立岩幹雄, 横山成男 (1993) : メタンハイドレートの平衡移動. *日本化学会誌*, **4**, 387-394.

(受付 : 1998年 6月 29日 ; 受理 : 1998年 7月 17日)