

ガスハイドレートの相平衡条件推定のための統計熱力学的モデルの構築

前川竜男* 今井 登*

TATSUO MAEKAWA and NOBORU IMAI (1997) Statistical thermodynamic modeling to estimate the phase equilibrium conditions of gas hydrate. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 48 (12), p. 645-651, 6 figs, 1 table.

Abstract: The understanding of the phase equilibrium conditions of natural gas hydrates is essential for the estimation of potential resources of gas hydrate, which can be predicted not only from laboratory experiments but also by statistical thermodynamic models. We have developed the statistical thermodynamic model of gas hydrate based on the theory presented by van del Waals and Platteeuw (1959). We have estimated the two important parameters, $\Delta\mu_{w,o}^L$ and $\Delta h_{w,o}$, using the equilibrium conditions for methane hydrate as determined by laboratory experiments. We obtained optimal values of 1247 J/mol and -4951 J/mol for these parameters, respectively.

要 旨

天然ガスハイドレートの相平衡条件は、ガスハイドレートの資源量を評価する際、必要であり、数多くの合成実験の他、統計熱力学的モデルからも天然ガスハイドレートが安定に存在する温度・圧力条件の検討が行われている。本研究では、van del Waals and Platteeuw (1959) のモデルを基にメタンハイドレートの統計熱力学的モデルを構築した。また、ガスハイドレートの相平衡条件の算出に重要な2つのパラメータ ($\Delta\mu_{w,o}^L$, $\Delta h_{w,o}$) を、合成実験より求めたメタンハイドレートの相平衡条件から推定した。その結果、 $\Delta\mu_{w,o}^L$, $\Delta h_{w,o}$ の値としてそれぞれ1247J/mol, -4951J/mol が最適値であると推定した。

1. はじめに

近年、高緯度地方の永久凍土下の堆積物中や大陸周辺海域の深海堆積物中の低温・高圧環境で天然ガスハイドレートが広範囲に存在していることが知られるようになった (Kvenvolden, 1988)。天然ガスハイドレートには、メタンを主成分とする天然ガスが大量に濃集しており、将来のエネルギー資源としての利用が期待されている。天然ガスハイドレートがどのような温度・圧力条件で安定に存在するかを調べるため、実験室内でのガスハイドレートの合成実験がこれまでさかんに行われてきた (Dickens and Quinby-Hunt, 1994; Maekawa *et al.*, 1995)。その結果、天然ガスハイドレートに含まれる天然ガスの組成や水に溶解している塩類の濃度等が、天然ガスハイドレートの相平衡条件に影響を与えることが明

*地殻化学部 (Geochemistry Department, GSJ)

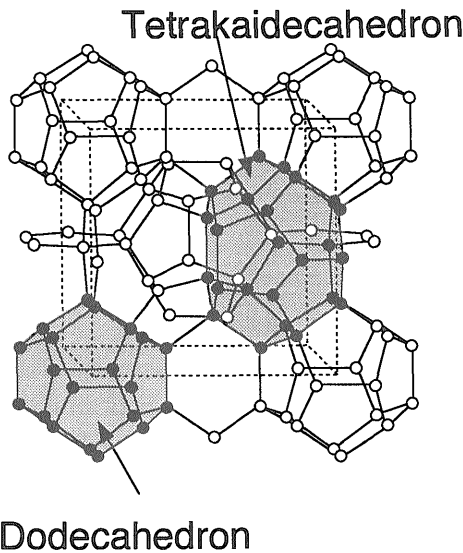
らかになった。

このような天然ガスハイドレートの様々な室内合成実験の他に、ガスハイドレートの統計熱力学的モデルを構築し、理論的計算によりその相平衡条件を求める研究が行われている。このモデルを用いると多成分の天然ガスを内包するガスハイドレートや任意の塩分濃度の塩水と共存するガスハイドレートの相平衡条件を、室内合成実験を行わなくてもコンピュータ計算のみで容易に推定できる可能性がある。本研究では、これまで行われたメタンハイドレートの合成実験の結果から、van del Waals and Platteeuw (1959) の包接化合物のモデルを基に、メタンハイドレートの統計熱力学的モデルを構築する。

2. ガスハイドレートの結晶構造

ガスハイドレートはメタン等のガスと水から構成される氷様の固体結晶で、包接化合物 (クラスレート) の一種である。その結晶は水分子が構成する籠状立体格子の大きな空隙にガス分子が取り込まれた構造をしている。ガスハイドレートには3種類の異なる結晶構造が存在し、それぞれ構造I、構造II、構造Hと呼ばれている。天然には、構造Iと構造IIの結晶構造のガスハイドレートが存在することが知られている。内包されたガス分子がメタンであるメタンハイドレートは構造Iの結晶構造をつくる (第1図)。この結晶は、等軸晶系に属し、単位胞の大きさが12.0Åで、46個の水分子が2個の12面体と6個の14面体を含む籠状立体格子を形成している。12面体および14面体の2種類の空隙の大きさはそれぞれ5.2Å, 5.9Åであり、メタン分子はこれら多面体の空隙中に取り込まれている。

Keywords: gas hydrate, clathrate hydrate, statistical thermodynamic modeling, phase equilibrium condition.



第1図 メタンハイドレートの結晶構造(構造I).
(McMullan and Jeffrey, 1965)
Fig. 1 Crystal structure of methane hydrate (Structure I).
(McMullan and Jeffrey, 1965)

3. ガスハイドレートの統計熱力学的モデルの構築

3.1 平衡状態での化学ポテンシャル

ガスハイドレート結晶中の水分子と液相中の水分子の化学ポテンシャルが等しいとき、両者は平衡状態にある。 μ_w^H と μ_w^L をそれぞれガスハイドレート結晶中と液相中の水分子の化学ポテンシャルとすると、両者が平衡状態にあるとき、次の関係式を満たす。

$$\mu_w^H = \mu_w^L + RT \ln a_w \quad - (1)$$

ここで R は気体定数、 T は温度、 a_w は水の活量である。この時の温度・圧力がガスハイドレートの相平衡条件である。

実際のガスハイドレート結晶は、水分子のつくる籠状立体格子の空隙にガス分子が取り込まれた構造をしている。ここで、水分子だけで構成され、ガスを内包しない空のガスハイドレート結晶(empty hydrate)を仮定する。このempty hydrateの化学ポテンシャルは結晶構造のみに依存し、内包されるガスの種類に依存しないため、ガスハイドレートおよび液相中の水分子の化学ポテンシャルはempty hydrateの空隙に任意のガス分子が取り込まれることによって生じる化学ポテンシャルの変化で記述することができる。また、メタン・エタン・二酸化炭素等の同じ結晶構造をつくるガスハイドレートの化学ポテンシャルと求める際に、empty hydrateの値を共通の値として用いることができる。このempty hydrateの化学ポテンシャル(μ_w^β)を用い、

$$\begin{aligned} \Delta \mu_w^H &= \mu_w^\beta - \mu_w^H \\ \Delta \mu_w^L &= \mu_w^\beta - \mu_w^L \end{aligned} \quad - (2)$$

と定義すると、ガスハイドレートが液相と平衡のときの化学ポテンシャルは

$$\Delta \mu_w^H = \Delta \mu_w^L - RT \ln a_w \quad - (3)$$

と表すことができる。

実際のガスハイドレート結晶は、ガス分子を空隙に内包しないと結晶構造を保持することができないので、このempty hydrateは仮想的な結晶である。このため、標準状態のempty hydrateの化学ポテンシャル($\Delta \mu_w^L$)やエンタルピー($\Delta h_{w,0}$)等の物理化学的性質は実測することはできない。そのため、これらの物理化学的性質は、実際にガスを内包するガスハイドレートの物理化学的性質より間接的に推定される。本研究では、合成実験より得られたメタンハイドレートの相平衡条件を用いて、empty hydrate結晶の物理化学的性質($\Delta \mu_w^L$, $\Delta h_{w,0}$)を推定する。求められた $\Delta \mu_w^L$ および $\Delta h_{w,0}$ は、構造Iの結晶構造をつくるガスハイドレートに共通の値であり、メタンハイドレートの他、エタン、二酸化炭素、さらにはそれらの混合ガスハイドレートに応用することができる。

3.2 $\Delta \mu_w^H$ の算出

3.2.1 van del Waals and Platteeuwのガスハイドレートモデル

van del Waals and Platteeuw (1959)は、Langmuirのガス分子の吸着モデルと類似したガスハイドレートの統計熱力学的モデルを提案した。彼らのモデルでは、空の空隙にガスが取り込まれる過程は、局所的な吸着過程であると仮定している。彼らは次のような条件を仮定し、ガスハイドレートモデルを構築した。(1)空隙中のガス分子は水分子のハイドレート格子をゆがめない。

(2)各空隙は最大1個のガス分子を包含する。(3)内包されたガス分子と水分子との相互作用は無視できる。

(4)古典的統計熱力学で記述できる(量子効果は考慮しない)。

これらの仮定を用いると、 k 種のガスがフガシティー f_k で存在する時、 i タイプの空隙にそのガスが存在している確率(θ_{ik})は、定数項(C_{ik})を用いて

$$\theta_{ik} = \frac{C_{ik} f_k}{1 + \sum_j C_{ij} f_j} \quad - (4)$$

と表される。この定数 C_{ik} はLangmuir定数と呼ばれ、温度に依存する。内包されたガス分子と結晶格子の水分子の間には分子間力が作用している。そのときの $\Delta \mu_w^H$ は

$$\Delta \mu_w^H = RT \sum_j v_j \ln (1 - \sum_i \theta_{ij}) \quad - (5)$$

と表される。ここで v_i はガスハイドレート結晶の水分子1個に対する i タイプの空隙の割合である。メタンハイドレートの場合、構造Iの結晶構造をつくるので、12面体タイプの v_i は1/23、14面体タイプは3/23である。

θ_{ik} はLangmuir定数 C_{ik} を用いて表されているので、(5)式を変形すると

$$\Delta \mu_w^H = RT \sum_i v_i \ln (1 + \sum_j \theta_{ij} f_j) \quad - (6)$$

となる。この式より、empty hydrateと実際にガスを内包したガスハイドレートの化学ポテンシャルの差 $\Delta \mu_w^H$

は、ある温度・圧力における Langmuir 定数 C_{ik} とガスのフガシテイ f_k から求めることができる。

3.2.2 Langmuir 定数の計算

Langmuir 定数 C_{ik} は、球対称セルポテンシャル ($w(r)$) を用いて次のように表される。

$$C_{ik} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (7)$$

McKoy and Sinanoglu (1963) は、球対称セルポテンシャル ($w(r)$) を求めるための分子間力ポテンシャル関数として Kihara ポテンシャル関数を用いる方が、Lennard-Jones 12-6ポテンシャル関数等を用いるよりもガスハイドレートの相平衡条件をより近似的に表すことができることを報告した。本研究においても Langmuir 定数の算出には Kihara ポテンシャル関数を用いた。

Kihara ポテンシャル関数は次のような式で表される。

$$\begin{cases} \Phi(r) = \infty & r < 2a \\ \Phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r-2a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a}\right)^6 \right\} & r > 2a \end{cases} \quad (8)$$

r は内包されたガス分子の空隙の中心からの距離、 a 、 σ 、 ϵ は Kihara ポテンシャル関数のパラメータで、それぞれ有効セル半径、ポテンシャル関数の極小までの距離およびその深さである。

分子間力ポテンシャル関数に Kihara ポテンシャルを用いた場合、 $w(r)$ は次のように表される。

$$w(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11}\right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5\right) \right] \quad (9)$$

ここで、 z はハイドレート結晶格子の水分子の配位数、 R は空隙の半径である。また δ は、

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R}\right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R}\right)^{-N} \right] \quad (10)$$

と定義される。第 2 図および第 3 図にメタン分子がハイドレート結晶格子の 2 種類の空隙に取り込まれた場合の球対称ポテンシャル $w(r)$ および Langmuir 定数 C_{ik} を示す。本研究で用いた Kihara ポテンシャル関数のパラメータは、Sloan (1990) を参照した。第 2 図より、構造 I の大小 2 種の空隙とも、球対称セルポテンシャルは r が 0 付近で極小値をもつことから、内包されるガス分子は空隙の中心付近に存在することがわかる。また、Langmuir 定数は温度が高くなるにしたがって小さくなる (第 3 図)。このことは温度が高くなるとガス分子が空隙に取り込まれにくくなることを示している。

3.2.3 フガシテイの計算

ガス k のフガシテイ f_k は、ガスのモル分率 (y_k) およびフガシテイ係数 (ϕ_k) と全圧 (p) から算出される。

$$f_k = y_k \phi_k p \quad (11)$$

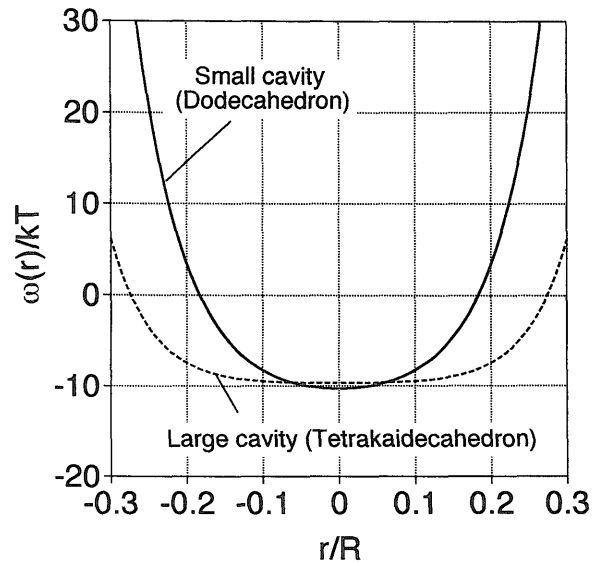
ガスの挙動は実在気体として扱い、その状態方程式は Soave (1972) によって改良された Redlich-Kwong の状態方程式を用いた (補足 1. を参照)。この状態方程式は次のような式で表される。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (12)$$

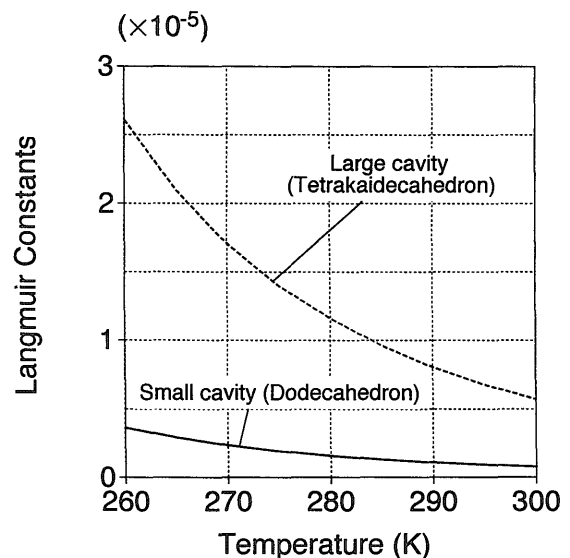
この状態方程式ではフガシテイ係数 (ϕ_k) は圧縮係数 (Z) やその他の定数 (A , B) を用いて次のように表される (単体のガスの場合)。

$$\ln \phi_k = Z - 1 - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right) \quad (13)$$

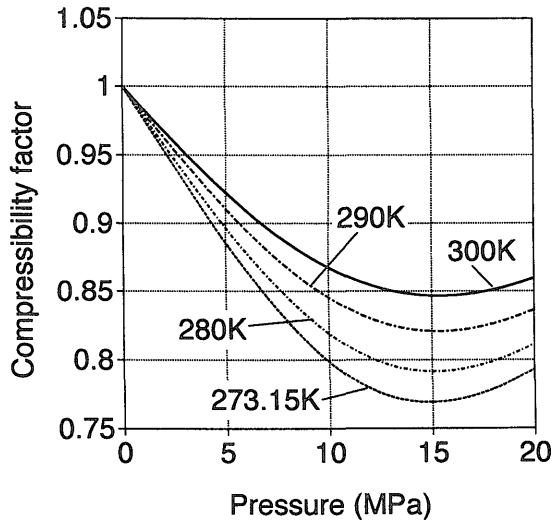
実在気体の理想気体からのずれは圧縮係数によって表される。第 4 図に圧力に対するメタンガスの圧縮係数を示す。圧縮係数は、温度が高くなるにしたがって理想気体に近い挙動をするようになる。本研究ではこの Soave-Redlich-Kwong の状態方程式を用いてメタンハイドレ-



第 2 図 メタンハイドレート結晶の空隙の球対称セルポテンシャル。
Fig. 2 Spherically symmetrical cell potential fields within methane hydrate cavities.



第 3 図 ガスハイドレート結晶 (構造 I) 中のメタンの Langmuir 定数。
Fig. 3 Langmuir constants for methane in Structure I hydrate.



第 4 図 Soave-Redlich-Kwong 状態方程式より得られたメタンの圧縮係数
Fig. 4 Compressibility factor of methane gas calculated using the Soave-Redlich-Kwong equation of state.

トの統計熱力学的モデルを構築する。

3.3 $\Delta\mu_w^L$ の算出

Parrish and Prausnitz (1972) は empty hydrate の結晶中と液相中の水分子の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu_w^L$ は、温度と圧力に依存するため、標準状態 (T_0, p_0) における化学ポテンシャルの差 ($\Delta\mu_{w,0}^L$) を用いて $\Delta\mu_w^L$ を表した。

$$\frac{\Delta\mu_w^L}{RT} = \frac{\Delta\mu_{w,0}^L}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{p_0}^p \frac{\Delta v_w^v}{RT} dp \quad (14)$$

ここで Δh_w および Δv_w^v はそれぞれ empty hydrate 結晶格子中と液相中の水分子のエンタルピーの差およびモル体積の差である。

エンタルピーの差は温度に依存するため、熱容量の差 ($\Delta C_{p,w}$) を用いて以下のように表される。

$$\Delta h_w = \Delta h_{w,0} + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,w} dT \quad (15)$$

$$\Delta C_{p,w} = \Delta C_{p,w}^0 + b(T - T_0) \quad (16)$$

ここで $\Delta C_{p,w}^0$ は標準状態における熱容量の差、 b は定数である。Parrish and Prausnitz (1972) は純粋な水の固体化合物はすべて同じ熱容量をもつと仮定して、 $\Delta C_{p,w}^0$ は -38.13J/mol 、 b は $0.141\text{J/mol}\cdot\text{K}$ の値を用いた。また彼らは Δv_w^v の値として 4.6cc/mol を提案しており、本研究においても同様の値を用いて計算を行った。

$\Delta C_{p,w}^0$ 、 b 、 $\Delta h_{w,0}$ を仮定すると、未知のパラメータは $\Delta\mu_{w,0}^L$ 、 $\Delta h_{w,0}$ の 2 つである。しかしこれらの empty hydrate 結晶格子に関わるパラメータは、empty hydrate が実際には存在しない仮想的なものであるため、その物理化学的性質は実際にガスを内包したガスハイドレートの物理化学的性質から推定しなければならない。本研究では、合成実験より得られたメタンハイドレートの相平衡

条件を用いて、これらの $\Delta\mu_{w,0}^L$ 、 $\Delta h_{w,0}$ の 2 つの基本的なパラメータの値を評価する。

水の活量 a_w は、ガスハイドレートと共存する液相が純水である場合、液相中の水分子のモル分率より計算される。液相には水分子の他にガス分子が溶存していることから、液相の水分子のモル分率は純水に溶けるガスの溶解度より計算され、次の式で表される。

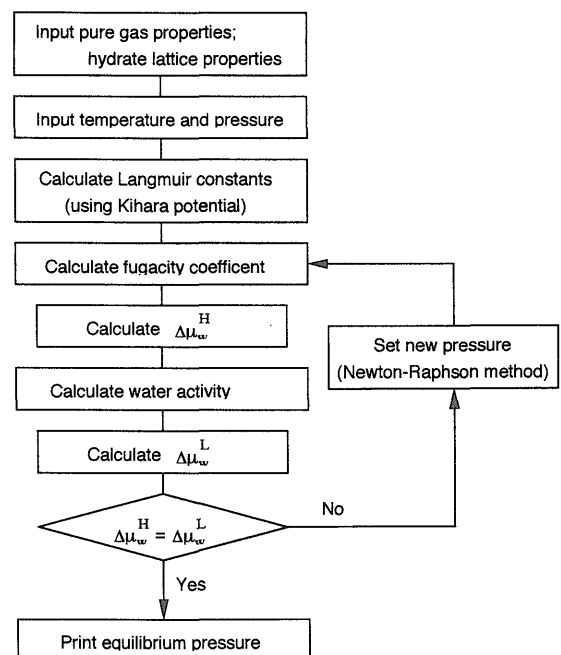
$$\ln a_w = \ln X_w = \ln(1 - X_g) \quad (17)$$

ここで、 X_w は液相中の水分子のモル分率、 X_g は液相中のガスのモル分率であり、純水の活量係数を 1 としている。 X_g は液相へのガスの溶解度から計算できる。

4. Newton-Raphson法による平衡圧 p_e の算出

$\Delta\mu_{w,0}^L$ 、 $\Delta h_{w,0}$ の 2 つのパラメータの評価は、任意の $\Delta\mu_{w,0}^L$ 、 $\Delta h_{w,0}$ の値を仮定したとき、その値によって導かれるガスハイドレートの相平衡条件が、合成実験のデータを十分近似できるかどうかによって行う。ガスハイドレートの相平衡条件の算出は、任意の温度 T における平衡圧 p_e を推定する方法で行う。この平衡圧の算出には以下のような手順で計算を行った (第 5 図)。これらの計算のために BASIC 言語でプログラムを開発した。

1. まず始めにガスおよびハイドレート結晶格子の物理化学的性質を入力する。
2. 任意の温度 T ・圧力 p を入力する。
3. 温度 T における Langmuir 定数を計算する。球対称セルポテンシャルの算出には Kihara ポテンシャル関数



第 5 図 メタンハイドレートの相平衡条件の計算フローチャート
Fig. 5 Flow algorithm for the calculation of equilibrium conditions for methane hydrate.

を用いる。数値積分は、中点法および台形法により得られた値を Simpson 則により結合させて計算する。

4. 温度 T におけるガスのフガシテイ係数 ϕ_g を計算する。フガシテイ係数 ϕ_g を求めるために必要な三次方程式の解は Cardano の公式を用いて計算する。

5. $\Delta\mu_w^H$ 計算を行う。

6. 水の活量 a_w の計算を行う。液相が純水の場合は、ガスの溶解度から液相中の水のモル分率を計算する。純水へのメタンの溶解度は Solubility Data Series (Clever and Young, 1987) を参照した。

7. 仮定した $\Delta\mu_{w,0}^L$, $\Delta h_{w,0}$ の値を用いて $\Delta\mu_w^L$ の計算を行う。

8. $\Delta\mu_w^H$ と $\Delta\mu_w^L$ を比較, その値が一致するならその圧力 p が温度 T における平衡圧 p_e である。

9. 一致しない場合, Newton-Raphson 法により新しい圧力 p を入力して, 4. から再計算する (補足2. を参照)。

以上のような作業で, 温度 T における平衡圧 p_e を求め, この相平衡条件が合成実験データを十分近似するように $\Delta\mu_{w,0}^L$, $\Delta h_{w,0}$ を決定する。

5. 化学ポテンシャルの差およびエンタルピーの差の評価

これまで多くの van del Waals and Platteeuw (1959) の包接化合物モデルに基づいたガスハイドレートの統計熱力学モデルが提案されている。これまでの研究から得られた $\Delta\mu_{w,0}^L$ および $\Delta h_{w,0}$ の値を第1表に示す。それぞれ求められた $\Delta\mu_{w,0}^L$, $\Delta h_{w,0}$ の値は, ガスハイドレートの統計熱力学的モデルに用いられる様々な仮定やパラメータの値に依存している。

本研究では, Sloan (1990) にまとめられているメタンハイドレートの合成実験データをもとに, それらのデータを最も近似的に示す $\Delta\mu_{w,0}^L$ と $\Delta h_{w,0}$ の値を求めた。メタンハイドレートの実験データのうち, 273.15-290.15K の温度範囲にある52データを用い, 平衡圧力条件について実験値と統計熱力学的モデルの予想値の差の二乗の和が最小になるように, $\Delta\mu_{w,0}^L$ と $\Delta h_{w,0}$ の値を決定した。実際には, まず任意の $\Delta\mu_{w,0}^L$ と $\Delta h_{w,0}$ の値をプログラムに入

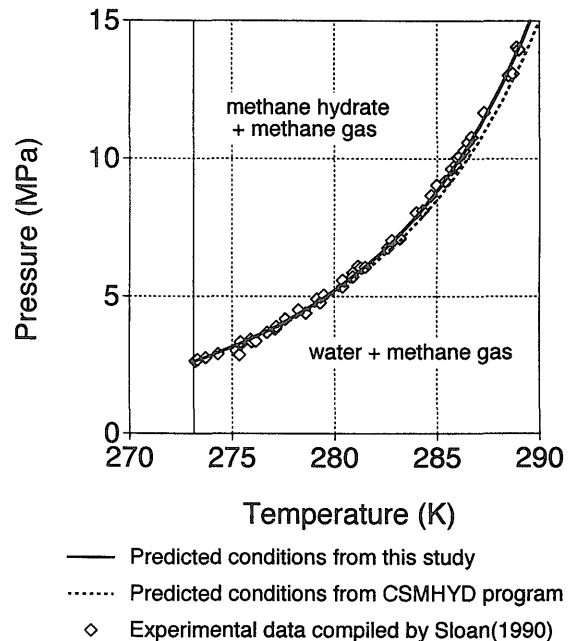
第1表 ガスハイドレート結晶 (構造I) の熱力学的性質.
Table 1 Thermodynamic properties for Structure I hydrate.

$\Delta\mu_{w,0}^L$ (J/mol)	$\Delta h_{w,0}$ (J/mol)	Reference
1264	-4860	Parrish and Prausnitz(1972)
1297	-4622	Dharmawardhara et al.(1980)
1235	-4327	Holder et al.(1980)
1299.5	-4150	Holder et al.(1984)
1120	-4297	John et al.(1985)
1287	-5080	Handa and Tse(1986)
1289.5	-4327.9	Englezos et al.(1991)
1247	-4951	This Study

力し, それぞれ実験データの平衡圧力値とその実験温度での統計熱力学的モデルからの予想圧力値の差の二乗を計算し, 参照する52データの圧力差の二乗の和が最小になるよう $\Delta\mu_{w,0}^L$ および $\Delta h_{w,0}$ の値を変化させて再計算させた。その結果, $\Delta\mu_{w,0}^L$ および $\Delta h_{w,0}$ の値としてそれぞれ 1247J/mol, -4951J/mol が最適であることがわかった。

これらの値を用いて統計熱力学的モデルから予想したメタンハイドレートの相平衡条件を, これまでの合成実験から求められた値と比較すると両者はよく一致する (第6図)。また, 第6図には, Sloan (1990) が提案したガスハイドレートの相平衡条件計算プログラム (CSMHYDプログラム) で予想されたメタンハイドレートの相平衡条件も表す。彼らの計算プログラムも van del Waals and Platteeuw (1959) の包接化合物モデルを基にして構築されている。しかし, 本研究で計算された相平衡条件の方が, 彼らの計算値よりも, メタンハイドレートの合成実験データをよく近似できることがわかった。特に 280.15K 以上の高温条件で顕著である。この原因として, 本研究では $\Delta\mu_{w,0}^L$ と $\Delta h_{w,0}$ の値を近似するために, 比較的最近までのより多くのメタンハイドレートの実験データを参照したためであると考えられる。

本研究で求められたこれらの値は構造Iの結晶構造をもつ empty hydrate に固有の値であり, メタンハイドレートと同様の構造Iの結晶構造をもつエタンハイドレート, 二酸化炭素ハイドレート等の統計熱力学的モデルに適用できる。



第6図 メタンハイドレートの相平衡条件の実験値および予想値。実験データは Sloan (1990) を参照。

Fig. 6 Experimental and predicted equilibrium conditions for methane hydrate. Experimental data from Sloan (1990).

6. まとめ

将来のエネルギー資源として期待されている天然ガスハイドレートの相平衡条件を推定するために、まずメタンハイドレートの統計熱力学的モデルを van del Waals and Platteeuw (1959) によって提案された包接化合物モデルを基に構築した。本研究では、合成実験より得られたメタンハイドレートの相平衡条件から統計熱力学的モデルに重要な2つのパラメータ ($\Delta\mu_w^L$ と Δh_w^L) の値を推定し、それぞれの値として1247J/mol および-4951J/mol が最適値であると推定した。この値を用いると、Sloan (1990) で提案された CSMHYD プログラムよりメタンハイドレートの相平衡条件の実験データをさらによく近似することができた。

このメタンハイドレートの統計熱力学的モデルを拡張すると、多成分のガスを内包するガスハイドレートや、塩化ナトリウム等の塩類が溶解する水溶液と共存するガスハイドレートの相平衡条件を算出できる可能性がある。実際に海洋堆積物中に生成する天然ガスハイドレートは、主成分のメタンの他、少量のエタン・二酸化炭素等のガスを含んでおり、これらのガス組成を考慮した天然ガスハイドレートの相平衡条件を本研究から得られた統計熱力学的モデルにより推定することで、さらに精確に天然ガスハイドレート資源量を評価することができるようになる。

補 足

1. Soave-Redlich-Kwong の状態方程式について

Soave (1972) は、Redlich-Kwong の状態方程式を改良し、次の式を提案した。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad - (A-1)$$

ここで Z , A , B を次のように定義すると

$$Z = pv/RT \quad - (A-2)$$

$$A = ap/R^2T^2 \quad - (A-3)$$

$$B = bp/RT \quad - (A-4)$$

状態方程式は次のように変形することができる。

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad - (A-5)$$

A , B はガスの臨界定数 T_c , p_c を用いて (単体の場合)

$$A = 0.42747 \alpha(T) \frac{p/p_c}{(T/T_c)^2} \quad - (A-6)$$

$$B = 0.08664 \frac{p/p_c}{T/T_c} \quad - (A-7)$$

とすることができる。 $\alpha(T)$ は温度 T の関数で

$$\alpha^{1/2} = 1 + m \left(1 - (T/T_c)^{1/2} \right) \quad - (A-8)$$

である。 m は偏心因子 (acentric factor) ω を用いると

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad - (A-9)$$

と計算できる。

2. Newton-Raphson 法による平衡圧 p_c の求め方について
温度 T において、以下の関数値 $F(p)$ が、 $F(p)=0$ となるような圧力 p を Newton-Raphson 法で求める。

$$F(p) = \Delta\mu_w^H - \Delta\mu_w^L RT \ln a_w \quad - (B-1)$$

Newton-Raphson 法では、圧力の置き換えは、導関数 $F'(p_n)$ を用いて

$$p_{n+1} = p_n - F(p_n)/F'(p_n) \quad - (B-2)$$

で計算し、 p_n が収束するまで同様の操作を行う。本研究では導関数 $F'(p_n)$ を求めることが困難なので、導関数 $F'(p_n)$ は以下の式で代用した。

$$F'(p_n) = (F(p_n + F(p_n)) - F(p_n))/F(p_n) \quad - (B-3)$$

圧力 p_n の収束値が、温度 T における平衡圧 p_c となる。

文 献

Clever, H. L. and Young, C. L. (1987) *Solubility Data Series vol 27/28 Methane*, Pergamon Press, Oxford, 783p.

Dharmawardhana, P. B., Parrish, W. R. and Sloan, E. D. (1980) Experimental thermodynamic parameters for the prediction of natural gas hydrate dissociation conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 410-414.

Dickens, G. R. and Quinby-Hunt, M. S. (1994) Methane hydrate stability in seawater. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2115-2118.

Englezos, P., Huang, Z. and Bishnoi, P. R. (1991) Prediction of natural gas hydrate formation conditions in the presence of methanol using the Trebble-Bishnoi equation of state. *J. Can. Petro. Tech.*, **30**, 148-155.

Handa, Y. P. and Tse, J. S. (1986) Thermodynamic properties of empty hydrate lattices of structure I and structure II clathrate hydrates. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5917-5921.

Holder, G. D., Corbin, G. and Paradopoulos, K. D. (1980) Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 282-286.

Holder, G. D., Malekar, S. T. and Sloan, E. D. (1984) Determination of hydrate thermodynamic reference properties from experimental hydrate composition data. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 123-126.

John, V. T., Papadopoulos, K. D. and Holder, G. D. (1985) A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. *AIChE J.*, **31**, 252-259.

- Kvenvolden, K. A. (1988) Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chem. Geol.*, **71**, 41-51.
- Maekawa, T., Itoh, S., Sakata, S., Igari, S. and Imai, N. (1995) Pressure and Temperature conditions for methane hydrate dissociation in sodium chloride solutions. *Geochem. J.*, **29**, 325-329.
- McKoy, V. and Sinanoglu, O. (1963) Theory of dissociation pressures in some gas hydrates. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2946-2956.
- McMullan, R. K. and Jeffrey, G. A. (1965) Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate. *J. Chem. Phys.*, **42**, 2725-2737.
- Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M. (1972) Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **11**, 26-35.
- Sloan, E. D. (1990) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, Inc., New York, 641p.
- Soave, G. (1972) Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203.
- van del Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. (1959) Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1-57.

(受付：1997年8月14日；受理：1997年11月13日)