

混合ガスハイドレートの組成と安定性

奥井 智治¹⁾・前田有理子¹⁾・平岡 龍三²⁾

混合ガスのハイドレートについて、詳細な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、平衡状態では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多く分配されており、また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判明した。

1. はじめに

近年、非在来型の天然ガス資源としてメタンハイドレートに対する関心が高まっているが、その魅力は膨大な推定資源量(松本ら, 1994)である。

ハイドレートに含まれるガス量を算定するには体積中のガス密度が非常に重要なパラメータとなるが、この値はハイドレートの構造(I型: McMullan, and Jeffrey, 1965, II型: Mak and McMullan, 1965, H型: Lederhos et al, 1992)により大きく異なる。ハイドレートの構造は、構成するガスの成分の、主に分子サイズにより決まることが知られている(Ripmeester and Ratcliffe, 1990)。

天然ガスハイドレートに含まれるガスの主成分はメタンであるが、メタン濃度はその天然ガスの成因により異なり、生物分解起源のガスはメタンが100%に近く、熱分解起源のガスではエタン、プロパンなどの成分がより多く含まれていることが知られている。これら混合ガスのハイドレート構造は、場合により微量成分によって大きく左右されることが知られており(Deaton and Frost, 1946)、これら天然ガスを構成する混合ガスのハイドレートについて、ガスの組成とハイドレート構造、ハイドレートの安定性との関連を把握することが必要となる。ハイドレートの資源活用を

考えた場合、これらの知見は資源量の見積もりに対して重要であるばかりでなく、実際に掘削、生産を行う際のオペレーションにおいて必要不可欠なものであると考えている。

混合系のハイドレート相の組成分析は一般に困難である。これまで混合ガスのハイドレートは、主に気相の組成分析により扱われてきており、ハイドレート相の組成を分析した例は少ない(van der Waals and Platteuw, 1959)。本報告では、混合ガスのハイドレートにおける組成と安定性について、まずこれまでに報告されている知見をまとめ、これに基づいて著者らの考えたハイドレート相組成の測定方法と実験結果を示し、組成と安定性の関係、さらに構造との関連の考察について述べる。

2. 混合ガスハイドレートの特徴

2.1 組成と構造

一般に、ハイドレートとなりうる成分を複数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、より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が少量であっても構造には大きく影響する。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)。

プロパンはその分子サイズが大きいためにII型のハイドレート構造を構成する大小の空隙(以下、16面体ケージ、12面体ケージと称する)のうち16面体

1) 東京ガス(株)フロンティアテクノロジー研究所:
〒230 横浜市鶴見区末広町1-7-7
2) 石川島播磨重工業(株)技術研究所

キーワード: ハイドレート, メタン, エタン, プロパン, 混合ガス, 天然ガス, 生成, 分解, 平衡, 平衡曲線

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、16面体ケージをすべて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面体の空隙(以下14面体ケージと称する)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面体ケージにも入っていることを示したものである。

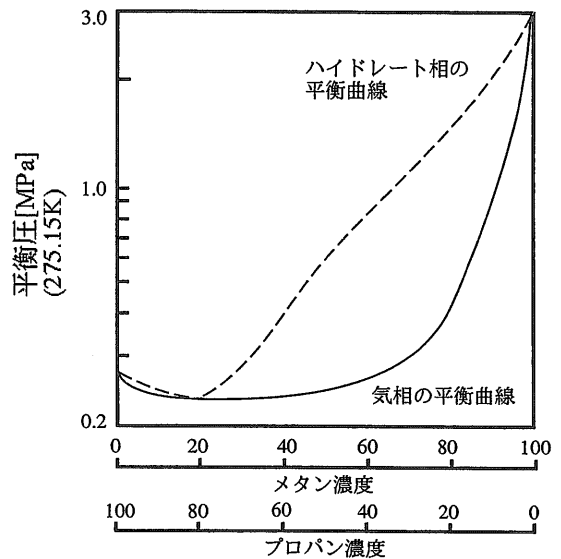
2.2 気相, ハイドレート相の組成と安定性

メタン/エタン, メタン/プロパンの混合ガスハイドレートについては、気相組成と安定性に関する測定は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中間に位置する(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面体ケージが、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



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(modified from Thakore and Holder, 1987)

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。

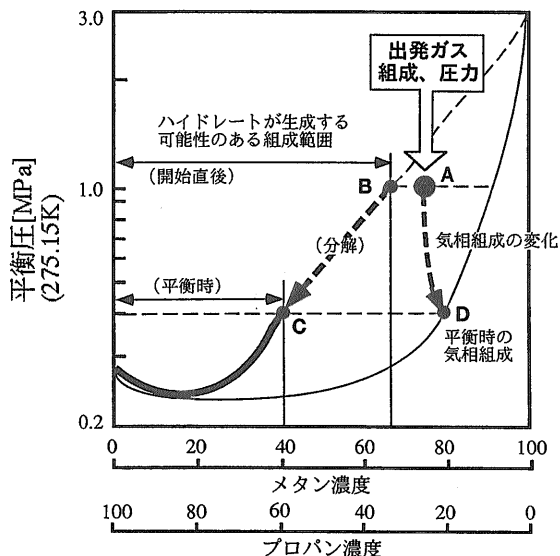
またこの文献によれば、14面体ケージのみに入ってI型を構成するシクロプロパンと、メタンの混合ガスではこのような平衡圧力の極小点は測定されていない。

2.3 混合ガスからのハイドレートの生成過程

上記の知見に基づいて、実験における混合ガスハイドレートの生成過程を第2図に従って考える。

ある組成のメタン/プロパン混合ガスを加圧し、これを出発点(A)としてハイドレートを生成させた場合、ハイドレート相中のゲスト組成は、この気相組成と平衡関係にあるハイドレート組成(B)のメタン濃度を上限として、よりプロパン濃度の高い値をすべてとり得る。組成により安定度が異なる場合、通常は安定度の高い組成のハイドレート、すなわち2.2節で述べた最も安定な組成のハイドレートを中心に生成すると考えるのが自然である。したがって、A点でハイドレートが生成し始めると、B点よりもプロパン濃度の高い様々な組成のハイドレートが混在し、極小点に近い組成のハイドレートをより多く含んでいると考えられる。

一定容積での実験においては気相の圧力はハイドレートの生成に伴って低下するので、時間の経過



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

に伴い、気相はメタン濃度が増加し、圧力は低下して次第に気相の平衡線に近づく(A-D)。一方、この圧力低下に伴い、生成しうるハイドレート相のメタン濃度はハイドレート相の平衡線に沿って低下し(B-C)、この結果、初期段階で生じた、B点に近いメタン濃度が高いハイドレートは分解してしまう。

また、圧力を一定に保った実験においては、まず閉鎖系で加圧(ピストンなどによる補圧)をした場合には、圧力一定であるから平衡となるハイドレート相組成のメタン濃度上限は変化せず(Bのまま)、気相組成だけが圧力一定のまま次第に気相の平衡曲線に近づく(Aから水平に右側に移動する)経過をたどる。あるいは一定組成の原料ガス供給により圧力を一定に保った場合にも、結局ハイドレート生成に伴うメタン増加が起きるので、時間はかかるが同じように圧力一定で気相組成が次第に平衡曲線に近づく(Aから水平に右側に移動する)経過をたどる。

このような生成経過をたどる結果、十分な時間が経過した後の平衡状態では、気相組成は平衡曲線上に乗り(D)、ハイドレートは、そのときの圧力を平衡圧とするメタン濃度(ハイドレート組成中)を上限として、それよりも安定となる、プロパン濃度の高い範囲の組成をすべて含む混合物となっていると考えられる。

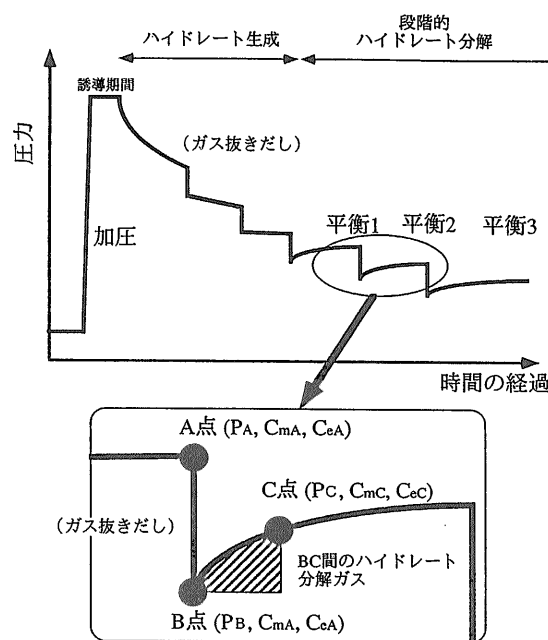
2.4 混合ガスハイドレートの組成測定

生成したハイドレートは前記の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。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。

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

なおこのとき、点BCの間に分解したハイドレート



第3図 段階的分解によるハイドレート相組成の測定

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。

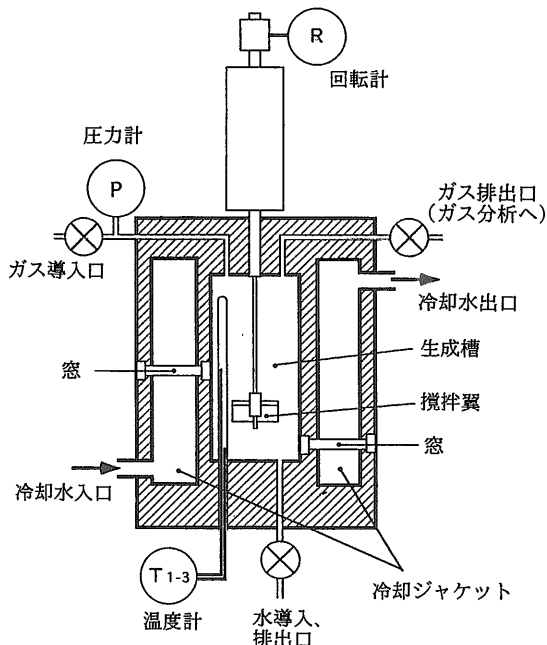
3. 実験

以上の検討に基づき、本報告では、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。

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627ml)、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



第4図 生成装置概略

るSUS製チューブ(1/4インチ径、長さ20cm)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ボンベに詰め、組成分析したもの(成分を第1表に示す、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 $1S^{-1}$ 以下のものを用いた。

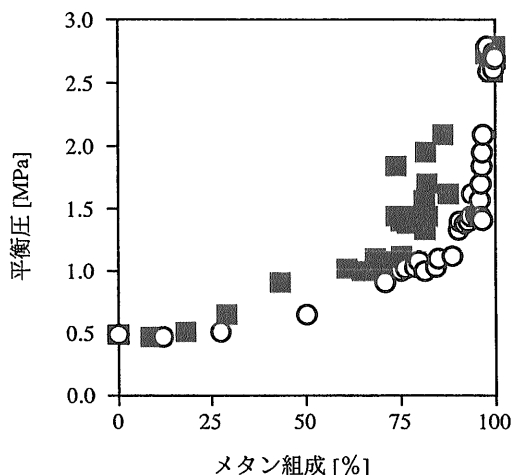
第1表 原料混合ガス組成

a. メタン/エタン混合ガス

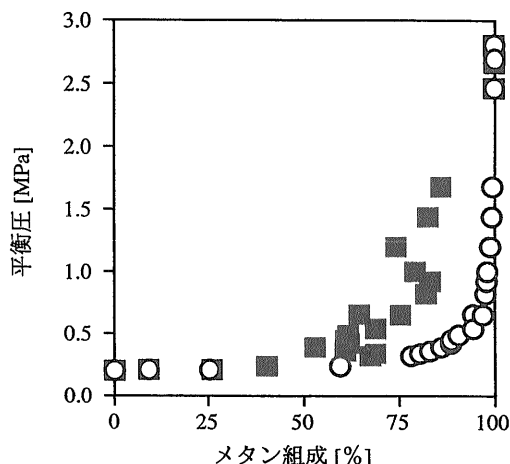
	濃度%							
メタン	98.95	93.90	92.84	74.89	59.82	40.07	20.70	0.10
エタン	1.05	6.10	7.16	25.11	40.18	59.93	79.30	99.90

b. メタン/プロパン混合ガス

成分	濃度%						
メタン	99.80	98.04	80.00	50.35	30.31	9.98	
プロパン	0.20	1.96	20.00	49.65	69.69	90.02	



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。○は気相，■はハイドレート相。



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。○は気相，■はハイドレート相。

3.3 方法

3.3.1 ハイドレート生成

生成容器に水150mlを導入し、気相部分を窒素で1.0MPa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1.0MPa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、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。

3.3.2 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、0.5MPa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節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。

4. 結果および考察

1℃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 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。

4.2 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すると考えられるが、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。

4.3 組成と安定性

気相組成と平衡圧の関係からは、メタン/エタン系で平衡圧の極小値が測定され、一方メタン/プロパン系では極小値が測定されなかったことになり、既出の文献(Thakore and Holder, 1987)とは異なる結果になっているが、残念ながら本測定における圧

力の精度は十分なものとは言えず、いずれもメタン25%以下の組成では平衡圧の違いが少ないという程度の結論が妥当である。今後さらに詳細な測定が必要である。

4.4 安定性に対する大小ケージの影響

第5,6図ともに、メタンが高濃度の領域では、エタンもしくはプロパンの比率がわずかに増加すること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、メタンの比率が少々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。

この結果は、I型構造でもII型構造でも、ハイドレート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)の占有状態がハイドレート全体の安定性を大きく左右し、小さい12面体ケージの占有状態はあまり影響しないことを示唆するものであると考えられる。

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共に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なり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って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。

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ため、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

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。

近年、ハイドレートを構成するこれら大小ケージとなる単位構造について、メタンハイドレート中の14面体ケージの占有率はほぼ100%に近いが12面体ケージの占有率は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12面体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、12面体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、14面体、16面体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、平衡状態では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多く分配されており、また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判明した。

本研究は、地質調査所との官民連帯共同研究において実施されたものである。

参考文献

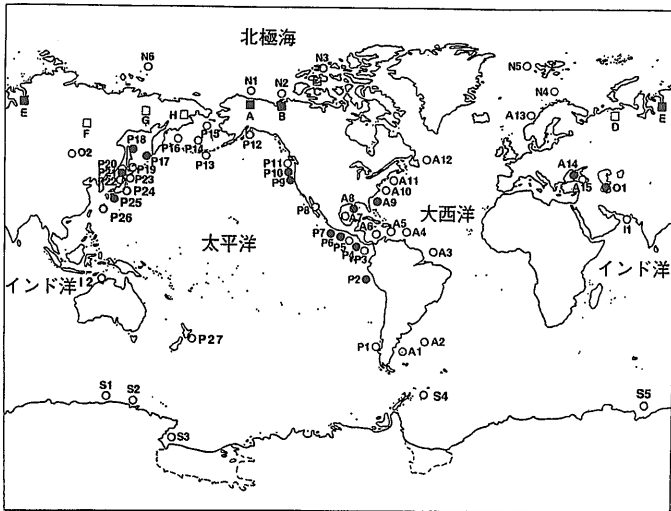
Deaton, W. M. and Frost Jr., E. M. (1946) : Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Line. U. S. Bureau of Mines Monograph, 8 Washington, D. C.
 Lederhos, J. P., Mehta, A. P., Nyberg, G. B., Warn, K. J. and Sloan, E. D. (1992) : Structure H Clathrate Hydrate Equilibria of Methane and Adamantane. *AIChE J.* 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. *J. Chem. Phys.*, 42, 2732-2737.
 McMullan, R. K. and Jeffery, G. A. (1965) : Polyhedral Clathrate Hydrates XVI : The Structure of Ethlene Oxide Hydrate. *J. Chem. Phys.*, 42, 2725-2732.
 Ripeemester, J. A. and Ratcliffe, C. I. (1988) : Low-Temperature Cross Polarization/Magic Angle Spinning 13C NMR of Solid Methane Hydrates : Structure, Cage Occupancy, and Hydration Number. *J. Phys. Chem.*, 92-2, 337-339.

Sloan Jr., E. D. (1990) : "Clathrate Hydrates of Natural Gas", Marcel 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 CO₂ and CH₄ Hydrates by Raman Spectroscopy. *Proc. 2nd NGH*, 335-339.
 van der Waals, J. H. and Plattew, 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.

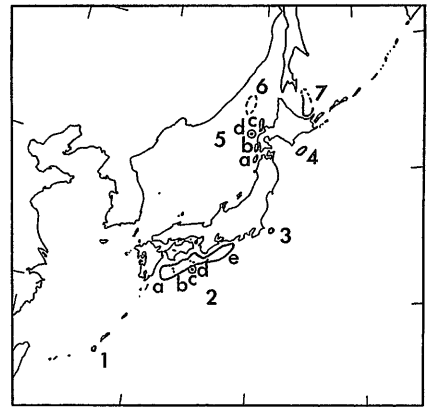
OKUI Toshiharu, MAEDA Yuriko and HIRAOKA Ryuzo (1997) : Composition and Stability of Hydrates from Mixed Gases.

<受付: 1996年12月18日>

メタンハイドレートの分布



メタンハイドレートは、陸域(■, □)では永久凍土域に、海域(●, ○)では大陸周辺の大陸斜面で深(水深数百メートル以深)の海洋底に分布し、1996年現在までに57水域、8陸域でその存在が確認または推定されている(左図)。●, ■はハイドレートのサンプルが回収された場所, ○, □はハイドレートの存在が推定されている場所を示す。日本周辺には永久凍土はなく分布は海域に限られており、南海トラフ、日本海東縁、オホーツク海等で分布が報告されてい



番号	海域	確認, 推定方法
1	南西諸島海溝 (沖縄・宮古深海平坦面)	BSR
2a	南海トラフ (日向海盆)	BSR
2b	南海トラフ (四国沖)	BSR
2c	南海トラフ (四国沖, ODP Site.808)	Sample, Gas, <Cl-
2d	南海トラフ (室戸トラフ~紀伊沖)	BSR
2e	南海トラフ (熊野トラフ~東海沖)	BSR
3	房総半島東方 (銚子海脚)	BSR
4	千島海溝 (十勝~日高沖)	BSR
5a	日本海東縁 (西津軽海盆)	BSR
5b	日本海東縁 (奥尻海盆)	BSR
5c	日本海東縁 (後志トラフ)	BSR
5d	日本海東縁 (奥尻海嶺, ODP Site.796)	Sample
6	タタートラフ (日本海北部)	BSR
7	オホーツク海 (網走沖~千島海盆西縁)	BSR

BSR : Bottom Simulating Reflector Sample : ハイドレート試料採取
 Gas : ガス分析 <Cl- : 間隙水の低塩素濃度

る(右図, 表)。詳細は佐藤ほか(1996)論文(地質学雑誌vol.102, no.11, p.959-971)を参照されたい。

(佐藤幹夫)