



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ガスハイドレートの核生成挙動に関する研究 : メタン・プロパンを用いた研究
Author(s)	内田, 努; Uchida, Tsutomu; 杉渕, 廉 他
Citation	低温科学, 84, 183-196
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.183
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99030
Type	departmental bulletin paper
File Information	19_p183-196_LT84.pdf



ガスハイドレートの核生成挙動に関する研究 ～メタン・プロパンを用いた研究～

内田 努¹⁾, 杉渕 廉²⁾, 葉山 雅斗²⁾, 山崎 憲慈¹⁾

2025 年 9 月 25 日受付, 2025 年 10 月 16 日受理

ガスハイドレートの生成過程を制御する技術は、Flow assuranceのリスクマネジメントやガスハイドレートの産業利用技術開発などで重要である。ガスハイドレートの生成過程の一つである核生成過程は確率的現象であり、実験的研究が遅れている分野である。その理由としては核生成過程が、反応容器の大きさや温度・圧力条件など様々な要因が影響する可能性が高く、同一条件で繰り返し実験をする必要があるためデータの集積が困難であることが考えられる。筆者らはこの研究に取り組み、これまで各種単一ガスハイドレートの核生成実験を行い、混合ガスハイドレートの核生成研究に発展させてきている。本論文では、著者らのグループが進めてきたメタンとプロパンをゲストとするガスハイドレートの核生成実験を概観し、単一ガスハイドレートの核生成から、混合ガスハイドレートの核生成実験の成果をまとめた。そして実験結果から検討した核生成プロセスの提案と、今後の課題について述べる。

Studies on the nucleation behavior of methane and propane hydrates

Tsutomu Uchida¹, Ren Sugibuchi², Masato Hayama², and Kenji Yamazaki¹

For controlling the gas hydrate formation process is important for risk management in flow assurance and the development of industrial applications of gas hydrates. The nucleation process, the initiation of the gas hydrate formation process, is a stochastic phenomenon, but its experimental approaches is rather poor. This is likely due to its high sensitivity to various factors, such as the size of the reactor, reaction temperature and pressure conditions, making it difficult to collect data, and due to the requirement for repeated experiments under identical conditions to obtain the quantitative data. The authors have been working on this research, conducting nucleation experiments on various single-gas hydrates and expanding their research into mixed-gas hydrate nucleation. In this paper, we provide an overview of our nucleation experiments on gas hydrates using methane and propane as guests, and summarize the results of experiments on the nucleation of single-gas hydrates and mixed-gas hydrates. We then propose a nucleation process based on the experimental results and discuss future challenges.

キーワード：混合ガスハイドレート, 核生成メカニズム, 組成依存, 過飽和度依存, 温度依存
mixed-gas hydrate, nucleation mechanism, composition dependence, supersaturation dependence, temperature dependence

連絡先
内田 努
北海道大学 大学院 工学研究院 応用物理学部門
〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
Tel & Fax: 011-706-6635
Email: t-uchida@eng.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学 大学院 工学研究院
Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan
2) 北海道大学 大学院 工学院
Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
Sapporo, Japan

1. Introduction

ガスハイドレートは一般的に水(ホスト)とガス(ゲスト)が豊富に存在する環境で、低温・高圧条件下で安定な物質である。このガスハイドレートは、高圧のガスと水を扱うプラント等において、流路の閉塞をおこす可能性のある物質として生成を抑制する技術が長年開発されてきている(Sloan and Koh, 2007)。こうした技術は、事業の経済性を左右する大きな課題であるため、ガスハイドレートの研究開発の中でも重要な柱として現在でも多くの研究が続けられている。(e.g., Sloan, 2003; Masuda et al., 2016)

一方、ガスハイドレートの高いガス包蔵性や熱容量などの特性を利用した、技術開発が近年提案されてきている。ガスの包蔵性の高さから、天然ガスの輸送・貯蔵媒体としての利用や、温室効果ガスの貯蔵媒体としての利用が検討されている(e.g., Horiguchi et al., 2011; Takeya et al., 2017; Veluswamy and Linga, 2021)。また熱容量の大きさから、氷に代わる蓄冷熱媒体としての利用が検討されている(e.g., Castellani et al., 2014)。こうした産業技術にガスハイドレートを利用するためには、生成過程を促進する必要がある。ガスハイドレートの生成過程は、大きく分けて核生成と結晶成長の連続する過程からなる。結晶成長の促進は、成長の駆動力を大きくすることで達成できる。しかし、核生成は確率的現象であるため(Bishoi and Natarajan, 1996)、制御が本質的に困難である。特にホストが水の場合、水素結合ネットワークで構成されるため、氷と同様に安定条件下にしてもすぐに核生成する訳ではなく、過冷却(あるいは過飽和)という状態が比較的長く続く(安定条件下で核生成が始まるまでの時間を、“待ち時間(induction time)”と呼ぶ)。これまで検討されている促進技術の一つは、攪拌方法を工夫したり(吹き込み法、巻き込み法、流路法など)、界面活性剤等の物質を添加したりして、ガスと水との接触面積を増やす技術である(Uchida et al., 2022)。

もう一つは、ガスハイドレートの解離水を用いると過冷却度が小さくなるという「メモリー効果」の利用である。このメモリー効果のメカニズムとしては、ガスハイドレートの結晶構造が水中に残留するという説(Makogon 1981; Lederhos, et al., 1996)が有力である(そのため、「メモリー効果」と呼ばれた)。純水であっても水素結合ネットワークが存在し、特にハイドレート生成条件のような低温ではネットワークが発達するということが考えられているため、この「結晶構造残留説」は有力な説の一つである。しかし一般的に水素結合ネットワークの「構造」の寿命はピコ秒オーダーであるため、ハイドレートの生成過程で観

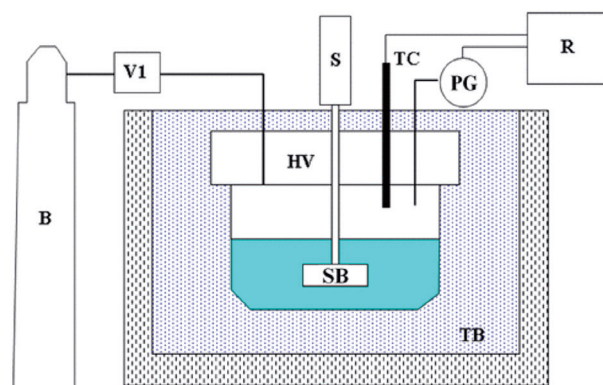


図1：ガスハイドレート生成実験装置概略図(Uchida et al., 2022)
HV: 高圧容器, S: 電磁攪拌機, SB: 攪拌羽根, TB: 恒温槽, TC: 熱電対(K type), PG: 圧力計, R: 記録計, B: ガスボンベ, V1: レギュレーターバルブ

Figure 1: Experimental apparatus for hydrate formation (Uchida et al., 2022)

HV: high-pressure vessel, S: electromagnetic stirrer, SB: stirring blade, TB: constant temperature bath, TC: thermocouple (K type), PG: pressure gauge, R: recorder, B: gas bomb, V1: gas regulator valve.

測される待ち時間のオーダーの現象を直接説明するのは困難である。これまで解離水中に残留する構造を観測しようと、様々な実験が試みられているが(例えばBuchanan et al., 2005)、明瞭な結果は得られていなかった。最近Machidaらのグループが、セミクラスレートハイドレートの解離水中に残留構造と思われる構造体を電子顕微鏡(Machida et al., 2018)や放射光のX線小角散乱法(Machida et al., 2020)で発見し、メモリー効果との関係性を報告した。ゲスト分子が解離後に水中から離脱する速度は気体分子より遅いと考えられるが、結晶構造残留説を支持する有力な実験的証拠として注目されている。

これに対してガスハイドレートのゲスト分子が疎水性であることから、メモリー効果の要因としてこの難溶性ガスが水中に残留するためであるとする「ガス溶存説」がシミュレーション研究から提案された(Roger, 2000)。ガスハイドレートの解離過程をシミュレートしたところ、分子単位で液相中にゲスト分子が放出されるため、過飽和状態となりやすいと考えられる(e.g., Yagasaki et al., 2014; Bagherzadeh et al., 2015)。

筆者らの研究グループは、ガスハイドレートの解離水中に相当量の超微細気泡(Ultra-Fine Bubbles: UFBs)が存在することを実験的に確認するとともに、UFBsの存在がメモリー効果発現のカギとなることを示した(Uchida et al., 2016; 2018; 2020; 2021; 2022; 2024)。そして、UFBsが水中に存在することで溶液中のゲスト分子過飽和状態が一定期間保たれること、気泡界面が気液界面として核生成サイト

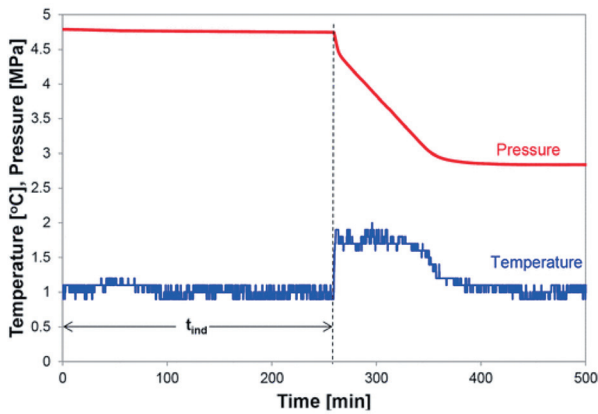


図2：典型的な高圧容器中の温度(青線)と圧力(赤線)の時間変化
 t_{ind} ：核生成が起こるまでの待ち時間

Figure 2: Measured temperature and pressure during one run in the high-pressure vessel. (Uchida et al., 2022)

t_{ind} : induction period

になりうる可能性があること等から、これまでのメモリー効果の要因仮説のハイブリッド的な仮説の一つとして認知されるようになった(Maeda, 2018; Wei and Maeda, 2023)。

本稿では、筆者らのグループがこれまで行ってきた研究のうち、天然ガスの主成分であるメタン(CH₄)とプロパン(C₃H₈)を使ったガスハイドレート核生成に関する実験的研究をまとめた。最初にCH₄ハイドレート、C₃H₈ハイドレートの核生成頻度の測定結果を紹介し、UFBsの核生成頻度への効果についてまとめる。次にCH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度の測定結果を紹介し、実験条件が核生成頻度に及ぼす影響とUFBsの効果との比較を紹介する。最後にこれらの研究から考察される核生成プロセスについて紹介し、今後の課題を述べる。

2. 単一ガスハイドレートの核生成頻度測定とUFBsの効果

2.1 単一ガスハイドレートの核生成頻度測定

核生成過程は本質的に確率的現象であるが、メモリー効果に相当するバイアスは計測可能である(Sowa and Maeda, 2015)。それを計測するためには、毎回実験条件をそろえて、10回程度の繰り返し実験が必要となる。また核生成に及ぼす要因は多岐にわたり、特に実験装置依存性が大きいと考えられている。そのため、ある研究成果が報告されても、その結果を定量的に他の研究施設で再現することが困難である。こうした実験の困難さが、これまで核生成に関する定量的な研究報告があまり多くない要因となっている。筆者らは、下記に示すような容器を使っ

て、攪拌条件で生成することで、実験装置の壁面効果(疎水・親水性特性や表面の凹凸など)やガス種の違いによる溶解度や気液界面積の違い等の影響を低くする工夫をした。また同じ実験装置を繰り返し使うことで、装置依存性を回避した実験を行った。

用いた攪拌子付き高圧容器(HV)の概略を図1に示す。内容積は232.2 cm³で、仕込み水量を約50 cm³で一定としている。この高圧容器を恒温槽中の不凍液(TB)中に沈めることにより、 ± 0.3 K以内で温度制御している。また気液接触を促進するため電磁攪拌式の攪拌子を備えており(S～SB)、攪拌速度約300 rpmで統一した。この実験装置系を使って、CH₄、エタン(C₂H₆)、C₃H₈、二酸化炭素(CO₂)の単一ガスハイドレートの生成実験を行った(Uchida et al., 2016; 2018; 2020; 2021; 2022)。このとき、ガス種間の比較をしやすいように、生成温度は約274 Kで一定とした。

さらに原水の性質をそろえるため、1回実験が終わるごとに容器を取り出して乾燥させた後、新しい試料水を用い同じ条件で繰り返し実験を行った。そしてガスハイドレートの生成条件に達した時刻から、系内でガスハイドレートが生成して顕著な昇温・降圧が認められた時刻までの時間をinduction time (t_{ind})として計測した(図2)。各条件において、最低でも10回繰り返し実験を行い、一定時間(本研究では3000分)以上生成がない場合「核生成なし」として実験を中断した。そして、 t_{ind} を短い順に並べて累積分布を作成し、核生成頻度分布として解析した。この時、核生成なしの試行がなかった場合、最大の t_{ind} で核生成頻度割合が1となるようにしている。

ガスハイドレートは、ゲスト分子の種類によって解離条件が異なる。例えば温度274.2KにおけるCH₄ハイドレートの解離圧は、P2F Hydrate Calculator (Kunnenman and Sum, 2025)を使って計算すると2.90 MPaだが、C₃H₈ハイドレートの解離圧は0.20 MPaとなる。これら異なるガス種の結果を比較するため、一つの指標として、結晶成長過程の駆動力のひとつである過飽和度 σ (式(1))を一定にして検討した。

$$\sigma = P / P_d(T) - 1 \quad (1)$$

ここで $P_d(T)$ は、温度 T における、そのガスハイドレートの解離圧とする。なお駆動力として $P - P_d$ を取ることもあり、その場合(1)式では一定とはならないが、ここでは過飽和度で整理した。

生成初期圧力 P_{exp} は、CH₄ハイドレートは5.0 MPa、C₃H₈ハイドレートは0.45 MPaとした。C₃H₈ガスは液化しやすい

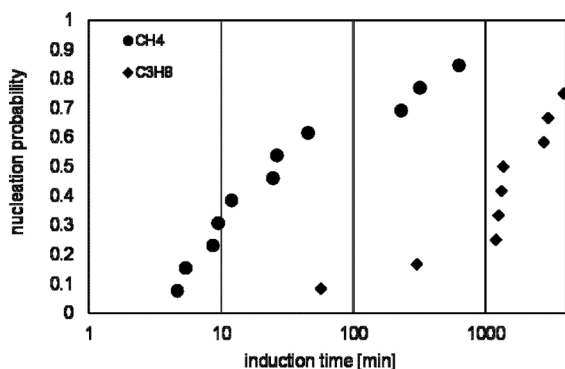


図3：純水を用いたCH₄ハイドレート(●), C₃H₈ハイドレート(◆)の核生成頻度分布(Uchida et al., 2022にデータ追加した物)

Figure 3: Nucleation probabilities of simple gas-hydrates with pure water

Circles: CH₄ hydrate, diamonds: C₃H₈ hydrate (some new data are added to previous data: Uchida et al., 2022)

ため、条件をそろえるために気体状態で用いた。実験開始から核生成までの間、試料の温度・圧力は時刻とともに変化する(図2)。そして実験毎に核生成するまでの時間が異なるため、温度・圧力が実験によって異なる場合がある。そこで得られたデータを整理するため、核生成した時刻における温度(T_f)、圧力(P_f)を計測し、過飽和度 σ_f を求めた。実験の代表値としては、それぞれの平均値±標準偏差を用いた。

得られた核生成頻度分布は、図3のようになる。この図から、CH₄ハイドレートに比べてC₃H₈ハイドレートの生成頻度が低く、 t_{ind} が長い、すなわち核生成しにくいことがわかった。CH₄ハイドレートが24時間(1440分)以内にほぼ生成しているのに対し、その時間ではC₃H₈ハイドレートは核生成率5割程度である。また核生成しやすさの目安となる核生成確率が0.5になる時間($t_{ind}^{0.5}$)も、CH₄ハイドレートが24.5 minであるのに対し、C₃H₈ハイドレートはその約80倍にもなる。

この核生成頻度分布のグラフに式(2)の確率分布 $\Pi(t)$ をフィッティングさせることで、核生成頻度 J とoffset time τ_0 を見積もることができる(Takeya et al., 2000; Toshev et al., 1972)。

$$\Pi(t) = 1 - \exp[-J(t - \tau_0)] \quad (2)$$

フィッティングは、Origin Proの非線形曲線フィッティング(MnMolecular fitting)を用いた。その結果を表1に示す。なお、実験データは先行研究のデータに新たに得られたデータを加えて再解析した。

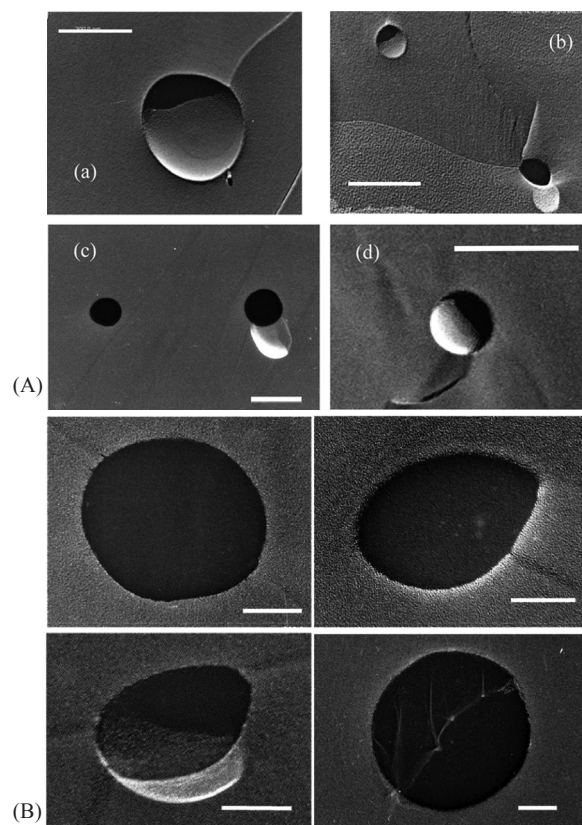


図4：フリーズフラクチャレプリカ法(FFT法)で作成した(A) CH₄ハイドレート(B) C₃H₈ハイドレートの解離水中UFBSの典型的TEM像。スケールバーは(A) 500 nm (Uchida et al., 2016), (B) 100 nm (Uchida et al., 2020)を示す。図4 (A)中、(a), (b)は解離後1時間の解離水、(c), (d)は解離後3時間の解離水のもの

Figure 4: Typical TEM images of UFBS in the replica (A) after CH₄ hydrate dissociation. (a), (b) One hour after dissociation. (c), (d) Three hours after dissociation. Each scale bar shows 500nm. (Uchida et al., 2016) (B) after C₃H₈ hydrate dissociation. Each scale bar shows 100 nm. (Uchida et al., 2020)

2.2 単ーガスハイドレートの解離水中UFBSとその核生成促進効果

前章において核生成過程を調べたが、この核生成頻度分布が解離水によってどのように変化するか調べた(Uchida et al., 2016; 2020; 2022)。生成された各ガスハイドレートを採取し、100mLの純水中に5～10 g投入して溶解し、解離水(DW)とした。この解離水をフリーズフラクチャレプリカ法で凍結断面のレプリカ試料を作成し(JEOL, JFD-9010)、透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL, JEM-2010F)で観察した(FFT法)。

図4aに示すTEM像のように、CH₄ハイドレート解離水中には多くのサブミクロンオーダーの「穴」が存在していた(Uchida et al., 2016)。同様にC₃H₈ハイドレートの解離水についても、図4bのような観察結果を得た(Uchida et al., 2020)。これらの結果からUchidaらは、解離水中にはUFBS

表1：非線形フィッティングによる核生成頻度， offset timeの見積もり (Uchida et al., 2022より再計算)

Table 1: Fitting results of nucleation probabilities of CH₄ and C₃H₈ hydrates from pure water (PW) (recalculated for some additional data on Uchida et al., 2022)

gas	CH ₄	C ₃ H ₈
T_f [K]	274.5±0.3	273.7±0.2
P_f [MPa]	4.90±0.12	4.90±0.12
σ	0.64±0.04	1.21±0.15
$t_{ind}^{0.5}$ [min]	24.6	1939.7
J [$\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$]	4.5±0.9	0.033±0.004
τ_0 [min]	0.21±1.8	—195±172
R^2	0.95	0.92

$t_{ind}^{0.5}$ ：核生成率50%となる t_{ind}

表2：非線形フィッティングによる核生成頻度， offset timeの見積もり (Uchida et al., 2022)

Table 2: Fitting results of nucleation probabilities of CH₄ and C₃H₈ hydrates from dissociated water (DW) and UFB containing water (UW) (Uchida et al., 2022)

gas	CH ₄		C ₃ H ₈	
P_{exp} [MPa]	5.0		0.45	
σ	0.72		1.1	
water	DW	UW	DW	UW
$t_{ind}^{0.5}$ [min]	6.4	14	348	276
$t_{ind}^{0.5} / t_{ind,0}^{0.5}$	0.26	0.57	0.25	0.20
J [$\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$]	4.3±0.5	6.1±1.4	0.111±0.029	0.196±0.029
J/J_0	1.1	1.6	2.9	5.1
τ_0 [min]	3.2±5.2	-0.54±1.8	-279±117	-76.9±35.5
R^2	0.91	0.90	0.85	0.95

DW: dissociated water, UW: UFB water, $t_{ind}^{0.5}$ and J_0 : 50%-probability induction time and nucleation rate with pure water, respectively

が多数存在していることを発見した。彼らはまたこのTEM像を解析し，UFBの数密度と平均粒径が時間とともにどのように変化するかを調べた。その結果，UFBの大きさとしては平均直径数百 μm ，数密度は 10^8 mL^{-1} のオーダーであり，時間とともにゆっくりと大きさが増大し，数密度が減少することがわかった。この経時変化はガス種によって大きくは違わなかった。また数密度の変化率としては，1週間室温に放置しておいても $10^8 \sim 10^7 \text{ mL}^{-1}$ オーダーで推移した。なおUFBの水中での安定性については未だ議論が続いているが，TEM観察の結果からはUFBは十分観測可能な期間，安定に存在していることが示された。

次に上記と同じ条件で作成した解離水 (DW) を約50 cm³ 高压容器に入れ，各ガスを用いて純水の時と同じ条件で生成実験を行った。図5に，(a) CH₄，(b) C₃H₈の各ガスを用いた際の核生成頻度のグラフを示す。そして式 (2) をフィッティングさせ， J と τ_0 を求めた結果を表2に示す。ま

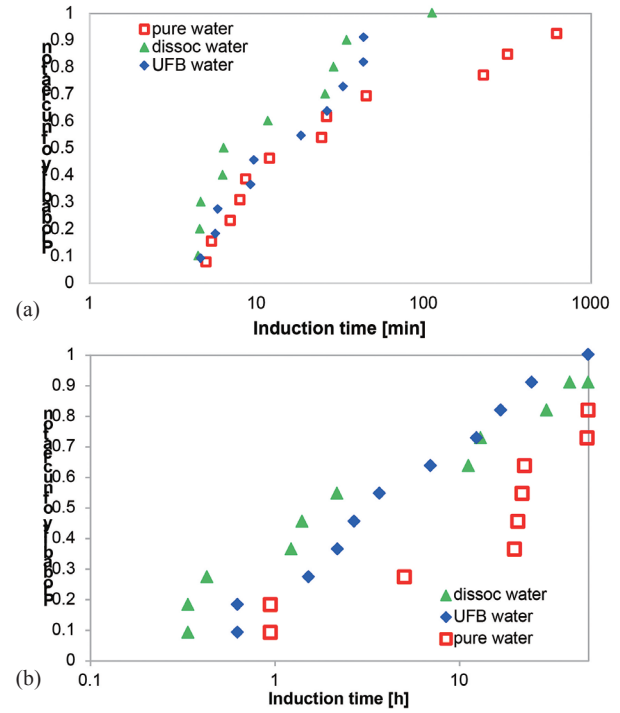


図5：(a) CH₄ハイドレート，(b) C₃H₈ハイドレートの核生成頻度分布 (Uchida et al., 2022 and 2020, respectively). □印: 純水 (PW) 使用，▲: 解離水 (DW) 使用，◆: UFB含有水 (UW) 使用。

Figure 5: Probabilities of nucleation of various simple-gas hydrates, (a) CH₄, and (b) C₃H₈. Open squares (□): with pure water (PW), solid triangles (▲): with dissociated water (DW), and solid diamonds (◆): with UFB-including water (UW). (Uchida et al., 2022 and 2020, respectively)

た純水(PW)を使った時の値(表1)と比較するため， $t_{ind}^{0.5}$ と J について，その比も示した。

さらに「UFBがあれば，ハイドレート構造を経験していない水でも生成促進効果（メモリー効果と同等の作用）が得られるのではないか」という仮説を立て，UFB水を用いた生成実験を行った (Uchida et al., 2020; 2022)。UFB発生装置は，市販のマイクロバブル発生器 (Aura tech, type OM4-GP-040) を用い， 10^8 mL^{-1} オーダーのUFBが発生できる条件（ガス圧250 kPa条件下で，1Lの純水を1時間循環させる）で処理した。解離水と同様にFFT法でUFBの平均径と数密度を測定した結果，ほぼ解離水と同程度のUFBが含まれていることを確認した。図5には，このUFB水 (UW) を用いて各ガスハイドレートの生成実験を行った結果も載せている。

図5に示すように，各ガスハイドレートとも純水を用いた核生成頻度(□)に比べ，DWを用いた核生成頻度(▲)もUWを用いた結果(◆)も短時間側へシフトしており，核生成が促進されていることがわかる。また，純水では最終核生成率が100%に達しない場合がCH₄，C₃H₈で見られた

が, UFB含有水を用いるとこの確率も高くなることがわかる。CH₄ハイドレートについては, J の値がPWとあまり変わらないように見えるが, 図5aを見ると核生成率の分布が狭く短い方向に集中している様子がわかる。Sloan and Koh (2007) の解析による「確率的性質の減少」に相当すると考えられる。すなわち解離水による核生成促進は, 結晶成長における駆動力の増加と同じ効果があると言える。またC₃H₈ハイドレートに関しては, J の増加とともに τ_0 の短縮, 総生成確率の増加というように全てにおいて核生成が促進されたことがわかる。すなわち, 「試料水中にUFBが含まれていること」でメモリー効果が発現することを確認した。

Uchidaらは, UFB水がガスハイドレートや氷の結晶を経験していない水であることから, メモリー効果の発現する要因が「結晶構造残留説」よりは, 「ガス溶存説」の方が有力であることを主張した。そして溶液中でのガスの貯蔵庫としてUFBがあり, UFBが存在することで溶液が常に過飽和状態を保っていると考えた。そしてメモリー効果は, 特に純水からの生成に時間がかかるC₃H₈ハイドレートのような, sII構造で σ が十分大きく取れないハイドレートに関して有効であると言える。逆にflow assuranceの問題のように, ハイドレート生成を抑制する必要がある場合にはこの促進効果は注意が必要であろう。

3. メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度測定

次に, これまでの単一ガスを使った研究を一步進め, 天然ガスの主成分であるCH₄とC₃H₈を混合したガスを用いてハイドレート生成実験を行い, 混合ガスを用いたときに核生成が単一ガスハイドレートの時と比べてどのように変化するかを調べた。

これまで核生成に関する実験的研究は, ほとんど単一ガスハイドレートに関するものであった (Khurana et al., 2017)。混合ガスを用いた核生成実験としては, Sloan and Fleyfel (1991) がFalabella (1975) のCH₄+C₂H₆ (組成比90:10) を用いた実験データを解析し, 氷+気相系においてinduction timeがほぼないことを報告している。一方Skovborg et al. (1993) は, 同じCH₄+C₂H₆ (組成比90:10) 混合ガスを用いて, 274.95 K, 2.05 MPaの条件下 (すなわち水+気相系) で1~2.5時間のinduction timeがあったことを報告している。またMenezes et al. (2019) は, CH₄+C₃H₈ (組成比92:8) を用いて等容積法で比較的高圧 (高過飽和度) 条件下の実験を行った。彼らは核生成に関する解析は行っ

ていないが, Uchida et al. (2024) では彼らのデータを再解析した。

ここでは, 著者らのグループが行ってきている結果について, 初めに組成依存性 (Uchida et al., 2025) について紹介する。続いて, 結晶成長駆動力パラメータである圧力や温度の効果について, 紹介する。

3.1 メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度の組成依存性 (Uchida et al., 2025)

実験方法は, 2.1と基本的に同じである。実験に用いた水はイオン交換水で, ガスは高純度CH₄ガスとC₃H₈ガス (いずれもエア・ウォーター産業・医療ガス社製) を, 実験組成のガスが初期圧力になるように分圧を調整して用いた。組成はCH₄:C₃H₈=100:0~0:100の範囲で行った。なおCH₄:C₃H₈=99:1の混合ガスについては, 分圧による調整が難しく実験毎の誤差が大きくなってしまったため, 標準ガス (エア・ウォーター産業・医療ガス社製) を用いた。C₃H₈ハイドレートのデータは, 先行研究 (Uchida et al., 2020) のものを引用した。恒温槽温度は $T=274\pm0.5$ Kに固定し, 初期圧力もP2F Hydrate Calculator (Kunneman and Sum, 2025) より求められるその組成の平衡圧力 P_d の2倍 (すなわち過飽和度 $\sigma=1$) にした。CH₄ハイドレートについては, 2章で示したデータとは別に, $\sigma=1$ となるように初期圧を高めて, 新たにデータを取り直している。また分圧で混合させた供給ガスの組成を正しく評価するため, 実験開始前の高圧容器中ガスを少量サンプリングし, ガスクロマトグラフィー (Shimadzu, GC-2014) にて組成分析を行った。

温度 $T_f=274.7\pm0.4$ K, 過飽和度 $\sigma_f=0.99\pm0.18$ の条件下で各種組成における各生成頻度分布を測定した結果を図6に示す。当初の予想としては, 図3で示されたCH₄ハイドレートとC₃H₈ハイドレートの核生成頻度分布の間に混合ガスハイドレートの核生成頻度分布が収まると考えていた。図6に示すとおり, CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度分布は, CH₄濃度が高いほど t_{ind} が小さいほうにシフトしており, 核生成が促進されていることを示した。C₃H₈ハイドレートの核生成頻度分布は, 混合ガスハイドレートの核生成頻度分布の組成依存性の延長上にあり, 最も t_{ind} が長く核生成頻度が小さかった。しかしながら, C₃H₈が10%以下のCH₄-richな混合ガスハイドレートの核生成頻度分布は, CH₄ハイドレートの核生成頻度分布に比べて t_{ind} が短くなった。すなわち少量のC₃H₈が含まれているガスの方が, 純粋CH₄ガスに比べて生成が促進された。

図6に式 (2) をフィッティングさせて得られた J の組成依存性を図7に示した。なお初期温度・圧力は, $\sigma=1$ となる

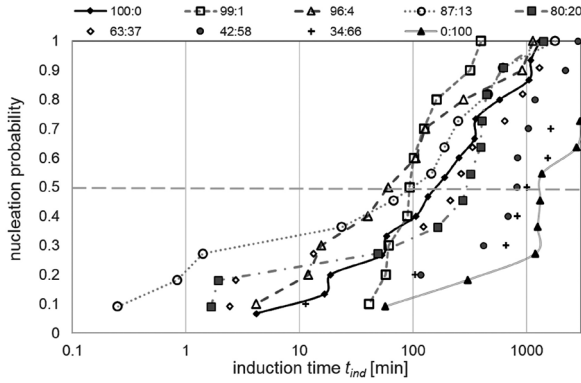


図6：様々な組成比を持つCH₄ + C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度分布 (Uchida et al., 2025). 生成温度: $T_f \sim 274\text{K}$, 生成過飽和度 $\sigma_f \sim 1$

Figure 6: The nucleation probability distributions of CH₄ + C₃H₈ mixed gas hydrates of various composition conditions at fixed temperature and supersaturation conditions (Uchida et al., 2025)

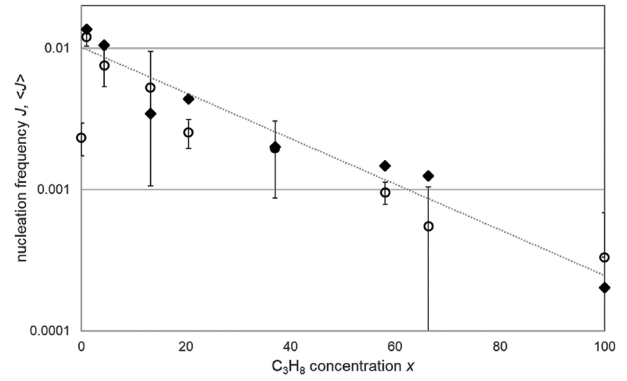


図7：CH₄ + C₃H₈ 混合ガスハイドレートの核生成頻度 J (○印) の C₃H₈ 組成比依存性 (Uchida et al., 2025) 各実験の過飽和度を1に補正した核生成頻度 $\langle J \rangle$ (◆印) の C₃H₈ 組成比依存性の回帰曲線を点線で示した

Figure 7: Nucleation probability J (open circle) and σ -corrected probability $\langle J \rangle$ (solid diamond) depending on C₃H₈ concentration in CH₄ + C₃H₈ mixed gas hydrates (Uchida et al., 2025)

条件で実験を開始したが、生成までの間に実験室の周囲温度の変化等から温度・圧力が変化することもあり、得られた結果に対する σ_f 値はガスハイドレートが核生成したときの温度・圧力により計算した。その結果、実験により σ_f の値が 0.76 ~ 0.98 の間で変動した。 σ の値が実験条件ごとに異なることを補正するため、後述する先行研究 (Uchida et al., 2024) で得られた J と σ との関係式 (5) を用いて J の値を $\sigma = 1$ の条件に補正した $\langle J \rangle$ も求めた。

$$\langle J \rangle / J = (1 / \sigma_f)^n, \quad (3)$$

ここで定数 $n = 2.6$ を用いた (Uchida et al., 2024)。

図7より、C₃H₈ を含む範囲では、C₃H₈ の比率が高くなるほど J が小さくなる傾向が見られた。そして CH₄ ハイドレートでは、気相に C₃H₈ が 1% 含まれる条件より 1桁小さい J の値となった。また CH₄ ハイドレートと C₃H₈ ハイドレートを除く CH₄ + C₃H₈ 混合ガスハイドレートにおける $\langle J \rangle$ と気相組成との関係は指数関数的になっており、C₃H₈ の組成比を x とすると

$$\langle J \rangle = 1.1 \times 10^{-2} \exp(-0.034x), \quad (4)$$

という関係があることがわかった ($R^2 = 0.90$)。この回帰線の外挿から、この関係式は C₃H₈ ハイドレートには整合するが、CH₄ ハイドレートの値は外挿値より 1桁小さい値になることがわかった。

3.2 メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度の圧力依存性 (Uchida et al., 2024)

次に、天然ガス組成に近い組成 CH₄ : C₃H₈ = 90 : 10 に調整した標準ガス (エア・ウォーター産業・医療ガス社製) を使用し、温度 274K における核生成頻度の圧力依存性を調べた。使用したガスの組成では 274.2K における平衡圧力 P_d が 0.55MPa と計算できる (P2F Hydrate Calculator, Kunneman and Sum, 2025)。そこで初期圧力を 1.1 ~ 2.5 MPa の範囲で変化させ、過飽和度 σ が 1 ~ 3.6 の範囲で実験を行った。なおこの範囲は、C₃H₈ が 274.2K で液化しない分圧になる範囲として選んだ。水は先行研究で用いたものと同じ純水 (PW: 電気抵抗率 = 15 MΩ cm) を用いた。

また得られた結果と UFB の効果を調べるため、この混合ガスを使用して生成したガスハイドレートを 170K 以下の温度で常圧にして回収し、室温でその一部 (約 10 g) を 50 cm³ の純水中に投入して解離させた試料水 (DW) と、この混合ガスをマイクロバブル発生器に供給し (Aura Tec, OM4-MDG-045, 250 kPa), 1時間循環通気させて作成した UFB 水 (UW) を用いた実験も行った。

得られた核生成頻度分布から、それぞれの過飽和度 σ における核生成頻度 J をフィッティングで求め、 J の σ 依存性を図8のように求めた (PW: ●)。この図から、 J の値は σ のべき乗に比例して増加していることがわかった。

$$J = K \sigma^n, \quad (5)$$

回帰解析の結果、各定数は $K = 5.5 \times 10^{-2}$, $n = 2.6$ となった

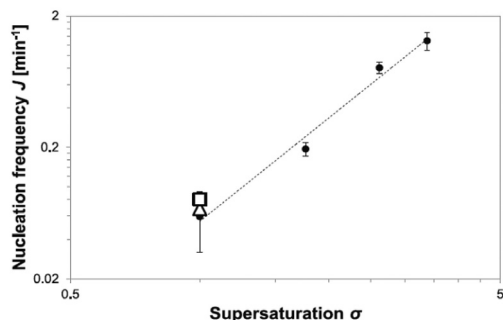


図8: 各種試料水(PW:●, DW:△, UW:□)を用いてCH₄+C₃H₈ (組成比90:10) 混合ガスハイドレートの生成実験を行った時の核生成頻度 J の過飽和度 σ 依存性 (Uchida et al., 2024)

Figure 8: Supersaturation σ dependence on nucleation probabilities J of CH₄+C₃H₈ mixed-gas hydrates (CH₄:C₃H₈ = 90:10) with pure water (PW: ●). Dotted line shows the regression line of these J data. J values with dissociated water (DW: △) and with UFB containing water (UW: □) are also shown at $\sigma = 1.1$.

($R^2 = 0.98$). なお核生成頻度分布のフィッティング時に同時に求められる τ_0 については、過飽和度にはほとんど依存せず、全て1 min程度であった。

先行研究 (Natarajan et al., 1994; Kashchiev and Firoozabadi, 2003) で、単一ガスハイドレートの t_{ind} がfugacity (f) で示される結晶成長の駆動力 ($f_g/f_{eq} - 1$) に依存して指数関数的に短くなり、ばらつきが小さくなることが示されている。本研究では駆動力としてfugacityではなく圧力を用いているが、定性的に一致した。またNatarajan et al. (1994) は、単一ガスハイドレートの核生成頻度 J に対する過飽和度 σ の依存性が(5)式の様にべき乗であらわされるという実験式を結晶成長理論から導出した。つまり本研究の結果は、彼らの示した J の σ 依存性が、混合ガスに対しても成り立つことを示した。

また図8に示すように、純水(PW:●)を用いたときに比べ、解離水(DW:△), UFB水(UW:□)を用いたときは、 J の値が大きくなっていることから、混合ガスハイドレートにおいてもUFBによる核生成促進効果があることが確かめられた。ただし混合ガスハイドレートの場合その促進効果の大きさは、単一ガスハイドレートの場合と比べると、CH₄ハイドレートに近い比較的小さい値であることが分かった。これは今回使用したガスの組成がCH₄-richだったことに起因するかもしれない。

そして純水を用いた時の過飽和度依存性と比較してみると、UFBによる J に対する生成促進効果は、混合ガスハイドレートの σ 依存性より小さい効果しかないことがわかった。すなわち $\sigma = 1.1$ の条件で混合ガスハイドレートを生成させる際、UFB含有水やハイドレート解離水を用いて

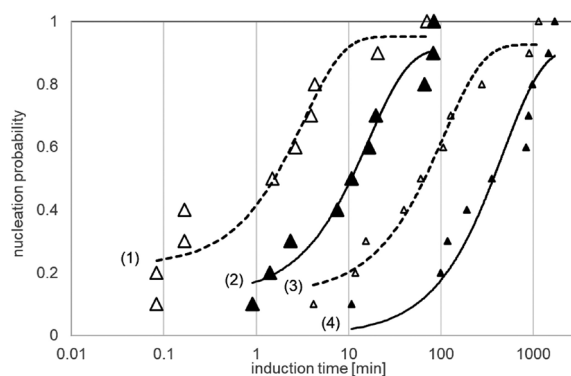


図9: CH₄ + C₃H₈ (組成比95:5) 混合ガスハイドレートの異なる T , σ 条件下での核生成頻度分布 (Uchida et al., 2025) 各実線は、式(2)をフィッティングさせた結果を示す。核実験条件は以下の通り。

- (1) CH₄:C₃H₈ = 93:7, $T_f = 275.4$ K, $\sigma_f = 0.96$
- (2) CH₄:C₃H₈ = 93:7, $T_f = 275.4$ K, $\sigma_f = 0.77$
- (3) CH₄:C₃H₈ = 96:4, $T_f = 274.3$ K, $\sigma_f = 0.98$
- (4) CH₄:C₃H₈ = 92:8, $T_f = 274.2$ K, $\sigma_f = 0.82$

Figure 9: The nucleation probability distributions of CH₄ + C₃H₈ (composition 95:5) mixed gas hydrates at various T , σ conditions (Uchida et al., 2025). Each solid line shows the regression line with equation (2). Each experimental condition is shown below:

- (1) CH₄:C₃H₈ = 93:7, $T_f = 275.4$ K, $\sigma_f = 0.96$
- (2) CH₄:C₃H₈ = 93:7, $T_f = 275.4$ K, $\sigma_f = 0.77$
- (3) CH₄:C₃H₈ = 96:4, $T_f = 274.3$ K, $\sigma_f = 0.98$
- (4) CH₄:C₃H₈ = 92:8, $T_f = 274.2$ K, $\sigma_f = 0.82$

生成を促進するより、初期圧力を上げて σ を増加させた方が、核生成促進効果は大きいということがわかった。今後UFB含有水を使用した核生成実験を異なった過飽和度で検証し、その依存性を調べる必要があるだろう。

3.3 メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度の温度依存性 (Uchida et al., 2025)

前章で、核生成頻度 J の値は圧力、すなわち過飽和度 σ に依存して増加することが示された (Uchida et al., 2024)。この時生成温度は一定にして実験を行ったが、温度の違いによってはどれほど J の値が変わるかについて、CH₄:C₃H₈ ~ 95:5のガス組成について274.3Kと275.4Kの2つの温度帯のみではあるが測定し、同時に圧力の設定も2種類行い、 T や σ の変動による J の変化について検討を行った。

実験条件と、得られた核生成頻度分布の結果、およびフィッティングで得られたパラメータ値について、表3と図9にまとめた。これらの結果から、温度が1.1K違うだけで σ の値をほぼ同じにしても J の値が2桁も異なることがわかった。しかし予想に反して、温度が高い方が J の値が大きくなった。過飽和度で言うと、温度が高い方が σ の値が小さくなるので、前章で得られた σ 依存性に温度の効果を代入することができないことが示された。なお同じ温度であ

表3 : CH₄+C₃H₈ (95 : 5) 混合ガスハイドレートの平均生成条件と核生成頻度分布のフィッティングパラメータ (Uchida et al., 2025) 各実験番号は、図9中の番号に対応する

Table 3: Summary of average formation conditions and fitting parameters for CH₄+C₃H₈ mixed-gas hydrates at various P, T conditions (Uchida et al., 2025) Each experimental number (1st column) corresponds to the number shown in Fig. 9.

Exp.	Composition		P_f	T_f	σ_f	J	$\langle J \rangle$	σ_θ	R^2
	CH ₄	C ₃ H ₈	MPa	K		$\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	min	
(1)	93	7	1.70	275.4	0.963	273	301	-0.92	0.923
(2)	93	7	1.53	275.4	0.770	44.8	88.4	-3.7	0.938
(3)	96	4	1.50	274.3	0.980	7.50	7.91	-21	0.956
(4)	92	8	1.37	274.2	0.822	1.36	2.26	-103	0.950

DW: dissociated water, UW: UFB water, $t_{ind}^{0.5}$ and J_0 : 50%-probability induction time and nucleation rate with pure water, respectively

れば、 σ の値が小さいほうが J の値が小さいことから、(5)式は定性的に成り立っている。

以上のように、CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度の測定結果から、以下のことがわかった。

- ・混合ガスハイドレートの核生成は、組成によって制御される
- ・結晶成長の駆動力(温度、圧力)は核生成頻度に影響を及ぼすが、過飽和度としてまとめることは困難である
- ・UFBの核生成促進効果は混合ガスハイドレートの核生成でも確認されたが、実験条件の違い(本研究の場合一定温度・一定組成下での圧力の違い)による核生成頻度の違いに比べると、比較的小さい

これらの知見から、次章ではガスハイドレートの核生成プロセスについて検討を行う。

4. 混合ガスハイドレートの核生成プロセス

核生成メカニズムについては、これまでいくつか提唱されてきている(例えばEnglish & MacEloy, 2015; Ripmeester & Alavi, 2016; Khurana et al., 2017)。Sloanら(Sloan & Fleyfel, 1991; Christensen et al., 1994)はゲスト分子の周囲にケージ状構造を水分子がとることから核生成が始まるとする「Labile Cluster仮説」を提唱した。後にこのモデルを気・液界面で起こる現象として発展させた「界面核生成機構(Nucleation at Interface Mechanism)」が提唱された(Long et al., 1994; Kvamme et al., 1996)。またLabile Cluster仮説とは逆に、ゲスト分子の構造化が核生成を誘導するという「局所構造化機構(Local Structure Mechanism)」も提唱された(Radhahnshna and Trout, 2002)。これらはいずれも単一ガスハイドレートの核形成をモデル化するものであった。

しかし形成されたクラスターが集合して結晶化する際に、ホスト格子の再構築が必要となるという欠点も指摘されている。一方、アモルファス相から核生成が始まるとする「Blob仮説」が提唱された(Jacobson et al., 2010a; 2010b)。さらに、アモルファス相から結晶構造へ変化する2段階生成モデル(Vatamann et al., 2010; Lauricella et al., 2014; He et al., 2017)や、これらが複合して起こるとするMultipathway Nucleation Model(Bai et al., 2012)なども提案されている。これらは混合ガスハイドレートにも適応可能なモデルであるが、実験的研究の不足から未だ発展途上である。

CH₄+C₃H₈混合混合ガスハイドレートは、C₃H₈が1%でも含まれれば平衡状態ではsII構造になるので(Smith et al., 2017)、本研究で得られたハイドレート結晶はCH₄ハイドレート以外はすべてsII構造をとると考えられる。しかし、核生成の初期構造からsII構造になるとは限らない。CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成に関する実験的研究は多くはないが、生成初期にはsIとsII構造とが共存するような現象もみられている(Uchida et al., 1990; Schicks et al., 2006; Uchida et al., 2007; Schicks and Luzi-Helberg, 2015; Klapproth et al., 2019; de Menezes et al., 2019; Li et al., 2021)。一方シミュレーション研究の成果からは、C₃H₈濃度が高いほど核生成が早くなる(Zhang et al., 2020)、C₃H₈ハイドレートの形成にはゲスト占有ケージの形成とともに空ケージの形成も重要である(Chen et al., 2020)、CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートではCH₄の5¹²ケージ占有がsII構造の生成前に観測される(Chen et al., 2021)、などの現象が予測されている。空のケージの形成が結晶核生成過程において重要であることは、Blob仮説でも主張されている(Jacobson et al., 2010b)。そこで本研究の考察として、ゲスト分子のsII構造への包接状態の違いが、核生成頻度を制御するのではないかと仮説を立てた。

sII構造ではC₃H₈分子が包接される5¹²6⁴(L_{II})ケージは、5¹²(S_{II})ケージの半数ある。CH₄はS_{II}, L_{II}両方のケージに包接されうる。またC₃H₈はCH₄よりも優先的にハイドレート結晶中に取り込まれる性質を持つ。従ってC₃H₈の組成比が高くなるほど、すなわちCH₄の割合が少なくなるほど、S_{II}ケージの占有率は下がっていくと考えられる。図7から、C₃H₈の組成比が高くなるほど J が小さくなることがわかったので、 J の値はS_{II}ケージの空の割合が増えると小さくなる考えた。気相組成に対する平衡状態でのS_{II}ケージCH₄占有率 θ_s をP2F Hydrate Calculator(Kunneman and Sum, 2025)で計算し、 J のC₃H₈濃度依存性のグラフ(図7)と重ねてみると、 J の値の変化の傾向とよく一致していることがわかった(図10)。ここで θ_s のC₃H₈組成比 x 依存性を回

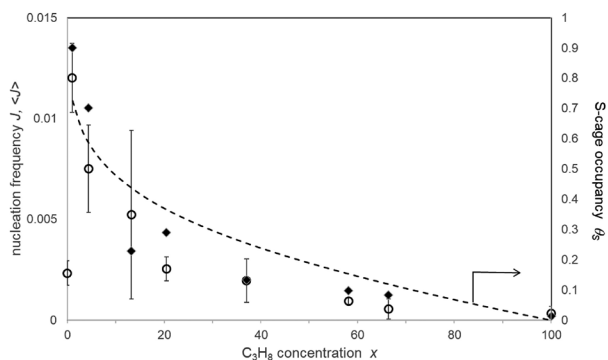


図10: $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートの核生成頻度 J ($\circ$), $\langle J \rangle$ ($\blacklozenge$) の C_3H_8 組成比 x 依存性 (図7とデータは同じ) に, 平衡条件計算ソフト (P2F Hydrate Calculator (Kunneman and Sum, 2025)) により計算された 5^{12} ケージ占有率 θ_s の x 依存性 (点線) を重ねたもの (Uchida et al., 2025 をもとに修正)

Figure 10: Comparison of J or $\langle J \rangle$ and θ_s (calculated by P2F Hydrate Calculator (Kunneman and Sum, 2025)) depending on C_3H_8 concentration x (revised from Uchida et al., 2025)

帰フィッティングすると, 式(6)で近似できる ($R^2 = 0.97$).

$$\theta_s = 66.8 \times 10^{-2} \exp(-2.5x), \quad (6)$$

すなわち J と x との関係 (式 (4)) も同じ指数関数で近似できることから, 仮説が妥当であると考えた. つまり, $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレート (sII 構造) の核生成の速さは, 主に空の 5^{12} ケージの形成過程に律速されているのであろう. もちろん CH_4 の割合が高く t_{ind} の短い条件では, sII 構造の形成に先立って sI-like 構造が形成され, その構造選択時間が t_{ind} に含まれる可能性は否定できない. 図10において, J の C_3H_8 組成比依存性と θ_s の曲線とのずれが低 C_3H_8 濃度で大きいのは, この影響かもしれない.

本研究の実験系で言えば, C_3H_8 が $5^{12}6^4$ ケージのみを占有することから, L_{II} -cage Like な構造が最初に安定的に形成されることが想像される. CH_4 は S_{II} , L_{II} 両ケージを占有するので, CH_4 の占有による構造決定には時間がかかると考えられる. 実際 CH_4 ハイドレートの生成過程においては, sI 構造に先立って sII-like な構造が形成されることが, 実験的にも観測されている (Schicks and Luzi-Helberg, 2015). そのため $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートでは, C_3H_8 が占有された L_{II} -cage like の周りに CH_4 分子が配置され, sII-like な Blob が形成されるという核生成初期プロセスが提案できる. そのため, 核生成にかかる時間としては C_3H_8 分子の凝集過程とその周りに CH_4 分子が配置されるプロセスにかかる時間の和として考えられる. C_3H_8 組成比が高くなるほど, 前者の時間は短くなるが, 後者の時間が長くなる

と想像される. しかも CH_4 が配置されればホストの構造化は安定するが, 「空のケージ」を構成するためにはさらなるゲストの配置が必要となるため, 後者の時間が長くなるであろう. このことが, $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートの核生成頻度が指数関数的に低下していくことを定性的に説明する.

一方 CH_4 ハイドレートに比べて $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 99 : 1$ 混合ガスハイドレートの核生成頻度が1桁大きいという事実から, C_3H_8 分子, すなわち $5^{12}6^4$ 包接ゲスト分子が少しでも含まれている方が, 核生成を促進するということがわかった. 前述のように sI 構造を生成する CH_4 ハイドレートにおいても, 生成初期には 5^{12} ケージ中の CH_4 に加えて sII-like な構造をとることが実験的に示されている. そのため CH_4 分子の周りの水分子も L_{II} -cage like な構造をとりやすいと考えられ, sI 構造を形成するにはその構造を $5^{12}6^2$ -cage like な構造に再編しなければならない. その際 C_3H_8 分子の存在により, その構造をとったまま Blob 構造を構成することができれば, 核生成にかかる時間が短縮されることが予想される. すなわち C_3H_8 分子が CH_4 分子の作る Blob の安定化剤として働くのではないだろうか. $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 99 : 1$ の気相と相平衡にある混合ガスハイドレート中の組成は P2F Hydrate Calculator (Kunneman and Sum, 2025) の計算によると $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 68 : 32$ である. すなわち結晶核生成時は CH_4 が S_{II} ケージ, C_3H_8 が L_{II} ケージを占有する棲み分けが成立しうる組成である. 従ってゲスト分子の凝集によって形成される Blob が最も早く安定になる条件であると考えられ, 核生成頻度 J が最も大きくなったのではないかと推測される.

以上が $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートの核生成プロセスモデルであるが, ここで核生成頻度の圧力・温度依存性についても考えなければならない. ガスハイドレートの核生成過程を考える際, 一般的に核生成に関するパラメータとして臨界核半径 R^* がある (Ankiam and Firoozabadi, 2004).

$$R^* = 2 \gamma v_w / \Delta \mu_w \quad (7)$$

ここで v_w はハイドレート層の水の部分モル体積, γ は気液界面張力, $\Delta \mu_w$ は水の化学ポテンシャル差を示す. $\Delta \mu_w$ が核生成の駆動力であることを考えると, この式から, σ が大きいほど R^* が小さくなり, 核生成が起こりやすくなると考えられ, 核生成頻度の圧力依存性が定性的に説明できる. また γ の値も定数ではなく, 圧力の影響を受けることが知られている. Naeiji et al. (2019) によると, 単一ガス

でも混合ガスでも、ガスの圧力が上がると γ の値が小さくなること示されている。従って高圧ほど R^* がさらに小さくなり、より核生成しやすくなるため J の値が大きくなると考えられ、本研究の結果を定性的に支持する。そして核生成モデルとしてBlob仮説を考慮すると、アモルファス相に凝集するゲスト分子の数密度が高圧ほど高くなるのが期待されるので、エネルギー的に安定なBlobを構成する確率が高まらうと期待される。

しかし温度依存性については、結晶化駆動力の考察からは逆の結果となった。また上述するように、式(7)から R^* の大きさは温度が高いほど大きくなり、エネルギーバリアが高くなることが予測される(Ke et al., 2019)。これは、本研究結果とは逆の傾向である。この食い違いを検討するため、実験方法を見直した。本研究では核生成時刻として、系内である程度の量の結晶が生成し、圧力の減少や温度の上昇が計測できる状態を定義している。そのためこの温度依存性は、核生成過程だけでなく、続くバルク結晶成長過程の両方を含んでいると考えた。すなわち核生成頻度 J は、臨界核の生成に関する情報ばかりではなく、初期の結晶成長過程までを含めた時間に関するものであることが考えられる。後者のガスハイドレート結晶成長プロセスは熱活性化過程であることから、高温ほど速いプロセスになることは定性的に整合する。また前者の核生成過程に関しては、上述したBlob仮説を考慮すると、高温ほど凝集体であるBlob内での分子の再編成頻度が高くなり、より早くエネルギー的に安定な構造にたどり着くことができる可能性はある。なお、Uchida et al. (2025)で示された結果は温度依存性を求める実験ではなかったため、定量的な議論をするには不十分であることには注意が必要である。それでも1K程度の違いで J の値がけた違いに変化することから、定性的に温度の効果を考察しておく必要がある。

4. まとめと今後の課題

著者らは、ガスハイドレートの解離水中にUFBを発見(Uchida et al., 2016)して以来、ガスハイドレートの結晶成長研究の中で残されていた課題であった核生成の研究に取り組み始めた。それまでは、「核生成は確率的な現象なので、数式化することは困難である」と考えていたのだが、10回以上繰り返し実験データを積み重ねると、核生成頻度分布という形で定量比較ができることがわかってきた。もちろん10回より100回の方が精度は高まるが、高压容器をひたすら開閉してじっと待つ実験はそれなりに忍耐を

必要とするものであるため、10回を最低限の回数として設定している(Uchida et al., 2018)。

単一ガスハイドレートの研究から、UFBによる核生成促進効果が様々なゲスト分子で確かめられたことから、最近ではメモリー効果の要因仮説として「UFB説」が認知されるようになった(Maeda, 2018; Wei and Maeda, 2023)。しかし、UFBがどのように核生成を促進しているのかについては、未だ推測の域を出ていない。特にUFBの表面が気・液界面であることから、ここが核生成サイトになっている可能性がある。しかしそれを実験的に支持する結果は、まだ明瞭には得られていない。UFBの核生成促進効果の大きな条件において、UFB数密度を変化させるなどの工夫や、直接観測する手法の開発が必要だろう。

混合ガスハイドレートの核生成頻度は、当初の予想に反して、単一ガスハイドレートのものより大きくなる条件が発見された。CH₄ハイドレートよりも少しC₃H₈を含んだガスの方が核生成しやすいということは経験的に知られていたが、筆者らの研究により定量的に捉えることに成功した。一方でUFBの核生成促進効果が、組成依存性や過飽和度依存性に比べて不明瞭になったことも、重要な発見であった。すなわちUFBの核生成促進効果と、混合ガスによる核生成促進効果とは、異なるプロセスである可能性が示唆された。今後は、UFBの効果についてより詳細に検討する必要がある。

本稿では、天然ガスの主成分であるCH₄とC₃H₈に焦点を当てた研究を紹介した。今後は同様にCH₄+C₂H₆混合ガス系や、CH₄+C₂H₆+C₃H₈の3種混合ガス系などに発展させて、核生成プロセスの変化を調べる必要があるだろう。特にCH₄+C₂H₆系はsI構造を主としてとるが、組成によってはsII構造を取る(Subramanian et al., 2000; Uchida et al., 2002)など、バルク結晶の安定相も変化することから、核生成段階では非常に複雑なプロセスが生じていることが予想される。こうしたプロセスをその場観察できるような計測手段を導入して、実験的なエビデンスをそろえつつ、計算機シミュレーションの結果など対比させながら核生成メカニズムを明らかにしていく必要があるだろう。そうすれば、UFBの核生成促進機能を解明する糸口がつかめるかもしれない。

謝辞

本研究は、2022年度北海道ガス大学研究支援制度「環境調和型天然ガスハイドレート生成促進技術の開発(2)～混合ガスの効果とUFBの効果の解明～」および令和3年度公

益財団法人新井財団研究助成[特別]「天然ガスハイドレート生産ライン中の結晶再生成を抑制する技術の検討」より Financial supportsを受けた。また本研究は、北海道大学低温科学研究所共同研究(22S002, 23S002, 24S002, 25S001)における有意義な議論を経て推進された。

混合ガスの組成分析は、産業技術総合研究所との共同研究「混合ガスハイドレートの生成制御技術に関する研究」において、大島主任研究員に行っていただいた。Dr. John A. Ripmeester, Prof. Saman Alavi, Prof. Nobuo Maeda各氏には、ガスハイドレート解離水中のUFBの存在について、さらにはUFBの核生成促進効果について、的確なアドバイスをいただいた。Prof. Amadeu K. Sumには、生成実験の数値データを提供していただき、また新しい平衡条件プログラムを使用させていただいた。そして得られた結果についても、有益な議論をしていただいた。ここに記して感謝する。

参考文献

- Ankiam, M.R. and A. Firoozabadi (2004) Driving force and composition for multicomponent gas hydrate nucleation from supersaturated aqueous solutions, *J. Chem. Phys.*, **121** (23), 11867-11875.
- Bagherzadeh, S.A., S. Alavi, J. Ripmeester, and P. Englezos (2015) Formation of methane nano-bubbles during hydrate decomposition and their effect on hydrate growth, *J. Chem. Phys.*, **142**, 214701.
- Bai, D., G. Chen, X. Zhang, and W. Wang (2012) Nucleation of the CO₂ hydrate from three-phase contact lines. *Langmuir*, **28** (20), 7730-7736.
- Bishnoi, P.R. and V. Natarajan (1996) Formation and decomposition of gas hydrates. *Fluid Phase Equilib.*, **117** (1-2), 168-177.
- Buchanan, P., A.K. Soper, H. Thompson, R.E. Westacott, J.L. Creek, G. Hobson, and C.A. Koh (2005) Search for memory effects in methane hydrate: structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition. *J. Chem. Phys.*, **123** (16), 164507.
- Castellani, B., E. Morini, M. Filippini, A. Nicolini, M. Palombo, F. Cotana, and F. Rossi (2014) Clathrate hydrates for thermal energy storage in buildings: overview of proper hydrate-forming compounds. *Sustainability*, **6**, 6815-6829.
- Chen, Y., C. Chen, A.K. Sum (2020) Propane and water: The cooperativity of unlikely molecules to form clathrate structures. *J. Phys. Chem. B*, **124**, 4661-4671.
- Chen, Y., C. Chen, A.K. Sum (2021) Molecular resolution into the nucleation and crystal growth of clathrate hydrates formed from methane and propane mixtures, *Cryst. Growth Des.*, **21**, 960-973.
- Christiansen, R.L. and E.D. Sloan, Jr. (1994) Mechanism and kinetics of hydrate formation. *Ann. NY Acad. Sci.*, **715**, 283-305.
- English, N.J. and J.M.D. MacEloy (2015) Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges, *Chem. Eng. Sci.*, **121**, 133-156.
- Falabella, B.J. (1975) A study of natural gas hydrates, Ph D Thesis, Univ. of Massachusetts, Amherst, MA, U.S.A.
- He, Z., P. Linga, and J. Jiang (2017) What are the key factors governing the nucleation of CO₂ hydrate? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (24), 15657-15661.
- Horiguchi, K., S. Watanabe, H. Moriya, S. Nakai, A. Yoshimitsu, and A. Taoda (2011) Completion of natural gas hydrate (NGH) overland transportation demo project. In *Proc. 7th Int. Conf. on Natural Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, July 17-21, 371.
- Jacobson, L.C., W. Hujo, V. Molinero (2010a) Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (33), 11806-11811.
- Jacobson, L.C., W. Hujo, V. Molinero (2010b) Nucleation pathways of clathrate hydrates: effect of guest size and solubility. *J. Phys. Chem. B*, **114** (43), 13796-13807.
- Kashchiev, D. and A. Firoozabadi (2003) Induction time in crystallization of gas hydrates, *J. Cryst. Growth*, **250**, 499-515.
- Ke, W. T. M. Svartaas, and D. Chen (2019) A review of gas hydrate nucleation theories and growth models, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **61**, 169-196.
- Khurana, M., Z. Yin, and P. Linga (2017) A review of clathrate hydrate nucleation. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 11176-11203.
- Klapproth, A., R.O. Piltz, S.J. Kennedy, and K.A. Kozielski (2019) Kinetics of sII and mixed sI/sII, gas hydrate growth for a methane/propane mixture using neutron diffraction. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 2703-2715.
- Kunneman, K. and A.K. Sum (2025) p2f-hydratecalc: A web Python-based tool for the prediction of natural gas hydrate equilibrium and inhibition. *SoftwareX*, **32**, 102422.
- Kvamme, B. A. (1996) New theory for the kinetics of hydrate formation. In: Monfort, J.P. (ed) *Proc. 2nd Int. Conf. Natural*

- Gas Hydrates*, 139.
- Lauricella, M., S. Meloni, N.J. English, B. Peters, and G. Ciccotti (2014) Methane clathrate hydrate nucleation mechanism by advanced molecular simulations. *J. Phys. Chem. C*, **118** (40), 22847–22857.
- Lederhos, J.P., J.P. Long, A. Sum, R.I. Christiansen, and E.D. Sloan, E.D. (1996) Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.*, **51** (8), 1221–1229.
- Li, Y., N. Wu, C.Q. He, Z. Sun, Z. Zhang, X. Hao, Q. Chen, Q. Bu, C. Liu, and J. Sun (2021) Nucleation probability and memory effect of methane-propane mixed gas hydrate, *Fuel*, **291**, 120103.
- Long, J. (1994) *Gas hydrate formation mechanism and kinetic inhibition*, PhD thesis of Colorado School of Mines, Golden, CO, U.S.A.
- Machida, H., T. Sugahara, and I. Hirasawa (2018) Memory effect in tetra-*n*-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate reformation: The existence of solution structures after hydrate decomposition, *Cryst. Eng. Comm.*, **20**, 3328–3334.
- Machida, H., T. Sugahara, H. Masunaga, and I. Hirasawa (2020) Calorimetric and small-angle X-ray scattering studies on the memory effect in the tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate system, *J. Cryst. Growth*, **533**, 125476.
- Maeda, N. (2018) Interfacial nanobubbles and the memory effect of natural gas hydrates. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 11399–11406.
- Makogon, Y.F. (1981) *Hydrates of Natural Gas*, PennWell Books, Tulsa, OK, U.S.A.
- Masuda, Y., T. Uchida, S. Nagakubo, M. Satoh (2016) Methane hydrates. In Crawley, G.M. (ed) *Fossil Fuels*, World Scientific Series in Current Energy Issues Vol. 1, Chap. 10, World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd., Singapore, 289–327.
- Menezes, D.E.S., A.K. Sum, A. Desmedt, P.A. Pessôa filho, M.D. Robustillo Fuentes (2019) Coexistence of sI and sII in methane-propane hydrate former systems at high pressures, *Chem. Eng. Sci.*, **208**, 115149.
- Naeiji, P., T. K. Woo, S. Alavi, F. Varaminian, R. Ohmura (2019) Interfacial properties of hydrocarbon/water systems predicted by molecular dynamic simulations, *J. Chem. Phys.*, **150**, 114703.
- Natarajan, V., P. R. Bishnoi, and N. Kalogerakis (1994) Induction phenomena in gas hydrate nucleation. *Chem. Eng. Sci.* **49** (13), 2075–2087.
- Radhakrishnan, R. and B.L. Trout (2002) A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: application to CO₂ hydrate clathrates. *J. Chem. Phys.*, **B** (4), 1786–1796.
- Ripmeester, J.A. and S. Alavi (2016) Some current challenges in clathrate hydrate science: nucleation, decomposition and the memory effect. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **B**, 344–351.
- Roger, P.M. (2000) Methane hydrate, melting and memory. In: Holder, G.D., and P.R. Bishnoi, (eds) *From issue dedicated to gas hydrates: challenges for the future*, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **912**, 474–482.
- Schicks, J.M., and M. Luzi-Helbing (2015) Cage occupancy and structural changes during hydrate formation from initial stages to resulting hydrate phase, *Spectrochim. Acta. A: Molecul. Biomolecul. Spectro.*, **115**, 528–536.
- Schicks, J. M., R. Naumann, J. Erzinger, K.C. Hester, C.A. Koh, and E.D. Sloan (2006) Phase transitions in mixed gas hydrates: experimental observations versus calculated data. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11468–11474.
- Skovborg, P., H. J. Ng., P. Rasmussen, U. Mohn (1993) Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, **48** (3), 445–453.
- Sloan, E.D. Jr. (2003) Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, **426**, 353–359.
- Sloan, E.D. Jr., and F. Fleyfel (1991) A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice, *AIChE J.*, **37** (9), 1281–1292.
- Sloan, E.D. and C. A. Koh (2007) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, U.S.A.
- Smith, C., D. Pack, and A. Barifcani (2017) Propane, *n*-butane and *i*-butane stabilization effects on methane gas hydrates, *J. Chem. Thermodyn.*, **115**, 293–301.
- Sowa, B. and N. Maeda (2015) Statistical study of the memory effect in model natural gas hydrate systems, *J. Phys. Chem. A*, **119** (44), 10784–10790.
- Subramanian, S., R.A. Kini, S.F. Dec, and E.D. Sloan, Jr. (2000) Evidence of structure II hydrate formation from methane+ethane mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981–1999.
- Takeya, S., A. Hori, T. Hondoh, and T. Uchida (2000) Freezing-memory effect of water on nucleation of CO₂ hydrate crystals, *J. Phys. Chem. B*, **104** (17), 4164–4168.
- Takeya, S., S. Muromachi, T. Maekawa, Y. Yamamoto, H. Mimachi, T. Kinoshita, T. Murayama, H. Umeda, D.-H. Ahn, Y. Iwasaki, H. Hashimoto, T. Yamaguchi, K. Okaya, and S. Matsuo (2017) Design of ecological CO₂ enrichment system for greenhouse production using TBAB + CO₂ semi-clathrate

- hydrate. *Energies*, **10**, 927.
- Toshev, S., A. Milchev, and S. Stoyanov (1972) Probabilistic aspects of the nucleation process, *J. Cryst. Growth*, **13-14**, 123-127.
- Uchida, T. T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, and R. Matsumoto (1999) Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates, *AIChE J.*, **45** (12), 2641-2645.
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, I.Y. Ikeda, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita, O. Zatschina, and B.A. Buffett (2002) Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas containing methane and ethane: determination of structure, composition and cage occupancy. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12426-12431
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, R. Ohmura, and H. Narita (2007) Spectroscopic measurements on binary, ternary, and quaternary mixed-gas molecules in clathrate structures, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **46** (14), 5080-5087.
- Uchida, T., K. Yamazaki, and K. Gohara (2016) Generation of micro- and nano-bubbles in water by dissociation of gas hydrates. *Korean J. Chem. Eng.* **33** (5), 1749-1755.
- Uchida, T., K. Yamazaki, and K. Gohara (2018) Gas nanobubbles as nucleation acceleration in the gas-hydrate memory effect. *J. Phys. Chem. C*, **120** (47), 26620-26629.
- Uchida, T., H. Miyoshi, R. Sugibuchi, A. Suzuta, K. Yamazaki, and K. Gohara (2020) Contribution of ultra-fine bubbles to promoting effect on propane hydrate formation. *Front. Chem.* **8**, 480.
- Uchida, T., H. Miyoshi, K. Yamazaki, and K. Gohara (2021) Promoting effect of ultra-fine bubbles on CO₂ hydrate formation. *Energies* **14**, 3386.
- Uchida, T., R. Sugibuchi, K. Yamazaki, and K. Gohara (2022) Nucleation behavior of single-gas hydrates in the batch-type stirred reactor and their promotion effect with ultrafine bubbles: a mini review and perspectives, *Energy & Fuels* **36**, 10444-10457.
- Uchida, T., R. Sugibuchi, M. Hayama, and K. Yamazaki (2024) Supersaturation dependent nucleation of methane + propane mixed-gas hydrate, *J. Chem. Phys.*, **160** (7), 074502.
- Uchida, T., M. Hayama, M. Oshima, and K. Yamazaki (2025) Nucleation probability of methane + propane mixed-gas hydrate depending on gas composition, *Energy Fuels*, **39**, 4782-4789.
- Vatamanu, J. and P.G. Kusalik (2010) Observation of two-step nucleation in methane hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (45), 15065-15072.
- Veluswamy, H. P. and P. Linga (2021) Natural gas hydrate formation using saline/seawater for gas storage application. *Energy Fuels*, **35**, 5988-6002.
- Wei, Y., N. Maeda (2023) Mechanisms of the memory effect of clathrate hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, **270**, 118538.
- Yagasaki, T., M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, and H. Tanaka (2014) Effect of bubble formation on the dissociation of methane hydrate in water: A molecular dynamic study, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 1900-1906.
- Zhang, Z., G.-J. Guo, N. Wu, and P.G. Kusalik (2020) Molecular insights into guest and composition dependence of mixed hydrate nucleation, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 25078-25086.