柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構: CH₄-CO₂ハイドレートの相挙動,2相および3相共存

田中秀樹*

On the Phase Behaviors of CH₄-CO₂ Binary Clathrate Hydrates: Two-phase and Three-phase Coexistences



Hideki TANAKA*

We develop a statistical mechanical theory on clathrate hydrates in order to investigate the phase behaviors of clathrate hydrates containing two sorts of guest species. It is applied to CH_4 - CO_2 binary hydrate. The two boundaries separating water and hydrate and separating hydrate and guest fluid mixtures are calculated, which are extended to the lower temperature and the higher pressure region far distant from the three-phase coexisting conditions. The chemical potentials of the individual guest components can be obtained from the free energies of cage occupations, which are available from the intermolecular interactions. This enables to derive all thermodynamic properties pertinent to the phase behaviors in the whole space of thermodynamic variables of temperature, pressure, and guest compositions. It is found that the phase boundaries of CH_4 - CO_2 binary hydrates with water and with fluid mixture locate between simple CH_4 and CO_2 hydrates but the composition ratios of CH_4 guest in hydrate are disproportional to those in fluid mixture. Such differences arise from the affinities of each guest species to the large and small cages of CS-I hydrate and affect significantly occupation of each cage type which results in a deviation of the guest composition in hydrate from that in fluid on the two-phase equilibrium conditions.

本研究では、2種類のゲスト種を含むハイドレートの相挙動を探るために、ハイドレートに関する統計 力学的理論を構築し、CH₄-CO₂二元系ハイドレートに適用した.水とハイドレートの境界、およびハイ ドレートとゲスト流体混合物の境界を定め、3相共存条件から遠く離れた低温・高圧領域まで拡張した. 個々のゲスト成分の化学ポテンシャルは、ホスト水分子とゲスト分子間の分子間相互作用から得られる 空洞占有自由エネルギーから計算する.これにより、温度、圧力、ゲスト組成の熱力学的変数に対して、 相挙動の熱力学的特性を導き出すことができるようにする.その結果、CH₄-CO₂二元系ハイドレートの 水および混合流体との相境界は、一元系CH₄ハイドレートとCO₂ハイドレートの間に位置するが、ハイ ドレート中のCH₄ゲストの組成比は混合流体中とは比例しない.これはハイドレートの大小の空洞に対 する各ゲスト種の親和性から生じ、各空洞種の占有率に大きく影響する.ここで開発した方法は、二相 平衡条件下のハイドレート中でのCH₄からCO₂への置換効率を評価するための基礎も与える.

1. はじめに

クラスレートハイドレートとは、ホストとなる水と疎 水性または弱く分極した小さなゲスト分子からなる非化 学量論的化合物である^{1,2)}. 天然に存在するホスト格子 は限られており、よく知られている例としてCS-IとCS-IIがある^{3,4)}. CS-I格子は2つの12面体空洞と6つの14 面体空洞からなり、CS-II格子は16の12面体空洞と8個 の16面体空洞を持つ. 空洞のゲスト分子による占有は、 水とゲスト分子間の引力相互作用の大きさに依存する. もう一つの重要な事実は、空洞に取り込まれるゲスト分子の数は、温度(T)と圧力(p)の両方の関数であり、 T→0やp→∞のような極端な条件下以外では、空洞の 一部は非占有の可能性があるということである.

ハイドレートの熱力学的安定性は、その生成/解離に 関する基本的な性質である。その中で重要な実験値のひ とつが解離圧である。解離圧とは、与えられた温度での ハイドレートが水とゲスト流体と同時に平衡状態にある ときの圧力である。

様々なゲスト分子を包接したハイドレートは,エネル ギー資源,各種ガスの貯蔵媒体,CO₂の隔離媒体,脱塩 材料として期待されている²⁾.信頼性の高い相挙動の予

²⁰²⁴年2月16日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー

岡山大学名誉教授, 工学博士

専門分野:物理化学,理論化学

測法を開発し、ゲスト種と水の分子間相互作用に由来す る熱力学的安定性の起源を解明することは、ハイドレー トの工業的応用にとっても非常に重要である。

ハイドレートの熱力学的安定性を理論的に予測するた めの統計力学理論が発展してきた(vdWP理論)⁵⁾.水, ハイドレート,ゲスト流体の三相平衡のためには,ハイ ドレート相の水の化学ポテンシャルが共存する水相(氷 相)の化学ポテンシャルと等しくなければならず,ゲス トの化学ポテンシャルと同じ値でなければならない. この熱力学的安定性の計算を扱いやすくするために従来 は,(1)ゲストが大きい場合にも,ホスト格子に対する ゲスト種の影響を無視する,(2)ゲストーゲスト相互作 用を無視する,(3)空洞占有はゲスト分子1個までに制 限する,(4)体積一定のアンサンブルとする,などの近 似に基づいてきた.

我々はこれまでに、(1) ゲスト分子の存在によるホス ト格子の振動数変調を考慮する、(2) ゲストーゲスト相 互作用を平均的に考慮した自由エネルギーを導入する、 (3) 多重占有も考慮する、(4) 定圧アンサンブルに変換す る、などにより、上記の制約を取り除いてきた⁶⁻¹¹⁾.これ らでは、空のハイドレートと水(氷)間の化学ポテンシャ ルの差の実験値に頼らずに、水に対して適切な分子間相 互作用モデルを用いて計算できることがメリットとなる.

vdWP理論は、三相平衡の計算を可能にする.しか し、ハイドレートは、水が豊富な条件下では水(氷) と、ゲストが豊富な条件下ではゲスト流体と平衡にな る.これまでに、三相共存のためにvdWP理論で採用さ れているのとは別のアンサンブルを用いることで、二相 平衡がより容易に定式化されることを示してきた¹²⁾.そ の結果、二相境界は三相共存条件から遠く離れた低温領 域や高圧領域まで広がっていること、また比較的大きな C_2H_6 などに対しては、二相境界で囲まれたハイドレー トー相安定領域は、組成に対しても広い範囲を占めるこ とが明らかになった.

2種類のゲスト種を含む2元系ハイドレートは、より 複雑な相挙動を示すことが予想される.水とハイドレー ト(水/ハイドレート)、ハイドレートとゲスト流体(ハ イドレート/流体)の境界は、通常(1)温度T,(2)圧 力p,(3)ゲストの合計のモル分率y,(4)2つのゲスト 種内の組成ziのうち、3つの熱力学的変数によって特徴 づけられる.さらに、ゲスト流体混合物の二相平衡が起 こす可能性がある.したがって、ハイドレート/流体の 平衡だけでなく、ハイドレートと接している流体/流体 の平衡も考慮しなければならない.氷(液体の水)およ び空のハイドレート中の水の化学ポテンシャルは、これ までに我々が開発した方法で計算する.混合流体中のゲ ストの化学ポテンシャルは、臨界温度と臨界圧力のみを 必要とする状態方程式を用いて見積もることができる. ハイドレート中のゲスト種の化学ポテンシャルは、空洞 占有の自由エネルギーと2つの熱力学変数yとzの関係か ら計算することができる.

ここでは、二元系ハイドレートの代表としてCH₄と CO₂をゲスト分子とするハイドレートを取り上げ、その 熱力学的安定性を調べる. CH₄またはCO₂をゲストとす る一元系ハイドレートはいずれもCS-I格子を形成する. CH₄分子は無極性であり、その大きさはかなり小さい. CO₂分子もまた無極性であるが、CH₄と異なり大きな四 重極モーメントを持ち、CS-Iの小さな12面体の空洞に 比べて大きい.したがって、2つのゲスト種間の各空洞 型に対する親和性に大きな差があり、それぞれどちらか のゲスト種が優先的に包接される可能性がある.また、 CH₄とCO₂の混合流体は、低温・中圧域において気液共 存状態にあり、このような混合流体中の気液共存が相挙 動に及ぼす影響があるはずである.

本研究では、二元系ハイドレートの熱力学的安定性と 相挙動をシミュレーションや関連する手法により検討し た.とくに、CH4-CO2ハイドレートの熱力学的変数の全 範囲における全体的な相図を描く、これらは相挙動の再 現や安定性の起源を理解するために役立つ、また、CH4-CO2ハイドレートのエネルギー資源としての回収、CO2 の隔離手段、CO2のCH4への置換など、CH4-CO2ハイ ドレートの工業的利用にも貢献すると考えられる。

2. 理論と計算方法

2.1. 二相平衡の条件

我々は、三相平衡の予測に関する理論を拡張し、単一 ゲスト成分の二相境界、すなわちハイドレートと水(液 体の水または氷)の境界(ハイドレート/水境界)と、 ハイドレートとゲスト種の境界(ハイドレート/ゲスト 境界)を扱えるようにした.この2つの境界の交点は、 ハイドレート、水、ゲスト流体が共存する温度の関数で ある解離圧に相当する.水/ハイドレートの境界は水の 化学ポテンシャルの等価性から得られ、ハイドレート/ ゲストの境界はゲスト流体混合物中のゲストの化学ポテ ンシャルを用いて計算される.

ハイドレートは二相境界で囲まれた領域で安定であ る. この境界は、水とゲストの化学ポテンシャルにより 決定する. N_w の水と $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \cdots)$ のゲスト種iの n_i 個 の分子を含むハイドレートのHelmholtz自由エネルギー $A_c(T, V, N_w, \mathbf{n})$ は、一定の体積Vと温度Tにおいて次のよ うに与えられる.

$$A_{c}(T, V, N_{w}, \mathbf{n}) = A_{c}^{0}(T, V, N_{w})$$

+ $k_{B}TN_{w}\sum_{j} \alpha_{j} \left[\sum_{i} \left(\beta x_{ij}f_{ij} + x_{ij} \ln x_{ij}\right) + \left(1 - \sum_{i} x_{ij}\right) \ln \left(1 - \sum_{i} x_{ij}\right)\right],$ (1)

ここで $A_c^0(T, V, N_w)$ は空のハイドレートのHelmholtz自由 エネルギーであり、和は全てのゲスト種*i*と空洞種*j*につ いてとる.水分子数に対する*j*種の空洞数を α_i により表 し、*i*種のゲストの*j*種空洞の占有率を x_{ij} とする. さら に、Boltzmann定数を k_B とし、 β は $\beta = 1/k_BT$ で定義され、 f_{ij} はゲスト種*i*による*j*型の空洞占有の自由エネルギーを 表す.空のハイドレートのHelmholtz自由エネルギー, 振動自由エネルギー,および残余エントロピー項の和と して計算される.

空洞占有の自由エネルギーは, 球形分子と見做すことのできるCH₄に対して

$$f_{ij} = -k_B T \ln\left[\left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int \exp\left(-\beta \psi_{ij}\left(\mathbf{r}\right)\right) d\mathbf{r}\right], \quad (2)$$

また線形のCO2分子に対しては

$$f_{ij} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\pi I_i k_B T}{sh^2} \right]$$

$$\iint \exp\left(-\beta \psi_{ij}\left(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega} \right],$$
(3)

となる.ここで、 $m_i \ge I_i$ はi種ゲスト分子の質量と慣性 モーメント、 CO_2 分子の対称数であってここではs = 2、 またjタイプ空洞におけるゲスト種iと周囲全ての水分子 との相互作用を $\psi_{ij}(\mathbf{r}, \Omega)$ とする.この中で、 $\mathbf{r} \ge \Omega$ は関 与する分子重心の位置と配向である.

以下の相平衡の説明では、流体相とハイドレート相を それぞれ上付き(f) と(hy)により示す、ハイドレート の熱力学的条件を規定する変数の1つは、ゲストのモル 分率yであり、これは各ゲストのモル分率 y_i の和である、 ここでは水の蒸気圧は無視できるので、流体相における ゲスト種iの組成である $z_i^{(f)}$ はモル分率でもあり、iはm(CH₄)または $c(CO_2)$ のいずれかである、水/ハイド レートまたはハイドレート/流体の境界で3つの独立変 数があることになり、ハイドレートでは $z_m^{(fv)}$ 混合流体で は $z_m^{(f)}$ を選択するのが自然である、この選択は三相共存 曲線(x/nイドレート/ゲスト流体)を記述するのに も便利である.

ゲスト種iの分子はタイプjの空洞に n_{ij} 個が分配される. ゲスト分子の総数 n_{i} , またはモル分率 y_i のみが, TとV以外の独立変数であり, 個々の空洞への配分 n_{ij} には, $n_i = \sum_j n_{ij}$ の制約条件が課され, タイプjの空洞内の 占有率 x_{ij} を指定することによって決められる. この占有率は, 化学ポテンシャル μ_i を用いて次のように計算される.

$$x_{ij} = \frac{\exp\left[\beta\left(\mu_i - f_{ij}\right)\right]}{\sum_i \exp\left[\beta\left(\mu_i - f_{ij}\right)\right] + 1}.$$
(4)

ここでは, $\mu_i = \mu_i^{(hy)}$ である. 占有率は, $n_{ij} = \alpha_j x_{ij} N_w$ とし て, タイプjの空洞内のゲスト数に直接関係する. した がって, ゲスト種*i*のハイドレート中のモル分率 y_i は次 式で与えられる.

$$y_{i} = y z_{i}^{(hy)} = \frac{\sum_{j} n_{ij}}{\sum_{i,j} n_{ij} + N_{w}} = \frac{\sum_{j} \alpha_{j} x_{ij}}{\sum_{i,j} \alpha_{j} x_{ij} + 1}.$$
 (5)

CH₄-CO₂ハイドレートの y_m と y_c の代わりに, $y \ge z_m^{(hy)}$ を 選択することもできる.いずれにしても,化学ポテン シャルは式 (5)から得られる.CH₄-CO₂ハイドレート のような二元系ハイドレートの場合, exp($\beta\mu_i$)の連立二 次方程式を繰り返しにより解くことができる.このよう にして、ゲストの化学ポテンシャル $\mu_s^{(hy)}$ は、*T*,*V/N_w*,とy および $z_m^{(hy)}$ で表される.式 (1)のHelmholtz自由エネル ギーを用いて、熱力学的変数を*V*から*p*に変換し、その 際に対応するギブス自由エネルギーに置き換えられる.

ハイドレートが水(氷)と共存する条件は、水/ハイ ドレートの境界において、水相または結晶氷相の水の化 学ポテンシャル $\mu_w(T,p)$ がハイドレートの化学ポテン シャル $\mu_e(T,p)$ と等しくなることである:

$$\mu_w(T, p) = \mu_c(T, p, y, z_m^{(hy)}).$$
(6)

ある圧力における平衡体積は,式(1)の自由エネルギー を最小化することによって次のように計算される.

$$\frac{\partial A_c^0}{\partial V} + p + \frac{\partial}{\partial V} \sum_j \alpha_j N_w$$

$$\sum_i x_{ij} \mu_i^{(hy)} - k_B T \ln\left[1 + \sum_i \exp\left\{\beta\left(\mu_i^{(hy)} - f_{ij}\right)\right\}\right] = 0.$$
(7)

 $\mu_c^0(T, p)$ の他に, f_{ij} は平衡体積のものに置き換える必要があり, 圧力の関数である. ゲストの化学ポテンシャル $\mu_i^{(hy)}$ は,式(5)と式(6)から求められる.

平衡条件である式 (6) は、空のハイドレートの化学ポ テンシャル $\mu_c^0(T,p)$ を用いて以下のように書き直される:

$$\mu_{w}(T,p) = \mu_{c}^{0}(T,p) + k_{B}T\sum_{j}\alpha_{j}\ln(1-\sum_{i}x_{ij})$$

= $\mu_{c}^{0}(T,p) - k_{B}T\sum_{j}\alpha_{j}\ln\left[1+\sum_{i}\exp\{\beta(\mu_{i}^{(hy)}-f_{ij})\}\right]$ (8)

氷/ハイドレート境界を求めるには、ハイドレートと 平衡状態にある氷の化学ポテンシャルが必要である。氷 の化学ポテンシャルは空のハイドレートと同じ方法で計 算され、液体の水の化学ポテンシャルは氷の融点と液体 の水と氷の熱力学的性質から求められる¹²⁾.

ハイドレートとゲスト流体の平衡は、ゲストの全成分 に対して、以下の条件で起きる.

$$\mu_i^{(hy)}(T, p, y, z_m^{(hy)}) = \mu_i^{(fl)}(T, p, z_m^{(fl)})$$
(9)

流体相におけるゲスト種の化学ポテンシャルは、臨界温 度と圧力のみが必要なRedlich-Kwong状態方程式から 計算した¹³⁾.与えられた圧力での体積は、次式で得られる.

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_c^0}{\partial V} + p &- \frac{\partial}{\partial V} \sum_j \alpha_j N_w k_B T \\ \ln \left[1 + \sum_i \exp \left\{ \beta \left(\mu_i^{(f)} \right) - f_{ij} \right) \right\} \right] = 0. \end{aligned}$$
(10)

ここでも、*f_{ij}*は平衡体積におけるものに置き換えられ、 圧力の関数となる.

2.2. 結晶構造CS-IとIce Ihの生成

36

GenIceツールを用いて、CS-Iとice Ihの各構造について100個の水素無秩序配置を生成し¹⁴⁾,これらの構造を用いて自由エネルギーとその他の特性を計算した. CS-Iと氷Ih構造は、それぞれ水分子数368個と1120個とした.生成された各構成は分極を持たず、ice ruleを満たす¹⁵⁾.各構造は、ある範囲の様々なモル体積を持つように伸縮して、これらをもとに与えられた温度圧力における平衡体積を求める.ゲスト分子は、ハイドレート中の空洞中心に配置する.また、各構造は相互作用エネルギーを最小化して、それを用いてホスト格子の自由エネルギーを準調和振動近似に基づき計算した¹²⁾.

2.3. 分子間相互作用

ここでの二元系ハイドレートは、水とゲスト分子であ る CH₄と CO₂からできている.水-水の相互作用は、氷 Ih の融解温度をよく再現する TIP4P/ice モデルによって 記述する¹⁶⁾. これにより、理論計算と実験測定との比較 が容易になる. CH₄は、単一のLennard-Jones (LJ) 相 互作用で表される球状分子として表す¹⁷⁾. CO₂分子は3 つの相互作用点を持つ剛体回転子として扱う¹⁸⁾. これら のパラメータを Table I に示す. TIP4P/ice と CO₂の同種 分子異種原子のLJエネルギーパラメータにはLorentz-Berthelot 則を適用した. TIP4P/ice 上の酸素と CO₂上の 相互作用点のいずれかとの間のLJエネルギーパラメー タについては、Berthelot 則の値に0.88を乗じた. これ は、一元系 CO₂ハイドレートの解離圧を270 K付近で実 験と一致させるための最適値である.

Table I Interaction site parameters for charge and LJ size (σ) , energy (ε) parameters for guest species, CH₄ and CO₂. The C-O distance in the CO₂ molecule is 0.1149 nm.

site	<i>q</i> (e)	σ/nm	$\varepsilon/{ m kJ}~{ m mol}^{-1}$
CH ₄	0	0.3882	1.139
C	0.652	0.3493	0.6099
0	-0.6	0.2994	0.4796

結果および考察

3.1. CH₄とCO₂ハイドレートの解離圧と共存条件

CH₄を1つのゲスト種として含む一元系ハイドレート の解離圧は、以前にハイドレートを含む二相平衡ととも に様々な温度で調べられた.これらの解離圧は、実験的 な測定値と非常によく一致している. CO₂ハイドレートの解離圧は,前に説明したように,水分子とCO₂分子間の相互作用に対してBerthelot則からのずれを許して最適化したLJ相互作用を用いて新たに計算した. CO₂ハイドレートについても,200MPa以下の圧力領域では実験との一致が良好である²⁾.

解離圧は2つの相境界の交点であり、それ以下ではハ イドレート相は消滅する.これら2種類の境界(水/ハ イドレートおよびハイドレート/流体)は、CH4または CO2を包接する一元系ハイドレートについて、Fig.2に4 つの圧力で描かれている.Ty平面におけるCH4ハイド レートの安定領域は、CO2の安定領域よりもはるかに狭 い.CO2のゲスト種においてハイドレートのみが安定で ある領域が広いのは、小空洞と大空洞の間でゲストの親



Fig. 1 Dissociation pressures of CH_4 (blue) and CO_2 (red) hydrates against temperature along with experimental measurements (filled circles).



Fig. 2 Phase boundaries of simple hydrates in equilibrium with water (solid lines) and guest fluid (dotted lines) of either CH_4 (blue) or CO_2 (red) against mole fraction of guest. Pressures are set to 0.8, 3.2, 25.6, and 102.4 MPa (from left to right).

和性に大きな差があるためであり,その主な原因は,小空洞に対してゲストのCO₂分子のサイズが大きいことにある.一方,CH₄はどちらのタイプの空洞にも包接されるため,低圧ではCO₂よりも高い濃度で貯蔵される.

空洞占有率は、個々の空洞型とゲスト種、および熱力 学的条件に大きく依存する。例えばC₃H₈ハイドレート の大空洞(格子構造はCS-II)は、式(8)に従ってハイ ドレート中の水の化学ポテンシャルを下げるためにほぼ 完全に占有され、小空洞は安定化に寄与しない。同様 に、大きな空洞のほとんどはゲストのCO₂分子を収容 し、小さな空洞の半分以上は数MPa以下の圧力では空 のままである。大空洞と小空洞におけるCH₄の占有率は あまり変わらない。Fig.3に3.2 MPaにおける一元系ハ イドレートの占有率を温度の関数として表している。小 空洞は大空洞に比べ、CO₂ハイドレートの安定化への寄 与が非常に小さいことが分かる。



Fig. 3 Temperature dependence of cage occupancy at 3.2 MPa (blue: CH_4 in the large cage, light blue: CH_4 in the small cage, red: CO_2 in the large cage, magenta: CO_2 in the small cage).

3.2. 組成 $z_m^{(fl)} \ge z_m^{(hy)}$ の関係

ハイドレート/流体境界の占有率は、ゲスト種の空洞 に対する親和性に依存する.これはゲストと水の相互作 用からの空洞占有自由エネルギーf_iとして表され、もう1 つの占有率の大きさの原因はゲストの化学ポテンシャル µ_iである.ゲスト種の化学ポテンシャルは、ハイドレー ト/流体の境界におけるT, p, z^(f)の関数として求めるこ とができる.ハイドレートの安定性の起源を理解するた め、CH₄とCO₂のこれらの量を比較する.Fig.4は、3.2 MPaにおける流体相の化学ポテンシャルと空洞占有自由 エネルギーを温度に対してプロットしたものである. CO₂分子が大きな空洞に最も優先的に収容されるのに対 し、CH₄ゲストの収容においては、2種類の空洞はほと んど差がない.自由エネルギーと化学ポテンシャルの温 度依存性から、ハイドレート/流体境界の空洞占有率を ほぼ説明することができる。

水/CO₂ハイドレートの境界におけるゲスト分率は, Fig.2 (実線) に示すように,水/CH₄ハイドレートより も低い. CH₄ハイドレートもCO₂ハイドレートも,それ ぞれの空洞のゲスト分子の占有率によって水の化学ポテ ンシャルは以下のように低下する.

$$\mu_w(T, p) - \mu_c^0(T, p) = k_B T \sum_i \alpha_i \ln(1 - x_i)$$
(11)

ここでx_jは,ゲスト種であるCH₄またはCO₂によるj型 空洞の占有率である(式(8)と比較).この境界におけ る水の化学ポテンシャルは,個々のゲスト種の選択とは 無関係であるため,1つの型の空洞における高い占有率



Fig. 4 (a) Temperature dependence of the chemical potentials (solid lines) of CH_4 (blue) and CO_2 (red) in pure fluid and free energies of occupation (dotted lines) for CH_4 (light blue) and CO_2 (orange) in the large cage and for CH_4 (violet) and CO_2 (magenta) in the small cage at 3.2 MPa.

(b) Temperature dependence of the chemical potentials of CH_4 (blue) and CO_2 (red) in mixtures of $z_m^{(f)} = 0.1$ (solid lines), 0.5 (dotted lines), 0.9 (dot-dash lines) at 3.2 MPa. は、どのようなゲスト種に対しても、他のタイプにおけ る低い占有率と相殺されるはずである。大きな空洞への CO₂の親和性が強いと1に近い高い占有率になり、小さ な空洞の占有率は比較的低くなる。低い占有率は、小空 洞におけるCH₄よりもCO₂分子の親和性が低いという 観点からも予想される。二元系ハイドレートについて は、単純な相殺以上のより複雑なメカニズムが働くと予 想される。

3.3. 固定された z^(hy)におけるハイドレートと混合流体の共存線

ここでは、水/ハイドレート境界とハイドレート/流 体の境界を同時に記述するために、独立変数の1つをz^(f) からz^(hy)に変更する.なぜなら、ハイドレート単独は2 つの境界に囲まれた領域で安定であり、2つの境界に共 通するより適切な独立熱力学変数はz^(hy)であるためであ る.z^(f)からz^(hy)への変換は、前に述べた多数の離散z^(f)値 (10,000)における占有率を用いて行う.このようにし て、ハイドレートのみが安定な領域全体のゲストの組成 比を表す独立変数z^(hy)を用いて、二元系ハイドレートの 相挙動を表す.

2つの二相境界上における占有率x_{ij}を温度に対して Fig.5に表した.ハイドレート/流体境界上の占有率は, 3.2 MPaにおける混合流体の気液平衡のもとで,異状な 挙動を示す.しかし,これらの温度依存性は,z^(f)ほど 明確ではない.なぜなら,組成比z^(f)は,化学ポテン シャルを介して占有率に直接影響するからである.他の (水/ハイドレート)境界では,水の相転移が占有率曲 線を曲げ,氷から液体水への転移に伴い,大きな空洞の CH₄を除いて,どの空洞でも占有率が増加する.



Fig. 5 Occupancies of binary hydrates, for large cages by CH₄ (blue) and by CO₂ (red), for small cages by CH₄ (light blue) and by CO₂ (magenta) at pressure p = 3.2 MPa and at guest fractions, $z_m^{(hy)} = 0.1$ (thin lines) and 0.5 (thick lines) in equilibrium with water (solid line) and with guest fluid (dotted line).

 CH_4 分子は、組成比 $(z_i^{(hy)} = 0.1)$ において、 CO_2 より も小さな空洞に優先的に取り込まれる. CO_2 分子はこの ような条件下では小さな空洞には入る確率は低く、この 傾向は圧力が低いほど顕著になる. CO_2 分子による大き な空洞の優先的な占有により化学ポテンシャルの必要な 低下は補償される. この傾向は $z_i^{(hy)} = 0.5$ でも観測される が、 $z_i^{(hy)} = 0.1$ の場合よりも明確ではない. ハイドレート /流体境界のいくつかの占有率は温度の上昇とともに増 加するが、これは一元系ハイドレートでは見られない.

一元系ハイドレートとは異なるもう一つの顕著な特徴 として、両曲線間のギャップは小さいが、大空洞中の CH₄に対する2つの曲線の占有率が逆転していることが 挙げられる.ゲスト種の化学ポテンシャルは、ゲストの モル分率が低いほど低下するため、通常、ハイドレート /流体境界の占有率は、水/ハイドレート境界の占有率 よりも高くなる.この逆転は、2つの境界の関係が正常 である Fig. 2の一元系 CH₄ハイドレートの場合と対照的 である.これは、Fig. 4に示すように、ハイドレート/流 体境界から水/ハイドレート境界へのCO₂の化学ポテン シャルの低下がより顕著であることに起因している.2 つの境界間の大きなギャップは、z^(hy)=0.5の CH₄を包接 する小空洞と、z^(hy)=0.1の CO₂を包接する小空洞に見ら れる.

4.結論

本研究では、2種類のゲスト種を含むハイドレートの 相挙動を探るために、二元系ハイドレートの統計力学的 理論を構築した.水/ハイドレート、ハイドレート/流 体の2つの相境界を分子間相互作用から調べ、一元系ハ イドレートでは3相共存条件(解離圧/温度)から相図 上では遠く離れていることを示した.二元系ハイドレートの熱力学的安定性の計算方法は一元系ハイドレートと 同様であるが、二元系ハイドレートの相図は、温度、圧 力、ゲスト種の合計のモル分率に加えて、2つのゲスト の組成比の関数として表す必要がある.この新たな変数 と、ある温度-圧力-組成範囲における混合流体の二相 共存の可能性により、相挙動の更なる複雑さが生じる.

ここでは、この理論的手法をCH₄-CO₂二元系ハイド レートに適用した.カノニカルアンサンブルの枠組みに おいて、各成分の化学ポテンシャルをゲストの組成に関 係つけるために、空洞占有率の自由エネルギーを利用す る.これにより、熱力学的変数の全空間における空洞占 有率だけでなく、この二元ハイドレートの相挙動を精緻 に調べることができる.経験的パラメータとして、CH₄ とCO₂の臨界温度と圧力、CH₄とCO₂の異種分子間相互 作用を調整する因子のみを使用した.水とゲスト種の化 学ポテンシャルは、分子間相互作用が固定されればすべ て計算される.二元系ハイドレートの大空洞と小空洞に 対する各ゲスト種の親和性の違いが各空洞の占有率に大 きく影響し,ハイドレート/流体境界におけるゲストの 組成が流体中の組成から大きくずれることがわかった. また,ハイドレートと平衡状態にある混合流体の二相共 存は,低圧におけるハイドレート/流体境界と2種類の 空洞における各ゲストの占有率を変化させる.

本手法は、CH₄をCO₂に置換する効率を評価するため の基礎となっている.化学ポテンシャルは、温度T,圧 力p,ゲストのモル分率y,または組成比zの関数として 計算されるため、一定量のCO₂流体と混合した後、CH₄ の一部がCO₂で置換された安定ハイドレートの組成比を 推定することができる.これは、熱力学的限界における 置換効率の評価につながる.さらに、任意のゲスト分率 yと任意の組成比zにおける化学ポテンシャルの温度依 存性から、各成分のモルエンタルピーを計算し、置換反 応におけるエネルギー収支を論じることができると期待 される.

謝 辞

本研究を進めるにあたり,松本正和准教授(岡山大学) と矢ケ崎琢磨准教授(大阪大学)には,有用で批判的な 議論を頂いた.また,日本学術振興会科研費21H01047, 計算科学研究センターによる計算機資源提供の支援を受 けた.

参考文献

- D. W. Davidson, Water A Comprehensive Treatise (Plenum, New York, 1973), Vol. 2.
- E. D. Sloan and C. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (CPC Press, Boca Raton, 2008).
- F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 483.
- M. Matsumoto and H. Tanaka, J. Phys. Chem. B, 115 (2011) 8257.
- J. H. van der Waals and J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, 2 (1959) 1.
- 6) H. Tanaka and K. Kiyohara, J. Chem. Phys., 98 (1993) 4098.
- 7) H. Tanaka and K. Kiyohara, J. Chem. Phys., 98 (1993) 8110.
- 8) H. Tanaka, J. Chem. Phys., 101 (1994) 10833.
- H. Tanaka, T. Nakatsuka and K. Koga, J. Chem. Phys., 121 (2004) 5488.
- H. Tanaka and M. Matsumoto, J. Phys. Chem. B, 115 (2011) 14256.
- T. Yagasaki, M. Matsumoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. B*, 93 (2016) 054118.
- 12) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 297.
- 13) O. Redlich and J. N. S. Kwong, Chem. Rev., 44 (1949) 233.
- M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, J. Comput. Chem., 39 (2018) 61.
- 15) J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys., 1 (1933) 515.
- 16) J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández and C. Vega, J. Chem. Phys., **122** (2005) 234511.
- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).
- 18) S. C. Velaga and B. J. Anderson, J. Phys. Chem. B, 118 (2014) 577.