

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；水溶液との平衡

田 中 秀 樹*

On the Phase Behaviors of CH₄ and CO₂ Clathrate Hydrates;
Equilibrium with Aqueous Phase

Hideki TANAKA*



*田中 秀樹 フェロー

We explore the solubilities of guest CH₄ or CO₂ in the aqueous state coexisting with the corresponding hydrate. The equilibrium conditions are estimated by calculating the chemical potentials of water and guest species in the hydrate on the basis of a statistical mechanical theory using pairwise intermolecular potentials. This requires the least computational cost while covering a wide range of temperature, pressure, and composition of guest species even for the binary hydrate. The two-phase equilibrium concerning to CO₂ hydrate is evaluated considering a low but finite value of CO₂ solubility in water. It is found that the finite solubility gives rise to a small systematic deviation of the dissociation temperature of CO₂ hydrate. The solubility of CO₂ coexisting with fluid CO₂ decreases with temperature but the opposite temperature dependence is obtained in the presence of hydrate as in the case of CH₄.

ハイドレートと共存する水溶液中のゲスト分子の溶解度の計算方法を開発して、ゲストCH₄/CO₂に適した、これは、分子間ポテンシャルを用いた統計力学理論に基づいたハイドレート中の水とゲスト種の化学ポテンシャルの計算を通じて行われ、最小限の計算資源で二成分ハイドレートの広範囲の温度、圧力、ゲスト種の組成を扱える。CO₂ハイドレートに関する二相平衡は、水中のCO₂溶解度が低いが無限希釈ではなく有限の値であることを考慮して評価した。有限の溶解度により、CO₂ハイドレートの解離温度に系統的偏差が生じることが分かった。流体CO₂と共存するときのCO₂の水への溶解度は温度とともに減少するが、CH₄の場合のようにハイドレートが存在する場合は逆の温度依存性が得られる。

1. は じ め に

包接水和物（以下ハイドレート）は非化学量論的化合物であり、ホスト格子にゲスト分子が取り込まれている¹⁾。ハイドレート格子は水分子が氷に類似の四面体配置をした構造であるが、ゲスト分子を取り込む空洞を有している。ハイドレートの非化学量論性はこの空洞の占有が部分的であることに由来している。その占有率 (occupancy) は、ハイドレートの研究における主要な課題の一つであり、温度 (T)、圧力 (p)、および収容されるゲスト種に大きく依存する²⁻⁵⁾。ゲスト分子を含まないこれらのハイドレートの熱力学および力学的特性も、実験的および理論的観点から研究されている⁶⁻⁷⁾。

様々なゲスト分子を包含するハイドレートは、天然ガスとしてのエネルギー資源、CO₂を含むいくつかの分子の貯蔵媒体、脱塩材料として期待されている^{8,9)}。これ

までに、統計力学的理論を用いてハイドレートの相挙動を計算する手法の開発に多くの努力が払われてきた。van der WaalsとPlatteeuw (vdWP) によって提案された方法は^{10,11)}、幾つかの経験的パラメータは必要であったが様々なハイドレートに適用され、三相平衡における解離圧力とゲストの占有率を予測してきた。

我々は、ゲスト分子と水の分子間相互作用モデルを用いてvdWP理論を拡張し、経験的なパラメータを出来るだけ排除してきた¹²⁻¹⁷⁾。また、空洞の多重占有（複数のゲスト分子が占有する空洞¹²⁾および二相平衡^{13,14)}の取り扱い方法を提案した。さらに、個々のゲスト種の熱力学的安定性と占有率などに関して、CH₄とCO₂の2元系（混合）ハイドレートの相挙動への展開も行ってきた¹⁵⁻¹⁷⁾。

気体の炭化水素や希ガスは、水に溶解する際に温度上昇とともに溶解度が低下する¹⁸⁾。一方、ハイドレートと接する場合、すなわち水／ハイドレート境界におけるゲストの溶解度の温度依存性は、ゲスト流体と接する場合とは逆である¹⁹⁻²¹⁾。Figure 1では、0.1 MPaにおける

2025年2月13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

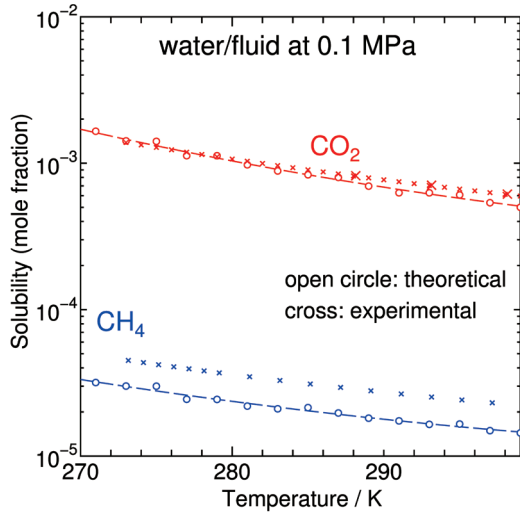


Fig. 1 Solubilities of CH₄ (blue open circle) and CO₂ (red open circle) in water coexisting with fluid (solid line) at a low pressure of 0.1 MPa as well as experimental measurements (cross).

CH₄の水／ゲスト流体境界での溶解度の実験値を、計算値と比較している²²⁾。計算された溶解度は実験値より少し高いが、温度依存性はよく再現されている。

水溶液と共存する相は、低温ではハイドレートであり、高温ではゲスト流体相に入れ替わる。これまでに我々は、ハイドレート存在下でのCH₄の溶解度、すなわち水／ハイドレート境界での溶解度を計算する方法を提案してきた^{13, 14)}。

水／ハイドレート共存が出現する温度領域では、水／ハイドレート境界でのゲストの化学ポテンシャルは水／ゲスト流体境界よりも低く、それに応じて溶解度も低いと予想される。CH₄ハイドレートとCO₂ハイドレートにおいて、ゲストの化学ポテンシャルが何故またどの程度、一方の境界から他方の境界へと移動する際に変化するかを明らかにすることは非常に興味深い。

これまでの研究では、ゲスト種は水にほとんど溶けないと仮定していた¹⁴⁾。CO₂も低圧では水不溶性ゲスト種として扱ってもよいであろう。その溶解度はCH₄より一桁高いが、0.1 MPaではモル分率で10⁻³未満と依然として低い^{23, 24)}。しかし、純水の化学ポテンシャルを使用することは、高圧下のCO₂水溶液中の水については、もはや良い近似値ではない。実際、氷の融点におけるCO₂ハイドレートの解離圧である1 MPa以上になると、溶解度は10⁻²より高くなると予想される。したがって、ハイドレートの安定性に関する理論計算において、この有限溶解度を考慮することによって、CO₂ハイドレートの相挙動がどの程度影響を受けるかを検討する。本研究では、ハイドレート相および水溶液相における水とCO₂の化学ポテンシャルを自己無撞着的に評価することにより、水／ハイドレート境界の予測が可能であることを示す。

2. 理論と計算方法

2.1. 氷またはゲスト流体とハイドレートの平衡

ゲスト分子種 i のハイドレート空洞 j への配分は、Lagrange 未定乗数 μ_i を導入して、以下のように占有率 x_{ij} により表される^{13, 14)}。

$$x_{ij} = \frac{\exp \left[\frac{(\mu_i - f_{ij})}{k_B T} \right]}{\sum_i \exp \left[\frac{(\mu_i - f_{ij})}{k_B T} \right] + 1}, \quad (1)$$

ここで k_B は Boltzmann 定数、 f_{ij} はゲスト種 i が空洞種 j に入ったときの自由エネルギーである。この自由エネルギーは球形として扱う CH₄ では

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

また線形の CO₂ 分子に対しては

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

となる。ここで、 m_i と I_i は i 種ゲスト分子の質量と慣性モーメント、CO₂ 分子の対称数 s は 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が $\psi_{ij}(\mathbf{r}, \Omega)$ であって、 $\mathbf{r}$ と Ω はゲスト分子の位置と配向である^{13, 14)}。この中で、 μ_i はゲスト i の化学ポテンシャルであるが、それはハイドレート中の値である $\mu_i = \mu_i^{(hy)}$ に注意する必要がある。これ以下では上付添字 (hy), (aq) また (fl) により、ハイドレート、水、ゲスト流体相を区別する。各空洞のゲスト種 i の占有率とそのモル分率 $y_i^{(hy)}$ は以下のように関係付けられる。

$$y_i^{(hy)} = y^{(hy)} z_i^{(hy)} = \frac{\sum_j \alpha_j x_{ij}}{\sum_{i,j} \alpha_j x_{ij} + 1}. \quad (4)$$

ここで $y^{(hy)}$ はゲストのモル分率、また $z_i^{(hy)}$ はゲスト全部に対する i 種の割合である。また α_j は水分子数に対する空洞種 j の比である。一成分ゲスト（ここでは CO₂）ハイドレートの一定圧力下の状態図を Figure 2 に描く。この図の実線（水／ハイドレート境界）の左側は水（水溶液または氷）との、また破線（ハイドレート／ゲスト流体境界）の右側ではゲスト流体との共存領域であり、さらに実線と破線の交点はハイドレート解離温度と呼ばれ、三相（水、ハイドレート、ゲスト流体）が共存する。この三相共存よりも高い温度ではハイドレートは存在せず、ゲスト水溶液とゲスト流体が共存している。

ゲストのハイドレート中での化学ポテンシャルは与えられた $y_i^{(hy)}$ に対して (1) と (4) を解くことにより得られる。二元系ハイドレートでは実際には連立 (4) 式を $\exp$

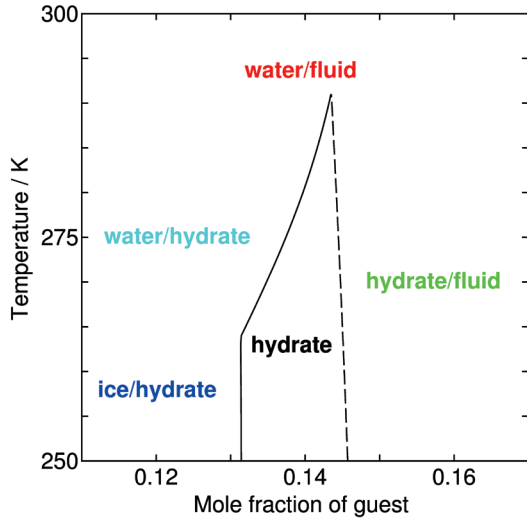


Fig. 2 Phase diagram for single guest component (CO₂) hydrate at a pressure around 100 MPa. The hydrate is stable within the area surrounded by the solid and the dashed lines.

$(\mu_i^{(hy)}/k_B T)$ に対して解く。以下では、二元系ハイドレートのゲスト CH₄ と CO₂ を m と c で表す。ゲストの化学ポテンシャル $\mu_m^{(hy)}$ と $\mu_c^{(hy)}$ は $T, V/N_w, y_m^{(hy)}$ と $y_c^{(hy)}$ または $T, V/N_w, y^{(hy)}, z_m^{(hy)}$ の関数として表す。

2.2. ゲストの水への溶解度

疎水性ゲスト分子の水への溶解度は過剰化学ポテンシャル μ_i^e を通じて計算することができる。過剰化学ポテンシャルは無限希釈を仮定して以下のように得られる。

$$\mu_i^e(T, p) = -k_B T \ln \langle \exp(-\phi_i/k_B T) \rangle_{T, p}. \quad (5)$$

ここで ϕ_i はゲスト種 i と全ての水の相互作用を、また $\langle \dots \rangle$ は水の配置の平均を意味する²⁵⁾。

炭化水素の水への溶解度は非常に低く、0.1 MPa においてモル分率で、 10^{-4} 以下である^{18, 22)}。CO₂ の溶解度は CH₄ よりも高いが圧力 100 MPa においても 5×10^{-2} を越えることはない。そのために、ゲスト-ゲスト相互作用を無視して、水溶液中のゲスト i の化学ポテンシャルは $\mu_i^{(aq)}$ は密度 $\rho_i^{(aq)}(T, p)$ と以下のように関係付けられる。

$$\mu_i^{(aq)}(T, p) = k_B T \ln (\rho_i^{(aq)} \lambda_i^3) + \mu_i^e(T, p) + f_i^{(rot)}(T) \quad (6)$$

ここで λ_i は熱 de Broglie 波長、また $f_i^{(rot)}(T)$ は剛体直線分子としての CO₂ の回転の自由エネルギーを指す。流体相でのゲストの化学ポテンシャル $\mu_i^{(n)}(T, p)$ は、状態方程式から以下のように計算される⁴³⁾。

$$\mu_i^{(n)}(T, p, \mathbf{y}^{(n)}) = k_B T \ln (\rho_i^{(n)} \lambda_i^3) + \mu_i'(T, p, \mathbf{p}^{(n)}) + f_i^{(rot)}(T), \quad (7)$$

ここで $\mu_i'(T, p)$ は状態方程式から決定される。ここで $\mathbf{p}$ と $\mathbf{y}$ はそれぞれ各数密度 ($\rho_1, \rho_2, \dots$) とモル分率 ($y_1, y_2, \dots$) である。ゲスト種 i の水/ゲスト流体境界での化学ポテンシャルが等しいことから以下が得られる。

$$\rho_i^{(aq)}(T, p) = \rho_i^{(n)}(T, p) \exp \left[\frac{\mu_i'(T, p, \mathbf{p}^{(n)}) - \mu_i^e(T, p)}{k_B T} \right]. \quad (8)$$

また、ゲスト i のモル分率は

$$y_i^{(aq)}(T, p) = \frac{\rho_i^{(aq)}(T, p)}{\rho_w(T, p) + \sum_j \rho_j^{(aq)}(T, p)} \approx \frac{\rho_i^{(aq)}(T, p)}{\rho_w^0(T, p)}, \quad (9)$$

となる。ゲストが CH₄ の場合は、水の数密度 $\rho_w(T, p)$ は純水の密度 $\rho_w^0(T, p)$ で置き換えてもよい。CO₂ では数%の誤差を生じるが、以下の議論に影響を及ぼすことはないと考えられる。

温度が解離温度（三相平衡）以下では、Figure 2 のように水溶液とゲスト流体の間にハイドレートが存在することになる。ハイドレート中のゲストの化学ポテンシャルが分かれば、溶解度 $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots)$ は、

$$\mu_i^{(aq)}(T, p, \mathbf{y}^{(aq)}) = \mu_i^{(hy)}(T, p, \mathbf{y}^{(hy)}). \quad (10)$$

により得られる。実際には水溶液が非常に希薄であるため、上式の $\mathbf{y}^{(aq)}$ はそれぞれ対応するゲスト種 i に対する $y_i^{(aq)}$ だけの関数としてよいであろう。そうすれば、その密度は、化学ポテンシャル $\mu_i^{(hy)}(T, p)$ から

$$\rho_i^{(aq)}(T, p) = \lambda_i^{-3} \exp \left[\frac{\mu_i^{(hy)}(T, p, \mathbf{y}^{(hy)}) - \mu_i^e(T, p) - f_i^{(rot)}(T)}{k_B T} \right]. \quad (11)$$

により得られることになる。この密度から、ハイドレートと共存する場合のモル分率としての溶解度も同様に計算することが出来る。

2.3. 水の化学ポテンシャル

氷の融点 T_m 以下の温度では水/ハイドレート境界は、空のハイドレートの化学ポテンシャル $\mu_h^0(T, p)$ を用いて

$$\mu_{ic}(T, p) = \mu_h^0(T, p) + k_B T \sum_j \alpha_j \ln \left(1 - \sum_j x_{ij} \right), \quad (12)$$

から決めることができる。ここで $\mu_{ic}(T, p)$ は氷の化学ポテンシャルをさす^{10, 11)}。氷と空のハイドレートの化学ポテンシャルは、それぞれの非調和自由エネルギーの大きさがほぼ等しいと仮定し、また独立変数を体積から圧力に変換している^{13, 14)}。温度 $T \geq T_m$ に対しては水溶液と平衡にあり、そこでの水の化学ポテンシャル $\mu_w(T, p, \mathbf{y}^{(aq)})$ を用いて上記の水/ハイドレート境界は

$$\mu_w(T, p, \mathbf{y}^{(aq)}) = \mu_h^0(T, p) + k_B T \sum_j \alpha_j \ln \left(1 - \sum_j x_{ij} \right). \quad (13)$$

から決められる。

純粋の水の温度 $T = T_m + \Delta T$ 、圧力 p における化学ポテンシャル $\mu_w^0(T, p)$ は

$$\mu_w^0(T, p) \approx \mu_{ic}(T, p) - \Delta s(T_m, p) \Delta T - \frac{\Delta c_p(T_m, p)}{2T_m} \Delta T^2, \quad (14)$$

のように計算することができる。ここで $\Delta s(T_m, p)$ と $\Delta c_p(T_m, p)$ は水と氷のエンタルピー差と熱容量差である。これらは、MD シミュレーションによるエンタルピー h から $\Delta s = \Delta h/T$ と $\Delta c_p = \partial \Delta h / \partial T$ のように得られる。任意の圧力における融点は、0.1 MPa における当該ポテンシャルでの氷点 T_m と dp/dT の値から求めることができる²⁶⁾。

ゲスト CO₂ の水への溶解度を考慮すれば、水の化学ポテンシャルは純水の $\mu_w^0(T, p)$ から多少のずれがあると考えるのが妥当であろう。しかしながら、そのときでも CO₂ の濃度は希薄であるので、ゲスト-ゲスト相互作用は無視できて、水溶液中での水の化学ポテンシャル $\mu_w(T, p, \mathbf{y}^{(aq)})$ は以下の式で近似できる。

$$\mu_w(T, p, \mathbf{y}^{(aq)}) = \mu_w^0(T, p) + k_B T \ln \left(1 - \sum_i y_i^{(aq)} \right) \quad (15)$$

式 (15) は (13) と併せて x_{ij} を経由して繰り返し計算により解くことが出来る。溶解度を求めるためには、式 (1) と (2) から得られるゲストのハイドレート中の化学ポテンシャル $\mu_i^{(hy)}(T, p, \mathbf{y}^{(hy)})$ を用いる。

2.4. 分子間相互作用とハイドレート及び氷の分子配置

ハイドレートはホストである水とゲスト CH₄、及び CO₂ 分子から成る。水-水の相互作用は氷 Ih やそのほかの水と水の相挙動をよく再現できる TIP4P/ice モデルを用いた^{14, 26)}。

ゲストである CH₄ 分子は単一の Lennard-Jones (LJ) 相互作用をしている球として扱う²⁷⁾。一方、CO₂ 分子は各原子が Coulomb と LJ 相互作用をする剛体直線分子とする²⁸⁾。この時の相互作用パラメータを **Table I** に記載する。ホストとゲストの化学ポテンシャルや空洞占有の自由エネルギーの詳細は既報を参照のこと^{15, 16)}。異種原子の LJ 相互作用については Lorentz-Berthelot 則を適用するが、ホスト-ゲスト間に関しては解離圧の実験の温度 273 K 付近における一致を図るために、Berthelot 則に補正係数 χ を掛ける^{14, 15)}。

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

site	q (e)	σ /nm	ϵ /kJ mol ⁻¹	χ
CH ₄	0	0.3882	1.139	0.983
C	0.652	0.3493	0.6099	0.883
O	-0.326	0.2994	0.4796	0.883

水素原子位置に関して無秩序であるハイドレー CS-I と Ih (hexagonal) 構造を、GenIce を用いてそれぞれ 100 個の配置を生成した^{29, 30)}。CS-I と氷 Ih はそれぞれ水分子 368 と 1,120 からできている。ここで生成した各々の結晶構造は、ice rule を満たし全体としての分極をしていない配置とした^{31, 32)}。

2.5. 分子動力学 (MD) 法と粒子挿入法

液体の水のなかでのゲスト分子の化学ポテンシャルを計算するため Widom による粒子挿入法を用いる。ここでは、無限希釈を仮定するが、その場合純粋な液体の水の多数の配置が必要となる。このために、温度と圧力一定の MD シミュレーションを実施した³³⁻³⁵⁾。MD シミュレーションの温度範囲は 269 K から 2 K 間隔の 305 K とし、また圧力は 0.1, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100 MPa に設定した。水分子数は 1,000 として、最初の平衡化の時間を除いて、5 ns の 15,000 配置を用いた。全ての相互作用は 1.4 nm で滑らかにカットして³⁶⁾、振動解析を容易にするが³⁷⁾、LJ 相互作用の長距離部分は均一な分子配置を仮定して補正した。この部分の計算においては、**Table I** にあるホスト-ゲスト相互作用に関する補正因子は、ここでは考慮せず、この因子は 1 としている¹⁷⁾。

3. 結果および考察

3.1. CH₄ または CO₂ の溶解度

水の中での CH₄ や CO₂ の過剰化学ポテンシャル $\mu_m^e(t, p)$ と $\mu_c^e(T, p)$ は式 (3) により計算され **Figure 3** に描かれている。CH₄ の過剰化学ポテンシャルは大きな正の値であり、その溶解度は非常に低い。一方、CO₂ の場合、 $|\mu_c^e(T, p)|$ は小さく、これは CO₂ と水分子の幾分強い相互作用の反映である。そのため、CO₂ の溶解度は CH₄ よりも高いことが期待される。

ゲストの過剰化学ポテンシャルから、圧力 0.1 MPa における CO₂ 流体との平衡にある水溶液への溶解度は (6) と (7) 式から求まる。CO₂ の溶解度は **Figure 1** に CH₄ の場合とあわせてプロットしてある。これらは、イオンへの解離や CO₂ 同士の会合を考慮していないが、0.1 MPa において実験値とかなり良く一致する^{23, 24)}。

CO₂ の溶解度は 100 MPa では数モル % にのぼるかもしれない。これは水/ハイドレート境界を決める際に無視できる濃度ではないが、前節の議論のように水の化学ポテンシャルを求めるときには理想混合とみなしてもよい。そのために、(13) 式に基づいて水の化学ポテンシャルを計算してもよいであろう。有限の CO₂ の溶解度は水の化学ポテンシャルを低下させて、水/ハイドレート境界の位置を変える。そのために、ハイドレートに接している場合の溶解度は (1), (2) と (13) 式を自己無撞着的に繰り返し計算により解くことが出

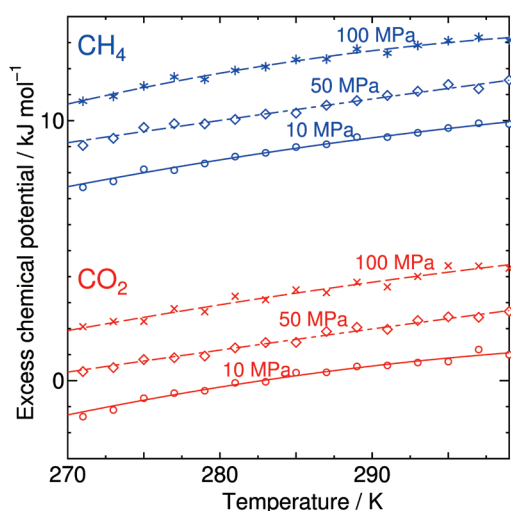


Fig. 3 Excess chemical potentials of CH₄ (blue) and CO₂ (red) in water against temperature at 10 (solid), 50 (dot-dash), and 100 (dashed) MPa.

来る。ハイドレートと平衡にある 10 MPa において、繰り返し計算の各回に得られた溶解度を、**Figure 4** に温度に対してプロットする。明らかに混合部分を無視した純水の化学ポテンシャルでは不十分である（繰り返し回数 0）。しかし、2–3 回程度の繰り返し計算で収束することが分かる。一方、CH₄ ハイドレートの場合には、CH₄ の溶解度は 1 桁以上低いためこのような繰り返し計算は不要となる。

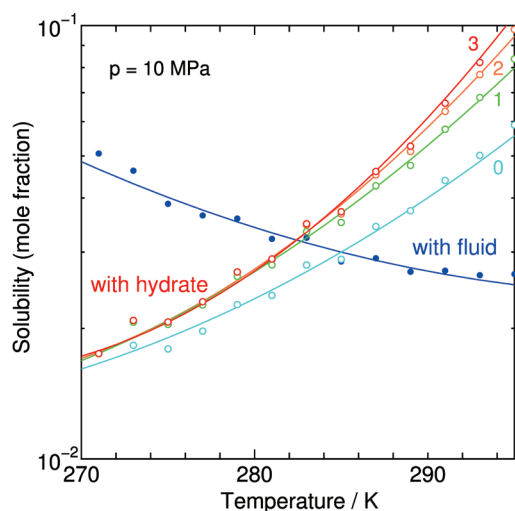


Fig. 4 Solubility of CO₂ in water against temperature (K) in equilibrium with CO₂ hydrate at 10 MPa after 0 (cyan), 1 (green), 2 (orange), and 3 (red) cycles along with as solubility in contact with fluid CO₂ (blue).

CH₄ と CO₂ のハイドレート／ゲスト流体の境界における温度に対する溶解度を **Figure 5** にプロットしてある。これらは負の傾きを持つ。ハイドレートが共存するときの CH₄ と CO₂ の水への溶解度も **Figure 5** に示されている。これらは実験でも測定されて、**Figure 5** に与えられ

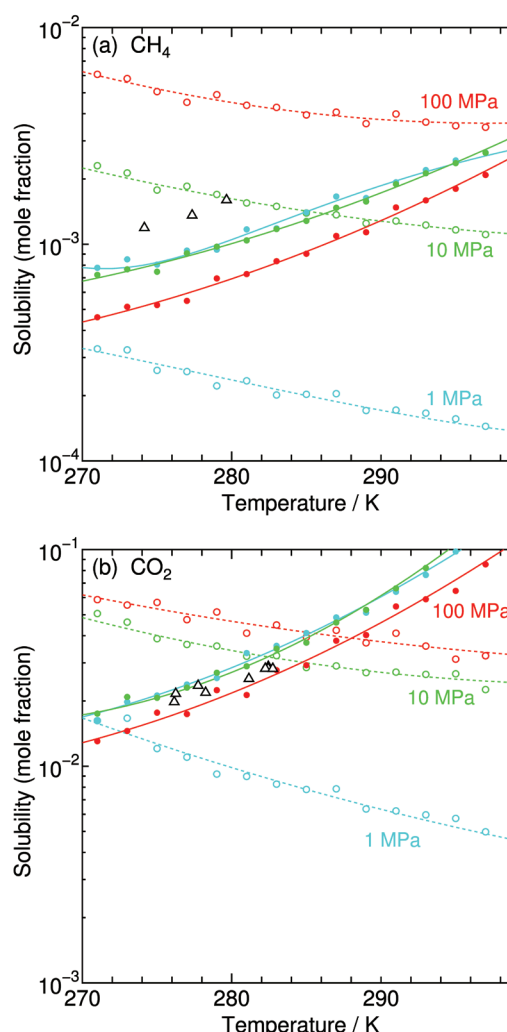


Fig. 5 Solubilities of (a) CH₄ and (b) CO₂ in water against temperature in equilibrium with hydrate (solid lines) and with guest fluid (dotted lines) at pressure of 1 (cyan), 10 (green), and 100 (red) MPa. The curves are obtained by fitting the raw data (circles). Open triangles indicate experimental measurements for CH₄ at 50 MPa and for CO₂ at 30 MPa.

ていとおりの今回の計算結果と比較的良好な一致がみられる^{19, 21)}。CH₄ の場合には、**Figure 1** の 0.1 MPa の場合と同様に、一定のずれが見られるが、以後の温度圧力依存性の議論に影響を与えることは無い。ハイドレートと共存している場合の水溶液の CH₄ と CO₂ の溶解度は 100 MPa 程度の高圧でない限り、圧力にはほぼ無関係である。それぞれの圧力での 2 つの溶解度曲線の交点は三相平衡である解離温度を与える。CH₄ ではこの温度範囲では例え 100 MPa であっても溶解度は低い。

Figure 2 のように常に水／ハイドレート境界はハイドレート／ゲスト流体境界よりも左にある。つまり、水／ハイドレート境界のゲストの量はハイドレート／ゲスト流体境界よりも少ない。ゲストのモル分率 y が減少するにつれゲストの化学ポテンシャルが低下することは (1) と (2) 式から明らかである。このゲストの化学ポテ

ンシャルは、ハイドレート/ゲスト流体と水/ハイドレート境界間の組成範囲で計算できるが、それぞれの温度と組成 y の関係を **Figure 6** の挿込に示した。この **Figure 6(b)** は **Figure 2** の上部である。ハイドレート中の CH₄ と CO₂ の化学ポテンシャルは右のハイドレート/ゲスト流体境界から左の水/ハイドレート境界に近づくにつれて低下している。

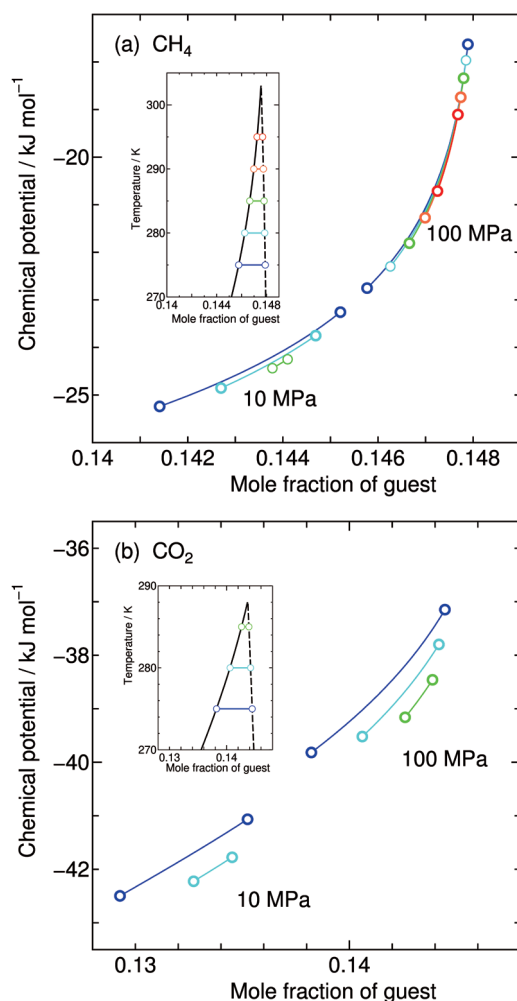


Fig. 6 Chemical potentials of (a) CH₄ and (b) CO₂ in stable hydrate at $p = 10$ and 100 MPa and at $T = 275$ (blue), 280 (cyan), 285 (green), 290 (orange), 295 (red) K. Either end to form stable hydrate is marked by open circle. In the insets, the phase boundaries of hydrate with water (solid lines) and with guest fluid (dashed lines) at 100 MPa are shown with the horizontal lines along which the chemical potentials of guest are depicted.

Figure 5 の水/ハイドレートとハイドレート/ゲスト流体の二つの境界での溶解度差が、この化学ポテンシャルの低下の程度を決める。ただ、CH₄ の化学ポテンシャルはほぼ温度に無関係であるが、CO₂ では温度に大きく依存する。100 MPa における CH₄ の組成に対する急激な化学ポテンシャルの低下は、**Figure 5** のように二つの境界での CH₄ 溶解度の大きな差をもたらす。

3.2. CO₂ ハイドレートの三相平衡

ハイドレートを含む三相平衡、すなわち一般に任意の温度に対する解離圧もしくは圧力に対する解離温度は各二相平衡の交点から得られる。CH₄ と CO₂ のそれぞれについて、水への溶解度を無視したときの温度に対する解離圧を **Figure 7** にプロットする。これらは、分子間相互作用パラメータの差はあるが、以前の結果とほぼ一致し¹⁵⁻¹⁶⁾、また実験値との一致も非常に良い¹⁾。CH₄ ハイドレートの Q₁ (氷-水-ハイドレート-ゲスト流体; 273.1 K, 2.563 MPa), CO₂ ハイドレートの Q₁ (氷-水-ハイドレート-ゲスト流体; 272.9 K, 1.256 MPa) と Q₂ (水-ハイドレート-ゲスト気相-ゲスト液相; 283.0 K, 4.499 MPa) の各 4 重点も実験をよく再現している¹⁾。

水への溶解度のため、水/ハイドレート境界の位置は純水との平衡とは多少なりとも変化する。ただ、CH₄ では 100 MPa であっても溶解度は低く、水の化学ポテンシャルの変化は僅かである。しかし、CO₂ では高压での溶解は数%に及び、無視するには大きすぎるかもしれない。事実、**Figure 4** のように、より正確な、CO₂ の溶解度は数回の繰り返し計算により収束した値が求まる。このようにして得られた水の化学ポテンシャルから CO₂ の溶解量が定められ、最終的には三相平衡が決まる。このようにして得られた解離圧も **Figure 7** にプロットした。CO₂ のある程度大きな溶解度は解離温度を 2–3 K 程低下させるが、水の凝固点に近づくにつれ溶解度を無視した場合との差は小さくなる。

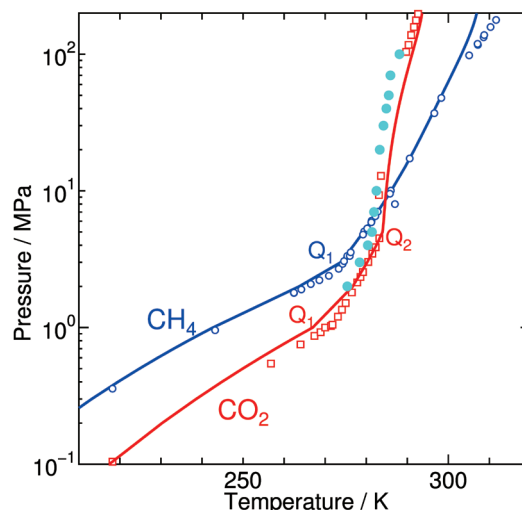


Fig. 7 Dissociation pressures against temperature neglecting the solubility of guest in water for CH₄ (blue) and CO₂ (red) hydrates along with the experiments (open symbol). The dissociation pressure taking account of the solubility of CO₂ (cyan circles) is also given. Q₁ and Q₂ indicate a quadruple point of ice-water-hydrate-fluid coexistence and of water-hydrate-CO₂ gas-CO₂ liquid.

4. 結 論

水, CH₄, CO₂ 分子の分子間ポテンシャルを用いた厳密な統計力学的理論から, ゲスト種である CH₄ と CO₂ 水溶液がハイドレートやゲスト流体と共存する二相平衡でのゲストの溶解度について調べた. すべての平衡条件は, 平衡に関与する化学ポテンシャルによって決められる. 高圧下における水とハイドレートの二相平衡のより正確な予測を行うため, 水の化学ポテンシャルを計算する際に, 水相における CO₂ の有限溶解度を考慮した. 新しい相境界は, ハイドレート中の CO₂ の化学ポテンシャルの変化を引き起こす. これらの過程は自己無撞着的に繰り返すことにより達成できる. CO₂ の水への溶解度を収束させるには, 2–3 回の繰り返しが十分であることが分かった.

ゲスト流体と共存する CH₄ と CO₂ の溶解度は加熱により減少するが, これは液体に溶解した気体の典型的な挙動である. CH₄ または CO₂ のいずれかを含む単純なハイドレートの存在下でのゲストの溶解度は, ゲストとハイドレート中の水の化学ポテンシャルから見積もられ, 空洞占有の自由エネルギーを用いて計算される. 水/ハイドレート境界におけるゲストの溶解度は, 温度の上昇とともに増加する. 以上は既に 2024 年に公表されている成果の一部である³⁸⁾.

謝 辞

本研究を進めるにあたり, 松本正和准教授 (岡山大学) と矢ヶ崎琢磨准教授 (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, 自然科学研究機構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

- 1) E. D. Sloan and C. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (CPC Press, Boca Raton, 2008).
- 2) F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 483.
- 3) M. Matsumoto and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 8257.
- 4) M. Matsumoto and H. Tanaka, *Energy Fuels*, **36** (2022) 10667.
- 5) Y. Chen, S. Takeya and A. K. Sum, *Nature Comm.*, **14** (2023) 496.
- 6) A. Falenty, T. C. Hansen and W. F. Kuhs, *Nature* (London), **516** (2014) 231.
- 7) T. Yagasaki, M. Matsumoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 054118.
- 8) H. Lee, Y. Seo, Y.-T. Seo, I. L. Moudrakovski and J. A. Ripmeester, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42** (2003) 5048.
- 9) Y. Park, D.-Y. Kim, J.-W. Lee, D.-G. Huh, K.-P. Park, J. Lee and H. Lee, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103** (2006) 12690.
- 10) J. H. van der Waals and J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, **2** (1959) 1.
- 11) H. Tanaka and M. Matsumoto, *Adv. Chem. Phys.*, **152** (2013) 421.
- 12) H. Tanaka, T. Nakatsuka and K. Koga, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 5488.
- 13) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 297.
- 14) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **149** (2018) 074502.
- 15) H. Tanaka, M. Matsumoto and T. Yagasaki, *J. Chem. Phys.*, **158** (2023) 224502.
- 16) H. Tanaka, M. Matsumoto and T. Yagasaki, *J. Chem. Phys.*, **159** (2023) 194504.
- 17) H. Tanaka, M. Matsumoto and T. Yagasaki, *J. Chem. Phys.*, **160** (2024) 044502.
- 18) F. Franks, *Water – A Comprehensive Treatise* (Plenum, New York, 1973), Vol. 2, Chap. 5.
- 19) I. Aya, K. Yamane and H. Nariai, *Energy*, **22** (1997) 263.
- 20) T. Uchida, A. Takagi, S. Mae and J. Kawabata, *Energy Convers. Manage.*, **38** (1997) 307.
- 21) P. Servio and P. Englezos, *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 87.
- 22) S. Yamamoto, J. B. Alcauskas and T. E. Crozier, *J. Chem. Eng. Data*, **21** (1976) 78.
- 23) E. Wilhelm, R. Battino and R. Wilcock, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 219.
- 24) R. Crovetto, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20** (1991) 575.
- 25) B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 2808.
- 26) J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 234511.
- 27) W. L. Jorgensen, J. D. Madura and C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6638.
- 28) S. C. Velaga and B. J. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **118** (2014) 577.
- 29) M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, *J. Comput. Chem.*, **39** (2018) 61.
- 30) M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, *Chem. Inf. Model*, **61** (2021) 2542.
- 31) J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933) 515.
- 32) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 2680.
- 33) S. Nosé, *Mol. Phys.*, **52** (1984) 255.
- 34) W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31** (1985) 1695.
- 35) H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 2384.
- 36) I. Ohmine, H. Tanaka and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 5852.
- 37) A. Pohorille, L. R. Pratt, R. A. LaViolette, M. A. Wilson and R. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 6070.
- 38) H. Tanaka, M. Matsumoto and T. Yagasaki, *J. Chem. Phys.*, **161** (2024) 214503.