

ガスハイドレート固溶体（メタン＋二酸化炭素混合ハイドレート）の分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of CH₄-CO₂ mixed hydrate

赤松 直[1], 越智 夏代[1], 河村 雄行[2]

Tadashi Akamatsu[1], Natsuyo Ochi[1], Katsuyuki Kawamura[2]

[1] 高知大・教育, [2] 東工大・理・地球惑星

[1] Fac. Education, Kochi Univ, [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology

<http://www.kochi-u.ac.jp/~akamatsu/>

1. はじめに

ガスハイドレートは、水分子とガス分子とで構成された氷状の結晶であり、低温高圧下の条件で安定して存在する物質である。水とメタンとで構成されているガスハイドレート、すなわちメタンハイドレートは新たな天然ガス資源として注目されている。また、水と CO₂ とで構成される CO₂ ハイドレートは、二酸化炭素の固定化に役立つ可能性をもった物質である。メタンハイドレートと CO₂ ハイドレートとは固溶体をつくることが知られている（混合ガスハイドレート）。この性質を利用して、地中のメタンハイドレート層に CO₂ ガスを送り込んでメタンと置換させることによって封じ込め、代わりに燃料としてのメタンガスを取り出すという「複合プロセス」も提案されている（e.g., 大垣, 2001）。

本研究の目的は、混合ガスハイドレートの諸性質を分子動力学(MD)計算で再現&予言（予測）するとともに、諸性質のあらわれるメカニズムをミクロな原子レベルで考察することにある。今回は、メタン＋二酸化炭素混合ハイドレート（構造Ⅰ型, Pm3n）について、結晶学的性質（格子定数）および熱力学的性質（モルエンタルピー）の組成依存を、いくつかの温度圧力条件下で調べた。

2. 分子動力学計算

2-1. 混合ガスハイドレート (8/46)(CH₄, CO₂)・H₂O（構造Ⅰ型）の作成

構造Ⅰ型の結晶構造においては、ガス分子の存在する場所が2種類あり、それぞれ S ケージ（単位格子中に2個存在）および M ケージ（単位格子中に6個存在）とよばれている。CH₄ + CO₂ 混合ガスハイドレートでは、これら2種類のケージに2種類のガス(CH₄ と CO₂)が分布していることになる。今回は、

1) S ケージに CH₄ 分子が、M ケージに CO₂ 分子が完全に濃集して分布した固溶体

2) S ケージと M ケージに CH₄ 分子と CO₂ 分子が均等に入った固溶体

3) S ケージに CO₂ 分子が、M ケージに CH₄ 分子が完全に濃集して分布した固溶体

を作成した。系内にはガス分子 216 個（S-cage 中に 54 個、M-cage 中に 162 個）、水分子 1242 個が含まれている。

2-2. 計算条件

粒子間ポテンシャルとしては、H₂O の誘電率・拡散係数・密度、CH₄ および CO₂ の振動スペクトル・密度・構造を再現するように経験的に決められたもの（河村）を使用した。上記 2-1 で作成したさまざまな組成（ガス分子の存在比）およびガス分子の分布様式の結晶について、温度圧力一定条件下で MD 計算を行った。時間の刻み幅は 0.4 fs/step とし、10 万ステップ以上かけて系の定常化を行い、その後 5 万ステップ間の平均値としてマクロ量（格子定数、モルエンタルピー）を求めた。

3. 結果

今までに得られた特徴的な結果は以下の通りである。

1) 格子定数の組成依存

M ケージおよび S ケージにおける CO₂ 存在率 [= CO₂ / (CH₄ + CO₂)] に応じて、格子定数は系統的に変化していく。CO₂ ハイドレートの格子定数はメタンハイドレートのものに比べて、100K で 0.1%、300K で 0.3% 大きい（圧力 0.01 GPa のとき）。格子定数値は、M ケージ中の CO₂ 存在率よりも S ケージ中の CO₂ 存在率に敏感である。

2) モルエンタルピーの組成依存

混合の過剰モルエンタルピーを Fig.1 に示す。CO₂ ガスが M ケージに優先的に入る構造（図の実線）の方が、CH₄ と CO₂ が S ケージと M ケージに均等に入った構造（図の点線）よりも安定である。このことは、ラマン分光分析で CH₄ と CO₂ のケージ占有性を求めた結果（Nakano and Ohgaki, 2000）と調和的である。

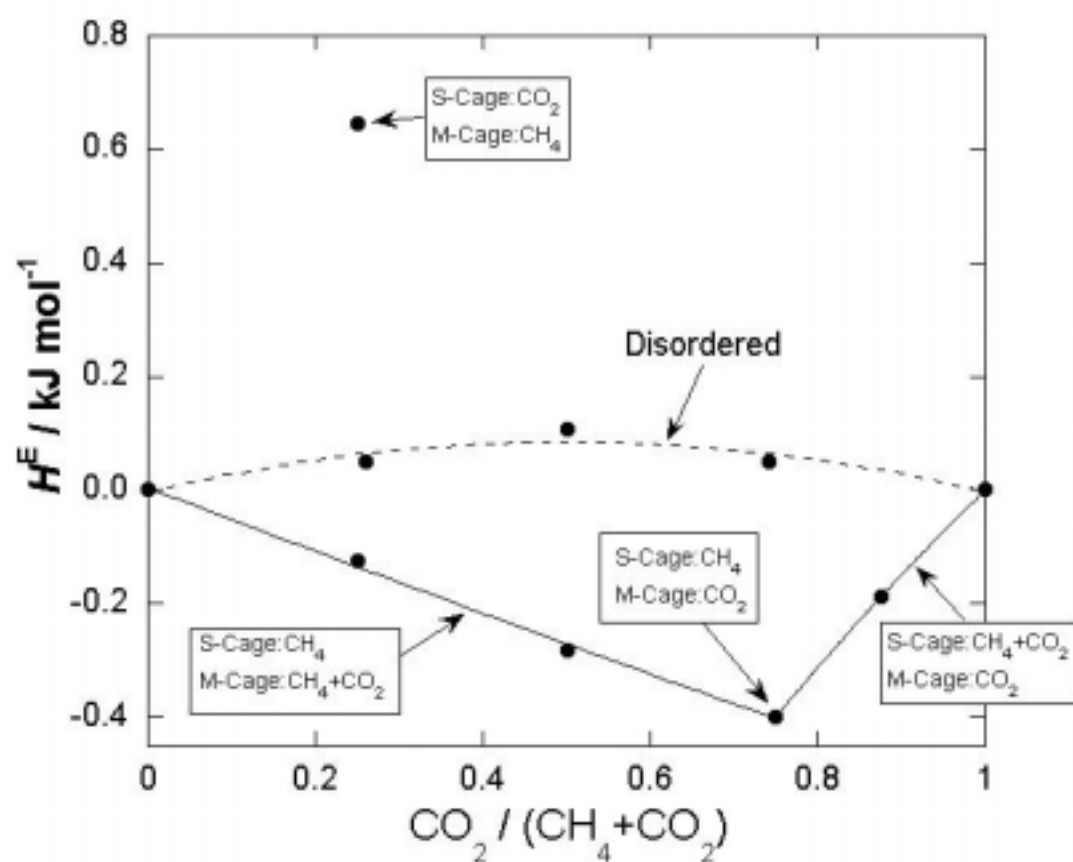


Fig. 1. MD-simulated excess molar enthalpy of CH₄-CO₂ mixed hydrate (8/46) (CH₄, CO₂) · H₂O (structure I) at 250 K, 0.01 GPa. Solid line: In case CH₄ is completely partitioned into S-cage, and CO₂ into M-cage. Dashed line: In case CH₄ and CO₂ are evenly distributed to S- and M-cages.