

## メタンハイドレートの分解過程の分子動力学計算

岡山大学大学院自然科学研究科 矢ヶ崎琢磨、松本正和、田中秀樹

メタンハイドレートは水のかご状構造にメタン分子を取り込んだ固体であり、低温・高圧な環境で安定に存在する[1]。近年、日本近海の海底に存在するメタンハイドレートが天然ガス資源として非常に大きな注目を集めている。また、海底のメタンハイドレートの分解は、地球温暖化と強い関係があることが示唆されている。これらに加えて、メタンや水素のガスハイドレートはエネルギーの安全な保存や輸送という目的でも注目を集めている。ガスハイドレートの分解は、科学的にも産業的にも重要な過程の一つである。

我々は京コンピュータを用いて、水中のメタンハイドレート分解の大規模分子動力学計算を行った。系は $9 \times 9 \times 9$ のユニットセルからなるメタンハイドレート(33534 水分子+5832 メタン分子)と、その周囲の水 85144 分子で構成される。水とメタンの相互作用にはそれぞれ TIP4P/2005 モデルと OPLS モデルを用いた。分子動力学計算は名古屋大学岡崎グループにより開発された MODYLAS パッケージ[2]を用いて行った。

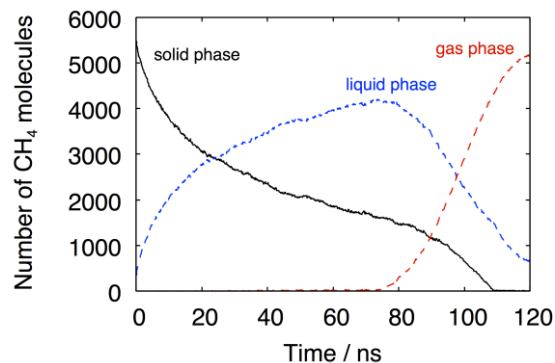
初めに 220 K で構造を緩和させ、その後目的の温度まで急激に上昇させてハイドレートの分解過程を追跡した。温度上昇によりハイドレートは分解を始め、それによりメタン分子が周囲の液相に放出される。分解が進むと液相はメタン過飽和状態になる。核生成過程を経てひとたびメタンの泡が生じると、その泡が周囲の液相中のメタン分子を吸い上げ、液相のメタン濃度が大きく減少する。我々は、この泡の生成によるメタン濃度減少がハイドレートの分解を促進することを見出した。これは、メタン濃度の減少により、ハイドレートケージの再構成が抑制されるためである。この効果は過熱度の低い低温での分解過程で特に重要である。我々はまた、分解速度がハイドレートのサイズに強く依存し、これが Gibbs-Thomson 効果でよく説明されることを見出した。

本研究の結果は、水中のガスハイドレートの分解速度を熱供給以外の方法でコントロールできることを示している。すなわち、添加物などにより泡の生成を促進することでハイドレートの分解を促進することができるということである。この機構は、海底のメタンハイドレートの効率的な回収や、ガスハイドレートによるエネルギー保存・輸送などの実用面で役立つ可能性がある。

文献

[1] E. D. Sloan and C. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*; CRC press, Boca Raton, FL, 2008.

[2] Y. Andoh et al., *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3201 (2013).



ハイドレート、液相、気相のそれぞれに含まれるメタン分子数の時間変化。292 K。