

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15459

研究課題名（和文）ガスハイドレート生成阻害剤の作用機構に関する研究

研究課題名（英文）The research to clarify the mechanism of kinetic hydrate inhibitor

研究代表者

村岡 道弘（Muraoka, Michihiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：10785554

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、一方向凝固法を用いて各種動的ハイドレート生成阻害剤（Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI）の性能を評価し、阻害効果ランキングを作成した。また、阻害効果の成長速度依存性を調べることで、各種のKHIは特有の臨界成長速度を持つことを示した。さらに、実験しやすいモデル系において、あるKHIの臨海成長速度が $0.005\ \mu\text{m/s}$ 以下のとき、そのKHIはガスハイドレートの成長も強く阻害できることが明らかになった。これは、天然ガス生産現場等でガスハイドレート生成によるプラギング防止のための、有望なKHIのスクリーニングの効率化に資する結果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、各種の動的ハイドレート生成阻害剤（KHI）は特有の臨界成長速度を持つことを示した。これにより、未解明の問題であったKHIの作用機構について、かなり詳細な部分まで解明が進んだと考えている。この成果によって、KHIのガスハイドレートへの阻害効果を推定する方法が徐々に確立しつつある。KHIは天然ガス生産現場等でガスハイドレート生成によるプラギング防止のために用いられており、さらにガスハイドレートはガスの輸送、エネルギーの貯蔵、冷媒への活用が研究されている。KHIはこれらの応用における結晶制御法としても用いることができるため、グリーンイノベーションに資する波及効果が期待される。

研究成果の概要（英文）：To improve the efficiency of natural gas transportation, we evaluated the inhibition performance of kinetic hydrate inhibitors (KHIs). We made a ranking of the inhibition performance of various KHIs and acquired data that contribute to the selection of efficient KHIs by using the unidirectional growth method. We evaluated the crystal growth rate dependence of the inhibition effect of KHIs. The results showed that each KHIs has a critical growth rate. In addition, when the critical growth rate of a KHI is less than  $0.005\ \mu\text{m/s}$  in the model for gas hydrate system, the KHI can also strongly inhibit the growth of gas hydrate. This result contributes to the efficient screening of promising KHIs for preventing plugging by gas hydrate formation at natural gas production site.

研究分野：結晶成長学

キーワード：ガスハイドレート キネティックインヒビター 一方向凝固法 阻害剤 核形成

### 1. 研究開始当初の背景

天然ガスの輸送配管内でのハイドレート生成に起因する事故防止のためには、生成を阻害する作用をもつ動的ガスハイドレート生成阻害剤 (Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI) を添加することが有効な対策である。しかし、従来の方法では KHI の評価に長時間実験を必要とし、また、その阻害効果指標には統一されたものがなく、各 KHI の効果を相互比較することが困難であった。さらに、KHI の核生成阻害効果と成長阻害効果を分離評価できていないという問題があった。

### 2. 研究の目的

既存の KHI の評価方法に伴う問題を解決するため、申請者は、水の結晶成長学分野で開発された一方向凝固法を、KHI に応用した簡易な性能評価手法を提案する。本研究では、この評価手法により、各種 KHI の効果ランキングを作成することで、効果指標の世界標準化を実現する。また、未解明である KHI の作用機構を解明することで、新規 KHI 開発の飛躍的加速を達成する。

### 3. 研究の方法

図 1 に示す従来のバッチ式の KHI 評価装置では、高压容器内に KHI を添加した水とガスを圧入し、攪拌しながらガスハイドレートを生成させているため、結晶の成長速度が不揃いになっている[引用文献 1]。本研究で用いる図 2 に示す一方向凝固装置は、ハイドレート結晶の成長速度  $V$  を統一し、精密に制御しながら、結晶成長界面をその場観察できる。この装置を用いて、KHI の成長阻害作用は、成長界面の過冷却度  $\Delta T$  を指標として高精度に評価する。核生成阻害作用は、図 3 に示す新規に試作する核生成評価装置により、過冷却度  $\Delta T$  と核生成頻度の関係をその場観察によって評価する。本研究の特色は、その場観察により KHI の核生成阻害作用と成長阻害作用を分離評価することにある。

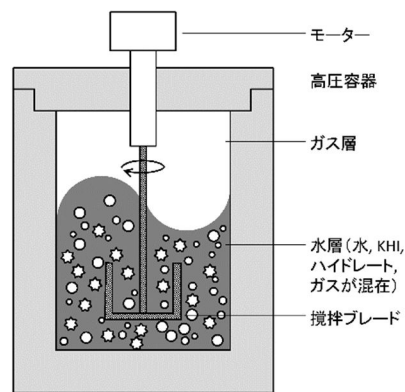


図 1 従来の KHI 評価装置

### 4. 研究成果

核生成阻害作用を評価する新規装置を試作し、ハイドレートの核生成頻度を評価する予備実験を実施し、データを取得することに成功した。また、成長抑制作用については各種の KHI を申請者が開発した阻害効果評価法により評価し、成長阻害効果ランキングを作成した。次に、一方向凝固法を用いて、代表的な KHI である tetrapropylammoniumbromide (TPrAB, 分子量 266)、tetrapentylammoniumbromide (TPeAB, 分子量 378)、poly(N-vinylcaprolactam)(PVCap, 分子量 2000 - 4000) 等の阻害性能の速度依存性を実験的に調べた。代表的な結果を図 4 に示す。弱い KHI である TPrAB、TPeAB は低速の成長速度で阻害効果が消失し、臨界成長速度を持つことを世界で初めて示した。一方で、強い KHI である PVCap は低速でも有効に成長を阻害した[引用文献 2,3]。この現象は、結晶表面で KHI が吸着と脱離を繰り返し、また各種の KHI は固有の吸着時間  $\tau$  をもつという矢ヶ崎らの分子動力学的な計算を活用したモデル[引用文献 4]により定性的に説明できることを申請者は明らかにした[引用文献 2,3]。これにより、未解明である KHI の作用機構の解明に貢献した。また、実験しやすいモデル系(テトラヒドロフランハイドレート、THF)において、ある KHI の臨海成長速度が  $0.005 \mu\text{m/s}$  以下のとき、その KHI はガスハイドレートの成長も強く阻害できることが明らかになった[引用文献 3]。

以上の成果は、天然ガス生産現場等でガスハイドレート生成によるプラギング防止のための、有望な KHI のスクリーニングの効率化に資する結果である。ガスハイドレートはガスの輸送、エネルギーの貯蔵、冷媒への活用が研究されている。KHI はこれらの応用における結晶制御法として用いることができ、さらに既存の天然ガスや石油生産パイプラインにもこの成果は活用できるため、グリーンイノベーションに資する波及効果が期待される。

今後の展望として、これまでの研究により、各種 KHI の効果ランキングが得られた。また、

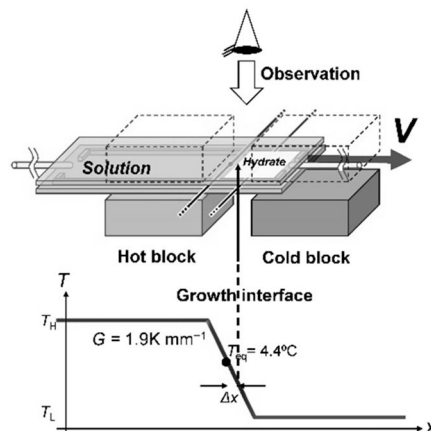


図 2 一方向凝固装置

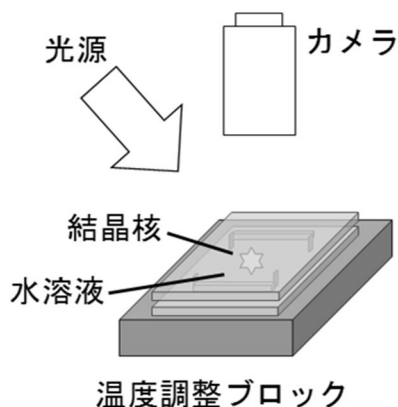


図 3 核生成頻度評価装置

実験しやすいモデル系 (THF ハイドレート) の実験結果から、KHI のガスハイドレートへの阻害効果を推定する方法が徐々に確立しつつある。未解明の問題であった KHI の作用機構についても、既存の脱離吸着モデルのシミュレーション結果と筆者の実験結果の一致から、かなり詳細な部分まで解明が進んだと考えている。今後は、これまでの研究によって得られた洞察に基づいて、有望な KHI の効率的選定、デザイン、新型 KHI の研究開発を更に推進する予定である。

< 引用文献 >

- [1] E. Luna-Ortiz, M. Healey, R. Anderson, and E. Sørhaug, *Energy Fuels*, 28(5), pp.2902-2913. 2014.
- [2] M. Muraoka, M. A. Kelland, Y. Yamamoto, and N. Tenma, *Cryst. Growth Des.* 20(8), pp.5000-5005, 2020.
- [3] M. Muraoka, M. A. Kelland, Y. Yamamoto, and K. Suzuki, *Cryst. Growth Des.* 21(9), pp.4979-4985, 2021.
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 123, pp.1806–1816. 2019.

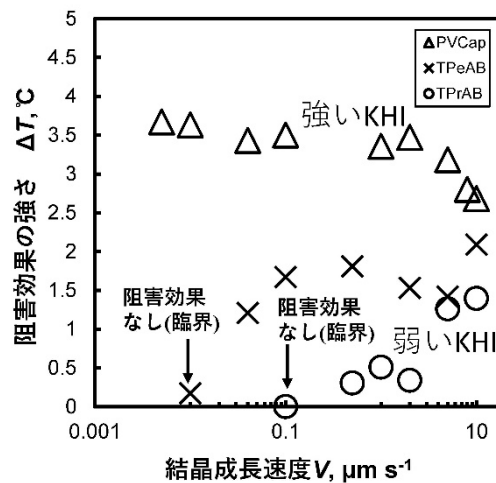


図 4 阻害効果の成長速度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Muraoka Michihiro, Kelland Malcolm A., Yamamoto Yoshitaka, Suzuki Kiyofumi	4. 巻 21
2. 論文標題 Critical Growth Rate of Hydrate Crystal Growth Inhibitors in the Low Growth Rate Region	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4979 ~ 4985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00421	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Muraoka Michihiro, Kelland Malcolm A., Yamamoto Yoshitaka, Tenma Norio	4. 巻 20
2. 論文標題 Tetrahydrofuran Hydrate Crystal Growth Inhibitor Performance and Mechanism of Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 5000 ~ 5005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00126	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 村岡 道弘, Malcolm A. Kelland, 山本 佳孝, 天満 則夫
2. 発表標題 一方向凝固法によるキネティックハイドレートインヒビターのメカニズム解明の試み
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 村岡道弘, 山本佳孝, 鈴木清史, 天満 則夫, Malcolm A. Kelland
2. 発表標題 動的阻害剤の成長阻害効果測定と作用メカニズムの解明
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ノルウェー	University of Stavanger			