

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820414

研究課題名(和文) エネルギー輸送・貯蔵に向けた界面活性剤によるガスハイドレート生成促進効果の解明

研究課題名(英文) Towards Energy Transportation and Storage with Gas Hydrate: Effect of Surfactants on Hydrate Formation

研究代表者

大野 浩 (Ohno, Hiroshi)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：80634625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：1. LASおよびSDSは顕著なガスハイドレート生成促進効果を示した(LASの方が優れていた)  
2. ハイドレート生成促進物質を含んだ系で成長したハイドレートは無数のミクロンサイズの空隙を有し、ポーラス結晶仮説を支持する結果であった  
3. 数百ナノメートルオーダーのサブポーラス構造が全ての試料で観察されたが、添加物の有無や種類による系統的な違いは認められなかった

研究成果の概要(英文)：1. LAS and SDS were effective kinetic hydrate promoters (KHPs) (LAS performed better), while DTACL showed hydrate inhibition.  
2. Hydrates formed with the KHPs contained considerable amount of voids of micro-meter size, supporting the porous-hydrate hypothesis.  
3. Mesoporous structures, with a pore diameter in the range of several hundred nanometers, were observed for all samples (no clear difference between the systems).

研究分野：物理化学

キーワード：ガスハイドレート エネルギー輸送・貯蔵 界面活性剤 ハイドレート成長促進効果

### 1. 研究開始当初の背景

ある種の界面活性剤をシステムに添加すると、エネルギー機能材料であるガスハイドレートの生成速度が劇的に増大することが知られているが、ハイドレート生成促進現象発現機構の詳細は明らかになっていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、界面活性剤が結晶の多孔性を引き起こすことで物質の移動度が高まり、ハイドレートの生成速度が促進されるというアイデア（ポーラス結晶仮説）の検証を試みた。

### 3. 研究の方法

水に疑似天然ガス（93%メタン、5%エタン、2%プロパン）を加圧して、ガスハイドレート生成実験を行った。水に界面活性剤（Sodium dodecyl sulfate (SDS)、Dodecyl trimethyl ammonium chloride (DTACL) もしくは Linear alkylbenzene sulfonate (LAS)) を 300ppm 添加して、界面活性剤がハイドレート生成に与える影響を評価した。ハイドレートの生成速度を測定するとともに、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、結晶成長促進効果の発現レベルに応じて、物質輸送を促すようなポーラス構造が形成されるかどうか調べた。

### 4. 研究成果

実験の生成物をラマン分光分析したところ、いずれの系においても 2 型のクラスレートハイドレートが出来ていることが確認された (図 1)。

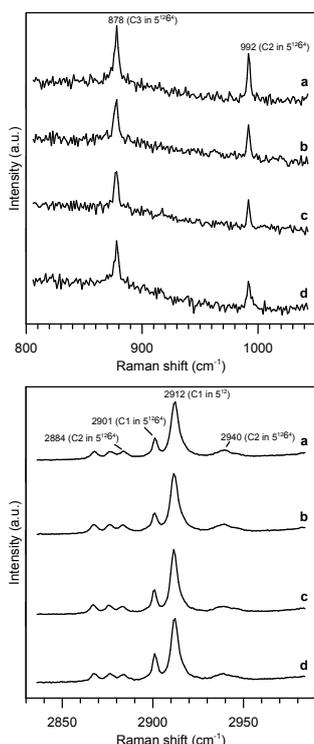


図 1. メタン-エタン-プロパンガスハイドレートの C-C (~1000 cm<sup>-1</sup>) および C-H (~2900 cm<sup>-1</sup>) 対称伸縮振動 (@ -150 °C、大気圧) : (a) コントロール; (b) 300 ppm SDS; (c) 300 ppm DTACL; (d) 300 ppm LAS.

天然ガスハイドレートの生成速度を測定したところ、LAS および SDS を添加した系で顕著な生成促進効果が確認された (効果は LAS の方が特に高い)。それとは逆に、DTACL はハイドレート抑制物質として作用することが明らかになった (図 2)。

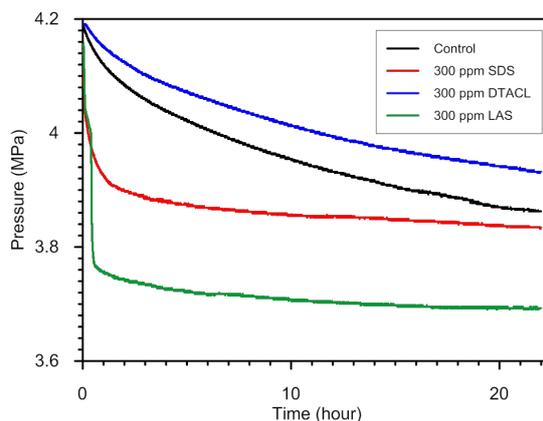


図 2. メタン-エタン-プロパンガスハイドレート生成による反応容器内の圧力変化

	ガス消費量 (× 10 <sup>-3</sup> mol)	ハイドレートへの 転化率 (%)
コントロール (実験1)	5.4	60
コントロール (実験2)	5.5	61
300 ppm SDS (実験1)	6.1	67
300 ppm SDS (実験2)	5.8	64
300 ppm DTACL (実験1)	4.5	50
300 ppm DTACL (実験2)	4.3	48
300 ppm LAS (実験1)	8.0	88
300 ppm LAS (実験2)	8.0	88

表 1. 22 時間反応させた後の総ガス消費量およびハイドレートへの転化率 (ハイドレート化した水分子の割合)

実験終了時 (22 時間の反応後)、コントロール系で約 60%、SDS を添加した系で約 65%、DTACL を添加した系で約 50%、LAS を添加した系で約 90%の水がハイドレートに転化していた (表 1)。

生成促進効果が確認されたサンプル (SDS および LAS) は、無添加システムと比べてラフな表面形態を有し、ミクロンオーダーのポイドが頻繁に観察された (図 3、4、6)。その傾向は強いハイドレート生成促進効果を示した LAS 系で顕著であった。DTACL サンプルにおいても比較的凹凸の多い表面が観察されたが、ポーラスな構造を示唆するものではなかった (図 5)。

全ての試料において、これまでの研究で報告されているようなサブミクロンスケールのまだらなパターン (meso-porous) が散見されたが、系による明瞭な違いは認められなかった (図 3、4、5、6)。

生成促進効果とミクロンスケールの空隙率の間に正の相関が見られた事実は、ポーラス結晶仮説を支持するものである。その一方で、

高倍率の観察結果は、促進物質を添加しても、水ドレト生成を律速する要素の一つと考えられていたサブミクロンスケールの微細構造は大きく変化しないことを示唆している。

本研究では界面活性剤の種類が水ドレト生成に与える影響を評価したが、今後は同一添加物における濃度依存性を調べる予定である。また、水ドレト生成を律速する過程として、今回調べた結晶成長速度に加えて、結晶核生成頻度があるので、界面活性剤が水ドレトの核生成頻度に与える影響を評価することが重要であると考えている。

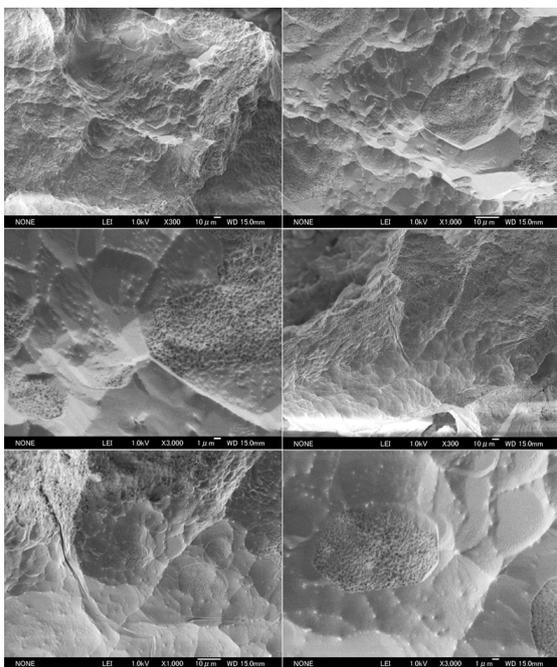


図 3. コントロール系で生成したメタン-エタン-プロパンガス水ドレトの SEM イメージ

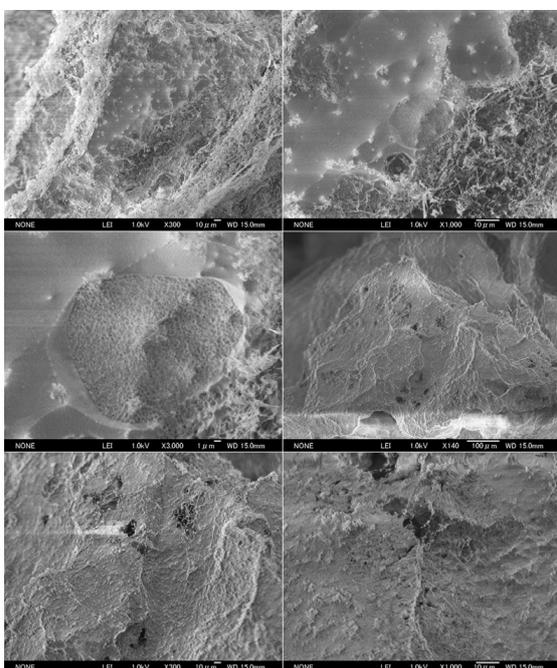


図 4. SDS 系で生成したメタン-エタン-プロパンガス水ドレトの SEM イメージ

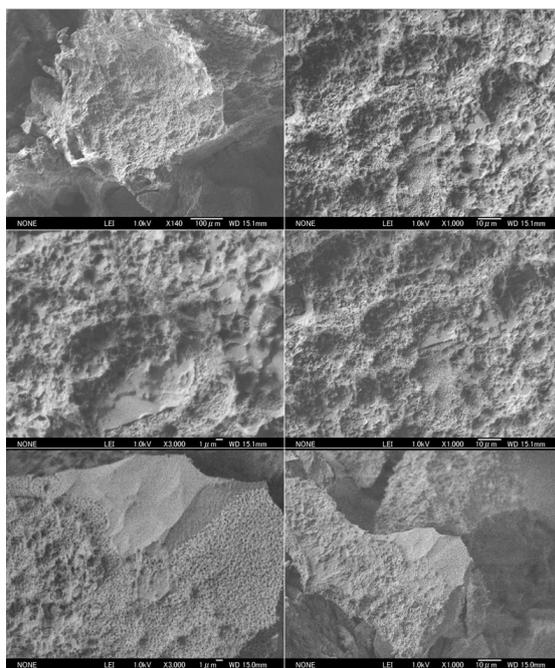


図 5. DTACL 系で生成したメタン-エタン-プロパンガス水ドレトの SEM イメージ

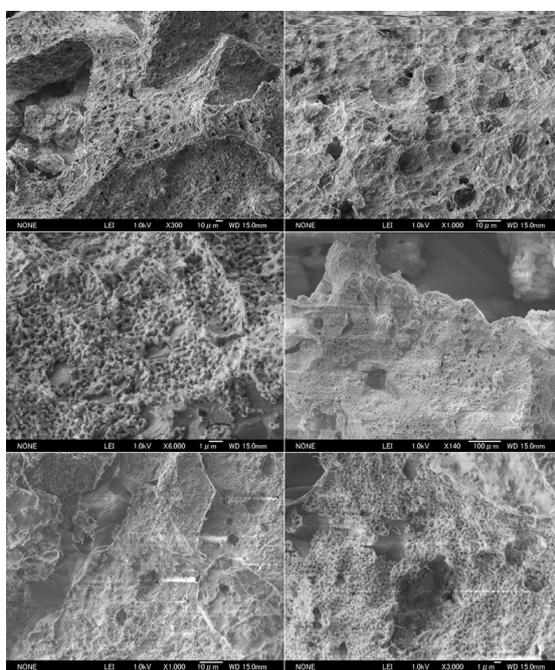


図 6. LAS 系で生成したメタン-エタン-プロパンガス水ドレトの SEM イメージ

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

Ohno, Hiroshi; Mitsuhashi, Keiji;  
Hachikubo, Akihiro; Shoji, Hitoshi;  
Minami, Hirotsugu, Microstructures of

hydrocarbon gas hydrates synthesized with and without promoters, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Paper #: 186, Honolulu (USA), December 2015.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大野 浩 (OHNO, Hiroshi)  
北見工業大学・工学部・助教  
研究者番号：80634625

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：