

## Adsorption mechanism of kinetic hydrate inhibitors on the surface of gas hydrates

(RIIS, Okayama Univ.) ○Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka

## 緒言

天然ガスはメタンを主成分とし、パイプラインにより輸送される。パイプライン中の圧力はとても高く、そのため、そこに水が混入すると、メタンハイドレートが生成して、パイプラインを詰まらせてしまう。この問題の対策のために、石油産業では年間に数百億円もの費用が投じられている[1]。メタンハイドレートによるパイプの詰まりを抑制する手段の一つが、速度論的阻害剤 (kinetic hydrate inhibitor) である[2,3]。速度論的阻害剤は図1に示すような水溶性ポリマーであり、メタンハイドレートの表面に吸着することで、それ以上の結晶成長を妨げる効果がある。これらのポリマーは、ハイドレート生成温度は変えず、生成速度のみに影響を与えることから、“速度論的”阻害剤と呼ばれている。速度論的阻害剤のほとんどはアミド基を持っている。そのため、これまでの研究では、このアミド基とハイドレート表面の水との間の水素結合が吸着の起源であるとされていた。

本研究では、MDシミュレーションにより、ハイドレート表面へ分子が吸着する過程の自由エネルギー変化を計算する[4]。我々は、速度論的阻害剤に関する従来の説が誤りであることを示す。ハイドレート表面への吸着の起源は、剛体球の水和機構の観点から説明される。

## 方法

MD計算のシミュレーションセルを図2に示す。系はメタンハイドレートと液体の水からなる。ハイドレート部分は水 1088 分子とメタン 192 分子で構成される。液相は水 2162 分子からなる。シミュレーションセルのサイズは  $3.4 \times 3.4 \times 9.6 \text{ nm}^3$  である。本研究では、ハイドレートの重心位置を  $z=0$  とする。水分子は TIP4P/2005 モデル、メタンは OPLS united-atom モデルで記述される。MD計算には GROMACS 4.6 を用い、長距離クーロン力は PME 法で扱った。シミュレーションは三相共存条件である 275 K、400 bar で行われた。計算中にハイドレートが分解することを防ぐため、ハイドレート中のメタン分子を調和振動子で固定した。

液相には溶質分子が一つ存在する。この溶質をハイドレート界面に近づけていく過程で、自由エネルギーがどのように変化するかを、アンブレラ法を用いて計算した。溶質分子は目的の  $z$  座標に  $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$  のばね定数の調和振動子で固定した。

自由エネルギー計算は、メタンと、速度論的阻害剤の一つである polyvinylcaprolactam (PVCap) について行われる。PVCap の LJ パラメータと分子内振動のパラメータには OPLS と AMBER の力場を用いた。各原子の電荷は、Gaussian 09 を用いて、B3LYP/6-31G(d, p) レベルの電子状態計算を行うことにより求めた。電子状態計算における溶媒の効果は PCM 法により取り入れた。

## 結果と考察

図3にメタン分子の自由エネルギープロファイルを示す。バルクの液相の自由エネルギーを 0 とする。図は、ハイドレート表面に近づくことで、メタン分子が安定化されていることを示している。 $z=1.68 \text{ nm}$  で最も安定になる。この位置は、ハイドレート表面の開いた大ケージの位置に対応する。自由エネルギーが負になるのは、 $1.56 \text{ nm} < z < 2.25 \text{ nm}$  の領域である。この幅、

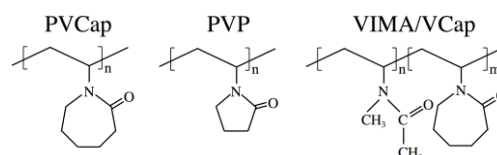
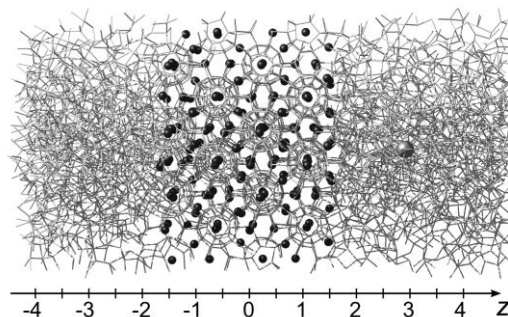


図1 代表的な速度論的阻害剤

図2 シミュレーションセルのスナップショット。水の水素結合ネットワークが線で表されている。図の中央にメタンハイドレートがあり、その両側は液体の水で満たされている。溶液中の溶質 ( $z=2.9 \text{ nm}$ ) が大きな球で示されている。

0.69 nm は巨視的な距離スケールと比べると無視できるほど小さい。この結果は、ハイドレート表面とメタンの間の引力は短距離であり、結晶成長過程における巨視的なメタンの移動にはなんら寄与しないということを示している。

図3は、メタンが表面のケージに入ることで、自由エネルギーが  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  安定化されることを示している。この図には、溶質と他の分子との相互作用の変化  $\Delta E_u(z)$  と体積変化  $P\Delta V$  も示されている。これらの寄与は、自由エネルギー変化に比べると明らかに小さい。

ハイドレート表面に対する疎水分子の吸着の原因となるのは、エントロピーである。これは、剛体粒子の水和機構の観点から示される。剛体粒子の水和自由エネルギーは次式で与えられる：

$$G_{hyd} = -kT \ln P_d \quad (1)$$

ここで  $P_d$  は単位体積の液体中に剛体粒子が入り込める領域の割合であり、挿入確率と呼ばれる。剛体粒子と周囲の分子とのエネルギー的な相互作用は0なので、この自由エネルギーは純粋にエントロピー的である。水和自由エネルギーが  $z$  座標に依存する場合は、自由エネルギープロファイルを以下の形式で表すことができる。

$$\Delta G(z) = G_{hyd}(z) - G_{hyd}(\infty) = -kT \ln \frac{P_d(z)}{P_d(\infty)} \quad (2)$$

ここで  $P_d(z)$  は座標に依存する挿入確率である。この式は、界面における挿入確率がバルクの液相中のそれに比べ大きければ、溶質と界面との間に直接的な相互作用がなくても、分子が界面でエントロピー的に安定化されることを示している。メタンなどの疎水分子がハイドレート表面で安定化されるのは、表面に存在する開いた籠構造に由来する大きな挿入確率が原因である。

図4に PVCap の単量体の自由エネルギープロファイルを示す。PVCap はハイドレート表面に吸着することで、 $10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  安定化する。PVCap の単量体には一つのアミド基があり、水と水素結合することができる。この水素結合が吸着に与える影響を調べるため、電荷を持たない架空の PVCap について自由エネルギープロファイルを計算した。図4の点線で示されるように、水素結合を作ることができないこの架空の PVCap の吸着自由エネルギーは、通常の PVCap のそれとほとんど変わらない。この結果は、アミド基とハイドレート表面との間の水素結合が重要であるという従来の説が誤りであることを明白に示している。アミド基はハイドレート表面と水素結合を作れるが、液体の水とも水素結合を作る。前者が後者より強い理由はなく、それゆえ、アミド水素結合は吸着に寄与しない。速度論的阻害剤も、メタンと同様に、式(2)で表されるエントロピー的な寄与によりハイドレート表面に吸着する。

## 結論

我々は、MD 計算を用いて、水中のメタンハイドレートの表面への分子の吸着機構を解析した。ハイドレート表面とゲスト分子の間の引力は短距離であり、巨視的な分子移動には寄与しないことを示した。ハイドレート表面への分子吸着は、表面に存在する開いた籠構造に由来するエントロピー的な引力がその起源である。従来の説では、速度論的阻害剤の吸着はアミド水素結合によるとされていたが、これが誤りであることを明らかにした。今後、本研究の成果を元に、従来よりも効率のよい阻害剤が開発されることが期待される。本研究では、単量体の速度論的阻害剤の吸着機構しか解析されていないが、実験では重合体を用いられている。今後の研究で、これらの違いを明らかにしていく予定である。

[1] B. J. Anderson, J. W. Tester, G. P. Borghi, and B. L. Trout, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17852 (2005).

[2] M. A. Kelland, *Energy Fuels* **20**, 825 (2006).

[3] A. Perrin, O. M. Musa, and J. W. Steed, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1996 (2013).

[4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12079 (2015).

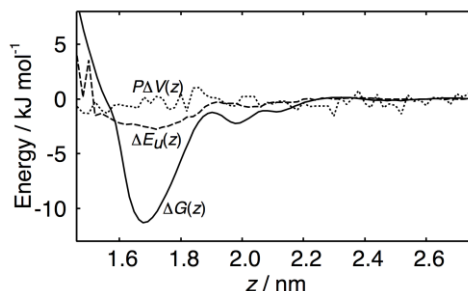


図3 メタン分子の自由エネルギー変化(実線)。溶質の相互作用エネルギー(破線)と体積(点線)の変化も示されている。

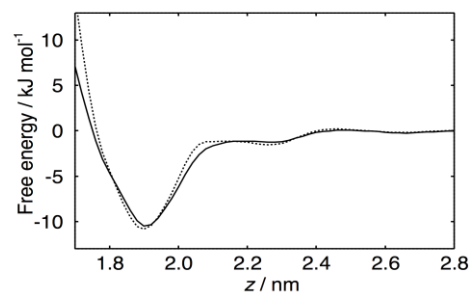


図4 速度論的阻害剤、PVCap の単量体の自由エネルギー変化。実線が通常の PVCap、点線が電荷を持たない架空の分子の結果。