(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3810243号
(P3810243)
(45)発行日　平成18年8月16日(2006.8.16)　(24)登録日　平成18年6月2日(2006.6.2)

(51)Int.Cl.　F I
C10L 3/00 (2006.01)　C10L 3/00 Z

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2000-44608(P2000-44608)
(22)出願日　平成12年2月22日(2000.2.22)
(65)公開番号　特開2001-234182(P2001-234182A)
(43)公開日　平成13年8月28日(2001.8.28)
審査請求日　平成14年10月2日(2002.10.2)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(72)発明者　遠山　昌之
神奈川県横浜市鶴見区大黒町１０番１号
三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
(72)発明者　大上　暢子
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

審査官　近藤　政克

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスハイドレートの生成制御剤およびそれを用いたガスハイドレートの生成制御方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子を有効成分とするガスハイドレートの生成制御剤。
【請求項２】
架橋粒子に親水性モノマー単位が含まれていることを特徴とする請求項１記載のガスハイドレートの生成制御剤。
【請求項３】
架橋粒子に疎水性モノマー単位が含まれていることを特徴とする請求項１～２記載のガスハイドレートの生成制御剤。
【請求項４】
両親媒性モノマーと架橋剤を重合したポリマー粒子をシード粒子として、疎水性モノマーを開始剤とともに滴下して重合して得られた架橋粒子を有効成分とするガスハイドレートの生成制御剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、メタンハイドレート等のガスハイドレートの生成制御剤、および、ガスハイドレートの生成制御方法に関する。
【０００２】

【従来の技術】
メタン、エタン等の炭化水素や炭酸ガス等の種々の気体分子が溶解した水性媒体を特定の温度と圧力下におくことによって、溶解している気体分子を水分子が取り囲んだ氷状の結晶、すなわちガスハイドレートが生成することが知られている。このガスハイドレートは、しばしば原油や天然ガスの採掘、輸送中に生成し、パイプラインの閉塞等を引き起こすため、安全かつ連続的に操業する上で大きな障害となっている。
【０００３】
一方、ガスハイドレートは高圧低温条件下で天然に存在していることが知られている。例えば、シベリアやアラスカ等の寒冷地の永久凍土下、あるいは、数百メートルより深い海底に広範囲にわたって膨大なメタンのガスハイドレート（以下、メタンハイドレートという。）が埋蔵していることが調査によって確認されている。近年、環境汚染原因である二酸化炭素や窒素・イオウ酸化物の排出量が少ないエネルギー源として、メタンハイドレートが注目され、天然のメタンハイドレートを安定な状態で安全に取り出す方法が望まれている。
【０００４】
また、燃料用ガス、特にメタンガスの輸送・貯蔵には通常ＬＮＧ（液化天然ガス）とする手法が用いられるが、ＬＮＧ基地およびＬＮＧ輸送タンカー等は建設・建造コストが膨大なものとなるため、通常はかなり埋蔵量が大きいガス田に対して長期間の償却期間を見込んで計画が立てられる。したがって、小規模なガス田にはＬＮＧは適しておらず、小規模ガス田の開発の障害ともなっている。
【０００５】
以上のような、メタン等の水を含んだ掘削ガスをパイプラインを用いて輸送する場合、取り出したガスハイドレートを運搬・貯蔵する場合、ガスハイドレートを海底や地底等から取り出す場合、そして、メタン等のガスの貯蔵手段としてガスハイドレートを利用する場合の問題を解決するためには、次のような一見相反する性能を両立させることがガスハイドレートの生成制御剤に要求される。
（１）ガスハイドレートの生成を阻害する、あるいは生成速度を遅くする。
（２）ガスハイドレートの生成を促進する（平衡論的安定化）、あるいは生成したガスハイドレートの分解速度を遅くする（速度論的安定化）。
【０００６】
国際特許公開ＷＯ９８／５３００７号公報にはガスハイドレートの生成・成長、および／もしくはガスハイドレート生成初期の不安定な核構造の集合を阻害する働きを有する各種の添加剤および生成したガスハイドレートの安定化剤について述べられている。具体的には、アクリロイルピロリジンのホモポリマー、アクリロイルピペリジンのホモポリマー、イソプロピルアクリルアミドと２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホネートの共重合体等が記載されている。しかしながら、これらのポリマーの効果は必ずしも満足できるものではない。
【０００７】
他方、メタンガスを例としてガスハイドレートの生成促進効果を持つ添加剤の例としては特開平４－３１６７９５号公報、特開平６－１７０８９号公報、特開平６－２５０２１号公報、特開平９－４９６００号公報に記載されている脂肪族アミン類、アルコール基等を有する環状化合物、テトラヒドロフラン等が挙げられる。しかしながらこれら添加剤はいずれも低分子量化合物であるためハイドレートを分解させてガスを得る際にその蒸気圧の関係等から完全に添加物を分離することが困難となる。また、そのハイドレート安定化効果も満足できるものではない。
【０００８】
さらに、特開平１０－２１６５０５号公報にはシリコーン樹脂含有の界面活性剤を用いたハイドレート生成時の添加剤についての記述がなされているが、本方法はシリコーン樹脂含有界面活性剤によりハイドレートを生成させる系の水の表面張力を下げることによってガス分子と水との接触を容易にする手法であり、いわゆるガスハイドレート構造そのもの

の生成促進・安定化効果を持つものではない。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、ガスハイドレートの生成を阻害する働きと、ガスハイドレートを平衡論的および速度論的に安定化させる働きを併せ持つガスハイドレートの生成制御剤、およびガスハイドレートの生成制御方法を提供することにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは少なくとも両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子を用いることにより、従来の鎖状ポリマーに比較して格段にハイドレートの生成制御能力が向上することを見出し、本発明に至った。

【００１１】

すなわち本発明は、両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子を有効成分とするガスハイドレートの生成制御剤である。また本発明は、これらのガスハイドレートの生成制御剤を、ガスハイドレートが生成可能な系に添加することを特徴とするガスハイドレートの生制御方法である。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明のガスハイドレートの生成制御剤の有効成分は両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子であり、両親媒性モノマー単位だけでなく、その他の成分等を含んでいてもよい。

【００１３】

両親媒性モノマーとは「新版高分子辞典、１９８８年、朝倉書店発行、ｐ．４８６」「理化学辞典　第５版、１９９８年、ｐ．１４７４」に記載のごとく、親水基と疎水基の両方を持ち、かつ、重合可能な基を持つものをいう。別の言い方をすれば「水にも、水と混和しない溶媒（一般的には非水性溶媒と呼ばれる）にも可溶なモノマー」である。ただし本発明においては、モノマーとしては明確な両親媒性を示さなくともポリマーとなった時に両親媒性を示すものも便宜上両親媒性モノマーとする。

【００１４】

両親媒性モノマーとしては、例えば、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルピロリジン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピペリジン、Ｎ－２－エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－メトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－エトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－イソプロポキシプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－（２－メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－（２－メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－１－メチル－２－メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－１－メトキシメチルプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２，２－ジメトキシエチル）－Ｎ－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（１，３－ジオキソラン－２－イルメチル）－Ｎ－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－メトキシエチル－Ｎ－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－メトキシエチル－Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－メトキシエチル－Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（２－メトキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－イソプロペニルピロリドン、Ｎ－イソプロペニルカプロラクタム等が挙げられる。これらの中でも、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ

－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルピロリジン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピペリジン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムが好ましい。

【００１５】

また、親水性モノマーとは「水との相互作用が大きく親和性が大きい性質」を持ち水に可溶で重合可能な基を持つものをいう。親水性ポリマーとは親水性モノマーを重合して得られる重合体であり、「新版高分子辞典、１９８８年、朝倉書店発行、ｐ．２１６」に記載のごとく水に溶解する高分子の総称である。

【００１６】

親水性モノマーとしては、例えば、Ｎ－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルメチルホモピペラジン、Ｎ－（メタ）アクリロイルメチルピペラジン、Ｎ－２－ヒドロキシエチル－Ｎ－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－ヒドロキプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－モルホリノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－２－メトキシエチル－Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸およびその塩類、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、プロピレングリコール（メタ）アクリレート、ブタンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミドプロピル（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロピル－2－オキサゾリン、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－ｎ－プロピルプロピオンアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－ｉ－プロピルプロピオンアミド、Ｎ－ビニルプロピオンアミド、ビニルブチレート、Ｎ－アリルアミド、マレイン酸、ビニルイミダゾール、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートメチルクロライド塩、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートベンジルクロライド塩、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびその塩類、（メタ）アクリルアミドメタンスルホン酸およびその塩類、（メタ）アクリルアミドエタンスルホン酸およびその塩類、２－（メタ）アクリルアミド－ｎ－ブタンスルホン酸およびその塩類、グリコシルオキシエチルアクリレート、グリコシルオキシエチルメタクリレート、グリコシルオキシエチル－α－エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル－β－メチルアクリレート、グリコシルオキシエチル－β，β－ジメチルアクリレート、グリコシルオキシエチル－β－エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル－β，β－ジエチルアクリレート、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。これらのモノマーのなかでも、Ｎ－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－２－メトキシエチル－Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸およびその塩類、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、プロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびその塩類が好ましい。

【００１７】

両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば、両親媒性モノマー単独、または両親媒性モノマーと親水性モノマー等のその他のモノマーを原料として、水溶液重合、沈澱析出重合、乳化重合、逆相乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、逆相懸濁重合等の方法により製造する方法が挙げられる。この中でも特に水溶液重合、沈澱析出重合、乳化重合、ソープフリー重合が好ましい。両親媒性モノマーと親水

性モノマーの共重合体を製造する場合は、重合の段階からモノマーを混合しておくことが好ましい。

【００１９】

本発明のガスハイドレートの生成制御剤の有効成分は、前述した両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子に疎水性モノマー単位が含まれたものであってもよい。

【００２０】

疎水性ポリマーとは「新版高分子辞典、１９８８年、朝倉書店発行、ｐ．２５４」に記載のごとく水にわずかにしか溶解しない高分子の総称である。このような疎水性ポリマーの原料となる疎水性モノマーは「水との相互作用が小さく、水と親和性が小さい性質」を持ち水に殆ど溶解しない重合可能な基を持つものである。

【００２１】

疎水性モノマーとしては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート類、アルキル（メタ）アクリルアミド類、複素環（メタ）アクリレート類、複素環（メタ）アクリルアミド類、ベンゼン環に置換基として低級アルキル基もしくはハロゲン原子を有していてもよいビニルベンゼン類等が挙げられる。この中でも、本発明においては水中でのガス分子との分子間力による相互作用を考慮すれば、特に、アルキル（メタ）アクリレート類、アルキル（メタ）アクリルアミド類、複素環（メタ）アクリレート類、複素環（メタ）アクリルアミド類が好ましい。

【００２２】

両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子に疎水性モノマー単位が含まれた粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば、水溶液重合、沈澱析出重合、乳化重合、逆相乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、逆相懸濁重合、シード重合等の公知の製造方法が挙げられる。これらの製造方法の中でも特に水溶液重合、乳化重合、逆相乳化重合、ソープフリー重合、シード重合が好ましい。両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子に疎水性モノマー単位が含まれた粒子の製造方法をシード重合を例に説明すると、モノマーと架橋剤から重合した両親媒性ポリマーを含む架橋粒子をシード粒子として、疎水性モノマーを開始剤と共に滴下して重合することによって製造する。この場合には、両親媒性モノマー単位を含む粒子内に疎水性モノマーが入り込んだ形で重合が進行し、外側が両親媒性モノマー単位を含む殻、内部が疎水性モノマー単位からなる核のコアシェル構造を形成する。

【００２３】

親水性モノマーからなるポリマーと両親媒性モノマーからなるポリマーの混合物は、それぞれのモノマーを別々に重合した後、重合液状態で混合するか、場合によっては架橋剤を添加して加熱することによって得ることができる。親水性モノマーと両親媒性モノマーからなる共重合体の場合には重合の段階からモノマーを混合することが好ましい。ガスハイドレートの生成を制御する場合には、疎水性であるガス分子と水分子との間の相互作用の制御が重要である。このためには、親水性ポリマーと両親媒性ポリマーのブロック共重合ポリマーよりも、ランダム共重合ポリマーの方がガス分子と水分子間の相互作用をより適当にコントロールすることができると考えられる。したがって、親水性と疎水性のバランスのコントロールという意味では親水性モノマーと両親媒性モノマーの共重合体の方が好ましい。

【００２４】

粒子形成をより容易にするために、共重合の際に架橋剤を加えておくことが好ましい。架橋剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエスリトールトリ（メタ）アクリレート等の複数個の（メタ）アクリル基を有する化合物、Ｎ，Ｎ’－ブチレンビス（Ｎ－ビニルアセトアミド）、Ｎ，Ｎ’－ジアセチル－Ｎ，Ｎ’－ジビニル－１，４－ビスアミノメチルシクロヘキサン等のＮ，Ｎ’－アルキレンビス（Ｎ－ビニルカルボン酸アミド）化合物、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、アジピン酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル等のアリル基を２個以上

有する化合物、ジビニルベンゼン等のビニル基を２個以上有する化合物、シュウ酸ジビニル、コハク酸ジビニル、マロン酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、クエン酸トリビニル、ピロメリット酸テトラビニル等のビニルエステル構造を２個以上有する化合物等が挙げられ、これらは一種または必要により二種以上用いることができる。

【００２５】

重合に使用する溶媒は重合方法により適宜選択されるが、一般的には、水、アルコール、ヘキサン、酢酸エチル等が用いられる。また使用する重合開始剤としては、例えば、過酸化物、有機過酸、無機過酸もしくはそれらの塩、アゾビス系化合物の単独、あるいは過酸化物と還元剤を組み合わせたレドックス系のもの等を用いることができる。

【００２６】

本発明のガスハイドレートの生成制御剤の有効成分は、両親媒性モノマー単位を含む架橋粒子、または少なくとも両親媒性モノマー単位および疎水性モノマー単位を含む複合粒子であるが、これらの（複合）粒子における両親媒性モノマー単位の質量含有率は０．１～９９．９％の範囲であり、好ましくは０．１～９０％であり、より好ましくは０．１～５０％である。

【００２７】

また、本発明のガスハイドレートの生成制御剤に占める前記（複合）粒子の質量含有率は０．１～９９％であり、好ましくは０．１～５０％であり、より好ましくは０．１～３０％である。

【００２８】

本発明のガスハイドレートの生成制御方法は、前述した本発明のガスハイドレートの生成制御剤を、ガスハイドレートが生成可能な系に添加するものである。ここで「ガスハイドレートが生成可能な系」とは、例えば、J. Long, A. Lederhos, A. Sum, R. Christiansen, E. D. Sloan; Prep. 73rd Ann. GPA Conv., 1994, １～9ページに記載されているような、ガスハイドレートを形成する物質が水性溶媒に溶解した系等を指す。このような系は、特定の圧力・温度条件下で、ガスハイドレートが結晶物として析出する。

【００２９】

ガスハイドレートを形成する物質としては、二酸化炭素、窒素、酸素、硫化水素、アルゴン、キセノン、メタン、エタン、プロパン等の気体やテトラヒドロフラン等の液体が挙げられる。

【００３０】

またガスハイドレートが生成可能な系としては、例えば、天然ガス井や油井において、水や海水等の水性溶媒にエタンやプロパン等の気体が溶解した水相が、液化ガスや原油等の油相中に懸濁・分散した状態で存在する系や、該水相中に天然ガス等の気相が存在する系等が挙げられる。

【００３１】

ガスハイドレートが生成可能な系に本発明のガスハイドレート生成制御剤を添加する方法は特に限定されないが、水および／または水と混和性の溶媒に溶解した後に添加することが好ましい。水と混和性の溶媒とは、水と任意の割合で混合する溶媒をいい、例えば、メタノール、エタノール、アセトンが挙げられる。

【００３２】

ガスハイドレートの生成制御剤を添加する量は、ガスハイドレートが生成可能な系に含まれる自由水１００質量部に対して、１～１００質量部が好ましく、１～５０質量部がより好ましい。ガスハイドレートの生成制御剤を添加する量は、多いほどガスハイドレートの安定化効果が向上し、少ないほど系の粘度が低くなり流動性が向上する。ただし、極端に添加する量が多くなるとガスハイドレートの安定化効果が逆に低下する場合がある。

【００３３】

本発明のガスハイドレートの生成制御剤を使用する際には、例えば、防錆剤、潤滑剤、分散剤、スケール付着防止剤、腐食防止剤等の種々の添加剤を併用してもよい。さらに本発明以外のガスハイドレート生成制御剤と併用してもよい。

【００３４】
【実施例】
以下に実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
【００３５】
＜評価装置＞
ガスハイドレートの生成制御剤のガスハイドレート生成阻害性能の指標となるガスハイドレートの生成温度、およびガスハイドレート安定化性能の指標となるガスハイドレートの分解終了温度は、図１に示した装置を使用して測定した。
【００３６】
この装置において、反応高圧セル４は内容量１００ｍｌで、２０ＭＰａまでの常用耐圧設計となっている。このセルには、ガス導入ライン１、液導入ライン２、パージライン３、セル内温度計５、セル内圧力計６および反応セル内攪拌機７が備えられている。セル全体は恒温槽８の内部に収められており、セル内温度は恒温槽８の温度により調節できる。反応高圧セル４には、直径３ｃｍの内部観測用窓（図示せず）を３カ所に設けてあり、セル内部の様子が観察できるようになっている。
【００３７】
＜生成阻害性能の評価方法＞
ガスハイドレート生成阻害性能は、次のように評価した。すなわち、液導入ライン２より評価対象であるガスハイドレートの生成制御剤の０．５質量％水溶液を導入し、ガス導入ライン１よりメタンガスを導入してセル内部の圧力を１０ＭＰａとし、セル内温度をその圧力におけるメタンハイドレートの生成平衡温度よりも明らかに高い温度である２０℃に設定した。その後セル内部を攪拌しつつ－４℃／ｈｒで徐々にセル内温度を降下させると、ある温度においてセル内部にメタンハイドレートが生成する様子が観察される。メタンハイドレートの生成によりセル内圧力は低下し、同時にガスハイドレートの生成は発熱反応であるため、セル内温度はわずかに上昇する。この圧力が大きく低下し始める時のセル内温度、すなわちメタンハイドレートの生成温度が低いほどガスハイドレート生成阻害性能が大きいと評価した。
【００３８】
＜平衡論的安定化性能の評価方法＞
平衡論的安定化性能は、次のように評価した。すなわち、前述した性能の評価でメタンハイドレートの生成温度を測定した後、そのメタンハイドレートの生成開始温度よりも２℃恒温槽温度を下げ、セル内圧力とセル内温度が一定となるまで放置する。その後、セル内温度を４℃／ｈｒで上昇させると徐々にセル内のメタンハイドレートが分解を始め、最終的に完全に水とメタンガスに分離する。この時のセル内温度、すなわちメタンハイドレートの分解終了温度が高いほどガスハイドレートに対する平衡論的安定化性能が大きいと評価した。
【００３９】
＜速度論的安定化性能の評価方法＞
速度論的にガスハイドレートの分解速度を減少させてガスハイドレートの分解を遅延させる速度論的安定化性能は次のように評価した。すなわち、前述の生成阻害性能の評価でメタンハイドレートの生成温度を測定したのと同様の手順でメタンハイドレートを生成させた後、恒温槽温度を２℃とし、セル内圧力とセル内温度が一定となるまで放置する。その後、セル内のメタンガスを排出してセル内圧力を２ＭＰａとする。この条件でセルを密閉し、セル内圧力が一定となるまでの時間を測定した。この時間（以下「速度論的分解遅延時間」という。）が長いほどメタンハイドレートの分解における速度論的安定化性能が大きいと評価した。
【００４０】
＜実施例１＞
３００ｍｌセパラブルフラスコに、純水３００ｇ、両親媒性モノマーとしてＮ－イソプロ

ピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）６ｇ、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド（和光純薬工業社製）０．４８ｇを入れた後、２００ｍｌ／分の流速で窒素バブリングを行い溶存酸素を除去した。その後、７０℃までフラスコ内の温度を上げ、重合開始剤として過硫酸系開始剤である過硫酸カリウム（和光純薬工業社製）０．０６ｇを粉末状で添加し重合を開始させた。１００ｍｌ／分流速の窒素流通下攪拌をしながら重合をおこない、７０℃で６時間反応を継続させた。放冷後、ポリマー微粒子を含む白濁した液を得た。

【００４１】

得られたポリマー液について、D_2Oを溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲでフリーポリマー量（粒子に含まれていないフリーなポリマー）を測定した結果固形分全量の１０％であった。またガスクロマトグラフ（装置：Ｈｅｗｌｅｔ－Ｐａｃｋａｒｄ社製ＨＰ－６８９０、カラム　ＨＰ－５）を用いて残存モノマー量を定量した結果、初期仕込みモノマーに対して０．１質量％未満であった。

【００４２】

得られたポリマー粒子を含む液を適当に希釈し、コールター社製レーザー回折散乱式粒度測定計（ＬＳ－１３０）を用いて２５℃において粒子径を測定した結果、平均で９９０ｎｍであった。さらにこの液を７０℃で一晩乾燥させて得られたポリマー粉についてＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）を用いて観察した結果を図２に示す。この図から求められる粒子径は６００ｎｍであった。

【００４３】

このようにして得られたＮ－イソプロピルメタクリルアミド粒子を含むハイドレート生成制御剤を固形分として０．５質量％濃度となるように蒸留水で希釈しガスハイドレート生成制御能を測定した結果、ガスハイドレート生成温度は４℃、ガスハイドレート分解終了温度は１９℃、速度論的分解遅延時間は４９０分であった。

【００４４】

＜実施例２＞

架橋剤としてＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド（和光純薬工業社製）０．７２ｇを用いた他は実施例１と同様な操作を行い、ポリマー微粒子を含む白濁した液を得た。コールターによる水中での平均粒子径は８５０ｎｍ、ＳＥＭ観察（図３）による平均粒子径は５４０ｎｍであった。

【００４５】

このようにして得られたＮ－イソプロピルメタクリルアミド粒子を含むハイドレート生成制御剤を固形分として０．５質量％濃度となるように蒸留水で希釈しガスハイドレート生成制御能を測定した結果、ガスハイドレート生成温度は４℃、ガスハイドレート分解終了温度は１９℃、速度論的分解遅延時間は５００分であった。

【００４６】

＜実施例３～６＞

実施例１および２と同様な操作により重合およびハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、架橋剤種、水中平均粒子径、ＳＥＭ観察平均粒子径、ハイドレート生成温度、ハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間をまとめて表１に示した。

【００４７】

【表１】

	モノマー(仕込比)	開始剤	架橋剤	水中平均粒子径（ｎｍ）	SEM 観察平均粒子径（ｎｍ）	ハイドレート生成温度（℃）	ハイドレート分解終了温度（℃）	速度論的分解遅延時間（分）
実施例１	IPMA(100)	KPS	MBAA	990	600	４	１９	４９０
実施例２	IPMA(100)	KPS	MBAA	850	540	４	１９	５００
実施例３	IPAA/AAm(50/50)	V-50	MBAA	1020	520	５	１６	４４０
実施例４	IPMA/AAm(70/30)	V-50	EDMA	1050	560	５	１５	４６０
比較例５	ACMO(100)	V-50	EDMA	880	720	６	１４	４００
実施例６	VIMA/IPMA(50/50)	VA-044	EDMA	800	600	４	２０	５６０

仕込比はmole比

略号説明

ＩＰＭＡ　：　Ｎ－イソプロピルメタクリルアミド
ＩＰＡＡ　：　Ｎ－イソプロピルアクリルアミド
ＡＡｍ　：　Ｎ－アクリルアミド
ＡＣＭＯ　：　Ｎ－アクリロイルモルホリン
ＶＩＭＡ　：　Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミド
ＫＰＳ　：　過硫酸カリウム
Ｖ－５０　：　２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩
ＶＡ－０４４　：　２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］二塩酸塩
ＭＢＡＡ　：　Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド
ＥＤＭＡ　：　エチレングリコールジメタクリレート

【００４８】

＜実施例７＞

３００ｍｌセパラブルフラスコに、純水３００ｇ、両親媒性モノマーとしてＮ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド（興人社製）６ｇ、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド（和光純薬工業社製）０．４８ｇを入れた後、２００ｍｌ／分の流速で窒素バブリングを行い溶存酸素を除去した。その後、７０℃までフラスコ内の温度を上げ、重合開始剤として過硫酸系開始剤である過硫酸カリウム（和光純薬工業社製）０．０６ｇを粉末状で添加し重合を開始させた。１００ｍｌ／分流速の窒素流通下攪拌をしながら重合をおこない、７０℃で６時間反応を継続させた。放冷後、ポリマー微粒子を含む白濁した液を得た。

【００４９】

得られたポリマー粒子をシード粒子とし、液温度を４０℃とした後重合開始剤としてアゾ系開始剤である２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］二塩酸塩（和光純薬工業社製、ＶＡ－０４４）を添加し、疎水性モノマーとしてテトラヒドロフルフリルメタクリレート（三菱レイヨン社製）２ｇを３０分かけて均等に滴下した。滴下終了後１時間後に液温度を７０℃まで上げ、４時間重合を続行した。放冷後、テトラヒドロフルフリルメタクリレートをコア部に、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミドをシェル部に持つ複合粒子を含む白濁した液を得た。

【００５０】

得られたポリマー液について、ＤＭＳＯ－d_6を溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲでフリーポリマー量を測定した結果固形分全量の５％であった。またガスクロマトグラフ（装置：Ｈｅｗｌｌｅｔ－Ｐａｃｋａｒｄ社製ＨＰ－６８９０、カラム　ＨＰ－５）を用いて残存モノマー量を定量した結果、初期仕込みモノマーに対してＮ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、テトラヒドロフルフリルメタクリレート共に０．１質量％未満であった。

【００５１】

得られたポリマー粒子を含む液を適当に希釈し、コールター社製レーザー回折散乱式粒度測定計（ＬＳ－１３０）を用いて２５℃において粒子径を測定した結果、平均で１１００ｎｍであった。さらに、この液を７０℃で一晩乾燥させて得られたポリマー粉についてＳＥＭを用いて観察した結果、粒子径は８００ｎｍであった。

【００５２】

このようにして得られたＮ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド／テトラヒドロフルフリルメタクリレートから成る複合粒子を含むハイドレート生成制御剤を固形分として０．５質量

%濃度となるように蒸留水で希釈しガスハイドレート生成制御能を測定した結果、ガスハイドレート生成温度は４．１℃、ガスハイドレート分解終了温度は１８℃、速度論的分解遅延時間は５５０分であった。

【００５３】

＜実施例８～１０＞

実施例７と同様な操作により重合およびハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、架橋剤種、水中平均粒子径、ＳＥＭ観察平均粒子径、ハイドレート生成温度、ハイドレート分解終了温度、速度論的分解遅延時間をまとめて表２に示した。

【００５４】

【表２】

	モノマー（仕込比）		開始剤	架橋剤	水中平均粒子径（ｎｍ）	SEM 観察平均粒子径（ｎｍ）	ハイドレート生成温度（℃）	ハイドレート分解終了温度（℃）	速度論的分解遅延時間（分）
	シェル部	コア 部							
実施例７	DEAA (100)	THFMA (100)	KPS/VA-044	MBAA	1100	800	４．１	１８	５５０
実施例８	IPAA/AAm (50/50)	MMA (100)	KPS/V-50	MBAA	2200	1100	５	１６	５９０
実施例９	IPMA/AAm (70/30)	DIPMAAm (100)	KPS/V-50	EDMA	3200	1190	５	２０	６００
実施例１０	VIMA/IPMA (50/50)	CHMA (100)	VA-044/V-50	EDMA	2200	1500	４	２１	６６０

仕込比は mole 比

略号説明

ＤＥＡＡ　：　Ｎ，Ｎ’－ジエチルアクリルアミド
ＩＰＭＡ　：　Ｎ－イソプロピルメタクリルアミド
ＩＰＡＡ　：　Ｎ－イソプロピルアクリルアミド
ＡＡｍ　：　Ｎ－アクリルアミド
ＶＩＭＡ　：　Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミド
ＴＨＦＭＡ　：　テトラヒドロフルフリルメタクリレート
ＭＭＡ　：　メチルメチルメタクリレート
ＤＩＰＭＡＡｍ　：　Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルメタクリルアミド
ＣＨＭＡ　：　シクロヘキシルメタクリレート
ＫＰＳ　：　過硫酸カリウム
Ｖ－５０　：　２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩
ＶＡ－０４４　：　２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］二塩酸塩
ＭＢＡＡ　：　Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド
ＥＤＭＡ　：　エチレングリコールジメタクリレート

【００５５】

＜比較例１＞

架橋剤を添加しないほかは実施例１と同様の組成、操作を行い、Ｎ－イソプロピルメタクリルアミドのポリマーを含む水溶液を得た。この水溶液は重合終了後、室温まで冷却するとわずかに淡黄色がかった透明な液体となった。これは微粒子が存在していないため、光の散乱が生じていないためである。

【００５６】

得られた水溶液に対してハイドレート生成制御能について同様な評価を行った結果、ガスハイドレート生成温度は４．２℃、ガスハイドレート分解終了温度は１５℃、速度論的分解遅延時間は２２０分であった。

【００５７】

＜比較例２～３＞

比較例１と同様の操作により重合およびハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、架橋剤種、水中平均粒子径、ＳＥＭ観察平均粒子径、ハイドレート生成温度、ハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間をまとめて表３に示した。

【００５８】

【表３】

	モノマー(仕込比)	開始剤	架橋剤	水中平均粒子径（ｎｍ）	SEM 観察平均粒子径（ｎｍ）	ハイドレート生成温度（℃）	ハイドレート分解終了温度（℃）	速度論的分解遅延時間（分）
比較例１	IPMA(100)	KPS	無し	—	—	４．２	１５	２２０
比較例２	IPAA(100)	KPS	無し	—	—	４．４	１４．２	２００
比較例３	IPMA/AAm(50/50)	KPS	無し	—	—	５．１	１３．８	１６０

仕込比はmole比

略号説明

ＩＰＭＡ　：　Ｎ－イソプロピルメタクリルアミド
ＩＰＡＡ　：　Ｎ－イソプロピルアクリルアミド
ＡＡｍ　：　Ｎ－アクリルアミド
ＫＰＳ　：　過硫酸カリウム

【００５９】

【発明の効果】

本発明のガスハイドレートの生成制御剤は、ガスハイドレートが形成される条件下においては、その生成を抑制する阻害効果を持ち、逆にガスハイドレートが徐々に分解して行く条件下においては、ガスハイドレートを平衡論的および速度論的に安定化させる効果を持つものである。この２つの効果を併せ持つ本発明のガスハイドレートの生成制御剤を用いることにより、効果的にガスハイドレートの生成を制御することができる。

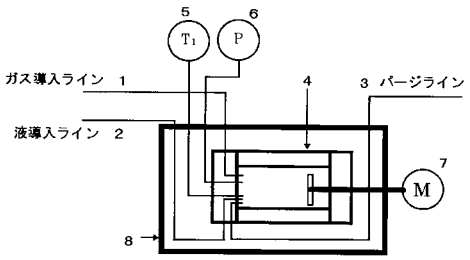
【図面の簡単な説明】

【図１】　ガスハイドレートの生成制御剤の性能評価するための装置の概略構成図。
【図２】　実施例１によって得られたポリマー粒子のＳＥＭ観察写真。
【図３】　実施例２によって得られたポリマー粒子のＳＥＭ観察写真。

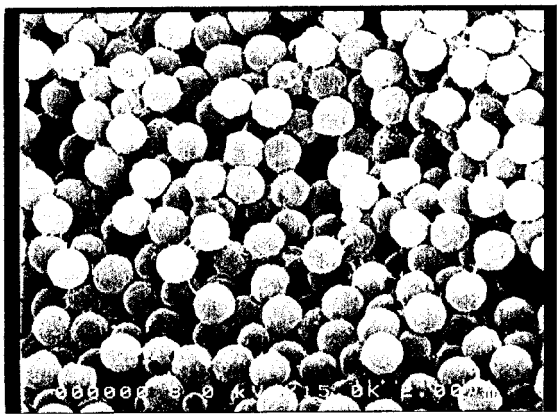
【符号の説明】

1　ガス導入ライン
2　液導入ライン
3　パージライン
4　反応用高圧セル
5　反応セル内温度計
6　反応セル内圧力計
7　反応セル内攪拌機
8　恒温槽

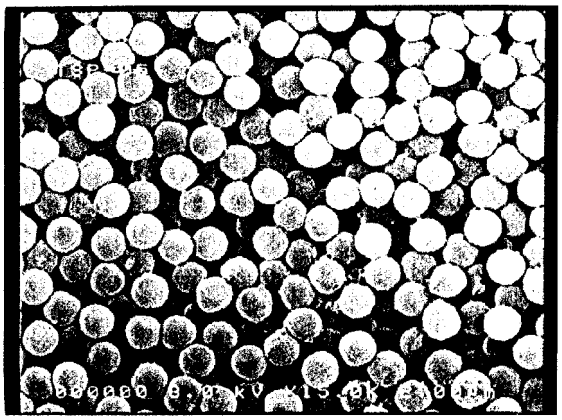
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第９９／０６４７１８（WO，Ａ１）
国際公開第９６／００８６７２（WO，Ａ１）
国際公開第９５／０３２３５６（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C10L 3/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)
JST7580(JDream2)
JSTPlus(JDream2)