(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3810258号
(P3810258)
(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
C1OL　3/00　(2006.01)　C1OL　3/00　Z

請求項の数 4　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2000-223532(P2000-223532)
(22)出願日　平成12年7月25日(2000.7.25)
(65)公開番号　特開2001-139966(P2001-139966A)
(43)公開日　平成13年5月22日(2001.5.22)
審査請求日　平成14年12月13日(2002.12.13)
(31)優先権主張番号　特願平11-245454
(32)優先日　平成11年8月31日(1999.8.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
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
(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

(56)参考文献　国際公開第９６／００８６７２（WO, A１）

最終頁に続く

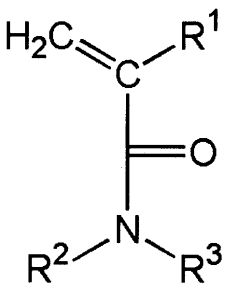
(54)【発明の名称】ガスハイドレートの生成制御剤およびガスハイドレートの生成制御方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

式（１）、（２）および（３）で表わされるモノマー群の中から選ばれる少なくとも２種のモノマーを共重合して得られる高分子化合物を含んでなるガスハイドレートの生成制御剤。

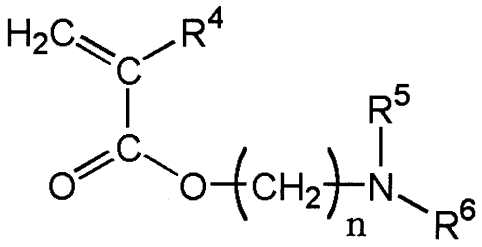
【化１】



（１）

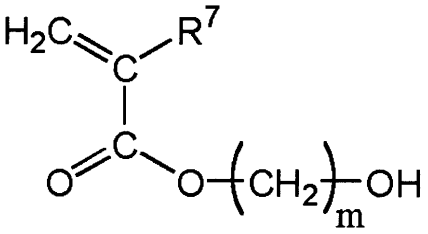
10

【化２】



（２）

【化３】



（３）

（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6およびR^7はそれぞれ独立に水素原子もしくは炭素数１～３の炭化水素基、ｎは１～３の整数、ｍは１～３の整数を表す。）

【請求項２】

請求項１記載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成制御方法。

【請求項３】

水および／または水と混和性の溶媒に請求項１記載のハイドレート生成制御剤を溶解したものをガスハイドレートが生成可能な系に添加する請求項２記載のガスハイドレートの生成制御方法。

【請求項４】

請求項１記載のハイドレート生成制御剤の添加量が、ガスハイドレートが生成可能な系に含まれる自由水１００重量部に対して、０．０１～３０重量部であることを特徴とする請求項２または３記載のガスハイドレートの生成制御方法。

【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】

以上のような、取り出したガスハイドレートを運搬・貯蔵する場合や、ガスハイドレートを海底や地底等から取り出す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、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。

【０００５】

例えば、国際特許公開ＷＯ９６／０８６７２号公報には、Ｎ－アクリロイルモルホリンのホモポリマーがガスハイドレートの生成阻害効果を有していると記載されているが、ガスハイドレートの生成阻害性能は満足できるものではない。

【０００６】

イギリス公開特許ＧＢ２３０１８３７号公報には、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミドとＮ－アクリロイルモルホリンの共重合体が例として記載されているが、これもガスハイドレートの生成阻害性能は充分ではない。

【０００７】

国際特許公開ＷＯ９７／０７３２０号公報、イギリス公開特許ＧＢ２３０１８３７号公報、国際特許公開ＷＯ９６／４１７８４号公報には、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミドとＮ－ビニルカプロラクタムの共重合体を用いたガスハイドレート生成阻害剤について記載されている。

【０００８】

また、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。

【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。なお、ここで言うガスハイドレートの安定化とは、上記のように平衡論的にガスハイドレートを安定化させることと、速度論的にガスハイドレートの分解速度を減少させる、即ちガスハイドレートの分解を遅延させるという双方の意味を含む。

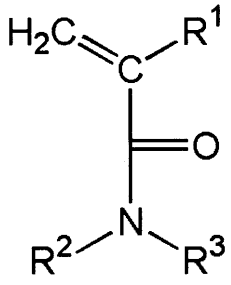
【００１０】

【課題を解決するための手段】

式（１）、（２）および（３）で表わされるモノマー群の中から選ばれる少なくとも２種のモノマーを共重合して得られる高分子化合物を含んでなるガスハイドレートの生成制御剤である。

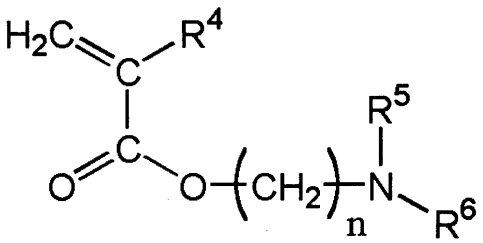
【００１１】

【化４】



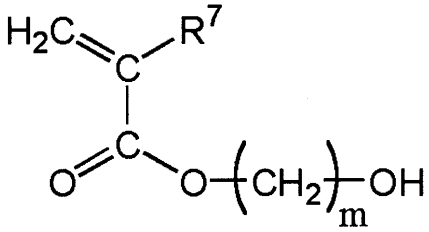
（１）

【００１２】
【化５】



（２）

【００１３】
【化６】



（３）

（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6およびR^7はそれぞれ独立に水素原子もしくは炭素数１～３の炭化水素基、ｎは１～３の整数、ｍは１～３の整数を表す。）

【００１４】

また本発明は、上記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成制御方法である。

【００１５】

【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に含まれる高分子化合物は、前記式（１）、（２）および（３）で表わされるモノマー群の中から選ばれる少なくとも２種のモノマーを共重合して得られる。これらの式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6およびR^7はそれぞれ独立に水素原子もしくは炭素数１～３の炭化水素基を表す。炭素数１～３の炭化水素基とは、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基を指す。また、式中のｎは１～３の整数であり、ｍは１～３の整数である。

【００１６】

式（１）のモノマーとしては、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－エチル－Ｎ－メチル

（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－ｎ－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－ジ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。中でも、Ｎ，Ｎ－ジエチル（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－イソプロピル（メタ）アクリルアミドが好ましい。

【００１７】

式（２）のモノマーとしては、例えば、モノメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、モノメチルアミノプロピル（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、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジイソプロピルアミノプロピル（メタ）アクリレート、メチルエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メチルエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートが好ましい。

【００１８】

式（３）のモノマーとしては、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

【００１９】

本発明のガスハイドレートの生成制御剤に含まれる高分子化合物は、式（１）、（２）および（３）で表わされるモノマー群の中から選ばれる少なくとも２種のモノマーを共重合して得られるものである。モノマーの選び方は、例えば、異なる式の中からそれぞれ異なるモノマーを選んでも、一つの式の中から可変基の異なる複数のモノマーを選んでもよい。具体的には、式（１）の中から選ばれた１種のモノマーと式（２）の中から選ばれた１種モノマーの組み合わせ、式（１）の中から可変基の異なる２種のモノマーの組み合わせ等が例示できる。このようにして選ばれたモノマーを共重合する際には、式（１）、（２）および（３）以外の共重合可能なモノマーを加えて共重合してもよい。

【００２０】

共重合の方法は特に限定されず公知の方法を用いることができる。このような共重合の方法としては、例えば、式（１）、（２）および（３）で表わされるモノマー群の中から選ばれる少なくとも２種のモノマーと、任意にこれと共重合可能なモノマーと、重合開始剤を溶解する任意の溶媒に溶解した液を、加熱した溶媒に滴下する方法等が挙げられる。重合開始剤の種類としては、アゾ系、過酸化物系、レドックス系等が用いられる。

【００２１】

本発明のガスハイドレートの生成制御剤は、このようにして共重合することによって得られる高分子化合物そのもの、またはこの高分子化合物を有効成分として含んでなるものである。この高分子化合物の分子量は、１，０００～５００，０００の範囲が好ましく、さらには、３，０００～１００，０００の範囲が好ましい。分子量は大きほどガスハイドレートの安定化効果および生成抑制効果が向上し、小さいほど系の粘度が低くなるので取り扱いが容易になる。

【００２２】

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。

【００２３】

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、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。

【００２４】

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。

【００２５】

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。

【００２６】

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重量部に対して、０．０１～３０重量部が好ましく、０．０１～１０重量部であることがより好ましい。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。

【００２７】

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。また、本発明のガスハイドレート生成制御剤は単独で用いてもよいし、本発明による２種以上の生成制御剤を任意の割合で混合して用いてもよい。

【００２８】

【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。

【００２９】

＜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。

【００３０】

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。

【００３１】

＜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。

【００３２】

＜安定化性能の評価方法＞

ガスハイドレート安定化性能は、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安定化性能が大きい評価した。

【００３３】

＜速度論的分解遅延性能の評価方法＞

速度論的にガスハイドレートの分解速度を減少させる、即ち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。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、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ほぼ一定となるまでの時間を測定した。この時間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分解遅延性能が大きいと評価した。

【００３４】

＜実施例１＞

３００ｍｌセパラブルフラスコに重合溶媒として２０ｇのｔ－ブタノールを入れ、窒素バブリングして溶存酸素を除去した。この後、８０℃までフラスコ内の温度を上げ、窒素流通下攪拌しながら、Ｎ－イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）１１．４２ｇ、ジメチルアミノプロピルメタクリレート（三菱レイヨン社製）１５．２９ｇ、アゾ系重合開始剤として２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（Ｖ－５９）（和光純薬工業社製）０．５ｇを８０ｇのｔ－ブタノールに溶解した液を作成し、窒素バブリングで溶存酸素を除去した液を、２時間かけてフラスコ内に滴下することにより重合を行った。

滴下終了後も４時間反応を継続させたのち放冷した。この重合液をｎ－ヘキサン２Ｌ中に攪拌しつつ投入し、沈殿物として得られたポリマーを７０℃で真空乾燥した。このポリマーを２００ｇのアセトンに溶解した後、再度ｎ－ヘキサン２Ｌ中に滴下し、沈殿物として得られたポリマーを７０℃で一晩真空乾燥して、１４．５ｇの白色粉末状のポリマーを得た。

【００３５】

得られたポリマーの組成を^{1}Ｈ-ＮＭＲを用いて測定した結果、Ｎ－イソプロピルメタクリルアミドとジメチルアミノプロピルメタクリレートの組成比はモル比で５５：４５であった。また、ジメチルホルムアミドを移動相としたＧＰＣを用いた分子量測定の結果、標準ポリスチレン換算で数平均分子量が６，０００、質量平均分子量が１８，０００であった。

【００３６】

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／ジメチルアミノプロピルメタクリレート共重合体（ガスハイドレートの生成制御剤）を評価したところ、ガスハイドレートの生成温度は３．２℃、ガスハイドレートの分解終了温度は１７．０℃であった。また、速度論的分解遅延性能時間は３０５分であった。

【００３７】

＜実施例２＞

３００ｍｌセパラブルフラスコに重合溶媒として２０ｇのｔ－ブタノールを入れ、窒素バブリングして溶存酸素を除去した。この後、８０℃までフラスコ内の温度を上げ、窒素流通下攪拌しながら、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド（三菱レイヨン社製）１０．１６ｇ、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱レイヨン社製）１１．６９ｇ、アゾ系重合

開始剤として２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（Ｖ－５９）（和光純薬工業社製）０．５ｇを８０ｇのｔ－ブタノールに溶解した液を作成し、窒素バブリングで溶存酸素を除去した液を、２時間かけてフラスコ内に滴下することにより重合を行った。滴下終了後４時間反応を継続させたのち放冷した。この重合液をｎ－ヘキサン２Ｌ中に攪拌しつつ投入し、沈殿物として得られたポリマーを７０℃で真空乾燥した。このポリマーを２００ｇのアセトンに溶解した後、再度ｎ－ヘキサン２Ｌ中に滴下し、沈殿物として得られたポリマーを７０℃で一晩真空乾燥して、１１．５ｇの白色粉末状のポリマーを得た。

【００３８】

得られたポリマーの組成を^{1}Ｈ-ＮＭＲを用いて測定した結果、Ｎ－イソプロピルアクリルアミドと２－ヒドロキシエチルメタクリレートの組成比はモル比で５７：４３であった。また、ジメチルホルムアミドを移動相としたＧＰＣを用いた分子量測定の結果、標準ポリスチレン換算で数平均分子量が１２，０００、質量平均分子量が２６，０００であった。

【００３９】

このようにして得られたＮ－イソプロピルアクリルアミド／２－ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体（ガスハイドレートの生成制御剤）を評価したところ、ガスハイドレートの生成温度は４．４℃、ガスハイドレートの分解終了温度は１７．０℃であった。また、速度論的分解遅延性能時間は２８０分であった。

【００４０】

＜比較例１＞

ガスハイドレートの生成制御剤の水溶液の代わりに、同量の蒸留水を用いた以外は実施例１と同様にしてガスハイドレートの生成温度とガスハイドレートの分解終了温度を測定したところ、ガスハイドレートの生成温度は８．９℃、ガスハイドレートの分解終了温度は１１．９℃であった。また、速度論的分解遅延性能時間は４０分であった。

【００４１】

＜比較例２＞

重合モノマーとしてＮ－イソプロピルアクリルアミドのみを用いて実施例１と同様に重合を行い、Ｎ－イソプロピルアクリルアミドのホモポリマーを得た。このＮ－イソプロピルアクリルアミドのホモポリマーについて評価を行ったところ、ガスハイドレート生成温度は４．４℃、ガスハイドレート分解終了温度は１４．２℃であった。また、速度論的分解遅延性能時間は２００分であった。

【００４２】

【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、その分解を遅延させる安定化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。

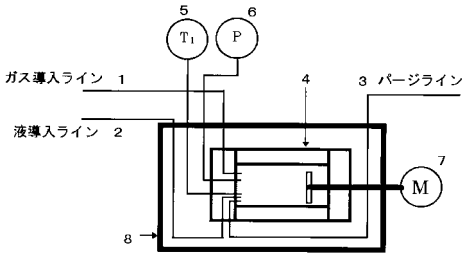
【図面の簡単な説明】

【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。

【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】



フロントページの続き

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