

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3554063号
(P3554063)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B O I D 17/05

B O I D 17/05

S O I L

C I O G 31/08

C I O G 31/08

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-52724	(73) 特許権者	390037992
(22) 出願日	平成7年3月13日(1995.3.13)		ナルコ ケミカル カンパニー
(65) 公開番号	特開平8-38809		NALCO CHEMICAL COMP
(43) 公開日	平成8年2月13日(1996.2.13)		ANY
審査請求日	平成14年3月11日(2002.3.11)		アメリカ合衆国, イリノイ 60563-
(31) 優先権主張番号	212455		1198, ネイパービル, ワン ナルコ
(32) 優先日	平成6年3月11日(1994.3.11)		センター (番地なし)
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100086276
			弁理士 吉田 維夫
		(74) 代理人	100088269
			弁理士 戸田 利雄
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

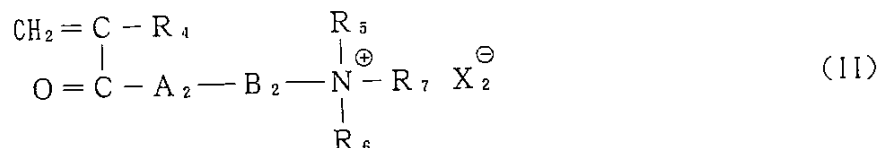
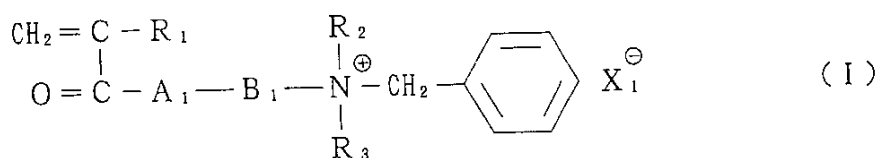
(54) 【発明の名称】 デソルター洗浄水中での原油の乳化または分散を抑制する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

デソルター洗浄水中での原油の乳化または分散を抑制する方法であって、前記方法は、洗浄水をデソルターに加える前に、水溶性カチオンポリマーの分散体の有効量でデソルター洗浄水を処理する工程を含み、ここで、前記水溶性カチオンポリマーの前記分散体は、多価アニオン塩の水溶液中で、一般式(Ⅰ)により表されるカチオンモノマーを少なくとも5モル% およびアクリルアミド若しくはメタクリルアミドを少なくとも5モル% 含む水溶性モノマー混合物を重合させることにより製造され、前記重合は分散剤ポリマーの存在下で行われ、前記分散剤ポリマーは前記多価アニオン塩の前記水溶液に可溶性であり且つ一般式(Ⅱ)により表されるカチオンモノマーの単位を少なくとも20モル% 含む水溶性カチオンポリマーである、方法。

【化 1】



10

(式中、 R_1 および R_4 は各々Hまたは CH_3 であり; R_2 、 R_3 、 R_5 および R_6 は各々1～2個の炭素原子を有するアルキル基であり; R_7 は水素原子または1～2個の炭素原子を有するアルキル基であり; A_1 および A_2 は各々酸素原子またはNHであり; B_1 および B_2 は各々2～4個の炭素原子を有するアルキレン基またはヒドロキシプロピレン基であり、そして X_1^- および X_2^- は各々対イオンである。)

20

【請求項 2】

前記重合が更にシードポリマーの存在下で行われ; 前記シードポリマーが前記多価アニオン塩の前記水溶液中に不溶性であり且つ前記一般式(I)により表されるカチオンモノマーの単位を少なくとも5モル%含む水溶性カチオンポリマーである、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記水溶性モノマー混合物が更に前記一般式(II)により表されるカチオンモノマーを少なくとも5モル%含む、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記多価アニオン塩が磷酸塩、硫酸塩またはそれらの混合物を含む、請求項1記載の方法。

30

【請求項 5】

前記洗浄水に加えられる水溶性カチオンポリマーの分散体の有効量が少なくとも0.5ppmである、請求項1記載の方法。

【請求項 6】

前記洗浄水に加えられる水溶性カチオンポリマーの分散体の有効量が少なくとも2ppmである、請求項1記載の方法。

【請求項 7】

前記洗浄水に加えられる水溶性カチオンポリマーの分散体の有効量が少なくとも4ppmである、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

本発明は、濃厚な塩媒質中に分散した水溶性ポリマーの使用を通して、デソルターブライン水中への油乳化/分散を抑制することに関する。

【0002】

石油精製において、脱塩処理は、水溶性および水分散性の不純物を除去するための原油の水抽出である。原油は230～300°F(110～149°C)の温度に加熱される。より詳細には、低レベルの不純物を含む水は原油中に注入される。次に、水および油のこのストリームは、原油中に洗浄水を完全に混合するために高剪断を受け、それにより、不純物を希釈する。この剪断作用は比較的安定な油中水形エマルジョンを作る。このエマルジョンは脱塩容器(デソルター)に入り、そこで、滞留時間および電界の

50

補助によって分解される。理想的には、この処理は、水溶性不純物を比較的に含まない原油と、油を含まないブラインストリームとをもたらす。

【 0 0 0 3 】

しかし、殆どの場合には、水溶性不純物を比較的に含まない原油と、油を含まない水を提供するためには、エマルジョンの分解を速めるように薬品が必要である。このような薬品はエマルジョンブレイカーまたはデマルシファイアーとして知られている。特定の場合には、精製業者は、装置の設計能力より多量の原油を処理することを望む。時々、エマルジョンブレイカーはこれらの装置の限界を越えられない。その結果、0.5 ~ 2.0 体積% の分散した油を含むブラインストリームとなる。しばしば、この状況を抑えるために極端に多量のエマルジョンブレイカーが必要である。

10

【 0 0 0 4 】

ラテックスポリマーは問題に苦しむが、非常に頻繁に使用される。ラテックスポリマー製剤は油中に分散した30 ~ 35% の固形分を含む。ラテックスポリマーは、また、使用前に反転されなければならない。事前反転のための石油精製における装置は必ずしも供給されておらず、このため、ポリマーを系に直接フィードすることが強いられている。このフィード方法に関する多くの問題により、多くの顧客がラテックスポリマーを避けている。更に、ラテックスは、一般に非常に狭い処理範囲を有し、しばしば、多量の投与量で過処理となる。

【 0 0 0 5 】

これらの系における油は原油からなる。この用途における油の量は、数百 ~ 数万 ppm の範囲であることができる。デソルターブライン水中の油乳化または分散を防止することは、油損失を抑制し、そして排水処理プラントに送られる水をよりきれいにする。排水処理プラントでの油の受け入れを避けることは、局所下水および川への総溶解固形分 (TSS)、化学的酸素消費量 (COD)、生物学的酸素消費量 (BOD) および総有機炭素 (TOC) に関する確立した排出制限にとって重要である。EPA が油およびグリース排出の厳しい制限を確立しただけでなく、これらの産業は、地方条例にも影響を受けている。

20

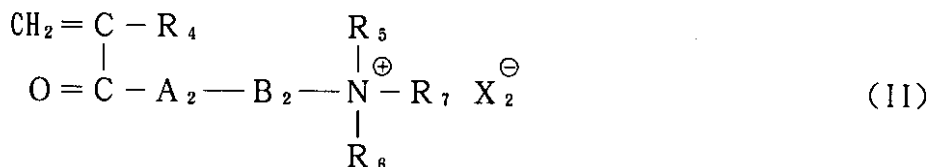
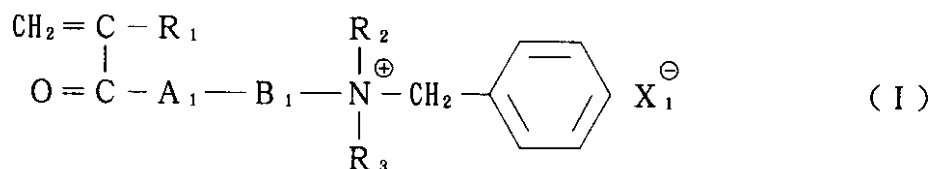
【 0 0 0 6 】

本発明の1つの態様は、原油がデソルターの洗浄水中で乳化することを防止する方法を提供する。この方法により、原油を含むデソルター洗浄水は水溶性カチオンポリマー分散体の有効量で処理される。水溶性カチオンポリマーの分散体は、多価アニオン塩水溶液中で、一般式 (I) により表されるカチオンモノマー少なくとも5 モル% とアクリルアミド若しくはメタクリルアミド少なくとも5 モル% を含む水溶性モノマー混合物を重合させることにより製造される。分散ポリマーは多価アニオン塩水溶液中に可溶性であるカチオンポリマーである。また、分散ポリマーは、一般式 (II) により表されるカチオンモノマー単位を少なくとも20 モル% 含む。

30

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】



10

【0008】

(式中、 R_1 および R_4 は各々 H または CH_3 であり； R_2 、 R_3 、 R_5 および R_6 は各々 1 ～ 2 個の炭素原子を有するアルキル基であり； R_7 は水素原子または 1 ～ 2 個の炭素原子を有するアルキル基であり； A_1 および A_2 は各々酸素原子または NH であり； B_1 および B_2 は各々 2 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基またはヒドロキシプロピレン基であり、そして X_1^- および X_2^- は各々対イオンである。)

20

【0009】

本発明の更なる態様は重合がシードポリマーの存在下で行われるということを提供する。シードポリマーは多価アニオン塩水溶液中に可溶性の水溶性カチオンポリマーである。シードポリマーも一般式 (I) により表されるカチオンモノマー単位を少なくとも 5 モル% 含む。

【0010】

1 つの好ましい態様により、水溶性モノマー混合物は、一般式 (II) により表されるカチオンモノマーを少なくとも 5 モル% 更に含む。多価アニオン塩は、好ましくは燐酸塩、硫酸塩またはそれらの混合物を含む。

30

【0011】

本発明により、上記の水溶性ポリマーは、洗浄水中の原油液滴の乳化または分散を抑制するために有効な量でデソルター洗浄水に加えられる。

【0012】

本発明は従来技術と比較して幾つかの利点を提供する。

- (1) デソルターブライン水中の油乳化および分散の抑制。
- (2) 排水処理プラントへ流れる原油の量の減少。
- (3) 本発明は、油連続相ラテックスポリマー (oil external latex polymers) の場合のように、油層中に凝集塊を生じさせない。
- (4) 本発明では、ラグ層 (油/水界面におけるエマルジョン) は存在せず、または最小に維持される。
- (5) 本発明のポリマーの投与量は従来技術よりも少量であり、そして、約 0.5 ppm ～ 約 25 ppm の範囲である。および、
- (6) 本発明はエマルジョンブレイカー投与量を減少させることができる。

40

【0013】

本発明の方法において使用される分散重合は、以前にはなかった多くの利点を提供する。本発明のポリマーは、水中で完全に合成されるので、油溶剤を必要としない。このことは次の点で意義あることである。

- (1) 本発明のポリマーは火災危険を提供しない。

50

- (2) 処理されようとする水に油が加えられない(より環境に優しい)。
- (3) 本発明のポリマーの溶解には水の添加しか必要でない(特別な活性剤は必要ない)。
- (4) 本発明のポリマーが溶解する/反転する能力は油分散ラテックスよりも優れている。および、
- (5) 本発明のポリマーは適切に濃縮された塩水を使用することにより実質的にいかなる濃度にも希釈されうる。

【0014】

他の利点は、特定の油分散ラテックスとは異なり、ポリマーのバルク粘度が低いことである。この物性により、いかなる標準的な薬品ポンプを用いても注入場所で材料を送り込むことが可能になる。 10

【0015】

より詳細には、本発明は原油がデソルター洗浄水中で乳化しまたは分散することを抑制する優れた方法を提供する。新規のクラスの水溶性の分散ポリマーは、現在ある薬品処理よりもデソルターの水の中で油が乳化することを抑制するのに有効であることが発見された。下記により詳細に議論する通り、本発明のポリマー分散体は多価アニオン塩の水溶液中で製造される。本発明のポリマー分散体は、本用途に使用される他のポリマーでは達成されなかった、微細な粒子サイズおよび水溶性を達成する。本発明に使用されるポリマー分散体は、現在ある薬品処理よりも2倍の量の乳化した油を発生した排水から除去することが実施例に示される。更に、ラテックスポリマーの欠点であるポリマー分散体の過剰供給での問題は現れなかった。 20

【0016】

本方法により、本発明のポリマーはデソルター洗浄水に加えられる。ポリマーは0.5 ~ 約100ppmの有効量で加えられる。より好ましくは、加えられるポリマーの量は2 ~ 約40ppmであり、最も好ましくは約4 ~ 約25ppmである。ポリマーが系に悪影響を与える最大投与量は存在しないようであると信じられる。幾分高めの投与量では、有利な効果は頭打ちになり、そして、コスト基準では、恐らく約100ppmを超える、このような高めの投与量ではコスト的に有効でない。本発明のポリマーは好ましくはニートの形で系内に加えられる。しかし、特定の用途では、ポリマーは水溶液の形で加えられてよい。 30

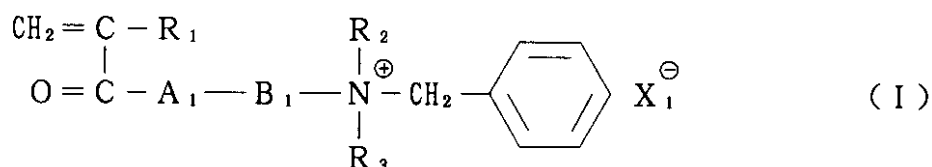
【0017】

一度、本発明のポリマーがデソルターの洗浄水中に加えられると、処理された洗浄水はデソルターを通して移動する間に自然攪拌される。本発明のポリマーは乳化した油を水から分離させるであろう。処理された水は、ここで、排水処理施設に排出されるか、またはデソルター洗浄水として再利用されることができる。本発明の好ましいポリマーはHymono Corporation, Japanにより製造されている。好ましいポリマー製剤はHymono Corporation からDR-2570、DR-3000 およびDR-4000の商品名で供給されている。本発明に使用されるポリマー分散体を製造する方法はKyoritsu Yuki Co., Ltd., Tokyo, Japan に付与された米国特許第5,006,590号および第4,929,655号中に詳細に記載されている。これら2つの特許の開示を引用により明細書中に取り入れる。 40

【0018】

本発明により、洗浄水を処理するために使用されるポリマー分散体は一般式(I)により表されるカチオンモノマーを少なくとも5モル%含む水溶性のモノマー混合物から製造される。

【0019】**【化3】**



【 0 0 2 0 】

(式中、 R_1 はH または CH_3 であり； R_2 および R_3 は各々1 ～ 2 個の炭素原子を有するアルキル基であり； A_1 は酸素原子またはNHであり； B_1 は2 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基またはヒドロキシプロピレン基であり；そして X_1 は対イオンである。)

【 0 0 2 1 】

上記の水溶性のモノマー混合物は多価アニオン塩の水溶液中に可溶性である。モノマー混合物から生じるポリマーは、しかし、多価アニオン塩水溶液中に不溶性である。このモノマー混合物のポリマーはシードポリマーとして使用されることもできる。シードポリマーを下記に詳細に記載する。

【 0 0 2 2 】

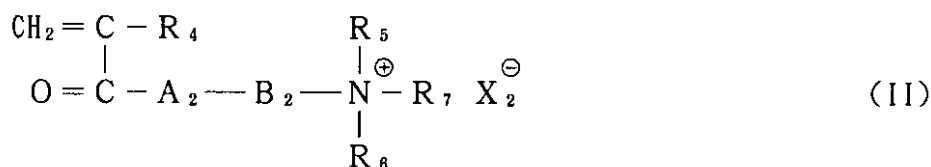
一般式 (I) により表される上記のカチオンモノマーは、好ましくは、塩化ベンジルとジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートおよびジメチルアミノプロピルメタクリルアミドとの反応から得られる第四級アンモニウム塩である。

【 0 0 2 3 】

一般式 (I) により表されるカチオンモノマーと好ましく共重合するモノマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、および、一般式 (II) により表されるカチオンモノマーを含む。

【 0 0 2 4 】

【 化 4 】



【 0 0 2 5 】

(式中、 R_4 はH または CH_3 であり； R_5 および R_6 は各々1 ～ 2 個の炭素原子を有するアルキル基であり； R_7 はH または1 ～ 2 個の炭素原子を有するアルキル基であり； A_2 は酸素原子またはNHであり； B_2 は2 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基またはヒドロキシプロピル基であり；そして X_2 は対イオンである。)

【 0 0 2 6 】

式 (II) により表される好ましいモノマーは、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミドおよびジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチル

10

20

30

40

50

アミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミドおよびジメチルヒドロキシプロピルメタクリレートのアンモニウム塩、並びにメチル化およびエチル化第四級塩を含む。ジアルキルアミノエチルアクリレートおよびジアルキルアミノエチルメタクリレートの塩および第四級塩は、一般式(ⅠⅠ)により表される、より好ましいカチオンモノマーである。重合反応混合物中の上記のモノマーの濃度は適切には5 ~ 30重量%である。

【0027】

本発明により水溶液中に含まれる多価アニオン塩は、適切には硫酸塩、燐酸塩またはそれらの混合物である。好ましい塩は、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、燐酸水素アンモニウム、燐酸水素ナトリウムおよび燐酸水素カリウムを含む。本発明において、これらの塩は、15%以上の濃度を有してその水溶液として各々使用されうる。

10

【0028】

分散剤ポリマーは上記のモノマーの重合が起こるアニオン塩水溶液中に存在する。分散剤ポリマーは上記の塩の水溶液中に可溶性である。分散剤ポリマーは、好ましくは、モノマーの総重量を基準に1 ~ 10重量%の量で使用される。分散剤ポリマーは式(ⅠⅠ)により表されるカチオンモノマー単位を20モル%以上含む。好ましくは、残りのモル%はアクリルアミドまたはメタクリルアミドである。分散剤の性能は分子量によっては大きく影響されない。しかし、分散剤の分子量は好ましくは10,000 ~ 10,000,000の範囲である。本発明の1つの態様により、グリセリンまたはポリエチレングリコールのような多官能性アルコールは重合系に同時に存在する。微細粒子の析出はこれらのアルコールの存在下でスムーズに行われる。

20

【0029】

重合のために、通常のラジカル形成剤は使用されてよいが、好ましくは水溶性のアゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリド、および2,2'-アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチルアミン)ヒドロクロリドが使用される。

【0030】

本発明の1つの態様により、シードポリマーは微細分散体を得る目的で上記のモノマーの重合を開始する前に加えられる。このシードポリマーは多価アニオン水溶液中に不溶性である水溶性カチオンポリマーである。シードポリマーは、好ましくは、ここに記載の方法により上記のモノマー混合物から製造されたポリマーである。しかし、重合の間に形成された水溶性ポリマーのように、シードポリマーは式(Ⅰ)により表されるカチオンモノマー単位を少なくとも5モル%含むべきである。本発明の1つの態様により、ある重合反応に使用されるシードポリマーは、同一モノマー混合物が使用される先の反応により製造された水溶性ポリマーである。

30

【0031】

次の実施例は本発明の好ましい態様および用途を表し、そして、添付の請求項に述べられていないかぎり、本発明を限定することを意図しない。

40

【0032】

例1

本発明の評価をパイロット脱塩ユニットで行った。このユニットは現場脱塩条件のシミュレーションができる。最初に、従来のアルキルフェノールアルコキシレートエマルジョンブレイカー12ppmで処理した原油で試験を行った。原油および洗浄水がユニット中で高剪断速度を受けたときに、運転で回収されたブラインは平均で約20,000ppmの乳化/分散した原油を含んだ。

【0033】

次に、同一の原油を12ppmの同一のエマルジョンブレイカーで処理し、そして、ユニット中で同一条件で運転した。Hymo Corporation, Japanが

50

ら得たDR - 3000 である1 種類の本発明の水溶性ポリマー 5 ppmで洗浄水进行处理した。この運転の間に回収されたブラインは約1,000 ppm未満の原油を含んだ。

【0034】

請求項に規定される通り、本発明の概念および範囲を逸脱することなく、明細書に記載された本発明の方法の組成物、運転および手順は変更されうる。

フロントページの続き

- (72)発明者 フィリップ エル・エリオット
アメリカ合衆国, テキサス 77079, ヒューストン, コニファー 13106
- (72)発明者 マイケル エル・ブレイデン
アメリカ合衆国, テキサス 77479, シュガー ランド, セント アイブス 4123
- (72)発明者 ドナルド ジェイ・ニューマン
アメリカ合衆国, テキサス 77469, リッチモンド, オールド サウス ドライブ 2400
, アpartment 4127

審査官 豊永 茂弘

- (56)参考文献 特開昭63-117092(JP, A)
特開昭61-151298(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B01D 17/00-17/12
C10G 31/00-31/11