

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5852125号
(P5852125)

(45) 発行日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O G 29/24 (2006.01) C 1 O G 29/24
C 1 O G 17/02 (2006.01) C 1 O G 17/02

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-538334 (P2013-538334)	(73) 特許権者	512169534
(86) (22) 出願日	平成23年11月14日(2011.11.14)		ドルフ ケタール ケミカルズ (インド)
(65) 公表番号	特表2013-542306 (P2013-542306A)		プライベート リミテッド
(43) 公表日	平成25年11月21日(2013.11.21)		DORF KETAL CHEMICAL
(86) 国際出願番号	PCT/IN2011/000786		S (INDIA) PRIVATE L
(87) 国際公開番号	W02012/066566		IMITED
(87) 国際公開日	平成24年5月24日(2012.5.24)		インド国 マハラシュトラ州, ムンバイ
審査請求日	平成26年7月4日(2014.7.4)		400 064, マラド (ダブリュ), オ
(31) 優先権主張番号	3111/MUM/2010		ルレム, ドゥモント・ストリート, ドルフ
(32) 優先日	平成22年11月15日(2010.11.15)		・ケタール・タワー (番地なし)
(33) 優先権主張国	インド (IN)		Dorf Ketal Tower, D'
			Monte Street, Orlem,
			Malad (W), Mumbai 400
			064 Maharashtra, In
			dia

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去するための添加剤及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドであって、硫黄を含まないか前記原油又はそのブレンドの 0 . 2 重量%未満の硫黄含有量を有するブレンドからカルシウムを除去するための方法であり、

前記原油もしくはそのブレンド又は脱塩装置の洗浄水に添加する添加剤はグリオキシル酸からなり；及び

前記原油もしくはそのブレンド又は脱塩装置の前記洗浄水は、

(i) p H 5 乃至 1 1 を有し；

(i i) 塩基性もしくはアルカリ性条件を有し；及び

(i i i) 原油もしくはそのブレンド又は洗浄水の前記塩基性もしくはアルカリ性条件は、水酸化アンモニウム、アンモニア、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される 1 以上化合物の存在によるものであり、及び

酸及び / 又は 7 乃至 2 0 炭素原子を有する芳香族アルデヒドは前記添加剤に添加されない、

方法。

【請求項 2】

前記 p H が 6 乃至 1 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 p H が 7 乃至 1 1 である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記 pH が 9 乃至 11 である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドであって、硫黄を含まないか前記原油又はそのブレンドの 0.2 重量%未満の硫黄含有量を有するブレンドからカルシウムを除去するためのグリオキシル酸からなる添加剤の使用を有する方法であり、

グリオキシル酸からなる前記添加剤は、前記原油もしくはそのブレンド又は脱塩装置の洗浄水に添加され；

前記原油もしくはそのブレンド又は脱塩装置の前記洗浄水は、

(i) pH 5 乃至 11 を有し；

(ii) 塩基性もしくはアルカリ性条件を有し；及び

(iii) 原油もしくはそのブレンド又は洗浄水の前記塩基性もしくはアルカリ性条件は、水酸化アンモニウム、アンモニア、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される 1 以上化合物の存在によるものであり、及び

酸及び / 又は 7 乃至 20 炭素原子を有する芳香族アルデヒドは前記添加剤に添加されない、方法。

【請求項 6】

前記 pH は 6 乃至 11 である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 pH が 7 乃至 11 である、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 pH が 9 乃至 11 である、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記グリオキシル酸が、CAS 番号 298 - 12 - 4 である、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記グリオキシル酸を、カルシウム対グリオキシル酸とのモル比が 1 : 1 から 1 : 3 の範囲である量で使用する、請求項 1 乃至 4 及び 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記グリオキシル酸を、前記原油又は脱塩装置の洗浄水中、1 から 2000 ppm の範囲の量で使用する、請求項 1 乃至 4 及び 9 乃至 10 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去するための添加剤及び方法に関し、前記添加剤は、原油処理システムで使用される脱塩のための洗浄水の低 pH のみならず高 pH でもカルシウムを除去するために有効である。

【0002】

特に本発明は、ナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去するための添加剤、及び方法に関し、前記添加剤は、原油処理システムで使用される脱塩のための洗浄水の塩基性又はアルカリ条件、約 5 から 11、好ましくは約 6 から 11、より好ましくは約 7 から 11、さらに好ましくは約 9 から 11 の pH 範囲を持つ pH 条件で効果的に除去し得る。

【背景技術】

【0003】

DOB A は西アフリカのチャドから採掘される高酸性原油である。DOB A は、ナフテン酸カルシウムを含むこと、及びナフテン酸カルシウムの含有量は約 150 から約 700 ppm の範囲で変動することが知られている。通常供給される DOB A 原油には、ナフテ

10

20

30

40

50

ン酸カルシウムが約 250 から約 300 ppm の範囲で含まれる。

【0004】

DOB A は全酸価数「TAN」が、4.0 mg KOH / (サンプル g) より多い範囲を持ち、API 比重が約 19 である重酸性原油である。DOB A の硫黄含有量は非常に低いかゼロである。

【0005】

DOB A は通常、多くの残渣を含み、適切なブレンドのために、通常は国際的に、精製業者はそれを非常に軽い原油又はコンデンセートとブレンドし、得られるブレンドの API が 30 を超えるようにする。軽原油又はコンデンセートとのかかるブレンドは、原油精製ユニットでの生成収率を達成するための十分役立つ最終製品を作ることを助ける。かかる選択される軽原油又はコンデンセートの大部分は非常に僅かな硫黄を含むか全く含まず、これは全体として非常に低い硫黄含有量であることを意味する。さらに、石油溶解性 H_2S は、このタイプのブレンドには相対的に高い含有量では存在しない。

【0006】

本発明者は以下の知見を得た、即ち、例えばトルエンなどの有機溶媒中に約 2247 ppm の Ca 濃度を持つナフテン酸カルシウム溶液、すなわち非常に僅か又はゼロ硫黄含有量である、又は硫黄化合物不存在である原油に等しい溶液を、Parr オートクレープ中で窒素圧下で当重量の水と約 130 に加熱することで処理し、さらに分液漏斗で有機層と水層に分離する場合には、水相の存在する境界では黒い層が形成されないこと、このことは即ち 0.2% 未満である非常に僅か又はゼロ硫黄含有量の存在を示す、ということである。分離された有機層をトルエンを蒸発させて乾燥させると、その酸価が非常に低く約 48.36 (mg OH / g) であることが見出された。この低酸価は、ナフテン酸カルシウムが水の存在下、即ち非常に僅かな硫黄含有量で 0.2% 未満ではほとんど加水分解されないことを示す。

【0007】

本発明者は次の知見を得た、即ち、硫黄不含有又は硫黄含有量が非常に低い (0.2% 未満) のナフテン酸カルシウムを含む DOB A 又はそのブレンドが、当該技術分野で知られる添加剤、例えばグリコール酸で処理される場合、これは、カルシウムを含む金属にかかる DOB A 原油又はそのブレンドから除去することを阻害しない、ということである。

【0008】

しかし本発明者は実験的に次の知見を得た、即ち、非常に僅かな又はゼロ硫黄含有量が存在すれば、グリコール酸の、ナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去する効果は非常に低く、驚くべきことに、脱塩のための洗浄水中の水酸化アンモニア又はアンモニア又は他の窒素化合物の存在により原油の pH が約 6 又は約 11 へ増加する場合には、さらに低くなる、ということである。

【0009】

本発明者はさらに次の知見を得た、即ち、硫黄不含有又は非常に僅かな硫黄含有量 (0.2% 未満) のナフテン酸カルシウムを含有する DOB A 又はそのブレンドが、当該技術分野で知られる添加剤、例えばリンゴ酸で処理される場合、これはかかる DOB A 原油又はそのブレンドからカルシウムを含む金属を除去することを邪魔しない、ということである。

【0010】

しかし本発明者は実験的に次の知見を得た、即ち、非常に僅かな又はゼロ硫黄含有量が存在すれば、リンゴ酸の、ナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去する効果は非常に低く、驚くべきことに、脱塩のための洗浄水中の水酸化アンモニア又はアンモニア又は他の窒素化合物の存在により原油の pH が約 6 又は約 9 又は 11 へ増加する場合には、さらに低くなる、ということである。

【0011】

本発明者の前記知見は、先行技術による添加剤 - グリコール酸及びリンゴ酸は、DOB A 原油からカルシウムを除去するために有効であるが、非常に効率が低いということ、及

10

20

30

40

50

びこの効率は驚くべきことに、原油又は洗淨水のpHが約6又は約9又は約11へ増加すると驚くべきことにさらに低くなる、ということを確認するものである。

【0012】

本発明者はまた、次の知見を得た、即ち、従来技術の添加剤 - リンゴ酸、クエン酸、D - グルコン酸のDOB原油からカルシウムを除去する効率は非常に低く、特に原油又は洗淨水のpHが約6又は好ましくは約9又は11へ増加する場合には非常に低くなる、ということである。

【0013】

従って、非常に僅か又は不含有硫黄であってもナフテン酸カルシウムを含むDOB原油又はそのブレンドを処理する産業は、脱塩のための洗淨水の約6から約11を変動するpHで、かかる原油又はブレンドからカルシウムを除去する場合に深刻な問題に直面している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従って、本発明の解決しようとする課題は、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するための添加剤又は方法を提供することであり、これらは、原油又はそのブレンドから、低pHのみならず高pH条件、特に原油精製システムで使用される脱塩装置のための洗淨水の塩基性又はアルカリ性条件下でもカルシウム除去に効果的である。

【0015】

本発明者は、従来の知られる添加剤 - グリコール酸（一塩基性ヒドロキシ酸）及びリンゴ酸（二塩基性ヒドロキシ酸）及び無水マレイン酸、D - グルコン酸についての前記産業上の問題を解決することを試み、次の知見を得た、即ち、トルエン中のナフテン酸カルシウム溶液を、添加剤 - グリコール酸、リンゴ酸、無水マレイン酸又はD - グルコン酸を含む当重量の水と処理すると、これらの酸のナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去する効果は非常に低く、原油の（脱塩装置の洗淨水の）pHが約6から約9又は約11へ増加すると驚くべきことにさらに低くなる、ということである。

【0016】

前記の記載から理解されるべきことは、従来の添加剤は、DOB原油からカルシウム除去のために効果的であるが、非常に低効率であることということ、及び原油又は洗淨水のpHが約6から約9又は約11へ増加する場合にはさらに低くなる、ということである。

【0017】

グリコール酸、リンゴ酸、無水マレイン酸及びD - グルコン酸のナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウム除去のための効率減少、特に脱塩装置の洗淨水の塩基性又はアルカリ性条件下及び約5から約11、好ましくは約6から11、より好ましくは約7から11、さらに好ましくは約9から11の範囲を変動するpHでの条件下でグリコール酸、リンゴ酸、無水マレイン酸及びD - グルコン酸のナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウム除去のための効率のさらなる減少のメカニズムは、現時点では明らかではない。しかし、脱塩装置の洗淨水の塩基性又はアルカリ性条件下でのナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去する問題はなお未解決である。

【0018】

従って、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去する添加剤及び方法であって、脱塩装置の洗淨水の塩基性又はアルカリ性条件、及び約5から約11、好ましくは約6から11、より好ましくは約7から11、さらに好ましくは約9から11の範囲を変動するpHでの条件下でカルシウム除去のための効率的な添加剤及び方法の必要性が存在する。

【0019】

従って、本発明の主要な課題は、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを、低pH条件下のみではなく、原油精製システムで使用される脱塩装置の

10

20

30

40

50

洗浄水の高pH条件下でも、除去するために有効な添加剤及び方法を提供することである。

【0020】

特に、本発明の主要な課題は、添加剤及びその使用の方法を提供するものであり、これはナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを、脱塩装置の洗浄水の塩基性又はアルカリ性条件及び約5から約11の範囲のpH条件下で、効果的に除去する。

【0021】

他の具体的な実施態様では、本発明の課題は、添加剤及びその使用の方法を提供するものであり、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを、脱塩装置の洗浄水の塩基性又はアルカリ性条件下で、効果的に除去するものであり、これは、水酸化アンモニウム、アンモニウム、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される化合物の存在により、及び約5から約11、好ましくは約6から11、より好ましくは約7から11、さらに好ましくは約9から11の範囲のpHである。

【0022】

本発明の他の課題及び利点については、以下の記載を、本発明の範囲を限定することを意図するものではない以下の実施例及び添付図面を参照することでより明らかとなる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

従来技術の前記産業上の問題を解決するため、本発明者は次の知見を得た、即ち、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドを処理する際に水の存在下でグリオキシル酸を添加剤として適用される場合、それは低pHでナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するだけでなく、驚くべきことに、効率的に、これはまた原油精製システムで使用される脱塩装置洗浄水の約6から約11、特に約7から約11、より特には約9から約11の高pHでもいかなる問題を起こすことなく、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去する、ということである。

【0024】

従って、本発明は、低pH同様高pHでナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するための添加剤に関し、前記添加剤がグリオキシル酸である。

【0025】

他の実施態様では、本発明は、低pH同様高pHでナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するための添加剤に関し、原油又はそのブレンド又は脱塩装置の洗浄水に添加される添加剤がグリオキシル酸である。

【0026】

他の実施態様では、本発明は、グリオキシル酸化物を、低pH同様高pHでナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するための使用に関する。

【0027】

本発明の実施態様の一つによれば、グリオキシル酸は、原油又はそのブレンド又は前記脱塩装置の洗浄水へ添加され得る。

【0028】

留意すべきことは、発明者は特に次の知見を得たことであり、即ち、非常に僅か又はゼロの硫黄含有量であっても、ナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去するための従来の知られる添加剤の効率は低く、驚くべきことに、原油のpHが約7又は約9又は約11まで、塩基性又はアルカリ性条件により増加する場合はさらに低くなり、これは、脱塩装置の洗浄水中の水酸化アンモニウム、アンモニウム、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される化合物の存在によるものであり得る、ということである。

【0029】

従来技術の前記産業上の問題を解決するために、本発明者は次の知見を得た、即ち、グ

10

20

30

40

50

リオキシル酸を、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドを処理する際に、水の存在でかつ塩基性又はアルカリ性条件下で添加剤として適用する場合には、脱塩装置の洗浄水中の水酸化アンモニウム、アンモニウム、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される化合物の存在により、驚くべきことに及び予想を超えて、これは、原油又はそのブレンドからカルシウムを、たとえ原油処理混合物のpHが約7又は約9又は約11まで塩基性又はアルカリ性条件下で増加しても、除去でき、これは脱塩装置の洗浄水中の水酸化アンモニウム、アンモニウム、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物の存在によるものであり得る、ということである。

【0030】

従って、好ましい実施態様では、本発明は、塩基性又はアルカリ性条件及び約5から11の範囲のpHで、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するための添加剤であり、前記添加剤がグリオキシル酸である。

10

【0031】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、原油処理システムの塩基性又はアルカリ性条件（原油又はそのブレンド又は洗浄水）は、水酸化アンモニウム、アンモニウム、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される1以上の化合物の存在による。

【0032】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHは約6から約11の範囲で変動する。

20

【0033】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHはより好ましくは約7から約11の範囲である。

【0034】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHはより好ましくは約9から約11の範囲である。

【0035】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、好ましいpHは、前記原油処理システムで使用される脱塩装置の洗浄水のものである。

【0036】

30

他の実施態様では、本発明は、塩基性又はアルカリ性条件で、及び約5から約11へ変動するpHで、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するための方法に関し、原油又はそのブレンド又は脱塩装置の洗浄水に添加される添加剤がグリオキシル酸である。

【0037】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、原油処理システムの塩基性又はアルカリ性条件（原油又はそのブレンド又は洗浄水）は、水酸化アンモニウム、アンモニウム、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される1以上の化合物の存在による。

【0038】

40

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHは約6から約11の範囲で変動する。

【0039】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHはより好ましくは約7から約11の範囲である。

【0040】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHはより好ましくは約9から約11の範囲である。

【0041】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、好ましいpHは、前記原油処理システム

50

で使用される脱塩装置の洗浄水のものである。

【0042】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、前記添加剤は、原油相又は脱塩装置の洗浄水へ添加される。

【0043】

なお他の実施態様では、本発明はまた、塩基性又はアルカリ性及び約5から11へ変動するpHを持つ、ナフテン酸カルシウムを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを除去するためのグリオキシル酸の使用に関する。

【0044】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、原油処理システムの塩基性又はアルカリ性条件（原油又はそのブレンド又は洗浄水）は、水酸化アンモニウム、アンモニア、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される1以上の化合物の存在による。

【0045】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHは約6から約11の範囲で変動する。

【0046】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHはより好ましくは約7から約11の範囲である。

【0047】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、pHはより好ましくは約9から約11の範囲である。

【0048】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、好ましいpHは、前記原油処理システムで使用される脱塩装置の洗浄水のものである。

【0049】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、前記添加剤は、原油又は脱塩装置の洗浄水へ添加される。

【0050】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、前記グリオキシル酸はCAS番号294-12-4である。

【0051】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、グリオキシル酸は、カルシウム対グリコール酸のモル比が約1:1から1:3の範囲の量が採用される。

【0052】

本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、グリオキシル酸は、前記原油又はそのブレンド又は脱塩装置の洗浄水中に約1から約2000ppmの範囲の量で採用される。

【0053】

本発明者は次の知見を得た、即ち、水酸化アンモニウム、アンモニウム、窒素化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される1以上の化合物の約500ppmまでの少量でさえも他の酸を不活性化するが、驚くべきことにかつ予想を超えて、グリオキシル酸（本発明の添加剤）への不活性効果はまったくないということである。

【0054】

従って、本発明の好ましい実施態様のひとつによれば、本発明はより具体的には、次の条件下で適用可能である：

- (a) 塩基性又はアルカリ性の洗浄水；
- (b) 洗浄水のpH、好ましくは6以上、より好ましくは9以上；
- (c) 脱塩装置の混合物のpH、6以上、好ましくは約6から約11の間のpH；
- (d) 洗浄水又は脱塩システムのpH、約6から約11へ変動し得るものであり、これは塩基性又はアルカリ性による。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

留意すべきことは、塩基性又はアルカリ性は、アンモニウム、水酸化アンモニウム、窒素化合物、アミン化合物、塩基性化合物及びアルカリ性化合物からなる群から選択される 1 以上の化合物により達成される、ということである。

【 0 0 5 6 】

また留意すべきことは、原油又は洗浄水をカルシウム除去のために処理することは、全ての知られる方法で実施され得る、ということである。

【 0 0 5 7 】

本発明の実施態様のひとつによれば、前記処理は、以下の実施例で記載されるように実施され、実施例は、塩基性又はアルカリ性条件下でナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去する方法を説明し請求するために参照されるものである。

10

【 0 0 5 8 】

本発明の実施態様のひとつによれば、ナフテン酸カルシウムを含む原油からカルシウムを除去する方法を記載及び請求する目的のための前記処理は、前記反応混合液を約 1 3 0 に加熱することで実施される。

【 0 0 5 9 】

本発明は、発明者により実施された以下の実験的研究により説明され、これはその最良形態を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【 実施例 】

【 0 0 6 0 】

20

以下の実施例では、それぞれの添加剤 - グリオキシル（本発明の添加剤）、グリコール酸、リンゴ酸、無水マレイン酸及び D - グルコン酸（従来技術添加剤）は個別に、トルエン中のナフテン酸カルシウム（又は「Ca - ナフテネート」とも記載される）に加え、ステンレススチール製オートクレーブに入れて 1 3 0 で反応させた。

【 0 0 6 1 】

実施態様のひとつによれば、Ca - ナフテネートをトルエン中で調製し、これに選択された添加剤と超純粋水 [脱イオン (DM) 水] を pH 調節なしで（本発明の添加剤及び従来技術添加剤 - グリコール酸、無水マレイン酸）、及び pH pH 調節ありで（本発明の添加剤及び従来技術添加剤 - グリコール酸、リンゴ酸、無水マレイン酸及び D - グルコン酸）添加した。個々得られた溶液を、1 0、2 0 及び 3 0 分、1 3 0 に加熱し、続いて室温へ冷却した。個々得られた反応溶液を分液漏斗へ入れて振盪した。2 層が形成され、上部層は炭化水素層であり下層は水層であった。上部層の Ca 含有量を、誘導結合プラズマ [ICP] により分析し、上部層を乾燥させてその酸価をまた測定した。

30

【 0 0 6 2 】

実施例での好ましい方法として、炭化水素層に 2 2 4 7 ppm の Ca 量を持つトルエン中の Ca - ナフテネートの約 7 5 グラム、及び表 - I、I I、I I I 及び I V に示される選択された添加剤を含む DM 水 7 5 グラムであり、選択された添加剤の量は、1 0、2 0、3 0 分について反応した活性をその 1 0 0 % で表した。

【 0 0 6 3 】

実験番号 4 から 8 [表 - I I]、9 から 1 1 「表 - I I I」及び 1 2 から 1 4 「表 - I V」の場合の DM 水中の添加剤の溶液の pH は、pH 9 に水酸化アンモニアを用いて調節された。

40

【 0 0 6 4 】

pH 調節なし、及び pH 9 に pH 調節された後の実験結果は、1 0 分について表 - I I に、2 0 分について表 - I I I に、3 0 分について表 - I V に与えられる。

【 0 0 6 5 】

Ca 除去の本発明の添加剤の効率は 9 9 % を超えていることから、2 0 分及び 3 0 分の処理でのさらなる実験は pH 調節なしでは実施しなかった。

【 0 0 6 6 】

実験番号 1、2 及び 3 ; pH 調節なし [表 - I] :

50

pH調節なしで選択された添加剤を添加した後抽出に使用された水のpHは以下であった：グリオキシル酸のpHは2.17；グリコール酸のpHは2.52；及びリンゴ酸のpHは2.52。

【0067】

【表1】

表- I

実験番号	添加剤	添加剤の重量 (g)	酸価 (mg KOH/g)	上層中Ca (ppm)	Ca除去効率 (%)
1	グリオキシル酸 (本発明)	0.62	213.40	9	99.6
2	グリコール酸 (従来技術)	0.64	165	465	79.3
3	リンゴ酸 (従来技術)	0.5645	174	368	83.6

10

実験番号4、5、6、7及び8；10分間処理後及びpH9にpH調節 [表 - I I I]

20

:

【0068】

【表2】

表- I I

実験番号	添加剤	添加剤重量 (g)	酸価 (mg KOH/g)	上層中Ca (ppm)	Ca除去効率 (%)
4	グリオキシル酸 (本発明)	0.62	121.06	867	61.4
5	グリコール酸 (従来技術添加剤)	0.64	94.36	1481	34
6	リンゴ酸 (従来技術添加剤)	0.5645	101.93	1291	42.5
7	無水マレイン酸 (従来技術添加剤)	0.413	66.8	1691	24.7
8	D-グルコン酸 (従来技術添加剤)	1.65	111.5	1315	41.5

30

40

実験番号9、10及び11；20分間処理後及びpH9にpH調節 [表 - I I I] :

【0069】

【表 3】

表-I I I

実験番号	添加剤	添加剤重量 (g)	酸価 (mg K OH/g)	上層中Ca (pp m)	Ca除去効率(%)
9	グリオキシル酸 (本発明)	0.62	137.42	644	71.3
10	グリコール酸(従 来技術添加剤)	0.64	96.43	1467	34.7
11	リンゴ酸(従来技 術添加剤)	0.5645	105.19	1261	46.86

10

実験番号12、13及び14；30分間処理後及びpH9にpH調節[表-I V]：
【0070】

【表 4】

表-I V

実験番号	添加剤	添加剤重量 (g)	酸価 (mg K OH/g)	上層中Ca (pp m)	Ca除去効率(%)
12	グリオキシル酸 (本発明)	0.62	151.92	562	75
13	グリコール酸(従 来技術添加剤)	0.64	101.34	1429	36.5
14	リンゴ酸(従来技 術添加剤)	0.5645	108.76	1219	45.7

20

前記表から、次のことが観察されかつ結論される、即ち、上部層中のCa含有量は驚くべきことにかつ予想に反して、本発明の添加剤で処理した後に得られた層について、従来技術添加剤で処理した後に得られた層に比較して、ずっと低い値であるということである。

30

【0071】

本発明の添加剤で処理した後上部層から得られる乾燥サンプルの酸価は、従来技術添加剤で処理した後の上部層から得られた乾燥サンプルの酸価に比較して、高い値であった。

【0072】

前記実験は次のことを確認した、即ち、本発明の添加剤は、Ca-ナフテネートを含む原油(又はそのブレンド)からCaを除去するための効率が、10分間の処理直後の約2.17の低pHでだけでなく、約10、20、30分間の処理後約9の高pHの場合でさえも、Ca-ナフテネートを含む原油(又はそのブレンド)からCaを除去するための効率がずっと優れている、ということである。

40

【0073】

従って、前記実験から、次のことが結論され得る、即ち、本発明のグリオキシル酸は従来技術添加剤に比較してずっと優れた添加剤であり、グリオキシル酸のカルシウム除去率は、驚くべきことにかつ予想に反して、

- ・低pHであっても；10分間の処理直後、グリコール酸及びリンゴ酸それぞれの79.3%及び83.6%に比較して99%を超え[表-I]；
- ・約9の高pHでアルカリ性条件であっても、10分間処理の後、グリコール酸、リンゴ

50

酸、無水マレイン酸及びD-グルコン酸それぞれの34%、42.5%、24.7%及び41.5%に比較して60%を超え[表-I I]；

・約9を超える高pHでアルカリ性条件であっても、20分間処理の後、グリコール酸、リンゴ酸それぞれの34.7%、46.86%に比較して70%を超え[表-I I I]；及び、

・約9を超える高pHでアルカリ性条件であっても、30分間処理の後、グリコール酸、リンゴ酸それぞれの36.5%、45.7%に比較して75%を超える[表-I V]、ということである。

【0074】

実験番号15、16及び17；10分間処理後及びpH10.4にpH調節[表-V]

10

他の一連の実験[実験番号15、16及び17-表V]では、カルシウムナフテネート(カルシウム含有量は約400ppm)を含む650mlの原油が、100ppmのアンモニアを含むpHが10.4の洗浄水73mlに混合後試験された。原油と水の比率は約90対10に維持された。前記混合は高速ブレンダーで30秒間実施された。前記混合物をEDDAチューブ(静電脱塩脱水装置, Inter AV, USA)内に注ぎ込み約100ml印に合わせ、及びカルシウム除去剤-グリコール酸及びd1リンゴ酸(従来技術添加剤)、グリオキシル酸(本発明の添加剤)、解乳化剤(約30ppm)を個別にチューブに添加した。全ての試験では、カルシウム除去剤を含まないブランク試験が比較するために実施された。それぞれのカルシウム除去剤を含むチューブは、望ましい温度130

20

で加熱されたEDDA加熱ブロック内に置かれた。チューブは次に電極キャップでキャップされ、約10分間前記加熱ブロック内に置かれた。チューブを2分間振盪し、再び10分間加熱するために加熱ブロック内に戻された。前記電極カバーを次にチューブ上に置いてロックした。3000ボルト電圧を8分間供給した。8分が経過した後、チューブを取り出し水含有量、水滴パーセントを測定するために取り出した。原油層のカルシウム含有量は、それぞれのチューブ内で10分後にICP(融合結合プラズマ)を用いて測定され、結果は表-Vに与えられる。

【0075】

【表5】

30

表-V

実験番号	添加剤	添加剤重量(g)	上層中のCa(ppm)
15	グリオキシル酸(本発明)	0.115	5
16	グリコール酸(従来技術添加剤)	0.119	51
17	リンゴ酸(従来技術添加剤)	0.105	45

前記ブランクの原油層のカルシウム含有量は274ppmであった。

【0076】

40

従って、表-Vから結論されることは、たとえ約10.4のpHでアルカリ性条件下でも、驚くべきことに、かつ予想に反して、グリコール酸及びリンゴ酸のそれぞれの51ppm及び45ppmと比較して、前記上部層内のカルシウム含有量から分かるように、本発明のグリオキシル酸は、カルシウム除去のための添加剤として従来技術添加剤よりもずっと優れている、ということである。従って、また次のことが表-Vから結論できる、即ち、グリオキシル酸は原油層から、高pH及びアルカリ性条件下で従来技術の添加剤よりもずっと迅速にカルシウムを除去する、ということである。

【0077】

本発明の添加剤の10分間隔での性能が従来技術の添加剤よりもより優れた/非常に優れたものであったことから、さらなる実験はより長い時間間隔を必要とせず、実施しな

50

った。

【 0 0 7 8 】

他の一連の実験番号 1 8 から 2 0、2 1 から 2 3 及び 2 4 から 2 6 では、D M 水への添加剤溶液の p H は水酸化アンモニアを用いて p H 6 に調節され、これらは p H 調節なしの場合と比較された。

【 0 0 7 9 】

p H 6 へ p H 調節後 1 0 分処理後の実験結果が表 - V I に、2 0 分処理後の実験結果が表 - V I I に、3 0 分処理後の実験結果が表 - V I I I に与えられる。

【 0 0 8 0 】

実験番号 1 8 から 2 0 ; 1 0 分間処理後及び p H 6 へ p H 調節 [表 - V I] :

10

【 0 0 8 1 】

【 表 6 】

表 - V I

実験番号	添加剤	添加剤重量 (g)	酸価 (mg K OH/g)	上層中 Ca (ppm)	Ca 除去効率 (%)
1 8	グリオキシル酸 (本発明)	0. 6 2	1 3 7. 2	7 2 0	6 7. 9
1 9	グリコール酸 (従来技術添加剤)	0. 6 4	9 6. 5	1 2 1 3	4 6
2 0	リンゴ酸 (従来技術添加剤)	0. 5 6 4 5	1 0 9. 0	1 2 5 5	4 4. 1

20

実験番号 2 1 から 2 3 ; 2 0 分間処理後及び p H 6 へ p H 調節 [表 - V I I] :

【 0 0 8 2 】

【 表 7 】

表 - V I I

実験番号	添加剤	添加剤重量 (g)	酸価 (mg K OH/g)	上層中 Ca (ppm)	Ca 除去効率 (%)
2 1	グリオキシル酸 (本発明)	0. 6 2	1 5 8. 1	4 9 0	7 8. 2
2 2	グリコール酸 (従来技術添加剤)	0. 6 4	9 8. 0	1 2 0 2	4 6. 5
2 3	リンゴ酸 (従来技術添加剤)	0. 5 6 4 5	1 1 1. 0	1 2 0 5	4 6. 4

30

40

実験番号 2 4 から 2 6 ; 3 0 分間処理後及び p H 6 へ p H 調節 [表 - V I I I] :

【 0 0 8 3 】

【表 8】

表-V I I I

実験番号	添加剤	添加剤重量 (g)	酸価 (mg K OH/g)	上層中Ca (ppm)	Ca 除去効率 (%)
24	グリオキシル酸 (本発明)	0.62	174	427	81.0
25	グリコール酸 (従 来技術添加剤)	0.64	105.5	1195	46.8
26	リンゴ酸 (従来技 術添加剤)	0.5645	113.2	1107	47.9

10

従って、前記実験から、次のことが結論され得る、即ち、本発明のグリオキシル酸は従来技術添加剤に比較してずっと優れた添加剤であり、グリオキシル酸のカルシウム除去効率は、驚くべきことにかつ予想に反して、

- ・ 10 分間の処理直後、グリコール酸及びリンゴ酸それぞれの 46 % 及び 44 . 1 % に比較して 67 . 9 % を超え [表 - V I] ;
- ・ pH 6 及びアルカリ性条件下であっても、20 分間処理の後、グリコール酸、リンゴ酸それぞれの 46 . 5 %、46 . 4 % に比較して 78 . 2 % を超え [表 - V I I] ; 及び、
- ・ pH 6 及びアルカリ性条件下であっても、30 分間処理の後、グリコール酸、リンゴ酸それぞれの 46 . 8 %、47 . 9 % に比較して 81 % を超える [表 - V I I I]。

20

【0084】

実験番号 27 から 29 : 10 分間処理後及び原油で pH 6 へ pH 調節 [表 - V I I I] :

他の一連の実験において、等重量のトルエンに溶解させたカルシウムナフテネートを含み、カルシウム含有量が約 24 ppm を含む原油を添加剤の水溶液 (1 : 1) と処理し、Parr オートクレーブ内で窒素圧下で 10 分間約 130 ° に加熱し、その後分液漏斗で有機層と水層に分離した。下部水層のカルシウム含有量をイオンクロマトグラフィで分析し結果を表 - I X に与える。

30

【0085】

【表 9】

表-I X

実験番号	添加剤	添加剤重量 (g)	下層中のCa (ppm)	Ca の除去効率 (%)
27	グリオキシル酸 (本発明)	0.00665	16.05	66.9
28	グリコール酸 (従来技術添加剤)	0.00684	12.4	51.6
29	リンゴ酸 (従来技術添加剤)	0.00600	11.2	46.7

40

表 - I X から、次のことが結論できる、即ち、原油からのカルシウム除去効率が驚くべきことに、かつ予想に反して、従来技術添加剤よりも優れていることから、本発明のグリオキシル酸は、従来技術添加剤に比較してより優れた添加剤である、ということである。留意すべきことは、10 分間の処理直後、グリオキシル酸のカルシウム除去効率はグリコ

50

ール酸及びリンゴ酸それぞれの 51.6%及び 46.7%に比較して約 66.9%である、ということである〔表 - IX〕。

【0086】

表 I、II、III 及び IV の実験結果を 1 つの表にまとめると、次のことが観察される、即ち、塩基性及びアルカリ性条件及び約 9 の高 pH 条件下では、グリオキシル酸の効率の減少は従来技術添加剤に比較してずっと低いということである。さらに、時間増加させることで、グリオキシル酸の効率のみが、30 分処理で約 75%へ増加し、このことは、グリオキシル酸が前記従来技術に問題を解決することが可能である、ということを確認するものである。この驚くべき、予想に反する挙動のメカニズムは現在まで知られてないが、グリオキシル酸は従来技術添加剤に比較してずっと優れていることが結論される「表 - X」。

【0087】

【表 10】

表-X

添加剤	pH調節なしでCa 除去効率%	水酸化アンモニアでpH9にpH調節後のCa除去効率%		
		10分後	20分後	30分後
グリオキシル酸(本発明)	99.6	61.4	71.3	75
グリコール酸(従来技術添加剤)	79.3	34	34.2	36.5
リンゴ酸(従来技術添加剤)	83.6	42.5	46.86	45.7

表 I、VI、VII 及び VIII の実験結果を 1 つの表にまとめると、次のことが観察される、即ち、塩基性又はアルカリ性条件下で、Ca 除去効率は全ての添加剤で減少するが、しかし、グリオキシル酸の効率の減少は従来技術添加剤に比較してずっと低い、ということである。さらに、時間増加させる場合、グリオキシル酸の効率のみが、30 分間の処理で約 81%へ増加し、このことは、グリオキシル酸が前記従来技術に問題を解決することが可能である、ということを確認するものである。この驚くべき、予想に反する挙動のメカニズムは現在まで知られてないが、グリオキシル酸は従来技術添加剤に比較してずっと優れていることが結論される「表 - XI」。

【0088】

【表 11】

表-XI

添加剤	pH調節なしでCa 除去効率%	水酸化アンモニアでpH9にpH調節後のCa除去効率%		
		10分後	20分後	30分後
グリオキシル酸(本発明)	99.6	67.9	78.2	81.0
グリコール酸(従来技術添加剤)	79.3	46	46.5	46.8
リンゴ酸(従来技術添加剤)	83.6	44.1	46.4	47.9

前記実験結果は明らかに、塩基性又はアルカリ性条件下で、グリオキシル酸のカルシウ

Δ除去効率は従来技術添加剤に比較して顕著に優れていることを示す。

【 0 0 8 9 】

従って、次のことが結論され得る、即ち、グリオキシル酸は、驚くべきことに、かつ予想に反して、カルシウムナフテネートを含む原油又はそのブレンドからカルシウムを容易にかつ経済的に除去するために、たとえアンモニアやその他のアルカリ性又は塩基性化合物の存在においてpHが約5から11、好ましくは約6から11，より好ましくは約7から11、さらに好ましくは約9から11の範囲で変動する場合でさえ有用であり、従って、本発明は、アルカリ性又は塩基性条件下でカルシウムナフテネートを含む原油又はそのブレンドの混合物を処理する際の長く待たれていた問題の解決を提供するものである、ということである。

10

【 0 0 9 0 】

留意すべきことは、値又は値の範囲の前に表される用語「約」は、対応する値又は値の範囲を広げることを意図するものではなく、本発明の範囲内で本発明の技術分野において実験誤差の許容レベルを意味するものである。

【 0 0 9 1 】

留意すべきことは、本発明は、前記実験により説明されており、これは実験室規模で実施されたものである、ということである。

当業者に明確なことは、本発明の範囲から外れることなく本発明を工業規模へ改変すること、及び本発明のかかる応用は、本発明に含まれる、ということである。

フロントページの続き

(74)代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

(74)代理人 100091214

弁理士 大貫 進介

(72)発明者 サブラマニヤム, マヘッシ

インド国 マハラシュトラ州, ムンバイ 400064, マラド(ダブリュ), オルレム, ドゥモン
ント・ストリート, ドルフ・ケタール・タワー(番地なし)

審査官 来 田 優来

(56)参考文献 国際公開第2010/128523(WO, A1)

特開平03-119092(JP, A)

特開平03-277691(JP, A)

特開昭63-061087(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

CAplus/REGISTRY(STN)