

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7682501号
(P7682501)

(45)発行日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(24)登録日 令和7年5月16日(2025.5.16)

(51)国際特許分類 F I
C 1 0 G 75/04 (2006.01) C 1 0 G 75/04
C 1 0 G 7/10 (2006.01) C 1 0 G 7/10

請求項の数 4 (全17頁)

(21)出願番号	特願2022-533863(P2022-533863)	(73)特許権者	000154727 株式会社片山化学工業研究所 大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号
(86)(22)出願日	令和3年6月18日(2021.6.18)	(73)特許権者	505112048 ナルコジャパン合同会社 東京都中央区晴海1-8-11 晴海トリトンスクエアY棟
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/023222	(74)代理人	110000040 弁理士法人池内アンドパートナーズ
(87)国際公開番号	WO2022/004434	(72)発明者	錦織 弘宜 大阪府大阪市東淀川区東淡路一丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内
(87)国際公開日	令和4年1月6日(2022.1.6)	(72)発明者	加藤 慶 大阪府大阪市東淀川区東淡路一丁目6番
審査請求日	令和6年4月9日(2024.4.9)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2020-114320(P2020-114320)		
(32)優先日	令和2年7月1日(2020.7.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

汚れ防止剤を用いた石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法であって、前記汚れ防止剤は、亜リン酸エステル化合物と分散剤とを含み、前記分散剤は、コハク酸イミド化合物及びコハク酸エステル化合物からなる群から選択され、

前記汚れ防止方法は、

前記熱交換器の汚れにおける炭素に対する水素の原子量比（H / C 原子比）を測定すること、

前記H / C 原子比に基づいて汚れ防止剤を選択すること、

前記選択された汚れ防止剤をプロセス流体に添加すること、及び

前記汚れ防止剤を添加したプロセス流体を、前記熱交換器に送液することを含み、

前記汚れ防止剤の選択は、

前記熱交換器の汚れのH / C 原子比が1 . 3 を超える場合は、前記分散剤としてコハク酸イミド化合物を含む汚れ防止剤を選択し、

前記熱交換器の汚れのH / C 原子比が1 . 3 以下である場合は、前記分散剤としてコハク酸エステル化合物を含む汚れ防止剤を選択することを含む、汚れ防止方法。

【請求項2】

熱交換器に供給されるプロセス流体における前記亜リン酸エステル化合物と前記分散剤との濃度（ppm）の比が、5 : 1 ~ 1 : 5 となるように、前記汚れ防止剤を前記プロセス流体に添加することを含む、請求項1記載の汚れ防止方法。

【請求項 3】

熱交換器に供給されるプロセス流体における亜リン酸エステル化合物の濃度が 0.1 ~ 40 ppm となるように、前記亜リン酸エステル化合物を前記プロセス流体に添加することを含む、請求項 1 又は 2 に記載の汚れ防止方法。

【請求項 4】

熱交換器に供給されるプロセス流体における分散剤の濃度が 0.1 ~ 50 ppm となるように、前記分散剤を前記プロセス流体に添加することを含む、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の汚れ防止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本開示は、石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法に関する。

【背景技術】

【0002】

原油を精製するための石油精製プラントの蒸留工程では、熱交換器及び加熱炉において原油が加熱された後、蒸留塔に送られ蒸留操作が行われる。熱交換器内や加熱炉内では原油が熱履歴を受け、多量の汚れが付着する。汚れ成分の一形態として、アスファルテンやスラッジ等の有機系高分子成分が混合された形態がある。汚れの付着は、熱交換器や加熱炉の熱交換率の低下を引き起こし、出口温度を維持するための燃料使用量を増大させる結果となっている。

20

【0003】

特許文献 1 は、デソルター前のプロセス流体に添加する熱交換器及び加熱炉の汚れ防止剤及び汚れ防止方法を開示する。特許文献 2 は、リン酸エステル系防食剤と分散剤とを用いて石油プロセスにおける予熱交のアスファルテン由来の汚れを防止する方法を開示する。特許文献 3 は、亜リン酸エステル系防食剤と分散剤とを用いて石油プロセスにおける予熱交のアスファルテン由来の汚れを防止する方法を開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2010 - 163539 号公報

30

【文献】WO 2015 / 022979

【文献】WO 2018 / 207708

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

原油は、産地及び油田等により、成分や性質が異なっている。原油の分類は、米国石油協会 (America Petroleum Institute) が定める原油の比重単位である API 度や、原油に含まれる硫黄量等で分類される。API 度は、水と同じ比重を 10 として、数値が高いほど軽質と分類され、数値が低いほど重質と分類される。

アスファルテン等といった芳香族の有機系高分子成分は、汚れの原因の一つと考えられている。これらは重質成分であることから、API 度の数値が低い重質系原油に多く含まれる傾向がある。したがって、原油の API 度やアスファルテン含有量に応じて使用する汚れ防止剤を選定することが検討されている。

40

【0006】

しかしながら、本発明者らは、原油の API 度やアスファルテン含有量に基づく薬剤の選定では不十分であるという問題を見出した。つまり、API 度やアスファルテン含有量から薬剤を選定しても、期待通りの汚れ防止効果が得られない場合があった。

【0007】

本開示は、一態様において、石油プロセスにおける熱交換器の汚れを効率よく防止可能な新たな方法を提供する。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、一態様において、汚れ防止剤を用いた石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法であって、

前記汚れ防止剤は、亜リン酸エステル化合物と分散剤とを含み、前記分散剤は、コハク酸イミド化合物及びコハク酸エステル化合物からなる群から選択され、

前記汚れ防止方法は、

前記熱交換器の汚れにおける炭素に対する水素の原子量比（H / C 原子比）を測定すること、

前記 H / C 原子比に基づいて汚れ防止剤を選択すること、

10

前記選択された汚れ防止剤をプロセス流体に添加すること、及び

前記汚れ防止剤を添加したプロセス流体を、前記熱交換器に送液することを含み、

前記汚れ防止剤の選択は、

前記熱交換器の汚れの H / C 原子比が 1 . 3 を超える場合は、前記分散剤としてコハク酸イミド化合物を含む汚れ防止剤を選択し、

前記熱交換器の汚れの H / C 原子比が 1 . 3 以下である場合は、前記分散剤としてコハク酸エステル化合物を含む汚れ防止剤を選択することを含む汚れ防止方法に関する。

【発明の効果】

【0009】

本開示の方法によれば、石油プロセスにおける熱交換器の汚れを効率よく防止することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、常圧蒸留塔を備える石油精製処理装置の一例を示すブロック図である。

【図2】図2は、汚れ防止試験に用いた加熱管の断面図である。

【図3】図3は、汚れ防止試験において加熱管を加熱管保持器に挿入した状態の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示は、原油に含まれるアスファルテンの含有量や原油の比重は、石油プロセスにおける熱交換器において生じうる汚れの成分とは必ずしも直結せず、また、従来、薬剤選定の指標として検討されていた原油の API 度やアスファルテン含有量に代えて、熱交換器の汚れの H / C 原子比を使用することによって、効果的な薬剤の選定が可能になり、石油プロセスにおける熱交換器における汚れを効率よく防止できうるという新たな知見に基づく。

30

【0012】

本開示に係る汚れ防止方法において、効果的な薬剤の選定が可能になり、石油プロセスにおける熱交換器における汚れを効率よく防止できるメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推定される。

すなわち、原油に含まれるアスファルテン含有量が多いと、アスファルテン由来の汚れが多く発生又は付着し、原油に含まれるアスファルテン含有量が少ないと、アスファルテン由来の汚れの発生又は付着が減少すると考えられていた。しかし、その汚れを実際に分析した結果、原油のアスファルテン含有量が、石油プロセスにおける熱交換器で生じる汚れの成分とは必ずしも一致しないということが分かった。

40

本開示は、プロセスに流れる原油の性状ではなく、汚れそのもの、具体的には汚れの H / C 原子比に着目した。汚れの H / C 原子比は、汚れに含まれる水素原子及び炭素原子の比率であることから、汚れそのものの性状（組成）を表しているといえる。例えば、H / C 原子比が 1 . 3 を超える場合は、汚れの主体はアスファルテン以外の有機系高分子成分であると推定でき、H / C 原子比が 1 . 3 以下（1 . 3 ~ 1 . 0）の場合は、アスファルテンを主体とする有機系高分子成分であると推定される。汚れ防止剤に含まれる分散剤は

50

、発生した汚れをプロセス流体中に分散させることによって、熱交換器表面等への汚れの沈積を防止するという効果を奏しうる。このため、汚れの組成を示す汚れのH/C原子比に応じて効果的な分散剤を選択し、亜リン酸エステル化合物と組み合わせて使用することによって、効果的な薬剤の選定が可能になり、石油プロセスにおける熱交換器における汚れを効率よく防止できると考えられる。

但し、本開示はこれらの考え方に限定されなくてもよい。

【0013】

本開示において「石油プロセス」とは、原油等の炭化水素を原料とし、これらから各種石油製品が製造されるまでの工程の全部又は一部をいう。石油プロセスは、一又は複数の実施形態において、原油等の炭化水素を加熱すること、加熱したこれらの炭化水素を常圧蒸留装置において沸点の差を利用してLPG、ナフサ等の揮発油及び軽油等といった各種成分に分離することを少なくとも含む。本開示における石油プロセスは、一又は複数の実施形態において、石油精製プロセスを含む。

10

【0014】

本開示において「汚れ」は、限定されない一又は複数の実施形態において、アスファルテン(asphaltene)やそれ以外の有機系高分子成分を含むものをいい、又は、熱交換器内で付着及び/又は蓄積するアスファルテンやそれ以外の成分を含む汚れをいう。

【0015】

本開示の汚れ防止方法は、特に限定されない一又は複数の実施形態において、薬剤によって熱交換器を処理することにより、熱交換器の鉄系金属表面を被膜化することでこれらの汚れが熱交換器に付着することを防止することを含む。本開示において「汚れの防止」は、熱交換器内に発生した汚れが熱交換器に付着すること防止することを含む。

20

【0016】

本開示において「熱交換器」は、石油プロセスに使用される熱交換器である。熱交換器としては、限定されない一又は複数の実施形態において、予熱交(予備加熱熱交又は予熱交換器ともいう)、プレヒーター、及びリポイラー等が挙げられる。これらの熱交換器において、特に汚れが発生し蓄積しやすいのは、約200以上の高温部分である。本開示の汚れ防止方法は、一又は複数の実施形態において、処理時に約200付近、例えば、180以上、190以上、200以上、210以上、又は220以上となる高温部分がある熱交換器の汚れ防止方法である。本開示の汚れ防止方法は、一又は複数の実施形態において、約200以上になった部分での汚れ防止効果をより効果的に発揮する。

30

石油プロセスにおける熱交換器としては、一又は複数の実施形態において、石油精製プロセスの熱交換器、又は石油プロセスの予熱交等が挙げられる。

【0017】

本開示において「プロセス流体」とは、石油プロセスにおいて供される液体又は気体をいう。プロセス流体としては、一又は複数の実施形態において、石油プロセスにおいて処理される原油又はこれら由来の炭化水素等が挙げられる。プロセス流体としては、特に限定されない一又は複数の実施形態において、石油精製プロセスにおいて予熱交に供給される液体、又は予熱交内の液体等が挙げられる。

【0018】

[汚れ防止方法]

本開示は、一態様において、亜リン酸エステル化合物と分散剤とを含む汚れ防止剤を用いた石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法に関する。本開示の汚れ防止方法は、前記熱交換器の汚れのH/C原子比を測定すること、H/C原子比に基づいて汚れ防止剤を選択すること、選択された汚れ防止剤をプロセス流体に添加すること、及び汚れ防止剤を添加したプロセス流体を、前記熱交換器に送液することを含み、汚れ防止剤の選択は、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3を超える場合は、分散剤としてコハク酸イミド化合物を含む汚れ防止剤を選択し、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3以下である場合は、分散剤としてコハク酸エステル化合物を含む汚れ防止剤を選択することを含む。

40

【0019】

50

本開示は、一形態において、汚れ防止剤を用いた石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法であって、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3を超える場合は、亜リン酸エステル化合物とコハク酸イミド化合物とを含む汚れ防止剤をプロセス流体に添加し、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3以下である場合は、亜リン酸エステル化合物とコハク酸エステル化合物とを含む汚れ防止剤をプロセス流体に添加すること、及び汚れ防止剤を添加したプロセス流体を熱交換器に送液することを含む汚れ防止方法に関する。

【0020】

本開示の汚れ防止方法によれば、一又は複数の実施形態において、熱交換器の汚れにおけるH/C原子比に基づき汚れ防止剤を選択するため、発生した又は発生しうる汚れに適した汚れ防止剤（特に分散剤）の選択が可能になり、熱交換器における汚れを効率よく防止できるという効果を奏しうる。

10

【0021】

本開示の汚れ防止方法は、一形態において、熱交換器の汚れにおけるH/C原子比を測定することを含む。H/C原子比の測定は、一又は複数の実施形態において、熱交換器から汚れを採取すること、及び採取した汚れからH/C原子比を得ることを含む。採取した汚れからH/C原子比を得ることは、一又は複数の実施形態において、汚れの元素分析を行って炭素原子に対する水素原子の比率を算出することを含む。汚れを採取する箇所としては、一又は複数の実施形態において、汚れが多く付着する熱交換器が挙げられ、中でも最も汚れている熱交換器が挙げられる。汚れが多く付着する熱交換器としては、一又は複数の実施形態において、加熱炉の直前又は脱塩装置よりも加熱炉側（脱塩装置から加熱炉に向かって下流側）に位置する熱交換器、及び加熱温度が高い熱交換器（例えば、200以上に加熱される熱交換器）等が挙げられる。汚れの元素分析は、JIS M 8819 石炭類及びコークス類-機器分析装置による元素分析方法に準拠して行うことができる。具体的には、実施例の方法により行うことができる。

20

【0022】

本開示の汚れ防止方法は、一形態において、得られたH/C原子比に基づいて汚れ防止剤を選択することを含む。汚れ防止剤の選択は、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3を超える場合は、分散剤としてコハク酸イミド化合物を含む汚れ防止剤を選択し、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3以下である場合は、分散剤としてコハク酸エステル化合物を含む汚れ防止剤を選択することを含む。汚れ防止剤、特に分散剤の選択の指標としてH/C原子比を使用することにより、効果的な薬剤選択が可能になり得る。

30

【0023】

本開示の汚れ防止方法は、一形態において、H/C原子比に基づき選択された汚れ防止剤をプロセス流体に添加することを含む。すなわち、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3を超える場合は、亜リン酸エステル化合物とコハク酸イミド化合物とを含む汚れ防止剤をプロセス流体に添加し、熱交換器の汚れのH/C原子比が1.3以下である場合は、亜リン酸エステル化合物とコハク酸エステル化合物とを含む汚れ防止剤をプロセス流体に添加する。

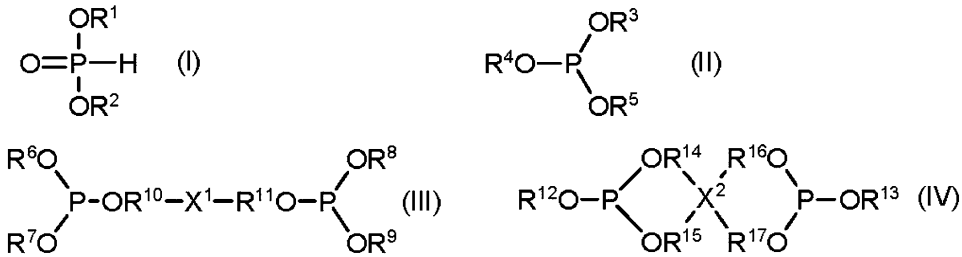
【0024】

[亜リン酸エステル化合物]

40

亜リン酸エステル化合物としては、特に限定されない一又は複数の実施形態において、式(I)~(IV)で表される亜リン酸エステル化合物、式(II)の構造を2つ含むもの、又は式(II)の化合物の二量体（二量化物）等が挙げられる。

【化 1】



【0025】

式(I)において、 R^1 及び R^2 は1～30個の炭素原子を有する基である。 R^1 及び R^2 は、互いに同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0026】

式(II)において、 R^3 、 R^4 及び R^5 は1～30個の炭素原子を有する基である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は、互いに同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0027】

式(III)において、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は1～30個の炭素原子を有する基であり、 R^{10} 及び R^{11} は1～30個の炭素原子を有する二価の置換基であり、 X^1 は酸素原子、炭素原子又は1～5個の炭素原子を有する二価の置換基である。 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ互いに同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

【0028】

式(IV)において、 R^{12} 及び R^{13} は1～30個の炭素原子を有する基であり、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は1～30個の炭素原子を有する二価の置換基であり、 X^2 は炭素原子である。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

【0029】

1～30個の炭素原子を有する基としては、一又は複数の実施形態において、炭素数1以上30以下のアルキル基、炭素数1以上30以下のアルケニル基、炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数7以上30以下のアルアルキル基、又は炭素数7以上30以下のアルキルアリール基が挙げられる。アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルアルキル基、及びアルキルアリール基は、一又は複数の実施形態において、置換基を有していてもよい。アルキル基は、一又は複数の実施形態において、直鎖アルキル基であってもよいし、分岐鎖アルキル基であってもよい。

1～30個の炭素原子を有する二価の置換基としては、一又は複数の実施形態において、炭素数1以上30以下のアルキレン基等が挙げられる。アルキレン基は、一又は複数の実施形態において、置換基を有していてもよい。アルキレン基は、一又は複数の実施形態において、直鎖アルキレン基であってもよいし、分岐鎖アルキレン基であってもよい。

【0030】

式(I)で表される亜リン酸エステル化合物としては、一又は複数の実施形態において、ジエチルヒドロゲンホスファイト、ビス(2-エチルヘキシル)ヒドロゲンホスファイト、ビス(トリデシル)ヒドロゲンホスファイト、ジラウリルヒドロゲンホスファイト、及びジオレイルヒドロゲンホスファイト、及びジフェニルヒドロゲンホスファイト等が挙げられる。

【0031】

式(II)で表される亜リン酸エステル化合物としては、一又は複数の実施形態において、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチル

10

20

30

40

50

ヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、及びトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

【0032】

式(III)で表される亜リン酸エステル化合物としては、一又は複数の実施形態において、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、及びテトラ(C₁₂₋₁₅アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト等が挙げられる。

【0033】

式(IV)で表される亜リン酸エステル化合物としては、一又は複数の実施形態において、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイトとビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトとの混合物、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(デシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及びジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト、テトラフェニル(テトラトリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、及び水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等が挙げられる。

【0034】

亜リン酸エステル化合物としては、一又は複数の実施形態において、石油プロセスにおける熱交換器のさらなる汚れ防止、及び/又は貯蔵タンクや薬注設備のさらなる腐食抑制の観点から、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリストアarylホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジエチルヒドロゲンホスファイト、ビス(2-エチルヘキシル)ヒドロゲンホスファイト、ビス(トリデシル)ヒドロゲンホスファイト、ジラウリルヒドロゲンホスファイト、ジオレイルヒドロゲンホスファイト又はこれらの組み合わせが好ましい。同様の観点から、亜リン酸エステル化合物としては、ホスホン酸型亜リン酸エステル化合物が好ましく、ジエチルヒドロゲンホスファイト、ビス(2-エチルヘキシル)ヒドロゲンホスファイト、ビス(トリデシル)ヒドロゲンホスファイト、ジラウリルヒドロゲンホスファイト、ジオレイルヒドロゲンホスファイト又はこれらの組み合わせがより好ましい。

【0035】

本開示において亜リン酸エステル化合物は、一又は複数の実施形態において、油溶性の亜リン酸エステル化合物であってもよい。

【0036】

亜リン酸エステル化合物は、一又は複数の実施形態において、一種類で使用してもよいし、複数種類を組み合わせ使用してもよい。

【0037】

プロセス流体に添加する亜リン酸エステル化合物の濃度としては、一又は複数の実施形態において、0.1~40ppm、0.1~25ppm、又は0.5~15ppmが挙げられる。本開示において「ppm」とは、プロセス流体を基準とする質量百万分率(質量ppm)を意味し、プロセス流体1kg当たりのチオリン酸エステル化合物の量(mg)をいう。

【0038】

[分散剤]

本開示の汚れ防止方法に使用する汚れ防止剤は、分散剤を含む。分散剤としては、コハク酸イミド化合物及びコハク酸エステル化合物が挙げられる。

【0039】

コハク酸イミド化合物は、熱交換器内に発生しうる汚れのH/C原子比が1.3を超え

10

20

30

40

50

る場合に使用される。H / C原子比が1.3を超える汚れが発生する又は発生しうるプロセス流体に亜リン酸エステル化合物と共にコハク酸イミド化合物を添加することにより、優れた汚れ防止効果を奏することができる。本開示の汚れ防止方法における一実施形態において、汚れのH / C原子比が1.3を超える場合に使用される汚れ防止剤は、他の汚れ防止剤を含んでもよく、その他の実施形態において、分散剤として実質的にコハク酸エステル化合物を含有しないか、分散剤が実質的にコハク酸イミド化合物のみからなる。

【0040】

コハク酸エステル化合物は、熱交換器内に発生しうる汚れのH / C原子比が1.3以下の場合に使用される。H / C原子比が1.3以下の汚れが発生する又は発生しうるプロセス流体に、亜リン酸エステル化合物と共にコハク酸エステル化合物を添加することにより、優れた汚れ防止効果を奏することができる。本開示の汚れ防止方法における一実施形態において、汚れのH / C原子比が1.3以下である場合に使用される汚れ防止剤は、他の汚れ防止剤を含んでもよく、その他の実施形態において、分散剤として実質的にコハク酸イミド化合物を含有しないか、分散剤が実質的にコハク酸エステル化合物のみからなる。

10

【0041】

コハク酸イミド化合物は、一又は複数の実施形態において、置換基としてアルケニル基及びアルキル基の少なくとも一方を有する。アルケニル基を有するコハク酸イミド化合物としては、一又は複数の実施形態において、コハク酸イミド基の少なくとも一つの炭素原子が長鎖アルケニル基で置換されたコハク酸イミド化合物、コハク酸イミド基の少なくとも一つの炭素原子が長鎖アルケニル基で置換され、かつ該コハク酸イミド基の窒素原子がアルキレンイミン基又はアミノアルキレン基で置換されたコハク酸イミド化合物、2つの長鎖アルケニル基置換コハク酸イミドのそれぞれの窒素原子が炭化水素鎖又は含窒素炭化水素鎖を介して結合したコハク酸イミド化合物等が挙げられる。長鎖アルケニル基としては、一又は複数の実施形態において、炭素数が8以上、9以上、10以上、12以上、15以上又は16以上のアルケニル基が挙げられる。炭化水素鎖としては、炭素数が2以上、4以上、10以上、12以上、15以上又は16以上の直鎖アルキレン基が挙げられる。含窒素炭化水素鎖としては、1以上又は2以上の窒素原子と、2以上、4以上、10以上、12以上、15以上又は16以上の炭素原子とを有する二価の置換基が挙げられる。含窒素炭化水素鎖としては、ジエチレンアミノ基、及びエチレンポリエチレンイミン基等が挙げられる。

20

30

【0042】

アルキル基を有するコハク酸イミド化合物としては、一又は複数の実施形態において、コハク酸イミド基の少なくとも一つの炭素原子が長鎖アルキル基で置換されたコハク酸イミド化合物、コハク酸イミド基の少なくとも一つの炭素原子が長鎖アルキル基で置換され、かつ該コハク酸イミド基の窒素原子がアルキレンイミン基又はアミノアルキレン基で置換されたコハク酸イミド化合物、2つの長鎖アルキル基置換コハク酸イミドのそれぞれの窒素原子が炭化水素鎖又は含窒素炭化水素鎖を介して結合したコハク酸イミド化合物等が挙げられる。長鎖アルキル基としては、一又は複数の実施形態において、炭素数が8以上、9以上、10以上、12以上、15以上又は16以上のアルキル基が挙げられる。

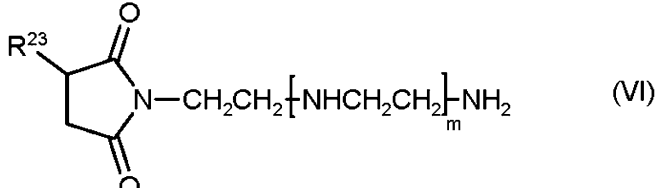
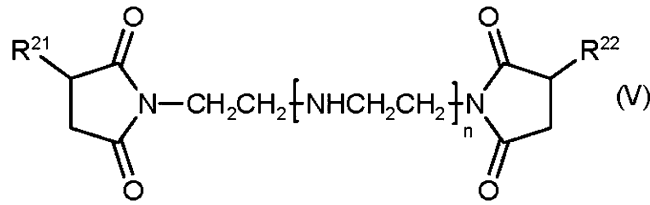
【0043】

アルケニル基及びアルキル基の少なくとも一方を有するコハク酸イミド化合物としては、一又は複数の実施形態において、下記式(V)～(VII)で表される化合物が挙げられる。

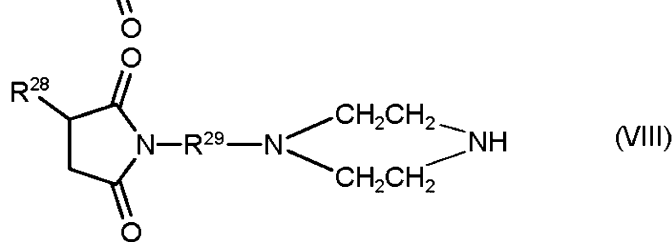
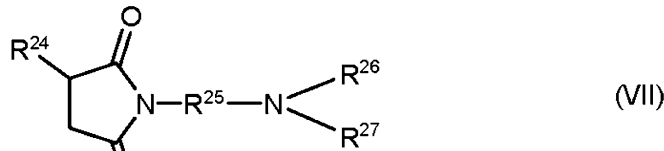
40

50

【化 2】



10



20

【 0 0 4 4 】

式 (V) において、 R^{21} 及び R^{22} は、数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルキル基、又は数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルケニル基を示し、 n は 0 ~ 8 の整数を示す。 R^{21} 及び R^{22} は、互いに同一でも異なってよい。

【 0 0 4 5 】

式 (VI) において、 R^{23} は、数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルキル基、又は数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルケニル基を示し、 m は 0 ~ 8 の整数を示す。

30

【 0 0 4 6 】

式 (VII) において、 R^{24} 、 R^{26} 及び R^{27} は、数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルキル基、又は数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルケニル基を示し、 R^{25} は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基である。 R^{26} 及び R^{27} は、互いに同一でも異なっていてもよい。

【 0 0 4 7 】

式 (VIII) において、 R^{28} は、数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルキル基、又は数平均分子量 300 以上 7000 以下のアルケニル基を示し、 R^{29} は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基である。

40

【 0 0 4 8 】

アルキル基及びアルケニル基の数平均分子量は、一又は複数の実施形態において、500 以上 5000 以下、500 以上 5000 未満、500 以上 4000 以下、700 以上 4000 以下、又は 800 以上 3500 以下である。

【 0 0 4 9 】

アルキル基及びアルケニル基は、一又は複数の実施形態において、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{28} としては、一又は複数の実施形態において、ポリエチレン基、ポリイソプロピル基、ポリイソブレン基、ポリブテン基、ポリイソブテン基、ポリブテニル基、及びポリイソブテニル基等が挙げられ、好ましくはポリブテニル基及びポリイソブテニル基等である。

50

【0050】

R²⁵及びR²⁹としては、一又は複数の実施形態において、メチレン基、エチレン基、プロピル基、及びイソプロピル基等が挙げられる。

【0051】

n及びmは、一又は複数の実施形態において、0、1、2、3、又は4である。式(V)における“-CH₂CH₂-[NHCH₂CH₂]_n-”及び式(VI)における“-CH₂CH₂-[NHCH₂CH₂]_m-”としては、エチレン基、ジエチレンアミノ基、及びエチレンポリエチレンイミン基等が挙げられる。

【0052】

コハク酸イミド化合物の重量平均分子量は、一又は複数の実施形態において、3,000~15,000、又は5,000~12,000である。コハク酸イミド化合物の重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーによるものであり、具体的には、実施例に記載の方法により測定できる。

10

【0053】

コハク酸イミド化合物は、一又は複数の実施形態において、一種類で使用してもよいし、複数種類を組み合わせ使用してもよい。

【0054】

プロセス流体に添加するコハク酸イミド化合物の濃度としては、一又は複数の実施形態において、0.1~50ppm、0.1~30ppm、又は1~25ppmが挙げられる。

【0055】

プロセス流体に添加する亜リン酸エステル化合物の濃度(含有量)(ppm)とコハク酸イミド化合物の濃度(含有量)(ppm)との比(亜リン酸エステル化合物の濃度:コハク酸イミド化合物の濃度)としては、一又は複数の実施形態において、5:1~1:5、3:1~1:4、2:1~1:3.5又は1:1~1:3が挙げられる。本開示の汚れ防止方法は、一又は複数の実施形態において、プロセス流体における亜リン酸エステル化合物の濃度(含有量)(ppm)とコハク酸イミド化合物の濃度(含有量)(ppm)との比(亜リン酸エステル化合物の濃度:コハク酸イミド化合物の濃度)が、5:1~1:5、3:1~1:4、2:1~1:3.5又は1:1~1:3となるように、プロセス流体に亜リン酸エステル化合物及びコハク酸イミド化合物を添加することを含む。

20

【0056】

コハク酸エステル化合物は、一又は複数の実施形態において、置換基としてアルケニル基を有する。アルケニル基を有するコハク酸エステル化合物は、一又は複数の実施形態において、長鎖アルケニル置換コハク酸エステル化合物等が挙げられる。長鎖アルケニル置換コハク酸エステル化合物は、一又は複数の実施形態において、長鎖アルケニル基を有する無水コハク酸とアルコール又は芳香族ヒドロキシル化合物とを酸性の触媒存在下で縮合反応させることにより調製できる。

30

【0057】

長鎖アルケニル基としては、一又は複数の実施形態において、炭素数が8以上、9以上、10以上、12以上、15以上、16以上又は20以上のアルケニル基が挙げられる。長鎖アルケニル基としては、一又は複数の実施形態において、ポリエチレン基、ポリプロピレン基、ポリイソブチレン基、及びポリブテン基等が挙げられる。

40

アルコールとしては、一又は複数の実施形態において、ヒドロキシル基を1~6個を有する炭素数が1~10のアルコール等が挙げられる。アルコールとしては、一又は複数の実施形態において、一価アルコール、及び多価アルコール等が挙げられる。アルコールとしては、一又は複数の実施形態において、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、ベンジルアルコール、オクタデカノール、エイコサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、マニトール、グルコース、ガラクトース、1,1,1-トリメチロールエタン、1

50

、1,1-トリメチロールプロパン、1,1,1-トリメチロールブタン、ペンタエリトリトール及びジペンタエリトリトール等が挙げられる。

芳香族ヒドロキシ化合物としては、一又は複数の実施形態において、フェノール、及びナフトール等が挙げられる。

【0058】

長鎖アルケニル置換コハク酸エステル化合物としては、一又は複数の実施形態において、ポリイソブテニルコハク酸エステル等が挙げられる。ポリイソブテニルコハク酸エステルにおけるポリイソブテニル基の炭素数としては、一又は複数の実施形態において、20～250、50～100又は60～90である。ポリイソブテニルコハク酸エステルの調製に使用するポリイソブテニル無水コハク酸の平均分子量としては、一又は複数の実施形態において、400～3000、600～1500又は800～1300である。

10

ポリイソブテニルコハク酸エステルとしては、一又は複数の実施形態において、ポリイソブテニルペンタエリスリトールコハク酸エステル等が挙げられる。

【0059】

コハク酸エステル化合物は、一又は複数の実施形態において、一種類で使用してもよいし、複数種類を組み合わせ使用してもよい。

【0060】

プロセス流体に添加するコハク酸エステル化合物の濃度としては、一又は複数の実施形態において、0.1～50ppm、0.1～30ppm、又は1～25ppmが挙げられる。

20

【0061】

プロセス流体に添加する亜リン酸エステル化合物の濃度(含有量)(ppm)とコハク酸エステル化合物の濃度(含有量)(ppm)との比(亜リン酸エステル化合物の濃度:コハク酸エステル化合物の濃度)としては、一又は複数の実施形態において、5:1～1:5、3:1～1:4、2:1～1:3.5又は1:1～1:3が挙げられる。本開示の汚れ防止方法は、一又は複数の実施形態において、プロセス流体における亜リン酸エステル化合物の濃度(含有量)(ppm)とコハク酸エステル化合物の濃度(含有量)(ppm)との比(亜リン酸エステル化合物の濃度:コハク酸エステル化合物の濃度)が、5:1～1:5、3:1～1:4、2:1～1:3.5又は1:1～1:3となるように、プロセス流体に亜リン酸エステル化合物及びコハク酸エステル化合物を添加することを含む。

30

【0062】

汚れ防止剤をプロセス流体に添加する場所は特に限定されない。汚れ防止剤の添加箇所は、一又は複数の実施形態において、上記の濃度の有効成分が、汚れ防止の対象の熱交換器に導入されうる場所が挙げられ、又は、対象の熱交換器の手前が挙げられる。汚れ防止剤は、一又は複数の実施形態において、連続添加してもよいし、間欠添加してもよい。

【0063】

本開示の汚れ防止方法は、一又は複数の実施形態において、定期清掃後(運転再開時)の熱交換器(初期状態の熱交換器)に、上記の汚れ防止剤を高濃度で含有するプロセス流体を熱交換器に供給する基礎処理を行うことを含んでもよい。比較的汚れが付着しやすい定期清掃後(運転再開時)の熱交換器に対する汚れの付着を効率よく抑制し、汚れの付着による熱交換器の性能低下を抑制できる。また、定期清掃後(運転再開時)に、高濃度の汚れ防止剤を用いた基礎処理を行うことにより、定常運転に移行した後の処理(定常処理)に使用する汚れ防止剤の使用量を低減することができうる。高濃度としては、一又は複数の実施形態において、定常処理に使用される汚れ防止剤の濃度よりも高い濃度のことをいう。

40

【0064】

図1は、常圧蒸留塔を備える石油精製処理装置の一例を示すブロック図である。この石油精製処理装置では、ポンプ9を介して供給された原油は、予熱交1(熱交換器1)で110～140に加熱され、脱塩装置2で脱塩される。その後、予熱交3(熱交換器3)で150～180に加熱された後、プレフラッシュタワー4へ送られ低沸点ガス分が分

50

離される。そして、予熱交 5（熱交換器 5）及び予熱交 6（熱交換器 6）によって 240～280 に加熱され、加熱炉 7 で 350～380 に加熱されて、常圧蒸留塔 8 に導入される。常圧蒸留塔 8 の塔底から缶出液はポンプ 10 を介して熱交換器 5 及び 6 に熱源として送られる。

【0065】

本開示の汚れ防止方法は、一又は複数の実施形態において、図 1 に示す石油精製処理装置における予熱交 3（熱交換器 3）、予熱交 5（熱交換器 5）及び/又は予熱交 6（熱交換器 6）の汚れの防止に用いることができる。

【0066】

図 1 の石油プロセスの熱交換器 5 及び 6 において本開示の汚れ防止方法を行う場合、薬剤の添加場所としては、限定されない一又は複数の実施形態において、熱交換器 5 及び 6 の手前である図 1 の矢印 A で示す場所が挙げられるが、さらに手前の矢印 C で示す場所であってもよい。図 1 の熱交換器 5 及び 6 において、加熱側で本開示の汚れ防止方法を行う場合、薬剤の添加場所としては、限定されない一又は複数の実施形態において、熱交換器 5 及び 6 の手前である図 1 の矢印 B で示す場所が挙げられる。本開示における薬剤の添加場所は、上記個所に限定されず、例えば、脱塩装置 2 の前（脱塩装置 2 の上流側）（例えば、脱塩装置 2 の前に配置された熱交換器 1 の前（熱交換器 1 の上流側））である図 1 の矢印 D で示す場所であってもよい。

【0067】

本開示はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

[1] 汚れ防止剤を用いた石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法であって、前記汚れ防止剤は、亜リン酸エステル化合物と分散剤とを含み、前記分散剤は、コハク酸イミド化合物及びコハク酸エステル化合物からなる群から選択され、

前記汚れ防止方法は、

前記熱交換器の汚れにおける炭素に対する水素の原子量比（H/C 原子比）を測定すること、

前記 H/C 原子比に基づいて汚れ防止剤を選択すること、

前記選択された汚れ防止剤をプロセス流体に添加すること、及び

前記汚れ防止剤を添加したプロセス流体を、前記熱交換器に送液することを含み、

前記汚れ防止剤の選択は、

前記熱交換器の汚れの H/C 原子比が 1.3 を超える場合は、前記分散剤としてコハク酸イミド化合物を含む汚れ防止剤を選択し、

前記熱交換器の汚れの H/C 原子比が 1.3 以下である場合は、前記分散剤としてコハク酸エステル化合物を含む汚れ防止剤を選択することを含む、汚れ防止方法。

[2] 汚れ防止剤を用いた石油プロセスにおける熱交換器の汚れ防止方法であって、

前記熱交換器の汚れの H/C 原子比が 1.3 を超える場合は、亜リン酸エステル化合物とコハク酸イミド化合物とを含む汚れ防止剤をプロセス流体に添加し、前記熱交換器の汚れの H/C 原子比が 1.3 以下である場合は、亜リン酸エステル化合物とコハク酸エステル化合物とを含む汚れ防止剤をプロセス流体に添加すること、及び

前記汚れ防止剤を添加したプロセス流体を、前記熱交換器に送液することを含む、汚れ防止方法。

[3] 熱交換器に供給されるプロセス流体における前記亜リン酸エステル化合物と前記分散剤との濃度（含有量）（ppm）の比が、5:1～1:5 となるように、前記汚れ防止剤を前記プロセス流体に添加することを含む、[1] 又は [2] に記載の汚れ防止方法。

[4] 熱交換器に供給されるプロセス流体における亜リン酸エステル化合物の濃度が 0.1～40 ppm となるように、前記亜リン酸エステル化合物を前記プロセス流体に添加することを含む、[1] から [3] のいずれかに記載の汚れ防止方法。

[5] 熱交換器に供給されるプロセス流体における分散剤の濃度が 0.1～50 ppm となるように、前記分散剤を前記プロセス流体に添加することを含む、[1] から [4] のいずれかに記載の汚れ防止方法。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

以下、実施例を用いて本開示をさらに説明する。ただし、本開示は以下の実施例に限定して解釈されない。

【実施例】

【 0 0 6 9 】

〔 薬 剤 〕

亜リン酸エステル：式（ I ）で表される亜リン酸エステル化合物（油溶性）

コハク酸イミド：式（ V ）で表されるコハク酸イミド化合物、分子量 1 0 , 0 0 0

コハク酸エステル：ポリアルケニル置換コハク酸エステル化合物、分子量 1 0 , 0 0 0

【 0 0 7 0 】

上記化合物の分子量は重量平均分子量であって、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定できる。測定条件は以下のとおりである。

測定条件

カラム：スチレン - ジビニルベンゼン架橋ゲル

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：0 . 7 m l / m i n

カラム温度：4 0

【 0 0 7 1 】

〔 原油サンプルの A P I 度の測定 〕

三種類の原油サンプル（原油 1 ~ 3 ）を準備した。原油の A P I 度を J I S K 2 2 4 9（原油及び石油製品 - 密度の求め方 - ）により決定し、性状を A P I 度に基づき定められた基準により下記表に示すように分類した。

【表 1】

原油	API	分類
原油1	39° ≤	超軽質
原油2	34~38.99°	軽質
原油3	30~33.99°	中質

【 0 0 7 2 】

〔 汚れ（ファウリング）防止試験 〕

汚れ（ファウリング）防止試験は、石油精製用薬剤の汚れ防止効果を調べたための試験であり、汚れを付着させるための試験部材として、図 2 に示す加熱管（ヒートロッド）2 1 を使い、加熱管を油に接触させて、その汚れの付着状況を測定することにより行うものである。この加熱管 2 1 は、J I S K 2 2 7 6 に規定された熱安定度試験器に使用されるものであり、軟鋼製で端部 2 1 a、2 1 b が大径とされ、中間部 2 1 c が小径とされた、くびれた管形状をなしている。この加熱管 2 1 を図 3 に示す管形状の加熱管保持器 2 2 の中へ挿入する。加熱管保持器 2 2 の上部及び下部には流入管 2 3 a と流出管 2 3 b とが接続されており、加熱管 2 1 の中央部には熱電対 2 4 が挿入されており、温度調節器（図示せず）により、熱電対 2 4 によって感知される温度が所定の温度となるように、加熱管 2 1 の両部 2 1 a、2 1 b から電流を流すことが可能とされている。流入管 2 3 a は、評価を行うサンプルが入ったタンク（図示せず）と接続されている。試験装置は、上述の加熱管 2 1 を備えたアルコア（A l c o r）社製の H o t L i q u i d P r o c e s s S i m u l a t o r 試験器を用いた。

【 0 0 7 3 】

前記試験装置により、下記条件のように加熱管 2 1 を加熱し、タンク内のサンプルを流入管 2 3 a から導入して、試験を行った。なお、タンク内で仕切られているため戻ったサンプルは混合しない。

〔 加熱条件 〕

加熱管 2 1 の温度：3 5 0 ~ 3 6 0 （ 2 0 分かけて昇温 ）
 タンク、ライン、ポンプの温度：1 0 0
 サンプル量：5 0 0 m l
 サンプル導入流速：1 m l / 分
 系内圧力：5 0 0 ~ 6 0 0 p s i （ 窒素で圧力調整 ）
 試験時間：5 時間

【 0 0 7 4 】

[原油サンプルにおける汚れの H / C 原子比の決定]

原油サンプルを入手したプラントの熱交換器の汚れを採取し、採取した汚れを、J I S M 8 8 1 9（石炭類及びコークス類 - 機器分析装置による元素分析方法）に準拠して元素分析を行い、炭素原子及び水素原子を定量した。得られた測定値を用いて、各原油サンプルを入手したプラントの汚れにおける炭素に対する水素の原子量比（H / C）を得た。元素分析は、具体的には、試料（汚れ）を酸素又は酸素含有キャリアーガス気流中で燃焼させ、生成するガスを触媒及び還元剤を用いて二酸化炭素、水蒸気及び窒素に変化させた後、それらをガス分析部に導いて各成分を測定し、得られた測定値を J I S M 8 8 1 9 に記載された式を用いて無水試料に対する質量百分率を求め、炭素及び水素を定量した。その結果を下記表に示す。

10

【表 2】

原油	分類	H/C原子比
原油1	超軽質	1.4
原油2	軽質	1.2
原油3	中質	1.5

20

【 0 0 7 5 】

[試験用サンプル調製]

下記表 1 に示す薬剤を、亜リン酸エステル化合物及び分散剤の濃度がそれぞれ 1 0 p p m 及び 2 0 p p m となるように原油サンプル 1 ~ 3 に添加することにより試験用サンプルを調製した。

30

【 0 0 7 6 】

[薬剤を添加した試験用サンプルを用いた汚れ（ファウリング）防止試験]

調製した試験用サンプルを用いて、上記 [汚れ（ファウリング）防止試験] を行った。汚れ防止効果は、サンプルの出口温度変化（ t ）に基づき、下記の評価基準で評価した。その結果を下記表に示す。なお、B L A N K 1 ~ 3 としては、原油サンプル 1 ~ 3（薬剤の添加なし）を用いた。

[サンプルの出口温度変化： t]

流出管 2 3 b（加熱部出口）における試験開始後最高温度のサンプル温度と、5 時間経過後のサンプル温度の温度変化（ t ）を測定した。加熱管 2 1 に汚れが付着するほど、 t が大きくなる。

40

評価基準 A : t が 5 以下
 B : t が 5 を超え 8 未満
 C : t が 8 以上 1 5 未満
 D : t が 1 5 以上

【 0 0 7 7 】

50

【表 3】

	汚れの H/C原子比	原油 サンプル		分散剤	評価
実施例1	1.5	原油3 (中質)	亜リン酸エステル	コハク酸イミド	A
比較例1			亜リン酸エステル	コハク酸エステル	C
BLANK1			—	—	C
実施例2	1.4	原油1 (超軽質)	亜リン酸エステル	コハク酸イミド	A
比較例2			亜リン酸エステル	コハク酸エステル	C
BLANK2			—	—	D
実施例3	1.2	原油2 (軽質)	亜リン酸エステル	コハク酸エステル	A
比較例3			亜リン酸エステル	コハク酸イミド	C
BLANK3			—	—	D

【0078】

上記表に示すように、汚れのH/C原子比が1.3を超える場合、亜リン酸エステルとコハク酸イミドとを含む汚れ防止剤を使用することにより、亜リン酸エステルとコハク酸エステルとを含む汚れ防止剤を使用した場合と比較して、優れた汚れの付着抑制効果が得られた。また、汚れのH/C原子比が1.3以下の場合、亜リン酸エステルとコハク酸エステルとを含む汚れ防止剤を使用することにより、亜リン酸エステルとコハク酸イミドとを含む汚れ防止剤を使用した場合と比較して、優れた汚れの付着抑制効果が得られた。

原油3は中質のため、原油の性状に応じた汚れ防止剤の選択では、アスファルテンを主体とする汚れに効果的であるコハク酸エステルの効果が期待されたが、分散剤としてコハク酸イミドを併用した方が優れた汚れの付着抑制効果が得られた。この原油を処理している実機（熱交換器）における汚れのH/C原子比は1.5であり、必ずしも原油の性状とは一致しないことが確認された。

よって、熱交換器の汚れにおけるH/C原子比を測定し、得られたH/C原子比に応じて汚れ防止剤（特に分散剤）を使い分けることによって、より効率よく汚れを防止できることが確認できた。

10

20

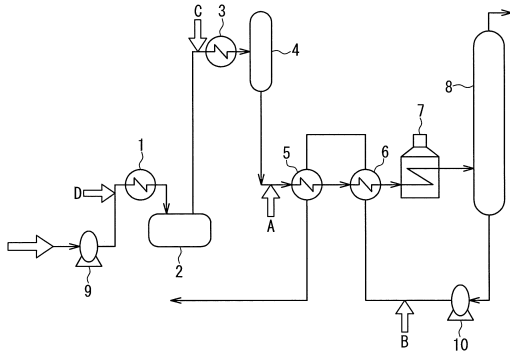
30

40

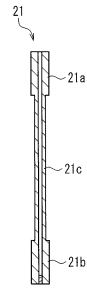
50

【図面】

【図 1】

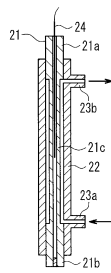


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

7号 株式会社片山化学工業研究所内

審査官 森 健一

- (56)参考文献 国際公開第2018/207708(WO, A1)
特開2010-163539(JP, A)
特開平01-247488(JP, A)
特表2013-505338(JP, A)
特表2008-506818(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C10G 7/10
C10G 75/04