



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103210064 A

(43) 申请公布日 2013.07.17

(21) 申请号 201180055049.1

C10G 19/00 (2006.01)

(22) 申请日 2011.11.14

C10G 31/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

3111/MUM/2010 2010.11.15 IN

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.05.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IN2011/000786 2011.11.14

(87) PCT申请的公布数据

W02012/066566 EN 2012.05.24

(71) 申请人 多尔夫凯塔尔化学制品(I)私人有限公司

地址 印度孟买

(72) 发明人 马赫什·苏布拉马尼亚姆

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 刘培培 黎艳

(51) Int. Cl.

C10G 17/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

用于从含有环烷酸钙的原油中去除钙的添加剂和方法

(57) 摘要

本发明提供了一种在低 pH 值及高 pH 值时，从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的添加剂和方法。具体地，本发明提供了一种在碱性条件下以及变化范围约为 5 至 11 的低 pH 值和高 pH 值时，从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的添加剂和方法。

1. 一种添加剂,用于在碱性条件下和 pH 值变化范围为大约 5 至 11 时,从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙,其中,所述添加剂是乙醛酸。
2. 根据权利要求 1 所述的添加剂,其特征在于,原油或其混合物或洗涤水的碱性条件是由于选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物中的一种或多种化合物的存在而导致的。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的添加剂,其特征在于, pH 值的变化范围约为 6-11。
4. 根据前面权利要求 1-3 中的任意一项所述的添加剂,其特征在于, pH 值的变化范围约为 7-11。
5. 根据前面权利要求 1-4 中的任意一项所述的添加剂,其特征在于, pH 值的变化范围约为 9-11。
6. 根据前面权利要求 1-5 中的任意一项所述的添加剂,其特征在于,所述 pH 值是原油处理系统中使用的用于脱盐的洗涤水的 pH 值。
7. 一种在碱性条件下和 pH 值变化范围约为 5 至 11 时、从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的方法,其特征在于,添加至原油或其混合物或用于脱盐的洗涤水中的添加剂是乙醛酸。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,原油或其混合物或洗涤水的碱性条件是由于选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物的一种或多种化合物的存在而导致的。
9. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法,其特征在于, pH 值的变化范围约为 6-11。
10. 根据前面权利要求 7-9 中任意一项所述的方法,其特征在于, pH 值的变化范围约为 7-11。
11. 根据前面权利要求 7-10 中任意一项所述的方法,其特征在于, pH 值的变化范围约为 9-11。
12. 根据前面权利要求 7-11 中任意一项所述的方法,其特征在于, pH 值是原油处理系统中使用的用于脱盐的洗涤水的 pH 值。
13. 根据前面权利要求 7-12 中任意一项所述的方法,其特征在于,将所述添加剂添加至原油相或用于脱盐的洗涤水中。
14. 乙醛酸用于在碱性条件下和 pH 值变化范围约为 5-11 时、从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的用途。
15. 根据权利要求 14 所述的乙醛酸的用途,其特征在于,原油或其混合物或洗涤水的碱性条件是由于选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物的一种或多种化合物的存在而导致的。
16. 根据权利要求 14 或 15 所述的乙醛酸的用途,其特征在于, pH 值的变化范围约为 6-11。
17. 根据前面利要求 14-16 中任意一项所述的乙醛酸的用途,其特征在于, pH 值的变化范围约为 7-11。
18. 根据前面利要求 14-17 中任意一项所述的乙醛酸的用途,其特征在于, pH 值的变化范围约为 9-11。
19. 根据前面利要求 14-18 中任意一项所述的乙醛酸的用途,其特征在于, pH 值是原油处理系统中使用的用于脱盐的洗涤水的 pH 值。

20. 根据前面利要求 14-19 中任意一项所述的方法,其特征在于,将所述添加剂添加至原油相或用于脱盐的洗涤水中。

21. 根据前面任意一项权利要求所述的添加剂,其特征在于,乙醛酸可通过 CAS No. 298-12-4 来识别。

22. 根据前面任意一项权利要求所述的添加剂,其特征在于,乙醛酸用量的变化范围为,钙与乙醛酸的摩尔比约为 1:1 ~ 1:3。

23. 根据前面任意一项权利要求所述的添加剂,其特征在于,在原油或用于脱盐的洗涤水中乙醛酸用量约为 1 ~ 2000ppm。

24. 一种用于从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的添加剂,其特征在于,所述添加剂是乙醛酸,且在以下条件下有效:

- a) 洗涤水的碱性条件;
- b) 洗涤水的 pH 值为 6 或大于 6;
- c) 脱盐混合液的 pH 值为 6 或大于 6;
- d) 洗涤水或脱盐系统的 pH 值变化范围约为 6-11。

用于从含有环烷酸钙的原油中去除钙的添加剂和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从含有环烷酸钙的原油中去除钙的添加剂和方法，其中添加剂对原油处理系统中使用的用于脱盐的洗涤水的低 pH 和高 pH 同样有效地去除钙。

[0002] 具体地，本发明涉及从含有环烷酸钙的原油中去除钙的添加剂和方法，其中添加剂在碱性条件(alkaline conditions)和原油处理系统使用的脱盐洗涤水的 pH 变化范围约为 5-11，优选 6-11，更优选 7-11，更优选 9-11 时，能有效地去除钙。

背景技术

[0003] DOBA 是原产于西非乍得地区的一种高酸原油。已知 DOBA 含有环烷酸钙且其含量范围约为 150-700ppm。通常提供的 DOBA 原油中，环烷酸钙的含量约为 250-300ppm。

[0004] DOBA 是重高酸原油，其样品总酸值 [TAN] 范围为 4.0mgKOH/gm 样品以上不等，且美国石油学会比重指数(API)约是 19。DOBA 中硫含量非常低，几乎为零。

[0005] DOBA 是含有大量残留物的典型原油，为了适当的混合，通常国际上，炼油厂将其与轻质原油或凝析油混合，以使所得混合物的 API 指数提高至超过 30。这种与轻质原油或凝析油的混合可有助于产生足够多的轻馏分，以帮助达到原油蒸馏装置的产率。绝大多数选择的这些轻质原油或凝析油中硫含量非常低，几乎为零，也就说总体的硫含量仍非常低。此外，在这些类型的混合物中，不存在相对比较多数量的油溶性 H₂S。

[0006] 本发明的发明人已观察到，如果环烷酸钙溶于有机溶剂中形成的溶液，例如钙含量约为 2247ppm 的甲苯用相同重量的水通过加热处理至约 130°C，即相当于原油中硫含量低至几乎为零或者说在自生压力的帕尔高压釜内不存在硫化合物，然后在分液漏斗中分成有机层和水层，那么在水存在或者硫含量几乎低至零(小于 0.2%)的界面处没有形成黑色层。当通过蒸发甲苯来干燥分离出的有机层时，发现其酸值非常低，约为 48.36 (mg KOH/gm)。低酸值表明在仅有水存在或硫含量几乎低至零(小于 0.2%)时，环烷酸钙没有明显水解。

[0007] 本发明的发明人已注意到，当用本领域已知的添加剂，例如乙醇酸处理 DOBA 或其含有无硫或硫含量很低(小于 0.2%)的环烷酸钙的混合物时，不会妨碍从所述 DOBA 原油或其混合物中去除包括钙的金属。

[0008] 但是，本发明的发明人已通过实验发现，即使硫含量低至几乎为零，乙醇酸从含有环烷酸钙的原油中去除钙的效率仍非常低，如果由于用于脱盐的洗涤水中氢氧化铵或氨或其它含氮化合物的存在，原油的 pH 增加至约 6 或 11 时，其效率会令人惊讶地进一步降低。

[0009] 本发明的发明人还观察到，当用本领域已知的添加剂，例如苹果酸处理 DOBA 或其含有无硫或硫含量很低(小于 0.2%)的环烷酸钙的混合物时，不会妨碍从该 DOBA 原油或其混合物中去除包括钙的金属。

[0010] 但是，本发明的发明人已通过实验发现，即使硫含量低至几乎为零，苹果酸从含有环烷酸钙的原油中去除钙的效率仍非常低，如果由于用于脱盐的洗涤水中氢氧化铵或氨或其它含氮化合物的存在，原油的 pH 增加至约 6 或 9 或 11 时，其效率会令人惊讶地进一步降

低。

[0011] 发明人的上述发现确认现有技术添加剂—乙醇酸和苹果酸对从 DOBA 原油中去除钙有效,但是效率非常低,且如果原油或洗涤水的 pH 增加至约 6 或约 9 或约 11 时,该效率会令人惊讶地进一步降低。

[0012] 发明人还发现现有技术的添加剂—马来酸酐、柠檬酸以及 D- 葡糖酸从 DOBA 原油中去除钙的效率非常低,尤其是当原油或洗涤水的 pH 增加约 6 或优选增加至约 9 或约 11 时。

[0013] 因此,工业处理 DOBA 或其含有硫含量低至几乎为零的环烷酸钙的混合物时,当在用于脱盐的洗涤水的 pH 约为 6 至约 11 时,从这种油或其混合物中去除钙会面临严重的问题。

[0014] 本发明解决的问题

[0015] 因此,本发明要解决的问题是提供从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的添加剂和方法,在低 pH 和高 pH 中,特别是在原油处理系统中用于脱盐的洗涤水的碱性条件 (alkaline conditions) 下,该方法和添加剂对从原油或其混合物中去除钙离子同样有效。

[0016] 鉴于以上目的,发明人试图解决上述已知添加剂乙醇酸(一元碱性羟基酸)、苹果酸(二元羟基酸)、马来酸酐和 D- 葡糖酸的工业问题,并发现当使用含有乙醇酸或苹果酸或马来酸酐或 D- 葡糖酸等添加剂的等量的水处理环烷酸钙的甲苯溶液时,这些酸从含有环烷酸钙的原油中去除钙的效率非常低,如果原油(用于脱盐的洗涤水)的 pH 增加至约 6 或约 9 或约 11 时该效率会令人吃惊地进一步降低。

[0017] 通过以上描述可以理解,现有技术的添加剂对从 DOBA 原油中去除钙有效,但是效率非常低,如果原油或洗涤水的 pH 增加至约 6 或约 9 或约 11 时,该去除钙的效率还会进一步降低。

[0018] 本发明的需求

[0019] 目前还不清楚乙醇酸、苹果酸、马来酸酐和 D- 葡糖酸从含有环烷酸钙的原油中去除钙的效率的降低的机理,尤其是用于脱盐的洗涤水的碱性条件以及 pH 的变化范围为约 5-11,优选约 6-11,更优选约 7-11,更优选约 9-11 时,乙醇酸、苹果酸、马来酸酐和 D- 葡糖酸从含有环烷酸钙的原油中去除钙的效率的进一步降低的机理。然而,在用于脱盐的洗涤水的碱性条件下,从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的问题仍然未被解决。

[0020] 因此,需要一种从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的添加剂和方法,在用于脱盐的洗涤水的碱性条件下或原油处理系统中用于脱盐的洗涤水的 pH 的变化范围约为 5-11 时,优选约 6-11,更优选约 7-11,更优选约 9-11 时,该添加剂和方法可有效去除钙。

[0021] 本发明的目的和优点

[0022] 因此,本发明主要目的是提供一种添加剂和其使用方法,在原油处理系统中使用的用于脱盐的洗涤水的低 pH 和高 pH 的条件下,它能有效从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙。

[0023] 具体地,本发明主要目的是提供一种添加剂和其使用方法,它在用于脱盐的洗涤水的碱性条件和 pH 变化范围约为 5-11 时,能有效地从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙。

[0024] 在另一个具体实施例中,本发明的目的是提供添加剂和其使用方法,在用于脱盐

的洗涤水的碱性条件下和 pH 变化范围约为 5-11, 优选约 6-11, 更优选约 7-11, 更优选约 9-11 时, 它能有效地从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙, 其中碱性条件可能是由于选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物中的化合物的存在。

[0025] 结合实施例和附图, 通过阅读以下说明书, 本发明的其它目的和优点将会变得更明白, 其中实施例和附图不是为了限制本发明的范围。

具体实施方式

[0026] 为了解决现有技术的上述工业问题, 本发明的发明人发现, 当水存在的条件下, 用乙醛酸作为添加剂处理含有环烷酸钙的原油或其混合物时, 不仅在低 pH 时从原油及其混合物中去除钙, 而且令人惊讶的和有效的是在原油处理系统使用的用于脱盐的洗涤水的高 pH 约 6-11 时, 优选约 7-11, 更优选约 9-11 时也能从原油及其混合物中去除钙, 同时不会造成任何问题。

[0027] 此外, 本发明涉及在低 pH 和高 pH 都能从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的添加剂, 其中所述添加剂是乙醛酸。

[0028] 在另一个实施例中, 本发明涉及在低 pH 和高 pH 都能从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的方法, 其中添加至原油或其混合物或用于脱盐的洗涤水中的添加剂是乙醛酸。

[0029] 在另一个实施例中, 本发明涉及在低 pH 值和高 pH 值时, 从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的乙醛酸的用途。

[0030] 根据本发明一个实施例, 可将乙醛酸添加至或与原油或其混合物或用于脱盐的洗涤水混合。

[0031] 可以指出发明人特别发现, 即使硫含量低至几乎为零, 现有技术已知的添加剂从含有环烷酸钙的原油中去除钙的效率仍非常低, 如果由于碱性条件, 原油的 pH 增加至约 7 或 9 或 11, 该效率会令人吃惊地进一步降低, 这可能是由于选自用于脱盐的洗涤水中的氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物的化合物的存在。

[0032] 为了解决现有技术的上述工业问题, 本发明的发明人发现在水存在和在碱性条件下, 当使用乙醛酸作为添加剂处理含有环烷酸钙的原油或其混合物时, 令人惊讶和意外的是, 即使在碱性条件下原油处理混合物的 pH 增加至约 7 或 9 或 11, 它仍能从原油或其混合物中的去除钙, 且不会造成任何问题, 其中所述碱性条件可能是由于选自用于脱盐的洗涤水中的氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物的化合物的存在。

[0033] 因此, 在优选实施例中, 本发明涉及一种在碱性条件和 pH 变化范围约为 5-11 时, 用于从原油或其含有环烷酸钙混合物中去除钙的添加剂, 其中所述添加剂是乙醛酸。

[0034] 根据本发明的一个优选实施例, 原油处理系统(原油或其混合物或洗涤水)的碱性条件是由于选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物中的一种或多种化合物的存在。

[0035] 根据本发明的一个优选实施例, pH 的变化范围约为 6-11。

[0036] 根据本发明的一个优选实施例, pH 的变化范围更优选约为 7-11。

[0037] 根据本发明的一个优选实施例, pH 的变化范围更优选约为 9-11。

[0038] 根据本发明的一个优选实施例, 所述的 pH 是原油处理系统中用于脱盐的洗涤水的 pH 值。

[0039] 在另一个实施例中，本发明还涉及一种在碱性条件和 pH 变化范围约为 5-11 时，用于从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的方法，其中添加至原油或其混合物或用于脱盐的洗涤水中的添加剂是乙醛酸。

[0040] 根据本发明的一个优选实施例，原油处理系统(原油或其混合物或洗涤水)的碱性条件是由于选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物中的一种或多种化合物的存在。

[0041] 根据本发明的一个优选实施例，pH 的变化范围约为 6-11。

[0042] 根据本发明的一个优选实施例，pH 的变化范围更优选约为 7-11。

[0043] 根据本发明的一个优选实施例，pH 的变化范围更优选约为 9-11。

[0044] 根据本发明的一个优选实施例，所述的 pH 是原油处理系统中用于脱盐的洗涤水的 pH 值。

[0045] 根据本发明的一个优选实施例，将添加剂添加至原油相或用于脱盐的洗涤水中。

[0046] 在另一个实施例中，本发明还涉及乙醛酸用于在碱性条件下、pH 变化范围约为 5-11 时，从含有环烷酸钙的原油或其混合物中去除钙的应用。

[0047] 根据本发明的一个优选实施例，原油处理系统(原油或其混合物或洗涤水)的碱性条件是由于选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物中的一种或多种化合物的存在。

[0048] 根据本发明的一个优选实施例，pH 的变化范围约为 6-11。

[0049] 根据本发明的一个优选实施例，pH 的变化范围更优选约为 7-11。

[0050] 根据本发明的一个优选实施例，pH 的变化范围更优选约为 9-11。

[0051] 根据本发明的一个优选实施例，所述的 pH 是原油处理系统中用于脱盐的洗涤水的 pH 值。

[0052] 根据本发明的一个优选实施例，将添加剂添加至原油相或用于脱盐的洗涤水中。

[0053] 根据本发明的一个优选实施例，乙醛酸可通过 CAS No. 298-12-4 来识别。

[0054] 根据本发明的一个优选实施例，乙醛酸使用量的变化范围约为钙与乙醛酸的摩尔比为 1:1 ~ 1:3。

[0055] 根据本发明的一个优选实施例，乙醛酸在原油或其混合物或用于脱盐的洗涤水中使用量的变化范围约为 1 ~ 2000ppm。

[0056] 发明人发现即使高至约 500ppm 的少量的选自氢氧化铵、氨、含氮化合物和碱性化合物中的一种或多种化合物也能使其它酸失活，但是令人惊奇和意外的是，这不能使乙醛酸(本发明的添加剂)失活(使不活动)。

[0057] 因此，根据本发明的一个或多个优选实施例，本发明更适用于以下的条件：

[0058] a) 洗涤水的碱性条件；

[0059] b) 洗涤水的 pH 优选为 6 或大于 6，更优选 9 或大于 9；

[0060] c) 脱盐混合液的 pH 为 6 或大于 6，优选约为 6-9；

[0061] d) 由于碱性条件，洗涤水或脱盐系统的 pH 变化范围约为 6-11。

[0062] 可以指出，碱性条件可通过选自氨、氢氧化铵、含氮化合物、胺化合物和碱性化合物中的一种或多种化合物来实现。

[0063] 可以指出，可通过任意已知的方法进行从原油或洗涤水中去除钙的处理。

[0064] 根据本发明的一个实施例，处理过程可通过以下描述的实施例来实现。文中描述的这些参考实施例的目的是为了描述和声明，在碱性条件下从含有环烷酸钙的原油中去除

钙的方法。

[0065] 根据本发明的一个实施例,通过将反应混合物加热至约 130℃来进行上述处理,该处理用于描述和声明从含有环烷酸钙的原油中去除钙的方法。

[0066] 现在通过发明人进行的以下实验研究说明本发明,为了解释本发明的最佳模式、而不是为了限制本发明的范围,纳入这些实验研究。

[0067] 发明的实施例

[0068] 在以下实验研究中,将每种添加剂—乙醛酸(本发明的添加剂)、乙醇酸、苹果酸、马来酸酐和 D- 葡糖酸(现有技术添加剂)单独与环烷酸钙(Ca- 环烷酸)的甲苯溶液加入至不锈钢高压灭菌器,并在 130℃反应。

[0069] 根据本发明的一个实施例,在甲苯中制备 Ca- 环烷酸溶液,随后加入挑选的添加剂和未经 pH 调节(为本发明的添加剂,以及现有技术的添加剂—乙醇酸和苹果酸)的超纯水和经 pH 调节的超纯水(本发明的添加剂和现有技术添加剂—乙醇酸、苹果酸、马来酸酐和 D- 葡糖酸)。将产生的单个溶液加热至 130℃维持 10min、20min 和 30min,接着冷却至室温。将产生的单个溶液倒入分液漏斗并振摇。形成上下两层,上层是烃层,下层是水层。使用电感耦合等离子体 [ICP] 分析上层的钙含量,并对上层的干燥样品进行酸值的分析。

[0070] 根据实验研究的优选方法,在烃层中,甲苯中约 75g 的 Ca- 环烷酸盐中钙的含量约为 2247ppm,约 75g 的去离子水含有的所选添加剂的含量见表 I、II、III 和 IV,其中所选添加剂的含量以反应 10 分钟、20 分钟和 30 分钟时的 100% 活性形式表示。

[0071] 在实验 4-8[表 II]、9-11[表 III] 和 12-14[表 IV] 的情况下,去离子水中添加剂溶液的 pH 用氢氧化铵调节至 9。

[0072] 未经 pH 调节、处理 10 分钟的实验结果展示于表 -I,经 pH 调节至 pH9、处理 10 分钟的实验结果展示于表 -II,处理 20 分钟的实验结果展示于表 -III,处理 30 分钟的实验结果展示于表 -IV。

[0073] 因为本发明的添加剂去除钙的效率大于 99%,所以没有进行未经 pH 调节的,20 分钟和 30 分钟的处理的进一步的实验。

[0074] 实验 1、2 和 3 是未经 pH 调节的 [表 -I] :

[0075] 发现未经 pH 调节的、在添加所选的添加剂之后用于提取的水的 pH 如下:

[0076] 发现乙醛酸的 pH 为 2.17;

[0077] 发现乙醇酸的 pH 为 2.52;和

[0078] 发现苹果酸的 pH 为 2.3;

[0079] 表 -I

[0080]

实验编号	添加剂	添加剂的重量 (gm)	酸值 (mg 氢氧化钾/gm)	上层中 Ca 的含量 (ppm)	% Ca 的去除效率
1	乙醛酸 [本发明]	0.62	213.40	9	99.6
2	乙醇酸 [现有技术]	0.64	165	465	79.3
3	苹果酸 [现有技术]	0.5645	174	368	83.6

[0081] 实验 4、5、6、7 和 8, 处理 10 分钟和经 pH 调节至 pH9 [表 -II] :

[0082] 表 -II

[0083]

实验编号	添加剂	添加剂的重量 (gm)	酸值 (mg 氢氧化钾/gm)	上层中 Ca 的含量 (ppm)	% Ca 的去除效率
4	乙醛酸 [本发明]	0.62	121.06	867	61.4
5	乙醇酸 [现有技术]	0.64	94.36	1481	34
6	苹果酸 [现有技术]	0.5645	101.93	1291	42.5
7	马来酸酐 [现有技术]	0.413	66.8	1691	24.7
8	D-葡萄糖酸 [现有技术]	1.65	111.5	1315	41.5

[0084] 实验 9、10 和 11, 处理 20 分钟和经 pH 调节至 pH9 [表 -III] :

[0085] 表 -III

[0086]

实验编号	添加剂	添加剂的重量(gm)	酸值(mg 氢氧化钾/gm)	上层中 Ca 的含量(ppm)	% Ca 的去除效率
9	乙醛酸 [本发明]	0.62	137.42	644	71.3
10	乙醇酸 [现有技术]	0.64	96.43	1467	34.7
11	苹果酸 [现有技术]	0.5645	105.19	1261	46.86

[0087] 实验 12、13 和 14, 处理 30 分钟和经 pH 调节至 pH=9 [表 -IV] :

[0088] 表 -IV

[0089]

实验编号	添加剂	添加剂的重量(gm)	酸值(mg 氢氧化钾/gm)	上层中 Ca 的含量(ppm)	% Ca 的去除效率
12	乙醛酸 [本发明]	0.62	151.92	562	75
13	乙醇酸 [现有技术]	0.64	101.34	1429	36.5
14	苹果酸 [现有技术]	0.5645	108.76	1219	45.7

[0090] 由以上表格可以观察和推断, 令人惊奇和意外的是, 使用本发明添加剂处理得到的上层的钙含量远低于用现有技术添加剂处理的上层的钙含量。

[0091] 用本发明的添加剂处理的上层得到的干燥样品的酸值高于用现有技术的添加剂处理的上层的干燥样品的酸值。

[0092] 上述实验证实, 本发明添加剂不仅在约 2.17 的低 pH 时, 仅处理 10 分钟的条件下, 具有更高的从含有 Ca- 环烷酸的原油(或其混合物)中去除钙的效率, 而且在约 9 的高 pH 时, 处理约 10 分钟、20 分钟和 30 分钟的条件下, 也具有更高的从含有 Ca- 环烷酸的原油(或其混合物) 中去除钙的效率。

[0093] 因此, 通过上述实验研究, 可以推断本发明的乙醛酸是比现有技术的添加剂更好

的添加剂,因为乙醛酸的钙去除效率,令人惊奇和意外的,

[0094] 即使在低 pH 时,处理 10 分钟后,与乙醇酸和苹果酸的 79.3% 和 83.6% 相比,其效率超过 99% [见表 - I] ;

[0095] 即使在约 9 的高 pH=9 以及碱性条件下处理 10 分钟后,与乙醇酸、苹果酸、马来酸酐和 D- 葡糖酸的 34%、42.5%、24.7% 和 41.5% 相比,其效率超过 60% [见表 - II] ;

[0096] 即使在约为 9 的高 pH 以及碱性条件下处理 20 分钟后,与乙醇酸和苹果酸的 34.7% 和 46.86% 相比,其效率超过 70% [见表 - III] ;

[0097] 即使在约为 9 的高 pH 以及碱性条件下处理 30 分钟后,与乙醇酸和苹果酸的 36.5% 和 45.7% 相比,其效率超过 75% [见表 - IV] 。

[0098] 实验 15、16 和 17,处理 10 分钟和经 pH 调节至 pH=10.4 [表 - V] :

[0099] 在另一组实验中 [实施例 15、16 和 17- 表 V],将 650ml 含有环烷酸钙(钙的含量约为 400ppm)的原油与 73ml 含氨量 100ppm 的 pH 为 10.4 的洗涤水混合后进行测试。原油与水的比维持在约 90:10。在高速搅拌机中搅拌 30 秒进行混合。然后将混合物倒入 EDDA 管(电静态脱盐脱水设备,由美国 Inter AV 提供)至约 100ml 刻度,然后将钙去除剂—乙醇酸和 DL- 苹果酸(现有技术添加剂)、乙醛酸(本发明添加剂)、破乳剂(约 30ppm)单独加入到管中。在每个测试中,均进行不含有钙去除剂的空白测试用于对比目的。将装有分别的钙去除剂的管置于理想测试温度为 130°C 的 EDDA 加热块上。然后用电极帽封口,置于加热块上加热约 10 分钟。振摇管 2 分钟,重新置于加热板上加热 10 分钟。电极罩应置于管的上方,并锁定到位。3000V 的电压应用 8 分钟。8 分钟后,取出管测试水的含量,百分比水滴。10 分钟后用 ICP (电感耦合等离子体) 测定每个管中原油相的钙含量,结果见表 V。

[0100] 表 V

实 验编 号	添加 剂	添加 剂的 重量(gm)	上层 Ca
			的含 量(ppm)
[0101]	15 乙醛酸 [本发明]	0.115	5
	16 乙醇酸 [现有技术]	0.119	51
	17 苹果酸 [现有技术]	0.105	45

[0102] 空白实验的原油相的钙含量为 274ppm。

[0103] 这样,从表 V 可以推断:本发明的乙醛酸是比现有技术添加剂更好的添加剂,用于在约为 10.4 的高 pH 和碱性条件时去除钙,这可以从令人惊讶和意外的上层钙含量看出,与 51ppm 和 45ppm 的乙醇酸和苹果酸比较,其低至 5ppm。因此,由表 V 还可以总结出:在高 pH 和碱性条件下,乙醛酸可以比现有技术的添加剂以更快的速度和更有效地从原油相中去除

钙。

[0104] 本发明添加剂 10 分钟间隔的性能远优于 / 超越现有技术的添加剂，因此不需要更高的时间间隔的实验，从而也没有进行进一步的实验。

[0105] 在另一组实验 18-20、21-23 和 24-26 中，用氢氧化铵将去离子水中的添加剂溶液的 pH 调节至 6，这还可以与未进行 pH 调节的研究作比较。

[0106] 经 pH 调节至 pH6 的实验结果见表 -VI 为处理 10 分钟，表 -VII 为处理 20 分钟，和表 -VIII 为处理 30 分钟。

[0107] 实验 18-20，处理 10 分钟和调节 pH 至 pH6 [表 - VI]：

[0108] 表 -VI

[0109]

实 验编 号	添加 剂	添加 剂 的重量 (gm)	酸值 (mg 氢氧 化钾/gm)	上层中 Ca 的含量 (ppm)	% Ca 的去 除效率
18	乙醛酸 [本发明]	0.62	137.2	720	67.9
19	乙醇酸 [现有技术]	0.64	96.5	1213	46
20	苹果酸 [现有技术]	0.5645	109.0	1255	44.1

[0110] 实验 21-23，处理 20 分钟和调节 pH 至 pH6 [表 - VII]：

[0111] 表 -VII

[0112]

实验编号	添加剂	添加剂的重量(gm)	酸值(mg 氢氧化钾/gm)	上层中 Ca 的含量(ppm)	% Ca 的去除效率
21	乙醛酸 [本发明]	0.62	158.1	490	78.2
22	乙醇酸 [现有技术]	0.64	98.0	1202	46.5
23	苹果酸 [现有技术]	0.5645	111.0	1205	46.4

[0113] 实验 24-26, 处理 30 分钟和调节 pH 至 pH6 [表 - VIII]:

[0114] 表 - VIII

[0115]

实验编号	添加剂	添加剂的重量(gm)	酸值(mg 氢氧化钾/gm)	上层中 Ca 的含量(ppm)	% Ca 的去除效率
24	乙醛酸 [本发明]	0.62	174	427	81.0
25	乙醇酸 [现有技术]	0.64	105.5	1195	46.8
26	苹果酸 [现有技术]	0.5645	113.2	1170	47.9

[0116] 因此, 通过上述实验研究, 可以得出本发明的乙醛酸比现有技术的添加更好的添加剂, 因为乙醛酸的去除钙的效率是令人惊讶和意外的,

[0117] 即使在 pH 为 6 时和碱性条件下, 处理 10 分钟后, 与乙醇酸和苹果酸的 46% 和 44.1% 相比, 其效率约为 67.9% [见表 - VI];

[0118] 即使在 pH 为 6 时和碱性条件下, 处理 20 分钟后, 与乙醇酸和苹果酸的 46.5% 和 46.4% 相比, 其效率约为 78.2% [见表 - VII];

[0119] 即使在 pH 为 6 时和碱性条件下, 处理 30 分钟后, 与乙醇酸和苹果酸的 46.8% 和 47.9% 相比, 其效率约为 81% [表 - VIII];

[0120] 实验 27-29, 处理 10 分钟并用原油将 pH 调节至 pH6 [表 - IX]:

[0121] 在另一组实验中,将含有环烷酸钙的原油溶解于等质量的甲苯中,使钙浓度约为24ppm,用1:1的添加剂水溶液在帕尔高压釜自生压力、130℃的条件下处理10分钟,并在分液漏斗中分离成有机层和水层。用离子色谱分析底部水层的钙含量,结果见表 IX。

[0122] 表 -IX:

[0123]

实验 编号	添加剂	添加剂的 重量 (gm)	下层中 Ca 的含量 (ppm)	%Ca 的去除效率
27	乙醛酸 [本发明]	0.00665	16.05	66.9
28	乙醇酸 [现有技术]	0.00684	12.4	51.6
29	苹果酸 [现有技术]	0.00600	11.2	46.7

[0124] 由表 IX 可以得出结论:本发明的乙醛酸是比现有技术的添加剂更好的添加剂,因为令人惊讶和意外的是其从原油中去除钙的效率优于现有技术的添加剂。可以指出,仅仅经过10分钟处理后,与乙醇酸和苹果酸51.6% 和 46.7% 相比,乙醛酸的钙去除效率约为66.9% [见表 IX]。

[0125] 当将表 I、II、III 和 IV 的实验结果整合到同一个表中时,可以观察到在碱性条件、约为9的高 pH 时,所有添加剂钙去除效率都会降低,但是乙醛酸效率的降低远小于现有技术的添加剂。此外,随着处理时间的增加,仅有乙醛酸的效率在处理30min 时增加至约75%,这证实了乙醛酸能克服现有技术的上述问题。虽然目前还不清楚这些令人惊讶和意外行为的机理,但是可以得出乙醛酸远远优于现有技术的添加剂 [见表 X]。

[0126] 表 X

[0127] pH 为 9 时的实验结果

[0128]

添加剂	%未经 pH 调节时钙的去除效率	%氢氧化铵将 pH 调节至 9 后钙的去除效率		
		10 分钟后	20 分钟后	30 分钟后
乙醛酸 [本发明]	99.6	61.4	71.3	75
乙醇酸 [现有技术]	79.3	34	34.2	36.5
苹果酸 [现有技术]	83.6	42.5	46.86	45.7

[0129] 当将表 I、VI、VII 和 VIII 的实验结果整合到同一个表中时,可以观察到在碱性条件、约为 6 的低 pH 时,所有添加剂的钙去除效率都会降低,但是乙醛酸的效率的降低远小于现有技术的添加剂。此外,随着处理时间的增加,仅有乙醛酸的效率在处理 30min 时增加至约 81%,这证实了乙醛酸能克服现有技术的上述问题。虽然目前还不清楚这些令人惊讶和意外的行为的机理,但是可以得出乙醛酸远远优于现有技术添加剂 [表 XI]。

[0130] 表 XI

[0131] pH=6 时的实验结果

[0132]

添加剂	%未经 pH 调节时钙的去除效率	%氢氧化铵将 pH 调节至 6 后钙的去除效率		
		10 分钟后	添加剂	
乙醛酸 [本发明]	99.6	67.9	78.2	81.0
乙醇酸 [现有技术]	79.3	46	46.5	46.8
苹果酸 [现有技术]	83.6	44.1	46.4	47.9

[0133] 上述实验研究清楚地表明:在碱性条件下,乙醛酸的钙去除效率远优于现有技术添加剂。

[0134] 此外,还可以推断,令人惊讶和意外的是,即使在 pH 变化范围约为 5-11,优选约 6-11,更优选 7-11,更优选 9-11 的胺或其它碱性化合物存在时,乙醛酸也能轻易并经济地从原油及其含有环烷酸钙的混合物中去除钙。因此,本发明提供一种在碱性条件下对原油或其含有环烷酸钙混合物的加工混合中期待已久工业问题的解决方案。

[0135] 可以指出,值或值的范围前面的术语“约”并非为了扩大相应的值或值的范围,而是旨在本发明的范围内,包括了本发明领域允许的实验误差。

[0136] 可以指出,在实验室已完成的前述实验的帮助下描述了本发明。在不偏离本发明范围的前提下,本领域的技术人员可明显地对本发明进行修改以使其应用到工业规模生产中,本发明的这些应用包含在其范围里面。