

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6868618号
(P6868618)

(45) 発行日 令和3年5月12日 (2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月14日 (2021.4.14)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 17/05 (2006.01)

B O 1 D 17/05 5 O 1 J

B O 1 D 17/00 (2006.01)

B O 1 D 17/00 5 O 3 B

請求項の数 17 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2018-518731 (P2018-518731)
 (86) (22) 出願日 平成28年10月12日 (2016.10.12)
 (65) 公表番号 特表2018-531784 (P2018-531784A)
 (43) 公表日 平成30年11月1日 (2018.11.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/056573
 (87) 国際公開番号 W02017/066271
 (87) 国際公開日 平成29年4月20日 (2017.4.20)
 審査請求日 令和1年10月7日 (2019.10.7)
 (31) 優先権主張番号 62/240,243
 (32) 優先日 平成27年10月12日 (2015.10.12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 515050220
 エコラブ ユーエスエイ インク
 アメリカ合衆国 ミネソタ セイント ポ
 ール エコラブ プレイス 1
 (73) 特許権者 508171804
 サビック グローバル テクノロジーズ
 ベスローテン フェンノートシャップ
 オランダ国 4 6 1 2 ビーエックス・ベル
 ゲン・オブ・ゾーム、プラスチックラー
 ン 1
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 クオーク ファブリス
 オランダ ベーフエルウェイク ラーン
 デル メンセンレヒテン 28
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン製造中に形成されたエマルジョンを分離する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パイガスエマルジョンを分離する方法であって、エチレン製造プラントの水リサイクル
 ループ内に存在するパイガスエマルジョンに $0.1 \text{ ppm} \sim 200 \text{ ppm}$ のカチオン性オ
 リゴマーを添加することと、そこから分離された水相を回収することとを含み、前記カチ
 オン性オリゴマーは、 $400 \text{ g/mol} \sim 2000 \text{ g/mol}$ の分子量を有し、(2,3
 -エポキシプロピル)トリアルキルアンモニウムクロライドから誘導された繰り返し単位
 を含み、前記水リサイクルループ内に存在する水は、痕跡のスチレンだけでなく、スチレ
 ンのオリゴマーも含む、方法。

【請求項 2】

前記パイガスエマルジョンは、水クエンチ塔または油/水分離器中に存在する、請求項
 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記パイガスエマルジョンは、 $60 \sim 100$ で前記水クエンチ塔の底部に存在する
 、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記パイガスエマルジョンは、パイタール (pytar) 画分を含む、請求項 1 ~ 3 の
 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

$1 \text{ ppm} \sim 10 \text{ ppm}$ の前記カチオン性オリゴマーを前記パイガスエマルジョンに添加

10

20

することを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記カチオン性オリゴマーの分子量は、500 g/mol ~ 1000 g/molである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記オリゴマーは、(2, 3 - エポキシプロピル)トリアルキルアンモニウムクロライドから誘導された繰り返し単位を含むホモオリゴマーから本質的になる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記カチオン性オリゴマーは、+3 ~ +20の正味電荷を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記添加及び前記回収は、連続的に行われる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記回収された水相は、エチレン製造プラント内の水リサイクルループに適用される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記添加は、60 ~ 100の温度で行われる、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 12】

エチレン製造プラントの水リサイクルループ内に存在するパイガスエマルジョンを分離するためのカチオン性オリゴマーの使用であって、前記カチオン性オリゴマーは、400 g/mol ~ 2000 g/molの分子量を有し、(2, 3 - エポキシプロピル)トリアルキルアンモニウムクロライドから誘導された繰り返し単位を含み、前記水リサイクルループ内に存在する水は、痕跡のスチレンだけでなく、スチレンのオリゴマーも含む、使用。

【請求項 13】

前記カチオン性オリゴマーは、+3 ~ +20の正味電荷を含む、請求項 12 に記載のカチオン性オリゴマーの使用。

30

【請求項 14】

エチレン製造プラントの水リサイクルループ内に存在する分離されたパイガスエマルジョンであって、前記分離されたパイガスエマルジョンは、パイガス相及び水相を含み、前記分離されたパイガスエマルジョンは、(2, 3 - エポキシプロピル)トリアルキルアンモニウムクロライドから誘導された繰り返し単位を含み、400 g/mol ~ 2000 g/molの分子量、及び+3 ~ +20の正味電荷を有する、0.1 ppm ~ 200 ppmのカチオン性オリゴマーを含み、前記水リサイクルループ内に存在する水は、痕跡のスチレンだけでなく、スチレンのオリゴマーも含む、分離されたパイガスエマルジョン。

【請求項 15】

沈降したパイガスエマルジョン成分は、存在しないことを特徴とする、請求項 14 に記載の分離されたパイガスエマルジョン。

40

【請求項 16】

前記パイガス相は、パイタール画分を含む、請求項 14 に記載の分離されたパイガスエマルジョン。

【請求項 17】

前記(2, 3 - エポキシプロピル)トリアルキルアンモニウムクロライドが、(2, 3 - エポキシプロピル)トリメチルアンモニウムクロライドである、請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の分離されたパイガスエマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、エチレン製造運転中に使用されるクエンチ水中に存在する炭化水素から形成されたエマルジョンを分離（または分解）するための組成物及び方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

関連出願への相互参照

本出願は、2015年10月12日に出願された米国特許出願第62/240,243号に対する優先権を主張し、その開示はその全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 3 】

石油化学製品の製造では、例えばプロセス流からの熱をクエンチ反応に移すなど、様々な化学反応を制御するために水がしばしば使用される。このような水がプロセス流と緊密に接触すると、それは概してプロセス水と呼ばれる。エチレン製造プラントでは、炭化水素供給原料の分圧を低下させることによって熱分解（分解（cracking））プロセスを制御し、転化反応の効率を改善するために、蒸気をプロセス供給原料と接触させる。熱分解反応器の下流には、一次精留塔または移送ライン交換器から出るガスを冷却するために水クエンチ塔がさらに用いられる。

【 0 0 0 4 】

クエンチ水塔の底部または分離した水／油分離器の底部において、高温プロセス水が蒸気と共に凝縮する炭化水素生成物から分離される。これらの凝縮した炭化水素生成物は一般に、熱分解ガソリン、またはパイガスと呼ばれる。パイガスを含む低密度液体炭化水素は、バルク液体の上面に上昇し、そこで堰システムを介して排出され、典型的には、送出またはさらなる処理のためのリサイクル流または副生成物流の一部となる。バルク相は、パイガスから誘導された乳化液体軽質炭化水素及び溶解軽質液体炭化水素の両方を含有する水である。乳化炭化水素がプロセス水から実質的に分離されると、水は、分解及びクエンチングプロセスでの使用のためにリサイクルされ得、一方、パイガス成分は、例えば、還流として一次精留塔に戻されるか、または他の目的のためにさらに処理される。気体供給原料を分解するエチレンプラントは概して、「一次分留塔」なしで構築され、このプロセス容器の非存在下では、取り扱われなければならない追加の炭化水素凝縮物画分が存在する。この他の炭化水素画分は、「重質パイガス」、「重質炭化水素」、または「パイタール（pytar）」（熱分解タール）と呼ばれている。この炭化水素画分はプロセス水よりも密度が高く、この画分を油／水分離器の底部から除去するための機械的手段がある。

【 0 0 0 5 】

クエンチ水塔システムには厳しいプロセス条件が存在する。クエンチ塔の底部の温度は100 近辺であり得、例えば約60 ～ 100 、例えば約80 ～ 90 であり得る。さらに、有機酸及び酸素化物の存在による腐食及び汚損の可能性、重合の可能性、「ポンプアラウンド」による熱除去、ならびに水素の混合物、水蒸気、及びパイガスの混合物、ならびにいくつかの実施形態ではパイタールがこれらの塔の運転中に存在し、対象のパイガスエマルジョンの形成に寄与する。

【 0 0 0 6 】

パイガス及び他の様々な炭化水素汚染物は、プロセス水中で濃縮し得る。他の汚染物質には、分解プロセス中に形成される酢酸、ギ酸、プロピオン酸、及び／または酪酸のような有機酸が含まれる。これらは、プロセス水によって容易に溶解され、約5～6以下のpHを有する水相を提供する。それにもかかわらず、プロセス水中のアンモニアのようなアルカリ種の存在により、8～9のpHにも遭遇し得る。チェックを外すと、乳化及び溶解した化合物の混合物は、戻されたプロセス水をクエンチ水として使用するため、汚損、発泡、腐食及び生成物品質の問題が下流側及び上流側で発生し得る。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、パイガスまたはその一部は、多くの場合、プロセス水またはその一部において乳化され、これはエチレン製造の当業者によく知られている問題である。このよう

10

20

30

40

50

なエマルジョンは、油 / 水分離器に存在する過酷な条件のために対処するのが困難である。

【 0 0 0 8 】

エチレン製造において、「希釈蒸気システム」は、典型的には、クエンチ塔、油 / 水分離器、溶解炭化水素を除去するためのプロセス水ストリッパー、及び希釈蒸気発生器からなる。希釈蒸気発生器からの蒸気は、熱分解炉に送られ、クエンチ塔で水として回収される。この複雑な水ループは、プロセス水の汚染物質に起因する様々な問題を経験し得る。これらのパイガス / プロセス水エマルジョンを分離または解乳化することができないことにより、希釈蒸気発生器及び急冷水交換器における汚損の増加、ならびにプロセス水ストリッパーにおけるストリッピング蒸気要求の増加が生じる。特定のサンプリングされたパイガス中に見出される炭化水素の混合物は、プラント設計、炭化水素供給原料、及びプラント運転条件の結果として変化する。例えば、液体ナフサ供給原料を分解するよう設計されたプラントは、高沸点の炭化水素を捕捉し分別する一次分留塔を有し、蒸気及びパイガス蒸気は凝縮される水クエンチ塔に通され、一次分留塔の運転が変更された場合、より高い蒸留終点を有するパイガスが生じ、エチレン製造業者は、典型的には、パイガスの変化した組成のためにより安定なエマルジョンを迫られるだろう。

10

【 0 0 0 9 】

別の例は、ガス状供給原料を分解するように設計されたプラントであるだろう。そのようなプラントは、一次分留塔なしで運転するように設計されており、したがって、油 / 水分離ユニットは、水より重質な炭化水素相ならびに水よりも軽質な炭化水素の相を除去するように設計される。このようなプラントを高分解率で運転する、すなわち、エチレン収率を最大にするために熱分解中に高温になると、パイタールの割合が増加し、パイタール小滴がパイガス画分に同伴される可能性が高くなる。パイガスのパイタール含有量を増加させると、パイガス - パイタール混合物のエマルジョン安定性が増加することが観察されている。

20

【 0 0 1 0 】

一例として、多くの場合、プロセス水は痕跡のスチレンだけでなくスチレンのオリゴマーも含む。クエンチ塔のリサイクルループ中のスチレンを捕捉するとその重合が誘発されて汚損が悪化し、最終的にはスチレン生成物が装置表面に堆積する。

【 0 0 1 1 】

プロセス水を用いたパイガスエマルジョンは、油田生成水に見られるものとは区別され、異なっている。油田生成水には、アスファルテン、樹脂及び非常に長鎖のパラフィンが含まれている。これらの炭化水素タイプは、エチレンクエンチ水にはほとんど見られない。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 3 5 9 1 5 2 0 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

【 0 0 1 3 】

業界では、エチレン製造プラント内でパイガス及びプロセス水によって形成されるエマルジョンを分離または解乳化する必要がある。このようなエマルジョンを迅速に分離し、簡単な方法を使用する必要性が業界において存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

本明細書では、パイガスエマルジョンを分離する方法が開示される。本方法は、エチレン製造プラントの水リサイクルループ内に存在するパイガスエマルジョンに約 0 . 1 p p m ~ 2 0 0 p p m のカチオン性オリゴマーを添加することと、そこから分離された水相を回収することを含み、カチオン性オリゴマーは、約 4 0 0 g / m o l ~ 2 0 0 0 g / m

50

o 1 の分子量を有し、(2 , 3 - エポキシプロピル) トリアルキルアンモニウムクロライドから誘導された繰り返し単位を含む。いくつかの実施形態では、パイガスエマルジョンは、水クエンチ塔または油 / 水分離器中に存在する。いくつかの実施形態では、パイガスエマルジョンは、約 60 ~ 100 で水クエンチ塔の底部に存在する。いくつかの実施形態では、パイガスエマルジョンはパイタール画分を含む。いくつかの実施形態では、本方法は、約 1 ppm ~ 10 ppm のカチオン性オリゴマーをパイガスエマルジョンに添加することを含む。いくつかの実施形態では、カチオン性オリゴマーの分子量は、約 500 g / mol ~ 1000 g / mol である。いくつかの実施形態では、オリゴマーは、(2 , 3 - エポキシプロピル) トリアルキルアンモニウムクロライドから誘導された繰り返し単位を含むホモオリゴマーから本質的になる。いくつかの実施形態では、カチオン性オリゴマーは、約 + 3 ~ + 20 の正味電荷を含む。いくつかの実施形態では、添加すること及び回収することは連続的に行われる。いくつかの実施形態では、回収された水相は、エチレン製造プラント内の水リサイクルループに適用される。

10

【 0 0 1 5 】

本発明のさらなる利点及び新規な特徴は、以下の説明に部分的に記載され、部分的には以下を検討することにより当業者に明らかになるか、または本発明の実施上の慣習的な実験によって学ばれ得る。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 pH 8 ~ 9 における示されたエマルジョンブレイカーの ppm の関数としてのパイガスエマルジョンの正規化された濁度のプロットである。

20

【 図 2 】 pH 5 ~ 6 における示されたエマルジョンブレイカーの ppm の関数としてのパイガスエマルジョンの正規化された濁度のプロットである。

【 図 3 】 pH 8 ~ 9 における示されたエマルジョンブレイカーの ppm の関数として分離されたエマルジョンの水相中の正規化された全有機炭素のプロットである。

【 図 4 】 pH 5 ~ 6 における示されたエマルジョンブレイカーの ppm の関数として分離されたエマルジョンの水相中の正規化された全有機炭素のプロットである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

本開示は、好ましい実施形態への言及を提供するが、当業者は、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態及び詳細において変更を行うことができることを認識するであろう。様々な実施形態を、図面を参照して詳細に説明するが、いくつかの図を通して同様の参照番号は同様の部品及びアセンブリを表す。様々な実施形態への言及は、添付の請求項の範囲を限定するものではない。さらに、本明細書に記載された例は、限定を意図するものではなく、添付の請求項の範囲の多くの可能な実施形態のいくつかを単に述べるものである。

30

【 0 0 1 8 】

定義

本明細書で使用される場合、「パイガス」という用語は、専門用語であり、「熱分解ガソリン」の略語である。この用語は、エチレン製造プラントのクエンチ水塔において水と一緒に凝縮する石油系生成物の混合物を示し、該混合物は水より密度が低い。パイガスは、炭化水素と他の副生成物との可変混合物であり、混合物の成分及び量は、エチレン製造プラントで使用される供給原料及び熱分解条件によって決定される。文脈によって決定されるように、及び / または他に特定しない限り、パイガスは、1 つ以上の芳香族化合物及び少なくとも 5 個の炭素を有するアルカン及びアルケンの混合物を含み、該アルカン / アルケン成分の大部分 (すなわち、50 重量 % 超) が C₅ ~ C₁₂ である。いくつかの実施形態では、パイガスはベンゼンが豊富である (20 重量 % ~ 45 重量 %)。いくつかの実施形態では、パイガスは、スチレン、イソプレン、ピペリレン、シクロペンタジエン、及びそれらの組み合わせのような、かなりの量の非常に反応性の高いオレフィン及びジオレフィンを含有する。いくつかの実施形態では、パイガスは、C₁ ~ C₅ 有機酸などの成分

40

50

をさらに含む。

【0019】

特記しない限り、または文脈において、「パイガス」には、パイガスとパイガス - パイタール混合物の両方が含まれる。パイガス - パイタール混合物では、パイタールは、パイガスまたはパイガスエマルジョン内に共溶解または共乳化され、パイタール - パイガス混合物の非常に変化しやすい密度及び粘度プロファイルをもたらす。

【0020】

本明細書で使用される場合、「パイタール」という用語は、専門用語であり、「熱分解タール」の略語である。この用語は、エチレン製造プラントのクエンチ水塔において水と一緒に凝縮する石油系生成物の混合物を示し、該混合物は水より高密度である。この用語は、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、フルオランテンなどの C_{12} アルカン / アルケン及び / またはポリ芳香族炭化水素の混合物、ならびにこれらの2つ以上の混合物ならびにメチル、エチル、及び高級アルキルまたはアルケニル置換基のような置換基のランダム分布を有する変異体を伴う類似の化合物との混合物を示す。

【0021】

本明細書で使用される場合、用語「界面活性剤」は、自発的に自己凝集することができる少なくとも1つの親水性基及び少なくとも1つの疎水性基を有する単一分子を意味する。

【0022】

本明細書で使用される場合、用語「任意の」または「任意に」は、その後に記載された事象または生じ得ない状況、ならびにその説明に事象または状況が生じる事例及び生じない事例が含まれることを意味する。

【0023】

本明細書で使用される場合、例えば、本開示の実施形態を説明する際に用いられる、組成物中の成分の量、濃度、体積、プロセス温度、プロセス時間、歩留まり、流速、圧力など、及びその範囲を修飾する用語「約」は、例えば、化合物、組成物、濃縮物または使用配合物を製造するために使用される典型的な測定及び取り扱い手順により；これらの手続きにおける偶発的な誤りにより；製造、原料、または方法を実施するために使用される出発物質もしくは材料の純度上の違いにより、及び近似考慮事項などにより生じ得る数値量の変動を指す。用語「約」はまた、特定の初期濃度または混合物を有する配合物の劣化により異なる量、及び特定の初期濃度または混合物を有する配合物を混合または処理することによって異なる量を包含する。用語「約」によって修飾されている場合、添付の請求項の範囲は、これらの量と同等のものを含む。さらに、「約」が値の範囲を説明するために使用される場合、文脈によって特に限定されない限り、例えば「約1～5」は、「1～5」及び「約1～約5」及び「1～約5」及び「約1～5」を意味する。

【0024】

本明細書で使用される場合、例えば、本開示の実施形態を説明する際に用いられる、組成物中の成分のタイプもしくは量、特性、測定可能な量、方法、位置、値、または範囲を修飾する用語「実質的に」は、意図する組成物、特性、量、方法、位置、値、または範囲を無効にする方法で全体的に記載されたその組成物、特性、量、方法、位置、値、または範囲に影響を及ぼさない変動を指す。意図された特性の例には、それだけには限定されない例として、柔軟性、分配係数、割合、溶解度、温度などが含まれ、意図される値は、厚さ、収率、重量、濃度などを含む。「実質的に」によって修飾される方法への影響は、プロセスで使用される材料のタイプまたは量の変動、機械設定の変動、プロセスに対する周囲条件の影響などによって引き起こされる影響を含み、ここで、影響の様式または程度は、1つ以上の意図された特性または結果を否定するものではなく、近似考慮事項と同様である。用語「実質的に」によって修飾されている場合、添付の請求項の範囲は、材料のこれらのタイプ及び量の等価物を含む。

【0025】

検討

本明細書で開示されるのは、パイガスとエチレンクエンチ水とを含む、パイガスとエチレンクエンチ水とから本質的になる、またはパイガスとエチレンクエンチ水とからなる約 60 ~ 100 の温度で分離が達成されるエマルジョンを分離する方法である。そのようなエマルジョンは、本明細書では「パイガスエマルジョン」と呼ばれる。いくつかの実施形態では、パイガスエマルジョンはパイタールを含む。例えば、いくつかのパイガスエマルジョンは、約 0.01 重量% ~ 約 20 重量%のパイタールを非水性エマルジョン成分のパーセントとして含み、ここで、パイタール量は、分解のために使用される個々の装置及び供給原料に依存する。実施形態では、エマルジョン中のパイガスは、パイガスエマルジョンのパイガスの重量に基づき、約 0.05 重量% ~ 20 重量%パイタール、または約 0.1 重量% ~ 20 重量%、または約 0.5 重量% ~ 20 重量%、または約 1 重量% ~ 20 重量%、または約 0.01 重量% ~ 15 重量%、または約 0.01 重量% ~ 10 重量%、または約 0.01 重量% ~ 5 重量%、または約 0.01 重量% ~ 3 重量%、または約 0.01 重量% ~ 1 重量%、または約 0.1 重量% ~ 3 重量%パイタールを含む。本発明の方法は、パイガスエマルジョン中に生じる当業者に既知のパイガス - パイタール比の全範囲に対処するのに適している。

【0026】

本発明の方法を使用して、パイガスエマルジョンを有効量の水溶性カチオン性オリゴマーで処理して、エマルジョンを破壊（解乳化）し、成分を水相及びパイガス相に分解し、相を実質的に独立して回収できるようにする。分解は有利にはクエンチ塔または油/水分離器に存在する条件下で実施される；かくして、パイガスエマルジョンをカチオン性オリゴマーの添加前に単離し、冷却し、またはさらに処理する必要はない。オリゴマーは、従来の大気中のパイガス及びプロセス水の凝縮中に、クエンチ塔に水溶液として有利に添加される。オリゴマーは完全に水溶性であるので、そのような溶液は容易に作製される。

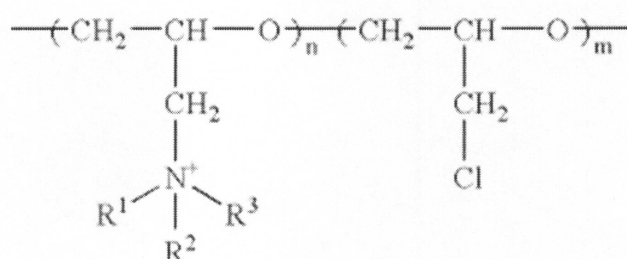
【0027】

水溶性カチオン性オリゴマー

パイガスエマルジョンを分離するのに有用なオリゴマーには、少なくとも 3 個、多くて 20 個のペンダントアンモニウム部分が含まれる。「ペンダント」とは、アンモニウム部分がオリゴマー主鎖の骨格内に存在せず、その代わりにアンモニウム部分が主鎖のペンダントであることを意味する。オリゴマーは、グリシジルトリアルキルアンモニウムクロライド（（2, 3 - エポキシプロピル）トリアルキルアンモニウムクロライド）から誘導される繰り返し単位を含む、から本質的になる、またはからなる、あるいはグリシジルトリアルキルアンモニウムクロライド（（2, 3 - エポキシプロピル）トリアルキルアンモニウムクロライド）に帰属し得る。オリゴマーは、式に対応する構造を有する。

【0028】

【化 1】



【0029】

式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $n : m$ の比は、約 10 : 1 ~ 1,000,000 : 1、約 100 : 1 ~ 1,000,000 : 1、約 1000 : 1 ~ 1,000,000 : 1、または約 10,000 : 1 ~ 1,000,000 : 1 であり、 $n + m$ の合計は、重量平均分子量のような平均として、約 3 ~ 20、または約 4 ~ 20、または約 5 ~ 20、または約 6 ~ 20、または約 3 ~ 18、または

10

20

30

40

50

約 3 ~ 16、または約 3 ~ 14、または約 3 ~ 12、または約 3 ~ 10、または約 3 ~ 8、または約 4 ~ 10、または約 4 ~ 8、または約 4 ~ 6 である。いくつかの実施形態では、 $m = 0$ または m が実質的に 0 である（すなわち、 m に起因する繰り返し単位の測定可能な量が検出されない）。そのような実施形態では、オリゴマーはホモオリゴマーである。アンモニウム部分に結合するアニオンは、クロライド、ブロマイド、フロライド、アイオダイド、または 1 ~ 3 個のアニオン性部分を有する有機カウンターイオンであり、適切な有機カウンターイオンには、例えば、アセテート、シトレートなどが含まれる。実施形態では、式中、 $m = 0$ 、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、メチル基であり、アンモニウム部分に結合するアニオンはクロライドであり、オリゴマー繰り返し単位は C A S No. 5 1 8 3 8 - 3 1 - 4 に割り当てられた構造を有する。

10

【0030】

当業者は、種々の反応条件が、周知のポリマーであるエピハロヒドリンの直鎖または分岐オリゴマーのいずれかを形成するために適切に使用されることを理解するであろう。対応する 2, 3 - エポキシプロピルトリアルキルアンモニウムハライドを形成するためのポリエピハロヒドリンとトリアルキルアミンとの反応は、文献でよく理解されている。

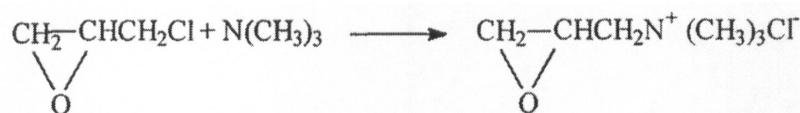
【0031】

カチオン性オリゴマーを形成するための実施形態において有用な合成の代表的な例において、James D. McClure, J. Org. Chem., Vol. 35, No. 6, pp. 2059 - 2061 (1970) には、エピクロロヒドリンとトリメチルアミンとの反応によるグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドの調製方法が記載されている。反応は以下の式で示される。

20

【0032】

【化 2】



【0033】

この反応は、2, 3 - エポキシプロピルトリアルキルアンモニウムクロライドが不溶性であるエーテル、ケトン、及びエステルのような非プロトン性溶媒中で最もよく行われる。エピプロモヒドリンとトリメチルアミンとの反応による 2, 3 - エポキシトリメチルプロピルアンモニウムブロマイドの調製も記載されている。米国特許第 3, 475, 458 号は、飽和炭化水素エーテル、低級アルキルケトン、低級アルキルアルカノエート及びクロロホルム - 炭化水素混合物から選択される溶媒中でエピクロロヒドリン及びトリメチルアミンを反応させることにより、デンブエーテルの製造に有用な高エポキシドレベルの結晶性グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドの調製を開示する。米国特許第 4, 066, 673 号は、1, 2 - エポキシプロピルトリアルキルアンモニウムクロライドをメタノール溶液中で調製する方法を開示している。エピクロロヒドリンをまずメタノールに溶解し、次いでメタノール中の化学量論量のトリアルキルアミン（例えば、トリメチルアミンまたはトリエチルアミン）をゆっくりとそこに添加する。

30

40

【0034】

また、エポキシ化合物、特にエピクロロヒドリンをトリアルキルアミンの酸性塩、特にトリメチルアミンヒドロクロライドと水性媒体中で反応させ、続いて焼灼剤で処理する方法によって 2, 3 - エポキシプロピルトリアルキルアンモニウムクロライドを調製することも知られている。これらの方法のいずれか、ならびに文献に見出される他のものは、当業者に理解されるように、本発明の方法において有用なオリゴマーを形成するために有意に用いられる。

【0035】

上記の線状オリゴマーに関連するカチオン性オリゴマーの別の有用な実施形態は、分岐オリゴマーであり、ここで、1 モルのグリセロール（3 つのヒドロキシル部分を有する）

50

または1モルのペンタエリスリトール(4つのヒドロキシル部分を有する)または5もしくは6のヒドロキシル部分を有する単純な糖もしくは糖アルコール分子を少なくとも3モルのエピハロヒドリンと反応させ、続いてトリアルキルアミンと反応させて対応するトリアルアンモニウムハライド官能性分岐オリゴマーを生成する。グリセロールを出発材料として用いた3アーム分岐2,3-エポキシプロピルトリアルキルアンモニウムハライドポリマーを形成する方法の1つは、例えば、米国特許第8,697,615号に記載されている。

【0036】

いくつかの実施形態では、オリゴマーは、分子あたり約3~20個のカチオン性部分(+1のカチオン電荷を有する部分)を含む;違う表現で言えば、カチオン性オリゴマーは約+3~+20の正味電荷を有する。いくつかの実施形態では、オリゴマーは、分子あたり約4~20、または約5~20、または約3~20、または約3~15、または約3~10、または約3~8、または約4~10、または約4~8カチオン性部分を含む。

【0037】

いくつかの実施形態では、オリゴマーは、約400g/mol~2500g/mol、または約500g/mol~2000g/mol、または約600g/mol~2000g/mol、または約700g/mol~2000g/mol、または約400g/mol~2000g/mol、または約400g/mol~1800g/mol、または約400g/mol~1600g/mol、または約400g/mol~1400g/mol、または約400g/mol~1200g/mol、または約400g/mol~1000g/mol、または約400g/mol~900g/mol、または約500g/mol~1500g/mol、または約500g/mol~1000g/mol、または約600g/mol~1000g/mol、または約600g/mol~900g/molの平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、平均は重量平均分子量である。

【0038】

カチオン性オリゴマーは水中で自己凝集しない。オリゴマーは、「親油性」とみなすことができる有機成分を含み、理論によって制限されることを望まないが、界面活性剤を定義するよく知られている「親水性/親油性バランス」(一般にHLBと呼ばれる)に対するオリゴマーの親油性部分の寄与は、自発的自己凝集を引き起こすには小さすぎると考えられる。自己集合は、界面活性剤を定義する顕著な特徴である。したがって、オリゴマーは非界面活性剤として特徴付けられる。

【0039】

パイガスエマルジョンを分離する方法

本発明の方法によれば、エチレン製造プラントでの運転中にクエンチ水塔内のエマルジョンにオリゴマーを適用した後に、1つ以上の分解エマルジョン成分を回収する。エマルジョン成分は、水相及びパイガス相を含む。いくつかの実施形態では、水相は、エチレン製造プラントの水リサイクルループにおけるリサイクルなどのさらなる使用のために回収される。本発明のオリゴマーは、クエンチ水塔またはクエンチ水システムへの内部または外部のパイガスエマルジョンにそのままの形態で適切に添加される。しかしながら、いくつかの実施形態では、オリゴマーは水溶液として添加される。そのようないくつかの実施形態では、本発明の方法において有用なオリゴマー溶液は、約0.1重量%~30重量%のオリゴマーを含む。オリゴマー溶液がクエンチ水塔中の水源として添加される実施形態では、例えば、水中にて約0.1重量%~2重量%のオリゴマーのようなより希薄な溶液が必要とされる。一方、オリゴマー溶液がクエンチ水塔中の水源の画分として添加される濃縮物である場合、約2重量%を超え最大約30重量%を有する濃縮物が形成される。本発明は、本方法を実施するために使用される溶液中のオリゴマーの濃度によって制限されない。

【0040】

オリゴマー溶液に有用に含まれる他の化合物には、反重合剤(ラジカル重合停止剤または遅延剤)、酸化防止剤、腐食防止剤、または酸素捕捉剤が含まれる。

【 0 0 4 1 】

オリゴマー溶液は、当業者によく知られたいくつかの方法のうちの任意の1つ以上を用いて水クエンチ塔の底部に適用される。いくつかの実施形態では、オリゴマー溶液は、クエンチ塔内の水噴霧機構に適用され、その中で行われる冷却プロセスと同時にオリゴマー溶液がパイガスに添加される。いくつかの実施形態では、オリゴマー溶液は、パイガスエマルジョンが位置する塔の底部に直接オリゴマーを添加するために、別個の成分として水クエンチ塔へ、例えばその底部の近くの別個の入口を用いて適用される。いくつかの実施形態では、水リサイクルループ内で、プロセス水/エマルジョンが油/水分離器に入る前に水クエンチ塔の後にオリゴマー溶液を添加する。いくつかの実施形態では、オリゴマー溶液は、プロセス水/エマルジョンがコアレッサーユニットに入る前に添加される。さらに他の実施形態では、オリゴマー溶液は、一次油/水分離ユニット中のプロセス水/エマルジョン成分の一部を分離させた後、かつ残りのプロセス水/エマルジョン成分が二次O/W分離器に入る前に添加される。いくつかの実施形態では、オリゴマー溶液をバッチ式で添加する。いくつかの実施形態では、オリゴマー溶液を継続して添加する。いくつかの実施形態では、オリゴマー溶液の適用は手動であり、他の実施形態では、適用は自動化される。

10

【 0 0 4 2 】

パイガスエマルジョンのオリゴマーの標的濃度は、限定されることなく、約0.1 ppm ~ 200 ppm、例えば、約0.1 ppm ~ 100 ppm、または約0.1 ppm ~ 90 ppm、または約0.1 ppm ~ 80 ppm、または約0.1 ppm ~ 70 ppm、または約0.1 ppm ~ 60 ppm、または約0.1 ppm ~ 50 ppm、または約0.1 ppm ~ 40 ppm、または約0.1 ppm ~ 30 ppm、または約0.1 ppm ~ 20 ppm、または約0.1 ppm ~ 10 ppm、0.1 ppm ~ 5 ppm、または約0.1 ppm ~ 2 ppm、または約0.1 ppm ~ 1 ppm、または約0.1 ppm ~ 100 ppm、または約0.2 ppm ~ 100 ppm、または約0.3 ppm ~ 100 ppm、または約0.4 ppm ~ 100 ppm、または約0.5 ppm ~ 100 ppm、または約0.6 ppm ~ 100 ppm、または約0.7 ppm ~ 100 ppm、または約0.8 ppm ~ 100 ppm、または約0.9 ppm ~ 100 ppm、または約1 ppm ~ 100 ppm、あるいは約0.1 ppmの増分で約0.1 ppm ~ 200 ppm内の任意の量または範囲、例えば約2.4 ppm ~ 10.0 ppm、または約0.3 ppm ~ 1.8 ppmなどの範囲である。オリゴマー溶液の濃度及びクエンチ水塔へのオリゴマー溶液の適用割合は、パイガスエマルジョンの体積及びその形成割合を考慮して当業者によって適切に調整される。

20

30

【 0 0 4 3 】

本発明の方法の利点は、クエンチ塔内の標的とされる量のオリゴマーが誤ってオーバーショットした場合、エマルジョンの破壊に有害な影響がないことである。そのような有害な影響には、エマルジョンの安定化、その後の分離をさらに困難にすることを含み、これは、従来のパイガスエマルジョンブレイカーにおける一般的な観察である。そのような効果は、本明細書に記載のオリゴマー溶液の使用と組み合わせるとは観察されない。理論によって制限されることを望むものではないが、我々は、そのような有害な効果がないことは、非界面活性剤としてのエマルジョンブレイカーの特性によるものであると考えている。いくつかの実施形態では、オリゴマーの標的量は、エマルジョン破壊に対する有害な影響を観察することなく、最大500%を超えている。したがって、代表的な実施形態では、オリゴマーの標的量が、例えば、5 ppmである場合、30 ppmまで添加しても、エマルジョン破壊に観察可能な有害な影響は生じない。実施形態では、オリゴマーの標的量は、エマルジョン破壊に対する有害な影響を観察することなく、約1% ~ 500%を超え、例えば、エマルジョン破壊に対する有害な影響を観察することなく、約1% ~ 400%、または約1% ~ 300%、または約1% ~ 200%、または約100% ~ 500%、または約200% ~ 500%、または約300% ~ 500%、または約400% ~ 500%である。

40

50

【 0 0 4 4 】

いくつかの実施形態では、本発明の方法がエマルジョンを分離するために使用された 1 つ以上の分離されたエマルジョンから回収された水相は、カチオン性オリゴマーがエマルジョンに加えられていない分離されたエマルジョンから回収された水相よりも約 1 % ~ 2 5 % 低い全有機炭素含有量を含む。いくつかの実施形態では、1 つ以上の分離されたエマルジョンから回収されたそのような水相は、カチオン性オリゴマーがエマルジョンに加えられていない分離されたエマルジョンから回収された水相よりも約 1 % ~ 2 0 % 低い全有機炭素含有量、あるいはカチオン性オリゴマーがエマルジョンに加えられていない分離されたエマルジョンから回収された水相よりも約 1 % ~ 1 5 % 低い、または約 1 % ~ 1 0 % 低い、または約 1 % ~ 8 % 低い、または約 1 % ~ 6 % 低い、または約 2 % ~ 2 5 % 低い、または約 5 % ~ 2 5 % 低い、または約 1 0 % ~ 2 5 % 低い全有機炭素含有量を含む。

10

【 0 0 4 5 】

いくつかの実施形態では、本発明の方法がパイガスエマルジョンを分離するために使用された 1 つ以上の分離されたエマルジョンから回収された水相は、約 5 ~ 6 の pH、及び pH が約 5 ~ 6 であり、エマルジョンブレイカーが使用されていない 1 つ以上のパイガスエマルジョンから回収された水相の濁度の約 5 0 % ~ 3 0 % である濁度により特徴付けられる。そのようないくつかの実施形態では、オリゴマーは、クエンチ水塔の底部に存在するエマルジョンの総量に基づいて、約 1 p p m ~ 1 0 p p m でエマルジョンを分離させるために添加される。しかしながら、2 0 0 p p m までのオリゴマーが添加された場合、同じ結果が達成される。本発明の方法の利点は、蒸気のレベルから濁度の上昇を引き起こすことなく、クエンチ水塔底部の内容物に 1 p p m を超える、例えば 1 0 p p m を超えるオリゴマーを添加することができることである。このように、本発明の方法を用いることにより、1 つ以上のパイガスエマルジョンを分離するのに必要なオリゴマーのレベルは、実質的な量の有機化合物を水相中に、ひいてはエチレン製造施設の水リサイクルループ内に取り込ませることなく、超えられ得る。

20

【 0 0 4 6 】

いくつかの実施形態では、本発明の方法がパイガスエマルジョンを分離するために使用された 1 つ以上の分離されたエマルジョンから回収された水相は、約 8 ~ 9 の pH、及び pH が約 8 ~ 9 であり、エマルジョンブレイカーが使用されていない 1 つ以上のパイガスエマルジョンから回収された水相の濁度の約 3 0 % ~ 5 % である正規化された濁度により特徴付けられる。そのようないくつかの実施形態では、オリゴマーは、クエンチ水塔の底部に存在するエマルジョンの総量に基づいて、約 1 p p m ~ 1 0 p p m でエマルジョンを分離させるために添加される。しかしながら、2 0 0 p p m までのオリゴマーが添加された場合、同じ結果が達成される。本発明の方法の利点は、濁度の上昇を引き起こすことなく、クエンチ水塔底部の内容物に 1 p p m を超える、例えば 1 0 p p m を超えるオリゴマーを添加することができることである。このように、本発明の方法を用いることにより、約 8 ~ 9 の pH の水相を有する 1 つ以上のパイガスエマルジョンを分離するのに必要なオリゴマーのレベルは、実質的な量の有機化合物を水相中に、ひいてはエチレン製造施設の水リサイクルループ内に取り込ませることなく、超えられ得る。

30

【 0 0 4 7 】

現在使用されているオリゴマーは、それらの低分子量及び高度のカチオン性官能性のために、本出願で使用される従来のカチオン性ポリマーの使用よりも有利である：オリゴマーは、例えば、約 5 , 0 0 0 g / m o l を超える分子量、特に約 2 0 , 0 0 0 g / m o l を超える分子量、または約 1 0 0 , 0 0 0 g / m o l を超える分子量を有する化合物のようなポリマーに必要とされるような鎖の巻き戻し及び水和のために必要な時間を効果的に伴わずに容易に水に溶解する。したがって、オリゴマーは水に容易に、迅速にそして完全に溶解してその溶液を形成する。実施形態では、パイガスエマルジョンを分離するために使用されるオリゴマー溶液は、水及びカチオン性オリゴマーを含む、水及びカチオン性オリゴマーから本質的になる、または水及びカチオン性オリゴマーからなる。約 6 0 ~ 1 0 0 、約 7 0 ~ 1 0 0 、または約 8 0 ~ 1 0 0 、または約 6 0 ~ 9 0 、ま

40

50

たは約 60 ～ 80 の温度であっても、パイガスエマルジョンへのオリゴマーの適用は、発泡、粘性化、または装置の汚損を引き起こさない。さらに、オリゴマーはエマルジョン成分の沈殿を引き起こさない。

【0048】

オリゴマーがエチレンクエンチ水塔に添加されると、こうして形成された混合物は、エチレン製造システムを通して移動するにつれて自然に攪拌される。本発明のオリゴマーは、乳化されたパイガス相を水相から分離させ、そこで回収され、エチレン製造プラント内の水ループに戻される。

【0049】

実施形態では、本発明の方法は、クエンチ水塔へのオリゴマーの添加とそこからの水相の回収との間にある時間を経過させることを含む。そのような期間は、パイガスエマルジョンがパイガス相及び水相に分離することを可能にするために提供される。そのようないくつかの実施形態では、期間は、約 10 秒 (s) ～ 約 60 分 (min)、例えば、約 20 s ～ 60 min、または約 30 s ～ 60 min、または約 40 s ～ 60 min、または約 50 s ～ 60 min、または約 1 min ～ 60 min、または約 5 min ～ 60 min、または約 10 min ～ 60 min、または約 20 min ～ 60 min、または約 30 min ～ 60 min、または約 40 min ～ 60 min、または約 10 s ～ 55 min、または約 10 s ～ 50 min、または約 10 s ～ 45 min、または約 10 s ～ 40 min、または約 10 s ～ 30 min、または約 5 min ～ 45 min、または約 10 min ～ 45 min、または約 10 min ～ 30 min、または約 15 min ～ 45 min、または約 15 min ～ 30 min、または約 20 min ～ 45 min、または約 20 min ～ 30 min である。クエンチ水塔へのオリゴマーの添加とそこからの水相の回収との間のクエンチ水塔の底部内での攪拌は、エマルジョンの破壊、すなわち、パイガスエマルジョンの 2 つの相への実質的な分離をもたらし、2 つの相は、パイガス相及び水相を含む。いくつかの実施形態では、オリゴマーは連続的に水クエンチ塔の底部に添加され、このような実施形態では、当業者は、連続的な回収と分離された水相の任意のリサイクルとに加えて、連続的に生成するパイガスエマルジョンを分離するのに十分な時間を提供するために、添加が適切に計量されることを理解するであろう。

【実施例】

【0050】

以下の実施例は、本発明の実験的实施形態を示すことを意図している。実施形態は、添付の請求項の範囲を限定するものではない。本明細書に説明される実験的实施形態に従うことなく、さらに請求項の範囲から逸脱することなく、様々な改変及び変更がなされ得ることが認識されるであろう。

【0051】

実施例 1 ～ 12

クエンチ水塔底部（供給原料：ナフサ及びガス凝縮物）から得られたプロセス水を 2 つの部分に分けた。エタノールアミンを使用して、第 1 の部分を pH 8 ～ 9 に調整した。ギ酸を使用して、第 2 の部分を pH 5 ～ 6 に調整した。低 pH 及び高 pH プロセス水は、成分を 80 に予熱して低 pH 及び高 pH エマルジョンを形成するために、パイガス（同じプラント及びプロセス水として同じ供給原料）と別々に組み合わせ、Heidolph MR Hei - Tec マグネチックスターラー（Heidolph Instruments GmbH & Co of Schwabach, Germany から入手）を用いて、その後密閉したウォータージャケット付きガラス容器中で 1 : 1 の体積比及び 80 、 1000 rpm で 5 分間攪拌したテフロン（登録商標）コーティングされたマグネット攪拌で成分を混合した。

【0052】

混合が完了した後、表 1 の対照 C 1 及び C 2 として濁度試験（Cole Parmer N. A. of Vernon Hills, IL から得た EUTECH TN - 100 を用いて）により分析した。次に、表 1 に示すエマルジョンブレイカーを添加して実験を

繰り返し、添加は、選択されたエマルジョンブレイカーを1、5、10 ppmとして供給するように計量した。pH 8～9試験における濁度の測定値を図1に示す。pH 5～6試験における濁度の測定値を図2に示す。C1及びC2対照サンプルは、実施例1～12の結果を正規化して含まれる。

【0053】

【表1】

表1. 実施例1～10の選択されたエマルジョンブレイカー化合物

実施例番号	pH	分子量 (g/mol)	エマルジョンブレイカー
1	5～6	750	Nalco Championから市販されるEC6164A
2	8～9	750	Nalco Championから市販されるEC6164A
3	5～6	2×10^6 及び 1.1×10^5	Houston, TXから市販されるEC6577A
4	8～9	2×10^6 及び 1.1×10^5	Nalco Championから市販されるEC6577A
5	5～6	2×10^6 及び 1.1×10^5	Nalco Championから市販されるEC3379A
6	8～9	2×10^6 及び 1.1×10^5	Nalco Championから市販されるEC3379A
7	5～6	2000	Nalco Championから市販されるEC3379A
8	8～9	2000	Nalco Championから市販されるEC3379A
9	5～6	1.9×10^5	Nalco Championから市販されるNalco 8103 Plus
10	8～9	1.9×10^5	Nalco Championから市販されるNalco 8103 Plus
11	5～6		Nalco Championから市販されるEC6730A
実施例番号	pH	分子量 (g/mol)	エマルジョンブレイカー
12	8～9		Nalco Championから市販されるEC6730A
C1	5～6	n/a	なし
C2	8～9	n/a	なし

【0054】

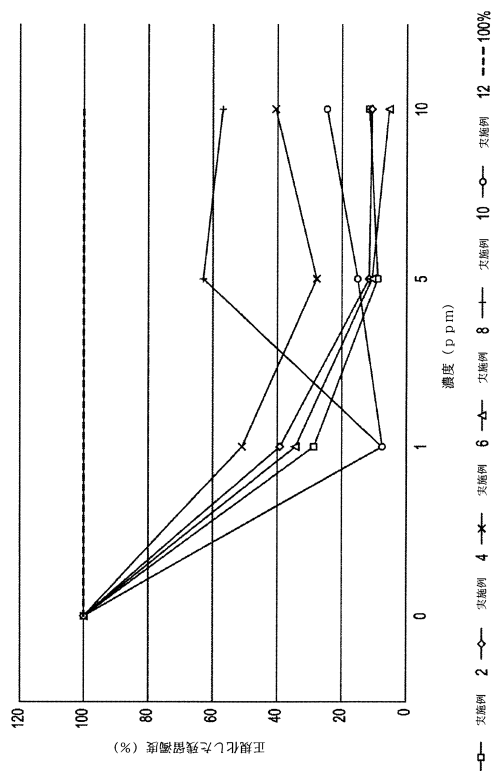
実施例11～20

実施例1～10の試験の終わりに、「分解された」または分離されたエマルジョンは、2つの別個の相、すなわち主にパイガスである第1の相及び主に水である第2の相を含む。水相を分離されたエマルジョンのそれぞれから注意深く単離し、全有機炭素(TOC)について試験した。pH 8～9水槽のTOC分析の結果を図3に示す。pH 5～6試験のTOC分析の結果を図4に示す。

【0055】

本明細書に例示的に開示される発明は、本明細書に具体的には開示されていない要素が存在しない場合に、適切に実施され得る。さらに、本明細書に記載される本発明の各実施形

【 図 1 】



Sample	Symbol	Line Style	0 (p.p.m.)	1 (p.p.m.)	5 (p.p.m.)	10 (p.p.m.)
1	Open Circle	Solid	100	100	100	200
2	Open Circle	Solid	100	100	100	100
3	Cross	Solid	100	100	100	100
4	Open Circle	Solid	100	100	100	100
5	Open Circle	Solid	100	100	100	100
6	Open Triangle	Solid	100	100	100	100
7	Open Circle	Solid	100	100	100	100
8	Open Circle	Solid	100	100	100	100
9	Open Circle	Solid	100	100	100	100
10	Open Circle	Solid	100	100	100	100
11	Open Circle	Dashed	100	100	100	90

フロントページの続き

- (72)発明者 レーン スターフェン
ベルギー ブレー カイアルトストラート 28 ビー
- (72)発明者 ヴァション ジェローム
オランダ マーストリヒト マースフェルダーウェッヒ 64
- (72)発明者 ファン ゼイル アントニ
オランダ エイントホーフェン グラスタペイト 8
- (72)発明者 ロブソン イアン
イギリス ミドルズブラ ヤービー クローズ 2
- (72)発明者 ファン リール ロイ
オランダ シッタート フラーンデレンストラート 44
- (72)発明者 アーンスト セオドア
アメリカ合衆国 テキサス シュガー ランド ハイウェイ 7705 90 - エイ ナルコ チ
ャンピオン内

審査官 目代 博茂

- (56)参考文献 特表2009-507619(JP, A)
米国特許出願公開第2011/0315604(US, A1)
米国特許第03591520(US, A)
米国特許第05294347(US, A)
米国特許第05981687(US, A)
特表2015-520017(JP, A)
特表2004-528964(JP, A)
特開2003-010602(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D17/00-17/12
B01J13/00
C10G1/00-99/00