

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6484249号
(P6484249)

(45) 発行日 平成31年3月13日(2019.3.13)

(24) 登録日 平成31年2月22日(2019.2.22)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 N 33/28 (2006.01)	GO 1 N 33/28
GO 1 N 21/3577 (2014.01)	GO 1 N 21/3577 Z A B
CO 2 F 11/00 (2006.01)	CO 2 F 11/00 K
GO 1 N 24/08 (2006.01)	GO 1 N 24/08 5 1 O P
CO 7 C 7/10 (2006.01)	CO 7 C 7/10

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-553756 (P2016-553756)
(86) (22) 出願日	平成26年11月17日(2014.11.17)
(65) 公表番号	特表2017-504809 (P2017-504809A)
(43) 公表日	平成29年2月9日(2017.2.9)
(86) 国際出願番号	PCT/IB2014/066097
(87) 国際公開番号	W02015/071881
(87) 国際公開日	平成27年5月21日(2015.5.21)
審査請求日	平成29年11月15日(2017.11.15)
(31) 優先権主張番号	5300/CHE/2013
(32) 優先日	平成25年11月18日(2013.11.18)
(33) 優先権主張国	インド(IN)
(31) 優先権主張番号	5805/CHE/2013
(32) 優先日	平成25年12月13日(2013.12.13)
(33) 優先権主張国	インド(IN)

(73) 特許権者	316015420
	インディアン インスティテュート オブ テクノロジー マドラス
	INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY MADRAS
	インド, 600036 チェンナイ, アイ アイティー ピーオー, デパートメント オブ オーシャン エンジニアリング
	Department of Ocean Engineering, IIT PO , Chennai 600036, IND IA

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンク底汚泥の溶解のための溶媒のスクリーニングシステムおよび方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

石油炭化水素の可溶化のための溶媒をスクリーニングする方法であって、
 選択された溶媒中に石油炭化水素を溶解し、第1の溶液を形成するステップと；
 前記第1の溶液の吸光度を測定するステップと；
 前記第1の溶液にイオン液体を添加して、ブレンドし、第2の溶液を形成するステップ
 と；
 前記第2の溶液の吸光度を測定するステップと；
 前記第1および前記第2の溶液の前記吸光度の間の差異に基づく石油炭化水素の可溶性
 における前記イオン液体の有効性を決定するステップと
 を含んでなる方法。

【請求項 2】

前記溶媒が、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒またはそれらの混合物から選択
 される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記脂肪族炭化水素が、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、酢酸エチ
 ルまたはそれらの混合物である、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記芳香族炭化水素溶媒が、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、フェノール、トル
 エンおよびそれらの混合物である、請求項2に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記イオン液体が、1, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 1 - トリフルオロ - N - [(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミド; 1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム 1, 1, 1 - トリフルオロ - N - [(トリフルオロメチル) - スルホニル] - メタンスルホンアミド; ジエチルアンモニウムホスフェート; ジエチルアンモニウムスルフェート; トリエチルアンモニウムホスフェート; トリエチルアンモニウムスルフェート; トリプロピルアンモニウムスルフェート; トリブチルアンモニウムスルフェート; 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 1 - トリフルオロ - N - [(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミド; 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド; 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート; 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムエチルスルフェート; 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート; 1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド; 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド; 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム硫酸水素塩; トリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート; トリエチルアンモニウムアセテート; またはそれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記第 1 および前記第 2 の溶液の前記吸光度が、UV - Vis 分光法、フーリエ変換赤外線分光法 (FT - IR) または ^{13}C - 核磁気共鳴 (NMR) の 1 つを使用して測定される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記石油炭化水素供給源が、タンク底汚泥 (TBS) および重質原油を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記石油炭化水素可溶化方法の効率が少なくとも約 70% である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

様々な溶媒中の石油炭化水素の溶解性をスクリーニングするためのシステムであって、石油炭化水素供給源と;
1 種以上の溶媒供給源と;
1 種以上のイオン液体供給源と;
石油炭化水素と溶媒と混合して第 1 の溶液を生成し、前記第 1 の溶液とイオン液体とを混合して第 2 の溶液を生成するための混合デバイスと;
前記第 1 の溶液と前記第 2 の溶液の分光器吸光度をそれぞれ決定するように構成されるセンサーと;
前記吸光度に基づく石油炭化水素の可溶化を決定するように構成される、前記センサーに連結された制御モジュールと
含んでなるシステム。

30

【請求項 10】

前記分光器吸光度が、UV 可視分光法、フーリエ変換赤外線分光法 (FT - IR) または ^{13}C - 核磁気共鳴 (NMR) の 1 つを使用して測定される、請求項 9 に記載のシステム。

40

【請求項 11】

前記石油炭化水素供給源が、タンク底汚泥 (TBS) または重質原油を含む、請求項 9 に記載のシステム。

【請求項 12】

石油炭化水素の処理方法であって、

- 選択された溶媒中に石油炭化水素を溶解して、第 1 の溶液を形成するステップと;
- 分光器技術を使用して、前記第 1 の溶液の吸光度を測定するステップと;
- イオン液体を前記第 1 の溶液に添加して、ブレンドし、第 2 の溶液を形成するステ

50

ップと；

d) 前記第2の溶液の吸光度を測定するステップと；

e) 前記第1および前記第2の溶液の前記吸光度の間の差異に基づき、前記溶媒中の石油炭化水素の可溶化を算出するステップと；

f) 複数の溶媒およびイオン液体に対して、a) ~ e)のステップを繰り返すステップと；

g) 前記可溶化値に基づき、少なくとも1種の溶媒および1種のイオン液体を選択するステップと；

前記選択された溶媒および前記イオン液体の組合せを使用して、前記石油炭化水素を処理するステップと

を含んでなる方法。

10

【請求項13】

前記吸収が、UV-Vis分光法、フーリエ変換赤外線分光法および¹³C-核磁気共鳴から選択される分光器技術を使用して測定される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

石油炭化水素の可溶化が少なくとも約60%~約230%である、前記選択された溶媒およびイオン液体の組合せを使用して、保持時間研究を実行するステップをさらに含んでなる、請求項12に記載の方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照によって本明細書に組み込まれる、2013年11月18日出願の「FORMULATIONS FOR DISSOLUTION OF PETROLEUM SLUDGE OR WAXES AND METHOD FOR EVALUATION THEREOF」と題されたインド国仮特許出願第5300/CHE/2013号明細書、および2013年12月13日出願の「METHOD OF SCREENING SOLVENTS FOR DISSOLVING TANK BOTTOM SLUDGE」と題されたインド国仮特許出願第5805/CHE/2013号明細書に基づく優先権を主張する。

30

【0002】

本開示は、一般に、石油炭化水素を溶解するための溶媒のスクリーニング方法、そして特に、石油タンク底汚泥(TBS)の溶解のための環境に優しい低公害型溶媒であるイオン液体の使用に関する。

【背景技術】

【0003】

「原油」とは、地表面下から回収される未処理または未精製油を指す。原油の処理/貯蔵の間に石油タンク底に蓄積する、固体、重質炭化水素留分、ならびに配管およびタンク壁からの錆およびスケールなどの汚染物質は、一般に、タンクボトムまたはタンク底汚泥(TBS)として知られている。TBSの蓄積は、タンク内での腐食を促進し、タンクの維持管理に影響を及ぼし、そしてタンクの作業能力を低下させ、したがって、処理が必要となる。

40

【0004】

汚泥の処理または除去は、これらが可溶性ではないため、世界的に、ほとんどの油田作業および精製装置が経験する面倒な手順である。汚泥処理のための従来の方法には、汚泥の手によるクリーニング、高圧温水の注入または回転工具の使用が含まれる。しかしながら、手によるクリーニング法は、危険であり、費用が高く、時間がかかり、かつ扱いにくく、また危険な環境においては必ずしも利用可能ではない。

【0005】

手によるクリーニング以外の最も一般的なクリーニングプロセスは、原油洗浄(COW

50

）および化学的クリーニングである。場合によっては、汚泥は、化学処理され、特定の期間静置されて、重力によって別々の容器に分離される。よりクリーンで急速な分離のために、特別設計された移動式フィルタープレスおよび遠心分離機が使用されている。汚泥の粘性の性質およびパラフィン/ナフテン組成のため、タンクからそれをポンプ輸送することは困難である。汚泥を粗粒材料に分解するための分散剤の使用、および汚泥を軽質原油と混合することは、当該技術において試されている。

【0006】

TBSを処理するための1つの有効な方法は、芳香族および脂肪族炭化水素液体などの化学溶媒中に汚泥を溶解し、続いてクリーニングすることである。しかしながら、汚泥の複雑な性質、低い溶解性および可変的な組成のため、汚泥を可溶性にすることは難しい課題である。したがって、理想的な溶媒または溶媒混合物を識別することができるように、広範囲の溶媒におけるTBSの溶解性を測定することは重要である。物質の溶解性を測定するための単純な方法は、飽和に達するまで既知の体積の溶媒中に物質を逐次添加し、そして添加された物質の量を測定することである。しかしながら、これは、従来のシステムおよび方法を使用して、時間がかかる可能性がある。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来の方法のいくつかの欠点に対処し、そして本明細書に明かにされるような、さらなる関連する利点とともに、広範囲にわたる溶媒および補助溶媒における石油炭化水素の溶解性を測定する方法およびシステムに対する要求を満たすものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

石油炭化水素の可溶化のための溶媒のスクリーニング方法およびシステムが開示される。

【0009】

一実施形態において、選択された溶媒中に石油炭化水素を溶解して、第1の溶液を形成し、これにイオン液体などの補助溶媒を添加して、第2の溶液を形成する、石油炭化水素を処理するための溶媒のスクリーニング方法が開示される。第1および第2の溶液の吸光度は、分光器技術を使用して測定する。石油炭化水素の可溶性におけるイオン液体の有効性は、第1および第2の溶液の吸光度間の差異に基づいて決定される。上記プロセスは、複数の溶媒、イオン液体またはそれらの混合物を使用して繰り返される。

30

【0010】

一態様において、第1および第2の溶液の吸光度は、UV-Vis分光法、フーリエ変換赤外線分光法(FT-IR)または ^{13}C -核磁気共鳴(NMR)を使用して測定される。

【0011】

一態様において、溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、酢酸エチルベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、フェノール、トルエンおよびそれらの混合物などの芳香族炭化水素溶媒または脂肪族炭化水素溶媒から選択される。

40

【0012】

一態様において、イオン液体は、1,3-ジメチルイミダゾリウム1,1,1-トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミド; 1-ブチル-1-メチル-ピロリジニウム1,1,1-トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミド; ジエチルアンモニウムホスフェート; ジエチルアンモニウムスルフェート; トリエチルアンモニウムホスフェート; トリエチルアンモニウムスルフェート; トリプロピルアンモニウムスルフェート; トリブチルアンモニウムスルフェート; 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,1-トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミド; 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド; 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェー

50

ト； 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムエチルスルフェート； 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロ - ホスフェート； 1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド； 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド； 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム硫酸水素塩； トリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート； トリエチルアンモニウムアセテート； またはそれらの混合物から選択される。

【 0 0 1 3 】

他の一態様において、石油炭化水素供給源は、石油タンク底汚泥（TBS）または重質原油である。別の態様において、石油炭化水素の可溶性方法の効率は、少なくとも約 7 0 % である。

10

【 0 0 1 4 】

別の実施形態において、石油炭化水素を可溶性にするための溶媒のスクリーニングシステムが開示される。このシステムは、石油炭化水素供給源、1 つ以上の溶媒供給源、1 つ以上のイオン液体供給源、上記溶媒または上記イオン液体と石油炭化水素を混合するための混合デバイス、溶媒混合物の分光器吸光度を決定するためのセンサー、およびセンサーに連結された制御モジュールを含んでなる。制御モジュールは、吸光度に基づき、溶媒中の石油炭化水素の可溶化を決定するように構成される。

【 0 0 1 5 】

他の一実施形態において、石油炭化水素の処理方法が開示される。この方法は、選択された溶媒中で石油炭化水素を溶解し、吸光度が分光器技術を使用して測定される第 1 の溶液を形成するステップと、その後、第 1 の溶液にイオン液体を添加して、第 2 の溶液を形成するステップとを含んでなる。次いで、第 2 の溶液の吸光度を測定し、次いで、第 1 および第 2 の溶液の吸光度間の差異に基づき、溶媒中の石油炭化水素の可溶化を算出する。このプロセスは、可溶化値に基づいて少なくとも 1 つの溶媒および 1 つのイオン液体を選択することができるように、複数の溶媒およびイオン液体に関して繰り返される。次いで、石油炭化水素は、選択された溶媒およびイオン液体の組合せを使用して処理される。

20

【 0 0 1 6 】

一態様において、この方法は、石油炭化水素の可溶化パーセントが 6 0 % ~ 2 3 0 % であることが見出される石油炭化水素可溶化の効率を決定するための、選択された溶媒およびイオン液体の組合せに関する保持時間研究を実行するステップをさらに含んでなる。

30

【 0 0 1 7 】

本発明は、添付の図面とともに考察した場合、以下の本発明の詳細な説明および添付の請求の範囲から、より容易に明白であろう他の利点および特徴を有する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 図 1 は、石油炭化水素の可溶化のための溶媒のスクリーニング方法の一実施形態を例示する。

【 図 2 】 図 2 は、石油炭化水素の可溶化のための溶媒のスクリーニングシステムの一実施形態を例示する。

【 図 3 】 図 3 は、石油炭化水素の可溶化のための複数の溶媒のスクリーニング方法の別の実施形態を例示する。

40

【 図 4 A - 4 H 】 図 4 A ~ 4 H は、ヘプタン中の HCO に及ぼす、4 A) $[Et_2NH_2]^+ [H_2PO_4]^-$ 、4 B) $[Et_2NH_2]^+ [HSO_4]^-$ 、4 C) $[Et_3NH]^+ [CH_3COO]^-$ 、4 D) $[Et_3NH]^+ [BF_4]^-$ 、4 E) $[Et_3NH]^+ [H_2PO_4]^-$ 、4 F) $[Et_3NH]^+ [HSO_4]^-$ 、4 G) $[Pr_3NH]^+ [HSO_4]^-$ および 4 H) $[Bu_3NH]^+ [HSO_4]^-$ の影響を示す UV 吸収を例示する (HCO / IL = 1 : 1)。

【 図 5 】 図 5 は、3 つの異なる濃度における 1 : 1 (HCO / IL) の様々な比率を含有する全ての記載された溶媒中の HCO の溶解性の増加に関する全ての IL の効率の比較を示す。0 % 溶解性のベースラインは、標準液に関する。

50

【図6】図6は、粗製HCO、HCO+トルエンおよびHCO+トルエン+[Et₃NH]⁺[H₂PO₄]⁻のFT-IRスペクトルを示す。

【図7A-7C】図7A~7Cは、7A)HCO、7B)ヘプタン処理HCO、および7C)[Et₃NH]⁺[CH₃COO]⁻とともにヘプタンで処理されたHCOの¹³C NMRスペクトルを例示する。

【図8A-8B】図8Aおよび8Bは、それぞれ、トルエンおよびヘプタン中のTBSの標準液のUV-Visスペクトルを示す。

【図9】図9は、トルエン中の異なる濃度のTBSによる吸光度に及ぼすイオン液体(BMIM Cl)の影響を示す。

【図10】図10は、様々なイオン液体に関して、トルエン中の3つの異なる濃度のTBSを含有する吸光度値の変化を示す棒グラフである。

10

【図11】図11は、ヘプタン中の異なる濃度のTBSによる吸光度に及ぼすイオン液体(BMIM Cl)の影響を示す。

【図12】図12は、ヘプタンおよび様々なイオン液体中にTBSを含有する溶液の吸光度値を示す棒グラフである。

【図13】図13は、トルエンおよびヘプタン中に50ppmのTBSを含有する標準液における研究での様々なイオン液体の有効性を表す比較チャートである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

図面を参照して、同様の番号は、図面を通して同様の部分を示す。

20

【0020】

本発明が特定の実施形態に関して開示されるが、当業者は、本発明の範囲から逸脱することなく、様々な変更が実施されてもよく、かつ同等のものが置き換えられてもよいことを理解するであろう。加えて、本発明の範囲から逸脱することなく、本発明の教示に、特定の状態または材料に適応させるため、多くの修正が実施されてもよい。

【0021】

明細書および請求の範囲を通して、文脈上その他の意味が明らかに指示されない限り、以下の用語は本明細書に明白に関連する意味をとる。「a」、「an」および「the」の意味には、複数の参照が含まれる。「in」の意味には、「in」および「on」が含まれる。図面を参照して、同様の番号は、図面を通して同様の部分を示す。追加的に、他に明示されるか、または本明細書の開示と相反しない限り、単数の参照は複数の参照を含む。

30

【0022】

一実施形態において、本開示は、石油炭化水素の溶解性のスクリーニング方法に関する。この方法は、芳香族または脂肪族溶媒を選択するステップと、選択された溶媒中に石油炭化水素を溶解して、第1の溶液を形成するステップとを含んでなる。その後、イオン液体(IL)を第1の溶液に添加し、混合して、第2の溶液を形成する。第1および第2の溶液の吸光度は、紫外可視(UV-Vis)分光測光法、フーリエ変換赤外線分光法(FT-IR)または¹³C-核磁気共鳴(NMR)分光法などの分光器技術を使用して測定される。測定された吸光度は、溶媒およびILの選択された組合せにおける石油炭化水素の溶解性を示す。

40

【0023】

石油炭化水素の可溶化のための溶媒の1つの例示的なスクリーニング方法は、図1に示されるフローチャートに例示される。ステップ101において、石油炭化水素は、選択された第1の溶媒中に溶解されて、均一にブレンドされ、第1の溶液を形成する。ステップ102において、分光計の技術を使用して第1の溶液の吸光度を測定する。ステップ103において、ILを第1の溶液に添加して、ブレンドし、第2の溶液を形成する。第2の溶液の吸光度は、ステップ104の分光器技術を使用して測定される。第2の溶液の測定された吸光度値は、選択された溶媒-ILの組合せにおける石油炭化水素の濃度を示す。ステップ105において、炭化水素の可溶化におけるILの効率を、第1および第2の溶

50

液の測定された吸収の差異に基づいて決定する。様々な溶媒および I L の組合せにおける石油炭化水素の可溶化は、次いで、図 1 に示すように、ステップ 1 0 1 から 1 0 5 を繰り返すことによって、ステップ 1 0 6 において決定される。

【 0 0 2 4 】

一実施形態において、溶媒は、限定されないが、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒またはそれらの混合物を含む溶媒の群から選択される。一実施形態において、芳香族炭化水素溶媒は、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、フェノール、トルエンおよびそれらの混合物を含んでなってもよく、かつ脂肪族炭化水素溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、酢酸エチルまたはそれらの混合物を含んでなってもよい。

【 0 0 2 5 】

一実施形態において、I L は、限定されないが、1, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 1 - トリフルオロ - N - [(トリフルオロメチル) - スルホニル] メタンスルホンアミド ; 1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム 1, 1, 1 - トリフルオロ - N - [(トリフルオロメチル) スルホニル] メタンスルホンアミド ; ジエチルアンモニウムホスフェート ; ジエチルアンモニウムスルフェート ; トリエチルアンモニウムホスフェート ; トリエチルアンモニウムスルフェート ; トリプロピルアンモニウムスルフェート ; トリブチルアンモニウムスルフェート ; 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 1 - トリフルオロ - N - [(トリフルオロメチル) スルホニル] メタンスルホンアミド ; 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド ; 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ; 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムエチルスルフェート ; 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ; 1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ; 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド ; 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム硫酸水素塩 ; トリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ; トリエチルアンモニウムアセテート ; またはそれらの混合物を含む補助溶媒の群から選択される。しかしながら、本方法の適用は、単独のこれらの溶媒に限定されず、他の溶媒および補助溶媒に関して同様の様式で拡張することができる。

【 0 0 2 6 】

一実施形態において、本開示は、様々な溶媒における石油炭化水素の溶解性をスクリーニングするためのシステム 2 0 0 に関する。システム 2 0 0 は、石油炭化水素供給源 2 0 1、溶媒供給源 2 0 2 および I L 供給源 2 0 3 を含んでなる。システム 2 0 0 は、石油炭化水素、溶媒および I L をブレンドして、溶媒混合物を形成するためのブレンド手段 2 0 4 A を備えた混合デバイス 2 0 4、スペクトル領域における溶媒混合物の吸光度を検出するためのセンサー 2 0 5、ならびに吸光度値を使用して溶媒中の石油炭化水素の可溶化を決定するための少なくとも 1 つのプロセッサおよび 1 つのメモリを含んでなるコンピューティングデバイスなどの制御モジュール 2 0 6 も含んでなる。いくつかの態様において、センサーは、例えば、分光計であることが可能である。

【 0 0 2 7 】

別の実施形態において、本開示は、図 3 に記載されるような石油炭化水素の処理方法に関する。ステップ 3 0 1 において、図 1 に示すような第 1 および第 2 の溶液の吸光度値の間の差異に基づいて、溶媒および I L の様々な組合せにおける石油炭化水素の可溶化データを作成する。第 2 の溶液中の石油炭化水素の混合物の吸光度値は、通常、第 1 の溶液のものより高く、したがって、補助溶媒 (I L) の存在下における石油炭化水素のより高い溶解が明らかとなる。

【 0 0 2 8 】

ステップ 3 0 2 において、最も高い可溶化を示す溶媒および I L の組合せが選択され、そしてステップ 3 0 3 において、選択された組合せを使用して、石油炭化水素が処理される。選択された溶媒および I L における石油炭化水素の異なる濃度に対する吸光度値を測定する。異なる濃度に対する吸光度は、溶媒中の石油炭化水素の溶解の増加によって増加する。図 1 ~ 図 3 に示される様々な実施形態において、分光器技術は、紫外可視 (U V -

10

20

30

40

50

V i s) 分光測光法、フーリエ変換赤外線分光法 (F T - I R) または ^{13}C - 核磁気共鳴 (N M R) 分光法学の 1 つである。

【 0 0 2 9 】

図 1 ~ 図 3 に示すように、本明細書に開示される方法およびシステムの使用によって、クリーニングが困難な石油タンク底汚泥 T B S の可溶性化のための溶媒 - 補助溶媒混合物の迅速なスクリーニングが可能である。本明細書に開示される方法およびシステムは、スクリーニング方法を使用して識別された溶媒および補助溶媒の組合せを使用して、石油タンク汚泥の迅速かつ効率的な処理も可能にする。また本発明は、処理が困難な固体の可溶化のための溶媒の迅速なスクリーニングのためのシステムも開示する。

【 0 0 3 0 】

開示された方法およびシステムは、以下の実施例を参照して、さらに詳細に説明される。

【 実施例 】

【 0 0 3 1 】

実施例 1

重質原油 (H C O) 試料は、O i l I n d i a L i m i t e d , A s s a m , I n d i a から収集された。H C O は、従来の原油と比較して、一層固体が多く、より粘性であった。H C O の S A R A 特性および他の詳細を表 1 に要約する。

【 0 0 3 2 】

【 表 1 】

表 1: SARA 分析および API 重力の報告

トライアル 番号	組成				API 重力
	飽和 (%)	芳香族 (%)	樹脂 (%)	アスファルテン (%)	
1	25.3	63.4	5.1	6.2	10.6
2	25.2	67.6	3.5	3.7	10.2
3	28.6	63.5	3.8	4.2	10.4
平均	26.4	64.8	4.1	4.7	10.4

【 0 0 3 3 】

文献で入手可能な方法に従って、8種の I L、すなわち、 $[Et_2NH_2]^+ [H_2PO_4]^-$ 、 $[Et_2NH_2]^+ [HSO_4]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [CH_3COO]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [BF_4]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [H_2PO_4]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [HSO_4]^-$ 、 $[Pr_3NH]^+ [HSO_4]^-$ および $[Bu_3NH]^+ [HSO_4]^-$ を合成および精製し、そして 1H 核磁気共鳴 (1H N M R) 分光法を使用して確認した。それらの使用の前に、全ての I L を、最低 48 時間、真空 (0 . 1 P a) 下、35

【 0 0 3 4 】

異なる濃度の溶媒とともに H C O を含有する標準液を調製し、そしてそれらの吸光度を、 $m_{a x}$ 表 2 に相当する固定された波長において U V - V i s 分光光度計を使用して記録した。 $m_{a x}$ 値は、190 ~ 900 nm の波長範囲で特定の溶媒における異なる濃度の H C O 含有溶液の全走査スペクトルの実施によって得られた。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2: 様々な溶媒中の HCO の λ_{\max}

溶媒	CAS 番号	供給源	純度 (%)	λ_{\max} (nm)
デカン	124-18-5	Aldrich	95	227
酢酸エチル	141-78-6	Rankem	99	257
ヘプタン	142-82-5	Merck	99	226
ヘキサン	110-54-3	Merck	99	229
トルエン	108-88-3	Merck	99	288

10

【0036】

トルエン中の HCO の標準液に関する研究に関して、使用された溶液の濃度は、10 ppm ~ 100 ppm (10 ppm の増加量で) であった。残りの溶媒 (ヘプタン、デカン、酢酸エチルおよびヘキサン) に関して、使用された (HCO に関する) 溶液の濃度は、10 ppm ~ 120 ppm (10 ppm の増加量で) の範囲であった。トルエンに関する範囲は、それが毒性であるため、使用される溶媒の量を減少させるために、できる限り最小に保たれたが、残りの溶媒の毒性は、比較的小さいことがわかっており、したがって、より広範囲にわたる範囲が考慮された。

20

【0037】

溶解研究のための試料溶液調製は、1:1; 1:0.5 および 1:0.1 のような HCO / IL の重量比において、HCO および IL の様々な比率に関して実行された。HCO / IL = 1:1 に関して、1000 ppm の貯蔵液は、50 mL の相当する溶媒中に 50 mg の重質原油および 50 mg の IL を溶解することによって調製された。HCO / IL = 1:0.5 および 1:0.1 に関しては、上記と同様の手順が従われた。考慮される濃度 (すなわち、トルエンの場合、30、50、70 ppm; 残りに関しては、10、30、50 および 70 ppm) は、貯蔵液からの希釈によって製造された。HCO 対 IL の 3 つの異なる重量比は、上記の全ての 8 つのイオン液体に関して研究された。

30

【0038】

さらに、HCO 対 IL の各比率に関して、4 つの異なる溶媒 (すなわち、ヘプタン、デカン、酢酸エチルおよびヘキサン) において 4 つの異なる濃度 (すなわち、10、30、50、70 ppm) を調製し、そしてトルエンにおいて 3 つの異なる濃度 (すなわち、30、50、70 ppm) を調製した。したがって、合計 456 の試料溶液を調製し、そしてそれらのそれぞれは、3 回のトライアル研究のために、それらのそれぞれの貯蔵液から三度調製された。全ての試料溶液の吸光度値を記録し、それらのそれぞれの標準液と比較して、そして IL の存在下における溶媒による重質原油の溶解に関連する計算のために使用した。標準液および試料溶液を新たに調製し、そしてそれらの吸光度を、同日に、溶液調製のほぼ 2 時間以内に記録した。保持時間研究のため、試料溶液をブラックチャンバーに貯蔵した。

40

【0039】

(a) FT-IR および ^{13}C NMR 用試料の調製

FT-IR および ^{13}C NMR 分析用試料は、UV-Vis スペクトル用に調製された試料から、溶媒 (濾液) による HCO の溶解部分をデカンテーションし、続いて、残留物の全部分を強力に洗浄し、使用した IL を除去することによって調製された。(1:1 の HCO / IL を含有する溶液から得られる) 残留物のこの部分を、ロータリー式蒸発器を使用し、続いて、2 時間のオープン乾燥によって乾燥させた。これは両方とも 70 に維持された。得られた少量の固体部分を、2 つの部分に分割した。一部分は、 ^{13}C N

50

MRの記録のために使用し、そして残りは、臭化カリウム (KBr) とともに粉碎した後、FT-IRスペクトルを記録するために使用した。試料溶液中に使用されたILは、水を使用して回収され、これはリサイクルされて、再利用可能である。同様の手順は、5つの全ての溶媒に関して従われた。使用される試料およびKBrの量は、研究を通じた均一に保持された。

【0040】

(b) ILを含まない重質原油の溶解性研究

様々な溶媒 (標準液) 中でのその溶解による重質原油の軟化は、(表2に示される) 関与するそれぞれの溶媒中のHCOの m_{ax} に相当する特定の波長においてUV-vis分光光度計を使用して、吸光度を測定することによって研究された。トルエン、ヘプタン、デカン、酢酸エチルおよびヘキサンなどの溶媒中の重質原油の濃度 (ppm) に対する標準液の吸光度のグラフをそれぞれ描写した。これらの濃度 (ppm) 対吸光度グラフは、0.99より大きい回帰係数 (R^2) による線形回帰分析によって適合された。純粋な溶媒 (ILを含まない) 中の重質原油の様々な標準液に関して得られる方程式および R^2 (相関係数) の相当する値を表3に示す。

【0041】

【表3】

表3: 様々な溶媒中のHCOの参照UV-Vis吸光度

溶媒	回帰式	相関係数
トルエン	$y=0.006x$	0.9980
ヘプタン	$y=0.0195x$	0.9982
デカン	$y=0.0219x$	0.9993
酢酸エチル	$y=0.0123x$	0.9997
ヘキサン	$y=0.0237$	0.9995

【0042】

(c) ILを含む重質原油の溶解性研究

8種のIL、5種の溶媒、および3つの異なるHCO/ILの重量比による試料溶液の溶解性研究は、(表2に提供される) 関与するそれぞれの溶媒中のHCOの m_{ax} に相当する特定の波長において、それらの吸光度を測定することによって実行された。吸光度に相当する全ての値は、3つのトライアルに関して一致しており、かつ報告された値の ± 0.001 以内であることが見出された。試料溶液の吸光度を、標準液のそれぞれの濃度と比較し、そして(ベース基準として標準液の吸光度値を用いて) 標準液より上のパーセント溶解性の増加を算出し、プロットした。図4A~4Hは、重質原油の溶解における8種のILの効率を次の順序で示す: $[Et_2NH_2]^+ [H_2PO_4]^-$ 、 $[Et_2NH_2]^+ [HSO_4]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [CH_3COO]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [BF_4]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [H_2PO_4]^-$ 、 $[Et_3NH]^+ [HSO_4]^-$ 、 $[Pr_3NH]^+ [HSO_4]^-$ および $[Bu_3NH]^+ [HSO_4]^-$ 。

【0043】

図5は、HCO/ILの異なる重量比に関して、溶媒中のHCOの濃度 (ppm) の増加による ($\pm 0.1\%$ の精度の) 溶解性のパーセント増加を示し、重質原油の溶解性に及ぼす様々なILの有効性を示す。

【0044】

図4および5に示される結果に関して、トルエン中の重質原油の溶解は、 $[Et_3NH]^+ [H_2PO_4]^-$ の存在下でより効率的であることが観察された。10%未満の最小効率は、IL、 $[Et_3NH]^+ [CH_3COO]^-$ に関して観察された。溶媒がヘプタ

ンの場合、IL、 $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$ が重質原油の溶解に関して約70%の最大効率を示したが、他のILは、約30%の全体的なより良好な性能を示した。溶媒がデカンの場合、 $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$ が、重質原油の溶解において約45%の最大効率を示し、そしてデカン中10ppmの重質原油の濃度に関して、IL、すなわち、 $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{BF}_4]^-$ および $[\text{Bu}_3\text{NH}]^+ [\text{HSO}_4]^-$ は約50%の効率を示した。酢酸エチルの場合、IL、 $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ は、重質原油の溶解に関して、1:1のHCO/IL比に関して10ppmの濃度で32%までの効率を提供し、そして $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{HSO}_4]^-$ および $[\text{Bu}_3\text{NH}]^+ [\text{HSO}_4]^-$ などのILは、 $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ の次に良好な性能を示した。

10

【0045】

他のILは、重質原油の溶解に関して<5%の効率を示した。ヘキサンの場合、 $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$ は、1:1のHCO/IL比に関して10ppmの濃度で、約62%の効率を示し、続いて、 $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{BF}_4]^-$ および $[\text{Pr}_3\text{NH}]^+ [\text{HSO}_4]^-$ であった。加えて、使用されるHCO/ILの全3種の重量比に関して、ヘキサン中の重質原油の濃度を増加させると、重質原油の溶解の効率が減少したことに気がついた。(HCO/IL = 1:1の比率で30ppmの濃度に基づいて) 様々な溶媒の存在下における重質原油を可溶化するそれらの有効性に基づく最良のILは、表4に示される。いくつかの態様において、これらの順位は、溶媒中の重質原油の濃度の変化によってわずかに変動し得るが、本質的に同様の傾向に従う。

20

【0046】

【表4】

表4: それぞれの溶媒(HCO/IL = 1:1)における重質原油の30ppmの濃度に関する、5種の溶媒中のHCOの溶解の増加におけるそれらの効率に基づく最良のIL

溶媒	ILの名称	化学式	溶解性増加 (%)
トルエン	トリエチルアンモニウム ホスフェート	$[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{H}_2\text{PO}_4]^-$	58.60
ヘプタン	トリエチルアンモニウムアセテート	$[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$	58.61
デカン	トリエチルアンモニウムアセテート	$[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$	44.55
酢酸エチル	ジエチルアンモニウム ホスフェート	$[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [\text{H}_2\text{PO}_4]^-$	21.91
ヘキサン	トリエチルアンモニウムアセテート	$[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{CH}_3\text{COO}]^-$	31.19

30

【0047】

一般に、HCO/ILの異なる重量比に関して、10%のILのみが、様々な溶媒中で重質原油の効率的な溶解を引き起こすために十分であることが見出された。ILの存在下における溶媒の比較を示す図6から、トルエンおよびヘプタンの性能は、上記溶媒における重質原油の軟化および溶解において最も高い効率を示したが、酢酸エチルおよびヘキサンに関しては低い性能が観察されたことが結論づけられた。

40

【0048】

同様の溶媒、すなわち、ヘキサンおよびヘプタンの効率の比較において、ヘプタンはヘキサンより十分に機能することが観察された。いくつかの態様において、この理由は、ある程度その能力次第で、主に活性UVであった原油の成分(芳香族/樹脂/アスファルテン)を分離するヘキサンの傾向によるものと考えられた。残りの遊離基、すなわち、飽和

50

物（UV不活性）は、少量のUV活性部分とともに、次いで、さらなるプロセスに關与するために利用可能であり、そしてそれはヘキサンによるHCOのより低い溶解性を示す非常に低い吸光度値をもたらした。その場合、ヘキサンはヘプタンと比較してより高い分離傾向を所有することが推定された。

【0049】

(d) 保持時間研究

保持時間研究は、UV-Vis分光測光法技術を使用して、ILを含む、および含まない、溶媒としてヘプタン中の重質原油の溶解のための試料事例に關して実行された。この研究は、30日までの溶媒中での保持において、重質原油の溶解の増加は、標準液（ILを含むヘプタン中の重質原油）に關しては11~16%、そして試料溶液（様々なILを含むヘプタン中の重質原油）に關しては61~222%の範囲であることが觀察されたことを示した。HCO+ヘプタンの溶液とHCO+ヘプタン+ILの溶液との比較において、後者が長期間貯蔵された場合、ILは、HCOのさらなる軟化を可能にするHCOとの相互作用のより多くの可能性を得た。

10

【0050】

(e) FT-IRスペクトル分析

FT-IRスペクトル分析は、粗製HCO、溶媒のみによって処理されたHCOおよび溶媒+ILで処理されたHCOに關して決定された。トルエンを使用する3つの事例に關するFT-IRスペクトルを図6に示す。結果は、UV-Vis研究の結果と良好に一致した。

20

【0051】

溶媒との重質原油のFT-IR分析に關して、使用されたILは、UV-Vis研究に基づき±0.1%の精度でHCOのより高い溶解パーセントを与えるものであった。そのままのHCO、ならびに溶媒で処理されたHCOおよび溶媒+ILで処理されたHCOに關して、約1100、800および500 cm^{-1} の鉱物バンド（主に粘土および砂）は、赤外線領域でより強い吸収を示した。約1450 cm^{-1} で觀察された吸収モードは、C-H曲げ振動数に相当し、2950 cm^{-1} のピークは、C-H伸縮振動数に相当し、そして約3500 cm^{-1} のピークは、OH/H₂Oに相当した。

【0052】

最高吸光度は、2900~3000 cm^{-1} の間にあることがわかり、これは、重質原油のメチレン基（例えばアルカン）の存在を示す。トルエン、ヘプタン、デカン、酢酸エチルおよびヘキサンなどの異なる溶媒によって処理された重質原油に關して、ピーク強度の有意な低下が觀察された。ピークの強度の減少は、HCOの割合が著しく減少することを示し、そして溶媒およびILと一緒に処理されたHCOの場合、そして溶媒単独で処理されたHCOよりもより明らかに説得力があった。HCOのスペクトルにおいて、カオリナイト（粘土鉱物）による1010 cm^{-1} 付近の鋭い二重項として強いバンドが見られ、これらのモードは、他の粘土による吸光度上に重なった。800 cm^{-1} 付近の二重項は、シリケートに相当した。

30

【0053】

(f) NMRスペクトル分析

図7A~7Cは、HCO、溶媒による重質原油の処理された底部沈殿物、およびILを含む溶媒中のHCOの¹³C NMRスペクトルをそれぞれ示す。IL、[Et₃NH]⁺[CH₃COO]⁻は、上記UV-VisおよびFT-IR研究において觀察された溶解性のそのより良好な性能に基づき、ヘプタン中HCOの分析に關して考察された。HCOの場合、10~55ppm領域にいくつかのピークがあることが觀察され、これによって、HCO中の脂肪族メチルおよびメチレン炭素原子の存在が予測された。これらのピークは、HCOで処理されたヘプタンの場合、弱化し、そしてヘプタン中IL処理HCOのスペクトルに關して、ほぼ消滅した。FT-IR結果と同様に、これらの¹³C NMR結果も、溶媒およびイオン液体径における原油の向上した溶解性を示す上記の結果と一致した。

40

50

【 0 0 5 4 】

図7Aにおいて、粗製HCOに関して約170ppmのピークが観察され、これは、HCOに存在する $>C=O$ 基の指標であった。120~140ppmの領域で見ることができるピークは、HCO中の芳香族の存在を示した。図7Bから、これらのピークは完全に消滅しないことが観察され、なお試料中に油が存在することを示した。図7Cにおいて、芳香族によるピークはなくなり、これは、IL、 $[Et_3NH]^+[CH_3COO]^-$ を含むヘプタン中の重質原油の処理の後、油が存在しないことを意味した。

【 0 0 5 5 】

一般に、本研究から、溶媒と一緒にILの存在がHCOの溶解を向上させ、パイプラインを通してそれらを容易にポンプ輸送可能にし、かつ輸送可能にすることが観察された。保持時間研究も、HCOの効率的な軟化のため、それによって、貯蔵タンク、輸送パイプラインおよび貯蔵器で汚泥堆積を防ぐための適切なILおよび溶媒の使用に関する信頼性が高い情報を提供した。

10

【 0 0 5 6 】

有機溶媒中のHCOのほぼ完全な溶解のために、10%のILは適切であった。 $[Et_3NH]^+[H_2PO_4]^-$ は、トルエン中のHCOの溶解の良好な性能を示したが、ヘプタン、デカンおよびヘキサンの場合、 $[Et_3NH]^+[CH_3COO]^-$ がより良好な性能を示し、そして酢酸エチルにおいては $[Et_2NH_2]^+[H_2PO_4]^-$ がより良好な結果を与えた。HCOの溶解におけるそれらの向上に関して溶媒の効率を比較すると、トルエン>ヘプタン>デカン>酢酸エチル>ヘキサンの順番に従った。

20

【 0 0 5 7 】

FT-IRおよび ^{13}C NMRの結果も、UV-vis研究を使用して得られる結果を支持した。保持時間研究によると、長期間(30日)のヘプタン単独とのHCOの接触で約16%のHCOが溶解したが、ヘプタン+IL($[Et_3NH]^+[CH_3COO]^-$)の場合、約222%増加したことが明らかとなった。したがって、IL(低公害溶媒)の最小限の使用は、HCOの溶解のために十分であり、そして石油産業のための大規模のその開発は、環境に優しい雰囲気を提供する。

【 0 0 5 8 】

実施例 2

標準液は、Oil India Limited, Assam, Indiaから収集されたタンク底汚泥(TBS)の貯蔵液から調製した。この実験のために、溶媒、すなわち、ヘプタンおよびトルエンが考慮され、そして全ての溶液(TBS+溶媒)の吸光度値を記録し、そして標準液の吸光度と比較し、そして実施例1で例示されるさらなる計算を実行した。

30

【 0 0 5 9 】

(a) TBSのIRスペクトルおよび溶媒中にTBSを含有する標準液の校正：
TBS試料のIRスペクトルは、FT-IR分光光度計を使用して得た。これは、TBS中に存在する原油二相当するC-H伸縮およびC-H曲げ振動数を示した。C-H曲げ振動数に相当する 1457 cm^{-1} のピーク、C-H伸縮振動数に相当する 2920 cm^{-1} のピーク、およびO-H/ H_2O に相当する 3418 cm^{-1} のピークが観察された。「TBS+トルエン」および「TBS+ヘプタン」標準液の全スキャンUV-Visスペクトルを、それぞれ、図8Aおよび8Bに示す。これらの結果を使用して、イオン液体を含む溶媒中のTBSのUV-Visスペクトルを比較し、また表2に示されるような m_{ax} を決定した。

40

【 0 0 6 0 】

10ppm~100ppmの範囲のトルエン中のTBSの異なる濃度のための標準校正曲線が得られた。吸光度値は、トルエン中のTBSの相当する m_{ax} (すなわち、 $m_{ax}=288\text{ nm}$) (表2)に波長を固定することによって記録された。データは、回帰値 $R^2=0.99796$ で線形プロットに適合された。10ppm~120ppmの範囲の異なる濃度のヘプタン中のTBSのための標準校正曲線が得られた。吸光度値は、ヘプ

50

タン中のTBSの相当する m_{ax} に波長を固定することによって記録された。データは、回帰値 $R^2 = 0.99554$ で線形プロットに適合された。それぞれ、トルエンおよびヘプタンに関する線形適合方程式は、 $y = 0.006x$ および $y = 0.0195x$ である。

【0061】

(b) トルエン中TBSを含有する溶液に及ぼすILの影響：

7種のILS、すなわち、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド [BMIM]⁺[Cl]⁻、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート [BMIM]⁺[PF₆]⁻、ジエチルアンモニウムホスフェート [Et₂NH₂]⁺[H₂PO₄]⁻、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド [OMIM]⁺[Cl]⁻、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩 [HMIM]⁺[HSO₄]⁻、トリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート [Et₃NH]⁺[BF₄]⁻、トリエチルアンモニウムアセテート [Et₃NH]⁺[CH₃COO]⁻ が、この研究のために選択された。

10

【0062】

試料、すなわち、TBS、トルエンおよびイオン液体を含有する溶液の吸光度は、溶媒+イオン液体中30ppm、50ppm、70ppmのトルエン中TBSの3つの異なる濃度で、トルエン中TBSの相当する m_{ax} で波長を固定することによって、同様に決定した(すなわち $m_{ax} = 288\text{nm}$; 表2を参照のこと)。トルエン中のTBSへの [BMIM]⁺[Cl]⁻ 添加の影響は図9に例として示され、これは、標準液へのILの添加の影響による標準液(トルエン中TBS)の吸光度の比較を示す。表5は、全7種のILの数値データを示しており、これは、吸光度値の増加によるIL添加の影響を示す。

20

【0063】

表5の吸光度値は、溶媒中のTBSの濃度に相当する。様々なILの添加の結果、異なる試料濃度に対する吸光度は、溶媒中のTBSの溶解の増加により増加する。ILはUV-スペクトルの吸光度をいずれも与えないため、濃度(ppm)は、溶媒中のTBSのみの濃度であり、ILの濃度ではないことを厳密に参照する。

【0064】

標準液(トルエン中のTBS)へのIL添加の影響を図10に例示する。この棒グラフは、標準と比較しての吸光度値の増加を示す。図10から、研究したILの中でも、[BMIM]⁺[PF₆]⁻ が、溶液中のTBSの濃度を増加させるためにより効率的であり、他の補助溶媒がそれに続くことが明らかである。この傾向を支持する証拠は、トルエン中のTBSの溶解性のパーセント増加に関する数値データを示す表6に与えられる。

30

【0065】

【表 5】

表 5: トルエン中の異なる IL および TBS と標準 (トルエン中 TBS)の吸光度の比較

試料番号	補助溶媒 (IL)	吸光度		
		トルエン中の TBS の濃度 → 30ppm	50ppm	70ppm
	トルエン中に補助溶媒を含まない	0.18	0.30	0.43
1	BMIM Cl	0.27	0.45	0.62
2	BMIM PF ₆	0.28	0.49	0.67
3	Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄	0.26	0.44	0.60
4	OMIM Cl	0.27	0.44	0.64
5	HMIM HSO ₄	0.28	0.46	0.63
6	Et ₃ NHBF ₄	0.26	0.44	0.61
7	Et ₃ NHCH ₃ COO	0.19	0.29	0.42

10

【 0 0 6 6 】

【表 6】

表 6: 様々なイオン液体の使用によるトルエン中 TBS の溶解性の増加

20

試料番号	補助溶媒 (IL)	様々なイオン液体の添加 (TBS:IL=1:1)の後のトルエン中の TBS の溶解性の増加(%)		
		トルエン中の TBS の 初期濃度 → 30ppm	50ppm	70ppm
1	BMIM Cl	52.37	48.17	46.09
2	BMIM PF ₆	57.43	60.32	56.99
3	Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄	42.31	46.47	39.54
4	OMIM Cl	45.05	45.64	50.33
5	HMIM HSO ₄	53.34	50.46	46.50
6	Et ₃ NHBF ₄	45.05	44.84	43.87
7	Et ₃ NHCH ₃ COO	4.04	-3.84	-2.67

30

【 0 0 6 7 】

(c) 溶媒ヘプタン中に TBS を含有する溶液に及ぼす IL の影響：
試料、すなわち、TBS、ヘプタンおよびイオン液体を含有する溶液の吸光度は、溶媒 + イオン液体中 10 ppm、30 ppm、50 ppm、70 ppm のヘプタン中 TBS の 4 つの異なる濃度で、ヘプタン中 TBS の相当する m_{ax} で波長を固定することによって、同様に決定した (すなわち $m_{ax} = 226 \text{ nm}$; 表 2 を参照のこと)。ヘプタン中の TBS への [BMIM]⁺[Cl]⁻ 添加の影響は図 11 に例として示され、これは、標準液への IL の添加の影響による標準液 (ヘプタン中 TBS) の吸光度の比較を示す。表 7 は、研究された全 7 種の IL の吸光度値の増加による、標準 (ヘプタン中 TBS) への IL の添加の影響を示す数値データを示す。

40

【 0 0 6 8 】

全 7 種の IL の標準液への添加の影響を図 12 に示す。この棒グラフは、溶媒中の TBS 濃度の 4 つのレベルの標準液と比較して、ヘプタン + IL 中に TBS を含有する溶液の吸光度の増加を明らかに示す。相当する数値データは、ヘプタン中の TBS の溶解性の増加をパーセントで示す表 8 に与えられる。吸光度値 (表 7) は、溶媒中の TBS の濃度に

50

相当する。様々な I L の添加の結果、異なる試料濃度の吸光度は、溶媒中の T B S の溶解の増加により増加する。

【 0 0 6 9 】

【 表 7 】

表 7: ヘプタン中の異なる IL および TBS と標準 (ヘプタン中 TBS)の吸光度の比較

試料 番号	補助溶媒 (IL)	吸光度			
		10ppm	30ppm	50ppm	70ppm
	ヘプタン中の TBS の 濃度 →				
	ヘプタン中に補助溶媒を含まない	0.18	0.54	0.93	1.33
1	BMIM Cl	0.28	0.85	1.42	2.11
2	BMIM PF ₆	0.26	0.76	1.30	1.91
3	Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄	0.25	0.66	1.10	1.53
4	OMIM Cl	0.27	0.68	1.19	1.71
5	HMIM HSO ₄	0.30	0.81	1.37	1.93
6	Et ₃ NHBF ₄	0.25	0.73	1.24	1.72
7	Et ₃ NHCH ₃ COO	0.31	0.90	1.50	2.09

10

20

【 0 0 7 0 】

【 表 8 】

表 8: 様々なイオン液体の使用によるヘプタン中 TBS の溶解性の増加

試料 番号	補助溶媒 (IL)	様々なイオン液体の添加 (TBS:IL=1:1)の後のヘプタン中の TBS の溶解性の増加(%)			
		10ppm	30ppm	50ppm	70ppm
	ヘプタンの TBS の 初期濃度 →				
1	BMIM Cl	54.82	56.52	52.56	58.51
2	BMIM PF ₆	41.67	40.86	40.04	44.04
3	Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄	35.19	22.04	18.40	15.11
4	OMIM Cl	49.21	25.85	28.08	28.92
5	HMIM HSO ₄	65.24	48.65	47.55	45.44
6	Et ₃ NHBF ₄	38.96	34.10	33.71	29.29
7	Et ₃ NHCH ₃ COO	68.14	65.66	61.81	57.21

30

40

【 0 0 7 1 】

(d) トルエンおよびヘプタン中に T B S を含有する溶液による I L の有効性の比較

トルエン中に T B S を含有する溶液への I L の添加の有効性を、ヘプタン中の T B S の溶液と比較して、一例として、UV 吸光度に関する溶媒中の T B S の 5 0 p p m 濃度に関して、図 1 3 に示す。この棒グラフは、I L の添加による、溶媒中の T B S の溶解性のパーセント増加を明らかに示す。

【 0 0 7 2 】

(e) ヘプタン中 T B S (標準液) に関する日数 - 保持研究

1 0 0 0 p p m (5 0 m L のヘプタン中 5 0 m g の T B S) で最初に調製された標準液 (ヘプタン中 T B S) を貯蔵し、1 0 p p m ~ 1 2 0 p p m の範囲の 1 2 の異なる濃度で

50

希釈を行い、そしてヘプタン中TBSの相当する $m_{a x}$ で波長を固定することによって同様に吸収度値を決定することによって、日数 - 保持研究を実行した。日数 - 保持研究データは、日数 1、2、4、10 および 30 に収集された (表 9)。異なる濃度における標準液の吸光度は、それらが数日間静置された時に有意な増加を示したことが観察される。

【 0 0 7 3 】

【表 9】

表 9: 日数 1、日数 2、日数 4、日数 10 および日数 30 に採取された様々な濃度における

標準液の吸光度

日数	吸光度											
	標準液の濃度 (ppm)											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	0.18	0.37	0.54	0.72	0.93	1.12	1.33	1.53	1.76	1.97	2.19	2.43
2	0.26	0.46	0.62	0.75	1.11	1.24	1.51	1.66	2.00	2.09	2.31	2.55
4	0.33	0.64	0.71	0.81	1.28	1.57	1.67	1.84	2.28	2.18	2.45	2.67
10	0.39	0.58	0.80	0.84	1.32	1.63	1.80	2.02	2.51	2.29	2.69	2.71
30	0.45	0.69	1.06	1.30	1.81	1.90	2.06	2.39	2.64	2.77	2.99	3.29

10

20

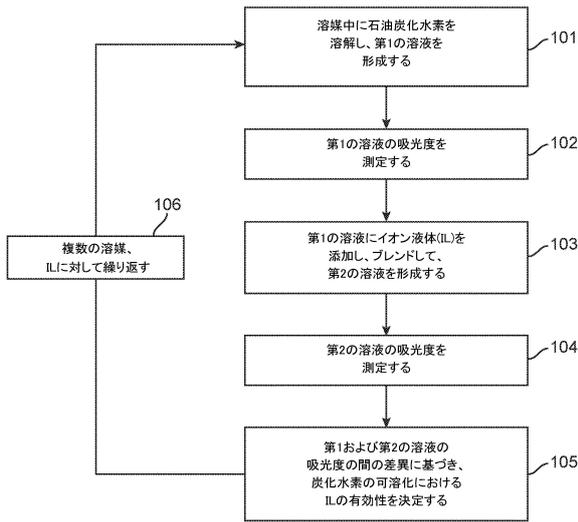
【 0 0 7 4 】

本発明が特定の実施形態に関して開示されるが、当業者は、本発明の範囲から逸脱することなく、様々な変更を実施してもよく、そして同等物を置き換えてもよいことを理解するであろう。加えて、本発明の範囲から逸脱することなく、本発明の教示を特定の状態または材料に適応させるために、多くの修正がなされてもよい。

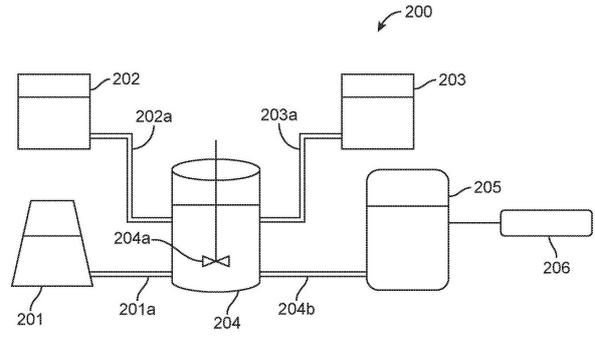
【 0 0 7 5 】

様々な他の実施形態において、本発明は、精製プロセス装置、プロセスフローラインにおけるワックス堆積物の除去、およびワックスの品質改良において使用されることもできる。

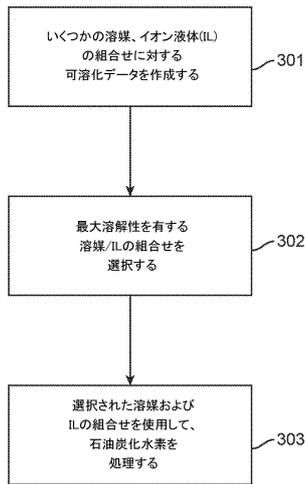
【図1】



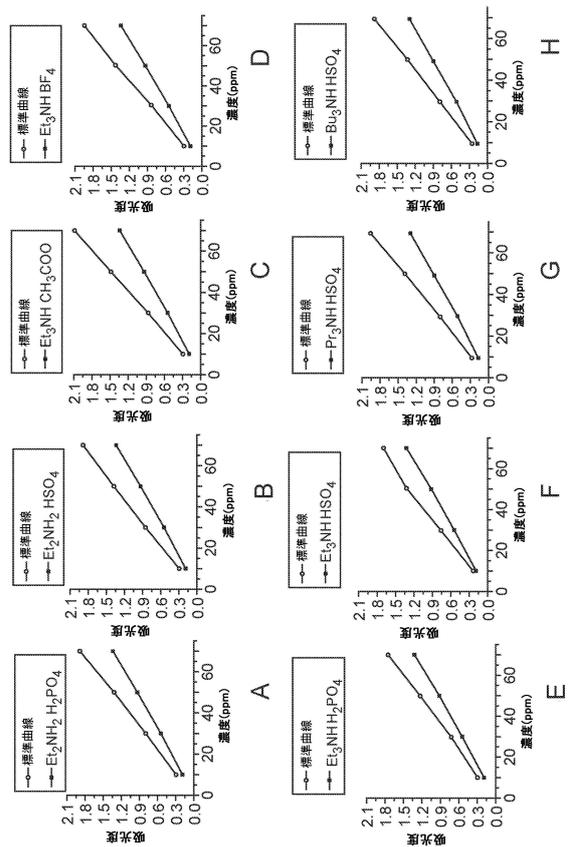
【図2】



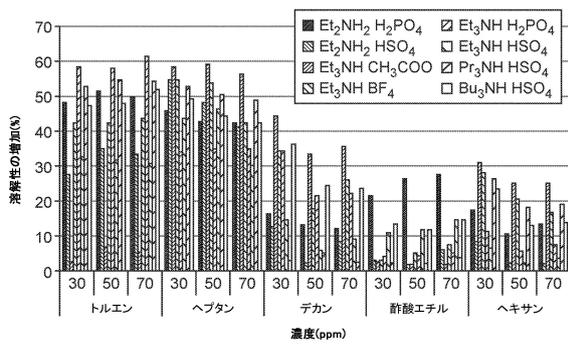
【図3】



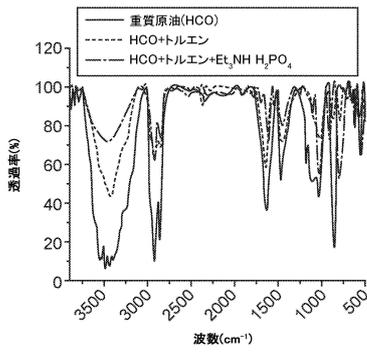
【図4A - 4H】



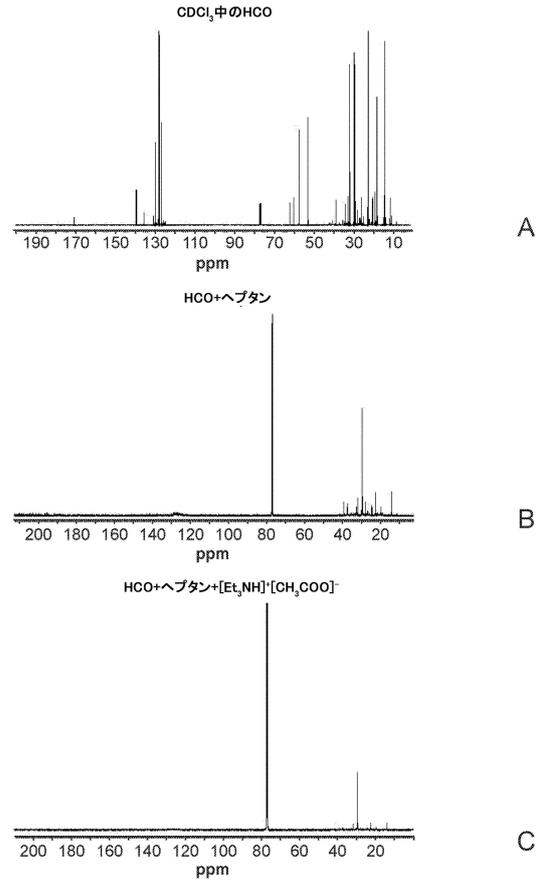
【図5】



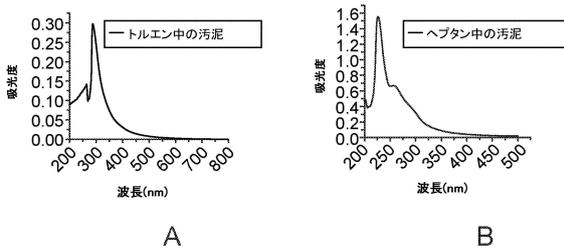
【図6】



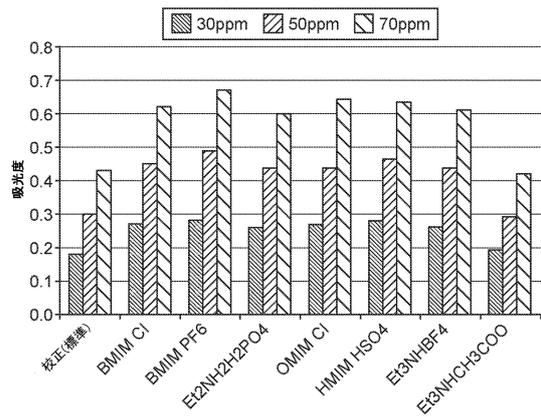
【図7A - 7C】



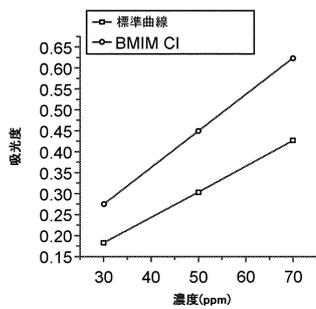
【図8A - 8B】



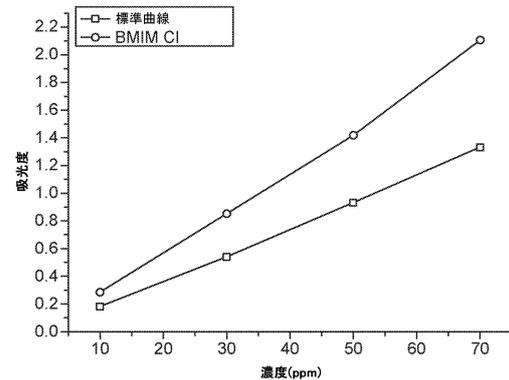
【図10】



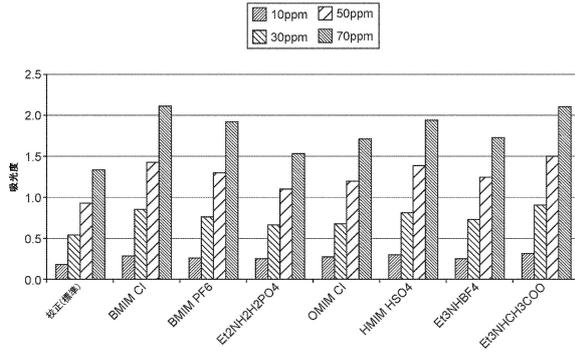
【図9】



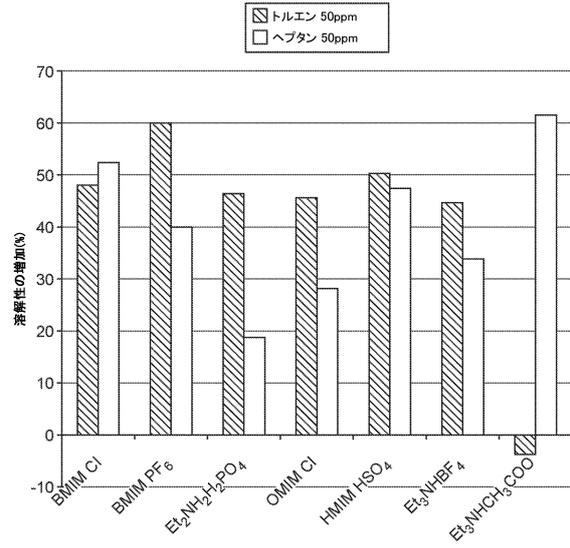
【図11】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

(73)特許権者 516145541

オイル インディア リミテッド
OIL INDIA LIMITED
インド, 786602 デュリアジャン, デュリアジャン, リサーチ アンド デベロップメント
Research & Development, Duliajan, Duliajan 78
6602, INDIA

(74)代理人 100169904

弁理士 村井 康司

(74)代理人 100139549

弁理士 原田 泉

(72)発明者 ジテンドラ サンワイ

インド, 600036 チェンナイ, アイアイティー マドラス ピーオー, デパートメント オ
ブ オーシャン エンジニアリング

(72)発明者 ラメシュ ガルダス

インド, 600036 チェンナイ, アイアイティー マドラス ピーオー, デパートメント オ
ブ ケミストリー

(72)発明者 シヴァバラン サクシヴェル

インド, 600036 チェンナイ, アイアイティー マドラス ピーオー, デパートメント オ
ブ オーシャン エンジニアリング

(72)発明者 スギルサ ヴェルサミー

インド, 600036 チェンナイ, アイアイティー マドラス ピーオー, デパートメント オ
ブ オーシャン エンジニアリング

(72)発明者 スリニヴァサン ラジュ

インド, 786602 デュリアジャン, オイル インディア リミテッド, リサーチ アンド
デベロップメント

(72)発明者 プラシャント ドダブカル

インド, 786602 デュリアジャン, オイル インディア リミテッド, リサーチ アンド
デベロップメント

審査官 赤坂 祐樹

(56)参考文献 欧州特許出願公開第02578285 (EP, A1)

特表2012-520374 (JP, A)

特開昭56-066755 (JP, A)

特開2010-222497 (JP, A)

米国特許出願公開第2008/0024575 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 33/28

C02F 11/00

C07C 7/10

G01N 21/3577

G01N 24/08