



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952396 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 200880116267. X

(22) 申请日 2008. 11. 17

(30) 优先权数据

0722591. 5 2007. 11. 16 GB

0722570. 9 2007. 11. 16 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 05. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2008/003875 2008. 11. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/063230 EN 2009. 05. 22

(73) 专利权人 斯塔特伊石油公司

地址 挪威斯塔万格

(72) 发明人 J·E·文德斯塔德 H·梅迪亚斯

K·V·格兰德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 蔡晓菡

(51) Int. Cl.

C10G 31/08(2006. 01)

C10G 29/06(2006. 01)

C10G 19/02(2006. 01)

C10L 1/18(2006. 01)

C10M 129/56(2006. 01)

C10M 129/58(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2537576 A, 1951. 01. 09, 第 1 栏第 2 段.

EP 1840567 A1, 2007. 10. 03, 权利要求第

1-3 项, 第 2 页第 2, 4, 6-8, 10, 12-13, 24, 17-28, 32, 45, 49, 59-57, 60 段.

CN 1418934 A, 2003. 05. 21, 摘要.

US 6627069 B2, 2003. 09. 30, 全文.

US 2769767 A, 1956. 11. 06, 全文.

DE 2144047 B2, 1980. 05. 22, 全文.

DE 2144047 A1, 1973. 04. 26, 全文.

GB 2356404 A, 2001. 05. 23, 全文.

&Oslash

ystein Brandal et al. Isolation and

Characterization of Naphthenic Acids from

a Metal Naphthenate Deposit: Molecular

Properties at Oil-Water and Air-Water

Interfaces. 《Journal of Dispersion Science

and Technology》. 2006, 第 27 卷 295-305.

&Oslash

ystein Brandal et al. Isolation and

Characterization of Naphthenic Acids from

a Metal Naphthenate Deposit: Molecular

Properties at Oil-Water and Air-Water

Interfaces. 《Journal of Dispersion Science

and Technology》. 2006, 第 27 卷 295-305.

审查员 袁凡

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

方法

(57) 摘要

制备至少一种 ARN 酸或其盐的方法, 其包括:

( I ) 在水存在条件下, 在原油生产过程中形成至少一种 ARN 酸盐; ( II ) 例如从油水分界面中移出至少 5wt% 该形成的至少一种 ARN 酸盐; 并且任选地 ( III ) 将所述盐转化为酸。

CN 101952396 B

1. 一种制备至少一种 ARN 酸或其盐的润滑剂的方法,其包括:
  - (I) 在水存在的条件下,使至少一种 ARN 酸盐在原油生产过程中形成;
  - (II) 例如从油水界面移出至少 5wt% 所形成的至少一种 ARN 酸盐;并且,任选地
  - (III) 将所述盐转化为酸。
2. 一种制备至少一种 ARN 酸的润滑剂的方法,其包括:
  - (I) 在水存在的条件下,使至少一种 ARN 酸盐在原油生产过程中形成;
  - (II) 移出至少 5wt% 所形成的至少一种 ARN 酸盐;
  - (III) 如果需要,例如通过共沸蒸馏由 ARN 酸盐除去水或油;
  - (IV) 酸化所述 ARN 酸盐以生成 ARN 酸;
  - (V) 任选地,通过例如使其通过离子交换柱来纯化所述 ARN 酸。
3. 一种制备 ARN 酸或其盐的润滑剂的方法,其包括:
  - (I) 在 pH 值至少为 5 的条件下,加入至少一种金属离子到原油中,以形成 ARN 酸盐;
  - (II) 从原油中分离至少一部分所形成的 ARN 酸盐;并且,任选地
  - (IID) 将所述盐转化为酸。
4. 一种制备 ARN 酸或其盐的润滑剂的方法,其包括:
  - (A) 添加酸到从已经发生油井见水的油田提取的原油中,以阻止 ARN 酸盐的形成;
  - (B) 分离一部分酸化的油 / 水混合物;
  - (C) 碱化所述混合物到 pH 值至少为 5,使得 ARN 酸盐形成;
  - (D) 移出至少 10% 所形成的至少一种 ARN 酸盐;并且,任选地
  - (E) 将所述盐转化为酸。
5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备润滑剂的方法,其中所述盐是钙盐。
6. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备润滑剂的方法,其中所述 ARN 酸是分子量在 1227-1235 范围的四羧酸,或者是这些酸的混合物。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备润滑剂的方法,其中步骤 (I) 的 pH 值至少是 5。
8. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备润滑剂的方法,其中在 ARN 酸盐形成期间的压力是常压。
9. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备润滑剂的方法,其中原油中的 ARN 酸含量至少为 10ppm。

## 方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 ARN 酸或其衍生物的分离方法、和 ARN 酸或其衍生物的应用、以及将其形成适合于这些应用的调配。

### 背景技术

[0002] 全球范围生产的酸性原油的量随着发现的油源的增加而增长。酸性原油含有大量的羧酸,这些酸性原油的特征是其是高 TAN 原油(总酸量)。在生产的初期,大多数油井生产低的水含量的油,典型的是低于 0.5wt%。随着时间的推移,发生油井见水导致明显的更高的含水率。这意味着在高 TAN 原油中存在的羧酸在生产过程中将与水紧密地接触。

[0003] 这些高 TAN 油由于其高羧酸含量在整个烃价值链中成为问题。最令人关注的是当在水存在下,原油被带到地表时,会形成环烷酸盐沉积。这些沉淀可以阻塞各种装置,这会导致生产紊乱和潜在地生产中止。

[0004] 环烷酸钙沉积在生产酸性原油的油田中是对稳定高产最具挑战性的障碍之一。直到几年前,人们认为在原油生产中形成的环烷酸盐沉积是由原油中的环烷酸的钙皂和稍微过量的轻质酸组成的。最近的研究表明这一观点是不正确的。

[0005] 真正的支配性的原料是所谓“ARN”酸的盐,它是在烃骨架中含有 4-8 个环,分子量为 1227-1235g/mol 范围的 4- 质子羧酸类。这些酸中最主要的酸具有 6 个不饱和位点(五元环),并且分子量为 1231;它的化学式是  $C_{80}H_{142}O_8$ 。ARN 族中的其它酸在烃骨架上具有不同数量的环和 / 或有额外的  $CH_2$ - 基。该发现已经记载于 Prepr. Pap-Am Chem Soc Div Pet Chem 2004, 49(3), 274 和 SPE 93011, SPE 第 5 届国际油田级研讨会 Aberdeen 2005, 并且已经在高 TAN 原油的处理方式中得到一定的基本效果。ARN 不是一个缩写,仅是一个术语,用于定义讨论的酸。

[0006] ARN 酸盐的形成机理还不完全清楚,但是设想在从油井生产出原油时形成钙盐。认为在储油容器的压力和 pH 值条件下,钙盐一般不会形成。而且,如果在生产过程中没有水伴生,由于基本上没有金属离子以形成 ARN 酸盐,因此不会形成该盐。但是在原油与水伴生时,例如,在已经发生油井见水的油田中,随着这些物质到达地表,由于二氧化碳的释放导致压力降低和 pH 值升高。在更高的 pH 值条件下,来自水的钙离子(或者其它任何合适的金属离子)可以与在原油中天然存在的 ARN 羧酸反应,形成 ARN 酸的钙盐,即环烷酸盐。据推断当 pH 值达到 5-5.5 左右,这种反应就会发生。

[0007] ARN 盐反应产物在油和水中基本上都是不可溶的,因此在任何该原油转入的容器中都会沉积出,典型的是在脱水的分离器中。ARN 盐在油水分界面聚集,并且这些物质的存在对于原油生产商是主要问题。它是一种高粘度的半固体状物,可以堵塞油田设备中的过滤器、喷嘴、装置通气口、泵和管道。因此工业上采取措施抑制 ARN 酸盐的形成,或者通过 pH 值调节,或者通过化学剂注入(chemical injection)。

[0008] 在某些情况下,可以通过向高含水量的油井中加入水溶性酸来抑制 ARN 盐的形成。由于 pH 值升高是 ARN 盐形成的必要条件,因此酸注入抑制 ARN 盐的形成。

[0009] 但是,这种溶液是昂贵的,并且有可能导致对设备的长期腐蚀,所以专门的 ARN 酸盐抑制剂现在用于在高 TAN 原油精炼中防止盐形成。这些抑制剂是经常精制的,例如考虑到提取的原油的多变的性质,但是仍然被证明是非常有效的。在申请人在 Heidrum 的油田,使用它们来防止任何生产损失已经超过十年。因此,ARN 酸盐形成的问题在工业上已经通过阻止其生成成功地克服。

[0010] 现在,本发明人意识到,ARN 酸或其衍生物是一种有价值的商业资源。与其抑制其生成,本发明人发现控制原油生产的条件可以促进 ARN 酸盐的形成。一旦形成,这些盐可以被转移,并任选地返回到酸形式,用于生成衍生物或者直接应用于后述的各种最终的应用。然后,剩下的原油可以用常规方式处理,并用于形成各种石油化学产品。之前没有人意识到 ARN 是一种有价值的资源,因此没有任何商业的方法应用于原油生产中以实际上促使其生成,或寻求移出它们并使它们处于适合工业应用的形态。

[0011] 一般认为,过去 ARN 酸或其盐以非常小的量从原油中提取出来,以作为表征和检测的目的。原油生产商移出小样本的这些酸来确定原油中 ARN 酸的总含量,目的是计算出如何才能好得抑制其形成。ARN 物质的大规模移出,如在本申请的方法中所进行的至少 5% 的该物质,在以前没有被公开过,因为之前没有人意识到,ARN 酸以其适当的方式是有价值的商业产品。

## 发明内容

[0012] 已经发现,ARN 酸可以用作食品添加剂、润滑剂、乳化剂和表面活性剂。而且,作为原油生产的副产物,ARN 酸盐容易得到并且生产成本低。

[0013] 因此,本发明的一个方面是提供一种制备至少一种 ARN 酸或其盐的方法,其包括:

[0014] (I) 在水存在的条件下,使至少一种 ARN 酸盐在原油生产过程中形成;

[0015] (II) 例如直接从油水分界面移出所形成的至少一种 ARN 酸盐的至少 5wt%;并且任选地

[0016] (III) 将所述的盐转化为酸。

[0017] 本发明一个优选的实施方式提供一种制备至少一种 ARN 酸的方法,其包括:

[0018] (I) 在水存在的条件下,使至少一种 ARN 酸盐在原油生产过程中形成;

[0019] (II) 移出所形成的至少一种 ARN 酸盐的至少 5wt%;

[0020] (III) 如果需要,例如通过共沸蒸馏或通过有机洗涤程序除去 ARN 酸盐中的水或油;

[0021] (IV) 酸化所述 ARN 酸盐以生成 ARN 酸;

[0022] (V) 任选地,通过例如使其通过离子交换柱来纯化所述 ARN 酸。

[0023] 如下详细论述的,在由见水(水和油从油井一起产生)的油田分离出来的油中,ARN 酸盐倾向于自发形成,从源自没有发生见水的油田或生产井的油离析 ARN 酸或其盐也在本发明的范围内。ARN 酸依然存在于这样的油中,但是在油产物中并不会形成其盐,这是因为没有阳离子存在以形成该盐。本发明人意识到,如果提供这样的相反离子,ARN 酸盐可以从基本任何原油中形成。而且,这一方法可以在任何容器中起作用,这意味着本领域技术人员可以提供一個用以形成 ARN 酸或其盐的容器,并可以调节 ARN 酸盐的量满足其需要。而且,这一方法具有这样的优点,用于形成 ARN 酸的盐的金属离子可以变化,并且不依赖于油

田的水中的阳离子的性质,在油田的水中典型的是钙离子占多数。

[0024] 因此,从另一方面看,本发明提供一种制备 ARN 酸或其盐的方法,其包括:

[0025] (I) 在 pH 值足够高,例如 pH 值至少为 5 的条件下,加入至少一种金属离子到原油中以形成 ARN 酸盐;

[0026] (II) 从原油中分离至少一部分所形成的 ARN 酸盐;并且任选地

[0027] (III) 将所述盐转化为酸。

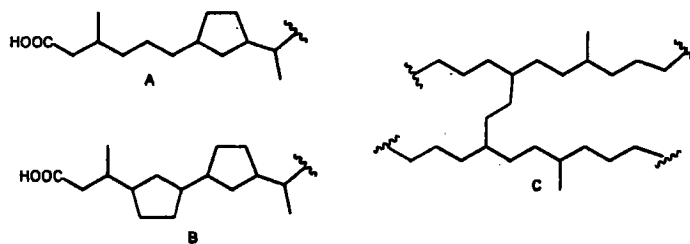
[0028] 当然,该方法也可以用于由已经发生油井见水且 ARN 酸盐的形成例如化学地或者通过 pH 值控制已经被抑制的油田分离的原油。

[0029] 从另一方面看,本发明还提供包含 ARN 酸或其盐的食品添加剂、润滑剂、乳化剂或表面活性剂。

[0030] ARN 酸的意思是一种多元羧酸,分子量为 1200-1300,包含碳、氧和氢原子。优选地,ARN 酸是分子量为 1227-1235 的四羧酸。羧酸基团优选为末端。优选 ARN 酸在烃骨架上有 4-8 个环,这些环优选为戊基环。

[0031] ARN 酸优选包含一个或多个式 A、B 或 C 的单元。

[0032]

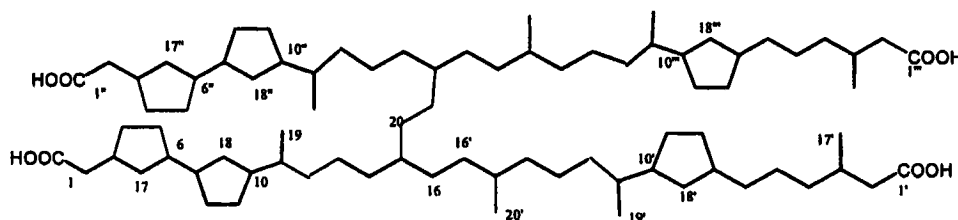


[0033] 优选地,本发明的 ARN 酸包含所有的 A、B、C 三个单元。

[0034] 因此,ARN 酸是一类非常相似的物质。主要的单体酸的分子式为  $C_{80}H_{138}O_8$ 、 $C_{80}H_{140}O_8$ 、 $C_{80}H_{142}O_8$ 、 $C_{80}H_{144}O_8$ 、 $C_{80}H_{146}O_8$  或  $C_{81}H_{130}O_8$ 。ARN 族的其它成员是相似的系列,基于在基本结构上增加  $CH_2$  基团,因此其分子量为基本结构  $+n*14$  ( $n$  = 在烃骨架中增加的  $CH_2$  基团的数量)。

[0035] 一种 ARN 酸描述如下:

[0036]



[0037] 认识到本发明的方法通常产生 ARN 酸或其盐的混合物。同时,通过本发明的方法可以制备一种特定的 ARN 酸,并且在本发明给出的各种应用中使用,认识到从原油离析出的典型地是 ARN 酸的混合物且没有必要将其分离成其组成化合物。因此,优选 ARN 酸盐作为混合物离析出来。

[0038] 在适宜的 pH 值和压力条件下,当包含 ARN 酸的原油与阳离子,例如水中存在的阳离子反应,形成 ARN 酸盐。水出现在已经发生油井见水的油田的典型的原油生产的过程中,发生油井见水从而提供离子的来源。因此,短语“在水存在条件下的原油生产过程中”意

味着在水存在条件下生产所讨论的原油,这是因为水在油井中存在并且随油同时由油井移出。因此,在本发明的这个实施方式中,不必向油中添加水或者添加金属离子,在油生产过程中,这些原本就存在于水中。

[0039] 在从源自没有发生油井见水的油田的原油或源自在生产过程中 ARN 酸盐的形成被抑制的原油形成的 ARN 酸盐中,当然需要加入至少一种金属离子到油中以形成 ARN 酸盐。合适的金属离子包括碱土金属离子和过渡金属离子,尤其是钡、锶、钙和铁离子。优选钙离子。

[0040] 这些离子可以以水溶液的形式被方便地引入到油中。要求的金属离子的量不是严格的,但一般相对于 ARN 酸金属离子是摩尔过量的。优选金属离子相当大地过量,例如,至少过量 10x 摩尔,尤其至少过量 100x 摩尔。原油中 ARN 酸的量可能不同,但在原油中,典型的量低于 100ppm 数量级,因此技术人员可以利用基本的化学平衡来确定需要加入的金属离子的量以确保达到金属离子的过量。加入含有 10wt% 的 1M 阳离子的水溶液会添加大大过量的金属离子。

[0041] 为了确保 ARN 酸盐的形成,控制 pH 值也是很重要的。较高的 pH 值倾向于促进更多的 ARN 酸盐形成。所需的 pH 值取决于形成的金属盐的性质,但是对于钙盐来说,当 pH 值达到 5 左右时,ARN 酸盐开始形成。但是观察到铁盐的形成的发生在更低的 pH 值。铁盐在 pH 值为 2 或以上开始形成。但是,一般来说,pH 值应当大于 5。当 pH 值增大到 7 或更高,原油中基本所有的 ARN 酸被转化为盐形式。因而,本发明方法的第一步骤(在其中 ARN 酸盐形成)的 pH 值优选应当最少为 5,优选至少为 5.5,更优选至少为 6,尤其优选至少为 6.5,最尤其至少为 7。该 pH 值是在方法中存在的水中测定的。

[0042] 当在生产过程中通过添加酸降低 pH 值抑制 ARN 酸盐的形成时,认识到如果 pH 值增大,则能够形成 ARN 酸盐。因此另一个生成 ARN 酸盐的方法也是可行的,例如如果对使用酸抑制 ARN 酸而生成的部分原油/水碱化使 PH 值到 5 以上。当然还认识到阳离子源必须始终存在,即,部分来自油田的水需要存在以使 ARN 酸盐形成。

[0043] 因此,从另一方面看,本发明提供一种制备 ARN 酸或其盐的方法,其包括:

[0044] (A) 添加酸到由已经发生油井见水的油田生产的原油中,以阻止 ARN 酸盐的形成;

[0045] (B) 分离一部分酸化的油/水混合物;

[0046] (C) 碱化所述混合物到 pH 值至少为 5,以使 ARN 酸盐形成;

[0047] (D) 移出所形成的至少一种 ARN 酸盐的至少 10%;并且任选地

[0048] (E) 将所述盐转化为酸。

[0049] 在 ARN 酸盐形成中,压力也是重要的。在油田的非常高的压力条件下,ARN 酸盐的形成被抑制,但是随着压力降低,该盐可以形成。因此优选 ARN 酸盐在压力低于 25 巴、优选低于 15 巴的条件下形成。优选地,反应在常压下进行。

[0050] ARN 酸优选由高 ARN 含量的油离析,优选由 ARN 含量大于 0.1ppm 的油,更优选由 ARN 含量大于 1ppm 的油,并且最优选由 ARN 含量大于 10ppm 的油离析。发现通常在高 TAN(总酸量)油中 ARN 含量高。因此,ARN 酸优选从 TAN 大于 0.5 的油离析,更优选从 TAN 大于 1.0 的油离析,最优选从 TAN 大于 1.5 的油离析。但是,若油包含 ARN 酸,则 ARN 酸也可以从 TAN 很低的油离析。

[0051] 以上描述的原油是本领域公知的,并且现在在这些原油中通过使用公知的 ARN 酸

抑制剂来抑制 ARN 酸的形成。在本发明的一个实施方式中,这种抑制剂不应被使用,并且应使得 ARN 酸盐可以在生产过程中自然形成。

[0052] 如上所述,形成的盐,典型的是钙盐但还有其它可行的金属离子盐(如 Ba、Fe、Sr),在油相和水相都是不溶的,因此在两相的分界面沉淀。新形成的层主要由 ARN 酸盐构成。但是,这些盐在一定程度上是与油、水和无机物的混合物,其取决于特定油田的特征。在一些例子中,沥青、生物质或其它杂质可能存在于 ARN 盐相中。

[0053] ARN 酸盐需要从其形成的容器中转移出来,因为其在油/水界面形成,所以可以容易完成。ARN 盐可以从分界面连续地或者分批地移出。ARN 盐也可以由油/水被排干后的容器移出。

[0054] 至少 5wt%, 优选至少 10wt% 的所形成的 ARN 酸盐必须移出,其中 ARN 酸盐在由发生油井见水的油田的生产过程中形成,虽然无论 ARN 酸盐是如何生成的,一般至少 5wt% 的 ARN 酸盐被移出。优选至少 25wt% 的 ARN 酸盐被移出,更优选 50wt%, 尤其为至少 75wt%, 更尤其为至少 90wt%。当然理想地,所有的形成的 ARN 酸盐都被例如从油水界面移出。

[0055] 确定存在的 ARN 酸盐的量是非常简单的事情,这是因为该盐作为油相和水相之间的一层而存在。简单的测量 ARN 酸盐层的厚度,且已知分离发生的容器的直径,存在的 ARN 酸盐的量可以用简单的数学方法计算出来(圆柱体  $\pi r^2h$ )。

[0056] 可以通过任何技术移出 ARN 酸盐,例如通过相分离技术如过滤或通过简单地从存在 ARN 酸盐的容器中排出 ARN 酸盐。ARN 酸盐的移出也可以通过以下方法达到:将用于离析和积累 ARN 酸盐的容器排干和脱气,打开容器,然后手工取出所形成的 ARN 盐沉淀。在这种情况下,必须小心地避免 ARN 盐沉淀在排干的步骤中发生损失。技术人员可以设计出各种方法来离析形成的 ARN 酸盐。

[0057] 形成 ARN 酸盐的容器的性质根据所讨论的方法而改变,但是对于通过添加金属离子来生成 ARN 酸盐的方法,容器可以是精炼脱盐设备,因为水通常要被加入到脱盐设备以除去盐,因此添加水用于生成 ARN 酸盐不需要对精炼设备整体进行大修。

[0058] 当 ARN 盐在由发生油井见水的油井的生产过程中形成,因为其由生产油井提取出,原料要经过多个分离器。在第一分离器中,在油通过后续的分离器以进行进一步脱气和脱水之前,大多数的油和气从油中分离出来。这可以使水含量从第一分离器中的 30% 减少到分离步骤结束时的低于 0.5%。ARN 酸盐可以在任何一个分离器中形成。在各个分离器中形成的量取决于分离器中的压力、温度、pH 值和分离效率。

[0059] 因此,形成的 ARN 酸盐能方便地例如通过在容器壁上适当定位的出口从分离容器中被虹吸出来。因此,ARN 酸盐的移出可以容易地完成,并且可以连续地或分批地进行。

[0060] 移出的 ARN 酸盐可能被水和油污染。这些可以通过共沸蒸馏或者使用热甲苯的溶剂萃取除去。污染物也可以通过其它方法除去,例如,使用甲苯或者其它流体的简单纯化。如果所离析的 ARN 酸盐中不存在任何油或水,方法中的这一步骤可以不要。同样,如果 ARN 酸盐中存在的油和水的量低于一个特定的阈值(随着 ARN 酸所需的纯度而改变),技术人员可以选择不进行这一步骤。

[0061] 因此,在该洗涤步骤结束时形成的盐,如果需要,可以返回到其游离酸的形式。该盐的酸化,例如,在非极性溶剂中,释放油溶性的 ARN 酸本身进入非极性溶剂,将金属离子留在水相中。简单的相分离得到没有金属离子的 ARN 酸。使用的酸可以是任何公知的酸,

典型的是最便宜的酸,例如 HCl、硝酸或硫酸。

[0062] 如果需要,ARN 酸可以纯化,以保证其以一种合适的形式用于以下的应用。因此,纯化意味着提高纯度。在该方法这一阶段得到的 ARN 酸可能仍然混杂一些原油杂质,这些杂质可以使用各种操作除去,例如色谱、固 / 液萃取和液 / 液萃取。

[0063] 理想地,酸可以被进一步纯化,例如使用离子交换法,如 SPE 80404、Aberdeen 2003 描述的方法。原则是使在有机溶剂中的羧酸被选择性地萃取到树脂上,随后通过反萃取进入到一种通过蒸发容易除去的溶剂中进行回收。

[0064] 但是,发明人还意识到,由整个油田形成的 ARN 酸的量超过了需要的量。因此在发生油井见水的油田,可能不希望离析所有的油田能够产生的 ARN 酸盐。过量的 ARN 酸盐如果保持在油中可能更有价值。他们因此意识到,较少量的 ARN 酸可以被离析,如果一定量的原油在添加 ARN 酸盐抑制化学品 / 酸化剂之前从由油井移出的大量原油分离出来。通过这种方法,大部分的原油可以使用 ARN 抑制化学品处理或者进行酸化,然后按照本领域公知方法进行处理。剩下部分的原油没有用 ARN 抑制化学品处理或者酸化,促进 ARN 酸盐的形成,然后进行离析和处理,以形成本发明的有价值的商业化产品。

[0065] 可选地,方法也可以以分批方式进行,抑制化学品 / 酸化剂定期地使用,以抑制 ARN 酸盐的形成,同时在其它场合,使用上述技术来促进形成盐并进行离析。

[0066] 因此,本发明还使得技术人员能够分离高纯度的游离酸形式的 ARN 酸。这些酸可以被用于后面详述的最终应用。但是,当然有可能,如果需要,将这些酸衍生为其它化合物。因此,ARN 酸的各种盐可以通过常规的盐形成技术制备。钙盐可以重新形成,纯度比离析过程得到的更高。一种或多种存在的羧酸可以使用标准酯形成化学方法转化为酯。酸官能团可以被还原成醛,甚至还原成甲基,以形成高分子量的烃。羧酸也可以转化为更活泼的种类,例如酰氯以与亲核试剂偶合。羧酸转化为酰胺、腈类、酰亚胺、脲类等是众所周知的。J. March, 高等有机化学包含很多种怎样将羧酸转化为其它有用的化学体的公开内容,并且这些反应通常适用于 ARN 酸。

[0067] 因此,本发明不仅涵盖 ARN 酸,也涵盖其衍生物,其中所述衍生物例如是盐或酯。

[0068] 根据本发明的离析 ARN 酸的另一个的方法包括直接从原油中得到它们,而不将其转化为不溶性的盐。由此,ARN 酸可以通过色谱、离子交换或者萃取从原油离析。在这些方法中,优选离子交换,尤其是使用酸性离子交换树脂例如 Sephadex A-25。

[0069] 应用:

[0070] 本发明的 ARN 酸或者酸类可以用于各种最终用途,这些用途形成本发明更多的方面。尤其发现 ARN 酸作为食品添加剂、润滑剂、乳化剂或表面活性剂的应用。当在本发明的范围内形成为食品添加剂时,其羧基的功能是改变分子中的极性 / 电荷。当在本发明的范围内形成为润滑剂时,其羧基的作用是改变物质的总碱值。适合的官能团包括酯和酰胺。得到的 ARN 酸衍生物有较高的碱值。

[0071] ARN 酸分子的两亲性质也使得它们可以作为理想的表面活性剂。此外,为了使其作为表面活性剂的应用最大化,技术人员可以选择衍生 ARN 酸的羧基。

[0072] 当作为食品添加剂出现时,该 ARN 酸或其盐此外可作为表面活性剂、乳化剂、膨胀剂、酸度调节剂、增稠剂或防腐剂,并且可被加入到任何食品类型中。添加的量是在食品工业中使用的这种物质的典型的量,例如,少于 1wt% 的添加剂。



[0073] 从另一个方面来看,本发明提供 ARN 酸、其衍生物或盐作为食品添加剂的应用。

[0074] 从另一个方面来看,本发明提供 ARN 酸、其衍生物或盐作为润滑剂、乳化剂或表面活性剂的应用。

[0075] 从另一个方面来看,在此提供一种稳定水包油或油包水乳化液的方法,其包括向水包油或油包水的混合物中添加 ARN 酸、其衍生物或者盐。

[0076] 从另一个方面来看,本发明提供一种包含 ARN 酸、其衍生物或者盐的乳液。

[0077] 当作为表面活性剂使用时,ARN 酸例如有在食品或化妆品工业的应用。

[0078] 本发明将进一步参考如下的非限定性的实施例和附图进行描述。

[0079] 图 1 所示是 ARN 酸盐从发生油井见水的油田中的离析。来自床的油和水经过管(1) 输送到平台(2) 并进入分离器(3)。由于没有采取步骤阻止 ARN 酸盐的形成,由于二氧化碳的排出,随着压力降低,pH 值升高,ARN 酸盐在管(1) 中形成。当水的 pH 值达到 5 时,盐开始形成,因此存在于分离器(3) 中的油和水相分界面之间。

[0080] ARN 酸盐经由管道(4) 导入到储存容器(未示出),在其中可以进行洗涤并进行酸化将盐转化为其游离酸形态。

[0081] 实施例 1

[0082] ARN 酸的离析

[0083] 在由发生油井见水的油井的原油生产中,ARN 酸盐沉淀物从油和水相之间的分界面移出。通过共沸蒸馏和使用热甲苯然后二氯甲烷的溶剂萃取,将水和油从沉淀物中除去。该溶剂通过 60°C 真空干燥除去。

[0084] 得到的沉淀用 2M 的 HCl 和甲苯回流足够长的时间,以将 ARN 酸盐转化为 ARN 酸。酸分配进入甲苯,并且金属离子分配进入水相。除去溶剂得到包含 ARN 酸的沉淀。

[0085] 实施例 2

[0086] ARN 酸的纯化

[0087] QAE Sephadex A-25 树脂是失活形式,其活性位点用氯离子保护。因此在使用前树脂必须被活化。这可以使用 1M 碳酸钠 / 碳酸氢钠的缓冲溶液完成。典型地是,每克树脂需要 75ml 缓冲溶液。然后,在溶解于甲苯的 ARN 酸被添加之前,该树脂用去离子水处理,接着用甲醇处理。

[0088] 在用更多甲苯洗涤树脂之后,使用甲苯和甲醇的混合物(2 : 1)、甲苯甲醇(1 : 1) 中的 1M 富马酸回收 ARN 酸。

