原油エマルジョンの破壊に關 する研究 (第一報)

矢 部 孟* 上 田 重 春*

On the Treatment of Crude Oil Emulsions.

By M. Yabe and S. Ueda

The writers studied the treatment of crude oil emulsions produced in the several oil fields in Japan. In all cases, it is necessary to keep pH value 7.2—7.8 to obtain the successful results for breaking those emulsions.

〔1〕 油井より汲上げられた原油は、屢々諸種の無機物質を含む水と混合されて居るが、時に此の油水分可なり安定な油中水滴型エマルジョンを形成して居る。

此の原油中の水の含量を減らすために、從來から諸種の考案が行はれて居り、加壓下減壓下に於る加熱、遠心分離法の如き機械的な方法¹ も行はれるが、藥品の使用或は電氣的な脱水法² が用ひられるのも衆知の事である。

特に此のエマルジョン破壊剤としては既に幾多の藥品が考案せられ夫々研究者よりその特徴が報告されて居る。その代表的なものは Gelbke³, Limb-vrg⁴ 及び Liberthon⁵ 等の石油を主原料とするスルホン酸及びそのカルシウム鹽、更にそれらと諸種の添加物を用ひる Chambelain⁶, Sereda⁷ 及び Groote⁸ 等の方法も特許されて居る。

又ソビエトに於ては精油上酸處理する時のクロシン油より得られる石油スルホン酸⁹ を1%内外を Baku の重質油に用ひて效果ありとしている。

尙此等のエマルジョンは 90°~95°C 或はそれ以下にて處理されるが、此の事實に對しては油に溶解する Ca-Sulphonates から遊離のスルホン酸と

*帝國石油株式會社技術研究所

Ca-Naphthenates の間の交流が起つて、その結果エマルジョンが破壊されるといふ。Fisher¹⁰ は此等を助ける爲に C_2H_5OH の少量の添加が w/o 型エマルジョンに有効であると発表した。

更に脂肪酸を部分的にアムモニヤ水によつて鹼化した物が用ひられ¹¹ 或は脂肪酸と Naphthenic acid を用ひる事¹² が知られた。

その他 $NaOH$ ¹³, Na_2CO_3 ¹⁴ 及びオレイン酸ソーダ¹⁵ が此の目的に對して使用されている。

以上の如く諸種藥品が米國或はソ聯に於て研究され、吾國に於ても北大の岡本氏¹⁶ は Alkyl Naphththalane Sulphonic Acid が良しとして居る。

次に此のエマルジョンの最も分離し易き状態に關しても幾多の研究があり、Ellis¹⁷ は「w/o 型エマルジョンは電氣運動電位が最大の點即ち微アルカリ性の點に於て最大の安定性を有する」と述べて居るのに對し、Powis¹⁸ は之に反對して油水界面の電位差が ± 0.03 volt を超えると安定であり、等電點附近では最も不安定であるとの説を持し、又 Steik¹⁹ も界面電位差に對する電解質の影響を研究して Powis を支持する如き結果を發表して居る。

筆者らも有效なる破壊劑の必要に迫られて研究に着手し吾國原油エマルジョンに對し數種の藥品を用ひてその効果を検討し、夫等が有效なる爲の條件等に多少の見解が得られたので此處に報告する。

〔2〕 當研究に用ひたる試料は夫々 1~2 週間を要して原料產地より輸送を受けたものであるが、夏季に於ては輸送の途上に於て、その含有水の半分を分離するものが見られた。夫等は小瀧及び高野のエマルジョンであるが、室内に靜置することに依り更に遊離水を見る。然して冬季に於ては他地域のエマルジョンは勿論、此等のエマルジョンに於ても放置に依つては水の分離は全く見られない。

而るに此等を加熱に依つて 3 時間以上 $50\sim 70^{\circ}C$ に保ちたるに小瀧高野のエマルジョンには更に遊離水が見られたのであるが、他のエマルジョンに於てはその効果は殆んど檢出し得ない。

又此等のエマルジョンを遠心分離器を用ひて、もはやその遊離水を増さなくなる迄、比較的一定の回轉數（300 r.p.m.）に於て處理して見ると第1表の如き結果が得られた。

第1表 各地原油エマルジョンの遠心分離結果

試 科		新 發 田	小 瀧	高 野	八 森
分 離 時 間		2 hrs	2 hrs	30min*	2 hrs
分 離 結 果	油	35 %	50 %	15 %	0 %
	エマルジョン	20	20	32.5	100
	水	40	30	48.0	0
	砂	5	0	5.5	0
* 30min 以上回轉すれば更に完全に分離する					

以上の結果は、エマルジョンの種類により、かくの如き機械的な方法に於て

- (1) 容易に分離されるもの（小瀧、高野）
- (2) 部分的に分離されるが、猶一部にはエマルジョンが残るもの（新發田）
- (3) 蒸溜その他に依つては可なりの水を含むに不拘、かくの處理では全く遊離水を見せないもの（八森）

の三者のあることを示す。

尙(3)の場合に就ては、エマルジョンの本質が(1)、(2)の場合と異なる如く考へられる。即ち現在、含有水が或る程度化學的な結合状態にあるのではないかと考へられるのであつて、此の事に關しては別に研究をもちたいと思ふ。

従つて以下に於ては主として(1)、(2)の場合に就いて論じて行く

前述の Fisher²⁰ は、 C_2H_5OH の少量を用ひてエマルジョンの破壊を促進せしめることを報告して居るが、夫れと同様の目的で吾々は(1)より小瀧エマルジョン、(2)より新發田エマルジョンを取つて、兩者に對し各種の

有機溶剤を用ひて油水双方或は一方の粘性の減少を圖つて、エマルジョンの破壊の促進を試みた。既に之等の各種溶剤を、その抽出作用を表はさない程度に少量加へ、或は加熱を行つて、添加前後の破壊状況を比較した。その結果は第2表である。

第2表 有機溶剤に依る原油エマルジョン分離状態

試 料	新 發 田			小 瀧		
添加劑	添加量	加熱	分 離 状 態	添加量	加温	分 離 状 態
$\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	1 : 2	3 hrs	脱水効果著し	1 : 10	4 hrs	脱水効果著し
トルエン	1 : 3		24hr 放置せば 30%の油を得	1 : 10	5 hrs	40%の油を分離
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1 : 10	5 hrs	15%の油と 8%の水を分離	1 : 10	5 hrs	50%の油を分離
C Cl_4		3 hrs	添加量如何に關はらず微量の油を浮上し、下部凝固		3 hrs	量の如何に關らず効果なし
CHCl_3		3 hrs	同 上	1	3 hrs	同 上
ガソリン	1 : 6	3 hrs	12%の油を分離	1 : 10	5 hrs	15%の油、30%の水を分離
(註) 加温は 50~70°C, 添加量は試料に對する容比, 分離量は試料に對する容量パーセント						

此の結果に於ては、その代表的なものについて例を示したに過ぎないが、遠心分離器等に依る機械的な分離の結果と大した相違を示さない。即ち機械的な破壊法に依る油水分離の難易の順序には何等の變化を示さないのである。

此所に於て吾々は次表に示す如き諸種の無機藥品を少量宛加へることに依つて、前述した難易の順序の變化を期待した。

第3表 無機藥品に依る原油エマルジョンの分離状態

試 料	新 發 田			小 瀧		
添加劑	添加量	加温	分 離 状 態	添加量	加温	分 離 状 態
$\text{Cone. H}_2\text{SO}_4$	1 : 10		直ちに凝固	1 : 10	5 hrs	25%脱水
1-N NaOH	1 : 10	3 hrs	砂及び20%の油を分離	1 : 10	5 hrs	作用なし 50%の油を分離
0.1-N NaOH	1 : 10	3 hrs	微量の油を分離、放置せば凝固	1 : 10	5 hrs 8 hrs	同 上
10% CaCl_2	1 : 10	4 hrs	30%の油を分離放置せば凝固	1 : 15	4 hrs	微量油浮上、下部凝固
10% K_2CO_3	1 : 10	2 hrs	28%の油を分離	1 : 12	2 hrs	25%

FeCl ₃	微量		直ちに凝固	1:10	作用なし
1% Na ₂ CO ₃	1:10	4 hrs	30%の油を分離	(註) 加温は 50~70°C 添加量は試料に對する容比。分離量は試料に對する容量パーセント	
10% Na ₂ CO ₃	1:10	4 hrs	16%の油を分離		
1% NH ₄ OH	1:10	4 hrs	33%の油を分離		

此の場合に、新發田エマルジョンの如き比較的分離し易い試料に對して、NaOH、Na₂CO₃、K₂CO₃、NH₄OH の如きアルカリ性を示す薬品の少量の添加が著しく有効に作用する。反之中性或は酸性を呈する薬品の添加は殆んど何の効果も示して居ない。

又小瀧エマルジョンに對しては、薬品の添加によつて油水分離が時間的に

第4表 各濃度 NaOH に依る新發田エマルジョン分離状態

濃 度	添加量	分 離 状 態
0.01 N	1. 10	分離せず
0. 1 N	〃	〃
0. 5 N	〃	2hrs 加温後油25% 分離
1. 0 N	〃	2hrs加温後油6.4% 分離
(註) 添加量、分離量前表に同じ		

第5表 0.5 N NaOH に依る新發田エマルジョン分離状態

添加量	NaOH量	油 分 離 状 態
15/100	0.3g/l	0 %
3/100	0.6	6.5
5/100	1.0	28.0
7/100	1.4	26.0
10/100	2.0	7.0
20/100	4.0	7.0
(註) 加温 50~70°C に 2hrs. 添加量は試料に對する容比、NaOH の量は試料 1l に對する添加量分離状態は試料に對する容量%		

多少短縮されることがあるが、最後の結果に於て、加熱或は遠心分離に依つて得られる結果より寧ろ悪い影響がある様に判断される。

此等の事實は最初に示した各地エマルジョンの遠心分離の結果の分離状態と薬品添加後分離状態との比較に依つて明かに知ることが出来る。處が此の無機薬品添加が好結果を齎らす新發田エマルジョンに對しても有效薬品の過剰は却つて悪効果を齎らすことが知られたので、(第3表参照)更に苛性ソーダの各種濃度のものを用ひて實驗を行つて見た。その結果は第4表及び第5表に見る如く、2時間程度の加温によつて分離状態を比

較すると或る一定量即ちエマルジョン 1kl に對し約その千分の一量 1~1.4 kg の苛性ソーダの時のみ著しく効果があつて、その限界を超えると効果が著しく低下する。

此の新發田エマルジョンが藥品添加に依り有効に破壊された時を見るに油分の粘性は添加前後に餘り變化を示していないがその PH 値は變化して、7.2~7.8 の間に齎らされて居ることが第6表より分る。

第6表 0.5N NaOH 添加に依る分離水の PH 及び粘性の變化

添加量	粘 性	PH
0	0.86C.P	6.55
$\frac{3}{100}$	0.89	7.45
$\frac{5}{100}$	0.89	7.80
$\frac{7}{100}$	0.89	11.40
註) 添加量は試薬に對する容比。粘性は Ostwald 粘度計で測定		

そこで筆者らは各地エマルジョンの含有する水の PH を測定して見たのであるがその結果比較的容易に分離される小瀧、高野等のエマルジョンの含有水の PH は何れも 7.2~7.8 に介在する。此所に吾々はエマルジョンの破壊に當つて考慮されねばならぬ要素は色々挙げられるであらうが、その PH 値が 7.2~7.8 に存在することもその中の重要な要素の一つとして着目せねばならぬ事に氣附くのである。

〔3〕 以上の事實は更に次の如き實驗に於いても支持される。即ち初めに諸種のスルホン酸及びその鹽が破壊劑として有效である事を記したが、吾々も次に記す如き數種のスルホン酸を合成し、その儘或はその鹽として油水分離作用を檢べた。その結果は何れも微アルカリ性にエマルジョンを齎らすものが効果を表はして居る。即ちヒマシ油、トルオール、ナフタレン等のスルホン酸及び油溶性石油スルホン酸（マホガニーソーブ）等の作用を追求したが、スルホン酸自體では見るべき效果なく、然しそのソーダ鹽は有效な分離作用を呈した。又此所に興味ある事實はナフタレンスルホン酸ソーダの α 型 $\left(\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right)$ 及び β 型 $\left(\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right)$ の両者は、その構造が類似せるに拘はらず全く對稱的な作用を表はし、一方に有効に分離されるエマルジョンは他方に全く働かれない。例へば

α 型が有効で β 型が無効……新發田

β α ……雄物川, 八森

此の事も兩型のアルカリ度の相異に基づくものと思はれる。

依つて破壊剤としての一つの條件はエマルジョンの PH を 7.2~7.8 に齊らす如き性質と量が必要であつて、その状態に至つて後に、界面張力の變化を來してその任務を果すものと理解されるのである。又エマルジョンの構成因子たる粘性及び荷電状態の變化或は一價陽イオンに依る轉相 (Phase Inversion) 等の條件が必要とされるにしても、夫等も同じく一方に PH を 7.2~7.8 に齊らしつつその効果を現はじて居るのでないだらうか。

上述の推論を支持する第二の事實が次圖に於て示される。即ち新發田エマルジョンに對して PH の異なる藥品を添加せる場合の遠心分離時間と分離状態を示せるものが第 1 圖であるが此所でも最良の状態即ち PH 7.2~7.8 にもたらす NaOH が最も有効である。

第 1 圖 添加剤の PH と分離時間の關係

第三の事實として、吾々は藥品に依るエマルジョン破壊に關する研究と同時に、高周波に依る油水分離をも研究中で、此等に關しては後日稿を改めて報告したいと思つて居る。此の高周波の利用に於ても、その急速な加温の效果に並行して、新たなる作用を認めて居るのであるが、PH を 7.2~7.8 にもたらしてその作用を利用する時、藥品の場合と全く同時に或は一段と效果

を發揮せしめる事を新發田エマルジョン其他で實驗的に證明した。

以上が現在迄に筆者等が得た結果の要約であるが、此の研究發表を快く許可された帝石技術研究所々長星鐵三郎氏、並びに終始筆者らに懇切な指導を與へられた藤井晴一博士に感謝の意を表するものである。

(1948年 1 月帝石技術研究所化學室)

参 考 文 献

1. 上野幸作・「石油の採掘」(共立社) 428~431, (1941)
2. S. Bergmann & G. Egloff: „Emulsions and Foams”, 338~371. (1941)
3. M. Gelbke : Ger. Pat. 595, 604 (1934) ; Chem. Abst., 1934, 28, 5271
4. H. Lemhurg ; U. S. Pat. 1, 958, 680 (1934) ; Chem. Abst., 1934, 28, 4590
5. L. Liberthon ; U. S. Pat. 1, 940, 870 (1934) ; Chem. Abst., 1937, 28, 1526
6. D. S. Chambelain : Chem. Abst., 1937, 31, 1639
7. J. Sereda : Chem. Abst., 1934, 28, 913
8. M. De Groote : Chem. Abst., 1933, 27, 2029
9. D. N. Bukh : Chem. Abst., 1934, 28, 7492
10. C. Fisher : Chem. Abst., 1934, 28, 1849
11. E. M. Hugheo : U. S. Pat. 2, 056, 913 ; Chem. Abst., 1936, 30, 8600
12. E. M. Hugheo : J. Inst. Pet Tech., 1936, 22, 501 A.
13. 14. J. C. Black : U. S. Pat. 1, 704, 588., 1928
15. Ayres : Ind. Eng. Chem., 13, 1921
16. 帝石生産報告 I001 號 : 「輕舞乳化原油の處理に就て」
17. Eliis, R. : Z. Physik, Chem., 89, 145~150, 1914
18. Powis : J. Chem. Soc., 103, 137, 1915
19. Steik : Am. Destuff Repts., 25, 429~435, 1936
20. loc. at.