



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월04일

(11) 등록번호 10-1582105

(24) 등록일자 2015년12월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 7/10 (2006.01) *B01D 3/34* (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7008157
- (22) 출원일자(국제) 2008년09월12일
 심사청구일자 2013년09월11일
- (85) 번역문제출일자 2010년04월14일
- (65) 공개번호 10-2010-0085916
- (43) 공개일자 2010년07월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/IN2008/000586
- (87) 국제공개번호 WO 2009/063496
 국제공개일자 2009년05월22일
- (30) 우선권주장
 1769/MUM/2007 2007년09월14일 인도(IN)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1019940014742 A
 KR1020090034348 A
 KR1020100016081 A

- (73) 특허권자
 도르프 케탈 케미칼즈 (인디아) 프라이비트 리미티드
 인도 뭄바이 400064 말라드 웨스트 오를렘 드몬테 스트리트 도르프케탈 타워 #1
- (72) 발명자
 수브라마니암, 마헤시
 인도, 마하라슈트라주, 뭄바이 400 064, 말라드 웨스트, 오를렘, 드'몬트 스트리트, 도르프 케탈 타워
- (74) 대리인
 특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 반응병

(54) 발명의 명칭 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제 및 이의 사용방법

(57) 요약

본 발명은 프로세싱 유니트의 금속표면에 부식을 일으키는 탄화수소 프로세싱에 관한 것이다. 본 발명은 고온 나프텐산 부식 및 황 부식의 기술적 문제에 관한 것이며, 이러한 타입의 부식을 억제하는 해결방안을 제공한다. 세 가지 배합(combination)의 조성물은 별도의 두 가지 혼합물로 형성되며, 한 가지 혼합물은, 촉매량의 황 존재하에서, 고반응성 폴리이소부티렌(HRPiB)를 인 펜타설파이드(phosphorous pentasulphide)와 반응시켜서 얻어지는 화합물 A를 화학식 1의 인 티오산 에스테르(phosphorous thioacid ester)와 같은 티오포스포러스 화합물(thiophosphorous compound)인 화합물 B와 혼합하여 얻어지며, 제 2의 혼합물은, 화합물 A를 화합물 B와 에틸렌 옥사이드의 반응으로 얻어지는 화학식 2의 화합물 C와 혼합하여 얻어지며, 여기서, 이들 두 가지 혼합물은 각각 독립적으로 고온 나프텐산 부식 억제 및 황 부식 억제의 경우에 높은 부식 억제 효율을 제공한다. 본 발명은 정련공장, 증류 컬럼 및 다른 석유 화학 산업과 같은 모든 탄화수소 프로세싱 유니트에 유용하다.

명세서

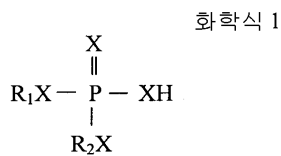
청구범위

청구항 1

a) 부식 억제량의 올레핀 인 황(olefin phosphorous sulphur) 화합물 A와; b) 화합물 B 및 화합물 C를 포함하는 부식 억제량의 티오포스포러스 황(thiophosphorous sulphur) 화합물들 중 일종과의 화학적 혼합물을 포함하는, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제로서,

상기 올레핀 인 황 화합물 A는, 올레핀 대 인 펜타설파이드(phosphorous pentasulfide)의 몰비가 1:0.05 내지 1:1.5인 반응 혼합물을 형성하도록, 촉매량의 황의 존재하에서, 올레핀을 인 펜타설파이드와 반응시켜서 제조되고;

상기 티오포스포러스 황 화합물 B는 화학식 1의 인 티오산 에스테르(phosphorous thioacid ester)이고,

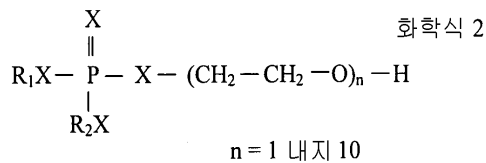


(여기서 X는 독립적으로 황 또는 산소이며, 적어도 하나의 X는 황이며, R₁ 및 R₂는 수소 혹은 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌이다.)

상기 화학식 1의 상기 인 티오산 에스테르는 모노-에스테르, 디-에스테르, 이들의 혼합물을 포함하고;

상기 티오포스포러스 황 화합물 C는, 화합물 B를 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드로 구성되는 그룹으로부터 선택된 옥사이드와 반응시켜서 얻어지고,

상기 티오포스포러스 황 화합물 C는 화학식 2로 나타내어지며,



(여기서 X는 독립적으로 황 또는 산소이며, 적어도 하나의 X는 황이며, R₁ 및 R₂는 수소 또는 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌이다.); 그리고

상기 티오포스포러스 황 화합물 C는 모노-에스테르, 디-에스테르, 이들의 혼합물을 포함하는,

나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 올레핀 대 상기 인 펜타설파이드의 몰비는 1:1인, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 올레핀은, 고 반응성이거나 혹은 일반적인 폴리이소부틸렌인, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 올레핀은 말단 올레핀 이중결합(비닐리텐 그룹)을 50% 초과로 포함하는 고 반응성 폴리이소부틸렌이거나, 또는

상기 올레핀은 비닐, 비닐리텐을 포함하는 일반적인 폴리이소부틸렌인, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 올레핀 인 황 화합물 A는

a) 상기 올레핀, 상기 인 펜타술폰화이드 및 상기 황의 반응 혼합물을, 교반 및 가열 도중에 형성된 황화수소 (H_2S) 가스를 제거하면서, 질소 가스 퍼지하에 160℃로 교반 및 가열하는 단계,

b) 상기 반응 혼합물을 1시간 내지 2시간 동안 160℃ 내지 180℃로 유지하는 단계,

c) 상기 반응 혼합물의 단계 b)의 상기 온도를 185℃ 내지 250℃로 상승시키는 단계,

d) 상기 반응 혼합물을 1시간 내지 24시간 동안 상기 상승된 온도로 유지하는 단계,

e) 상기 반응 혼합물을 100℃로 냉각하는 단계, 및

f) 질소 가스를 상기 반응 용기에 퍼지하여 상기 황화수소 가스를 방출시키며, 이로 인해 상기 올레핀 인 황 화합물 A이 얻어지는 단계에 의해 도달되는,

나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 반응 혼합물의 상기 온도는 190℃ 내지 230℃로 상승되는, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 반응 혼합물의 상기 온도는 210℃ 내지 225℃로 상승되는, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀은 10 내지 1000 탄소 원자를 갖는, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀은 200 내지 10,000의 분자량을 갖는, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 10

제1항에 있어서,

나프텐산 부식을 억제하도록 원유에 첨가되어야 하는, 상기 화합물 A와 상기 화합물 B의 혼합물의 양, 및 상기 화합물 A와 상기 화합물 C의 혼합물의 양은 1ppm 내지 5000ppm인, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화합물 A 대 상기 화합물 B의 중량비 및 상기 화합물 A 대 상기 화합물 C의 중량비는 1:1 내지 4:1인, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 상기 두 가지 화합물 A 및 B의 혼합물, 및 상기 두 가지 화합물 A 및 C의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 첨가제를 사용하는, 증류컬럼, 스트리퍼(strippers), 트레이, 펌프 어라운드 파이핑 및 관련 장치를 포함하는, 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면의 나프텐산 부식 억제 방법으로,

- a. 나프텐산 화합물을 함유하는 탄화수소를 가열하여 탄화수소의 일부를 증기화시키는 단계;
- b. 탄화수소 프로세싱 유니트를 통과하는 상기 탄화수소 증기의 일부를 응축시켜서 응축된 증류액(condensed distillate)을 생성시키는 단계;
- c. 상기 응축된 증류액이 상기 탄화수소 프로세싱 유니트로 되돌아가거나 혹은 생성물로 수집되기 전에, 상기 증류액에 첨가제 1ppm 내지 5000ppm을 첨가하는 단계로서, 화합물 A 대 화합물 B의 중량비는 1:1 내지 4:1이고, 화합물 A 대 화합물 C의 중량비는 1:1 내지 4:1인 단계;
- d. 상기 첨가제가 함유된 상기 응축된 증류액을 상기 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면과 접촉시켜서, 상기 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면에 보호필름을 형성하며, 이에 따라 각 표면의 부식이 억제되는 단계; 및
- e. 상기 응축된 증류액을 상기 탄화수소 프로세싱 유니트로 되돌아가게 하거나 혹은 상기 생성물로서 수집하는 단계를 포함하는,

탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면의 나프텐산 부식 억제 방법.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 상기 두 가지 화합물 A 및 B의 혼합물, 및 상기 두 가지 화합물 A 및 C의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 첨가제를 사용하는, 증류컬럼, 스트리퍼, 트레이, 펌프 어라운드 파이핑 및 관련 장치를 포함하는, 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면의 나프텐산 부식 억제 및 황 부식 억제 방법으로서,

- a. 나프텐산 및 황 화합물을 함유하는 탄화수소를 가열하여 탄화수소의 일부를 증기화시키는 단계;
- b. 탄화수소 프로세싱 유니트를 통과하는 상기 탄화수소 증기의 일부를 응축시켜서 응축된 증류액을 생성시키는 단계;
- c. 상기 응축된 증류액이 상기 탄화수소 프로세싱 유니트로 되돌아가거나 혹은 생성물로 수집되기 전에, 상기 증류액에 첨가제 1ppm 내지 5000ppm을 첨가하는 단계로서, 화합물 A 대 화합물 B의 중량비는 1:1 내지 4:1이고, 화합물 A 대 화합물 C의 중량비는 1:1 내지 4:1인 단계;
- d. 상기 첨가제가 함유된 상기 응축된 증류액을 상기 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면과 접촉시켜서, 상

기 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면에 보호필름을 형성하며, 이에 따라 각 표면의 부식이 억제되는 단계; 및

e. 상기 응축된 증류액을 상기 탄화수소 프로세싱 유니트로 되돌아가게 하거나 혹은 상기 생성물로서 수집하는 단계를 포함하는,

탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면의 나프텐산 부식 억제 및 황 부식 억제 방법.

발명의 설명

기술 분야

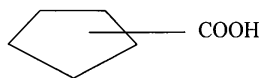
[0001] 본 발명은 뜨거운 산성 탄화수소(acidic hot hydrocarbons)에서의 금속 부식의 억제에 관한 것이며, 보다 상세하게는 뜨거운 산성 탄화수소에서 특히 산성도(acidity)가 나프텐산의 존재로부터 기인하는 경우에 철-함유 금속의 부식을 억제하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원유(crude oil) 및 이의 다양한 분획(fractions)의 프로세싱(process)이 나프텐산 부식으로 인하여 파이프(piping) 및 다른 관련된 장치에 손상을 주는 것으로 이 기술분야에 널리 알려져 있다. 이들은 상기 원유의 증류, 추출, 운반 및 프로세싱에 사용되는 장치에 대하여 부식성이다. 일반적으로, 프로세싱되는 원유 등이 0.2를 초과하는 중화(neutralization number) 혹은 총 산가(total acid number, TAN) (1그램의 샘플에서 산을 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램으로 표현됨)를 갖는 경우에, 나프텐산 부식이 일어난다. 또한, 나프텐산-함유 탄화수소는 약 200°C 내지 400°C (약 400°F 내지 750°F)의 온도이며, 이 경우에, 유체 속도가 높거나, 또는 액체가 프로세스 표면, 예를들어, 운반 라인, 반송 벤드(return bends) 및 제한된 흐름 영역에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0003] 원유 중의 나프텐산 성분 및 황 화합물과 관련된 석유 정제 공정에서의 부식문제들은 오랜 동안 인식되어 왔다. 이러한 부식은 400°F 내지 790°F의 온도의 대기 및 진공 증류 유니트에서 특히 심각하다. 나프텐산을 함유하는 원유의 부식성에 기여하는 다른 요소로는, 존재하는 나프텐산의 양, 황 화합물의 농도, 유니트에서 플로우 스트림(flow stream)의 속도와 교류(turbulence), 및 유니트에서의 위치(예를들어, 액체/증기 경계면)가 포함된다.

[0004] 통상적으로 사용되는 바와 같이, 나프텐산은 다양한 원유에 존재하는 특정한 유기산에 대한 집합적인 용어(collective term)이다. 소량의 다른 유기산이 존재할 수 있으나, 나프텐계 원유에서 대부분의 산은 다음과 같은 포화 고리 구조를 가짐을 특징으로 하는 나프텐산(naphthenic)이다:



[0005]

[0006] 나프텐산의 분자량은 광범위한 범위일 수 있다. 그러나, 원유로부터의 대부분의 나프텐산은 가스 오일(gas oil) 혹은 경유활유(light lubricating oil)에서 발견된다. 이러한 나프텐산을 함유하는 탄화수소가 철-함유 금속과 특히 상승된 온도에서 접촉하는 경우에, 심각한 부식 문제가 발생한다.

[0007] 나프텐산 부식은 수년간 정제 산업에서 문제시되어 왔다. 상기 부식 재료는 끓는점이 350°F 내지 650°F 범위인 모노시클릭 혹은 바이시클릭 카르복시산으로 우세하게 구성된다. 이들 산은 원유의 증류 도중에 더 무거운 분획(heavier fractions)에 농축되는 경향이 있다. 따라서, 퍼니스 튜빙(furnace tubing), 이송라인(transfer lines), 분류 타워 내부(fractionating tower internals), 컬럼의 공급 및 환류 섹션, 열 교환기, 트레이 하부(tray bottoms) 및 응축기(condensers)와 같은 위치가 나프텐산의 주요 공격 자리이다. 더욱이, 나프텐산이 많은 원유 모액이 공정처리(프로세스)되는 경우에, 탄소강(carbon steel) 혹은 페라이트 강(ferrite steel) 퍼니

스 튜브(furnace tubes) 및 타워 하부(tower bottoms)에 현저한 부식이 발생할 수 있다. 근래, 중국, 인도, 아프리카 및 유럽과 같은 장소에서 원유 중의 나프텐산의 존재로 인하여 탄화수소 공정처리 유니트에서의 이러한 타입의 부식 제어가 관심의 대상이 되고 있다.

[0008] 원유는 일련의 분자구조 및 이에 기인한 일련의 물리적 특성을 갖는 탄화수소 혼합물이다. 탄화수소 혼합물에 포함되어 있을 수 있는 나프텐산의 물리적 특성은 또한 분자량 뿐만 아니라 상기 산을 함유하는 오일의 공급원에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 이들 산의 특성과 거동이 잘 이해되고 있는 것은 아니다. 원유중의 산 농도를 "정량화"하는데 사용되는 잘 알려져 있는 방법은 오일의 KOH 적정이다. 상기 오일은 샘플 중의 모든 산의 중화가 확실시되는 종말점까지 강염기인 KOH로 적정된다. 상기 적정의 단위는 KOH mg/샘플 g(gram)이며, 이는 "전산가(Total Acid Number, TAN) 혹은 중화가(Neutralization Number)"로 칭하여진다. 두 용어는 본 특허출원에서 상호교환적으로 사용된다.

[0009] TAN 단위가 일반적으로 사용되는 데, 이는 산의 몰(moles), 혹은 산 함량에 관한 일반적인 어떠한 다른 분석 용어로 오일의 산성도를 계산하는 것이 불가능하기 때문이다. 정제회사는 TAN을 나프텐산 부식을 예측하는 일반적인 가이드라인으로 사용하여 왔다. 예를들어, 많은 정제회사는 이들의 원유를 TAN = 0.5로 혼합한다. 이는 이러한 농도에서 나프텐산 부식이 발생하지 않는 것으로 추정하기 때문이다. 그러나, 상기 조치(measure)는 나프텐산에 의한 부식을 방지하는 데 그리 성공적이지 못하였다.

[0010] 나프텐산 부식은 매우 온도 의존적이다. 상기 부식에 대하여 일반적으로 용인되는 온도범위는 205℃ 내지 400℃ (400°F 내지 750°F)이다. 205℃ 미만에서 이들 산의 공격에 의한 부식은 아직까지 간행물에 보고된 바 없다. 상한 온도에 대하여, 데이터는 약 600°F 내지 700°F에서 부식율이 최대가 되며, 이후에는 감소하는 것으로 제시한다.

[0011] 산/오일 혼합물의 농도와 속도는 또한 나프텐산 부식에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 이는 나프텐산 부식으로 영향을 받은 표면의 외관에 의해 입증된다. 부식된 표면의 패턴 및 색상 변화로부터 부식 방식이 추론될 수 있다. 일부 조건하에서, 금속 표면은 균일하게 얇다. 또한, 얇아진 부분은 응축된 산이 용기의 벽을 따라 흐를 때 발생할 수 있다. 다르게는, 나프텐산의 존재하에서, 파이프(piping) 또는 용접부위(weld)에 종종 피팅(pitting)이 발생한다. 일반적으로 상기 피팅 바깥쪽의 금속은 무거운, 흑색 슬파이드 필름으로 피복되며, 피트(pit) 표면은 밝은 금속이거나 혹은 그것을 단지 얇은 회색 내지 검은색 필름이 피복하고 있다. 더욱이, 부식의 다른 패턴은 침식-부식(erosion-corrosion)이며, 이는 선명한 가장가지(sharp edges)를 갖는 특징적인 홈(gouges) 패턴을 갖는다. 상기 표면은 육안으로 볼 수 있는 불순물 없이 깨끗하다. 금속 부식의 패턴은 시스템 내의 유체의 흐름을 나타내는 것인 데, 이는 표면과의 접촉이 증가할 수 록 발생하는 부식의 양이 커지기 때문이다. 따라서, 부식 패턴은 발생된 부식의 방법에 대한 정보를 제공한다. 또한, 부식이 더욱 복잡해질 수록, 즉, 균일한 형태에서 침식-부식으로의 피팅이 증가할 수록, 상기 거동을 촉발하는 TAN 값이 더욱 낮아진다.

[0012] 부식 패턴에 의해 제공되는 정보는 나프텐산이 부식제인 지 여부를 나타내거나, 혹은 부식의 과정이 황에 의한 공격의 결과로서 나타내는 것인 지를 나타낸다. 대부분의 원유는 황화수소를 포함하며, 따라서, 탄소강에 황화철 필름이 쉽게 형성된다. 실험실 혹은 현장에서 관찰된 모든 경우에, 금속 표면은 일부 종류의 필름으로 피복된다. 황화수소의 존재시, 형성된 필름은 언제나 황화철이며, 황이 없는 조건에서 시험을 행한 일부 경우에, 금속 쿠폰(coupons)상에 얇은 필름이 형성하도록 하기에 충분한 물 혹은 산소가 항상 존재하므로, 상기 금속은 철 산화물로 피복된다.

[0013] 부식의 정도를 측정하기 위해 사용되는 시험은 또한, 특정한 탄화수소 처리 유니트내에서 발생하는 부식의 종류의 지표로서 또한 작용을 할 수 있다. 금속 쿠폰이 상기 시스템에 삽입될 수 있다. 이들이 부식됨에 따라, 이들은 재료가 손실된다. 상기 중량 손실은 mg/cm² 단위로 기록된다. 그 후에, 부식율(corrosion rate)은 중량 손실 측정으로부터 결정될 수 있다. 그 후, 부식제품에 대한 부식율(mpy/mg/cm²)이 계산된다. 이는 발생하는 부식 파

정 타입의 다른 지표이며, 상기 비율이 10 미만이면, 나프텐산이 상기 부식 과정에 기여하지 않거나 혹은 거의 기여하지 않음을 알 수 있다. 그러나, 상기 비율이 10을 초과하면, 나프텐산이 상기 부식 과정에 유의적인 기여자이다.

[0014] 황화(sulfidation) 공격과 나프텐산에 의한 부식을 구별하는 것은 중요한 데, 이는 부식제에 따라 다른 처리방안이 요구되기 때문이다. 일반적으로, 상승된 온도에서 황 화합물에 의한 부식 지연(retardation)은 탄화수소 처리 유니트에 사용되는 합금 중 크롬양의 증가로 인한 것이다. Cr 1.25% 내지 Cr 12% 혹은 크롬이보다 더 많은 일련의 합금이 사용될 수 있다. 불행하게도, 이는 나프텐산에 대하여 저항성이 없거나 거의 없다. 황 및 나프텐산에 의한 부식작용을 보상하기 위해서, 몰리브데늄을 최소 2.5% 포함하는 오스테나이트(austenitic) 스테인레스 스틸이 사용되어야 한다. 상기 부식 문제는 오일을 정제(refine) 혹은 크래킹(crack)하기 위해 필요한 높은 온도에 의해 그리고 원유에 대하여 고유한 나프텐산의 높은 수준으로 인해 주로 야기되는 오일의 산성도로 인하여 악화되는 것으로 알려져 있다. 나프텐산은 약 175°C 내지 420°C의 범위에서 부식성이다. 더 높은 온도에서, 나프텐산은 증기상이며, 더 낮은 온도에서, 상기 부식율이 심각하지 않다. 나프텐산의 부식성은 황화수소, 메르캅탄, 원소 황, 술파이드, 디술파이드, 폴리술파이드 및 티오페놀과 같은 술파이드 화합물(sulfide compounds)이 존재하는 경우에 몹시 심각하게 발생한다. 황 화합물로 인한 부식은 450°F 정도의 낮은 온도에서 현저해 질 수 있다. 메르캅탄의 열 분해로 인한 황화수소 촉매 발생(catalytic generation)은 술파이드 부식의 원인으로 확인되었다.

[0015] 높은 온도에서 황화수소를 발생시키는 원유 중의 황이 또한 문제를 악화시킨다. 이러한 타입의 부식에 대하여 중요한 관심의 대상이 되는 온도 범위는 약 175°C 내지 약 400°C, 특히 약 205°C 내지 약 400°C 범위이다.

[0016] 나프텐산 부식을 제어하기 위한 다양한 시도로는 프로세싱되는 원유에서 나프텐산의 중화 및/또는 제거; 전반적인 중화가(neutralization)를 감소시키기 위해, 낮은 산가의 오일과 부식성의 높은 산가의 오일의 혼합; 및 비교적 고가인 내식성 합금을 사용한 파이핑 및 관련 장치의 제작을 포함한다. 이러한 시도는 일반적으로 이들이 부가적인 프로세싱 및/또는 원유를 처리하기 위한 상당한 비용을 필요로 하는 단점을 갖는다. 다르게는, 다양한 아민 및 아미드 베이스 부식 억제제가 상업적으로 이용될 수 있지만, 이들은 일반적으로 나프텐산 부식의 고온 환경에서는 비효과적이다. 나프텐산 부식은 에틸렌 크래킹 및 석유 베이스 공급원료를 사용하는 다른 탄화수소 공정 반응에서 발생할 수 있는 코킹(coking) 및 중합체 디포지션(deposition)과 같은 통상의 부착물 문제가 쉽게 구별된다. 나프텐산 부식은 부식성 스트립과 접촉되어 금속의 특징적인 그루빙(grooving)을 형성한다. 이와 달리, 코크 디포지트는 일반적으로 탄화처리기술(carburization), 침식(erosion) 및 금속 더스팅(metal dusting)으로 인한 부식 효과를 갖는다.

[0017] 이러한 시도들은 전적으로 만족스럽지 못하였으므로, 이 기술분야에서 용인되는 시도는 증류 유니트 혹은 나프텐산/황 부식에 노출되는 부분을 크롬 및 몰리브덴을 다량으로 포함하는 고품질 스테인레스 스틸 혹은 합금과 같은 저항성 금속으로 제조하는 것이다. 내식성 합금의 설비는 304 및 316 스테인레스 스틸과 같은 합금이 카본 스틸의 비용에 비하여 수배에 달하므로 자본집약적이다. 그러나, 이와 같이 제조되지 않은 유니트에는 이러한 타입의 부식에 대한 억제 처리를 제공할 필요가 있다. 나프텐산 환경에 대한 부식 억제제에 대한 종래 기술로는 질소-베이스 필름형성(filming) 부식 억제제를 포함한다. 그러나, 이들 부식 억제제는 나프텐산 오일의 고온 환경에서 비교적 비효과적이다.

[0018] 다양한 기술분야에 다양한 부식 억제제가 알려져 있으나, 어떠한 특정한 부식 억제제의 효력(efficacy) 및 유용성은 적용되는 특정한 환경에 의존한다. 따라서, 한 세트의 환경에서의 효력 및 유용성이 다른 세트의 환경에 대하여 동일함을 의미하지는 않는다. 그 결과, 다양한 부식 억제제가 개발되었으며, 처리되는 매체(medium), 부식에 민감한 정도에 대한 표면 타입, 처하여지는 부식 타입 및 매체 노출되는 조건에 따라 다양한 시스템에 대한 적용처에 사용된다. 예를들어, 미국특허 3,909,447은 워터 플러드(water floods), 쿨링 타워(cooling towers), 드릴링 머드(drilling muds), 에어 드릴링(air drilling) 및 자동 라디에이터 시스템(auto radiator systems)과 같은 비교적 저온의 산화 수성 시스템에서의 부식에 대하여 유용한 특정한 부식 억제제를 기술하고

있다. 상기 특허는 또한, 비-수성 시스템 및/또는 비-산소화된 시스템(non-oxygenated system)에서 작용할 수 있는 많은 부식 억제제가 수성 및/또는 산소화된 시스템에서 저조한 성능을 나타내는 것으로 지적하고 있다. 상기 사항의 역 또한 사실이다. 억제제가 산소화된 수성 시스템에서 효력을 나타낸다는 사실이 상기 억제제가 탄화수소에서 또한 효력을 나타낸다는 것을 제시하지는 않는다. 더욱이, 억제제가 비교적 저온에서 효과적이라는 사실이, 상기 억제제가 높은 온도에서 효과적일 것이라는 것을 나타내지는 않는다. 즉, 비교적 저온에서 매우 효과적인 억제제가 오일 정제시의 175°C 내지 400°C와 같은 온도에서 비효과적임은 일반적이다. 이러한 온도에서, 부식은 악명높은 문제이며 약화시키기 어렵다. 따라서, 미국특허 3,909,447은 탄화수소 유체, 특히 뜨거운 탄화수소 유체와 같은 비수성 시스템에서 효과적인 것으로 가르치거나 제시하고 있지 않다. 또한, 미국특허 3,909,447은 상기 특허에 개시되어 있는 화합물이 이러한 조건에서 나프텐산 부식에 대하여 효과적인 것으로 기술하고 있지 않다.

[0019]

대기 및 진공 증류 시스템은 특정한 원유의 프로세싱의 경우에 나프텐산에 의해 부식된다. 현재 사용되는 처리는 사용 온도에서 열적으로 반응성이다. 인-베이스 억제제의 경우에, 이는 금속 포스페이트 표면 필름이 되도록 하는 것으로 여겨진다. 상기 필름은 베이스 스틸(base steel)에 비하여 나프텐산 부식에 더욱 저항성이다. 이들 억제제는 비교적 휘발성이며, 매우 좁은 증류 범위를 나타낸다. 이들은 온도 범위에 따라, 부식 포인트보다 높거나 혹은 낮은 컬럼에 공급된다. 폴리술퍼이드 억제제는 고급(higher) 혹은 저급(lower) 폴리술퍼이드 및, 아마도, 원소 황 혹은 메르캡탄의 복합 혼합물(complex mixtures)로 분해된다. 따라서, 제공되는 휘발성과 보호성은 예측할 수 없다.

[0020]

정련(refinery)에서 나프텐산 부식에 의해 초래된 문제 및 상기 문제를 해결하고자 하는 종래 기술이 문헌에 상세히 설명되어 있으며, 대표적인 것은 다음과 같다:

[0021]

Koszman의 미국특허 3,531,394는 퍼니스 튜브 벽에 코크가 형성되는 것을 억제하기 위해 석유 스트림 퍼니스의 크래킹 지역에 인 및/또는 비스무스 화합물을 사용하는 바에 대하여 기술하고 있다.

[0022]

Shell 등의 미국특허 4,024,049는 본 명세서에서 기술 및 특허청구하고 있는 화합물의 정련장치 부착방지제(antifoulants)로서의 용도를 개시하고 있다. 부착방지제로서 효과적이지만, 이제까지 이들 타입의 물질은 본 명세서에서 설명한 바와 같이 부식 억제제로서 사용되지 않았다. 상기 문헌은 본 발명에서 사용되는 것과 같은 티오포스페이트 에스테르를 유입 공급물(incoming feed)에 첨가하는 것으로 가르치고 있지만, 상기 에스테르 물질의 비-휘발성으로 인하여, 이들은 컬럼, 펌프어라운드 파이핑(pumparound piping) 혹은 후속적인 공정 단계를 보호하기 위해 상기 컬럼내로 증류(distill)되지 않는다. 본 명세서에서 가르치고 있는 바와 같이, 티오포스페이트 에스테르를 주입하므로써, 증류 컬럼, 펌프어라운드 파이핑(pumparound piping) 및 관련 장치에서 나프텐산 부식의 발생이 방지되는 놀라운 활성을 발견하였다.

[0023]

Weinland의 미국특허 4,105,540은 에틸렌 크래킹 퍼니스에 부착방지 첨가제로 사용되는 인 함유 화합물을 기술하고 있다. 사용되는 인 화합물은 아민과 복합화되는(complexed) 최소 하나의 수소 부분(moiety)을 갖는 모노- 및 디-에스테르 포스페이트 및 포스파이트이다.

[0024]

미국특허 4,443,609는 산 부식 억제제로 유용한 특정한 테트라하이드로티아졸 포스폰산 및 에스테르를 개시한다. 이러한 억제제는 특정한 2,5-디하이드로티아졸을 디알킬 포스파이트와 반응시켜서 제조할 수 있다. 이들 테트라하이드로티아졸 포스폰산 혹은 에스테르는 우수한 부식 및 억제 특성을 갖지만, 이들은 이들의 고온 적용 도중에 분해되는 경향이 있으며, 불쾌한 독성 물질을 방출할 수 있다.

[0025]

인-함유 화합물은 원유를, 예를들어, 고정-베드 하이드로처리기(hydrotreaters) 및 하이드로크래킹 유니트(hydrocracking units)에서 처리하는데 사용되는 다양한 촉매의 작용을 손상시키는 것으로 또한 알려져 있다.

원유 프로세서(processor)는 포스파이트 안정화제가 사용되지 않으면, 철이 탄화수소에 10 내지 20 ppm으로 축적될 수 있으며, 촉매를 손상시킨다. 인을 함유하지 않는 억제제가 상업적으로 이용가능하지만, 일반적으로 이들은 인-함유 화합물에 비하여 덜 효과적이다.

[0026] Kaplan 등의 미국 특허 4,542,253은 수용성 아민 복합화된 포스페이트, 포스파이트, 티오포스페이트 혹은 티오포스파이트 에스테르 화합물을 최소 10 ppm 포함하는 석유 모액을 사용하여 에틸렌 크래킹 퍼니스에서 부착물(fouling) 및 부식을 감소시키는 개선된 방법을 기술하며, 여기서 아민은 1.0 (수성 및 탄화수소 용매 모두에서 용해도가 같음) 보다 큰 분배계수(partition coefficient)를 갖는다.

[0027] Kaplan 등의 미국 특허 4,842,716은 인 부착방지(antifoulant) 화합물과 필름화 억제제(filming inhibitor)의 배합물 최소 10ppm으로 부착 및 부식을 감소시키는 개선된 방법을 기술한다. 상기 인 화합물은 포스페이트, 포스파이트, 티오포스페이트 혹은 티오포스파이트 에스테르 화합물이다. 상기 필름화 억제제는 이미다졸린 화합물이다.

[0028] Zetmeisl 등의 미국 특허 4,941,994는 임의의 티아졸린과 함께 디알킬 혹은 트리알킬포스파이트를 포함하는 나프텐산 부식 억제제를 개시하고 있다.

[0029] 인-함유 나프텐산 부식 억제제의 유의적인 발전은 본 특허출원의 발명자가 공동 발명자인 미국 특허 4,941,994에 보고되어 있다. 상기 특허에서 뜨거운 산성 액체 탄화수소에서 금속의 부식은 임의의 티아졸린과 함께 디알킬 및/또는 트리알킬 포스파이트가 부식을 억제하는 양으로 존재하므로써 억제되는 것으로 개시하고 있다.

[0030] 미국 특허 4,941,994에 기술되어 있는 방법은 종래 기술에 비하여 유의적인 개선을 제공하지만, 그럼에도 불구하고, 원유 처리에 사용되는 다양한 촉매의 작용을 손상시킬 수 있는 인-함유 화합물의 양은 감소되면서, 부식 억제제의 능력을 개선시키려는 요구 뿐만 아니라 보다 저렴한 비용으로 혹은 보다 이용이 용이한 출발 물질로부터 제조될 수 있는 이러한 억제제의 요구가 항상 존재하고 있다.

[0031] 나프텐산 부식을 방지하는 다른 시도는 원유와 탄화수소 프로세싱 유니트 장치 사이에 배리어(barrier)를 형성하는 화학적 제제를 사용하는 것이다. 상기 배리어 혹은 필름은 부식제가 금속 표면에 도달하는 것을 방지하며, 이는 일반적으로 소수성 물질이다. Gustavsen 등의 NACE Corrosion 89 미팅, 페이퍼 제 449 (1989.4월 17-21일)은 우수한 필름형성제(filming agents)의 필요에 대하여 상세하게 기술하고 있다. 미국 특허 5,252,254는 이러한 필름 형성제, 술폰화된 알킬-치환된 페놀 및 나프텐산 부식에 대하여 효과적임을 개시하고 있다.

[0032] 1993.1.26 일자로 발행된 Petersen 등의 미국특허 5,182,013은 원유에 유효량의 유기 폴리술폰화이드를 도입하는 것을 포함하는 원유의 나프텐산 부식을 억제하는 다른 방법을 기술하고 있다. 이는 부식-억제 황 종류의 다른 예이다. 부식 공급원으로서의 술폰화이드화(sulfidation)는 상술한 바와 같다. 상기 공정이 잘 이해되는 것은 아니지만, 황은 소량으로 사용되는 경우에는 효과적인 부식방지제이지만, 충분히 높은 농도에서는 부식제가 됨을 알아냈다.

[0033] 인은 황 없이 부식에 대한 효과적인 배리어를 형성할 수 있으나, 인을 함유하는 공정 스트림에 대한 술폰화이드화제(sulfiding agents)의 첨가는 술폰화이드 및 포스페이트 모두로 구성되는 필름을 형성한다. 이로 인하여, 성능이 개선될 뿐만 아니라, 필요로하는 인이 감소된다. 본 발명은 상기 상호작용을 강조하기 위해, 인-베이스 물질이 부식 제어에 사용되는 경우에, 술폰화이드화제(sulfiding agents)를 상기 공정 스트림에 신중하게 의도적으로 첨가하는 것에 관한 것이다.

[0034] Edmondson 등의 미국특허 5,314,643은 원유 정제 공정에 사용되는 장치의 내부의 금속 표면에 억제제로서 효과적으로 작용하는 트리알킬포스페이트 및 알칼리토 금속 포스페이트-페네이트 술폰화이드의 배합으로 구성되는 부식 억제제를 사용함으로써, 원유의 고온 공정처리하는 동안 나프텐산 및 황 화합물에 기인하는 부식을 억제하는 방법을 기술한다.

[0035] 유기 폴리술폰화이드 (Babaian-Kibala, 미국특허 5,552,085), 유기 포스파이트 (Zetlmeisl, 미국특허 4,941,994) 및 포스페이트/포스파이트 에스테르 (Babaian-Kibala, 미국특허 5,630,964)는 나프텐산 부식에 대하여 탄화수소가 풍부한 상(hydrocarbon-rich phase)에 효과적인 것으로 특허청구되었다. 그러나, 이들의 높은 오일 용해도는 인에 의한 증류액(distillate) 사이드 스트림 오염 위험을 일으킨다.

[0036] 인산은 부식 억제 혹은 다른 적용에 대하여 스틸 표면에 포스페이트/철 복합 필름을 형성하기 위해 수성상에 주로 사용되어 왔다 (Coslett, 영국특허 8,667, 미국특허 3,132,975, 3,460,989 및 1,872,091). 고온 비-수성 환경(석유)에서 인산의 사용은 또한, 부작 경감 목적으로 보고되었다 (미국특허 3,145,886).

[0037] 산성 원유의 부식성을 저렴한 비용으로 경감시키고자 하는 부가적인 선택사항에 대한 개발이 지속적으로 요구되어 왔다. 이는 유럽, 중국 혹은 아프리카 및 인디아와 같은 공급국으로부터 부식성 원유의 높은 이용가능성 및 낮은 정제 마진(refining margins)의 경우에 특히 요구된다. 본 발명은 이러한 필요에 부응하는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0038] 따라서, 본 발명의 목적 및 잇점에 대하여 설명한다.

[0039] 본 발명의 목적은 나프텐산 부식 억제 뿐만 아니라, 황 부식 억제에 대하여 매우 효과적인 억제제를 제공하는 새로운 첨가제인 화학적 조성물을 제공하는 것이다.

[0040] 본 발명의 다른 목적은 높은 온도에서도 매우 안정한 부식 억제 조성물을 갖는 새로운 첨가제를 제공하는 것이다.

[0041] 본 발명의 또 다른 목적은 매우 낮은 산가(acid value)를 갖는 부식 억제 조성물을 갖는 새로운 첨가제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0042] 본 발명은 프로세싱 유니트(processing units)의 금속 표면에 부식을 초래하는 탄화수소를 프로세싱하는 분야에 관한 것이다. 본 발명은 고온 나프텐산 부식 및 황 부식의 기술적 문제에 관한 것이며, 이러한 타입의 부식을 억제하는 해결방안을 제공한다. 세 가지 배합(combination)의 조성물은 별도의 두 가지 혼합물로 형성되며, 한 가지 혼합물은, 촉매량의 황 존재하에서, 고반응성 폴리이소부티렌(HRPiB)를 인 펜타술폰화이드(phosphorous pentasulphide)와 반응시켜서 얻어지는 화합물 A를 화학식 1의 인 티오산 에스테르(phosphorous thioacid ester)와 같은 티오포스포러스 화합물(thiophosphorous compound)인 화합물 B와 혼합하여 얻어지며, 제 2의 혼합물은, 화합물 A를 화합물 B와 에틸렌 옥사이드의 반응으로 얻어지는 화학식 2의 화합물 C와 혼합하여 얻어지며, 여기서, 이들 두 가지 혼합물은 각각 독립적으로 고온 나프텐산 부식 억제 및 황 부식 억제의 경우에 높은 부식 억제 효율을 제공한다. 본 발명은 정련공장, 증류 컬럼 및 다른 석유 화학 산업과 같은 모든 탄화수소 프로세싱 유니트에 유용하다.

발명의 효과

[0043] 본 발명의 첨가제 혼합물은 고온 나프텐산 부식 억제 및 황 부식 억제의 경우에 높은 부식 억제 효율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 놀랍게도, 본 발명의 발명자는 유기 인 황 화합물(organophosphorus sulphur compound) 및 다른 인 화합물, 예를 들어, 인 티오산 화합물(phosphorous thioacid compound), 즉, 티오포스파이트 및/또는 티오포스파이트 에스테르의 배합(combination)이 나프텐산 부식 제어에 매우 효과적으로 작용하며, 인 화합물의 배합이 상승효과를 제공함을 발견하였다. 상기 유기포스포러스 황 화합물 (A)는 황 분말 존재하에 폴리소부틸렌과 인 펜타술프라이드의 반응으로 제조된다. 다른 화학 화합물 (B), 즉, 인 티오산 화합물은 알코올 및 인 펜타술프라이드의 반응으로 제조된다. 상기 화학 화합물 (C)는 화학 화합물(B)와 시클릭 옥사이드, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드의 반응으로 제조된다.

[0045] 본 발명에 사용되는 부식 억제제의 가장 효과적인 양은 지역의 오퍼레이션 조건 및 프로세싱되는 특정한 탄화수소에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 산 부식 시스템의 온도 및 다른 특성은 사용되는 억제제 혹은 억제제 혼합물을 일정량으로 포함할 수 있다. 일반적으로, 오퍼레이션(operation) 온도 및/또는 산 농도가 높은 경우에, 비례하여 많은 양의 부식 억제제가 요구될 것이다. 원유에 첨가되는 부식 억제제 혹은 억제제 혼합물의 농도는 약 1 ppm 내지 5000 ppm의 범위일 수 있다. 또한, 2000 내지 3000ppm의 비교적 높은 초기 투입량(dosage rate)으로 첨가되고 상기 수준을 억제제의 존재가 금속 표면에 부식 보호 코팅의 형성(build-up)을 유도할 때까지 비교적 짧은 기간 동안 유지하는 것이 바람직하다.

[0046] 일단 상기 보호 표면이 확립되면, 보호를 유지하기 위해 필요한 투입량은 보호의 실질적인 회생없이 약 100-1500ppm의 일반적인 오퍼레이션 범위로 감소될 수 있다.

[0047] 본 발명의 발명자는 첨가 화합물(A), 즉, 폴리소부틸렌과 인 펜타술프라이드와 황 분말과 화합물 (B) 및 (C)중 하나를 다른 비율로 하여, 억제제-화합물 A, B 및 C의 배합(combination)을 시험하여 나프텐산 부식 억제의 경우에 부식-억제제의 효과를 확인하기 위해 광범위한 시험을 행하였다. 시험은 또한, 화합물 (A)를 단독으로, 화합물 (B)를 단독으로 그리고 화합물 (C)를 단독으로 별도로 사용하여 행하였다. 이들 시험 모두에 사용된 방법 및 결과를 실시예 1 내지 6 및 표 1 내지 5에 나타내었다.

[0048] 반응된 화합물 (A)는 황 분말 존재하에 올레핀과 P₂S₅ (인 펜타술프라이드)의 반응으로 얻어진다. 바람직한 올레핀은 이중결합을 가지며, 여기서 이중결합은 내부에(internally) 혹은 말단에(terminally)에 존재한다.

[0049] 내부에 이중결합을 갖는 올레핀의 예로는 베타-올레핀을 포함한다. 말단에 이중결합을 갖는 올레핀의 예로는 알파-올레핀을 포함한다. 이들 올레핀은 5 내지 30개의 탄소원자를 갖는다. 이들 올레핀은 또한, 비닐리텐 이중결합을 70% 보다 많이 포함하는 고 반응성 폴리소부틸렌 및 비닐, 비닐리텐 및 이러한 다른 화학그룹을 갖는 노멀(normal) 폴리소부틸렌과 같은 중합체 올레핀(polymeric olefins)이다.

[0050] 바람직하게, P₂S₅ 대 올레핀의 비율은 P₂S₅ 0.05 내지 2 mole 대 올레핀 1몰이다. 황 분말은 촉매양으로 존재한다. 즉, 황 분말은 중량 기준으로 올레핀의 0.5% 내지 5%이다.

[0051] 첨가제 화합물 A의 합성 방법

[0052] 본 발명의 가장 바람직한 구현예에 대하여 기술한다:

- [0053] 칭량된 양의 HRPiB (고반응성 폴리이소부틸렌, High Reactive Polyisobutylene), 인 펜타술폰화이드 및 황 분말을 질소 유입구, 교반기 및 온도계가 장착된 깨끗한 4목 둥근 바닥 플라스크에 장입하여 반응 혼합물을 형성한다.
- [0054] 질소 가스 퍼지하에 상기 반응 혼합물을 교반하고 160°C의 온도로 가열하였다. 160°C의 온도에서, 상기 반응은 황화수소 가스(H₂S)의 발생을 유도한다. 이제 반응 혼합물의 온도는 1시간 내지 2시간 동안 160°C 내지 180°C 사이로 유지된다. 그 후, 상기 혼합물의 온도를 220°C로 상승시킨다. 그 후, 반응 혼합물은 6시간 동안 220°C의 온도에서 유지된다.
- [0055] 그 후, 질소 가스가 상기 결과물인 반응 매스(mass)로 퍼지될 때, 상기 결과물인 반응 매스는 100°C의 온도로 냉각되어 여기에 존재하는 황화수소가 방출된다. 결과물인, 본 발명의 첨가제 화합물 A인 폴리이소부틸렌 인 황 화합물(polyisobutylene phosphorous sulphur compound)이 고온 나프텐산 부식 억제제로서 사용된다. 상기 화합물은 그대로(neat) 사용되거나, 혹은 어떠한 다른 적합한 용매로서 자일렌, 톨루엔 및 방향족 용매와 같은 적합한 용매로 희석하여 사용되어서 고온 나프텐산 부식의 억제를 달성한다.
- [0056] **첨가제 화합물 B의 합성 방법**
- [0057] 본 발명은 특히 티오포스페이트 및 티오포스파이트 에스테르 제조와 관련된 것은 아니다. 티오포스페이트 에스테르 화합물은 적합한 용매 중에서 예를들어, 인펜타술폰화이드(P₂S₅) 및 알코올 및/또는 티오(thio)의 반응 생성물로 쉽게 제조된다.
- [0058] N-옥타놀은 교반기, 질소 가스 유입구 및 콘덴서가 장착된 깨끗한 4목 플라스크에 장입된다. 적합한 양의 인펜타술폰화이드는 분할하여 플라스크에 첨가된다. N-옥타놀 대 P₂S₅의 몰비는 2:1 내지 4:1 이다. 온도를 85°C 내지 135°C로 올린 다음에, H₂S 가스가 발생하는 것이 보인다. 1시간 후에, 반응 혼합물을 115°C 내지 165°C로 가열하고 상기 플라스크는 1시간 내지 3시간 동안 상기 온도로 유지된다. 상기 샘플은 냉각되고 전형적으로 5 미크론 필터를 통해 여과된다. 그 후, 상기 여과된 샘플은 65°C 내지 115°C로 가열된다. 이제, 질소 가스가 3 내지 7시간 동안 퍼지된다. 결과물인 화합물은 본 발명의 첨가제 화합물 B2이다. 상기 첨가제 화합물 B2는 나프텐산 부식 억제 효율에 대하여 시험된다. 첨가제 화합물 (A+2B)가 또한, 이의 나프텐산 부식 억제 효율에 대하여 시험된다. 첨가제 화합물 B2의 합성방법은 실시예 3에 설명되었다.
- [0059] **첨가제 화합물 C의 합성 방법**
- [0060] 첨가제 화합물 B2를 오토클레이브로 옮기고 에틸렌 옥사이드를 오토클레이브내의 압력이 일정하게 유지될 때까지 15°C 내지 50°C에서 첨가하며, 이에 따라, 반응 혼합물에 의한 추가적인 에틸렌 옥사이드의 흡수가 나타나지 않는다. 최종 생성물의 산가(acid value)는 25mg/KOH이다. 에틸렌 옥사이드의 첨가 후에, 반응 혼합물은 3 내지 7시간 동안 35°C 내지 85°C로 유지된다. 그 후, 상기 질소 가스가 3 내지 7시간동안 퍼지된다. 결과물인 샘플, 즉, 첨가제 화합물 C2는 여과되고 이의 나프텐산 부식 억제 효율에 대하여 시험된다. 첨가제 화합물 (A+C2) 배합의 효과가 또한 시험된다. 첨가제 화합물 C2의 합성방법은 실시예 4에 설명되었다.
- [0061] 본 발명은 나프텐산을 함유하는 원유와 같은 탄화수소 및 이의 분획(fractions)을 공정처리하는 프로세싱 유니트의 금속 표면상의 부식 억제 방법에 관한 것이다. 본 발명은 가장 간단한 형태로 상세하게 설명되며, 여기서 다음의 단계의 방법이 행하여지며, 이는 증류 유니트와 같은 프로세스 유니트에서 원유를 공정처리(process)하는데 사용된다. 유사한 단계가 펌프러라운드 파이핑, 열 교환기 및 이러한 다른 프로세싱 유니트와 같은 다른 프로세싱 유니트에 사용될 수 있다.

- [0062] 상기 방법의 단계에 대하여 설명한다:
- [0063] a) 나프텐산을 함유하는 탄화수소를 상기 탄화수소의 일부가 증발되도록 가열하는 단계:
- [0064] b) 상기 탄화수소 증기가 증류 컬럼에서 상승하도록(rise) 하는 단계;
- [0065] c) 증류액(distillate)이 생성되도록 상기 증류 컬럼을 통과하는 상기 탄화수소 증기의 일부를 응축시키는 단계 (condensing);
- [0066] d) 상기 증류액에 본 발명의 첨가제 화합물인 (A) + (B) 첨가제 화합물의 배합(combination)[혹은 (A)+(C) 첨가제 화합물의 배합]을 5ppm 내지 2000ppm으로 첨가하는 단계;
- [0067] e) (A) + (B) 첨가제 화합물의 배합[혹은 (A)+(C)의 첨가제 화합물의 배합]을 증류 유니트의 전체 금속 표면과 실질적으로 접촉되도록 하여 이러한 표면상에 보호필름이 형성되며, 이에 따라, 이러한 표면의 부식이 억제되는 단계를 포함한다.
- [0068] 이는, 증류된 탄화수소 유체로부터의 응축된 증기가 금속 장치와 200℃ 보다 높은 온도, 그리고 바람직하게는 400℃ 보다 높은 온도에서 접촉되는 경우에, 상기 증류 컬럼, 트레이, 펌프어라운드 파이핑 및 관련된 장치의 나프텐산 부식을 방지하는데 이롭다. (A) + (B) 첨가제 화합물의 배합 혹은 (A)+(C) 첨가제 화합물의 배합은 일반적으로 응축된 증류액(distillate)에 첨가되며, 상기 응축된 증류액이 컬럼을 통해 증류 용기내로 통과함에 따라, 응축된 증류액은 증류 컬럼, 패킹, 트레이, 펌프어라운드 파이핑 및 관련 장치의 금속 표면과 접촉된다. 상기 증류액은 또한, 생성물로 수집될 수 있다. 본 발명의 부식 억제제는 결과물인 수집된 생성물에 남아있다.
- [0069] 상업적 실시에서, 본 발명의 첨가제는, 되돌아가는 증류액에 첨가되어서 드로우 트레이(draw tray) 및 컬럼 패킹(column packing)에서의 부식을 제어할 수 있으며, 제 2 주입은 증류액 드로우 트레이(draw tray) 아래의 트레이 및 타워 패킹(tower packing)을 보호하도록 상기 드로우 트레이의 바로 아래에서 되돌아가는 분사 오일(spray oil)에 첨가될 수 있다. 본 발명의 첨가제가 증류액에 첨가되는 한, 나중에 증류 용기로 되돌아가던지 혹은 증류 컬럼, 트레이, 펌프 어라운드 파이핑 혹은 관련 장치의 금속 내부 표면과 접촉하는지는 중요하지 않다.
- [0070] 고온 나프텐산 부식의 억제를 달성하기 위해 본 발명의 첨가제 화합물 A인 폴리이소부틸렌 인 황 화합물을 제조 및 사용하는 방법은 실시예 1 내지 5의 도움으로 이하 상세하게 설명한다.
- [0071] **본 발명의 첨가제 화합물의 사용에 의한 나프텐산 부식 억제에서의 매우 높은 효능의 예측하지 못한 놀라운 기술적인 상승 효과에 대한 논의.**
- [0072] 고온 나프텐산 부식 억제를 달성하기 위한, 본 발명의 첨가제 화합물, 즉 티오포스페이트 에스테르 및 이의 유도체를 본 발명의 폴리이소부틸렌 인 황 화합물과 함께 사용하는 방법은 실시예 1 내지 6의 도움으로 이하 상세하게 설명한다.
- [0073] 실시예 1 내지 6에 기술되어 있는 시험에 대하여 표 1 내지 5에 나타난 결과에 대한 후술한 상세한 설명은, 고온 나프텐산 부식 억제 혹은 황 부식 억제에서 본 발명의 첨가제 화합물의 효과를 설명한다.
- [0074] B2는 특정한 합성 오퍼레이션 조건에서 얻어지는 첨가제 화합물 B의 형태를 나타낸다.

- [0075] C1, C2는 다른 합성 오퍼레이션 조건에서 얻어지는 첨가제 화합물 C의 다른 형태를 나타낸다.
- [0076] 표 1을 참고하면, HRPiB 대 인 펜타술폰화이드의 몰비가 1:1인 경우에, 스태틱 테스트(static test)에서, 본 발명의 첨가제 화합물 A의 유효 투여량이 200ppm으로부터 400ppm까지 증가됨에 따라, 실시예 5의 식으로 계산된 부식 억제 효율(corrosion inhibition efficiency)이 55.7529%로부터 99.6783%까지 증가되는 것으로 관찰된다.
- [0077] 표 2를 참고하면, 본 발명의 화합물 C1이 두 경우의 별도의 총 투여량 150ppm 및 180ppm(이 경우에 50%가 활성 투여임.)으로 단독으로 사용되는 경우에, 부식 억제 효율이 각각 55% 초과로부터 76% 초과까지 증가되는 것으로 관찰된다. 화합물 C1를 화합물 A와 함께 두 경우의 별도의 총 투여량 300ppm 및 360ppm으로 사용되는 경우에 (A:C1의 비율은 1:1이며, A 및 C1의 각각의 투여량은 50% 활성임.), 부식 억제 효율이 90% 초과로부터 99% 초과까지 증가되었다.
- [0078] 표 3을 참고하면, 본 발명의 화합물 C2를 총 90ppm의 투여량으로 별도로 사용하는 경우에(여기서 50%가 활성 투여량임), 부식 억제 효율을 60%를 초과하는 것으로 관찰되었다. 화합물 C2를 화합물 A와 함께 200 ppm 내지 400ppm의 범위에서 5가지의 별도의 총 투여량으로 사용하는 경우에(A:C2의 비율은 1.22:1로부터 3.44:1까지 변화되었으며, A 및 C2의 각각의 투여량은 50% 활성이었다), 부식 억제 효율은 85% 초과 내지 98% 초과 범위인 것으로 관찰되었다.
- [0079] 표 4를 참고하면, 본 발명의 화합물 B2를 단독으로 두 가지의 별도의 총 투여량 90ppm 및 180ppm으로 사용한 경우에 (50%가 활성 투여량임), 부식 억제 효율은 각각 49% 초과 및 75% 초과인 것으로 관찰되었다. 화합물 B2가 화합물 A와 함께, 400ppm의 총 투여량으로 사용되는 경우에(A:B2를 3.44:1의 비율로 하여, 그리고, A 및 B2의 각각의 투여량은 50% 활성임), 부식 억제 효율을 85%를 초과하였다.
- [0080] 표 5를 참고하면, 고온 나프텐산 부식 다이내믹 테스트(High Temperature Naphthenic Acid Corrosion Dynamic Test)에서, 본 발명의 화합물 A를 단독으로[시험 18 및 19], 두 가지의 별도의 총 투여량 20ppm[시험 19] 및 50ppm[시험 18]으로 사용하는 경우에(50%가 활성 투여량임), 부식 억제 효율은 각각 19% 초과[시험 19] 및 54% [시험 18]인 것으로 관찰되었다. 화합물 C2가 화합물 A와 함께, 3가지의 별도의 총 투여량 40ppm[시험 22], 60ppm[시험 21] 및 90ppm[시험 20]으로 사용하는 경우에(A:C2를 비율은 1:1 내지 1.25:1의 비율이며, A 및 C2의 각각의 투여량은 50% 활성임), 부식 억제 효율을 77% 초과 내지 100% 범위였으며, 이는 화합물 A와 화합물 C(특정한 화합물 C2)의 조합의 상승 효과를 확인하는 것이다.
- [0081] 상기 논의한 바와 같이, 부식-억제에 사용되는 본 발명의 첨가제 화합물은 종래 기술에 비하여 다음과 같은 중요한 구별되는 특징을 갖는다.
- [0082] 1) 광범위한 시험 후에, 본 발명의 발명자는 발명자가 사용한 첨가제 화합물, 즉, 첨가제 화합물 (A+B) 및 첨가제 화합물 (A+C)가 고온 부식 억제에 매우 효과적인 중합체 첨가제임을 놀랍게도 발견하였다.
- [0083] 종래 기술은 나프텐산 부식 억제 혹은 황 부식 억제 혹은 일반적인 어떠한 부식 억제에서 중합체 첨가제의 사용을 전혀 가르치지거나 제시하지 않고 있다.
- [0084] 2) 본 발명의 첨가제 화합물의 다른 구별되는 특징은 본 발명의 첨가제 화합물의 중합체 특성으로 인하여 종래기술에서 가르치고 있는 첨가제 화합물에 비하여 보다 큰 열 안정성을 갖는다는 것이다. 높은 열 안정성으로 인하여, 본 발명의 첨가제 화합물은 고온 나프텐산 부식 억제 혹은 고온 황 부식 억제에 매우 효과적이다.

[0085] 3) 본 발명의 첨가제 화합물의 또 다른 구별되는 특징은 종래의 첨가제 화합물에 비하여 산성도가 매우 낮다는 것이다. 예를들어, 종래 기술의 포스페이트 에스테르는 산성이 매우 높았다. 종래 기술의 포스페이트 에스테르는 심지어 낮은 온도에서도 분해되는 경향이 있어 인산을 형성하며, 이는 탄화수소 스트림을 따라 더 멀리 이동하고 증류 컬럼 패키징과 같은 장치의 금속 표면과 반응하여 고형물인 철 포스페이트를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이들 고형물은 장치의 구멍을 막히게 하며, 따라서, 증류 컬럼의 오염을 야기한다. 본 발명의 첨가제 화합물은 이러한 결함을 갖지 않는다.

[0086] 4) 미국특허 5552085와 본 발명 사이의 구별되는 특징은 다음과 같다. 미국특허 5552085의 표 1의 시험 결과(실시에 5 및 6)를 참고하여 NTPE 및 NNTPE의 결과와 비교하면, 부식 억제율이 같으면, 500ppm의 투여량 및 4.5mg/KOH TAN에서 중화 효과가 없음을 알 수 있다. 더욱이, 동일한 표 1의 실시에 3 및 4의 결과를 비교하면, 중화되거나 혹은 처리된 티오포스페이트산 화합물이 사용되는 경우에, 부식 억제율이 감소됨을 알 수 있다. 이들 시험결과는 중화 혹은 처리된 티오인산 화합물(thiophosphoric acid compound)을 부식 억제에 사용하는 것과는 상반된 것이다. 본 발명은 티오인산 화합물을 에틸렌 옥사이드와 반응시켜서 부식 억제에 상기 처리된 화합물을 사용하지 않으므로써, 단독으로 혹은 화합물 A와 함께 사용하는 경우에, 부식 억제 효율이 증가됨을 가르친다.

[0087] **실시에 1**

[0088] **중합체 유기인 황 화합물(polymeric organophosphorous sulphur compound)-첨가제 화합물 A의 합성**

[0089] 칭량된 양의 상업적으로 이용가능한 HRPiB (분자량이 약 950인 고반응성 폴리이소부틸렌, High Reactive Polyisobutylene) 68.16gm, 인 펜타술폰라이드 30.31gm 및 황 분말 1.51gm을, N₂ 유입구, 교반기 및 온도계가 장착된 깨끗한 4목 둥근 바닥 플라스크에 장입하여 반응 혼합물을 형성한다. 인 펜타술폰라이드 대 올레핀은 1:1 몰비(mole ratio)이다.

[0090] 상기 반응 혼합물을 교반하고 질소 가스 퍼지하에 160℃의 온도로 가열하였다. N₂ 가스 퍼지에 의해 반응도중에 발생된 황화수소 가스가 제거되었다. 반응 혼합물의 온도를 1 시간 내지 2시간 동안 160℃ 내지 180℃로 유지하였다. 그 후, 상기 혼합물의 온도를 220℃로 올리고, 상기 혼합물을 6시간 내지 10시간 동안 상기 온도로 유지하였다.

[0091] 그 후, 질소 가스가 상기 결과물인 반응 매스에 퍼지될 때, 결과물인 반응 매스를 100℃로 냉각하며 여기에 존재하는 황화수소가 방출된다. 결과물인 폴리이소부틸렌 인 황 화합물(polyisobutylene phosphorous sulphur compound)이 고온 나프텐산 부식 억제제 뿐만 아니라, 황 부식 억제제로 사용되었다. 상기 화합물은 그대로(neat) 혹은 자일렌, 톨루엔 및 방향족 용매와 같은 적합한 용매 뿐만 아니라, 어떠한 다른 적합한 용매로 희석하여 고온 나프텐산 부식 뿐만 아니라 황 부식이 억제되도록 사용되었다.

[0092] 상기한 합성을 HRPiB 대 인 펜타술폰라이드를 다른 몰 비로 하여 행한다. HRPiB 대신 일반적인 폴리이소부틸렌을 사용하여 유사한 합성을 행하였다.

[0093] 결과물인 폴리이소부틸렌 인 황 화합물을 이의 나프텐산 부식 억제 효율에 대하여 시험하였다. 시험 방법은 실시에 5에 나타내었다. 결과는 표 1에 시험 번호 2, 3 및 4로 나타내었다.

[0094] **실시에 2**

[0095] **첨가제 화합물 C1의 합성 및 스태틱 테스트법을 사용한 첨가제 화합물 (A+C1)의 나프텐산 부식 억제 효율 시험**

[0096] 깨끗한 4목 플라스크에 교반기, 질소 가스 유입구 및 콘덴서를 장착하였다. N-옥타놀(noctanol) 400gms를 칭량하여 상기 플라스크에 장입하였다. 그 후, 인 펜타술폰화이드 187gms를 칭량하여 분할하여 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 후, 플라스크의 온도를 110℃로 상승시켰다. P₂S₅ 첨가 후에, H₂S가스가 전개(evolve)되는 것이 보였다. 1시간 후에, 플라스크 내의 반응 혼합물을 140℃로 가열하고 플라스크를 상기 온도로 1시간동안 유지시켰다. 반응 혼합물의 산가는 약 125 mg/KOH 였다. 그 후, 화합물 B1인 반응 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 에틸렌 옥사이드를 압력이 일정하게 유지될 때까지 첨가하였으며, 이에 따라, 반응 혼합물에 의한 에틸렌 옥사이드의 추가적인 흡수를 나타내지 않는다. 그 후, 상기 시스템을 질소 가스로 퍼지하여 과량의 에틸렌 옥사이드를 제거하였다. 최종 생성물의 산가는 약 25mg/KOH 였다. 화합물 C1인 실시예 2의 결과 화합물을 이의 나프텐산 부식 효과에 대하여 시험하였다. 배합 화합물(A+C1)을 또한 시험하였다. 모든 이들의 시험결과를 시험 번호 5, 6, 7 및 8로 표 2에 나타내었다.

[0097] **실시예 3**

[0098] **첨가제 화합물 B2의 합성 및 스태틱 테스트법을 사용한 첨가제 화합물 (A+B2)의 나프텐산 부식 억제 효율 시험**

[0099] 깨끗한 4목 플라스크에 교반기, 질소 가스 유입구 및 콘덴서를 장착하였다. N-옥타놀(noctanol) 400gms를 칭량하여 상기 플라스크에 장입하였다. 인 펜타술폰화이드 187gms를 칭량하여 분할하여 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 후, 플라스크의 온도를 110℃로 상승시켰다. P₂S₅를 첨가한 다음에, H₂S가스가 전개(evolve)되는 것이 보였다. 1시간 후에, 플라스크 내의 반응 혼합물을 140℃로 가열하고 플라스크를 상기 온도로 1시간동안 유지시켰다. 상기 샘플을 냉각시키고 5 마이크론 필터를 통해 여과하였다. 상기 샘플을 90℃로 가열하였다. 질소를 5시간 동안 퍼지하였다. 화합물 B2인 결과물인 샘플을 이의 산가에 대하여 분석하였으며, 110 내지 130 mg/KOH 였다. 화합물 B2를 이의 나프텐산 부식 효능에 대하여 시험하였다. 배합 화합물(A+B2)의 효능을 또한 시험하였다. 시험 방법을 실시예 5에 나타내었다. 상기 결과는 시험 번호 15, 16 및 17로 표 4에 나타내었다.

[0100] **실시예 4**

[0101] **첨가제 화합물 C2의 합성 및 스태틱 테스트법을 사용한 첨가제 화합물 (A+C2)의 나프텐산 부식 억제 효율 시험**

[0102] 그 후, 실시예 3의 결과 반응 혼합물인 화합물 B2를 오토클레이브로 옮기고 에틸렌 옥사이드를 30℃에서 압력이 일정해질 때까지 첨가하였으며, 이에 따라, 반응 혼합물에 의한 추가적인 에틸렌 옥사이드의 흡수가 나타나지 않았다. 최종 생성물의 산가는 약 25mg/KOH 였다. 에틸렌 옥사이드를 첨가한 다음에, 반응 혼합물을 60℃에서 5시간동안 유지하였다. 그 후, 질소 가스를 추가적으로 5시간 동안 퍼지(purge)하였다. 상기 샘플, 즉, 화합물 C2를 여과하고 이의 나프텐산 부식 억제 효율에 대하여 시험하였다. 배합 화합물(A+C2)의 효능에 대하여 또한 시험하였다. 시험 방법을 실시예 5에 나타내었다. 결과를 시험 번호 9 내지 14로 표 3에 나타내었다.

[0103] **실시예 5**

[0104] **고온 나프텐산 부식 시험(스태틱 테스트(Static Test))**

[0105] 본 실시예에서, 실시예 1에 따라 제조된 조성물 및 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 본 발명의 화합물의 50% 배합물을 다양한 양으로 하여 나프텐산을 함유하는 뜨거운 오일에서 스틸 쿠폰에 대한 부식 억제 효율을 시험하였다. 본 발명의 화합물이 290℃에서 나프텐산 부식의 억제에 효과적임을 평가하기 위해, 중량손실 쿠폰, 침지시험이 사용되었다. 표 1 내지 4에 나타낸 바와 같이, 50% 활성 용액으로 하여, 화합물이 다른 투여량으로 사용되었다.

[0106] 스틸 쿠폰에 대한 스태틱 테스트를 어떠한 첨가제도 사용하지 않고 행하였다. 상기 시험은 블랭크 테스트 판독을 제공한다.

[0107] 반응장치는 물 콘덴서, N₂ 퍼지 튜브, 온도계가 있는 온도계 포켓 및 교반 막대(stirrer rod)가 장착된 1-리터,

4구 둥근 바닥 플라스크로 구성되었다. 파라핀 탄화수소 오일(D-130) 600mg (약 750 ml)을 플라스크에 취하였다. N₂ 가스 퍼지(purging)를 100 cc/min의 유속으로 시작하였으며, 온도를 100℃로 높이고, 이 온도는 30분간 유지되었다. 폴리이소부틸렌 및 황 펜타술폰화이드를 황 분말과 함께 포함하는 실시예 1의 화합물을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 15분 동안 100℃에서 교반하였다. 교반기(stirrer)를 제거한 후에, 반응 혼합물의 온도를 290℃로 높였다. 크기가 76mm x 13mm x 1.6mm인 미리-칭량된 중량 손실 카본 스틸 쿠폰 CS 1010을 침지하였다. 상기 조건을 1시간 내지 1.5시간동안 유지한 후에, 나프텐산(산가가 230mg/KOH인 상용등급 (commercial grade)) 31mg을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 산가를 측정하기 위해 1gm 중량의 반응 혼합물 샘플을 수집하였으며, 산가는 약 11.7 mg/KOH 였다. 상기 조건을 4시간 동안 유지하였다. 상기 절차 다음에, 금속 쿠폰을 제거하고, 과량의 오일을 헹궈내고, 과량의 부식 생성물을 금속 표면에서 제거하였다. 그 후, 금속 쿠폰을 칭량하고 부식율(corrosion rate)을 1년당 mils 로 계산하였다.

[0108] 다른 화합물의 나프텐산 부식 억제 효율을 시험하기 위해 다른 방법이 사용되었다. 시험 결과를 표 1 내지 4에 나타내었다.

[0109] **부식 억제 효율의 계산**

[0110] 부식 억제 효율을 계산하는 데 사용된 방법은 아래에 나타내었다. 상기 계산에서, 첨가제 화합물에 의해 제공되는 부식 억제 효율은 첨가제로 인한 중량 손실을 블랭크 쿠폰(어떠한 첨가제도 사용되지 않음)의 중량 손실과 비교하여 계산된다.

[0111]
$$\text{부식 억제 효율} = \frac{(\text{첨가제를 사용하지 않은 블랭크에 대한 중량 손실}) - (\text{첨가제에 의한 중량 손실})}{(\text{첨가제를 사용하지 않은 블랭크에 대한 중량 손실})} \times 100$$

[0112] MPY(mils per year) 부식율은 다음의 식으로 계산된다.

[0113]
$$\text{MPY} = \frac{534 \times \text{중량 손실 mg}}{(\text{밀도 gm/cc}) \times (\text{면적 in}^2) \times (\text{시험 시간 hours})}$$

[0114] **실시예 6**

[0115] **고온 나프텐산 부식 다이내믹 테스트(Dynamic Test):**

[0116] 다이내믹 테스트를 온도-제어된 오토클레이브에 제공되는 회전 수단을 사용하여 행하였으며, 그리고 패시베이션된(passivated) 스틸 쿠폰을 사용하여 행하였다. 스틸 쿠폰에 대한 다이내믹 테스트는 어떠한 첨가제 패시베이션을 사용하지 않고 행하였다. 이 시험은 블랭크 테스트 값(reading)을 제공한다.

[0117] 중량-손실 쿠폰 침지 다이내믹 테스트를 사용하여 다이내믹 조건에서 290℃에서 나프텐산 부식 억제 효율에 대하여 첨가제 화합물 A 및 (A+C2)를 평가하였다.

[0118] 다음의 시험 장치 및 재료가 다이내믹 부식 테스트에 사용되었다:

[0119] 2. 온도 조절된 오토클레이브

[0120] 3. 크기가 76mm x 13mm x 1.6mm인 미리-칭량된 중량-손실 카본 스틸 쿠폰 CS 1010

- [0121] 4. 3m/초 보다 빠른 주속도(peripheral velocity)를 제공하는 쿠폰 회전 수단
- [0122] **재료:**
- [0123] 1. 약 2mg/KOH의 산 중화가(acid neutralization number)가 되도록 나프텐산이 첨가된 파라핀 탄화수소 오일 (D-130-증류된 잔류물).
- [0124] 2. 증기가 차 있는 공간(vapour space)의 질소 가스.
- [0125] 두 개의 미리-칭량된 증량-손실 카본 스틸 쿠폰을 오토클레이브의 회전수단에 클램핑하였다. 290℃에서 4시간 동안 다이내믹 테스트를 행하였다. 시험 후에, 쿠폰을 제거하고, 과량의 오일을 행귀내고 과량의 부식 생성물을 쿠폰의 표면에서 제거하였다. 그 후, 상기 쿠폰을 칭량하고 부식율을 mils/년으로 계산하였다. 상기 다이내믹 테스트 결과를 표 5에 나타내었다. 다이내믹 시험 절차의 상세한 단계는 다음과 같다:
- [0126] 1. 파라핀 탄화수소 오일 D-130 (증류된 잔류물) 400gm을 오토클레이브에 취함.
- [0127] 2. 본 발명의 첨가제 화합물을 원하는 투여량으로 첨가하고 잘 혼합함.
- [0128] 3. 미리-칭량된 쿠폰을 오토클레이브에 탑재하고 온도를 120℃로 설정.
- [0129] 4. 가열을 시작하고 연속하여 질소 가스를 퍼지(버블링)하면서 500rpm의 교반을 유지하고 수분 후에 교반기 속도의 rpm을 1000rpm으로 추가로 높임.
- [0130] 5. 가열온도를 160℃로 높이고 질소 가스 퍼지를 중단.
- [0131] 6. 온도를 290℃로 높이고, 오토클레이브를 290℃에서 2시간(패시베이션(passivation) 시간)동안 가동.
- [0132] 7. 온도를 100℃로 낮춤.
- [0133] 8. 반응기를 열고 TAN 2.0mg/KOH의 산가가 되도록 나프텐산 첨가(산가가 237mg/KOH인 나프텐산 3.35gm).
- [0134] 9. 샘플을 교반하고 TAN을 측정하기 위해 나프텐산 2 내지 3ml을 수집.
- [0135] 10. 오토클레이브를 닫고 온도가 290℃로 상승되도록 가열을 시작하고 혼합물을 4시간동안 1000rpm으로 교반.
- [0136] 11. 반응기를 100℃로 냉각.
- [0137] 12. 쿠폰을 제거하고 처음에는 톨루엔/헥산으로 그리고 마지막에는 아세톤으로 세척.
- [0138] 13. 쿠폰을 5분 동안 120℃에서 건조하고 데시케이터(desicator)내에서 유지함.
- [0139] 14. 쿠폰을 칭량.
- [0140] 15. 나프텐산 부식 억제 효율을 계산.
- [0141] 16. 다이내믹 테스트 결과를 표 5에 시험 번호 18 내지 22로 나타냄.

표 1

시험 Sr. No.	억제제	투여량 ppm	중량 손실 mg	부식율 MPY	부식 억제 효율 %
1	금속만, 블랭크(억제제 화합물이 사용되지 않음)	-	89.5	447.95	-
2	실시에 1의 50% 활성화합물 (폴리 이소부틸렌, 인펜타술파이드 및 황 분말) 및 50% 용매	200	63.3	316.82	29.27
3	시험 No. 2의 화합물	300	39.6	198.20	55.75
4	시험 No. 2의 화합물	400	15.2	76.08	83.02

[0142]

표 2

시험 Sr. No.	화합물(A) 투여량 ppm (50% 활성)	화합물(C1) 투여량 ppm (50% 활성)	비율 (A):(C1)	총 투여량 ppm	중량 손실 mg.	부식율 MPY	부식 억제 효율 %
2	200	-	-	200	63.3	316.82	29.27
3	300	-	-	300	39.6	198.20	55.75
4	400	-	-	400	15.2	76.08	83.02
5	-	150	-	150	39.6	198.20	55.75
6	-	180	-	180	21.1	105.61	76.43
7	150	150	1:1	300	8.1	40.54	90.95
8	180	180	1:1	360	0.2	1.001	99.78

[0143]

표 3

시험 Sr. No.	화합물(A) 투여량 ppm (50%활성)	화합물(C2) 투여량 ppm (50%활성)	비율 (A):(C2)	총 투여량 ppm	중량 손실 mg.	부식율 MPY	부식 억제 효율 %
2	200	-	-	200	63.3	316.82	29.27
3	300	-	-	300	39.6	198.20	55.75
4	400	-	-	400	15.2	76.08	83.02
9	-	90	-	90	35.0	175.18	60.89
10	310	90	3.44:1	400	1.3	6.51	98.55
11	180	120	1.5:1	300	10.1	50.55	88.72
12	110	90	1.22:1	200	13.2	66.07	85.25
13	230	120	1.92:1	350	6.4	32.03	92.85
14	280	120	2.33:1	400	2.6	13.01	97.10
23	-	150	-	150	24.1	120.63	73.07
24	-	180	-	180	10.0	50.05	88.83

[0144]

표 4

시험 Sr. No.	화합물(A) 투여량 ppm (50%활성)	화합물(B2) 투여량 ppm (50%활성)	비율 (A):(B2)	총 투여량 ppm	중량 손실 mg.	부식율 MPY	부식 억제 효율 %
2	200	-	-	200	63.3	316.82	29.27
3	300	-	-	300	39.6	198.20	55.75
4	400	-	-	400	15.2	76.08	83.02
15	-	90	-	90	45	225.23	49.72
16	-	180	-	180	22	110.11	75.42
17	310	90	3.44:1	400	12.7	63.56	85.81

[0145]

표 5

시험 Sr. No.	화합물(A) 투여량 ppm (50%활성)	화합물(C2) 투여량 ppm (50%활성)	비율 (A):(C2)	총 투여량 ppm	중량 손실 mg.	부식율 MPY	부식 억제 효율 %
23	블랭크	블랭크	없음	없음	7.5	37.53	-
18	50	-	-	50	3.45	17.27	54.0
19	20	-	-	20	6.05	30.28	19.33
20	50	40	1.25:1	90	0	0	100.0
21	30	30	1:1	60	0.7	3.5	90.67
22	20	20	1:1	40	1.7	8.51	77.33

[0146]

[0147]

상기한 본 발명의 상세한 설명에 기술한 바와 같이, 기본적으로 본 발명이 다음의 항목(item)을 포함하는 것은 이 기술분야의 기술자에게 명백할 것이다.

[0148]

항목 1

[0149]

부식 억제량의 올레핀 인 황(olefin phosphorous sulphur) 화합물 A와; 화합물 B 및 화합물 C와 같은 부식 억제량의 티오포스포르스 황(thiophosphorous sulphur) 화합물의 어떠한 일종의 화학적 혼합물을 포함하는, 나프텐산 부식 억제용의 새로운 첨가제로서,

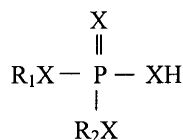
[0150]

여기서, 상기 올레핀 인 황 화합물 A는 올레핀 대 상기 인 펜타설파이드(phosphorous pentasulfide)의 몰비가 1:0.05 내지 1:1.5, 바람직하게는 1:1인 반응 혼합물을 형성하도록, 촉매량의 황 존재하에, 상기 올레핀을 인 펜타설파이드와 반응시켜서 제조되고;

[0151]

상기 화합물 B는 화학식 1의 인 티오산 에스테르(phosphorous thioacid ester)와 같은 티오인 화합물(thiophosphorous compound)이며, 이들의 모노-, 디-, 이들의 혼합물을 포함하고;

화학식 1



[0152]

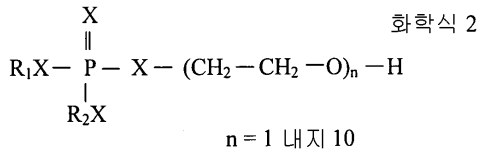
[0153]

(상기 식에서, X는 독립적으로 황 또는 산소이며, 최소 하나의 X는 황이며, R₁ 및 R₂는 수소 혹은 5 내지 18개의 탄소원자를 갖는 하이드로카르빌이다.)

[0154]

화학식 2의 상기 화합물 C는 상기 화합물 B를 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드로 구성되는 그룹으로부터 선택된 옥사이드와 반응시켜서 얻어지며, 화학식 2는 상기 화합물 B와 상기 에틸렌 옥사이드의 반응후에 얻어진 결과물인 화합물 C를 포함하며, 이들의 모노-, 디-, 이들의 혼합물을 포함하는, 나프텐산

부식 억제용의 새로운 첨가제:



[0155]

항목 2

[0156]

상기 올레핀은 고 반응성(high reactive) 혹은 일반적인(normal) 폴리이소부틸렌인 항목 1의 새로운 첨가제.

[0157]

항목 3

[0158]

상기 올레핀 인 황 화합물은 항목 1의 반응 혼합물을 교반하고 질소 가스 퍼지하에 160℃로 가열하고, 상기 반응 혼합물을 약 1시간 내지 약 2시간 동안 약 160℃ 내지 약 180℃로 유지하고, 상기 반응 혼합물의 온도를 약 185℃ 내지 약 250℃, 바람직하게는 약 190℃ 내지 약 230℃, 보다 바람직하게는 약 210℃ 내지 약 225℃로 높이고, 상기 반응 혼합물을 약 1시간 내지 약 24시간 동안, 바람직하게는 약 6시간 내지 약 10시간 동안 상기 높은 온도로 유지하고, 상기 반응 매스(mass)를 100℃로 냉각하고(cooling), 질소 가스를 상기 반응 용기에 퍼지하여 황화수소 가스를 방출하여 상기 조성물이 얻어져서 도달되는, 항목 1 및 2에 기술한 새로운 첨가제.

[0159]

항목 4

[0160]

상기 올레핀은 10 내지 1000개의 탄소원자를 갖는 상기한 항목 중 어느 한 항목의 새로운 첨가제.

[0161]

항목 5

[0162]

상기 올레핀은 분자량이 200 내지 10,000인 상기한 항목 중 어느 한 항목의 새로운 첨가제.

[0163]

항목 6

[0164]

상기 올레핀은 분자량이 약 950 내지 약 1300인 상기한 항목 중 어느 한 항목의 새로운 첨가제.

[0165]

항목 7

[0166]

고온 나프텐산 부식을 억제하도록 원유에 첨가되어야 하는 상기 화합물 A 및 상기 화합물 B의 혼합물의 양은 약 1ppm 내지 약 5000ppm, 바람직하게는 약 1ppm 내지 약 300ppm인 항목 1의 새로운 첨가제.

[0167]

항목 8

[0168]

상기 화합물 A 대 상기 화합물 B의 비율은 중량으로 약 1:1 내지 약 4:1인 항목 7의 새로운 첨가제.

[0169]

항목 9

[0170]

고온 나프텐산 부식을 억제하도록 원유에 첨가되어야 하는 상기 화합물 A 및 상기 화합물 C의 혼합물의 양은 약 1ppm 내지 약 5000ppm, 바람직하게는 약 1ppm 내지 약 300ppm인 항목 1의 새로운 첨가제.

[0171]

- [0172] **항목 10**
- [0173] 상기 화합물 A 대 상기 화합물 C의 비율은 중량으로 약 1:1 내지 약 4:1인 항목 9의 새로운 첨가제.
- [0174] **항목 11**
- [0175] a. 탄화수소의 일부가 증기가 되도록 나프텐산 및/또는 황 화합물을 함유하는 상기 탄화수소를 가열하는 단계;
- [0176] b. 응축된 증류액(condensed distillate)이 생성되도록 상기 탄화수소 프로세싱 유니트를 통과하는 상기 탄화수소 증기의 일부를 응축시키는 단계(condensing);
- [0177] c. 상기 응축된 증류액이 상기 탄화수소 프로세싱 유니트로 되돌아가거나 혹은 생성물로 수집되기 전에, 상기 증류액에 A 대 B의 중량비가 약 1:1 내지 약 4:1인 항목 1, 2, 7 및 8의 상기 두 가지 화합물 A 및 B의 혼합물 혹은 A 대 C의 중량비가 약 1:1 내지 약 4:1인 항목 1, 2, 9 및 10의 상기 두 가지 화합물 A 및 C의 혼합물과 같은 상기 억제제 배합 화합물을 약 1ppm 내지 약 5000ppm, 바람직하게는 약 1ppm 내지 약 300ppm으로 첨가하는 단계;
- [0178] d. 상기 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면에 보호필름을 형성하며 이에 따라 각 표면이 부식에 대하여 억제되도록, 항목 1, 2, 7 및 8의 상기 두 가지 화합물 A 및 B의 혼합물 혹은 항목 1, 2, 9 및 10의 상기 두 가지 화합물 A 및 C의 혼합물과 같은 두 가지 혼합물로부터의 어떠한 혼합물과 같은 억제제 배합 화합물을 포함하는 상기 응축된 증류액이 상기 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면과 접촉되도록 하는 단계; 및
- [0179] e. 상기 응축된 증류액이 상기 탄화수소 프로세싱 유니트로 되돌아가거나 혹은 상기 생성물로서 수집되도록 하는 단계를 포함하는,
- [0180] 항목 1, 2, 7 및 8의 두 가지 화합물 A 및 B의 혼합물, 혹은 항목 1, 2, 9 및 10의 두 가지 화합물 A 및 C의 혼합물과 같은 두 가지 혼합물로부터의 어떠한 혼합물과 같은 억제제 배합 화합물을 사용한, 증류컬럼, 스트리퍼(strippers), 트레이, 펌프어라운드 파이핑(pumparound piping) 및 관련 장치(related equipments)를 포함하는 어떠한 탄화수소 프로세싱 유니트의 금속 표면의 나프텐산 부식 억제 및/또는 황 부식 억제 방법.
- [0181] 특정한 바람직한 구현예를 참고하여 본 발명에 대하여 기술하였으나, 본 발명을 이러한 바람직한 구현예로 제한하는 것은 아니다. 기술된 바람직한 구현의 변형이 또한 본 발명의 범위내에서 가능하다. 그러나, 상기한 방법 및 조성물은 단지 예시적인 것이며, 본 발명의 새로운 특징은 본 발명의 범위내에서 다른 형태에 포함될 수 있다.