

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁵
C10L 1/30(45) 공고일자 1994년 12월 26일
(11) 공고번호 특 1994-0011834

(21) 출원번호	특 1987-0700506	(65) 공개번호	특 1988-7000050
(22) 출원일자	1987년 06월 15일	(43) 공개일자	1988년 02월 15일
(86) 국제출원번호	PCT/US 86/002123	(87) 국제공개번호	WO 87/02376
(86) 국제출원일자	1986년 10월 14일	(87) 국제공개일자	1987년 04월 23일

(30) 우선권 주장	787,293 1985년 10월 15일 미국(US)
(71) 출원인	페트로힐 유에스에이, 인코포레이티드 윌리엄 알. 겔로웨이 미합중국, 플로리다 32034, 휘난디나 비이취, 스위트 200, 휘스트 코우스트 하이웨이 5400

(72) 발명자 하이에스, 미첼 에드워드
미합중국, 플로리다 32034, 휘난디나 비이취, 오우크 레인 71
레베나아, 케빈 로버트
미합중국, 플로리다 32211, 잭슨빌레,레이크 로드 웨스트, 홀리 오우크 스 1582
디일, 제임스 프란시스 III
미합중국, 플로리다 32034, 휘난디나 비이취, 자캐리 코오트 21
볼덴, 파울 레스터, 주니어
미합중국, 플로리다 32034, 휘난디나 비이취, 어 휘스트 애비뉴 2727

(74) 대리인 강명구

심사관 : 장성군 (책자공보 제3834호)**(54) 예비-분무한 연료를 사용하는 방출물 감소방법****요약**

내용 없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

예비-분무한 연료를 사용하는 방출물 감소방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 보스칸 원유로 구성된 유화-안정화된 히드라카르보조올의 점성도 대 수분함량의 윤곽을 나타내는 그래프이며, 여기서 점선(30% 수분에서)는 최적조건근접을 나타낸다.

제2도는 보스칸 원유로 구성된 두개의 유화-안정화된 히드라카르보조올과 중유(보스칸)에 대한 점성도 대 온도윤곽을 나타내는 그래프.

제3도는 Texas fireflood 원유 및 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제를 포함하는 일괄 계면활성제로 구성된 두가지 유제에 대한 점성도 대 시간의 윤곽을 나타내는 그래프로서, 일괄 계면활성제에 대한 유제의 첨가에 의한 점성도의 영향을 나타낸다.

제4도는 Texas fireflood 원유 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 일괄 계면활성제로 구성된 두가지 유제에 대한 점성도 대 시간의 윤곽을 나타내는 그래프로서, 일괄 계면활성제에 유제의 첨가에 대한 점성도의 영향을 나타낸다.

제5도는 Kansas 원유와 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제를 포함하는 일괄 계면활성제를 사용하는 수도물로 구성된 두가지 유제에 대한 점성도 대 시간의 윤곽을 나타내는 그래프로서, 일괄 계면활성제 유제를 첨가시의 점성도에 대한 영향을 나타낸다.

제6도는 Kansas 원유와 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제를 포함하는 일괄 계면활성제를 사용하는 Texas 염수로 구성된 두가지 유제에 따라 점성도 대 시간의 윤곽을 나타내는 그래프로서,

일괄 계면활성제에 유제의 첨가시의 영향을 나타낸다.

제7도는 Texas fireflood 원유와 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제를 포함하는 일괄 계면활성제로 구성된 네가지 유제에 대한 점성도 대 시간의 윤곽을 나타내는 그래프로서, 유화안정제(에멀산, 또는 통상적으로 사용되는 유화 안정제, 설펜산 리그닌 및 설펜산 나프탈렌)를 일괄 계면활성제에 첨가함에 따른 점성도에 대한 영향을 비교한다.

제8도는 3인치 배관을 통해 히드로카르보조울을 형성하고 펌핑하는데 사용되는 파이프 시스템을 나타내는 도식.

제9도는 6호 연료와 6호 연료로 만든 예비-분무한 연료의 연소시 로의 전면벽으로부터의 거리의 함수로서 화염축을 따른 고체농도의 변화를 나타내는 그래프.

제10도는 6호 연료와 6호 연료로 만든 예비-분무한 연료의 연소시 로의 전면벽으로부터의 거리의 함수로서 축방향 화염온도의 변화를 나타내는 그래프.

제11도는 두가지의 연료예열온도에서 착화된, 유화한 피치(예로 물에 탄 피치와 같은)의 연소시 측정한 과잉 산소수준의 함수로서 연도가스의 일산화탄소의 농도를 나타내는 그래프 ; 그리고,

제12도는 두가지의 연료예열온도에서 착화된, 유화한 피치(예로 물에 탄 피치와 같은)의 연소시 측정한 과잉 산소수준의 함수로서 측정된 불투명도로 나타내는 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 1983년 11월 2일 출원한 출원번호 제547,892호의 일부 계속출원인, 1984년 9월 24일 출원한 출원번호 제653,808호의 일부 계속출원이다.

본 발명은 중유 및 잔유(residual oil)를 포함하는 고도의 점성도를 가지는 탄화수소의 이용에 관한 것이다. 보다 특별히는, 본 발명은 다음을 포함하는 저-점성도의 물에 탄화수소를 넣은 유제의 형성을 통한 점성의 탄화수소의 이용에 관하며; (a) 화학적으로 비-안정화되고 물에 탄화수소를 넣은 유제; (b) 화학적으로 안정화되고 물에 탄화수소를 넣은 유제; 그리고 (c) 생물 유화제로 안정화되고 물에 탄화수소를 넣은 유제, 이 중에서 히드로카르보조울(hydrocarbosoil)이라 칭하고, 이 속에는 연속적인 수용액층에 분산된 탄화수소 소적(小滴)이 생물 유화제, 특별히 탄화수소/물의 계면에서 소적을 감싸는 미생물의 생물 유화제의 존재로서 합체되어 실질적으로 안정화되어 있다. 본 발명은 히드로카르보조울과 점성의 탄화수소로 된 다른 물에 탄화수소를 넣은 유제의 두가지를 포함하는 예비-분무된 연료의 연소에 관한 것이다.

통상적인 배관 또는 탱커나 바야지를 포함하는 다른 방법으로 고도로 점성인 탄화수소의 운송은 현재로서는 이들을 펌핑이 가능할 정도로 탄화수소의 점도를 특별히 낮추지 않으면 불가능하다. 심지어 원거리의 운송이 인자가 아닌 경우에도, 점성이 높은 탄화수소를 연소가능한 연료로서 효과적으로 사용하기 위하여는 점성도 감소가 꼭 필요하다. 본 발명은 경질의 석유종류로 회석하거나 가열하는데 소요되는 방법보다 잠재적으로 더욱 성공적이며 경제적인, 극히 처리불가능한 중질원유 및 잔유물의 점성도를 낮추는 다른 방법을 제시한다. 물에 탄화수소를 넣은 유제를 형성하면 중질 탄화수소 물질의 점성도를 효과적으로 감소시켜서, 통상적인 장비로도 수송하고 펌핑은 물론 원위치에서의 취급도 용이하게 한다. 더우기, 본 발명의 방법으로 형성시킨 예비-분무연료를 탈수 또는 해(解)유화시키지 않고 통상적인 수단으로 직접 연소시켜 방출물을 현저히 감소시킬 수가 있다. 실제로, 유화되지 않은 형태로 연소시키면 환경표준을 충족시키지 못하는 고점성도의 탄화수소를 이러한 예비-분무연료의 형태로 된 고점성도 탄화수소를 사용하면 환경 여건에 적용되는 청정 연소용 연료로서 비교될 정도로 적용시킬 수가 있다.

도중에 긴 통과시간 및/또는 가동정지의 기능성을 일으키는, 생산지로부터 사용처까지의 운송거리를 고려해야 할 경우, 또는 긴 저장기간이 소요되는 경우의 여건에서, 히드로카르보조울을 사용하면 특별한 잇점이 생긴다. 미생물의 생물 유화제가 특별히 탄화수소 소적의 표면을 덮으면서 탄화수소/물의 계면에 현저하게 잔유하기 때문에, 탄화수소 소적은 합체가 안되도록 유효하게 보호되고 탄화수소의 점성도 감소가 장기간에 걸쳐 유효하게 유지된다. 탄화수소의 실질적인 안정성과 향상된 펌핑성으로 인하여 이들을 원거리로 실제로 운송케하고 사용전에 장기간 정지상태로 유지되게 한다.

[2. 본발명의 배경]

2.1. 점성의 탄화수소

다량의 고품질, 비교적 염가의, 경질원유를 전세계의 지구상 위치로부터 현재까지 회수가 가능한 한편, 석유연료와 기타 석유제품의 소비의 대단한 증가와 이러한 높은 수요로 예측되는 에너지 위기로 역시 전세계에 걸쳐 존재하는 저비중의, 점성의 탄화수소의 막대한 매장량에 흥미를 가지게 한다. 자연의 퇴적물속에 존재하는 점성질 탄화수소를 일반적으로 점성질원유, 역청 또는 타르로 분류하고 중질원유, 천연(native)역청, 자연(natural)역청, 유사(油砂), 타르 샌드(tar sand), 역청사(bituminous sand), 또 역청 퇴적물 그리고 자연 아스팔트의 여러가지로 부르고, 이들 물질 모두가 화학적으로 등급화가 되지만 표준분석이 아니고는 거의 분별이 안된다[점성질의 탄화수소의 일반적 특징의 논의와 이들을 정밀하게 분류하고 또는 정의하는 문제점에 관하여는 Meyer의 "Introduction" in : The Future of Heavy Crude and Tar Sands, p. 1, Mining Informational Services, McGraw Hill, Inc., New York(1981)를 참조하고 또한 아래의 6.2항을 참조한다].

중질원유 매장량의 지구상 분포상태는 표 1에 제시한다[Meyer and Dietzman(1981), "World Geography of Heavy Crude Oils," in : The Future of Heavy Crude and Tar Sands, pp. 16-28, Mining Informational Services, McGraw Hill, Inc., New York(1981)에서 발췌]. 매장된 기름의 총 추정량은 6200×10^9 바렐이다. 이중 베네주엘라가 총 3000×10^9 바렐로서 총 매장량의 대략 절반으로 선두가 된다. 캐나다가 2950×10^9 바렐(이 총량에는 역청상태의 탄화수소도 포함함)로서 바짝 뒤따르

고, 미국은 77×10^9 바렐의 추정량을 가진다. 이 수치가 옳다고 하면 전세계의 20° API보다 가벼운 기름의 총 매장량은 약 660×10^9 바렐로 추정된다. 아직도 미발견된 매장량은 990×10^9 바렐로 추정된다. 이와 같이, 중질원유는 통상의 기름보다 약 4배나 더 풍부하다. 더우기 통상적인 원유의 처리에 수득되는 중질잔유의 양을 고려하면, 전세계에 존재하는 중질잔유의 양은 실제로 매우 크다.

[표 1]

세계의 중질유 매장량 (10 억 바렐)		
국 가	자 원	
	매장량	회수가능량
베네주엘라	3000	500
캐나다	2950	213
미국	77	30
이라크	12	1
마다가스카르	25	1
이란	29	3
이라크	10	1

분명한 것은 통상적인 경질원유는 중질원유보다 매우 급속히 고갈되고 점성질 탄화수소의 전세계 매장량의 개발도 중국에는 전세계 석유수요를 충족시키는데 필요하게 될 것이라는 것이다. 중질원유의 중요한 생산이 주로 수증기-보조되고 증대된 회수방법으로 개시되었다. 예를 들면, 최근에는 캘리포니아에서 일당 25만 바렐의 중질원유의 사광(砂鑛)생산을 추정한다. 장래의 추정은 2000년까지의 프로젝트로 중질유와 타르샌드에서의 역청의 생산이 전세계의 총 기름생산량의 3분의 1로 증가할 것이다[Barnea, "The Future of Heavy Crude and Tar Sands, " in : The Future of Heavy Crude and Tar Sands, pp. 13-15, Mining Informational Services, McGraw Hill, Inc., New York(1981)]. 중질유 자원의 이러한 급속한 개발은 석유시대를 확대하고 또한 다음을 유발한다 : (1) 중질원유로부터의 생산물이 기존 에너지의 기본 골격에 이익을 허용하게 되고 ; (2) 운송 분야에의 연료공급과 석유화학공장에의 원료를 보장하고 ; (3) 산유국의 수를 증가시켜, 세계 석유가격의 안정화 인자가 되고 ; (4) 석유생산의 전략 및 정치적 양상을 감소시키고 ; (5) 합성유 생산을 위한 석탄전환 및 다른 시설을 위한 대단위 투자의 필요성을 연기시킨다.

잔유성 연료유와 관련하여, 미국내의 최근의 경향은 이러한 물질에 대한 수요가 감소되었다. 결과적으로, 코우커(coker)나 다른 중질의 말단 크래킹 공정에 대규모 자본투자를 할 수 있는 정유업자들이 각 바렐의 원유로부터 경질유분의 생산을 증가시키고 있다. 이 결과로 잔유생산규모가 감소되고 연료의 품질에 저하가 초래된다.

5년전 17° 의 API 비중을 가진 1% 유향 잔유 연료유가 보통이었다. 대표적인 1% 유향의 잔유는 오늘날에는 10° 의 API 비중을 가지므로 예를들면 0 이하의 API와 같은 "부(負)의 비중"을 가지는 것을 포함하는 매우 낮은 비중의 기름의 이용도가 증가되었다. 이러한 품질상의 변화의 원인중 일부는 정유업자가 사용하는 원유 슬레이트의 혼합이 된다. 제3회수기술의 광범위한 이용, 보다 깊은 유전으로부터의 생산량의 증가 및 예로 중질유와 같은 덜 소망스러운 매장량의 개발로서, 원유의 품질은 계속 하강할 것으로 기대된다. 중국적으로 "무염의"고품질의 원유는 어쩌면 중질원유보다 훨씬 비싸게 될 것이고 대량의 생산이 중단될 수도 있다.

저질의 원유와의 결합이 정유공장조업에 변화를 가져 왔으며, 여기서 보다 이윤이 높은 경질유분의 수율을 증가시키는 용량이 추가되었다. 이러한 목적으로 코우커, 중질유 크래커, 비스브레이커(visbreaker) 및 다른 공정의 사용이 증가되고 있다. 이러한 경향을 지지하는 것은 "작류" 잔유 연료유의 상대적 희박성이 된다. 잔유 연료유의 품질 하강으로, 환경적으로 적용가능한 방법으로 장래의 잔유와 이러한 저품질유의 연소능력과 관련하여 관심이 높아지고 있다. 깨끗하고 고품질의 물질로서의 저품질의 물질을 연소시킬 수 있게 할 개발의 필요성이 분명해진다.

2.2. 점성질 탄화수소의 운송

유전밖에서, 탱커를 떠나서 또는 특별히 배관을 통한 점성질의 탄화수소의 운송 문제점은 하나의 펌핑 가능성이 된다. 따라서 중질원유와 같은 점성질 탄화수소를 운송하는 방법은 이런 기름을 펌핑이 가능한 형태로 변형시키는데 초점이 맞춰진다. 두가지의 일반적인 시도를 고려한다. 왁스원유에 대해서, 예를 들어서 기름속에 있는 왁스결정이 그의 흐름능력을 억제하는 온도이상인 되는 유동점 이상으로 하여 기름을 운송하는 것이 소망스럽다. 이런 목적의 한가지 방법은 유동점을 하강시켜 유동성을 유지하는 유동점 억제제를 사용하는 것이다. 일반적으로, 이 방법은 실온에서도 운송이 가능케 하는 충분히 낮은 점성도를 가진 기름에 대해서만 가치가 있다.

높은 점성질의 원유에 대해서, 이 점성도를 낮추려는 시도를 하였다. 원유를 배관을 운동해야 할 때, 통상적인 펌프장치를 사용하여 통상적인 배관을 통해 흐르도록 점성도를 충분히 감소시켜야 한다. 배관을 통한 목적으로 중질원유의 점성도를 낮추는 여러가지 방법을 사용하였다. 이러한 방법에는 기름/고체 슬러리의 제조, 물과 기름을 혼합하여 점성도 감소된 유체를 형성, 이 기름을 가열하여 그의 점성도를 감소 그리고 응축수, 가솔린 또는 나프타와 같은 저 점성도 탄화수소로 기름을 희석하는 것이 포함된다[Sloan et al., "Pipeline Transportation of Heavy Oils," in : The Future of Heavy Crude and Tar Sands, pp. 719-726, Mining Informational Services, McGraw-Hill, Inc.

Now York(1981)].

유전으로부터 배관을 통해 운송하거나 이들을 펌핑하는 목적으로 물에 기름을 넣어 유제를 형성하며 점성질 탄화수소의 점성도를 감소시키는 보고된 방법에는 화학적 첨가제를 사용하는 것도 포함된다. 제시하거나 사용된 화합물중에는 수산화 나트륨 또는 암모니아와 같은 염기[미국특허 제3,380,531 ; 3,487,844 ; 및 3,006,354호], 비이온성 계면활성제[미국특허 제3,425,429 및 3,467,195호] 그리고 비이온성 및 음이온성 계면활성제의 조합물[미국특허 제4,239,052 및 4,249,554호]가 있다. 물에 기름을 넣은 유제의 불안정성으로 문제점을 야기한다. 예로, 물에 기름을 넣은 유제는 펌핑이 안되는 형태로 파괴 또는 반전되는 것으로 알려져 있다. 안정도를 유지하는 화학약품의 양을 증가시키면 엄청나게 비싼 비용을 초래한다.

중질원유를 배관운송방법의 최근의 연구에서(위의 Sloan et al. 참조) 배관운송에 유제사용의 상업적 사용에는 어떤 제한이 있음이 지적된 것을 알 수 있다. 또한 알아야 할 것은 Sloan 등이 결론을 내리기를 점성도를 감소시키기 위하여 가열하고 희석하는 방법은 이들이 에너지-집약성 및 상대로 경비가 많이 든다는 사실에도 불구하고 중질원유의 배관을 통한 운송용 주요 후보로서 남게 된다는 것이다.

2.3. 물에 기름을 넣은 유제의 연소

본 기술분야에서 공지된 가연성 유제의 대부분은 기름에 물을 넣은 유제로서 연소를 증대시키기 위하여 기름에 비교적 소량의 물(1-10용적%)을 포함한다. 몇가지 가연성의 물에 기름을 넣은 유제가 기술되어 있다(예로 미국특허 제3,958,915 ; 4,273,611 ; 4,382,802 ; 및 4,392,865호 참조). 그러나 그중에서도 특히, 사용되는 기름층은 주로, 예는, 등유, 가솔린, 가스 오일, 연료유 및 기타 실온에서 액체된 기름과 같은 경질의, 저 점성도의 연료와 기타 저 점성도 오일이었다. 가연성의 텍소트로피 젯트연료와 기타 안전연료가 미국특허 제3,352,109 ; 3,490,237 ; 및 4,084,940호에 기술되어 있다. 정지(고정)상태에서, 이러한 물에 기름을 넣은 유제는 1000cps 바람직하게는 50,000-100,000cps의 분명한 정지점성도를 가지는 겔 형태로 된다. 이러한 텍소트로피의 물에 기름을 넣은 유제는 높은 펌핑율(높은 전단율)에서 낮은 점성도를 나타낸다.

2.4. 미생물의 계면활성 화합물

많은 미생물은 생장과 에너지 생산용의 탄소의 유일한 공급원으로서 탄화수소를 이용한다. 이 탄화수소기질은 직쇄, 측쇄, 환상, 또는 방향족일 수도 있다. 이러한 수불용성 기질을 신속히 동화시키기 위하여, 이 미생물은 기름과 이들 사이에 큰 접촉면적을 필요로 한다. 이것은 둘러싸고 있는 수용액 매체에서 기름을 유화시켜 성취한다. 탄화수소를 분해하는 미생물은 종종 이러한 유화현상을 촉진시키는 계면활성제를 합성하고 배설한다.

예를 들면, n-데칸에서 미코박테리움 로도크로우스(*Mycobacterium rhodochrous*) NCIB 9905를 생장시키면 R.S. Holdom et al.[J. Appl. Bacteriol. 32, 448(1969)]가 비온성 세제라고 보고한 계면활성제를 수득한다. J. Iguichi et al.[Agric. Biol. Chem., 33, 1657(1969)]는 칸디다 페트로필리움(*Candida petrophilum*)이 펩티드와 지방산 부분으로 구성된 계면활성제를 생성한 것을 발견하였고, while T. Suzuki et al.[Agric. Biol. Chem., 33, 1919(1969)]는 아르트로박테르(*Arthrobacter*), 브레비박테리움(*Brevibacterium*), 코르네박테리움(*Corynebacterium*) 및 노카르디아(*Nocardia*)의 각종 균주의 배양 육즙의 기름층에서 트레할로스 지질의 발견하였다. Wagner는 노카르디아 로도크로우스와 미코박테리움 플라이로 트레할로스 지질의 생성과 원유정유에서 이들의 용도를 보고하였다(미국특허 제4,392,892 및 4,286,660호).

토루롭시스 그로펜기씨리(*Torulopsis gropengiesseri*)가 소포로스(sophorose)지질을 생성하는 것으로 발견되었고 한편 람노지질(rhamnolipid)이 녹농균 균주 S7B1에서 생산되는 것을 K. Hisatsuka et al.이 보고하였고[Agric. Biol. Chem., 35, 686(1971)] 또한 다른 녹농균 균주 KY4025에 의해서도 생성되는 것으로 S. Itoh et al.이 보고하였다[Agric. Biol. Chem., 36, 2233(1971)]. 등유에서 코리박테리움 히드로카르보 콤파츄스의 생장으로 다른 성질중에서 등유, 중유 C 및 기타 연료류를 유화하는 세포외의 헤테르 다당류를 생성하는 것으로 J.E. Zojic 및 그의 동료에 의해 보고되었다[Dev. Ind. Microbiol., 12, 87(1971) ; Biotechnol. Bioeng., 14, 331(1972) ; Chemosphere 1, 51(1972) ; Crit. Rev. Microbiol., 5, 39 ; 미국특허 제3,997,398호].

Gutnick et al.은 아시네토박테리움 캄코이세티커스 ATCC 31012(앞에서는 아시네토박테리움 sp. ATCC 31022으로 지칭되고 RAG-1로 부름)이 에멀산(emulsions)라고 부르는 계면활성인 세포의 단백질-관련된 지방다당류 생체고분자를 생성한다는 것을 발견하였다. 이러한 생체고분자는 생장중에 생성되어서 박테리아 세포 주위에 캡슐이나 외층층으로서 쌓이고, 궁극적으로 배출되어 배지속으로 허물이 벗어지며 여기서 세포외 생성물로서 수거될 수 있다. 아시네토박테리움 캄코이세티커스 ATCC 31012는 에탄올이나 지방산염에서 생장시키면 α -에멀산을 생성하고[미국특허 제4,230,801 ; 4,234,689 및 4,395,354호] 그리고 원유나 헥사데칸에서 생장시키면 β -에멀산을 생성한다[미국특허 제3,941,692호]. 이 α -에멀산, β -에멀산은 psi-에멀산이라고 부르는 0-데아실화한 형태로 유도될 수 있다[미국특허 제4,380,504호]. 이 α -에멀산, β -에멀산 및 psi-에멀산은 탈 단백질하여 각각 apo- α -에멀산, apo- β -에멀산 및 apo-psi-에멀산을 수득할 수 있다[각각 미국특허 제4,311,830 ; 4,311,829 ; 4,311,831호].

Cooper and Zajic[Adv. Appl. Microbiol. 26 : 229-253(1980)]는 미생물에 의해서 계면활성제 화합물의 생성을 검토하였다. 기술한 몇가지 계면활성제를 표 2에 열거한다.

[표 2]

미생물의 계면활성제 화합물	
구 조 형 태	생성하는 미생물
탄수화물-지질	
트레할로스-지질	노카르디아, 미코박테륨, 코리아박테륨, 아르트로박테로
람포-지질	녹농균
소포로스-지질	토루롭시스 spp.
다당류-지질	칸디다 트로피칼리스, 아세네토박테르 캄코아 세티커스
아미노산-지질	
지방펩티드	바실루스, 스트렙토마이신, 코리네박테륨, 미코박테륨
오로니틴-지질	녹농균, 티오바실루스, 아그로박테륨, 초산균
인지질	티오바실루스, 코리네박테륨, 칸디다, 구균속
지방산/중성지질	녹농균, 미코코쿠스속, 페니실린, 아스페르길루스, 아시네토박테로, 구균 칸디아속

[3. 본 발명의 요약]

본 발명은 신규의 조성물과 일반적으로 약 20° API 또는 그 이하의 API 비중, 150. F에서 약 100cp 또는 그 이상의 점성도, 약 50중량% 또는 그 이하의 파라핀 함량 및 약 15중량% 또는 그 이상의 방향족 함량을 특징으로 하는 고도의 점성질원유 및 잔유를 포함하는, 점성질 탄화수소를 (a) 현재 낮은 점성질 물질을 취급하는 방법으로 운송하거나 시설에 저장할 수 있고 및 (b) 고품질의 가연성 연료로서 직접 연소시킬 수 있는 유제 형태로 처리하는 방법을 제공한다.

운송목적의 바람직한 한 구체예에서, 점성질 탄화수소의 유제형태는 하나의 생물 유화제-안정되고 물에 탄화수소를 넣은 유제로서 정의되는 히드로카르보조올이며, 여기서 개개의 탄화수소 소적은 우선적으로 탄화수소/물의 계면에 잔유하는 수-용성 생물 유화제로 필수적으로 덮히고, 이 생물 유화제 분자는 소적이 합체되지 않도록 유효한 장벽을 형성하여서 연속적으로, 저-점성질의 수용액층에 분산된 개개의 탄화수소 소적의 유지를 촉진한다. 본 발명의 히드로카르보조올은 출발물질인 점성질 탄화수소의 점성도에 비하여 최소한 10배, 바람직하게는 최소한 10² 배로 감소된 점성도를 가지며, 전술한 히드로카르보조올 점성도는 최소한 약 1일, 바람직하게 최소한 약 30일간 적상상태하에서 이렇게 감소된 상태를 유지한다.

히드로카르보조올을 형성하는 계면활성제 패키지는 수용성 화학적 계면활성제를 포함하거나 또는 수용성의 화학적 및/또는 생물학적 공-계면활성제의 조성물, 바람직하게는 생물 유화제와 함께된 비이온성 및 음이온성 계면활성제의 조성을 포함하는 것이 제공되며, 이것은 고분자량, 고도의 특수한 삼차원구조, 소수성 및 친수성 성질, 고분자성질 및/또는 탄화수소에서의 부족한 용해도를 포함하지만 이에 국한되지는 않는 여러가지 특성때문에, 탄화수소/물의 계면에 견고하게 결합하고, 물에 탄화수소를 넣은 유제에서 개개의 탄화수소 소적을 필수적으로 덮어서 개개의 소적을 효과적으로 유지시키고 합체를 방지하고 물에 탄화수소를 넣은 유제에 대해 실질적으로 안정도를 부여한다.

극히 처리가 불가능한 중질 원유 및 중질 잔유로부터 물에 든 탄화수소 유제를 형성하는 계면활성제 패키지를 제공한다. 어떤 계면활성제 패키지는 지금까지 매우 곤란하였으며 만일 불가능하면 물에 탄화수화물을 넣은 유제형태로 취급해야 했던 아래의 잔유물질을 연료로서 유화하고 사용하는 것이 가능한 것으로, 발견되었다: 열분해 피치를 포함하는 피치, 표준 진공탑저물, 촉매분해잔사, 촉매수소화 잔사, 코커잔사, 중유(HO) 크래커잔사, 잔유오일의 임계초과 추출(ROSE)잔사, 타르 커트백 타르 및 역청을 포함하는 비스브레이커잔사, 진공잔사, 이러한 계면활성제 패키지는, (a) 계면활성 고분자 안정제를 포함하는 화학적 안정제 및/또는 (b) 미생물학적 다당류를 포함하는 유동학 조절제를 가지거나 가지지 않은 수용성 비이온성의 화학적 계면활성제를 포함한다.

점성질의 탄화수소를 운송하는 방법을 제공하는데, 여기서 계면활성제는 기름기준으로 약 1:100 내지 약 1:20,000의 비율로 사용하여 탈이온수, 도시용수, 식염수 또는 알코올/물의 혼합물을 다양하게 포함하는 수용액층에서 약 90용적%까지 포함하는 히드로카르보조올을 형성하며, 이 히드로카르보조올은 통상적인 수단으로 운송할 수 있으며, 통상적인 가열하지 않은 배관을 통하여 펌핑할 수가 있다.

또한 예로서 히드로카르보조올 연료나 물에 탄화수소를 넣은 유제 연료를 형성하고 통상적인 연소장치에서 연소시켜 점성질 탄화수소를 이용하는 방법을 제공한다. 유제형태로 된 이러한 각종 탄화수소를 연소시키면 연료방출을 감소시킨다.

주목할 것은, 50% 이상의 아스팔텐 함량을 가지는 열분해 피치를 포함하는 매우 고농도의 아스팔텐을 가진 점성질 탄화수소를 물에 탄화수소를 넣은 유제로 유화시켜 연소시키면 입자상태의 방출을 현저하게 감소시킬 수 있다는 것이다. 실제로, 유화한 고농도의 아스팔텐 물질은 유화하지 않은 같은 물질보다 대략 6배나 더 깨끗하게 연소한다는 것이 관찰되었다. 더욱 현저한 것은, 유화한 고농

도 아스팔텐 함유물질을 대략 10분의 1 내지 12분의 1의 아스팔텐 함량을 가진 유화하지 않은 중유에 대한 입자 방출율에 비해 50% 내지 70% 정도로 감소된 입자 배출율로 연소시킬 수 있다는 것이다.

[4. 용어해설]

용어 "히드로카르보소올(hydrocarbosoil)"은 생물 유화제(bioemulsifier)-안정된 물에 탄 탄화수소(hydrocarbon-in-water) 유제(emulsion)로서 정의하고 여기서 각 탄화수소 소적(droplet)은 우선적으로 탄화수소/물의 계면에 잔유하는 수용성 생물 유화제 분자에 의해서 필수적으로 둘러 싸이거나 덮히며, 이 생물 유화제 분자는 소적의 합체가 방지하는 유효한 장벽을 형성하는 개개의 탄화수소 소적이 연속적인, 저-점성도 수용액층에 현탁되거나 분산된 상태로 유지되는 것을 촉진한다.

용어 "수용성(water-soluble)"은 물에 분산되는(water-dispersible) 물질을 포함하는 것으로 정의한다.

용어 "점성질 탄화수소(viscous hydrocarbon)"은 어떤 자연으로 발생되는 원유 또는 정유 조작후에 남는 잔유기름(residual oil)으로 정의하고 이것은 일반적으로 약 10^2 - 10^6 cp 또는 그 이상의 점성도를 가지는 것을 특징으로 하며 다르게는 일반적으로 약 20° API 또는 그 이하의 API 비중, 높은 금속함량, 높은 유황 함량, 높은 아스팔텐(asphaltene) 함량 및/또는 높은 유동점(pour point)을 특징으로 한다. 용어 "점성질 탄화수소"는 또한 아래의 용어해설을 포함하는 것으로 이해해야 한다: 진공잔사, 비스브레이커잔사, 촉매-열분해잔사, 촉매 수소화한 잔사, 코커잔사, 중유(HO) 열분해잔사, ROSE(residual oil supercritical extraction)잔사, 타르 및 커트-백(cut-back)타르, 역청, 피치, 염분해 피치 및 탄화수소 처리의 잔사를 기술하는 어떤 다른 용어.

용어 "예비-분무한 연료(pro-atomized fuel)"는 점성질 탄화수소로 만들고 가연성 연료로서의 용도로서 기술한 방법으로 형성된 어떤 물에 탄화수소를 넣은 유제로서 정의한다.

용어 "생물 유화제(bioemulsifier)"는 어떤 생물학적으로 유도된 물질로서 정의하며, 이것은 고분자량, 고분자성질, 고도로 특수한 3차원 구조, 소수성 및 친수성 성분 및 탄화수소에 용해가 잘 안되는 것을 포함하지만 이에 국한되지는 않는 특성의 어떤 조합에 의해서, 탄화수소/물의 계면에 견고하게 결합하고 물에 탄화수소를 넣은 유제에서 기계의 탄화수소 소적의 표면을 필수적으로 덮어서, 개개의 소적을 유지하고 합체를 효과적으로 방지하여, 물에 탄화수소를 넣은 유제에 실질적인 안정성을 부여한다. 생물 유화제의 한 예는 α -에멀산이다.

용어 "생물 계면활성제(biosurfactant)"는 물과 탄화수소 사이의 계면장력을 감소시켜 결과적으로 추가의 계면면적을 생성키 위한 에너지 소요(혼합 에너지)를 감소시키는 어떤 생물학적으로 유도된 물질로서 정의한다. 생물 계면활성제의 예는 당지질이다.

용어 "계면활성제 패키지(surfactant package)"는 약 50중량% 또는 그 이하의 파라핀함량 및 150. F에서 약 100cp 또는 그이상의 점성도를 가지는 약 15중량% 또는 그이상의 방향족 함량으로 일반적인 특징이 되는 점성질 탄화수소의 물에 탄화수소가 든 유제를 형성하는데 유용한 어떤 조성물로서 정의하며, 이 조성물은 화학적 계면활성제 또는 화학적 공-계면활성제의 조합 또는 공-계면활성제와 생물 계면활성제의 조합 또는 화학적 계면활성제와 생물유화제의 조합 또는 화학적 계면활성제, 생물 계면활성제 및 생물유화제의 조합을 포함하며 화학적 및/또는 생물학 유동학 조절제를 첨가할 수 용액 형태일 수도 있다.

용어 "에멀산(omulsan)"은 이러한 화합물의 다당류 구조와 이러한 물질의 예외적인 생물유화제 활성도를 나타내는 것으로서, 일반적으로 아시네토박테르(Acinotobacter) 칼코아세티커스(calooaceticus) ATCC 31012에 의해서 제조된 이러한 캡슐/세포외의 미생물의 단백질과 관련된 지방산에테로 다당류와 이의 유도체 또는 돌연변이체를 확인하며, 이것은 α -에멀산과 β -에멀산으로 분류할 수도 있다. 명칭 "apoomulsan"은 일반적으로 에멀산에서 수득한 이러한 탈단백질한 지방 다당류를 확인한다.

용어 " α -에멀산(emulsan)"은 아시네토박테르 칼코아세티커스 ATCC 31012에 의해 제조되고 이러한 미생물의 단백질-관련된 지방 다당류 및 이들의 유도체 또는 돌연변이체를 정의하며 이속에는 지방 다당류 성분(예로, 관련된 단백질이 없는)이 완전히 아실화되고 부분적으로 0-아실화한 헤테로 다당류로서 주요량은 D-갈락토스아민 및 아미노우론산(aminouronic acid)으로 된 것이며, 이 지방 다당류 성분은 최소한 5중량%의 지방산 에스테르를 포함하고 이속에는 (1) 지방산이 10 내지 18의 탄소수를 포함하고 ; (2) 50중량% 또는 그이상의 이러한 지방산은 2-히드록시도데칸온산 및 3-히드록시도데칸온산으로 구성된다. 그러므로, 이 탈단백질된 α -에멀산을 "apo- α -에멀산"이라 부른다.

용어 " β -에멀산"은 아시네토박테르 칼코아세티커스 ATCC 31012로 제조된 이러한 세포의 미생물의 단백질-관련된 지방 다당류 및 이의 돌연변이체로 정의하고 이속에는 지방 다당류 성분(예로 관련된 단백질이 없는)이 완전히 N-아실화한 그리고 부분적으로 0-아실화한 헤테로 다당류로서 주요량의 D-갈락토스아민과 아미노우론산으로 되며, 이 지방 다당류 성분은 5중량% 이하의 지방산 에스테르를 포함하고 그속에는 (1) 지방산은 10 내지 18의 탄소원자를 가지며 : 그리고 (2) 50중량% 이하의 이러한 지방산은 2-히드록시도데칸온산으로 구성된다. 이 탈단백질한 β -에멀산을 "apo- β -에멀산"이라 부른다.

용어 "psi-에멀산"은 0-데아실화한 세포의 단백질-관련되고 에멀산에서 수득한 미생물의 다당류로 정의하고, 이러한 psi-에멀산의 단백질-없는 성분은 완전히 N-아실화한 헤테로 다당류로서 주요량의 D-갈락토스아민과 아미노우론산으로 되고 0 내지 1%의 지방산 에스테르를 포함하고, 이때 존재시 지방산은 10 내지 18의 탄소원자를 포함한다. 이러한 단백질-없는 성분을 이것을 어떻게 제조하는가에 관계없이 "apo-psi-에멀산"이라 부른다.

용어 "폴리올이온성 헤테로 다당류 생물고분자"는 이러한 생물고분자로 정의하는데, 여기서 (a) 실

질적으로 모든 당 성분이 N-아실화한 아미노당이고, 이의 일부분은 N-아실화한-D-갈락토스아민이고 이외 다른 부분은 N-아실화한 아미노우론산이고, 이러한 헤테로다당류의 N-아실 그룹의 일부는 N-3-히드록시도데칸온일 그룹이고 ; 그리고 (b) 이러한 헤테로 다당류의 mg당 최소한 0.2마이크로 분자가 지방산 에스테르로 구성되고 여기서 (1) 지방산은 10 내지 18탄소원자를 포함하고 그리고 (2) 이러한 지방산의 50중량%가 2-히드록시도데칸온산 및 3-히드록시도데칸온산으로 구성된다.

[6. 본 발명의 상세한 설명]

본 발명의 계면활성제 패키지를 광범위한 화학 및 미생물의 계면활성제로 제형을 만들 수가 있으며 바람직하게는 수용성 계면활성제로 제형을 만들어서 기름에 물을 넣은 것과는 반대가 되는 물에 기름을 넣은 유제를 제공한다. 이 계면활성제 패키지는 다수의 화학계면활성제를 단독으로 사용하거나 또는 같은 형태(예로 수용성 비이온성의 계면활성제와의 조합으로) 또는 다른 형태(예로 수용성, 비이온성, 음이온성, 양이온성 및/또는 양성의 계면활성제와의 조합)의 화학공-계면활성제와 협력하여 제형을 만들 수 있으며 또한 (a) 수용성 생물계면활성제 또는 공-계면활성제로서 생물 계면활성제의 조합 및/또는 (b) 수용성 생물유화제 또는 유제 안정제로서 생물유화제의 조합된 것으로서 조합하여 제형으로 만들 수 있다. 어떤 예에서는, 또한 화학 유제 안정제를 생물유화제 대신 사용할 수도 있다. 또한 바람직한 것은 몇가지 예에서 계면 활성제 패키지를 -포함하는 수용액에 유동성 조절제를 첨가하는 것이다. 또한 가능한 것은 예로서 생물 계면활성제와 생물유화제의 조합과 같은 미생물 계면활성제만을 포함하는 계면활성제 패키지를 제형으로 만들 수 있다는 것이다.

본 발명의 계면활성제 패키지는 유화할 점성질 기름의 형태에 따라서 변한다. 아래의 일반적인 조성물을 설명의 목적으로 제시한다. 점성질 원유에 대해서는, 계면활성제 패키지를 최소한 하나의 화학 계면활성제와 최소한 하나의 생물유화제를 포함하도록 제형으로 만들 수 있다. 이들을 또한 최소한 하나의 수용성 비이온성 계면활성제, 최소한 하나의 수용성 음이온성 계면활성제, 및 최소한 하나의 생물유화제를 포함하도록 제형으로 만들 수 있다. 점성질 잔유물에 대해서는, 계면활성제 패키지를 최소한 하나의 수용성 비-이온성 계면활성제 또는 최소한 하나의 음이온성 계면활성제 또는 비-이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제의 조합을 포함하도록 제형을 만들 수 있으며, 이는 추가로 생물 계면활성제, 생물유화제 및/또는 화학유제 안정제를 포함할 수 있다.

이런 형태의 계면활성제 패키지용의 비이온성 화학 계면활성제를 표 3에 열거한다.

[표 3]

비이온성 화학 계면활성제의 분류 및 소분류

알코올류, 에톡시화한

알킬페놀류, 에톡시화한

카르복시 에스테르류, 에톡시화한

글리세로 에스테르

폴리에틸렌 글리콜 에스테르

안하드로소르비톨 에스테르

에톡시화한 안하드로소르비톨 및 소르비톨 에스테르

자연유지 및 기름, 에톡시화한

에틸렌 및 디에틸렌 글리콜 에스테르

프로판디올 에스테르

기타 카르복시산 에스테르

카르복시아미드, 에톡시화한

아민, 폴리옥시알킬화한

산화 폴리알킬렌 블록 공중합체

폴리(옥시에틸렌-co-옥시프로필렌) 블록 공중합체

역 블록 공중합체

산화 폴리알킬렌 공중합체

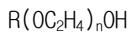
점성질 원유를 위한 계면활성제 패키지에서, 바람직한 수용성 비이온성 화학 계면활성제는 에톡시화한 알킬 페놀과 에톡시화한 알코올이 된다. 점성질 잔유물용 계면활성제에서, 바람직한 수용성 비이온성 계면활성제는 또한 에톡시화한 알킬 페놀 및 폴리알킬화한 아민 및 산화 폴리알킬렌 블록 공중합체가 된다. 에톡시화한 알킬 페놀은 다음의 일반식으로 된다:



이 식에서 R는 약 8 내지 약 12의 탄소원자(예로 약 C₈ 내지 약 C₁₂)로 포함하는 알킬그룹을 나타내고, x는 알킬그룹의 수를 나타내고 1 또는 2중 하나이고, 여기서 n는 에톡그룹(산화에틸렌 분자)의 수를 나타내며 약 1 내지 약 150의 범위로 될 수 있다[시판되는 에톡시화한 알킬페놀의 목록에 대해서는, "Surfactants and Detergent Systems" in : Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-

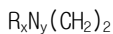
Othmer(Third Edition), Volume 22, pp. 366-367, John Wiley & Sons, New York(1983) 참조]. 점성질 원유용 계면활성제 패키지에 대한, 바람직한 에톡시화한 알킬페놀은 8 또는 9의 탄소원자의 R 그룹을 가지며 약 7 내지 약 150의 에톡시그룹을 가지는 것이다. 특별히 바람직한 에톡시화한 알킬페놀의 한 예는 약 40의 에톡시 그룹을 가진 모노노닐페놀이다. 점성질 잔유물용 계면활성제 패키지에서 바람직한 에톡시화한 알킬페놀은 8 또는 9의 탄소원자의 알킬그룹을 가지며 약 9 내지 약 150의 에톡시 그룹을 가지는 것들이 된다. 점성질 잔유물용으로 특별히 바람직한 에톡시화한 알킬페놀은: 약 16에톡시 그룹을 가진 모노옥틸페놀, 약 40에톡시 그룹을 가진 모노노닐페놀 및 약 150의 에톡시그룹을 가진 디노닐페놀이 된다.

에톡시화한 알코올은 다음의 일반식이 된다:



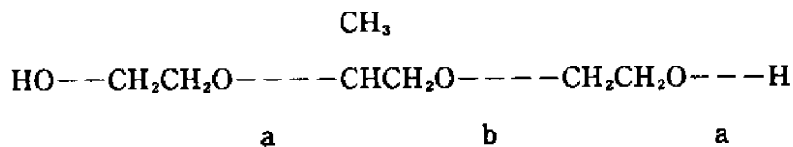
상기식에서는 R는 약 6 내지 약 18의 탄소원자를 포함하는 지방족 그룹(직쇄나 측쇄의)을 나타내고 여기서 n는 약 2 내지 약 100범위의 에톡시그룹의 수를 나타낸다[시판되는 에톡시화한 알코올의 목록에 대해서는 "Surfactants and Detergent Systems" in : Encyclopedia of Chemical Technology, supra, pp. 364-365 참조]. 에톡시화한 알코올의 예에는 약 3 내지 9의 에톡시 그룹을 가진 에톡시화한 트리메틸노난올 및 약 11 내지 약 15의 탄소원자를 가진 그룹과 약 3 내지 약 30의 에톡시 그룹을 가지면서 바람직하게는 약 7이상의 에톡시 그룹을 가진 에톡시화한 2차 알코올이 된다.

폴리옥시알킬화한 아민은 다음의 일반식이 된다.



상기식에서 R는 2 또는 3의 탄소원자를 포함하는 옥시알킬 그룹을 나타낸다. 이러한 R 그룹은 그수가 약 4 내지 약 500의 범위가 될 수 있으며 이 수는 x는 표시한다. 아민그룹의 수는 y로 표시하고 알킬그룹은 바람직하게는 에틸(C_2H_4)가 된다. 바람직한 폴리옥시알킬화한 아민은 2 또는 3의 탄소원자로 된 R 그룹과 약 50 내지 450의 옥시알킬그룹을 가지는 것이다. 특별히 바람직한 폴리옥시알킬화한 아민의 예는 약 50의 에톡시그룹과 약 60의 프로폭시그룹을 가진 폴리옥시알킬화한 디아민이 된다.

폴리(옥시에틸렌-co-옥시프로필렌) 블록 공중합체는 아래의 일반식이 된다:



상기식에서 a는 옥시에틸렌 그룹의 수를 나타내고 b는 옥시프로필렌 그룹의 수를 나타낸다. 바람직한 블록 공중합체는 EOPOEO 블록 공중합체가 되고 여기서 시발블록의 분자량은 800-1,000달톤이 되고 산화에틸렌은 최종 블록 공중합체가 80%의 산화에틸렌이 되고 최종 분자량이 대략 4,500달톤이 되도록 첨가한다.

본 발명의 계면활성제 패키지로 적합한 수용성 음이온성 화학 계면활성제는 표 4에 열거한다.

[표 4]

음이온성 화학 계면활성제의 분류 및 소분류

카르복시산 및 염

설폰산 및 염

리그노설폰산

아릴벤젠설폰산염

알킬벤젠설폰산염, 중합된

알킬아릴설폰산염, 짧은 사슬

알킬아릴설폰산염, 중합된

나프탈렌설폰산염

알킬나프탈렌설폰산염, 중합된

나프탈렌/포름알데히드 축합 중합체

석유 설폰산염

에스테르, 에테르 또는 아마이드 결합된 설폰산염(dialkyl sulfosuccinates)

기타 설폰산염

황산 에스테르 및 염

알코올, 황산염이된

알코올, 에톡시화하고 황산염이된

알킬페놀류, 에톡시화한/또는 황산염이된

산류, 아민류 및 에스테르류, 황산염이된

자연의 유지 및 기름류, 황산염이된

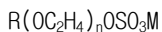
인산 및 폴리인산 에스테르류(및 염)

알코올 및 페놀류, 알콕시화한 그리고 인산염이된(그리고 이들의 염)

기타 인산 및 폴리인산 에스테르(및 이들의 염)

카르복시산 에스테르

점성질 원유 및 점성질 잔유물용 계면활성제 패키지에서, 바람직한 수용성 음이온성 화학 계면활성제는 비이온성 계면활성제의 설폰화하거나 황산염의 형태가 된다. 점성질 원유용의 계면활성제 패키지에서, 에톡시화한 알코올 황산염이 바람직하다. 점성질 잔유물용 계면활성제 패키지에서, 설폰산염이거나 황산염이된 에톡시화한 알킬페놀 및 에톡시화한 알코올의 황산염이 바람직하다. 점성질 원유와 점성질 잔유물의 두가지 모두에 대한 계면활성제 패키지에서, 알킬아릴설폰산염이 또한 바람직한 음이온성 화학 계면활성제가 된다. 에톡시화하고 황산염이된 알코올은 다음의 일반식이 된다:



상기식에서 R는 약 6 내지 약 16의 탄소원소, 바람직하게는 약 12 내지 약 14의 탄소원자를 포함하는 지방족 그룹을 나타내고, n는 약 1 내지 약 4의 범위, 바람직하게는 약 2 내지 약 3의 범위의 에톡시 그룹의 수를 나타내고, M는 암모늄(NH₄⁺), 나트륨(Na⁺), 칼륨(K⁺), 칼슘 또는 트리에탄올아민, 바람직하게는 암모늄을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다[시판되는 에톡시화한 알코올 황산염의 목록으로는, "Surfactants and Detergent Systems" in : Encyclopedia of Chemical Technology, supra, p. 357 참조]. 에톡시화한 알코올 황산염의 알코올 성분은 우수이거나 기수 또는 이들의 혼합이 될 수 있다. 점성질 원유용 계면활성제 패키지에서, 특별히 바람직한 에톡시화한 알코올 황산염의 한 예는 폴리(3)에톡시 C₁₂-C₁₄ 직쇄의 1차 알코올 황산염, 암모늄염이 된다. 또한 예로 위에 기술한 것같이 n가 0인 일반식 R(OC₂H₄)_nOSO₃M의 알코올 황산염과 같은 에톡시되지 않은 알코올 황산염도 사용할 수 있다. 점성질의 잔유물용 계면활성제 패키지에서, 특별히 바람직한 비-에톡시화한 알코올 황산염은 황산 라우릴 알코올의 나트륨염이 된다.

황산염의 에톡시화한 알킬페놀은 아래의 일반식이 된다:



상기식에서 R는 최소한 약 8 또는 9의 탄소원자를 포함하는 지방족 그룹을 나타내고, n는 약 1 내지 약 100, 바람직하게는 약 4 내지 약 9의 범위가 될 수 있는 에톡시 그룹의 수를 나타내며, M는 암모늄(NH₄⁺), 나트륨(Na⁺), 칼륨(K⁺) 및 칼슘(Ca⁺⁺) 또는 트리에탄올아민(TEA), 바람직하게는 암모늄을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.

특별히 바람직한 황산염의 에톡시화한 알킬페놀의 한 예는 4에톡시 그룹을 포함하지만 이에 국한되지는 않는 황산염의 노닐페놀 에톡실레이트의 암모늄 염이 된다.

알킬아릴 설포산염은 아래의 일반식이 된다:



상기식에서 Ar는 벤질, 나프틸, 페닐, 톨릴, 키시릴, 또는 에틸페닐이 되는 방향족 그룹이고, R는 약 2 내지 약 16의 탄소원자를 포함하는 직쇄나 측쇄의 알킬그룹이고, n는 1 또는 2이고, m는 1 또는 그이상이고, x는 최소한 약 1이며, M는 암모늄, 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 트리에탄올아민을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다[시판되는 알킬아릴설포산염의 목록은, "Surfactants and Detergent Systems" in : Encyclopedia of Chemical Technology, supra, p. 358 참조]. 알킬아릴설포산염의 한 예는 변화된 도데실벤젠설포산아민이 된다. 점성질 잔유물용 계면활성제 패키지에서, 특별히 바람직한 알킬아릴설포산염의 한 예는 중합된 알킬나프탈렌 설포산염의 나트륨이 된다.

본 발명의 계면활성제 패키지용의 바람직한 수용성 미생물의 계면활성제는 생물유화제로서 작용하는 어떤 미생물이나 다른 생물학적으로 유도된 물질이 되며, 이 물질들은 예로서 큰 분자량, 고분자성질, 고도의 3차원 구조, 소수성 및 친수성 성질 및 기름에 대한 불량한 용해도의 덕택으로, 물에 든 기름의 유제에서 분리된 개개의 기름소적을 유지하는 기름/물 계면을 효과적으로 덮어서 이들이 합체되지 않는 유제도 실질적으로 안정화 시킨다. 바람직한 생물유화제중에는 아시네토박테르속과 아르트로박테르속의 박테리아로 생성된 헤테로 다당류 생체고분자가 있으며, 특히 아시네토박테르 캄코아세티커스의 균주로 생성된 것이 있다. 이러한 아시네토박테르 헤테로다당류 생체고분자는 미국 특허 제4,395,353 ; 4,395,354 ; 3,941,692 ; 4,380,504 ; 4,311,830 ; 4,322,829 ; 및 4,311,831호 (여기에 참고로 제시함)에 각각 기술되고 4항에서 정의된 아시네토박테르 캄코아세티커스 ATCC 31012로서 제조한 폴리올이온성 헤테로다당류 생체고분자인, α -에멀산, β -에멀산, psi-에멀산, apo- α -에멀산, apo- β -에멀산 및 apo-pi-에멀산을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 사용이 가능한 다른 아시네토박테르 캄코아세티커스 물질은 균주 NS-1(NRRL B-15847), NS-4(NRRL B-15848), NS-5(NRRL B-15849), NS-6(NRRL B-15860) 및 NS-7(NRRL B-15850)의 제품이 된다. 앞의 "NS" 균주는 Northorn Regional Research Center in Peoria, IL에 기탁되었으며 상기한 NRRL 기탁번호로서 지칭한다. "NS" 균주의 아시네토박테르 캄코아세티커스는 여기에 참고 조제시키는 Sar and Rosenberg, Current Microbil. 9(6) : 3090314(1983)에 기술되어 있다.

다른 아시네토박테르 헤테로 다당류 생체고분자는 아시네토박테르 캄코아세티커스 BD4로 제조한 것들이 된다[Taylor and Juni, J. Bacteriol. 81 : 688-693(1961), 여기에 참고로 제시함]. 특별히 바람직한 아시네토박테르 헤테로 다당류 생체고분자는 미국특허 제4,230,801 및 4,234,689호(여기에 참고로 삽입하는)에서 추가로 기술된 제품인, α -에멀산이다. 이 α -에멀산은 mg당 약 200단위 또는 그이상의 특정 유화활성도를 특징으로 하며, 이때 mg당의 1단위의 특정 유화활성도는 생물유화제 mg당 유화 활성도의 양으로서 정의하며 이 생물유화제는 0.1ml의 1:1(v/v) 헥사데칸/2-메틸나프탈렌 및 7.5ml의 트리스마그네슘 완충액을 포함하는 표준 탄화수소 혼합물을 사용하여 100Klott 흡수단위를 수득한다.

상기한 아시네토박테르 생물유화제를 본 발명의 계면활성제 패키지에서 발효후의 전체 육즙 ; 세포가 없거나(예로 밀리포어 여과한) 또는 부분적으로 세포가 없는 발효후 배양물 육즙의 상청액 ; 세포 그 자체 ; 프로테아제 처리한, 액체 또는 건조물질 ; 및 프로테아제-처리한, 한외 여과한, 액체 또는 건조물질을 포함하지만 이에 국한되지는 않는 가족 형태로서 사용할 수 있다.

본 발명의 계면활성제 패키지용의, 생물학적 계면활성제로서 생물 계면활성제와 생물유화제를 포함하는 다른 많은 미생물이 가능하면 사용할 수도 있다. 이들이 생성하는 몇가지 미생물과 그 화합물의 형태가 배타적인 것은 아니지만 표 5에 열거한다. 또한 본 발명의 계면활성제 패키지를 산소없는 아민, 산소-함유아민, 아마이드-결합된 아민 및 4차 암모늄염을 포함하지만 이에 국한되지는 않는 수용성 양이온성 화학 계면활성제로 제형을 만들 수도 있다. 미생물의 계면활성제와의 협력으로 양이온성 화학 계면활성제를 사용하면 생물학 화합물의 충전 특성을 고려할 필요가 있게 된다.

예를들면, 양이온성 화학 계면활성제는 어쩌면 중성의 미생물의 계면활성제의 협력으로 가장 잘 사용하게 되며 아마도 바람직한 폴리음이온성 헤테로 다당류 생물유화제와의 협력으로 가장 잘 사용되지 않는다.

[표 5]

미생물의 계면활성제	
미생물 화합물	미생물 공급원
탄수화물 함유 계면활성제	
트레할로스 지질	<u>Arthrobacter</u> spp. <u>Arthrobacter Paraffineus</u> KY4303 <u>Mycobacterium</u> spp. <u>Mycobacterium smegmatis</u> <u>Mycobacterium kansasii</u> <u>Mycobacterium tuberculosis</u> <u>Mycobacterium phlei</u> <u>Mycobacterium rhodochrous</u> <u>Mycobacterium fortuitum</u> <u>Nocardia</u> spp. <u>Nocardia asteroides</u> <u>Nocardia rhodochrous</u> <u>Corynebacterium</u> spp. <u>Corynebacterium diphtheriae</u> <u>Brevibacterium</u>
람노 지질	<u>Arthrobacter paraffineus</u> <u>Pseudomonas aeruginosa</u>
소포로스 지질	<u>Torulopsis</u> spp. <u>Torulopsis magnoliae</u> <u>Torulopsis gropengiesseri</u>
다글리코실 다글리세리드	<u>Lactobacillus fermenti</u>
다당류-지질 복합체	<u>Arthrobacter</u> spp. <u>Candida tropicalis</u>
아미노산-포함 계면활성제	
지방펩티드	<u>Bacillus subtilis</u> <u>Bacillus mesentericus</u> <u>Candida petrophilum</u> <u>Streptomyces canus</u> <u>Corynebacterium lepus</u>

	<u>Nocardia asteroides</u> <u>Mycobacterium paratuberculosis</u> <u>Mycobacterium fortuitum</u>
오로니틴 저절	<u>Pseudomonas rubescens</u> <u>Thiobacillus thiooxidans</u> <u>Agrobacterium tumefaciens</u> <u>Gluconobacter cerinus</u>
단백질	<u>Pseudomonas aeruginosa</u>
인저절	<u>Thiobacillus thiooxidans</u> <u>Corynebacterium lepous</u> <u>Corynebacterium alkanolyticum</u> <u>Candida tropicalis</u> <u>Micrococcus cerificans</u>
지방산 및 중성저절	
카르복시산	<u>Corynebacterium lepous</u> <u>Pseudomonas spp.</u> <u>Mycococcus spp.</u> <u>Penicillium spp.</u> <u>Aspergillus spp.</u> <u>Acinetobacter spp.</u> <u>Micrococcus cerificans</u> <u>Candida cloacae</u>
중성저절 그리고 지방산의 혼합물	<u>Mycobacterium rhodochrous</u> <u>Arthrobacter paraffineus</u> <u>Arthrobacter paraffineus</u> ATCC 19558 <u>Mycobacterium lacticum</u> <u>Acinetobacter spp.</u> <u>Thiobacillus thiooxidans</u>
다당류	
헤테로 다당류	<u>Xanthomonas campestris</u> <u>Xanthomonas campestris</u> NRRL B1459 <u>Arthrobacter viscosus</u> <u>Arthrobacter viscosus</u> NRRL B1973 <u>Methylomonas spp.</u>
호도 다당류	<u>Lactobacillus spp.</u> <u>Methylomonas mucosa</u> NRRL B3090
지방 다당류	<u>Acinetobacter calcoaceticus</u> <u>Acinetobacter calcoaceticus</u> ATCC 31012 <u>Pseudomonas fluorescens</u> <u>Yersinia pseudotuberculosis</u> <u>Yersinia pestis</u> <u>S. calcoaceticus</u>
기타제 변형성제	
비지 또는 불충한 특징	<u>Pseudomonas spp.</u> <u>Pseudomonas aeruginosa</u> <u>Pseudomonas oleovorans</u> <u>Pseudomonas putida</u> <u>Pseudomonas desmolyticum</u> <u>Pseudomonas methanica</u> <u>Corynebacterium spp.</u> <u>Corynebacterium spp.</u> ATCC 21235

Corynebacterium hydrocarboclastus UW049

Bacillus subtilis

Bacillus hexacarbororum

Candida spp.

Candida utilis

Candida utilis ATCC 9226

Candida guilliermondii

Candida rugosa

Candida lipolytica

Aspergillus niger

Aspergillus versicolor

Desulfovibrio hydrocarbonoclasticus

Desulfovibrio desulfuricans

Endomycopsis lipolytica

Saccharomycopsis lipolytica

Aerobacter aerogenes

Aerobacter aceti

Aerobacter peroxydans

Alcaligines entrophus

Achromobacter spp.

Achromobacter sp. ATCC 21910

Achromobacter agile

Achromobacter tropunctatum

Actinomyces oligocarophilus

Aureobasidium pullulans

Arthrobacter sp. ATCC 21908

Micrococcus spp.

Micrococcus spp. ATCC 21909

Micrococcus

cerificans ATCC 14987

Micrococcus paraffinae

Microbacterium thodochrous

Mycobacterium phlei

Nocardia opacus

Nocardia corrallina

Pencillium spp.

Pichia spartinae

미생물의 생물유화제에 대한 대체물로서, 화학적 유제 안정제를 계면활성제 패키지에 사용할 수 있다. 예를들면 예로서 크라프트공정의 티그닌 또는 설폰화한 페놀포름알데히드 고분자와 같은 변경한 티그닌과 같은 계면활성제 고분자 안정제를 유제의 안정도 부여에 포함시킬 수도 있다.

유화시킬 탄화수소의 밀도가 탄화수소의 소적이 유제에서부터 침전되기 쉬운 정도이며는, 이러한 침전을 방지하거나 방해하기 위하여 계면활성제 패키지를 포함하는 수용액층에 유동학적 조절제를 첨가하는 것이 필요할 수도 있다. 유동학 조절제는 미생물의 키산텐과 같은 다당류를 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.

계면활성제 패키지는 생물 유화제가 없이 그러나 유제의 안정화를 위하여 1 내지 5중량% 범위의 생물유화제나 화학적 유제 안정제를 가진 비이온성 및 음이온성 화학계면활성제(바람직하게는 1:1중량 비율로 된)의 조합물이나 비이온성 화학계면활성제로부터 제형으로 만들 수가 있다. 10 내지 20중량% 범위, 특별하는 10-15중량% 범위의 생물유화제 또 화학유제 안정제를 포함하는 계면활성제 패키지가 바람직하다. 생물유화제를 포함하는 계면활성제 패키지의 실시에는 다음이 된다: (a)길이방향으로 11 내지 15탄소원자의 탄소사슬을 가지는 에톡시화한 2차 알코올과 조합된 10 내지 15중량%의 α -에멀산[예로서, Tergitol 15-S-X(Union Carbide Corp.)]. 여기서 X는 산화에틸렌의 물수를 나타내고 바람직하게는 7 이상이 된다]; (b) 20 내지 25중량%의 에톡시화한 트리메틸노난올[예로, Tergitol TMN-6(Union Carbide Corp.)] 및 60 내지 70중량%의 에톡시화한 알킬페놀[예로 Triton X-114(Rohm & Haas Co.)]와 조합된 10 내지 15중량%의 α -에멀산; 그리고 (c) 8 또는 9의 탄소원자와 R그룹을 가지는 에톡시화한 알킬페놀[예로 Tergitol NP-40(Union Carbide Corp.)]과 조합된 15중량%의 α -에멀산, 히드록카르보조올 제형으로 특별히 바람직한 계면활성제 패키지는 1:1의 비율로된 비이온성 및 음이온성 계면활성제를 사용하여, 비이온성의 에톡시화한 알킬페놀[예로, Tergitol NP-40]과 음이온성 에톡시화한 황산알코올[예로, Alfonic 1412-A(Conoco, Inc.)]과 조합된 10 내지 20중량%의 α -에멀산을 포함한다. 히드록카르보조올용으로 특별히 바람직한 계면활성제 패키지는 15중량%의 α -에멀산, 42.5중량%의 Tergitol NP-40 및 42.5중량%의 Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지로서 예시한다. 이 계면활성제 패키지는 농축 또는 희석된 수용액으로서 제형을 만들 수도 있다.

점성질의 잔유물로 사용하기 위한 계면활성제 패키지의 한 예는 85중량%의 에톡시화하고 황산염이된 노닐페놀 그리고 최소한 500달톤이상 특히 2000달톤이상의 분자량을 가진 중합된 알킬나프탈렌 설폰 산 나트륨염이 15중량%로 함유된 음이온성 계면활성제의 조합물이다.

피치로부터 물에 탄화수소를 넣은 유제로 형성하는데 바람직하며 다른 점성질의 잔유용으로 매우 잘 작용하는 계면활성제 패키지의 한 예는 50중량%의 폴리(옥시에틸렌-co-옥시프로필렌) 블록 공중합체

[예로, Pluronic F38(BASF Wyandotte Corp.)] 20중량%의 에톡시화한 디알킬페놀[예로, DNP 150(Chemac Corp.), 150 에톡시 그룹을 가진 디노닐페놀], 20중량%의 에톡시화한 모노알킬페놀[예로, Tergitol NP-40(Union Carbide Corp.)] 및 10중량%의 계면활성의 화학적 고분자 안정제[예로, 바람직하게는 크라프트 공정-중합조절한 티그닌, 예로 Indulin AT(Westvaco Corp.)] 또는 선평화한 페놀포름알데히드 고분자[예로, Daxad 17(W.R. Grace & Co.)]를 포함하는 것이 된다. 열분해 피치용으로는, 키산텐[예로, Flodril-S(Pfizer)]와 같은 유동성 조절제를 포함시키는 것이 필요하다. 유동성 조절제는 계면활성제 패키지가 이미 첨가되어 있는 수용층에 이의 1중량% 이하 특히 0.15%의 양으로 첨가한다.

6.2. 점성질의 원유 및 잔유(Viscous crude oils and residual oils)

본 발명의 계면활성제 패키지 조성물을 물에 기름을 넣은 유제에서 많은 점성질의 탄화수소를 유화시키고 또한 실질적으로 안정화시켜서 이를 후속적으로 운송하고/또는 직접 연소시키는데 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 점성질 탄화수소의 보편적으로 적용되며 정밀한 정의는 없기 때문에, 이것은 이들의 일반적인 특성으로서 가장 잘 기술된다. 점성질의 탄화수소는 자연으로 발생되는 점성질 원유(소위 중질원유(heavy crude oils))는 물론 열분해 피치(pyrolysis pitch), 진공잔유물(vacuum resid), 기타 잔유연료 및 아스팔트와 같은 정유공장의 탐저 잔유 생성물(residual bottom-of-the-barrel products)을 포함한다[위의 4항의 용어해설 참조]. 저비중은 고비중과는 일치할 필요가 없지만, 이러한 특성은 일반적으로 점성질의 탄화수소와 상호 관련된다.

일반적으로, 아래의 특성을 원유와 잔유의 대표적 형태로서 고려되며, 이들의 취급과 사용은 본 발명의 조성물과 방법에 의해서 용이하게 될 수 있다.

1. 일반적으로 약 20° API나 이하와, 낮은 API비중(Low API gravity). 이것은 가장 빈번하게 사용되는 판정기준인데, 그 이유는 용이하게 측정할 수 있고 또한 20° API원유가 통상적인 제조기술로서 회복 가능한 낮은 한계치에 거의 상응한다는 두가지 이유 때문이다.

2. 몇가지 경우에는 10² 내지 10⁶ 센티포이스(cp)범위의 점성도.

3. 높은 금속함량, 예를들면, 중점유는 종종 500ppm과 같은 높은 니켈 및 바나듐 함량을 가진다.

4. 예로 3중량% 또는 그 이상과 같은 높은 유황함량.

5. 높은 아스팔텐(asphaltene) 함량.

6. 높은 유동점(pour point).

물론, 숙지해야 할 것은, 중질원유도 또한 본 발명의 계면활성제 패키지로 유화하고/또는 안정화할 수도 있다는 것이다. 그러나, 경질유의 운송과 연소에는 높은 점성질의 원유와 잔유물과 동일한 문제점을 내포하지 않기 때문에, 본 발명의 조성물과 방법은 중질물질의 사용에 대해서만 더욱 특별히 의도한다. 그럼에도 불구하고, 방출물을 감소시키는 목적으로 이러한 경질유에서 예비-분무된 연료를 형성시키는데 유용할 수도 있다. 본 발명의 계면활성제 패키지를 유화시킬 수 있고 운송과/또는 연소의 목적으로 유화하는데 가장 유용한 이러한 점성질 탄화수소는 일반적으로 50중량% 또는 그 이하의 파라핀함량 그리고 150. F에서 100cp 또는 그 이상의 점성도를 가지는 방향족 함량을 15중량% 또는 그 이상으로 가지는 것으로서 정의된다. 점성질의 잔유물은 일반적으로 4 내지 40중량% 범위의 파라핀 함량, 15 내지 70중량% 범위의 방향족 함량 그리고 5 내지 80중량%의 아스팔텐 함량을 특징으로 한다.

보다 특별히는, 본 발명의 계면활성제 패키지로 성공적으로 유화시키고 안정화시킬 수 있는 형태의 원유는 보스칸(Boscan)(베네주엘라)원유, 동부 텍사스원유, 지바로 및 바르트라(Jibaro and Bartra)(페루)원유, 엘 조보(EI Jobo)(베네주엘라)원유 및 캔사스 원유를 포함한다. 본 발명의 계면활성제 패키지로 성공적으로 유화시키고 안정화시킬 수 있는 특정의 점성질 잔유물(residuals)은 캘리포니아 진공잔유물, 오크라호마 진공잔유물, 독일 비스 브레이커잔유물, 텍사스 비스 브레이커잔유물, 촉매 수소화한 잔유물, ROSE 잔유물, 커트 백(cut back)잔유물 및 열분해(pyrolysis) 피치를 포함한다.

더우기, ASTM등급 6호 기름으로서 분류되는 것과 같은 자유연료 유도 또한 유화시킬 수 있다. 6호 기름은 어떤 때는 "방카 C유(Bunker C Oils)"이라하며, 이는 대부분의 산업용 가열에 사용한다. 이의 사용에는 정상적으로 저장탱크에서 펌핑하는데 예열해야 하고, 바나에서 분무하려면 추가로 예열해야 한다. 유화하지 않은 형태로 6호 연료를 취급하려면 추가의 시설과 보수유지가 필요하기 때문에 소규모장치에서는 통상적으로 사용이 배제된다. 6호 연료유에 대한 ASTM에 표준규격은 표 6에 요약되어 있다["Standard Specification for Fuel Oils," ASTM Designation D-396-80, in : 1981 Book of ASTM Standards, Part 23].

[표 6]

6호 연료유에 대한 상세규격		
	연료유의 등급	
	(연소나 취급시 예열이 필요한 6호)	
	최 소	최 고
인화점	60	
℃ (°F)	(140)	
물과 침사 용적%	2.00 ²	
Saybolt 점성도, 38℃ (100°F)에서의 Universal	(900)	(9000)
Furol 50℃ (122°F)	(45)	(300)
동점성 cSt ¹ 50℃ (122°F)	92	638

표

1. 괄호속의 점성도 값은 참고용이며 제한하는 것은 아님.
2. 중유의 물과 추출침사의량은 2.00%를 초과할 수 없음. 1.0% 초과시하는 모든 물과 침사에 대해서는 감가(減價)한다.
- 6.3. 유제형성(emulsion formation)

6.1. 항의 계면활성제 패키지를 6.2항에 기술된 점성질 탄화수소의 약 90용적% 정도를 포함하는 물에 기름을 넣은 유제로 형성하는데 사용할 수 있다. 탄화수소를 유화하는 수용액층은 탈이온수, 도시용수, 또는 어떤 물, 심지어 기름의 생산지, 운송지 또 사용처의 근처에 보통으로 있는 유유수(遺留水) 또는 식염수와 같은 비교적 다량의 용존 고체가 함유된 어떤 물로 될 수가 있다. 또한 수용액층은 메탄올/물, 에탄올/물 또는 기타 저급알코올/물과 같은 알코올/물 혼합물이 될 수 있으며 내식제, 한-공해제 또는 연소 개선제와 같은 첨가제를 추가 포함할 수도 있다. 물에는 기름의 유제는 바람직하게는 약 60/40 내지 약 80/20, 및 더욱 바람직하게는 약 65/35 내지 약 75/25의 기름/물의 비율을 포함한다.

물에 기름을 넣은 유제형성에 있어서, 특별한 운송 또는 사용조건을 만족시키는 적합한 유제특성을 유지하면서 가능한 한 적은 양의 계면활성제 패키지를 사용하는 것이 경제적으로 소망스럽다. 6.1항의 계면활성제 패키지를 약 1.35 내지 약 1:20,000(중량)의 계면활성제 패키지 : 탄화수소의 비율로 사용할 수 있다. 사용하는 비율은 유화할 탄화수소의 형태 및/또는 이를 유화시키는 목적에 따라서 변할 수 있다.

물에 기름이 든 유제형성은 어떤 수의 적합한 방법에 의해서 실시될 수 있다. 예를 들면, 유효량의 계면활성제 패키지를 포함하는 수용액층을 적합한 혼합장치의 바로 직전에서 계량된 주입으로 탄화수소와 접촉시킨다. 계량은 소요의 탄화수소/물의 비율이 비교적 일정하게 유지되도록 실시한다. 펌프조립체, 인-라인 고정-혼합기 또는 콜로이드 혼합기와 같은 혼합장치를 사용하여 유화시키기에 충분한 교반을 제공한다. 잔유 기름의 운송과 사용을 위한 보다 특별한 실시예로서, 6.1항의 계면활성제 패키지의 하나와 약 30용적%의 수용액층에서 정류공장의 진공증류를 나갈때 뜨거운 잔유기름을 유화시키는 것도 가능할 수도 있다.

6.3.1. 고온에서의 예비-분무한 연료의 형성

몇몇 저비중 잔유 탄화수소는 극히 점성질이므로 이들을 취급할 수 있을 정도의 충분한 유체로 만들려면 매우 높은 온도가 필요하다. 이러한 탄화수소는 212. F에서 약 1000cp 이상이되는 점성도를 특징으로 한다. 어떻게 고온의 유지는 이런 탄화수소의 장기간의 저장과 운송을 위해서 경제적 타당성이 없다. 또한, 이러한 점성질 탄화수소를 매우 경질의 기름(커터 스톡(cutter stock)과 혼합하는 것도 경제적 타당성이 없는데 그 이유는 처리할 수 있을 정도의 점성도를 얻기까지 다량의 경질유가 소요되고 또는 경질유와의 균질혼합을 허용치 않는 점성질 탄화수소의 부적합한 특성때문이다.

본 발명은 이러한 점성질 탄화수소를 물속으로 안정되게 분산시켜 예비-분무된 연료를 형성시킴으로써 극도의 점성질 탄화수소를 처리하는 신규의 해결방법을 제공한다. 예비-분무한 연료제형은 이를 유체로 만들기 위하여 점성질 탄화수소를 고온으로 가열하여 성취한다. 뜨거운 탄화수소층을 6.1항에 기술한 것 같은 적합한 계면활성 및/또는 안정제를 포함하는 수용액층과 접촉시킨다. 성공적인 예비-분무된 연료제형을 성취하는 비결은 전체공정을 통하여 압력을 유지하여 수용액층이 증발치 않게 하는 것이다. 예로서 수용액층의 물의 비등을 방지하는데 필요한 압력과 같은 적절한 압력을 유지함으로써, 수용액층이 액체상태로 유지되어서 탄화수소층이 연속적인 수용액층속으로 안정되게 분산되게 한다. 수득되는 뜨거운 예비-분무된 연료는 적절한 열교환기를 사용하여 급속히 냉각시킬 수도 있어서 예비-분무된 연료의 출구온도가 대기압에서 수용액층의 증발온도 이하가 되게한다. 또한, 압력을 낮추어서 예비-분무된 연료에 포함된 물의 일부를 몰래시하여 혼합물을 냉각시킬 수도 있다.

6.3.2. 열분해한(thermally cracked) 탄화수소를 사용하여 예비-분무한 연료의 형성

정유산업분야에서 일반적으로 알려져 있는 것 같이, 열분해 유닛으로부터의 배출물에서 수득되는 잔유 탄화수소는 비상한 문제점을 야기시킨다. 고비중 탄화수소를 대량으로 수득하는 처리에 소요되는 극한 조건들은 독특하고, 비-혼합성 유분으로 분리가 매우 민감한 잔유물(resid)을 초래한다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 완전하게 알려지지는 않았지만 ; 그러나, 아스팔텐과 같은 고분자량 성분의 불안정성이 이에 기여하는 인자가 된다고 믿어진다. 이와같은 탄화수소를 6.3항에 기술한 것같이 예비-분무한 연료를 형성하는데 사용할 때는, 수득되는 물에 기름이든 유제를 단기간의 정지 저장후에 3상으로 분리시킬 수도 있다. 이러한 상은 낮은 API비중의 탄화수소 탑저층, 물/계면활성제

의 중간층, 그리고 높은 API비중의 탄화수소의 상부층으로 구성된다. 어떤 특별한 이론에 구애받거나 제한받음이 없이, 출원자들은 이 분리가 "끈적끈적한 상태(sticky state)"와 Ostwald 숙성현상의 두가지에 기인될 수도 있는 복합체 계면의 발생을 위한 충분한 시간을 허용하는 예비-분무된 연료의 느린냉각에 기인될 수 있다는 이론을 정립한다. 분리하려는 경향은 새로 형성된 예비-분무된 연료를 탄화수소의 연화점 이하의 최소한 100. F의 온도까지 급냉시키는 적절한 열교환기와 방법을 사용하여 감소시킬 수 있다. 혼합 유닛을 떠날때 물에 기름이든 유제를 급냉시켜 시간경과에 따라 분리하지 않는 적합한 예비-분무된 연료를 수득한다. 더우기, 뜨거운 예비-분무한 연료를 급냉시키면 복합체 계면에서 발생점 이상에 위치하는 충분한 시간을 허용치않는 다른 이론을 정립하였다.

6.2.3. 예비-분무한 연료와 슬러리의 혼합

액체연료의 btu함량을 증가시키는 경제적인 방법은 연화점이 높은 탄화수소의 물질(석탄, 코우크스, ROSE 잔유물 등과 같은)을 연화점이 낮은 연료속으로 삽입하여 성취한다. 이것은 통상적으로 고연화점의 탄화수소를 분쇄하여 매우 작은 입자(통상적으로 크기가 대략 100 μ m인)를 형성하고 다음에 이 고체입자를 액체 연료속에 분산시켜서 수행한다. 그러나 고체입자를 액체속으로의 분산은 통상적으로 점성도 증가와 같은 좋지 않은 특성을 가지는 연료로 만든다.

고연화점 탄화수소물질(석탄, 코우크스, ROSE 잔유물 등과 같은)을 경제적으로 이용하는 신규의 방법은 그것을 예비-분무한 연료속으로 삽입하여 성취된다. 이것은 첫번째는 고연화점의 물질을 분쇄하여 매우 작은 입자(일반적으로 약 30 μ m 이하인)를 형성시키고 다음에 이 입자를 예비-분무된 연료에 상용되는 계면활성제 패키지를 포함하는 연속적 수용액층에 분산시켜 슬러리를 형성시켜 성취한다.

분산된 입자의 슬러리를 이외 형성에 사용된 것이 아닌 다른 탄화수소로부터 제형을 만든 예비-분무한 연료로서 적합한 비율로 혼합한다. 한 슬러리를 예비-분무한 연료와 혼합시키면 슬러리 또는 혼합전의 예비-분무한 연료중 어느 것보다도 점성도가 낮은 액체연료를 만든다. 슬러리/예비-분무한 연료 혼합물에서 관찰된 점성도 감소의 이유는 완전히 밝혀지지는 않았지만; 그러나, 어떤 특별한 이론에 결함시키거나 이에 국한시킬 필요가 없이, 본 출원자들은 이것이 입자-대-입자의 상호작용의 감소가 기여하는 인자가 된다고 믿는다.

6.3.4. 예비-분무한 연료를 깨끗하게 연소시키기 위한 고점성질 탄화수소의 유화(emulsification)

어떤 특별한 이론에 결함시키거나 제한을 받을 필요없이, 출원인들은 여기서 기술된 예비-분무한 연료를 연소시켜 성취하는 입자 방출의 감소가 물에 탄화수소가 든 유제속의 탄화수소층의 입자 또는 소적의 크기에 관련이 있다고 이론을 정립하였으며: 일반적으로 말해서 입자크기가 작을수록 연소는 더 깨끗하게 된다는 것이다. 아래의 매개변수가 입자크기의 감소에 큰 영향을 가지는 것으로 확인되었다: 탄화수소의 점성도(온도), 계면활성제 특성(계면장력, 용해도 등), 계면활성제의 처리량(표면적 보호), 에너지 입량(전단) 및 물의 온도(계면활성제의 가동성). 입자크기를 최소한 50 μ m까지. 바람직하게는 최소한 20 μ m 또는 그 이하로 감소시키는 것이 바람직하다.

설명한 방법으로, 열분해에 의해서 가스오일로부터 에틸렌을 제조할 때 발생하는 부생물인, 열분해 피치로 만든 물에 든 탄화수소 유제의 입자크기의 특성을 연구하였다. 유제는 70:30의 탄화수소 : 물의 비율로 형성하였다. 사용한 계면활성제 패키지는 47.24중량%의 EPOEO블록 공중합체[Pluronic F38(BASF Wyandotte Corp.)], 21.38중량%의 150 에톡시그룹을 가진 디노닐페놀[DNP 150(Chemac Corp.)], 21.38중량%의 40 에톡시그룹을 가진 모노노닐페놀[Tergitol NP-40(Union Carbide Corp.)] 및 10중량%의 변화된 티그닌[Indulin AT(Westvaco Corp.)]를 포함한다. 유제는 탄화수소와 수용액층을 G-10 Charlotte Colloid Mill 속으로 주입하여 형성한다.

입자크기에 대한 탄화수소 점성도의 영향을 유제형성점의 탄화수소층의 입구온도를 변화시키면서 연구하였다. 이 계면활성제 패키지는 1/250(중량)의 계면활성제 대 탄화수소의 처리비율로 사용하였다. 물층의 입구온도는 83-85. F로 하였다. 생산율은 2gpm이었고 분쇄기의 간격(w/w) 조정은 0.035인치로 하였다. 적합한 입자크기(대략 50 μ m 또는 그 이하)는 200. F(2,310cp) 내지 290. F(100cp)의 온도범위의 탄화수소에 대해서 성취되었다. 최대용적부분에 대한 최소 입자크기(대략 20 μ m 또는 그 이하)가 230. F(610cp) 내지 250. F(310cp)의 온도범위의 탄화수소 범위에서 발생하였다.

입자크기에 대한 계면활성제 농도의 영향은 계면활성제 패키지의 처리율을 변경시키면서 연구하였다. 콜로이드 분쇄기에로의 탄화수소와 수용액층의 입구온도는 각각 250. F와 80. F로 하였다. 생산율은 2gpm이었고 분쇄기의 간격조정은 0.035인치로 하였다. 1/450(중량)의 계면활성제/탄화수소와 같이 낮은 처리율을 사용할 수도 있지만 1/125 또는 그 이상의 처리율에서 최대 용적부분에 대한 최소의 입자크기(대략 20 μ m 또는 그 이하)를 성취하였다. 처리율은 가장 중요한 매개변수중의 하나인 것으로 입증되었으며 입자크기 조절에 더 시험하였다.

입자크기에 대한 입구 물의 온도의 영향을 측정하기 위하여 실시한 시험으로 특성의 시험조건에서 일정하거나 특성의 상호관계가 존재하지 않음을 나타낸다. 이 조건들은 아래와 같다: 물의 입구온도는 180. F, 103. F 및 118. F, 탄화수소의 입구온도는 250. F, 처리율은 1/125(중량)의 계면활성제 대 탄화수소의 비율; 생산율은 2gpm 및 간격조정은 0.035인치.

입자크기에 대한 유동학적 첨가제의 영향을 계면활성제 대 탄화수소의 율을 1/125 내지 1/265(중량)으로 변화하면서 계면활성제 처리율의 범위에서 수용액층에 0.15%의 점성도 변화제(키산탄, 예로, Flodril-Sby Pfizer)를 첨가하여 연구하였다. 탄화수소와 물의 입구온도는 각각 250. F와 80. F였다. 생산율은 2gpm이었고 간격조정은 0.035인치로 하였다. 점성도 변화제를 첨가하여 주어진 계면활성제 농도에서 대략 30%의 입자크기의 총 체적감소가 있었다. 가정하는 것은 수용액층을 통해 추가의 점성도 변화제를 주입하면, 탄화수소/물의 혼합물이 더 큰 에너지 입량을 가져오며(예로 더 큰 전단), 따라서 더 작은 입자크기를 만든다는 것이다.

6.4. 에멀산-안정화된 히드로카르보조울의 성질

물에 탄화수소를 넣을 유제와 탄화수소 소적은 일반적으로 표면과 기술상 공기기술에서 크림(creaming)으로 알려진 수용액층 위로의 "부유(float)"로 모여, 단, 탄화수소층의 밀도는 수용액층의 밀도보다 작고 분산층의 소적은 너무 커서 브라운운동에 의해서 안정화 안된다. 만일 "크림"이 어떤 정해진 시간에 분산이 안되고 남으면 소적은 응집하여 두개의 층을 만든다. 에멀산, 특히 α -에멀산은 응집을 지연시키는데 극히 유효하며 크림속의 에멀산-안정화된 소적은 수용액층에서 쉽게 재분산된다.

에멀산의 안정도를 조절하는 주 인자는 정전기효과(하전)와 입체효과가 된다. 에멀산의 성질은 그 자체가 이동 메카니즘의 최적치의 개발을 이룬다. 이들이 큰 분자량과 높은 특성의 3차원 구조는 탄화수소/물의 계면을 유효하게 덮는다. 이것은 충돌이 인접하는 소적사이에 발생하면 기름-대-기름의 접촉을 유효하게 방지한다. 동시에, 에멀산의 폴리음이온성 성질이 에멀산 소적의 표면이 음하전을 띠게 하고 이 음하전은 척력을 일으켜서 탄화수소 소적간의 충돌빈도를 현저하게 감소시킨다. 또한 수용액층에 다중분자의 에멀산 미포가 없고 탄화수소층에 에멀산 용해도가 부족하여서 효과적인 유주와 에멀산 분자가 기름/물 계면에서의 부착을 제공한다. 이와같이 유제 안정화를 위한 전체적 화학적 필요사항은 매우 적게되고 예로서 소량의 계면적과 같은 소적의 크기에 직접 관련된다.

에멀산이 기본적 에멀산 안정도에 제공하는 잇점은 아래와 같이 요약될 수도 있다. 히드로카르보조울에서, 에멀산은 우선적으로 기름/물의 계면에만 잔유하고 ; 필수적으로 측정되는 에멀산이 물층이나 기름에 발견되지 않는다. 심지어 과잉의 물이 존재하에서도 극소량의 에멀산이 소요된다. 에멀산-안정화된 히드로카르보조울은 심지어 약 1:4 이하의 물 : 기름율에서도 기름이 물을 넣은 유제에 역으로 저항한다. 이것은 부분적으로 에멀산의 기름에 대한 불용성에 기인하고 또한 부분적으로 에멀산 분자의 특별한 3차원 구조에 기인될 수도 있다.

6.5. 탄화수소의 혼합

몇몇 경우에서 탄화수소는 통상적인 처리용으로는 너무 점성이 크고 그들을 안정한 예비-분무한 연료속으로 삼입하기에 부적합하게 하는 특성(예로, 낮은 비중 ; 과잉의 파라핀, 방향족 및/또는 아스팔트 함량)을 가진다. 공정용으로 점성도를 낮추고 부적합한 특성은 경감하는 한가지 방법은 부적합한 탄화수소를 예비-분무한 연료형성에 적합한 특성을 가지는 탄화수소를 만들기에 바람직한 것으로 혼합시키는 것이다. 이 방법에서 하나의 부적합한 탄화수소가 유용한 형태로 조절된다.

6.6. 히드로카르보조울에 운송과 사용

히드로카르보조울은 이들이 생물유화제를 포함하기 때문에 탱커나 바지 더욱 특별히는 표준위, 가열치 않은 배관망을 포함하는 통상적인 배관을 통한 운송이 가능케한다. 히드로카르보조울이 나타내는 성질중 배관운송에 특별히 중요한 것은 감소된 점성도, 심지어 상당한 전단율의 조건하에서도 합체되지 않는 안정화, 높은 염도의 수용액과 상용되는 제형, 비-부식성 성질이 있다. 약 60. F에서 약 500cp 이하의 점성도를 가지는 히드로카르보조울은 원심펌프를 적합한 유량과 타당한 압력손실로서 기름운송에 경제적으로 사용할 수 있게 한다. 배관운송의 목적으로, 6.1항의 계면활성제를 최소 유효량으로 사용하는 것이 소망스러우며 이량은 약 1:100 내지 약 1:5,000의 범위내의 비율이 된다. 히드로카르보조울은 균질성을 유지하기 위하여 교반을 임의로 하는 비-가열 저장탱크에 저장할 수도 있다.

일단 목적지에 운송하고 나면, 히드로카르보조울을 필요시에 해유화할 수가 있다. 더욱 중요한 것은, 다른 예비-분무한 연료와 같은 히드로카르보조울을 탈 수 없어 연소가능한 연료로서 직접 사용할 수가 있다는 것이다. 이들은 현재 그중에서도 특히 증기 발생기, 가열시스템 또는 고로에 불을 지피는데 6호 기름, 또는 소위 방카 C유를 연소시설에 사용할 수 있다. 다른 예비-분무한 연료의 경우와 같이, 히드로카르보조울은 연료비, 저장비용 및 물질처리비를 절감함으로써 공장조업을 보다 적은 비용으로 유지할 수 있게 한다. 히드로카르보조울과 기타 예비-분무한 연료는 여건에 따라서 2호유나 그 이상의 고급 연료에 대체물로서의 용도를 가진다.

사용하기전에 장기간의 저장이나 장거리의 운송이 필요한 경우, 히드로카르보조울이 나타내는 안정도는 덜 중요하다. 만일 단거리 운송이나 현장 사용을 고려하는 경우에는, 생물유화제를 안정화된 유제를 형성시킬 필요는 없다. 더우기, 연소를 돕기 위하여 안정화된 유제를 형성시킬 필요는 없다; 즉 유제안정화는 양호한 연소 특성에는 일반적으로 불필요하다. 그러므로 연소용으로 안정된 예비-분무한 연료를 화학계면활성제만으로 또는 화학계면활성제와의 혼합으로 제형이 만들어진 6.1항의 계면활성제 패키지를 점성질의 탄화수소를 유화하여 만들 수 있다. 실례로서, 70/30의 6호 기름/물로 된 유제는 비이온성 화학계면활성제와 음이온성 화학계면활성제를 같은 중량비율로 포함하는 계면활성제 패키지로 만들 수 있으며 수득되는 물에 든 기름의 유제(역시 예비-분무된 연료로서 칭할 수 있는)는 직접 연소시킬 수 있다.

7. 실시예

7.1. 생물유화제의 제조

7.1.1. 공인용 α -에멀산(emulsan)의 제조

에탄올 발효시에 아시네토박테르 칼코아세티커스(*Acinetobacter calcoaceticus*) ATCC 31012에 의해서 생성된 이 α -에멀산은 여기에 위에 참조로 제시하는, 미국특허 제4,395,354호에 기술된 것 같이 공지된 생물유화제이다. 아래에 기술된 실시예에 사용한 α -에멀산은 공업용 물질(밀도 표시하지 않는한)로서 이것은 두 방법중 어느 하나로 제조한 것이다. 두가지 제조방법은 효소처리와 건조에 포함되지만 그 수행되는 단계의 순서는 상이하다. 한 방법에서는 에탄올 배지에서 아시네토박테르 칼코아세티커스(*Acinetobacter calcoaceticus*) ATCC 31012의 발효에서 수득하는 α -에멀산을 포함하는 원심분리된(대략 90% 웰-없게) 발포육즙을 사용하기 전에 아래의 방법으로 처리하였다. 소위 공업용 α -에멀산이라는 이 물질의 10중량% 현탁액을 탈이온수에서 제조하여 계속 교반하면서 50° -60°C로

가열하였다. 이 현탁액의 pH를 50중량%의 수산화나트륨(필요하면 희석하여)를 첨가하여 pH 8.5로 조절하였다. 프로테아제 효소(NOVO Industries, 1.5M Alcalase)를 1부분 프로테아제 : 500부분 고체 α -에멀산의 수준으로 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 3시간동안 50° -60℃로 유지하였다. 반응은 가시의 침전물 에멀산이 없는 것으로 판단하여 완결시키고 다음에 이 반응혼합물을 원심분리하였다. 효소처리를 완료한 후, 이 반응혼합물을 대략 70℃까지 가열하여 프로테아제의 성질을 없애고 그의 활성도를 정지시켰다. 이 용액을 실온까지 냉각시키고 방부제인 Cosan PMA-30(Cosan Corporation)을 1:500 비율의 Cosan : α -에멀산 용액의 수준으로 첨가하였다.

또다른 방법으로는 이 α -에멀산의 효소처리를 아래의 방법에 따라서 드럼건조를 실시하였다. 에탄올 배지에서 아시네토박테르 칼코아세티커스(*Acinetobacter calcoaceticus*) ATCC 31012의 발효로 수득되는 α -에멀산을 포함하는 발효육즙을 원심분리하여 대략 90%의 박테리아세포를 제거하였다. 이 원심분리한 육즙에, 프로테아제효소(앞에서 기술한 것 같이) 12그램의 프로테아제 : 특정한 유화 활성도의 mg당 500단위의 비율로 첨가하였다(여기서 특정의 유화 활성도 mg당 1단위는 0.1ml의 1:1(v/v) 헥사데칸/2-메틸나프탈렌과 7.5ml의 드리스 마그네슘 완충액을 포함하는 표준 탄화수소 혼합물을 사용하여 100Klett 흡수 단위를 수득하는 생물유화제의 mg당 유화활성도의 양으로서 정의한다). 이 프로테아제 반응은 위에서 기술한 것 같이 완결까지 실시하였다. 이 프로테아제-처리되고 원심분리한 육즙을 10%(w/v) 슬러리의 α -에멀산으로 증발하였다. 이 슬러리를 분무 건조하고 수득되는 물질을 또한 공업용 α -에멀산이라 한다.

7.1.2. 아시네토박테르 칼코아세티커스 생물유화제의 추가적 제조

아시네토박테르 칼코아세티커스(*Acinetobacter calcoaceticus* ATCC 31012의 발효는 미국특허 제 4,395,354호에 기술된 것 같이 에탄올에서 실시하였다. 수득되는 육즙의 다음의 분석을 사용하여 계면활성제 패키지를 구성하였다: 전체육즙, 상청액, 세포, 효소-처리한 전체육즙, 효소처리한 상청액, 효소-처리한 세포(여기서 효소처리한 것은 위의 7.1.1. 항에서 제2방법에 대하여 기술한 것과 같다), 균질화한 세포, 비등한 세포, 및 소위 "밀리포어 에멀산". 밀리포어 에멀산은 전체육즙을 밀리포어 여과하여 세포를 제거하고 다음에 효소처리하고(위에 기술됨) 한외여과하여 제조하였다. 상기한 제조물을, 액체 또는 습윤형태로 사용하였다. 이 밀리포어 에멀산 시료는 계면활성제 패키지로 사용하기전에 중단산암모늄으로 추가로 투석하고 동결 건조할 수 있다.

전체육즙과 비누 군체에서(여기서 참조물로 제시하는, 미국특허 제4,230,801호에 기술한 것과 유사한 조건에서 실시함), 아시네토박테르 칼코아세티커스(*Acinetobacter calcoaceticus*) ATCC 31012의 발효에서 수득한 효소처리된 전체육즙을 또한 사용하였다.

아시네토박테르 칼코아세티커스 NS-1(ANRRL B-15847)을 미국특허 제4,395,354호에 기술된 것과 유사한 조건하에서 에탄올 배치의 발효기에서 성장시켰다. 전체육즙과 효소-처리한 전체육즙의 두가지 모두를 계면활성제 패키지의 발효에 사용하였다.

아시네토박테르 칼코아세티커스 균주 NS-4(NRRL B-15848), NS-5(NRRL B-15849), NS-6(NRRL B-15860) 및 NS-7(NRRL B-15850)을 미국특허 제4,395,354호에 기술한 것 같은 2% 에탄올 배지에서 웨이크 플라스크 배양기로 3일간 성장시켰다. 효소-처리한 전체육즙 시료를 NS-4, NS-5 및 NS-7 배양물로부터 제조하였다. 효소-처리한 상청액 시료를 NS-4, NS-5, NS-6 및 NS-7 배양물로부터 제조하였다. 이 제조물들은 계면활성제 패키지를 구성하는데 또한 사용하였다.

7.2. 점성의 탄화수소 특성

7.2.1. 보스칸(Boscan)원유

아래에 기술된 이 실험에 사용한 보스칸원유는 웨스턴 베네주엘라의 유전에서 생산한 줄림원유이다. 이 원유의 특성인 비중, API 비중(API), 파라핀 함량(중량%), 방향족 함량(중량%), 아스팔텐함량(중량%), 및 점성도(센터포이스) 대 온도(화씨) 윤곽을 실질적으로 측정하고 표7에 요약하였다. 파라핀, 방향족 및 아스팔텐함량은 7.2.13항 아래에 기술한 방법으로 측정하였다.

[표 7]

비중	=	0.983
API 비중(계산치)	=	12.5°API
파라핀 함량	=	18.0% (w/w)
방향족 함량	=	60.0% (w/w)
아스팔텐 함량	=	22.0% (w/w)
점 성 도(cp)		온 도 (°F)
4,500		140
24,000		100
192,000		60

7.2.2. 텍사스 파이어플루드 원유

아래에 기술된 이 실험에 사용한 원유는 fireflood 방법으로 동부 텍사스(Quitman, TX)의 유전에서 생산하였다. 이 원유의 특성인 26℃에서의 비중[ASTM D1217-81], API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량 및 점성 대 온도윤곽을 7.2.12.항의 아래에 기술한 것 같이 실험적으로 측정하였으며, 표 8에 요약하였다.

[표 8]

보스칸 원유의 특성		
비중	=	0.983
API 비중(계산치)	=	12.5°API
텍사스 파이어폴루드 원유 특성		
비중	=	0.981
API 비중(계산치)	=	12.7°API
파라핀 함량	=	26.1%(w/w)
방향족 함량	=	51.1%(w/w)
점 성 도(cp)	온 도 (°F)	
1,748	160	
4,085	140	
8,752	120	
27,615	100	
82,000	80	

7.2.3. 6호 연료유의 잔유 시험(residual test)

7.5항에 기술된 이 시험에 사용한 6호 잔유 연료유는 MIT 에너지 연구소(캠브리지, 메사츨 세츠)에서 취득하였다. 이 잔유 연료유의 특성인, 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량 및 점성도 대 온도 윤곽을 실험적으로 측정하고 표 9에 요약하였다. 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 7.2.13.항 아래에 기술한 방법으로 측정하였다.

[표 9]

6호 연료유의 잔유시험 특성		
비중	=	0.977
API 비중(계산치)	=	13.3°API
파라핀 함량	=	23%(w/w)
방향족 함량	=	38%(w/w)
아스팔텐 함량	=	39%(w/w)
점 성 도(cp)	온 도 (°F)	
1,200	100	
5,000	70	
20,000	40	

7.2.4. 유니온 커트백(union cutback) 마르

아래에 기술된 시험에 사용한 이 유니온 커트백 마르는 취급을 쉽게 하려고 절단 원종으로 혼합한 캘리포니아 잔유이었다. 이 타르의 특성인, 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량, 희분함량 및 점성도 대 온도윤곽을 실험적으로 측정하였으며, 표 10에 요약한다. 이 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 7.2.13.항 아래에 기술한 방법으로 측정하였다.

[표 10]

유니온 커트백 타르 특징		
비중	=	0.98
API 비중(계산치)	=	12.9°API
파라핀 함량	=	22% (w/w)
방향족 함량	=	54% (w/w)
아스팔텐 함량	=	24% (w/w)
회분 함량	=	7% (w/w)
<u>점 성 도(cp)</u>		<u>온 도 (°F)</u>
1,796		210
4,490		190
12,347		170
123,479		130

7.2.5. 캘리포니아 진공 잔유

아래에 기술된 이 실험에 사용한 캘리포니아 진공 resid는 Kern 카운티 유전에서 취득한 진공탑저로서 캘리포니아 정유공장이 제공한 것이다. 이 잔유유의 특성인, 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량 및 점성도에 대 온도 윤곽을 실험적으로 측정하고 표11에 요약한다. 이 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 7.2.13.항 아래에 기술한 방법으로 측정하였다.

[표 11]

캘리포니아 진공 잔유 특성		
비중	=	.9934
API 비중(계산치)	=	10.9°API
파라핀 함량	=	17% (w/w)
방향족 함량	=	72% (w/w)
아스팔텐 함량	=	11% (w/w)
<u>점 성 도(cp)</u>		<u>온 도 (°F)</u>
4,490		220
27,838		180
206,540		140

7.2.6. 오크라호마 진공 잔유

아래에된 실험에 사용한 오크마호마 진공 잔유는 중부대륙 정유공장에서 수득한 진공탑저물이 있다. 이 잔유의 특성인, 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량, 및 점성도 대 온도 윤곽을 측정하였으며 표12에 요약하였다. 이 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 아래의 7.2.13.항에 기술한 방법으로 측정하였다.

[표 12]

오크라호마 진공 잔유 특성

비중	=	.9364
API 비중(계산치)	=	19.6°API
파라핀 함량	=	20%(w/w)
방향족 함량	=	70%(w/w)
아스팔텐 함량	=	10%(w/w)
<u>점 성 도(cp)</u>		<u>온 도 (°F)</u>
3,098		220
14,143		180
98,780		140
251,440		120

7.2.7. 촉매로 수소화한 잔유(H-OIL)

아래에 기술한 실험에서 사용한 H-OIL는 잔유를 촉매로 수소화 하는 방법으로 수득한다. 이 잔유는 루이지아나의 정유공장에서 취한 것이다. 이 잔유의 특성인, 그의 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량 및 점성도 대 온도윤곽을 실험적으로 측정하였으며 표 13에 요약하였다. 이 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 아래의 7.2.13.항에 기술한 방법으로 측정하였다.

[표 13]

H-OIL 의 특성

비중	=	1.0196
API 비중(계산치)	=	7.3°API
파라핀 함량	=	22%(w/w)
방향족 함량	=	57%(w/w)
아스팔텐 함량	=	21%(w/w)
<u>점 성 도(cp)</u>		<u>온 도 (°F)</u>
2,424		200
19,936		160
244,705		120

7.2.8. Rose 잔유

아래에 기술한 실험에 사용한 이 Rose 잔유는 진공탑저에수 수득하는 나머지 경질유분을 추출하는 Rose(Residuuum Oil Supercritical Extraction)방법으로 수득하였다. 이 잔유의 특성인, 그의 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량 및 점성도 대 온도윤곽을 실험적으로 측정하였으며 표 14에 요약한다. 이 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 아래의 7.2.13.항에 기술된 방법을 측정하였다.

[표 14]

Rose 잔유 특성

비중	=	1.17
API 비중(계산치)	=	-10.6°API
파라핀 함량	=	4%(w/w)
방향족 함량	=	18%(w/w)
아스팔텐 함량	=	78%(w/w)

7.2.9. 독일의 비스브레이커 잔유(Visbreaker Resid)

아래에 기술한 실험에 사용한 이 독일 비스브레이커는 진공탑저물을 열분해하여 수득하였다. 이 비스브레이커 잔유는 독일연방공화국의 한 정유공장에서 취한 것이다. 이 잔유의 특성인, 그의 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량 및 점성도 대 온도윤곽을 실험적으로 측정하였으며 표 15에 요약하였다. 이 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 아래의 7.2.13.항에 기술된 방법으

로 측정하였다.

[표 15]

독일의 비스브레이커 잔유 특성		
비중	=	.9553
API 비중(계산치)	=	16.6°API
파라핀 함량	=	17% (w/w)
방향족 함량	=	61% (w/w)
아스팔텐 함량	=	22% (w/w)
<u>점 성 도(cp)</u>		<u>온 도 (°F)</u>
2,470		200
16,389		160
174,032		120

7.2.10. 텍사스 비스브레이커 잔유

아래에 기술된 실험에 사용한 텍사스 비스브레이커는 진공탑저물을 열분해 하여 수득하였다. 이 비스브레이커 잔유는 텍사스에 있는 정유공장에서 취득하였다. 이 잔유의 특성인, 그의 비중, API 비중, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량 및 점성도 대 온도윤곽을 실험적으로 측정하였으며 표16에 요약하였다. 이 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량은 아래의 7.2.13.항에 기술한 방법으로 측정하였다.

[표 16]

텍사스 비스브레이커 잔유 특성		
비중	=	0.989
API 비중(계산치)	=	11.6°API
파라핀 함량	=	28% (w/w)
방향족 함량	=	48% (w/w)
아스팔텐 함량	=	24% (w/w)
<u>점 성 도(cp)</u>		<u>온 도 (°F)</u>
449		200
898		160
4,624		120
61,782		80

7.2.11. 열분해 피치

아래의 7.6항에 기술한 특별한 방출물 감소시험에 사용한 열분해물 피치는 가스오일을 열분해하여 에틸렌을 제조하는 에틸렌 개질기로부터 수득하였다. 이 열분해 피치는 Shell Oil Co.에서 제공하였다. 이 잔유물질의 특성인, 그의 비중, 유동점, 연화점, 파라핀 함량, 방향족 함량, 아스팔텐 함량 및 점성도 대 온도는 실험적으로 측정하였으며, 표17에 요약한다. 니트 피치와 유화한 피치의 성질의 비교는 표18에 제시한다.

[표 17]

염분해 피치의 특성		
비중	=	1.15
유동점	=	130°F
연화점	=	115°F
파라핀 함량	=	2% (w/w)
방향족 함량	=	40% (w/w)
아스팔텐 함량	=	58% (w/w)
<u>점 성 도 (cp)</u>		<u>온 도 (°F)</u>
75		300
510		230
3,100		195

[표 18]

니트 및 유화 열분해 피치의 대표적 성질		
궁극적 분석	니트 열분해 피치	유화 열분해 피치
수분, %	—	31.0
회분, %	0.92	0.015
탄소, %	92.0	63.6
수소, %	6.8	4.7
질소, %	0.22	0.15
유황, %	0.52	0.36
산소, %	0.29	0.20
<u>열 량</u>		
Btu/lb, 주입물질	17,900	12,351
Btu/lb, 탄화수소	17,900	17,900

7.2.12. 탄화수소 특성의 측정방법

점성도 대 온도윤곽은 기름을 표 7 내지 13 및 15 내지 16에 제시한 온도까지 가열하고 Rheomat 30 유량계(Contraves AG)로 30초⁻¹의 전단율에서 점성도를 측정하여 수득하였다.

상기한 시료의 몇가지 기름의 파라핀 함량과 방향족 함량은 기름을 n-헵탄과 염화메틸렌에 대한 탄화수소 용해도를 기준하여 유분을 분리하는 방법으로 측정하였다. 이 파라핀 유분을 n-헵탄에 가용성인 탄화수소 유분으로서 정의한다. 방향족유분은 염화메틸렌에 가용성인 탄화수소 유분으로서 정의한다.

사용된 물질은 아래와 같다: 0.1mg까지의 정밀도를 가지는 분석용 천평, 500mm 뷰렛-형태의 크로마토그래피 칼럼, 기기중량을 잴 수거플라스크, 시약용, 염화메틸렌, n-헵탄(99mol%) 및 알루미늄 흡수제, 알루미늄은 오븐세트에서 310°C로 12-14시간 가열하여 활성화 시켰다. 이 알루미늄을 탈수기에서 냉각시키고 사용하기전에 치밀하게 같은 병에 보관한다. 크로마토그래피 칼럼은 3/4정도로 채웠다.

분리는 시료기들의 500 내지 1000mg(±0.1mg)을 정량적으로 평량하여 실시하였다. 점성질의 기름을 박엽지로 만든 시료봉지속에 평량에 넣고 다음에 이 봉지를 칼럼속에 넣었다(비-점성질 기름은 통상적으로 칼럼속으로 직접 평량하였다). 이 시료 기름을 칼럼속으로 넣은 후, 200-250ml의 n-헵탄을 칼럼에 통과시킨다. 바람직하기로는 이 흐름이 알루미늄 팩킹을 지나치게 방해하지 않는 방법으로 첨가하는 것이다. 용출물은 무게를 단 증발 플라스크에 수거 모든 n-헵탄을 칼럼으로 통과시킨 뒤, 제1증발 플라스크는 다른 무게를 단 플라스크로 교체한다.

그리고 염화메틸렌을 칼럼속으로 주입하고 통과시킨다.

수거한 용출물은 적절한 안전수칙을 지키면서 진공증발로 각 플라스크에서 제거하였다. 건조 플라스크를 다시 평량하고 파라핀과 방향족의 피센트를 기름시료의 원래 무게를 기준하여 계산하였다. 모든 시료는 두번 반복시행하였다. 비중은 시료기름의 측정된 용적을 평량하고 기름의 무게 대 같은 용적의 물의 무게의 비율을 계산하여 측정하였다. 다음에 API 비중은 아래의 일반식으로 비중으로부터 계산한다:

$$API = \frac{141.5}{\text{비중}^{\text{⑧}} 60/60^{\circ}\text{F}}$$

7.2.13. 아스팔텐 함량을 위시한 탄화수소 특성의 측정방법

실시에 7.2.1, 7.2.3 내지 7.2.10의 탄화수소의 특성을 측정하는데 사용한 방법은 본질적으로 7.2.12.항에 있는 것과 동일하다. 그러나, 점성질 탄화수소의 파라핀 및 방향족 함량위에 아스팔텐 함량의 측정에는 새로운 방법을 사용하였다. 그것을 아래에 기술한다.

시료탄화수소의 파라핀, 아스팔텐 및 방향족 함량은 탄화수소를 n-헵탄에 분산시키고, 아스팔텐은 여과로 제거하고 남은 성분은 n-헵탄과 염화메틸렌에 대한 이들의 용해도를 기준하여 분리하는 방법으로 수득하였다. 이 아스팔텐유분(침가물)은 n-헵탄에 분산시킨 탄화수소로부터 여과한다. 이 파라핀유분은 n-헵탄에 가용성인 부분이 된다.

방향족 유분은 염화메틸렌에 가용성인 부분이 된다.

사용한 물질은 아래와 같다: 0.1mg의 정밀도를 가지는 분석용 천평, 500ml Mason 자르에 부착된 혼합기(Osterizer Galaxy 14) 및 블레이드, 사진 평량한 Whatman #1 여과지, 여과판넬, 회전식 증발장치, 500mm 뷰렛-형태의 크로마토그래피 칼럼, tared 수거플라스크, 시약용 염화메틸렌, n-헵탄(99mol%) 및 알루미늄 흡수제, 이 알루미늄은 오븐속에서 12-14시간동안 310°C로 가열하여 활성화하였다. 이 알루미늄을 탈수기에서 냉각시키고 사용하기전에 단단히 막은 병에 보관한다. 크로마토그래피 칼럼은 3/4정도 채웠다.

1-2g의 탄화수소 시료를 100ml의 n-헵탄을 포함하는 Mason 자르에 정량적으로 첨가하였다. 최고속도로 1-2분간 혼합한 후, 자르와 그 함유물을 추가의 10ml의 n-헵탄으로 세척하였다. 이 분산된 시료를 Whatman #1 여과지를 통해 여과하고 여과물을 에틀렌 마이에르 플라스크에 수거하였다. 칼럼에 여과물을 넣은 후, 용용물을 tared 증발 플라스크에 수거하였다. n-헵탄을 완전히 용출시키면, 200ml의 염화메틸렌을 이 칼럼에 추가하고 용출된 물질을 칼럼의 건조될 때까지 또다른 무게를 잰 증발 플라스크속으로 수거하였다. 이 용출용매를 용매에 적합한 온도에서 회전식 진공증발기를 사용하여 제거하였다.

이 무게를 잰 여과지 및 플라스크를 다시 평량하고 아스팔텐, 파라핀 및 방향족의 퍼센트를 시료의 원래의 무게를 기준하여 계산하였다. 각 시료는 두번씩 반복실행하였다. 파라핀, 방향족 및 아스팔텐 함량에 대해 앞의 표에 제시한 모든 퍼센트는 비교의 목적으로 100% 회수로 조절하였다.

7.3. 점성도 감소 시험

7.3.1. 탄화수소의 일괄계면활성제 및 유화

보스칸 원유를 성공적으로 유화하는데 사용한 다섯개의 일괄계면활성제의 조성물을 표19에 제시한다. 사용된 α-에멀산은 7.1.1. 항에 기술된 제1방법에 따라 제조한 공업용 α-에멀산이었다. 화학적 계면활성제인 Tergitol 15-S-X(여기서 X는 산화메틸렌의 몰수를 나타내고), Tergitol TMN-6, Tergitol NP-40(Union Carbide Corp.), Triton X-114(Rohm & Hass Co.) 및 Alfonic 1412-A(Conoco)가 시판된다. 유제는 이 유제속으로 공기를 비팅(beating)하는 것을 방지하는 방법으로 Osterizer Galaxy 14 혼합기에서 저속으로 형성시켰다. 보스칸 원유 대 칼이온 수의 비율은 용적(v/v)으로 70:30으로 하였다. 계면활성제 패키지는 1:250-1:2000[중량으로 계면활성 패키지 : 기름]의 범위에서 성공적으로 사용하였다. 15 : α-에멀산, 42.5% Tergitol NP-40 및 42.5%의 Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지가 보스칸 원유로서의 용도에 바람직한 계면활성제 패키지로 고려된다. 2000부분의 기름당 1부분의 이 계면활성제 패키지로 형성된 유제(70/30, 보스칸 원유/탈이온수)는 안정한 것으로 관찰되었으며 최소한 3주일 기간동안 감소된 점성도를 유지한다. 또한, 이 계면활성제 패키지를 20,000부분의 기름당 1부분의 처리제유의 낮은 상태로 70/30의 보스칸 원유/물 유제를 형성하였다.

[표 19]

보스칸 원유를 유착하는 계면활성제 패키지

패키지 #1 성분	계면활성제 패키지의 성분%(w/w)				
	1	2	3	4	5
α-Emulsan	10	13	—	15	15
Tergitol 15-S-X	90	—	—	—	—
Tergitol TMN-6	—	22	—	—	—
Tergitol NP-40	—	—	100	85	42.5
Triton X-114	—	65	—	—	—
Alfonic 1412-A	—	—	—	—	42.5

일반적인 형태의 점성질 기름을 성공적으로 유화한[판독으로나 조한된 상태로] 다른 계면활성제는 다음을 포함하다: 10 내지 12의 탄소원자(C₁₀-C₁₂)의 사슬길이를 가진 에톡시화한 직쇄의 알코올 및 60% 에톡시화한, Alfonic 1012-60(Conoco, Inc.), 노닐 페놀 에톡시화물의 설포산염의 나트륨염인,

Protowet 4196(Proctor Chemical Co.), 다시클로 헥실 설포숙신산 나트륨인, Protowet 4337(Proctor Chemical Co.), 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노올레인산염인, Tween 80(ICI Americas, Inc.) 산화폴리프로필렌과 산화에틸렌의 블록 공중합체에 Pluronic F88(BASF Wyandotte Corp.) ; 석유 설포산나트륨인, Petronate L(Witco Chemical Corp.) ; 키실렌 설포산 암모늄인, Conoco AXS(Conoco, Inc.).

오크라호마 진공잔유를 옥화하는데 성공적으로 사용된 여러가지 계면활성제 패키지의 조성물이 표20을 열거한다. 사용한 α -에멀산은 7.1.2. 항에 기술된 방법에 따라 에멀산의 전체 옥즙으로부터 제조하였다. 이 계면활성제는 다음 것이 시판된다: Tetronic 707(BASF Wyandotte Corp.), Alipal EP-110, CO-436(GAF Corp.) Daxad 17(W. R. Grace & Co.), Nopcosant(Diamond Shamrock), Triton X series and Tamol 850(Rohm & Haas Co.), Tergitol NP series(Union Carbide Corp.) and Conco Sulfate 219(Continental Chemical Co.). 유제는 이 유제속으로 공기의 비팅을 방지하는 방법으로, Osterizer Galaxy 14 혼합기에서 중간속도로 형성하였다. 오크라호마 진공잔유 대 수도물의 비율은 중량(w/w)으로 70 : 30이었다. 이 계면활성제 패키지는 중량(w/w)으로 1:10 내지 1:250(계면활성제 패키지 : 기름)의 범위에서 성공적으로 사용하였다.

15% Daxad 17과 85% Alipal Co-436을 포함하는 계면활성제 패키지는 오크라호마 진공잔유의 용도에 바람직한 계면활성제 패키지를 생각되었다. 이 패키지로 제공한 유제는 안정한 것으로 관찰되었으며 최소한 5주일 동안 감소된 점성도를 유지하였다. 이 제형을 1부분 대 750분의 기름으로 낮은 상태의 처리에서 70/30 잔유/물유제를 형성하는데 사용하였다.

[표 20]

예비-분무한 연료용 계면활성제 패키지

패키지# 성분	패 키 지 외 성 분%(w/w)																												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		
α -에멀산:	15	15	15	15	15	15	-	-	-	-	-	-	-	-	17	15	-	-	16.7	-	-	-	-	-	-	-	15	15	-
전체옥즙																													
공업용	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.2	14.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetronic 707	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alipal EP-110	-	85	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	85	-	-	-
Alipal CO-436	-	-	85	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	85	-	-	-	-	-	-	-	85
Tamol 850	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
Daxad 17	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	15	-	15	-	-	-	-	-
Nopcosant	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	15	-	15	-	-	-	-
Triton X-114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	42.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triton X-165	-	-	-	85	-	51	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	85	-	-
Triton X-405	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42.5	-	42.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triton X-705	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tergitol NP-6	-	-	-	-	28	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tergitol NP-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33	-	28.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tergitol NP-40	-	-	-	-	57	23	-	-	-	-	-	-	-	100	-	42.5	-	28.6	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-
Tergitol NP-70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Orzan A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignosol BD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.2	14.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Conco Sulfate 219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-

7.4.4항 내지 7.2.10항에 기술된 잔유 탄화수소를 표 20에 열거한 어떤 계면활성제 패키지로서 안정된 예비-분무한 연료를 성공적으로 유화하였다. 캘리포니아 및 오크라호마 진공 잔유용으로서, 바람직한 계면활성제 패키지는 패키지 #19이었다. 유니온 커트백 타르용으로, 바람직한 계면활성제 패키지는 패키지 #25이었다.

패키지 #18은 독일의 비스브레이커 잔류로 사용하기에 바람직하였고 패키지 #17는 텍사스 비스브레이커 잔유, 이 Rose 잔류 및 촉매로 수소화한 잔류기름용으로 바람직하였다.

7.2.11항에 기술된 열분해 피치는 47.24% Pluronic F38(BASF Wyandotte Cop.), 21.38% 디노닐페닐(DNP) 150(chemac Corp.), 21.38% Tergitol NP-40(Union Carbide Corp.) 및 10% Indulin

AT(Wastvaco Corp.)을 포함하는 계면활성제 패키지로써 예비-분무시킨 연료속으로 성공적으로 유화되었다. 오늘날까지 시험한 모든 계면활성제 패키지중에서, 이 계면활성제 패키지가 열분해 피치뿐만 아니라 위에 기술한 다른 모든 잔류 연료유를 유화시키는데 사용할 수 있는 관점에서 가장 용도가 넓다고 본다. Daxad 17(W.R.Grace & Co.)는 Indulin AT 대용으로 대체할 수가 있다.

표 21은 각종 계면활성 패키지로 안정된 유제(3항 참조) 속으로 성공적으로 유화된 것과 아니되었던 기름의 종류를 열거한다. 안정된 유제를 성공적으로 유화시킨 것으로서 열거된 모든 기름은 15% α -에멀산(공업용), 42.5% Tergitol NP-40 및 42.5% Alfonic 1412-A (중량%)를 포함하는 계면활성제 패키지로써 기름 500중량 부분당 1부분당 1부분을 사용하여 유화될 수가 있었다. 파라핀과 방향족 함량(중량임)을 측정하는데 사용된 방법은 7.2.12항 및 7.2.13에 기술되어 있다.

[표 21]

파라핀/방향족 함량 및 유제 안정도

기름 형태	아스팔텐(%)	파라핀(%)	방향족(%)	안정형태의 유제
보스칸원유	22	18	60	
원탁원유	2	83	15	
날 캘리포니아 연료유		69	12	
텍사스 파이어폴드도 원유		26	51	
봄베이 원유		75	8	
6호 잔유연료유	39	23	38	
지바로 원유		19	64	
엘 조브 원유		13	52	
캔사스 원유		48	41	

*안정유제의 설명은 3항 참조.

7.3.2. 예비-분무된 연료점성도에 대한 수용액층의 메탄올의 영향

예비-분무한 연료를 수용액층에 주입한 메탄올과 저속도로(유제속으로의 공기의 비팅을 막는 방법으로)혼합기내에 형성시켰다. 사용한 탄화수소는 Amelis연료유이라 지칭하는, 6호 자유기름의 혼합물이 있다. Amelia 연료유의 비중은 0.996이 있고, 그의 API 비중은 10.6. API이었다.

점성도 대 온도 윤곽은 표 22에 표시한다.

[표 22]

Amolia 연료유에 대한 점성도 대 온도

점 성 도(cp)	온 도(°F)
1,046	100
1,405	90
2,190	80
3,578	70
6,209	60

이 계면활성제 패키지는 15% α -에멀산(공업용), 42.5% Tergitol NP-40 및 42.5% Alfonic 1412-A(w/w)을 포함하였다.

계면활성제 패키지를 메탄올과 탈이온수의 각종 분율을 포함하는 수용액층에 첨가하였다. 수용액층을 저속으로 대략 15분간 혼합하여 Amolia 연료에 수용액층의 비율이 70:30(v/v)이 되는 예비-분무시킨 연료를 형성하였다.

충분한 양의 계면활성제 패키지를 수용액층에 첨가하여 예비-분무한 연료의 계면활성제 대 Amolia 연료의 최종 비율이 1:250이 되게 하였다. 표 23은 수용액층의 조성물이 변할때의 예비-분무한 연료의 점성도의 변화를 요약한다.

이 결과로서 최소한 45%까지의 메탄올의 추가로는 계면활성제 패키지에 의한 점성도 감소에 중요한 영향을 미치지 않는다는 것을 제시한다.

[표 23]

점성도에 대한 수용액층의 메탄올의 영향		
% 메탄올	% 물	점성도(cp)*
0	100.0	58.5
1.0	99.0	29.2
2.5	97.5	32.1
4.9	95.1	61.2
10.0	90.0	34.3
11.5	88.5	37.9
12.9	87.1	35.0
15.0	85.0	39.4
24.7	75.3	76.4
44.3	55.7	82.3
100.0	0	1753.7

1 중량 퍼센트

2 100. F

7.3.3. 예비-분무한 연료의 점성도에 대한 물함량의 영향

예비-분무한 연료의 점성도에 대한 수용액층 대 기름층의 비율변화의 영향을 측정하기 위하여 7.2.1항에 기술한 보스칸 원유, 7.2.3항에 기술한 6호 자유시험 연료유 및 7.3.2항에 기술한 Amelia 연료유를 가지고 실험을 실시하였다.

세가지 모든 시험에 사용한 계면활성제 패키지는 15% α -에멀산(공업용), 42.5% Torgitol NP-40 및 42.5% Alfonic 1412-A(w/w)을 포함하였다. 표 24, 25 및 26에 보고된 점성도는 7.2.12항에 기술한 것 같이 Rheomat 30에다 측정하였다.

보스칸 원유를 계면활성제 패키지의 기름에 대한 1:250의 비율을 써서 물의 여러가지 비율로 혼합기에서 (7.3.1항에서와 같이) 저속으로 유화하였다. 점성도는 100. F에서 측정하였다. 이 데이터는 표 24로서 표시하고 제1도에 그래프로 표시한다.

[표 24]

예비-분무한 보스칸 원료유의 점성도에 대한 물함량의 영향	
물 함량% (v/v)	점성도(cp) @ 100°F
24	202
27	140
30	111
33	82
35	51
39	36

유사하게 6호 잔유시험 연료유를 기름에 대한 1:250의 계면활성제 패키지의 비율을 써서 여러가지 탈이온수로 유화하였다. 점성도 100. F에서 측정하였다. 데이터는 표 25에 표시한다.

[표 25]

예비-분무한 6호 연료유의 점성도에 대한 물함량의 영향	
물 함량% (v/v)	점성도(cp) @ 100°F
14	1002.1
16	417.6
23	89.5
27	53.7
33	71.6

따라서 기름에 대한 1:250의 계면활성제 패키지 비율을 써서 13.3%의 메탄올과 86.7중량%의 탈이온수를 포함하는 여러가지 비율로 Amelia 연료유를 유화하였다. 점성도는 100. F에서 측정하였다. 데이

타는 표 26에 표시한다.

[표 26]

예비-분무한 Amelia 인료유의 점성도에 대한 수용액층에 함량의 영향

수 용 액 층(용적%)	점 성 도(cp) @ 100°F
18	1074
21	573
24	54
27	38
30	33

이 세가지 모든 경우에서, 기름 : 물 비율이 증가하면, 점성도도 유사하게 증가하였다.

7.3.4. 탄화수소에 대한 온도의 영향

기름에 대한 1:250의 비율로, 15% α -에멀산(공업용), 42.5% Tergitol-NP 40 및 42.5% Alfonic 1412-A(w/w)를 포함하는 계면활성제 패키지를 사용하여 72:28 및 63:37(용적)의 기름:물의 비율로 된 보스칸 원유로서 혼합기에서 (7.3.1.항과 같이) 지속적으로 히드로카르보조울을 제조하였다.

에멀산-안정된 보스칸 원유로된 히드로카르보조울의 점성도 대 온도윤곽을 유화하지 않은 기름의 점성도 대 온도 윤곽에 비교하였다. 히드로카르보조울에 대한 온도의 영향은 제2도에 표시된 것 같이 히드로카르보조울이 구성되는 원유 보다 훨씬 적게 나타난다.

7.3.5. 비교용 정지상태시험

이 실험의 목적을 생물유화제가 있거나 없이, 화학적 계면활성제를 포함하는 계면활성제 패키지로 만든 점성질 원유의 물에 넣은 기름의 유제의 정지상태전의 안정도를 측정하는 것이다. 특별히, 물에 기름을 넣은 유제가 파괴나 뒤집힘이 없이 감소된 점성도를 유지한 시간경로의 측정이 이러한 유제를 운송이 및/또는 지장의 목적으로 취급시의 용이성과 성공여부를 판단하는데 소요된다. 점성질 원유의 물에 기름을 탄 유제의 성질은 유제의 파괴를 피하기 위하여 유제 안정성이 소요되고 조업을 재개하기전에 재-유화의 필요성을 회피하는 경우, 배관 조작시에 펌프고장 및 가동정지의 가능성과 관련하여 많은 관심을 끈다.

그 조성물이 표 27에 표시되어 있는, 여러가지 계면활성제 패키지를 계면활성제 패키지 대 기름의 중량비율이 1:500인 때 물에 기름을 탄 유제[기름 : 물의 용적비가 70:30]를 제조하는데

사용하였다. 표 27의 계면활성제 패키지를 구성하는데 사용한 계면활성제는 시판품 Tergitol NP-40(Union Carbido Corp.) 또는 Alfonic 1412-A(Conoco, Inc.)이었다. 이 계면활성제 패키지를 아래의 표에 나타낸 것 같이 α -에멀산(공업용)이 있거나 없이 제형으로 만들었다.

[표 27]

원유안정도의 정지시험에 사용된 계면활성제 패키지의 조성물
계면활성제중의 성분%(w/w)

계면활성제 패키지	α -에멀산	Tergiton NP-40	Alfonic 1412-A
A	0	100	0
B	15	85	0
C	0	50	50
D	15	42.5	42.5
E	50	25	25

실험을 위하여 물에 기름을 탄 유제의 제조에 사용한 방법은 아래와 같다. 적합한 용기속에, 70용적%의 최종 유제를 만들도록 일정량의 원유를 평량한다. 사용한 원유는 위의 7.2.1항과 7.2.2항에 기술한것 같은 보스칸 및 텍사스 파이어플루트 원유 있으며 또한 캔사스 원유도 사용하였다. 그리고 이 기름을 50-60°C로 가열하였다. 별도의 용기속으로 선택한 특별한 계면활성제 패키지(표 27참조)를 최종 원유에서 계면활성제 대 기름의 비율이 1:500중량비가 되도록 평량한다. 충분한 보충수를 계면활성제 패키지에 첨가하여 최종유제에서 30용적%의 수용액층이 되게한다. 사용한 3가지 형태의 수용액층은: 수도물, 탈이온수 또는 텍사스 식염수이었다. 이 텍사스 식염수는 아래의 대략치 농도의 이온을 포함하였다(ppm) : 나트륨, 28,600; 칼슘, 1,800 ; 마그네슘 ; 290 ; 철, 27 ; 바륨, 17 ; 염화물, 47,900 ; 중탄산염, 540; 및 황산염, 12. 이 수용액층을 기름층에 첨가하고, 예로 유제에의 공기의 비팅을 방지하는 방법으로, 7.3.1항과 같이 대표적인 혼합기에서 지속적으로 혼합한다. 개개의 원유는 29일의 기간동안 밀봉된 용기에 보관하였다. 점성도는 RV3스핀들이 장착된 Brookfield RVT 점도계(Brookfield Engineering)로서 실온(70-80. F)에서 10rpm으로 매일 측정하였다. 다섯 그룹의 유제를 이 시험에 처리하였고, 이들의 조성물은 표 28에 표시한다.

[표 28]

원유 조성물 1

그룹	기름	수용액	계면활성제 ² 패키지
1	텍사스 파이어플루트 원유	수도물	C D E
2	보스칸 원유	탈이온수	A B
3	보스칸 원유	텍사스 식염수	A B
4	텍사스 파이어플루트 원유	탈이온수	A B
5	텍사스 파이어플루트 원유	텍사스 식염수	A B
6	캔사스 원유 ³	수도물	C D
7	캔사스 원유	텍사스 식염수	C D

표

- 모든 원유의 기름 : 물의 비율 70 : 30(v/w)
 - 계면활성제 패키지는 표 27에 정의되고, 계면활성제 패키지 : 기름(w/w)의 비는 그룹 6 및 7의 1:1000인 것을 제외하고는 모두 1:500으로 사용함.
 - 캔사스 원유의 점성도는 76. F에서 1,127cp임. 이 비중은 0.941이고 API 비중은 18.9. API임.
- 그룹 1-7에 대한 결과(표 28참조)는 각각 표 29-35에 나타난다.

[표 29]

정지 시험 데이터-그룹 1
계면활성제중의 α -에멀산% (w/w)

일	0	15	50
시간	점성도 (cp)		
0	155	92	138
1	7850	700	6900
2	8920	720	2802
5	9920	1616	3700
6	10960	1790	6234
7	11385	2425	5130
8	10067	2717	4100
12	9800	2791	3495
13	11820	2107	3900
14	10880	2133	2997
16	10000	2060	2800
19	10200	2060	2570
20	10100	1732	2288
29	11700	1948	2760

[표 30]

정지 시험 데이터-그룹 2
계면활성제중의 α -에밀산% (w/w)

일	0	15
시간	점성도 (cp)	
1	65	76
2	73	84
3	84	122
4	91	122
7	84	129
9	53	122
17	60	122

[표 31]

정지 시험 데이터-그룹 3
계면활성제중의 α -에밀산% (w/w)

일	0	15
시간	점성도 (cp)	
1	160	152
2	167	152
3	144	163
4	141	129
7	167	144
9	130	129
17	144	122

[표 32]

정지 시험 데이터-그룹 4
계면활성제중의 α -에밀산% (w/w)

일	0	15
시간	점성도 (cp)	
1	2443	733
2	4492	1775
3	5799	2371
4	5776	2580
7	6616	1847
9	6190	2204
17	5282	2037

[표 33]

정지 시험 데이터-그룹 5
계면활성제중의 α -에멀산%(w/w)

일	0	15
시간	점성도(cp)	
1	114	103
2	137	91
3	106	84
4	110	106
7	110	114
9	99	118
17	84	91

[표 34]

정지 시험 데이터-그룹 6
계면활성제중의 α -에멀산%(w/w)

일	0	15
시간	점성도(cp)	
0	171	114
1	380	342
2	798	633
7	1697	1279
8	1691	1222
11	1526	773
15	1406	602
18	1406	494

[표 35]

정지 시험 데이터-그룹 7
계면활성제중의 α -에멀산%(w/w)

일	0	15
시간	점성도(cp)	
0	551	418
1	323	228
2	253	171
7	196	133
8	222	133
11	184	114
15	171	114
18	184	114

그룹 1에 대한 결과는 수도물에 텍사스 파이어플루드 원유를 넣은 유제에 대해서, 공-계면활성제 Tergitol NP-40과 Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지에 15중량%의 α -에멀산(공업용)의 첨가가 50중량%의 α -에멀산의 첨가보다 바람직하였으며, 또한 계면활성제 패키지로부터 α -에멀산을 제거하는 것보다 바람직하였다는 것을 나타낸다. 그룹 2에 대한 결과는 탈이온수에 보스칸 원유를 넣은 유제에 대해서 Tergitol NP-40을 포함하는 계면활성제 패키지에 15중량%의 α -에멀산을 첨가하면 점성도 감소를 달성시켰을 뿐만 아니라 α -에멀산이 있는 없는 어느 경우의 유제의 측정된 점성도를 직합하게 감소시켰다는 것을 나타낸다. 그룹 3의 결과는 텍사스 식염수에 보스칸 원유를 넣는 원유에 대하여, 단지 Tergitol NP-40만을 포함하는 계면활성제 패키지에 α -에멀산을 첨가하면 α -에멀산이 없는 계면활성제 패키지와의 현저한 차이를 수득하지 않았다. 그럼에도 불구하고 예로서 α -에멀산이 있건 없건 어느 경우의 계면활성제 패키지도 적합한 점성도 감소를 얻었다는 것을

나타낸다. 더우기 이 결과는 식염수를 수용액층으로서 사용할 수 있음을 나타낸다. 그룹 4로부터의 결과는 탈이온수에 텍사스 파이어플루드로 넣는 원유에 대해서, Trrgitol NP-40만을 포함하는 계면활성제 패키지에 15중량% α -에멀산을 첨가하면 계면활성제 패키지로부터 α -에멀산을 생략하는 것이 바람직하다는 것을 나타낸다.

그룹 5의 결과는 텍사스 식염수에 텍사스 파이어플루드를 넣는 원유에 대해서, Tergitol NP-40만을 포함하는 계면활성제 패키지에 α -에멀산을 첨가하면 α -에멀산이 없는 계면활성제 패키지와 현저한 다른 결과를 수득하지 않았다는 것을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, α -에멀산이 있거나 없는 어떤 계면활성제 패키지도 적합한 점성도 감소를 수득하였다는 것을 나타낸다. 그룹 4의 데이타를 그룹 5의 데이타와 비교하면 물에 텍사스 파이어플루드 원유를 넣는 원유와 수용액층의 점성도가 서로 상이한 차이가 있음을 분명하게 설명한다. 이 데이타는 텍사스 식염수를 사용하는 것이 텍사스 파이어플루드 원유로서 물에 기름을 탄원유로 형성하기 위하여 탈이온수를 사용하는 것 보다 낫다는 것을 가르킨다. 그룹 6과 7에 대한 결과는 수도물이나 텍사스 염수에 캔사스 원유를 넣은 원유에 대하여 공-계면활성제 Tergitol NP-40과 Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지에 15중량%의 α -에멀산을 첨가하면 계면활성제 패키지로부터 α -에멀산을 배제하는데 바람직하였다는 것을 나타낸다. 이러한 그룹에서 취한 데이타는 수용액층의 함수로서 동일한 원유의 원유의 점성도 대 시간의 윤곽이 어떻게 극적으로 변할 수 있는가를 설명하고 또한 한가지형태의 원유/물 유체의 점성도 대 시간 작용이 다른 원유/물 유체의 그 작용과는 현저히 상이하다는 것도 설명한다.

텍사스 파이어플루드 원유 또는 캔사스 원유를 유화하는데 사용된 계면활성제 패키지에 α -에멀산이 존재하면 유체의 안정도와 점성도 감소의 유지에 중요한 영향을 미친다는 것을 제3,4,5 및 6도에 볼 수가 있으며, 여기서 그룹 1,4,6 및 7로부터의 데이타(5% 및 15% α -에멀산에 대한 표 29,32,34 및 35)가 그래프를 나타내어 있다. 각 도면의 아래쪽 곡선은 α -에멀산으로 안정된 히드로카르보조울에 대한 점성도 대 시간윤곽을 나타낸다. α -에멀산으로 안정화된 히드로카르보조울의 점성도는 α -에멀산을 포함치 않는 계면활성제 패키지로 형성한 유체의 그것보다 중요하게 더욱 감소된 상태로 남는다.

7.3.6 안정제 비교

α -에멀산의 유제-안정화 효과를 공지의 화학제 유제-안정제인 설폰산나프탈렌 설폰산리그닌의 그것과 비교하는 실험을 실시하였다. 특별히, 75. F에서 점성도 대 시간윤곽을 α -에멀산, 설폰산나프탈렌 또는 설폰산리그닌 또는 전혀 안정제 없이하는 것을 포함하는 경우에 대하여 실시하였다. 모든 유제는 1.2.2항에 기술된 텍사스 파이어플루드 원유로서 기름 : 물의 비를 70 : 30(용적비)로 하여 만들었다. 계면활성제 패키지는 기름기준으로 1:500(중량)의 비율로 사용하였다. 결과는 제7도에 표시한다. α -에멀산으로 안정된 히드로카르보조울은 15중량% α -에멀산(공업용), 42.5중량% Torgitol NP-40 및 42.5중량% Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지를 제형을 만들었고 ; 그의 점성도 대 시간윤곽을 폐쇄 씨-클로 나타난 곡선이 된다. 설폰산나프탈렌으로 안정된 유제는 15중량% 설폰산나프탈렌, 42.5중량% Tergitol NP-40 및 42.5중량% Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지로 제형을 만들었고 ; 그의 점성도 대 시간윤곽은 폐쇄된 삼각형으로 표시한 곡선이 된다. 설폰산리그닌으로 안정된 유제는 15중량% 설폰산리그닌 ; 42.5중량% Tergitol NP-40 및 42.5중량% Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지로 제형을 만들었고 ; 그의 점성도 대 시간윤곽은 폐쇄된 삼각형의 폐쇄역으로된 것으로 나타난 곡선이다. 네번째 유제(기준)은 추가의 유제 안정제 없이 50중량% Tergitol NP-40 및 42.5중량% Alfonic 1412-A를 포함하는 계면활성제 패키지로 제형을 만들고 ; 그의 점성도 대 시간윤곽은 개방 사각형으로 나타난 곡선이다.

유제의 제형을 만든 직후에 0시간점에서 측정을 하였다. 그후에 유제를 28일간 정지상태를 유지시키고 이 기간에 네가지 유제의 점성도를 매일 측정하여 점성도의 증가여부를 결정하였다. 제7도에서 별표로 나타난 점들은 설폰산나프탈렌으로 안정된 유제의 경우 8일만에 그리고 설폰산리그닌으로 안정된 유제의 경우 12일만에 이들 두 유제는 예로서 기름에 물이든 형태의 유제로 반전(反轉)되는 것 같은 실패를 했음을 나타낸다. 제7도에서 볼 수 있는 것은 이 실험조건에서, 텍사스 파이어플루드 기름 : 물의 유제에 대해 다른 두가지 화학안정제(설폰산리그닌 및 설폰산나프탈렌) 또는 공-계면활성제(Tergitol NP-40 및 Alfonic 1412-A)만의 경우 어느것 보다도 중요하게 보다 화학적인 안정제이었다.

시약용, 공업용, 전체육즙, 상청액 및 아시네토박테르 캄코아세티커스(Acinetobacter calcoaceticus) ATCC 31012 박테리아세포(7.1항 참조)의 형태로된 α -에멀산 제품을 오크라호마 진공잔유물의 유제를 형성하고 안정화시키는 능력의 견지에서 비교하였다. 85중량%로 존재하는 이 계면활성제들은 Triton-165, Alipal EP-110 또는 Alipal C0-436중 어느 하나이었다. 성능은 유제 점성도, 층분리 및 탄화수소 삼입도에 따라서 특성화 하였다. 대부분의 차이는 2일 또는 그 이상에서 유제형성에 따라 분명해졌다. 모든 경우 α -에멀산 제품은 전체 계면활성제 패키지의 존재물의 15중량%를 포함하였다. 공업용 α -에멀산은 공-계면활성제 존재에 관계없이 정제 제품보다는 점성이 낮은 유제를 생성하였다. 전체육즙 상청액 및 세포로된 α -에멀산 사용한 공-계면활성제에 따라 상이하게 응답하였다. 가장 유리한 결과는 전체 육즙에서 나타났다. 전체육즙은 공업용이나 정제 제품에서 보다 유동성 있는 유제품 반복적으로 생성하였다. 모든 α -에멀산 제품은 장기간에 걸쳐 안정되고, 점성도가 낮은 유제를 유지하는데 같은 정도로 유효하지 않았다. 세포에 존재하는 α -에멀산은 점성도 감소를 나타내는 유제를 유지함에 있어서 여러가지 결과를 보였지만 이 물질은 일관성 있게 크름을 방지하였다. 또한, 효소처리하는 이 탄화수소로서 유제를 제조하기 위한 에멀산의 성능에서 별이익을 제시하지 않는다. 이와 같은 전체육즙으로 수득되는 일관된 결과에 따라서, 오크라호마 잔유물의 유화용으로 선택되는 것은 α -에멀산 공급원이 된다. 탄소공급원으로서 비누 원종을 사용하는 아시네토박테르 캄코아세티커스(Acinetobacter calcoaceticus)ATCC 31012 배양물로 제조된 α -에멀산은 에탄올에서 생장한 배양물에서 수득한 것과 유사한 결과를 나타내었다.

7.1.2항에서 기술한 것 같이 아시네토박테르 캄코아세티커스(Acinetobacter calcoaceticus)의 NS 균주에 의해서 제조된 물질의 제품은 오크라호마 진공잔유의 유제를 형성과 안정화에 사용하였다. 이

모든 유제는 70 : 30(중량)의 기름 대 물의 비율로 제조하였다. 수용액층은 1:200비율의 계면활성제 패키지 대 기름(중량)을 포함하였다. 모든 경우 NS 물질은 전체 계면활성제 패키지의 15중량%를 포함하였다.

생물유화제 이외에도 또한 유제 안정제로 알려진 보편적인 합성계면활성제가 있다: 설펜산리그닌과 설펜산나프탈렌은 이러한 물질의 한예가 된다. 이러한 계면활성제로 α -에멀산을 매체시키면 또한 물에 기름이든 유제의 제조가 가능해진다. 그러나, 설펜산리그닌을 사용한 탄화수소용의 점성도가 감소된 유제를 생성치 않았으나 반면에 설펜산나프탈렌을 점성질 잔유물용 α -에멀산을 위한 대체물로서 일반적으로 만족스러웠다. 이러한 설펜산나프탈렌은 매우 유동성 있는 유제만을 생성시키지 않고 또한 매일 전적으로 방지되지 않는다면 기름의 고임현상도 최소화 하였다. 이러한 특별한 음이온성 계면활성제는 앞에서 언급한 모든 공-계면활성제와도 잘 부합되고 유제를 성공적으로 생성한다.

7.3.7. 예비-분무한 연료로 슬러리 혼합

캘리포니아 진공 잔유로부터 안정된 예비-분무한 연료를 형성하고 Rose 잔유로부터 안정된 슬러리를 형성하는 두가지 모두에 성공적으로 사용되는 계면활성제 패키지의 조성물을 표 20, 패키지 17에 열거한다. 사용된 α -에멀산은 7.1.1항에 기술한것 같은 공업용 에멀산으로부터 제조하였다. 계면활성제들인 Lignosol BD(Reed Ltd.Chemical Div.), Triton X 계열(Rohm & Haas Co.), Tergitol NP계열(Union Carbide Corp.)을 시판된다. 예비-분무한 연료와 슬러리는 모두 수득되는 분산물 속으로 공기가 삽입되는 것을 방지하는 방법으로 Osterizer Galaxy 14 혼합기를 고속으로하여 형성하였다. 캘리포니아 잔유 및 Rose 잔유 대 이들의 각각의 수용액층의 비율은 70 : 30(중량)이 있다. 계면활성제 패키지는 예비-분무한 연료 및 슬러리의 두가지 모두에 대해 1:100(계면활성제/탄화수소)의 비율도 사용하였다. 42.8중량% Triton X-405, 28.6중량% Tergitol NP-40, 14.2중량% Lignosol BD 및 14.2중량% 공업용 α -에멀산을 포함하는 계면활성제 패키지는 캘리포니아 잔유 및 Rose 잔유의 두가지 모두로서 사용하기에 바람직한 계면활성제 패키지 이었다. 예비-분무한 연료 슬러리를 혼합하는 결과는 표 36에 열거한다.

[표 36]

예비-분무한연료/슬러리 혼합물의 점성도

	점성도(cp)
1. 예비-분무한 연료	220
2. 슬러리	515
3. 50/50의 예비/분무한 연료/슬러리(중량)	175

7.3.8. 가압하의 고온도에서의 예비-분무한 연료의 형성

고온과 가압하에서 안정된 예비-분무한 연료를 형성하는데 성공적으로 사용된 계면활성제 패키지의 조성물은 아래와 같다: 88.5중량%의 Nacconal 90-F(Stepan Chemical Co.), 직쇄의 설펜산도데실벤젠, 그리고 11.5중량%의 전체육잡인 α -에멀산 사용된 이 α -에멀산은 7.1.2항에 기술된 것 같이 발효후 전체육잡으로부터 제조하였다. 탄화수소층 대 수용액층의 비율도 70:30(중량)(캘리포니아 진공잔유/수도물)이 있다. 계면활성제는 1:200(중량)(계면활성제/탄화수소)의 비율로 사용하였다. 예비-분무한 연료를 아래의 변경을 가하면서 6.3항에 기술된 것 같이 형성하였다. 예비-분무한 연료는 300. F에서 형성시키고 수용액층의 증발을 방지하기 위하여 대략 70psi의 압력을 유지하였다. 이 예비-분무한 연료를 다음에 적절한 열교환기를 써서 212. F 이하의 온도까지 냉각시키고 압력을 뺐다. 상기 실험은 Nacconal 90-F만을 포함하는 계면활성제 패키지로 수행하였으며 유사한 결과를 얻었다.

7.3.9. 열분해한 탄화수소 배출물을 사용하는 예비-분무한 연료의 형성

독일 비스브레이커로부터 안정된 예비-분무한 연료를 형성하는데 성공적으로 사용된 계면활성제(패키지의 조성물은 아래와 같다: 50중량% Triton X-705(Rohm & Haas Co.), 33.3중량% Tergitol NP-70(Union Carbide Corp.) 및 16.7중량% 전체육잡인 α -에멀산, 이 사용된 α -에멀산은 7.1.2항에 기술된 방법에 따라서 발효후 전체육잡으로부터 제조하였다. 예비-분무한 연료는 수득되는 분산물 속으로의 공기의 유입을 막는 방법으로 Osterizer Galaxy 14 혼합기에서 최고속도로서 형성되었다. 탄화수소층 대 수용액층의 비는 69.2 : 30.8(중량)으로 하였다. 계면활성제 패키지는 1:350(중량)(계면활성제/탄화수소)의 비율로 사용하였다.

예비-분무한 연료를 형성하는데 사용한 방법은 아래의 변경을 하면서 6.3항에 기술되어 있다: 예비-분무한 연료로 형성하는데 사용한 물은 두부분으로 분할하였다: 37.5중량%의 물은 콘테이너에 넣어서 부분적을 얼려서 슬러시(slush)를 만들고 62.5중량%의 물은 계면활성제 패키지와 혼합하여 6.3항에 기술한 것 같이 예비-분무된 연료를 형성하는데 사용하였다. 이 실험에서의 탄화수소층 대 수용액층의 비율은 78.3중량%의 독일 비스브레이커 잔유와 21.7중량%의 물/계면활성제이었다. 새로 형성된 뜨거운 예비-분무된 연료를 나머지 물로 조합시키고 이온을 동결하고 전체혼합물을 즉시 얼음조(槽)에 넣었다. 이것은 예비-분무한 연료를 탄화수소의 연화점 이하인 최소한 약 100. F의 온도까지 급냉시켰다. 이 방법으로 만든 예비-분무한 연료는 안정되고 몇주동안 감소된 점성도를 유지하는 것으로 관찰되었다.

7.4 배관운송의 시험공장 시험

시험공정 규모의 실제 시험을 실시하여 히드로카르보조올이 모의 실험 배관조건에서 어떻게 작용하는가를 측정하였다. 7.2.1항에 기술한 보스칸 원유를 29바렐로 12바렐의 수용액층에 넣어 유화시켜 물에 기름이든 유제를 형성하였다. 기름층 대 수용액층의 최종 비율은 70/30(용적)이 있다. 이 수용

액층은 오크라호마시의(총용존고체 : 221ppm ; 총경도 : 151ppm)의 Tulas에서 공급하는 수도물로 구성되었다. 유화는 원심펌프를 사용하여 더운 기름과 계면활성제를 포함하는 수용액층을 혼합시켜 수행하였다. 사용한 계면활성제는 α -에멀산(공업용) 및 Tergitol NP-40을 각각 15 및 85중량%를 포함하였다. 계면활성제 패키지는 1중량의 계면활성제 패키지 대 500중량비의 기름의 처리율로 사용하였다.

수득되는 히드로카르보조울을 배관루프에서 원심펌프를 써서 평균 6.7피트/초(3.125인치 내경, 2.560피트길이)로 연속적으로 96시간동안 순환시켰다. 이것을 제8도에 도시한다.

이 전체 시험가동중에 관찰된 히드로카르보조울 점성도는 100cp로 유리되었다. [압력손실/유량의 데이터는 조작중의 히드로카르보조울에 대해 60°F에서 대략 70cp의 분명한 점성도를 나타내었다]. 이것은 대략 192,000cp인 유화전의 보스칸 원유의 점성도에 극적인 반대가 된다. 연속적인 시험기간의 끝에서 이 루프를 통한 흐름은 펌프고장의 모의 실험으로서 64시간동안 정지시켰다. 3일간의 가동정지후, 펌프가동을 재개하였지만 히드로카르보조울의 특성에는 분명한 변화가 없었다. 압력손실과 유량은 재가동후에 정지전과 유사하였다. 따라서 다시 유화시킬 필요는 없었다.

이 시험중에, 히드로카르보조울을 대략 380마일의 실제 사용거리만큼 펌핑하였다. 유제는 매 17분마다 펌프를 통과한 것이다. 이 방법엿 히드로카르보조울은 통상적인 배관(배관 직경, 펌프통과, 유량 등)에서 26,000마일의 펌핑거리에 거의 상당하는 응력(전단)에 처리되었다. 이러한 응력은 통상적인 계면활성제로 안정화된 물에 기름이든 유제에는 붕괴(전도)를 일으키는 것으로 알려져 있다. 시험의 완료 즉시 히드로카르보조울을 실험실에서 평가하여 나타낸것은, 만일 탈유화가 필요하면, 이 유제는 표준 정유분야 기술로서 용이하게 탈유화할 수 있다는 것이다. 표 37은 해당되는 수, 결과, 배관 시험공장 시험의 조건을 요약한다.

[표 37]

배관 시험공장 시험데이터의 요약

기름/물 비율	70/30
계면활성제패키지/기름 비율	1/500
전체가동시간	96시간
성공적 재가동전의 정지시간	64시간
가동중 평균 유량	160gpm
평균유속	6.69ft/sec
배관 내경	3.125인치
펌핑한 거리	대략 380마일
펌프전위의 수	대략 530
유제의 분명한 점성도	70cp
보스칸의 점성도 @ 60°F	190,000cp
20" 라인의 비교되는 유량	210,000BBL/day
30" 라인의 비교되는 유량	475,000BBL/day

7.5. 예비-분무한 연료의 직접연소 시험

7.5.1. 로의 조립체와 자동화

(57) 청구의 범위

청구항 1

80°F에서 82,000센티포이스(cp)의 점성도를 갖는 탄화수소와 유체형성을 위한 수용성 표면활성제가 들어있는 계면활성제 패키지(package)로 구성되고 60 : 40 내지 90 : 10의 탄화수소 : 물의 부피비율로 된 탄화수소 유제(hydrocarbon-in-water emulsion)를 연소시키는 것을 특징으로 하는 탄화수소 연소과정에서의 입자방출량 감소방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 탄화수소를 잔유기름(residual oil), 피치(pitch), 또한 이들의 혼합물 중에서 선택하는 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 탄화수소의 API 비중이 약 20° API이고 또한 50중량%의 파라핀 함유물과 15중량

%의 방향족 함유물을 포함하고, 유제속의 탄화수소 입자의 직경크기가 약 50마이크론 이하인 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 탄화수소 유제의 탄화수소 대 물의 비율이 70 :30 내지 90 : 10인 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 탄화수소 유제속의 탄화수소입자의 직경 크기가 20마이크론 이하인 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 50중량%의 폴리(옥시에틸렌-co-옥시프로필렌) 블록 공중합체, 일반식이 $R_xC_6H_4(OC_2H_4)_n OH$ 이고 이때의 R이 약 8 내지 12의 탄소원자를 포함하는 알킬기를 나타내고 X는 알킬기 수를 나타내는 것으로서 1 또는 2이고 n은 에톡시기수를 나타내는 것으로서 1 내지 150의 범위인 것으로된 40중량%의 에톡시화 알킬페놀이나 그 혼합물과 또한 10중량%의 형(modified) 리그닌으로 구성된 계면활성제패키지를 사용하여 탄화수소 유제를 형성하는 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 유화되지 않은 탄화수소의 연소과정서 형성되는 입자방출량과 비교하였을 때 20이상의 계수로 입자방출량이 감소하는 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 탄화수소 유제속의 탄화수소입자의 직경크기가 20마이크론 이하이고 유화되지 않은 탄화수소의 연소과정에서 형성되는 입자방출량과 비교하였을 때 2 이상의 계수로 입자방출량이 감소하는 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 유화되지 않은 탄화수소의 연소과정에서 형성되는 입자방출량과 비교하였을 때 5 이상의 계수로 입자방출량이 감소하는 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 탄화수소 유제속의 탄화수소입자의 직경크기가 20마이크론 이하이고 유화되지 않은탄화수소의 연소과정에서 형성되는 입자방출량과 비교하였을 때 5 이상의 계수로 입자방출량이 감소하는 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 11

피치(pitch) 대 물의 비율이 70 : 30인 피치유제 형태로서 50중량%의 폴리(옥시에틸렌-co-옥시프로필렌) 블록 공중합체, 150개의 에톡시기가 있는 20중량%의 에톡시화 디노닐페놀, 40개의 에톡시기가 있는20중량%의 에톡시화 모노노닐페놀 및 피치 중량에 대해 1/250의 처리율로 사용되는 변형리그닌 계면활성제패키지로 구성된 계면활성제 패키지로 제조하는 열분해 피치를 연소시키는 것을 특징으로 하는 열분해 피치연소과정에서 입자방출량 감소방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 피치유제의 수상(water phase)에 0.15중량%의 크산탄(xanthan)이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 감소방법.

청구항 13

50중량%의 폴리(옥시에틸렌-co-옥시프로필렌) 블록 공중합체, 일반식이 $R_xC_6H_4(OC_2H_4)_n OH$ 이고이때의 R이 약 8 내지 12의 탄소원자를 포함하는 알킬기를 나타내고, X는 알킬기수를 나타내는 것으로서 1 또는 2이고 n은 에톡시기수를 나타내는 것으로서 1 내지 150 범위인 것으로된 40중량%의 에톡시화 알킬페놀이나 그 혼합물과 또한 10중량%의 계면활성 고분자 안정제로 구성된 계면활성제 패키지.

청구항 14

제13항에 있어서, 계면활성제 고분자 안정제가 변형 리그닌인 것을 특징으로 하는 패키지.

청구항 15

제13항에 있어서, 계면활성 고분자 안정제가 설폰화포름알데히드 고분자인 것을 특징으로 하는 패키지.

청구항 16

50중량%의 폴리(옥시에틸렌-co-옥시프로필렌) 블록 공중합체, 150개의 에톡시를 가진 20중량%의 에톡시화 디노닐페놀, 40개의 에톡시기를 가진 20중량%의 에톡시화 모노노닐페놀, 또한 10중량%의 변형 리그닌을 포함하는 계면활성제 패키지.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 탄화수소속에 15중량% 이상의 아스팔텐(asphaltene) 성분이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 입자방출량 감소방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 탄화수소속에 5 내지 80중량%의 아스팔텐 성분이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 입자방출량 감소방법.

청구항 19

(a) 80° F에서 82,000cp의 점성도를 갖는 탄화수소와, (b) 물과 또한 (c) 하나이상의 수용성 계면활성제로된 계면활성제 패키지로 구성되고 한편 탄화수소 대 물을 부피비율이 60 : 40 내지 90 : 10인 것을 특징으로 하는 탄화수소 유제로 된 예비-분무 연료(pro-atomized fuel).

청구항 20

제19항에 있어서, 탄화수소의 API 비중이 20° API 이하인 것을 특징으로 하는 예비-분무 연료.

청구항 21

제19항에 있어서, 탄화수소에 50중량% 이하의 파라핀 함유물이 들어있는 것을 특징으로 하는 예비-분무 연료.

청구항 22

제19항에 있어서, 오일형 유제의 점도가 탄화수소 점도의 1/10을 넘지 않는 것을 특징으로 하는 예비-분무 연료.

청구항 23

제19항에 있어서, 수용성 계면활성제가 무이온형 계면활성제인 것을 특징으로 하는 예비-분무 연료.

청구항 24

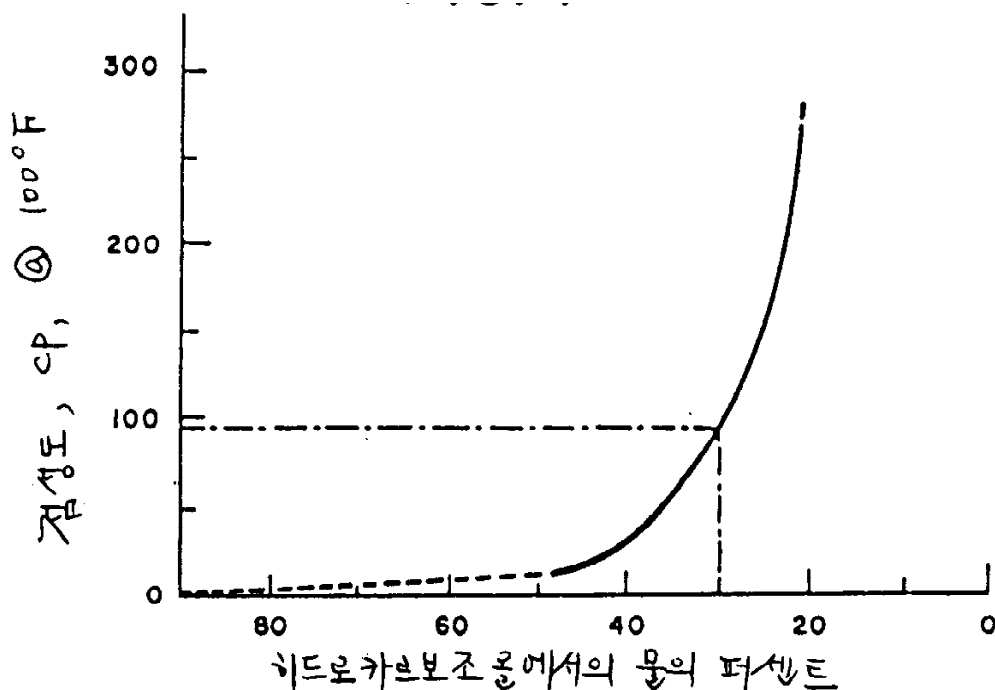
제23항에 있어서, 무이온성 계면활성제가 에톡시화 알킬페놀인 것을 특징으로 하는 예비-분무 연료.

청구항 25

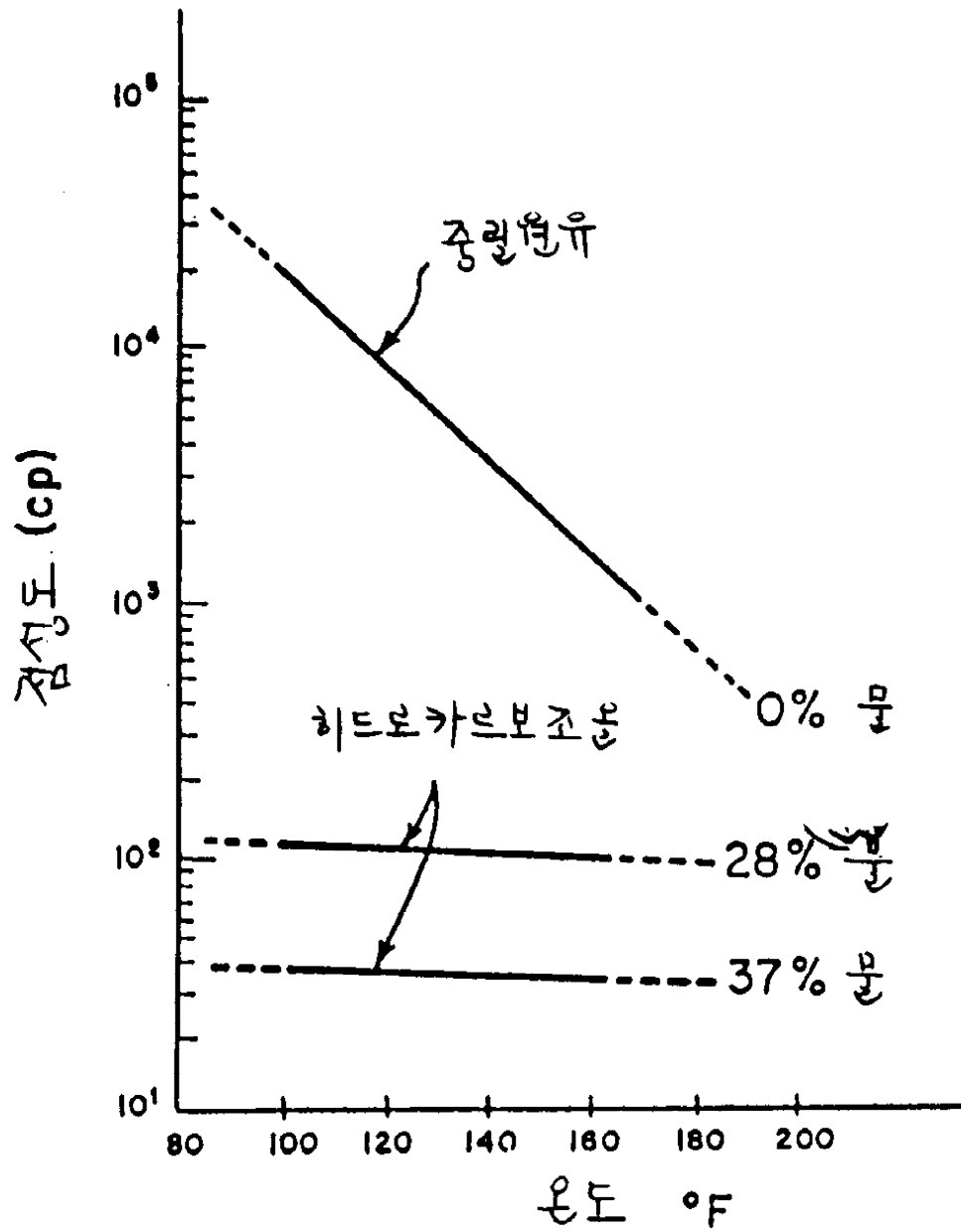
제24항에 있어서, 에톡시화 알킬페놀이 에톡시화 모노알킬 또는 디알킬페놀인 것을 특징으로 하는 예비-분무 연료.

도면

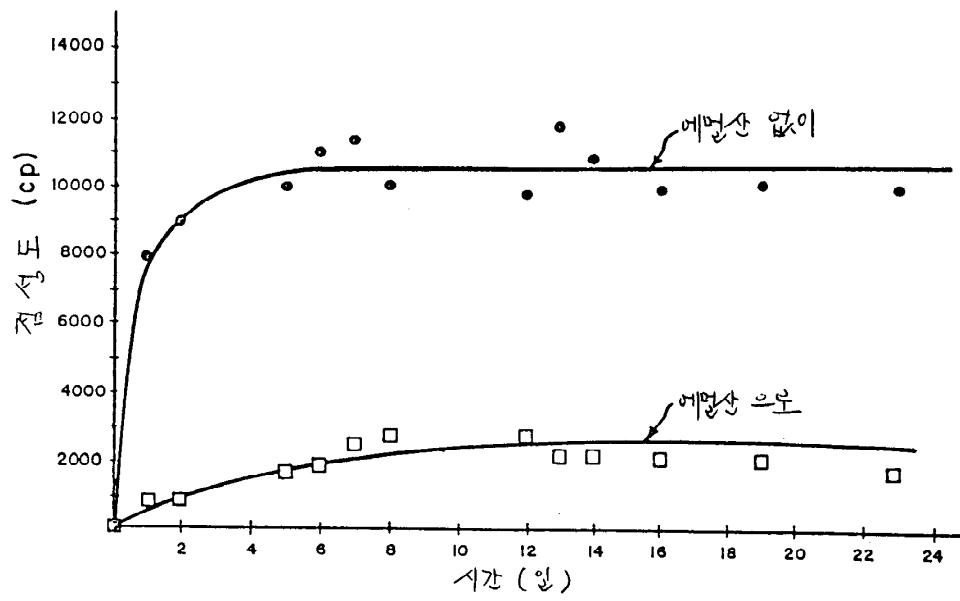
도면1



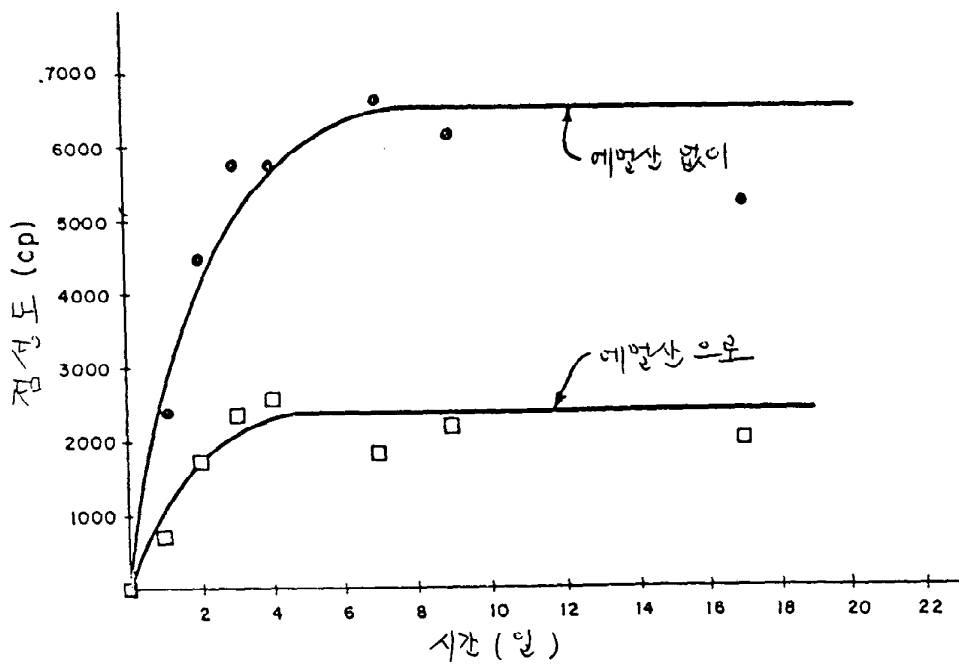
도면2



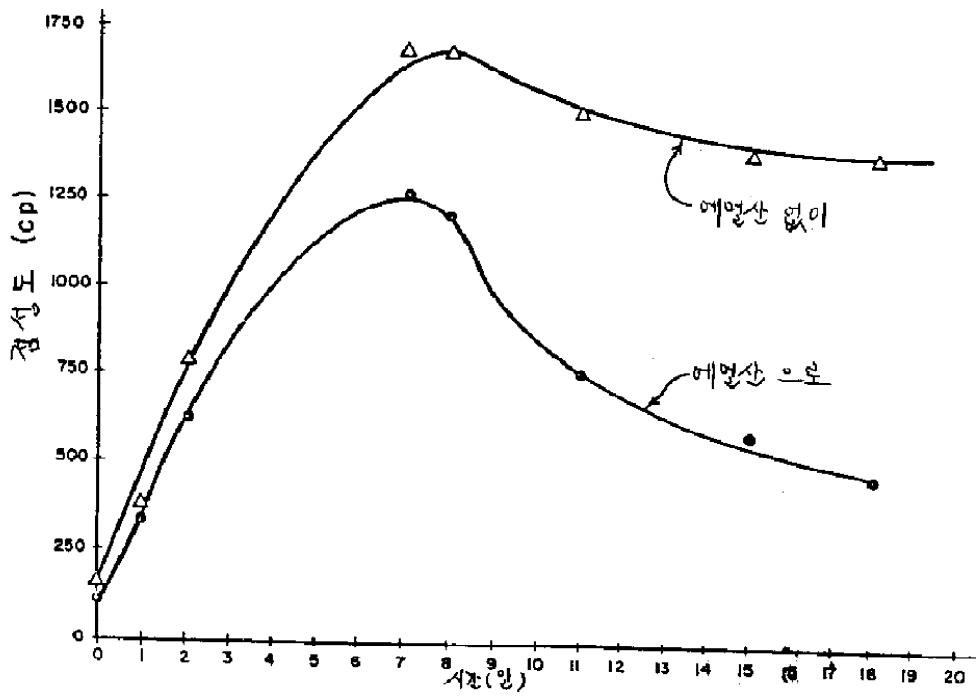
도면3



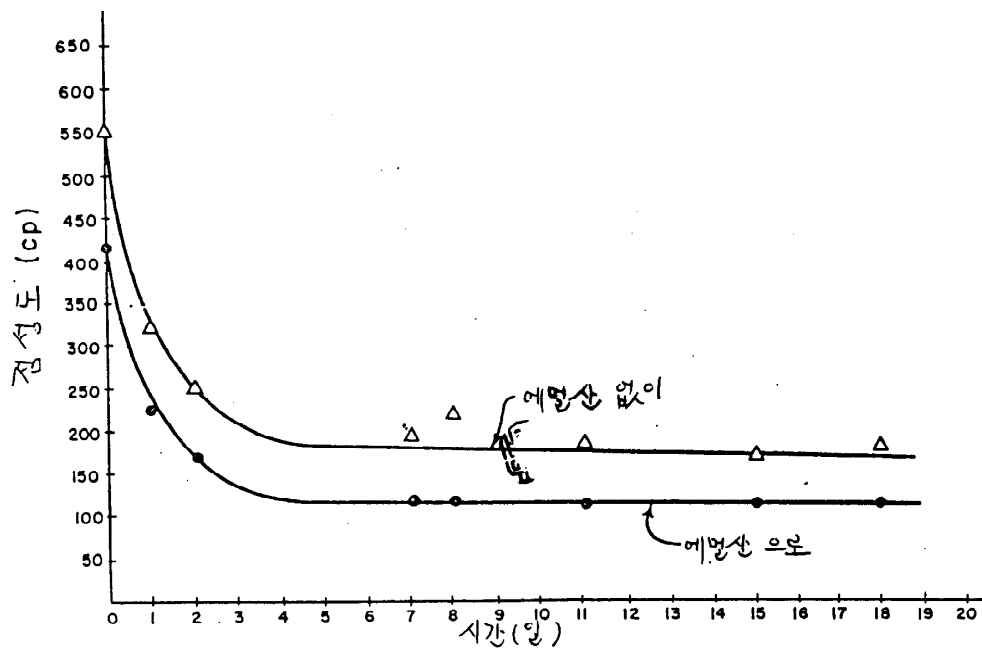
도면4



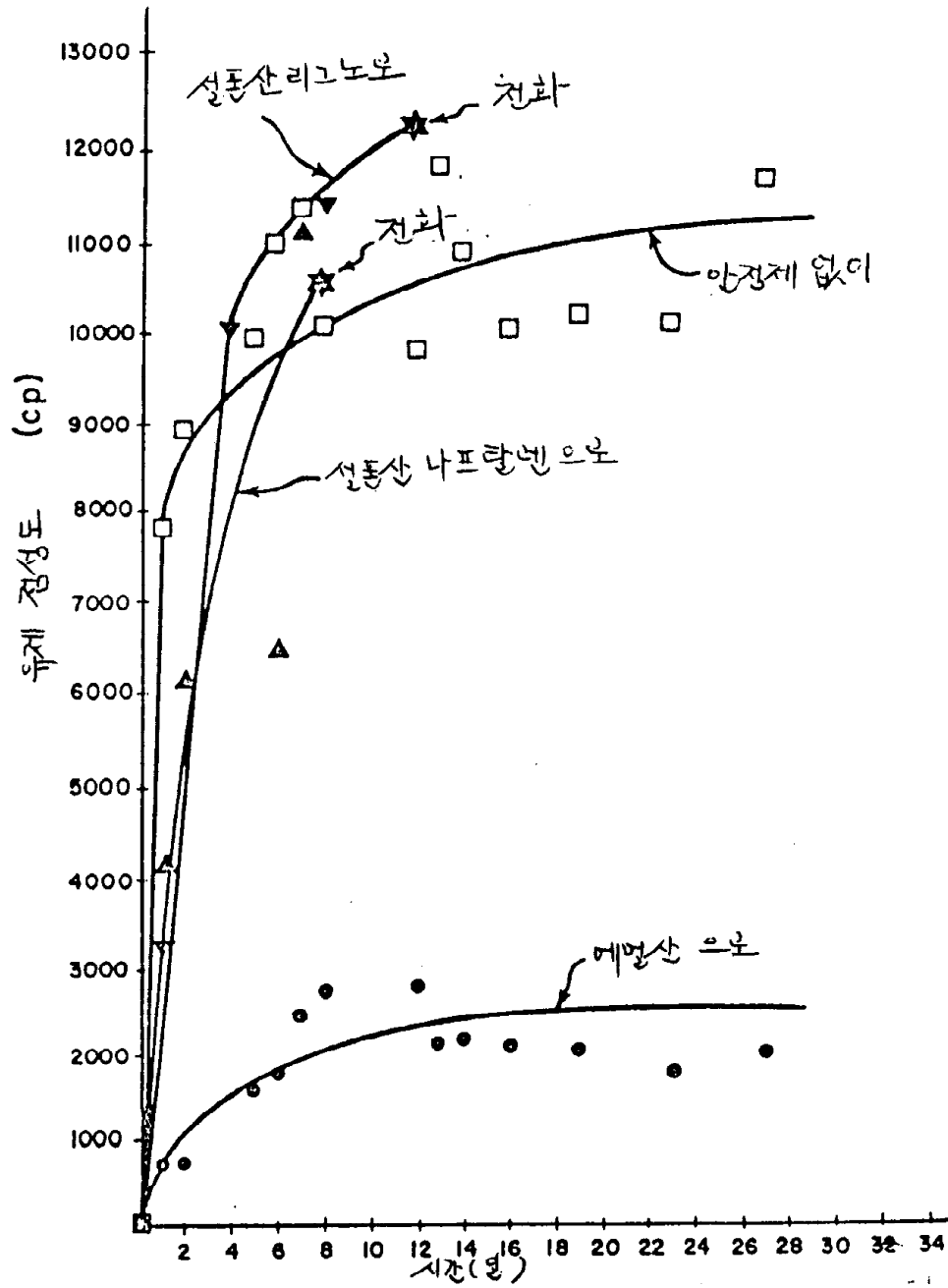
도면5



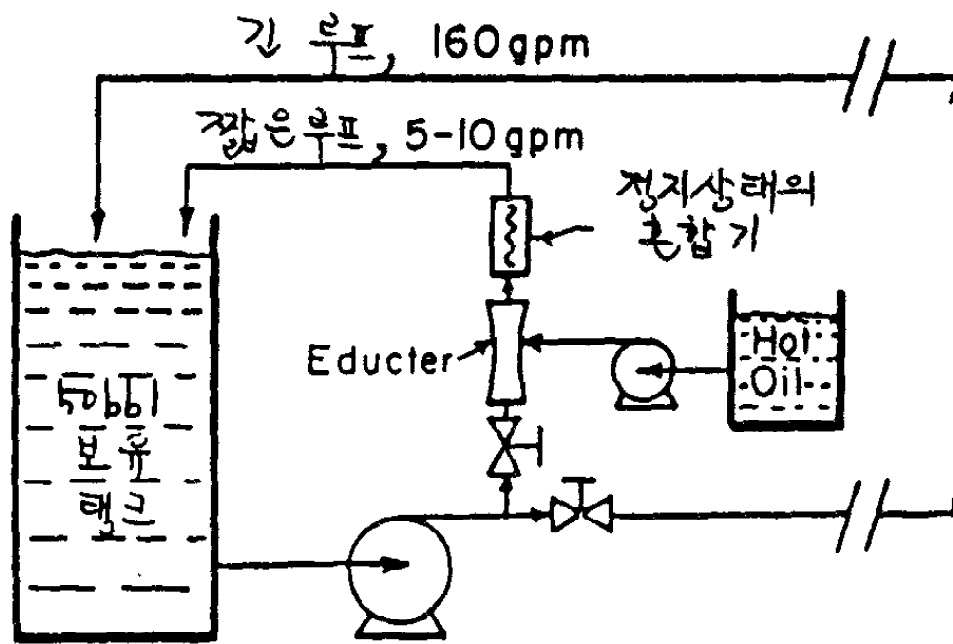
도면6



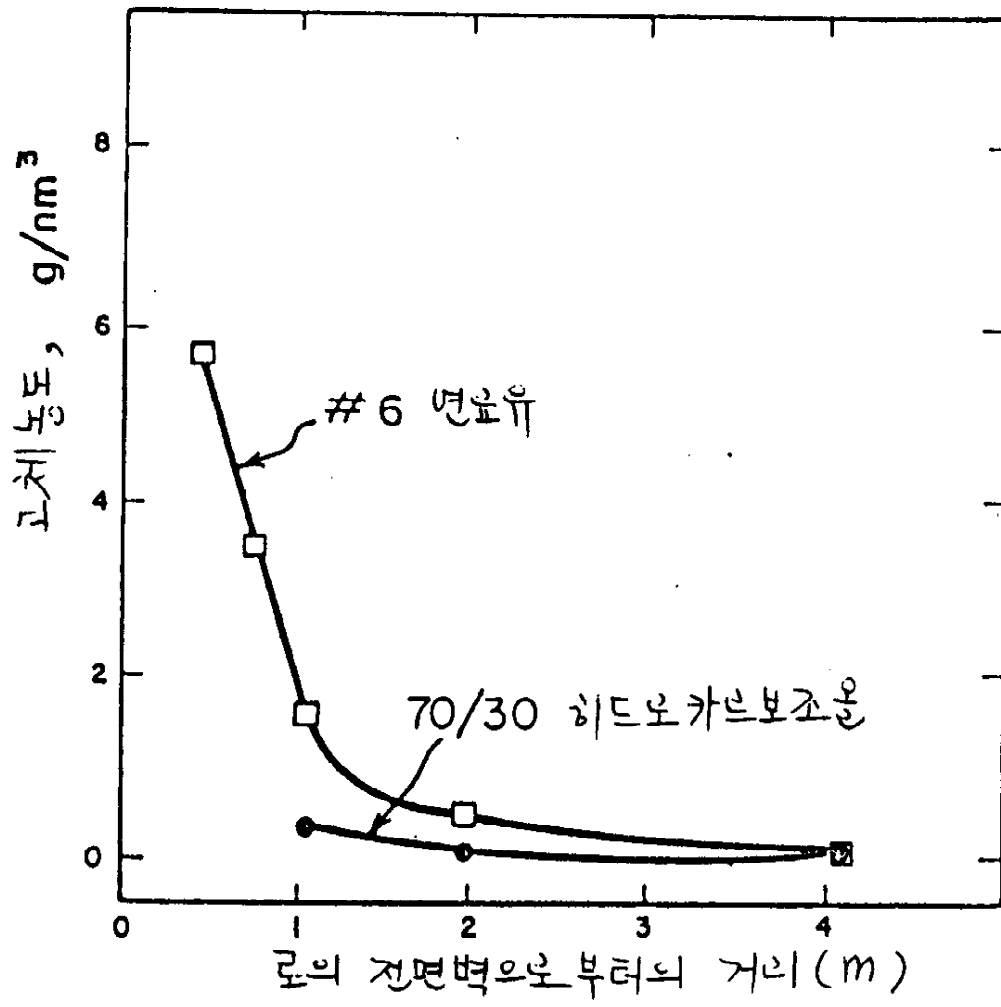
도면7



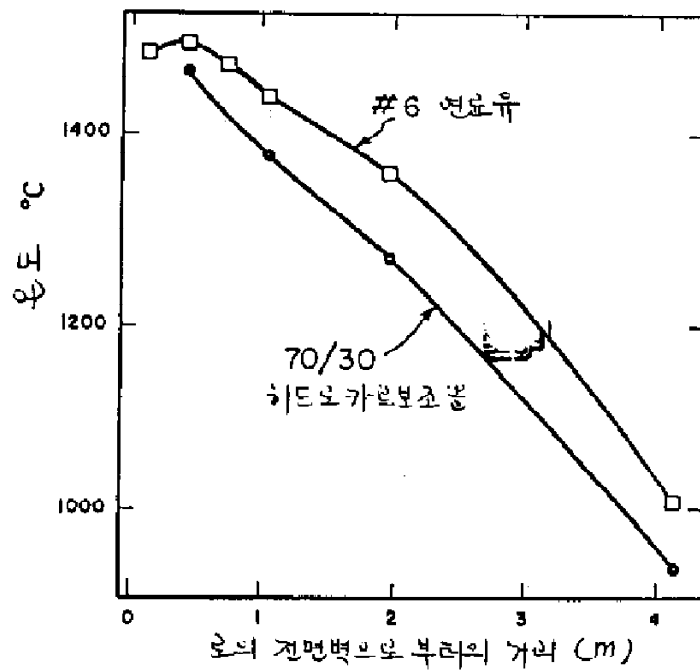
도면8



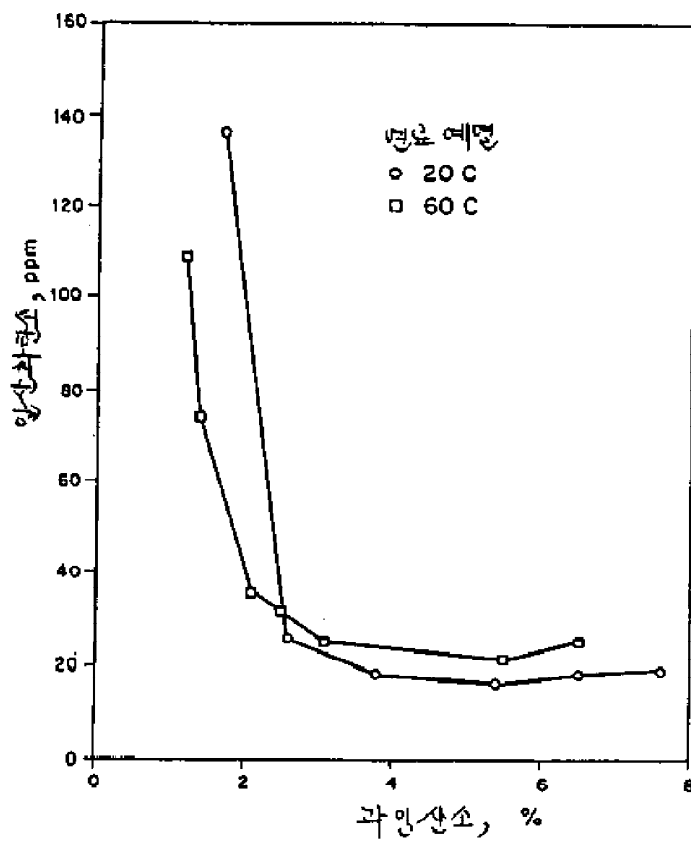
도면9



도면 10



도면 11



도면 12

