(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C10G 7/10 (2006.01)
C10G 75/02 (2006.01)
C10G 9/16 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0032194
(43) 공개일자 2006년04월14일

(21) 출원번호 10-2006-7000381
(22) 출원일자 2006년01월06일
번역문 제출일자 2006년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2004/001608
국제출원일자 2004년06월25일
(87) 국제공개번호 WO 2005/014758
국제공개일자 2005년02월17일

(30) 우선권주장 03/08250 2003년07월07일 프랑스(FR)

(71) 출원인 아르끄마
프랑스 92800 뿌또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자 윙블로 프란시스
프랑스 에프-64300 란느쁠라 루뜨 드 뚜 720

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 정유 설비에서의 나프텐산에 의한 부식 방지 방법

요약

본 발명은, 하기 화학식의 화합물을 사용하는 것을 포함하는 나프텐산으로 인한 정제 장치의 부식 방지 방법에 관한 것이다:

HS-B-COOR (I)

[식에서, B = 포화 2가 1-18C 탄화수소, R = H, 알칼리 또는 알칼리 토금속, 암모늄, 선형 또는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 1-18C 인 아릴알킬 라디칼].

명세서

기술분야

본 발명은, 정유설비 중 산성 원유 (crude oil)의 처리 분야에 관계된다. 본 발명의 보다 구체적 주제는, 특정 황 화합물을 사용함을 포함하는, 산성 원유를 처리하는 정유 플랜트의 부식에 대항하는 방법이다.

배경기술

정유설비는, 이들이 특정한 '산성' 원유 처리에 사용될 때 심각한 문제에 직면할 수 있다. 이들 산성 원유는, 이러한 매우 특정한 부식 현상의 원인이 되는 나프텐산을 본질적으로 포함하는데, 이는, 상기 현상이 전류의 비전도체인 액체 매질 내에서 발생하기 때문이다. 이러한 나프텐산은, 하나 이상의 카르복시기를 가지는 포화 고리형 탄화수소에 해당한다. 석유 원유의 산도는, Standard ASTM D 664-01에 따른 표준화 방법에 의해 표시된다. 이는, 1g의 원유를 중화하는데 필요한 KOH의 mg으로 표시되며, TAN (Total Acid Number)으로 일컬어진다. 당 기술 분야에서, 0.2 초과의 TAN을 가지는 원유는 산성으로 불리며, 정유설비 플랜트의 손상을 도모할 수 있다.

이러한 부식 반응은, 일례로 문제시되는 플랜트 벽의 금속 성질 및 온도, 탄화수소의 공간 속도 및 기체-액체 계면의 존재와 같은 국부 조건에 크게 의존한다. 따라서, 이러한 주제에 대한 상당한 연구 이후에도, 정유업자들은, 부식 반응의 정도 및 그 위치를 예측하는데 상당한 어려움에 부딪친다.

이러한 부식 문제에 대한 산업적 해결 방안의 하나는, 특히 크로뮴 및 몰리브데늄과 철의 합금인 스테인리스 스틸로 만들어진 장치를 사용함을 포함한다. 그러나, 이 방안은, 막대한 자본 비용 때문에 광범위하게 사용되지 못한다. 또한, 상기 선택은, 보통 사용되는 카본 스틸에 비해 스테인리스 스틸이 열악한 기계적 특성을 나타내며 적절한 하부구조를 요구하기 때문에, 정유설비의 설계 동안 바람직하게는 숙고되어야만 한다.

산성 원유 처리에서 이러한 기술적 문제의 존재는, 따라서 이들 원유가 표준 원유에 비해 보통 저가로 정유업자에게 팔리게 되는 결과를 낳는다.

산성 원유 처리 문제의 다른 해결 방안으로 실제 정유업자에 의해 사용되는 것은, 이를 다른 비산성 (nonacidic) 석유 원유로 희석함을 포함하며, 이에 따라 일례로 0.2 미만의 TAN 임계치를 가지는 낮은 평균 산도를 수득할 수 있다. 이 경우, 나프텐산의 농도는, 허용 가능한 정도의 부식만큼을 생성하도록 충분히 낮게 된다. 그러나, 이러한 방법은 한정된 가능성을 가질 뿐이다. 이는, 일부 산성 원유가 2 초과의 TAN 값을 가짐으로써, 정유설비에 도입되는 총 원유 부피의 최대 10% 까지의 상한선으로 이들이 사용될 수 있을 뿐이다. 또한, 이들 산성 원유와 원유의 혼합물 일부는 가끔 목적하는 효과의 반대를 나타내는데, 즉, 나프텐산에 의한 부식 반응이 촉진되는 것이다.

이러한 부식 문제에 대항하는 다른 방법은, 처리할 산성 원유에, 문제가 되는 플랜트의 금속 벽에 대한 공격을 억제 또는 예방하는 화학 첨가제를 도입하는 것이다. 이러한 방법은, 상기한 바와 같은 특정 스틸 또는 합금을 사용하는 것에 비해, 종종 매우 경제적이다.

Turnbull (Corrosion-November 1998, in Corrosion, volume 54, No. 11, 922 면)의 연구와 같은 실험실 연구는, 소량 (0.1% 정도)의 HS (하이드로겐 설파이드)를 원유에 가하여 나프텐산에 의한 부식을 감소시킴을 개시한다. 그러나, 이러한 방안은, 주변 온도에서 기체인 HS가 맹독성으로, 이의 누출은 매우 심각한 결과를 낳고 따라서 그 사용이 제한된다는 점에서, 정유설비에 적용 불가능하다. 또한, 고온에서 HS 자체가 강 부식성화하여, 정유설비 다른 부분에서의 일반적 부식을 악화시키는 결과를 가져올 것이다.

US 5 182 013 특허는, 상기한 바와 같은 부식 문제 해결을 위해, 다른 황 화합물, 즉 6 내지 30 개의 탄소원자의 알킬 라디칼을 함유한 폴리설파이드의 사용을 개시한다.

보다 최근에, 황 및 인 기재의 부식 억제제의 사용이 또한 개시되어 왔다.

따라서, EP 742 277 특허는, 트리알킬포스페이트 및 유기 폴리설파이드 조합의 억제 효과를 개시한다. US 5 552 085 특허는, 유기티오포스페이트 또는 유기티오포스파이트와 같은 티오포스포러스 화합물의 사용을 추천한다. AU 693 975 특허는, 수산화칼슘으로 중화된 트리알킬 포스페이트 및 황화 페놀의 인산 에스테르의 혼합물을 억제제로 개시한다.

그러나, 유기인 화합물은, 그 맹독성 때문에 취급이 매우 어렵다. 또한, 이는, 상압 및 진공 증류에서 비롯되는 탄화수소 분획의 정제를 위해 구비된 수처리 촉매에 대해 독성이다. 이러한 최소 2가지의 이유만으로도, 정유 분야에서 이들을 사용하는 것은 바람직하지 않다.

발명의 상세한 설명

놀랍게도, 이제 카르복시 작용기 및 메르캅탄 작용기 모두를 가지는 특정 황 화합물의 사용이, 유기 폴리설파이드에 비해 더 효과적으로, 또한 인 억제제를 추가로 도입할 필요가 없이 나프텐산에 의한 부식을 억제함을 발견하였다.

본 발명의 주제는 따라서, 정유 플랜트 금속 벽의 나프텐산에 의한 부식 대항 방법이며, 이는, 플랜트에서 처리되는 탄화수소 스트림에, 하기 식의 화합물 유효량을 첨가하는 것을 특징으로 한다;

HS-B-COOR (I)

(식 중,

B는, 1 내지 18 개, 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소원자를 포함하며, 선형 또는 분지형의 비고리 (acyclic), 또는 고리형일 수 있는 포화 2가 탄화수소 라디칼을 나타내고,

R은, 수소 원자 또는 알칼리 또는 알칼리 토금속 또는 암모늄기 또는 알킬 (선형 또는 분지형), 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼을 나타내며, 상기 라디칼은 1 내지 18 개, 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소원자를 가지며, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 가진다).

바람직한 다른 형태에서, 화학식 (I)의 화합물로, 식 HS-CH_2-COOH의 티오글리콜산, 또는 그 에스테르의 하나, 바람직하게는 지방족 에스테르를 사용한다.

특히 유리한 구현예에서는, 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, 이소옥틸 티오글리콜레이트 또는 메틸 티오글리콜레이트를 사용한다.

정유 플랜트에서 처리되는 탄화수소 스트림에 첨가되는 화학식 (I) 화합물의 양은, 보통 10 내지 5000ppm, 바람직하게는 50 내지 500ppm의 범위일 수 있는, 탄화수소 스트림의 중량에 대한 상기 화합물의 농도에 해당한다 (황의 당량으로 표시). 이러한 농도 범위를 벗어나지 않으면서, 본 발명의 방법 개시 당시에는 높은 함량으로, 그리고 이후 상기 함량을 유지 용량으로 줄일 수 있다.

본 발명의 방법은 유리하게는, 0.2 초과, 바람직하게는 2 초과의 TAN을 가지는, 특히 원유인 탄화수소 스트림의 처리를 가능하게 한다.

본 방법이 실시되는 온도는, 나프텐산에 의한 부식 반응이 일어나는 온도에 해당하며, 보통 200 내지 450℃, 보다 특별하게는 250 내지 350℃ 사이이다.

화학식 (I)의 화합물은, 전반적인 부식의 처리를 위해 플랜트의 실제 주입구 (처리할 탄화수소 스트림과 동시에), 또는 국부적 처리를 위해 부식 반응이 일어나는 플랜트의 일부에서 탄화수소 스트림에 가할 수 있다. 이러한 첨가는, 탄화수소 내 첨가제의 양호한 분산 및 주입 속도의 조절을 제공하는 당업자에 공지된 임의의 수단, 일례로 노즐 또는 믹서를 사용하여 실시 가능하다.

"본 발명에 따른 방법으로 그 부식을 방지할 수 있는 정유 플랜트의 금속벽" 이란 표현은 처리할 산성 탄화수소 스트림과 접촉가능한 모든 벽을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 상기 표현은, 상압 및 진공 증류탑과 같은 플랜트에 적합한 내부 벽 뿐 아니라, 이의 플레이트 또는 패킹과 같은 이들 내부 부품의 표면, 또는 이의 주변 부품, 예컨대 배출 및 유입 라인, 펌프, 예열 소결로 또는 열 교환기에도, 이들 부품이 200 내지 450℃ 의 국소 온도에 도달하는 한, 동일하게 적용될 수 있다.

본 발명에 따른 방법에 의해 처리될 탄화수소 스트림의 비제한적 예로서, 석유 원유, 상압 증류 잔사유, 상압 및 진공 증류로부터 생성된 가스유 분획, 및 진공 증류로부터 생성된 진공 증류액 및 잔사유를 언급할 수 있다.

하기 실시예는 오로지 본 발명을 예증하기 위해 주어지며, 발명의 범위를 한정하기 위한 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예에서, 부식 시험 (그 조건은 하기에 주어짐) 을 실시한다.

실시예

부식 시험의 설명:

본 시험에서는, 금속 표면을 대신한 철 분말, 및 산성 조 스트림(crude stream)을 대신한, 나프텐산 혼합물이 용해된 광유를 이용하였다. 이들 반응물의 특징은 다음과 같다:

- 밀도가 0.838 인 백색 광유(white mineral oil),

- 입자 크기가 -40+ 70 메쉬 (즉, 약 212 내지 425 ㎛) 인 구형 철 입자로 이루어진 분말,

- 비등점이 270 내지 324℃ 이고 평균 몰질량이 244 g/몰인, 10 내지 18 개 탄소 원자의 나프텐산 혼합물.

하기를, 적하 깔때기, 수냉각 환류 응축기, 교반 시스템 및 온도 측정 시스템을 갖춘 150 ml 유리 반응기에 도입하였다:

- 70 ml (즉, 58.8 g) 의 광유,

- 2 g 의 철 분말,

- 2.8 g 의 나프텐산 혼합물.

반응 혼합물의 초기 TAN 은 10 이었다.

산화 반응을 방지하기 위해, 상기 반응물들을 건조 질소 대기하, 250℃ 온도에서 2 시간 접촉시켰다.

시험 말미에, 샘플을 회(ash)로 전환하고, 산성 수용액 중의 잔류물을 취한 다음, 플라스마 토치(plasma torch)를 이용하여 정량하는 종래의 방법에 의해 매질에 용해된 철 농도를 측정하였다.

용해된 철의 상기 농도 (ppm 으로 표시) 는 광유 중에 존재하는 나프텐산 혼합물에 의해 유발된 철 분말의 부식율에 정비례하였다.

실시예 1 (비교): 억제제 부재 하의 참조 시험

화학식 (I) 의 화합물을 첨가함이 없이, 상술한 시험을 2회 실시하였다.

그 결과를 하기 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

	용해된 철의 농도 (ppm)
시험 1	180
시험 2	227
평균	203.5

실시예 2: 티오글리콜산 유도체 존재 하의 시험

반응기 충전 중에 티오글리콜산으로부터 유도된 화학식 (I) 의 화합물을 광유에 첨가하여, 실시예 1 을 반복하였다. 반응기 내에 존재하는 광유 중 황 농도가 500 중량ppm 에 대응하도록 상기 유도체의 함량을 계산하였다.

하기 표 2 에 정리된 결과를 수득하였다.

나프텐산 혼합물에 의해 유발된 부식 억제율 또한 하기 표에 나타내었다. 상기 억제율은 백분율로 표시하였고 하기 식에 의해 정의된다:

$$\text{억제율 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{억제제를 포함한 [철]}}{\text{억제제를 불포함한 [철]}}\right) \times 100$$

[식에서, [철] 은 억제제 포함 또는 불포함하여 측정된, 용해된 철의 농도이고, 억제제 불포함 철의 농도는 실시예 1 에 따라 203.5 ppm 에 해당한다].

[표 2]

화학식 (I) 의 화합물	용해된 철의 농도 (ppm)	억제율(%)
티오글리콜산 ($HS-CH_2-COOH$)	< 0.2	> 99.9
메틸 티오글리콜레이트	45	78
이소옥틸 티오글리콜레이트	9	96
2-에틸헥실 티오글리콜레이트	11	95

실시예 3: 화학식 $HS-CH_2-CH_2-COOMe$ 의 메틸 메르캅토프로피오네이트 존재 하의 시험

티오클리콜산 유도체를, 역시 매질 중 황 500 ppm 에 대응하는 함량의 메틸 메르캅토프로피오네이트로 대체하여, 실시예 2 를 반복하였다.

시험 말미에, 118 ppm 에 해당하는 철의 농도, 즉 억제율 42% 를 측정하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

나프텐산으로 인한 정유 플랜트 금속벽의 부식을 방지하는 방법으로서, 상기 플랜트에 의해 처리될 탄화수소 스트림에 하기 화학식의 화합물 유효량을 첨가하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

HS-B-COOR (I)

[식에서:

- B 는 선형 또는 분지형의 비고리형 또는 고리형일 수 있는 포화 2가 탄화수소 라디칼을 나타내며, 이는 1 내지 18 개 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4 개 탄소 원자를 포함하고;

- R 은 수소 원자, 또는 알칼리 또는 알칼리 토금속, 또는 암모늄기, 또는 알킬 (선형 또는 분지형), 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼을 나타내며, 상기 라디칼은 1 내지 18 개 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10 개 탄소 원자, 및 임의의 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물로서, 티오글리콜산 또는 이의 에스테르 중 하나, 바람직하게는 지방족 에스테르를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, 이소옥틸 티오글리콜레이트 또는 메틸 티오글리콜레이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물의 양이, 탄화수소 스트림의 중량에 대하여, 황의 당량으로 표현했을 때 10 내지 5000 ppm, 바람직하게는 50 내지 500 ppm 범위의 농도에 해당하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 처리할 탄화수소 스트림의 TAN 이 0.2 초과, 바람직하게는 2 초과인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 200 내지 450℃ 의 온도, 더 구체적으로 250 내지 350℃ 의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 처리할 탄화수소 스트림이 석유 원유, 상압 증류 잔사유, 상압 및 진공 증류로부터 생성된 가스유 분획, 및 진공 증류로부터 생성된 진공 증류액 및 잔사유 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.