(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0017242
(43) 공개일자 2018년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 17/02 (2006.01) *B01J 31/04* (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 17/02 (2013.01)
B01J 31/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7003975(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년09월17일
심사청구일자 2018년02월12일
(62) 원출원 특허 10-2012-7009255
원출원일자(국제) 2010년09월17일
심사청구일자 2015년09월08일
(85) 번역문제출일자 2018년02월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/049211
(87) 국제공개번호 WO 2011/035085
국제공개일자 2011년03월24일
(30) 우선권주장
12/563,583 2009년09월21일 미국(US)

(71) 출원인
날코 컴퍼니
미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨스트 딜 로드 1601
(72) 발명자
가르시아, 주안 엠. III세
미국 77478 텍사스, 슈가 랜드, 싸이프레스 런 드라이브2015
로르도, 사무엘 에이.
미국 77450 텍사스, 케티, 라벤 오크 코트 1726
브라덴, 미셸 엘.
미국 77479 텍사스, 슈가 랜드, 세인트 아이브즈 스트리트 4123
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **원유에서 금속 및 아민을 제거하는 개선된 방법**

(57) 요 약

원유에 락트산, 말산 및 이들의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 하이드록시카복실산의 유효 금속 제거량을 첨가하는 단계; 상기 원유에 세척수를 첨가하는 단계; 상기 원유, 산 및 세척수를 혼합하여 에멀션을 형성하는 단계; 및 상기 에멀션을 수성상 및 감소된 금속 함량을 갖는 원유로 분리하는 단계를 포함하는 원유로부터 금속 및 아민을 제거하는 방법.

(52) CPC특허분류
B01J 31/26 (2013.01)
C10G 2300/202 (2013.01)
C10G 2300/205 (2013.01)
C10G 2300/80 (2013.01)
C10G 2300/805 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

원유에 말산 또는 이의 염의 약 40% 내지 약 70% 수용액을 첨가하는 단계; 상기 원유에 세척수를 분리하여 첨가하고 상기 원유, 산 및 세척수를 혼합하여 에멀션을 형성하는 단계; 및 상기 에멀션을 수성상 및 감소된 금속 및/또는 아민 함량을 갖는 원유로 분리하는 단계를 포함하고,

상기 말산 또는 이의 염은 상기 세척수의 상류에서 상기 원유에 첨가되는 원유로부터 금속 및/또는 아민을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 말산 또는 이의 염은 임의의 탈염 장치에 도착하기 전에 상기 원유에 첨가되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속은 칼슘인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 분리된 수성상의 pH는 약 3 내지 6인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 원유 또는 상기 세척수에 하나 이상의 항유화제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 원유 또는 상기 세척수에 하나 이상의 부식 억제제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 원유 또는 상기 세척수에 말산 및 락트산을 함유하지 않는 하나 이상의 금속 착화제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 하나 이상의 부식 억제제가 상기 세척수에 첨가되는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 에멀션은 정전 병합(electrostatic coalescence)을 사용하여 분리되는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 원유는 석유계 원유인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 석유계 원유는 도바 원유(Doba crude)를 포함하는 방법.

청구항 12

(ⅰ) 원유를 제공하는 단계;

(ⅱ) 상기 원유에 세척수를 첨가하는 단계;

(ⅲ) 상기 원유와 상기 세척수를 혼합하여 에멀션을 형성하는 단계; 및

(ⅳ) 상기 에멀션을 분리하여 수성상과 감소된 금속 및/또는 아민 함량을 갖는 원유를 제공하는 단계를 포함하

고,

상기 개선은 말산 또는 이의 염의 약 40% 내지 약 70% 수용액을 상기 세척수의 첨가와 분리하여 상기 원유에 첨가하는 단계를 포함하고, 상기 말산 또는 이의 염은 상기 세척수의 상류에서 상기 원유에 첨가되는, 원유로부터 금속 및/또는 아민을 제거하기 위한 정유 탈염 공정.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 원유에 첨가되는 상기 말산 또는 이의 염의 량은 500 ppm 내지 2,000 ppm인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정유 탈염 공정(refinery desalting processes)에서 수용할 수 없을 정도로 높은 농도의 금속을 포함하는 석유계 원유(petroleum crudes)로부터 상기 금속, 특히 칼슘을 제거하는 공정에 관한 것이며, 여기서 특정 하이드록시카복실산이 세척수가 아닌 원유에 첨가된다.

배 경 기 술

[0002] 몇몇의, 그러나 점차 중요해지는 석유계 원유 공급 원료들은 철과 칼슘과 같은 금속들을 그것을 종래의 정유 기술을 사용하여 처리하는 것을 불가능하게 하거나 어렵게 하는 농도로 포함한다. 예를 들어, 특정 문제를 일으키는 칼슘 오염물은 유기금속적으로 결합된 화합물(organometallically-bound compounds)인 비포르피린(non-porphyrin)의 형태를 취할 수 있다. 이러한 칼슘 함유 화합물 중 한 부류는 칼슘 나프테네이트 및 이의 동족열을 포함한다. 이러한 유기 칼슘 화합물은 일반적인 탈염 공정에 의해서는 공급 원료로부터 분리되지 않으며, 종래의 정유 기술에서 그것은 코커 퍼니스 파울링(coker furnace fouling)을 일으킬 수 있고, 금속으로 인해 잔류 연료가 사양을 벗어나게 할 수 있으며, 수소처리 촉매(hydroprocessing catalyst)의 매우 빠른 불활성화를 초래할 수 있다. 부적절하게 높은 농도의 칼슘 화합물을 나타내는 공급 원료의 일 예는 서아프리카 도바 원유(West African Doba crudes)이다.

[0003] 정유 탈염 공정에서 원유로부터 칼슘 및 철을 포함하는 금속을 제거하는 것을 촉진하기 위한 하이드록시카복실산의 사용은 미국 특허 제4,778,589호 및 제4,789,463호에 각각 개시되어 있다.

[0004] C_2-C_4 하이드록시카복실산을 포함하는 다양한 산을 세척수가 원유에 접촉하기 전에 상기 세척수에 첨가하여, 정유 탈염 공정에서 원유로부터 금속을 제거하는 방법은 미국 특허 제7,497,943에 개시되어 있다.

[0005] 다양한 킬란트(chelant)를 세척수의 첨가 전에 원유에 첨가하여 정유 탈염 공정에서 원유로부터 철을 제거하는 방법은 미국 특허 제5,080,779호에 개시되어 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은 종래의 원유 탈염 조작에서 락트산(lactic acid) 및 말산(malic acid)을 포함하는 하이드록시카복실산과 세척수를 분리하여 원유에 첨가하는 것이 상기 원유로부터 아민 그리고 결합 및 비결합 금속 오염물질(bound and unbound metal contaminant), 특히 칼슘을 효과적으로 제거할 수 있음을 예기치 않게 발견하였다.

[0007] 따라서, 일 실시예에서, 본 발명은 원유에 락트산, 말산 및 이들의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 하이드록시카복실산의 유효 금속 제거량(effective metal removing amount)을 첨가하는 단계; 상기 원유에 세척수를 첨가하는 단계; 상기 원유, 산 및 세척수를 혼합하여 에멀션(emulsion)을 형성하는 단계; 및 상기 에멀션을 수성상(aqueous phase) 및 감소된 금속 함량을 갖는 원유로 분리하는 단계를 포함하는, 원유로부터 금속 및 아민을 제거하는 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 정제 원유 탈염 조작에서, 유중수적형(water-in-oil, w/o) 에멀션은 원유에 통상적으로 "세척수"라고 언급되는 물이 상기 원유를 기준으로 약 3~10 부피 퍼센트의 양으로 첨가되어 의도적으로 형성된다. 상기 세척수는 상기 원유에 첨가되고 잘 혼합되어 상기 원유 내의 염화물과 같은 불순물을 수성상으로 이동시킨다. 그 다음, 상기

w/o 에멀션은 탈염 장치로 펌핑되고, 여기서 작은 물방울이 점진적으로 큰 물방울로 병합되고, 최종적으로 오일과 그 아래에 있는 수성상의 비중 분리(gravity separation)에 의해 상 분리가 일어난다.

[0009] 탈염 장치는 보통 상기 탈염 장치에 전기장을 가하기 위한 전극과 함께 제공된다. 이것은 분산된 물 분자를 분극화시키는 역할을 한다. 그렇게 형성된 쌍극성 분자들은 증가된 인력을 가지고 반대의 전하를 띤 극들 사이에서 인력을 나타내며, 물방울 병합의 속도를 열 배에서 백 배까지 증가시킨다. 또한, 상기 물방울은 전기장에서 빠르게 이동하고, 이에 따라 병합을 더욱 향상시키는 무작위 충돌을 촉진한다.

[0010] 또한, 상기 탈염 장치는 일반적으로 용기 내에서 온도 및 압력을 각각 조절하기 위한 가열 수단 및 압력 조절 수단과 함께 제공된다. 통상적으로, 탈염 장치 온도는 약 200~300 °F로 유지된다. 열은 연속상(즉, 오일)의 점도를 낮추고 이에 따라 병합된 물방울의 침전을 촉진한다. 또한 그것은 상기 원유에 첨가되었을 수 있거나 자연적으로 발생하는 특정 유기 에멀션 안정화제를 용해시키는 벌크 오일(bulk oil)의 능력을 증가시킨다.

[0011] 탈염 장치 압력은 원유 또는 물의 기화를 막기에 충분할 정도로 높게 유지된다. 기화는 물이 탈염 장치를 떠나는 원유로 옮겨지게 한다. 운전 온도에서 탈염 장치 압력은 원유 또는 물의 증기압 중 어느 것이든 낮은 것보다 일반적으로 20 psi 정도 높아야 한다.

[0012] 상기 w/o 에멀션으로부터 상들이 분리되고 나서, 원유는 통상적으로 상기 탈염 장치의 상단에서 배출되어 원유 장치 내의 분류탑 또는 다른 정유 공정으로 보내진다. 수용성 금속염 화합물을 함유하는 수성상 및 침전물은 배출물로 배출된다.

[0013] 본 발명은 i) 원유를 제공하는 단계; ii) 상기 원유에 세척수를 첨가하고 혼합하여 에멀션을 형성하는 단계; iii) 상기 에멀션을 분리하여 수성상 및 감소된 금속 및 아민 함량을 갖는 원유를 제공하는 단계를 포함하는 개선된 정유 탈염 조작이며, 여기서 상기 개선은 말산, 락트산 및 이들의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 하이드록시카복실산의 유효 금속 제거량(effective metal removing amount)을 상기 세척수와 분리하여 상기 원유에 첨가하는 단계를 포함한다. 상기 하이드록시카복실산의 염은 예를 들어, 나트륨염 및 칼륨염과 같은 알칼리 금속염 및 암모늄염을 포함한다. 상기 "세척수와 분리하여"는 상기 세척수 첨가의 상류(upstream) 또는 하류(downstream)일 수 있는 별개의 첨가 지점(separate addition point)을 의미한다.

[0014] "원유"는 미정제 석유, 대기 또는 감압 잔사유, 이러한 미정제유 및 잔사유로부터 유래된 용매 탈아스팔트화 오일(solvent deasphalted oil), 셰일 오일(shale oil), 액화 석탄(liquefied coal), 선별된 타르 샌드(beneficiated tar sand) 등 및 이들의 혼합물을 포함하는 정유 조작에 사용되는 임의의 탄화수소 공급 원료를 의미한다. 상기 원유는 또한 용매, 항유화제, 부식 억제제 등을 포함하는 하나 이상의 처리 보조제로 처리될 수 있다. 실시예에서, 상기 원유는 석유계 원유이다. 일 실시예에서, 상기 석유계 원유는 도바 원유(Doba crude) 또는 도바 원유를 포함하는 원유 슬레이트이다.

[0015] 본 발명의 공정을 사용하여 제거하기에 적합한 금속은 칼슘, 철, 아연, 실리콘, 니켈, 나트륨, 칼륨, 바나듐 등 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 실시예에서, 상기 금속은 철 및 칼슘을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 금속은 결합 또는 비결합 형태의 칼슘이다.

[0016] 본 발명의 공정을 사용하여 제거하기에 적합한 아민은 모노에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N,N-다이메틸에탄올아민, 모르폴린, N-메틸 모르폴린, 에틸렌다이아민, 메톡시프로필아민, N-에틸 모르폴린, N-메틸 에탄올아민, N-메틸 다이에탄올아민 등 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0017] 상기 말산 및/또는 락트산은 수용액으로 첨가될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 수용액은 상기 산을 약 40 내지 약 70 중량 퍼센트로 포함한다.

[0018] 상기 말산 및/또는 락트산의 유효량은 상기 원유로부터 원하는 양의 금속 또는 아민 제거를 달성하기 위해 요구되는 산의 양이며, 이것은 산의 특성, 처리되는 원유 및 임의의 추가적인 공정 변수들을 고려하여 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 결정될 수 있다.

[0019] 일 실시예에서, 상기 원유에 첨가되는 상기 산의 양은 분리된 수용액에서 약 3 내지 약 6의 pH를 나타내기에 충분한 양이다.

[0020] 일반적으로, 약 1 내지 약 2,000 ppm의 하이드록시카복실산이 상기 원유에 첨가된다. 일 실시예에서, 약 10 내지 약 500 ppm의 하이드록시카복실산이 상기 원유에 첨가된다.

[0021] 일 실시예에서, 상기 하이드록시카복실산은 말산이다.

[0022] 상기 하이드록시카복실산은 부식 억제제, 항유화제, pH 조절제, 금속 착화제(metal complexing agent), 스케일 억제제(scale inhibitor), 탄화수소 용매 등을 포함하는 정유 탈염 공정에서 사용되는 하나 이상의 보조제들과 결합하여 사용될 수 있다. 상기 보조제들은 독립적으로 상기 원유에 첨가되거나, 상기 세척수에 첨가되거나, 상기 산 용액과 함께 제형화될 수 있다. 예를 들어, 항유화제 및 부식 억제제와 같은 지용성 보조제들은 상기 원유에 직접 첨가될 수 있는 반면, 수용성 보조제들은 상기 산들과 함께 제형화될 수 있거나 상기 세척수에 첨가될 수 있다.

[0023] 일 실시예에서, 하나 이상의 항유화제가 상기 원유 또는 상기 세척수에 첨가된다.

[0024] 일 실시예에서, 하나 이상의 부식 억제제가 상기 원유 또는 상기 세척수에 첨가된다.

[0025] 일 실시예에서, 하나 이상의 부식 억제제가 상기 세척수에 첨가된다.

[0026] 일 실시예에서, 상기 하이드록시카복실산은 부식 억제제 함유 세척수의 상류에서 상기 원유에 첨가된다.

[0027] 일 실시예에서, 상기 하이드록시카복실산은 부식 억제제 함유 세척수의 하류에서 상기 원유에 첨가된다.

[0028] 일 실시예에서, 말산 및 락트산을 함유하지 않는 하나 이상의 금속 착화제가 상기 원유 또는 상기 세척수에 첨가된다.

[0029] 금속 착화제는 금속 이온을 배위결합시키거나 착물화하는 광범위한 부류의 화학물질들을 포함한다. 대표적인 금속 착화제는 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), 글리콜산, 글루콘산, 티오글리콜산, 타르타르산, 만델산, 시트르산, 아세트산, 옥살산, 나이트롤로트라이아세트산(NTA), 에틸렌다이아민(EDA), 메탄설폰산, 말론산, 숙신산, 말레산, 다이티오카바메이트 및 고분자 다이티오카바메이트 등 및 이들의 염을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 대표적인 정유 응용에서, 약 70 ppm의 칼슘을 함유하는 원유는 예열 교환기를 포함하는 예열 트레인(preheat train), 상기 예열 트레인의 혼합 밸브 다운스트림(mix valve downstream) 및 정전 탈염장치(electrostatic desalter)를 포함하는 종래의 탈염 조작에서 처리된다. 약 20% (30,000 bbls)의 도바 원유를 함유하는 150,000 bbl/일 이상의 원유가 처리된다. 부식 억제제와 함께 처리되는 세척수는 약 5% (7,500 bbl/일)의 비율로 원유 스트림에 첨가된다. 하이드록시카복실산의 50% 수용액은 세척수의 상류에서 약 2,000 내지 약 3,500 gal/일의 투여 비율로 원유 충진물(crude charge)에 첨가된다. 상기 혼합 밸브에 의해 형성된 원유 에멀션은 상기 탈염 장치에서 정전 병합(electrostatic coalescence)에 의해 분리되어 상기 원유로부터 칼슘을 약 95%까지 제거한다.

[0031] 상술한 내용은 하기의 실험예를 참조하여 보다 명확히 이해될 것이며, 하기 실험예는 설명의 목적으로 제시된 것이지 본 발명의 범위를 제한하려는 의도가 아니다.

[0033] 실험예 1

[0034] 톨루엔 내 50 중량 퍼센트의 원유 용액을 180 °F에서 약 20분 동안 가열한 후에, 가열된 원유 샘플을 10 중량 퍼센트의 하이드록시카복실산 수용액과 혼합하였다. 혼합물을 가열하고 약 30분 동안 흔들었다. 추출 사이클이 완료될 때, 즉시 상기 샘플을 10분 가열 사이클로 잠시 동안 가열하였다. 그 후에 분별 깔대기에서 상 분리가 일어나도록 하였다. 회수된 상들의 칼슘 및 철 함량을 ICP 분석으로 측정하였다. 그 결과를 표 1에 요약하였다.

표 1

[0035]

처리제	없음	하이드록시카복실산, 1.54 몰당량	하이드록시카복실산, 2.47 몰당량
칼슘 제거	8.3ppm	94.3%	93%
철 제거	35 ppm	70%	70%

[0036] 본 발명을 대표적이고 예시적인 실시예와 관련하여 상술하였으나, 이러한 실시예로 본 발명을 포괄하거나 제한하려는 의도가 아니다. 오히려, 본 발명은 첨부된 청구항들에 의하여 정의되는 바와 같이, 본 발명의 사상 및

범위에 포함되는 모든 대체물, 변형물 및 등가물을 포함하는 것으로 의도된다.