(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0084172
(43) 공개일자 2016년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 21/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 21/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0000746
(22) 출원일자 2015년01월05일
심사청구일자 2015년01월05일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
강정원
서울특별시 송파구 중대로 24, 210동 303호 (문정동, 훼미리아파트)
강성신
광주광역시 광산구 첨단중앙로181번길 88-16, 502동 406호 (월계동, 첨단라인5차아파트)
(74) 대리인
이처영, 장제환

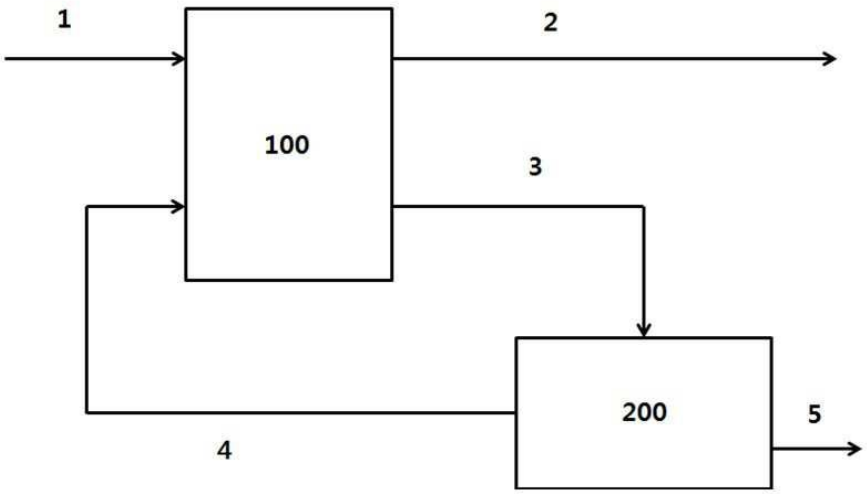
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산의 제거방법**

(57) 요 약

본 발명에 의한 고산도 원유 또는 탄화수소 유분에서 유기산을 제거하는 방법은 고산도 원유 또는 탄화수소 유분과 액-액 상평형을 이루는 디올 화합물을 이용해 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 디올 화합물로 유기산을 추출하여 고산도 원유 또는 탄화수소 유분에서 유기산을 제거함으로써 산도가 높은 원유 및 탄화수소 유분으로부터 유기산을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기산을 제거함으로써 생기는 불순물 및 에멀젼이 생기지 않고, 첨가제의 회수가 가능하며, 저온 저압에서 추출이 가능하다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G01201406010485

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 [RCMS]해양 기회원유 생산을 위한 Flow assurance 기술 및 Topsixe용 유기산/칼슘 제거 Process 원천기술개발_10045068

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산의 제거방법:

(a) 유기산을 포함하는 원유 또는 탄화수소 유분에 디올 화합물을 혼합하여 유기산을 추출하는 단계;

(b) 상기 혼합물의 액체-액체 상분리를 통해 원유 또는 탄화수소 유분과 유기산 함유 디올 화합물을 분리하는 단계; 및

(c) 유기산 함유 디올 화합물로부터 유기산을 제거하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 디올 화합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고산도 원유 또는 탄화수소 유분은 TAN(Total Acid number)이 1 이상인 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계는 유기산 함유 디올 화합물을 결정화시켜 유기산을 제거하는 유기산의 제거방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

유기산이 제거된 디올 화합물을 리사이클링시켜 상기 (a) 단계에 투입하는 단계를 추가로 포함하는 유기산의 제거방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 디올 화합물은 고상 또는 액상인 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 디올 화합물의 첨가량은 상기 원유 또는 탄화수소 유분의 0.1 내지 5배(중량비)인 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계는 디올 화합물의 녹는점~끓는점의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 (a) 단계는 60~90?의 온도에서 10분~5시간 동안 100~2000rpm의 교반속도 조건하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 60~90?의 온도에서 10분~2시간 동안 교반하지 않고 수행하는 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계는 상기 디올 화합물의 녹는점 10? 미만의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 유기산의 제거방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산의 제거방법 에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고산도 원유 또는 탄화수소 유분과 액-액 상평형을 이루는 디올 화합물을 이용해 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산을 추출하여 고산도 원유 또는 탄화수소 유분에서 유기산을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 원유 중에서 일반 원유와 구성 성분 및 성상이 아주 다르면서 소량 채굴 생산되는 원유를 기회원유(opportunity crude)라고 하는데, 산지에 따라 명칭을 구분하여 부른다. 예를 들면, 아프리카 수단산 기회원유를 다 블렌드(Dar Blend)라고 부르고, 챠드산 기회원유를 도바 블렌드(Doba Blend)라고 부르는데 다 블렌드와 도바 블렌드는 거의 유사한 성질을 가지고 있다.

[0003] 원유 내 유기산 성분은 주로 나프텐산(Naphthenic acid: 이하 “NA”라고도 한다) 형태로 존재하며 차드 등의 서부 아프리카산 원유(도바(Doba)), 북해산 원유(그리폰), 캐나다 원유(신크루드) 등의 유정에서 기존의 원유에 비해 높은 산도의 원유가 생산되고 있다.

[0004] 이러한 산도가 높은 원유는 원유 처리, 저장 시설 및 증류 공정에서 부식 및 설비 고장을 야기하며 제품의 품질을 낮게 하는 원인이 된다. 부식으로 인한 문제는 기존의 원유 처리 시설의 교체를 필요로 하고, 부식으로 인해 생성된 금속화합물은 수송관 내에서 고체 상태로 막힘을 야기한다.

[0005] 나프텐산(naphthenic acid)은 사이클로 펜탄 구조 가지고 고분자량의 카복실산으로서, 원유가 생산되는 지역에 따라 다양한 성상을 가지고 있기 때문에 나프텐산의 물성 및 처리방법을 결정하는데 어려움을 가지고 있다. 이러한 이유로 산도가 높은 원유는 저급원유로 취급되어 산도가 낮은 원유에 비해 낮은 가격으로 거래가 이루어지고 있고, 고산도 원유로부터 유기산을 제거하는 기술이 주목을 받고 있다.

[0006] 원유 내 유기산의 농도를 나타내는 방법으로서 가장 널리 쓰이는 방법은 TAN(Total acid number, mg KOH/g)으로 나타내는 것인데, 이는 원유 1그램을 적정하는데 필요한 수산화칼슘(KOH)의 밀리그램으로, 한국산업규격 KS M ISO 6619, KS M ISO 6618을 이용하여 구할 수 있다. 일반적으로 원유 내에서 유기산의 처리를 통해 원유의 TAN 값은 낮아지며, 일반적으로 TAN 1 이상의 원유는 부식성이 있다고 할 수 있다.

[0007] 종래의 기술은 원유의 산가를 낮추기 위하여 염기성 물질을 이용하여 원유내의 나프텐산을 중화하거나 알코올을 사용하는 에스테르 전환 및 촉매를 이용한 카르복실산 작용기의 처리를 이용하여 원유를 산도를 낮추는 방법을 사용한다.

[0008] 대한민국 등록특허 제10-1040966호는 알칼리 토금속 양이온 또는 전이금속 양이온이 실리케이트 혹은 알루미네이트 등의 음이온과 결합한 촉매를 이용하여 유기산의 탈탄산 반응으로 산도를 낮추는 반응을 개시하고 있다. 화학반응을 이용하여 산을 제거하기 때문에 높은 반응온도(250?)가 필요하며, 금속촉매가 나프텐산과 반응하여 생성된 나프텐산염 불순물 문제가 존재한다.

[0009] 유럽등록특허 제1066360B1호는 고분자량의 알킬옥시아민을 이용하여 수성 상으로 나프텐산을 추출하는 방법을 제시하고 있으나 수성 상으로 분리함으로써 에멀젼이 형성되며, 생성된 아민-나프텐산염이 유분상으로서 불순물로 잔류하는 문제가 존재한다.

[0010] 미국등록특허 제5910242호는 유분상에 존재하는 나프텐산을 수소처리하여 탄화수소로 변환하는 방법을 제시하였다. 불순물이 형성되지 않는 장점을 가지고 있으나 반응온도가 200~370?이고 반응압력이 273~13900kPa인 반응조건을 만족하기 위한 설비가 필요하다.

[0011] 미국공개특허 제20060054538 A1호는 알칼리토금속 및 암모늄 수산화 염을 이용하여 탄화수소 유분상의 유기산을 중화하는 방법을 제시하였다. 하지만 형성된 에멀전을 완벽히 제거하지 못하는 문제점을 가지고 있다.

[0012] 미국등록특허 제2769768호는 저분자량의 알콜과 암모니아를 이용하여 유분상에 존재하는 나프텐산을 제거하는 방법을 제시하였다. 하지만 산 추출효율이 최대 66%로서 낮은 추출 효율을 보이고 있다.

[0013] 미국등록특허 제2808431호는 메탄올, 프로판올, 물, 암모니아를 이용한 추출제를 사용하여 유분상에 존재하는 나프텐산을 제거하였지만 유분상에 나프텐염이 생성되며, 유분상에 에멀젼을 형성하는 문제점이 존재한다.

[0014] 미국등록특허 제4634519호는 메탄올, 물, 암모니아를 이용하여 특정 조성의 추출제를 제조한 후 추출을 수행하였고, 증류를 통해 나프텐산을 얻어내었다. 하지만 추출제에 물을 포함하기 때문에 유분상에 에멀전을 형성하는 문제를 가지고 있다.

[0015] 이상과 같이, 특허 및 간행물 등의 문헌의 상당수가 산도가 높은 원유 및 탄화수소 유분의 산도를 낮추기 위하여 나프텐산이 가지는 카복실산 작용기를 이용하여, 이를 제거하기 위해서 염기성 물질로 원유내의 나프텐산을 중화하거나 촉매를 이용한 카르복실산 작용기의 처리 또는 산도가 낮은 원유와 혼합을 통하여 원유의 산도를 낮추는 방법을 사용한다.

[0016] 염기성 물질을 사용하는 방법은 처리 후 제거하기 어려운 에멀젼이 원유 내에 형성되며, 염기성 물질과 산성분이 결합하여 생성된 나프텐산염이 불순물로 원유 내에 잔존하게 된다. 또한 촉매를 이용하는 방법은 반응이 일어나기 위한 온도 및 압력에 대한 문제가 존재하며, 반응이 반복됨에 따라서 일부 촉매는 산성분과 반응하여 나프텐산염을 형성하기도 한다. 산도가 낮은 원유와 혼합하는 방법은 산도가 높은 저가의 원유를 많이 사용할 수 없다는 단점이 존재한다.

[0017] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 디올 화합물을 사용한 추출로 산도가 높은 원유 및 탄화수소 유분으로부터 유기산을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기산을 제거함으로써 생기는 불순물 및 에멀젼이 생기지 않고, 첨가제의 회수가 가능하며, 저온 저압에서 추출이 가능하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 산도가 높은 원유 및 탄화수소 유분으로부터 유기산을 효과적으로 제거함과 동시에 불순물 및 에멀젼이 생기지 않고, 첨가제의 회수가 가능한 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산을 제거하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 유기산을 포함하는 원유 또는 탄화수소 유분에 디올 화합물을 혼합하여 유기산을 추출하는 단계; (b) 상기 혼합물의 액체-액체 상분리를 통해 원유 또는 탄화수소 유분과 유기산 함유 디올 화합물을 분리하는 단계; 및 (c) 유기산 함유 디올 화합물로부터 유기산을 제거하는 단계;를 포함하는 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산의 제거방법은 기존의 유기산 제거방법과 달리, 디올 화합물을 원유 등의 유기산을 포함하는 유분류와 혼합시킨 후, 액-액 분리를 이용하여 각각의 원유와 다른 상에서 유기산을 추출해 내고 디올 화합물을 재활용하는 방법으로써, 유기산 함량이 높은 원유를 사용함으로써 야기되는 장치의 부식 문제를 해결하며, 디올 화합물은 재활용되어 추출제가 유분상에 잔류함으로써 야기되는 운반 및 사용상에 문제를 해결하고 동시에 효과적으로 유기산을 제거할 수 있다. 또한, 유정에서 고산도 원유의 시추. 원유의 증류 전 전처리 과정 또는 탄화수소 유분 내 포함된 유기산을 효과적으로 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산의 제거방법을 간략하게 도식화한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 헥산디올로 처리한 후의 원유 내 유기산의 함량을 도시한 그래프이다.

도 3은 본 발명에 일 실시예에 따라 디올 화합물로 처리한 후의 원유 내 유기산의 함량을 도시한 그래프이다.

도 4 내지 도 6은 각각 디올류, 물 및 메탄올 추출 후 액액-상평형이 형성된 것을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0023] 본 발명에서는 디올 화합물을 이용하여 추출함으로써 산도가 높은 원유 및 탄화수소 유분으로부터 유기산을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기산을 제거할 때 생기는 불순물 및 에멀젼이 생성되지 않고, 디올 화합물의 회수가 가능하며 저온 저압에서도 추출이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0024] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 유기산을 포함하는 원유 또는 탄화수소 유분에 디올 화합물을 혼합하여 유기산을 추출하는 단계; (b) 상기 혼합물의 액체-액체 상분리를 통해 원유 또는 탄화수소 유분과 유기산 함유 디올 화합물을 분리하는 단계; 및 (c) 유기산 함유 디올 화합물로부터 유기산을 제거하는 단계;를 포함하는 고산도 원유 또는 탄화수소 유분으로부터 유기산의 제거방법에 관한 것이다.

[0025] 본 발명은 산가가 높은 원유 및 탄화수소 유분과 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올 또는 헥산디올 등의 디올 화합물과 혼합하고 액-액 상분리를 통하여 유기산 성분을 효율적으로 추출할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[0026] 본 발명은 산도가 높은 기회원유(opportunity crude)를 포함하는 탄화수소 유분으로부터 유기산을 효율적으로 제거할 수 있는 방법에 관한 것으로, 본 발명에서는 디올 화합물을 이용하는 것을 특징으로 한다. 좀 더 구체적으로, 탄화수소유분 내 존재하는 유기산은 친화도에 따라 디올 화합물로 추출되며, 디올 화합물은 탄화수소 유분과 액-액 상평형을 이룸으로써, 간편한 공정으로 산도가 낮아진 탄화수소 유분을 얻을 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 유기산의 제거방법은 1) 디올 화합물을 유기산을 포함한 탄화수소 유분에 혼합하여 유기산을 추출하는 단계; 2) 상기 혼합물을 상 분리를 통하여 탄화수소 유분과 디올 화합물을 분리하는 단계; 3) 유기산을 포함한 디올 화합물로부터 유기산을 제거하여 디올 화합물을 재활용하는 단계를 포함한다.

[0028] 본 발명에 따른 유기산의 제거방법에 있어서, 상기 각 단계에 대하여 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0029] 본 발명은 불순물이 많이 포함된 원유인 기회원유 중 산가가 높은 원유를 대상으로 하여 탄화수소 유분 내 포함되어 있는 유기산을 제거하기 위한 것으로, TAN 값이 1 이상인 고산성 원유에 대해서 효과적으로 유기산을 제거할 수 있다. 본 발명에 따른 유기산의 제거방법의 과정을 도 1에 개략적으로 나타내었다.

[0030] 도 1에 나타낸 바와 같이, 산도가 높은 원유 또는 탄화수소 유분(1)과 디올 화합물을 액체-액체 추출기(100)에 도입하고, 처리 후 산도가 낮아진 원유 또는 탄화수소 유분(2)을 얻고, 처리 후 유기산을 포함한 디올 화합물(3)는 고체-액체 추출기(200)로 보낸 후에 결정화를 통해 유기산의 함량이 낮아진 디올 화합물(4)을 액체-액체 추출기(100)로 다시 리사이클링시킴과 동시에, 결정화를 통하여 디올 화합물로부터 제거된 유기산(5)을 얻는다.

[0031] 본 발명에서의 디올 화합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부타디올, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올 또는 그 구조 이성질체 중 하나를 선택하여 유기산을 제거하고자 하는 탄화수소류 공급원 또는 원유에 투입하여 혼합한다. 이때, 디올 화합물을 고상 또는 액상으로 직접 투입할 수 있다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 디올 화합물의 첨가량은 상기 원유 또는 탄화수소 유분의 0.1배 내지 5배(중량비)이며, 바람직하게는 1배에서 2배로 투입한다. 상기 투입량이 0.5배 미만이면 유기산의 제거율이 낮게 되고, 5배를 초과하면 처리비용 및 원유 내 불순물 함량을 증가시키는 원인이 될 수 있다. 원유 및 탄화수소 유분의 산가는 TAN값이 1 이상, 1 내지 5일 때 사용될 수 있으나 2 이상의 원유를 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명에 있어서, 원유 또는 탄화수소 유분에 디올 화합물을 투입하여 혼합을 수행한다. 혼합은 각각의 디올 화합물의 녹는점과 끓는점 사이에서는 어떠한 방법으로도 수행 가능하며, 바람직하게는 60?~90?의 일정한 온도에서 10분~5시간, 바람직하게는 1시간~2시간에 원유 또는 탄화수소 유분과 디올 화합물의 접촉이 잘 일어날 수 있도록 교반을 진행한다. 디올 화합물은 점성이 있기 때문에 교반속도가 낮으면 혼합이 잘 일어나지 않는다. 따라서, 이를 위해 교반속도를 100~2000rpm로 유지하는 것이 필요하며, 바람직하게는 500~1000rpm의 교반속도를 유지한다. 이 과정을 통하여 원유 및 탄화수소 유분의 유기산이 제거된다.

[0034] 교반을 진행한 이후 액-액 상분리를 일어나게 하기 위해서 상분리가 일어나도록 교반을 멈춘다. 이 과정에서 온도는 위의 혼합온도와 일정하게 유지시키고 분리시간은 10분~2시간, 바람직하게는 30분~1시간을 유지하는 것이 바람직하다. 이 과정에서 분리시간이 부족하면 분리된 원유 및 탄화수소 유분 상에 디올 화합물이 불순물로 잔류하게 된다. 마지막으로 액-액 상분리를 통해 분리된 두상을 물리적으로 분리하게 되면 유기산이 제거된 원유 및 탄화수소 유분을 얻을 수 있다.

[0035] 유기산을 포함한 디올 화합물은 액-액 상분리를 통하여 얻어지며, 디올 화합물의 결정화를 통하여 유기산을 제거할 수 있다. 결정화는 디올 화합물의 녹는점 아래의 온도에서 진행되며, 바람직하게는 디올 화합물의 녹는점보다 약 10? 아래에서 진행하도록 한다. 결정화가 진행되면 디올 화합물은 고체로 존재하며, 유기산은 액체로 존재하게 되고 이를 통하여 디올 화합물로부터 유기산을 손쉽게 제거할 수 있다.

[0036] 상기 방법은 불연속 공정에 대해서 서술하였으나 유기산이 제거된 디올 화합물이 액-액 상분리 과정에서 다시 투입됨으로써, 디올 화합물이 재활용되는 연속공정에도 적용될 수 있다.

[0037] 위의 과정은 압력에 영향을 크게 받지 않으나 바람직하게는 상압의 압력에서 진행하는 것이 바람직하다.

[0038] 위의 과정을 통해서 친수성 물질인 디올 화합물을 통해 원유 및 탄화수소 유분에 포함되어 있는 미량의 수분 및 친수성 염도 제거될 수 있다.

[0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0040] [실시예]

[0041] 실시예 1~실시예 4

[0042] 경유(현대오일뱅크)에 나프텐산(Sigma Aldrich Co.)를 혼합하여 TAN 5정도의 실험용 탄화수소 유분을 제조하였고, TAN은 KS M ISO 6619에 의하여 측정하였다.

[0043] 50ml의 유리 바이알에 실험용 탄화수소 유분을 10g 주입하고 고체 상태의 1,6-부탄디올을 5, 10, 15 및 20g을 주입하였다. 이후 핫 플레이트(hot plate)를 이용하여 온도를 상온에서 60?까지 올려 1,6-부탄디올이 액체상으로 존재하게 하고 교반자석을 이용하여 700rpm으로 교반시켰다. 혼합시간은 1시간으로 하였다.

[0044] 혼합 종료 후 핫 플레이트에서 교반만을 중지하여 60?에서 액-액 상분리가 일어나게 하고,분리 시간은 30분으로 한다. 분리가 끝나면 유리 바이알 내부에는 두 액체상이 존재하며, 상단부의 액체는 탄화수소 유분, 하단부의 액체는 1,6-부탄디올이 상을 이루게 된다.

[0045] 각각의 상에 대하여 시료를 1g씩 채취하여 KS M ISO 6619방법에 따라 전위차 적정기를 이용하여 각각의 상의 TAN 측정하였다. 자동 적정기는 METTLER TOLEDO사가 제조한 G20 장비를 사용하였으며 사용한 적정전극은 DGi116-Solvent를 사용하였다. 그 결과는 표 1 및 도 2에 나타내었다.

표 1

[0046]

No.	1,6-헥산디올 질량비	처리 후 산도(TAN)	제거율(%)
실시예 1	0.3865	2.5801	48.40
실시예 2	0.9544	1.4089	71.82
실시예 3	1.4267	1.0323	79.35
실시예 4	1.9082	0.7599	84.80

[0047] 표 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 탄화수소 유분의 1,6-헥산디올 처리 후 산도는 1,6-헥산디올의 질량비가 증가할수록 증가하며, 질량비가 약 1.9배일 때 84.8%의 유기산 제거율을 보였고, 이는 비교적 높은 유기산 제거율에 해당한다.

[0048] 실시예 5~실시예 8

[0049] 1,6-헥산디올 이외에 다른 디올 화합물의 탄화수소 유분상에서의 유기산제거를 확인하기 위하여 실험하였다. 실험방법은 상기 실시예 1의 실험방법과 동일한 방법으로 탄화수소 유분에 10g에 액체상태의 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올을 각각 5, 10, 15 및 20 그램을 주입하였다.

[0050] 비교예 1

[0051] 실시예 5에서 디올 화합물 대신에 물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[0052] 비교예 2

[0053] 실시예 5에서 디올 화합물 대신에 메탄올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[0054] 유기산제거 효율을 확인하였고 그 실험결과는 표 2와 도 3에 나타내었다.

표 2

실시예 5		실시예 6		실시예 7		실시예 8		비교예 1		비교예 2	
1,6-헥산디올		1,3-프로판디올		1,4-부탄디올		1,3-부탄디올		메탄올		물	
질량비	처리후 산도 (TAN)	질량비	처리후 산도 (TAN)	질량비	처리후 산도 (TAN)	질량비	처리후 산도 (TAN)	질량비	처리후 산도 (TAN)	질량비	처리후 산도 (TAN)
0.497172	2.0869	0.503504	2.4731	0.497991	3.0184	0.52585	2.6054	0.5014	4.9719	0.5004	2.9232
1.01395	1.6035	0.996127	1.9066	1.005519	2.4295	1.020987	1.9887	1.0017	4.7660	0.9996	1.5215
1.491413	1.0323	1.464495	1.4202	1.47932	2.0208	1.509751	1.5551	1.4989	4.9039	1.4976	1.0776
2.010506	0.7184	1.995364	1.1928	2.013441	1.2948	1.979065	1.2747	2.0008	5.0766	1.9989	1.0227

[0055]

[0056] 표 2 및 도 3에 나타낸 바와 같이, 탄화수소 유분의 디올 화합물 처리 후 산도는 디올의 질량비가 높을수록 증가하였고, 1,6-헥산디올이 유기산 제거효율이 가장 높았다.

[0057] 비교예 1의 물의 경우에는 처리 후 산도가 5 부근에서 더 이상 감소되지 않는 것을 확인하였다. 따라서 물을 추가하는 것으로는 유분상에서 유기산을 제거할 수 없는 것을 확인하였다. 또한 기름상에 에멀젼이 형성되는 것을 도 5에서 확인하였다. 따라서 물의 경우에는 효율 및 에멀젼 생성 측면에서 디올류 물질에 비해 유기산 추출제로서 사용되기 어렵다.

[0058] 또한, 비교예 2의 메탄올의 경우에는 낮은 질량비를 제외하고 추가 시 디올과 비슷한 효율을 보임을 확인하였다. 하지만 메탄올의 경우 추출효율과 별개로 유기산추출에 사용이 불가능한 다른 문제 발생하였다. 도 4와 도 6은 각각 디올류와 메탄올 추출 후 액액-상평형이 형성된 것을 나타낸 것이다. 메탄올의 경우 유분상보다 밀도가 낮기 때문에 위쪽에 상이 존재하게 되고 디올의 경우에는 유분상보다 밀도가 높기 때문에 상이 아래쪽에 존재한다. 도 6에 나타난 바와 같이, 아래쪽에 존재하는 유분상의 경우에 혼탁하게 유지되는 것을 확인하였다. 이는 메탄올이 유분상으로 첨가되기 때문에 유분상에 불순물로서 메탄올이 포함되는 것을 나타낸다. 하지만 반대로 디올류의 경우에는 유분상과 디올상의 경계가 확실히 분리되며 유분상에 불순물이 없는 것을 확인하였다. 메탄올의 경우 유기산 제거효율은 디올류와 비슷한 효율을 나타내지만 상 분리 시에 유분상에 불순물로서 많이 포함되기 때문에 다른 혼합물과 같은 이유로 디올류 물질에 비해 유기산 제거에 사용되기 어렵다는 것을 확인하였다.

[0059] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

[0060] 1: 고산도 원유 또는 탄화수소 유분

2: 처리 후 산도가 낮아진 원유 또는 탄화수소 유분

3: 처리 후 유기산을 포함한 디올 화합물

4: 결정화를 통해 유기산의 함량이 낮아진 디올 화합물

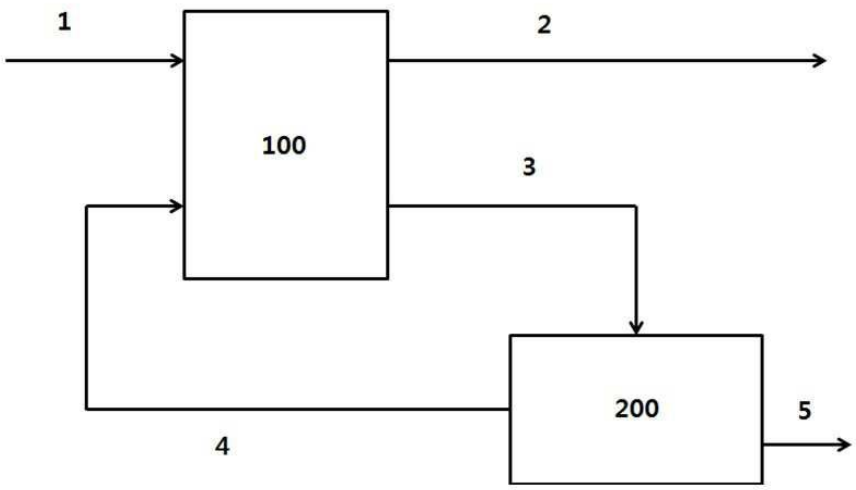
5: 결정화를 통하여 디올 화합물로부터 제거된 유기산

100: 액체-액체 추출기

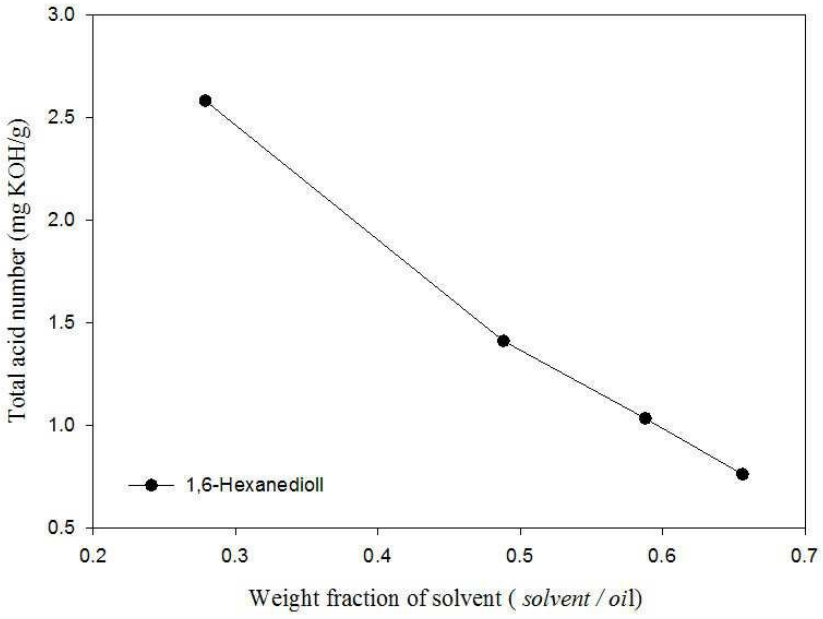
200: 고체-액체 추출기

도면

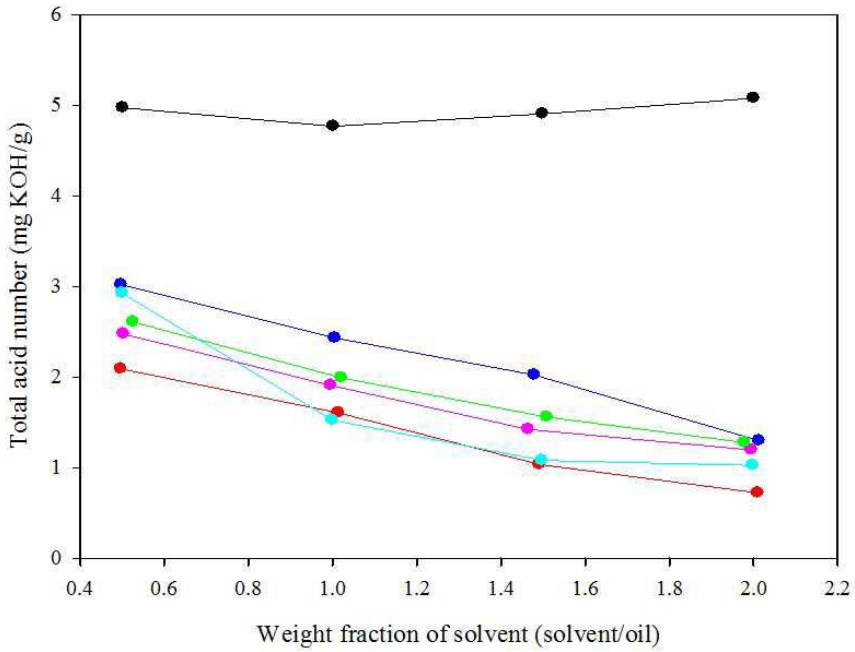
도면1


1
2
100
3
200
5
4

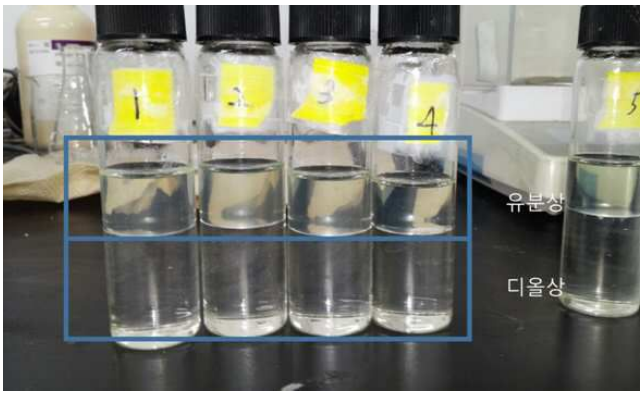
도면2


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
Total acid number (mg KOH/g)
1,6-Hexanediol
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Weight fraction of solvent (solvent / oil)

도면3


Total acid number (mg KOH/g)
Weight fraction of solvent (solvent/oil)
0
1
2
3
4
5
6
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2

도면4


유분상
디올상

도면5


유분상
물상

도면6

