



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월16일  
(11) 등록번호 10-1748417  
(24) 등록일자 2017년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 17/02 (2006.01) C10G 19/00 (2006.01)  
C10G 31/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7015222  
(22) 출원일자(국제) 2011년11월14일  
심사청구일자 2014년05월21일  
(85) 번역문제출일자 2013년06월13일  
(65) 공개번호 10-2013-0106863  
(43) 공개일자 2013년09월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/IN2011/000786  
(87) 국제공개번호 WO 2012/066566  
국제공개일자 2012년05월24일  
(30) 우선권주장  
3111/MUM/2010 2010년11월15일 인도(IN)  
(56) 선행기술조사문헌  
US05284635 A\*  
US20090283449 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
도르프 케탈 케미칼즈 (인디아) 프라이비트 리미  
티드  
인도 뭄바이 400064 말라드 웨스트 오를렘 드몬테  
스트리트 도르프케탈 타워 #1  
(72) 발명자  
수브라마니암, 마헤시  
인도, 마하라슈트라 뭄바이 400 064, 말라드 웨스  
트, 오를렘, 디'몬트 스트리트, 도르프 케탈 타워  
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 **칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 첨가제 및 방법**

(57) 요약

낮은 pH뿐만 아니라 높은 pH에서 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 혹은 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 첨가제 및 방법이 제공된다. 특히, 염기성 혹은 알칼리 조건에서 그리고 약 5 내지 11에서 가변적인 낮은 pH뿐만 아니라 높은 pH에서 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 혹은 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 첨가제 또는 방법이 또한 제공된다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

칼슘 나프테네이트를 함유하고 황을 갖지 않거나 또는 원유 또는 이의 블렌드의 0.2 wt% 미만의 황 함량을 갖는 원유 또는 이의 블렌드로부터 칼슘을 제거하는 방법으로서,

원유 또는 이의 블렌드 또는 염분제거제용 세척수에 첨가되는 첨가제는 글리옥실산으로 이루어지고;

상기 원유 또는 이의 블렌드 또는 상기 염분제거제용 세척수는

i) 5 내지 11의 가변적인 pH;

ii) 염기성 조건 또는 알칼리성 조건을 가지며;

iii) 원유 또는 이의 블렌드 또는 세척수의 상기 염기성 또는 알칼리성 조건은 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 존재에 기인하는, 칼슘을 제거하는 방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 pH는 6 내지 11로 가변적인 방법.

#### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 pH는 7 내지 11로 가변적인 방법.

#### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 pH는 9 내지 11로 가변적인 방법.

#### 청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 글리옥실산은 카스(cas) 번호 298-12-4로 확인되는 방법.

#### 청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 글리옥실산은 1:1 내지 1:3 몰비의 가변적인 칼슘 대 글리옥실산의 양으로 취하여지는 방법.

#### 청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 글리옥실산은 상기 원유, 또는 염분제거제용 세척수에 1 내지 2000 ppm의 가변적인 양으로 취하여지는 방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

## 청구항 23

삭제

## 청구항 24

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 첨가제 및 방법에 관한 것이며, 상기 첨가제는 원유 공정 시스템에서 사용되는 염분제거제(desalter)용 세척수의 높은 pH뿐만 아니라 낮은 pH에서 칼슘을 제거하는데 효과적이다.

[0002] 특히, 본 발명은 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 첨가제 및 방법에 관한 것이며, 상기 첨가제는 염기성 또는 알칼리성 조건 그리고 원유 공정 시스템에서 사용되는 염분제거제용 세척수의 약 5 내지 11, 바람직하게는 약 6 내지 11, 보다 바람직하게는 약 7 내지 11, 보다 더 바람직하게는 약 9 내지 11의 가변적인 pH를 갖는 조건에서 칼슘을 제거하는데 효과적이다.

### 배경 기술

[0003] DOBA는 서부 아프리카 차드 지역에서 나오는 고산성 원유이다. DOBA는 칼슘 나프테네이트를 함유하는 것으로 알려져 있고, 칼슘 나프테네이트의 양은 150 내지 약 700 ppm 범위로 가변적이다. 전형적으로 공급되는 DOBA 원유는 칼슘 나프테네이트를 약 250 내지 약 300 ppm의 가변적인 양으로 포함할 수 있다.

[0004] DOBA는 샘플의 4.0mg KOH/gm 이상 범위의 전산가(total acid number; TAN)를 갖는 매우 높은 산성 원유이고, API도(American Petroleum Institute gravity)가 약 19이다. 그러나, DOBA 내에 황 함유량은 무(無)에 가까울 정도로 매우 낮다.

[0005] DOBA는 일반적으로 그 자체에 많은 잔여물을 갖는 원유이고, 적당한 블렌딩을 위하여, 종래부터 국제적으로 정제회사는 DOBA를 매우 경질인 원유(light crude oil) 또는 응축액과 블렌드하여, 블렌드된 결과물의 API를 30 보다 크게 증가시켰다. 이러한 경질 원유 또는 응축액과의 블렌딩은 원유 정제 유닛의 제품 수율을 달성하는데 도움을 주는 충분한 라이트 엔드(light end)의 생성을 돕는다. 따라서, 일반적으로 선택된 대부분의 경질 원유 또는 응축액은 무에 가까운 정도로 극소량의 황 함량을 가지며, 이것은 전체 황 함량이 여전히 매우 낮게 유지됨을 의미한다. 나아가, 오일에 용해되는 H<sub>2</sub>S는 이러한 종류의 블렌드에 비교적 많은 양으로 존재하지 않는다.

[0006] 본 발명의 발명자는, 유기 용매, 예를 들어 톨루엔 중의 칼슘 나프테네이트 용액이 약 2247 ppm의 Ca 농도를 가지면, 약 130℃로 가열함으로써 동일한 중량의 물로 처리하면, 황 함량이 거의 없거나 없는 원유와 같이 되거나 혹은 자생 압력 하에서 Parr 오토클레이브에서 황 화합물 없이 분별칼대기에서 유기층과 수성층으로 분리되고, 물이 존재하는 혹은 황 함량이 매우 적거나 혹은 거의 없는, 0.2% 미만으로 존재하는, 계면에 흑색 층이 형성되지 않는다는 것을 관찰하였다. 낮은 산가(acid value)는 칼슘 나프테네이트가 물이 존재하는 경우에 혹은 황 함량이 매우 적거나 혹은 거의 없는, 0.2% 미만으로 존재하는 경우에, 단지 눈에 띄게 가수분해되지 않음을 나타낸다.

[0007] 본 발명의 발명자는 황이 없거나 혹은 황 함량이 매우 적은[0.2% 미만], 칼슘 나프테네이트를 함유하는 DOBA 혹은 이의 블렌드를 이 기술분야에 알려져 있는 첨가제, 예를 들어, 글리콜산으로 처리하는 경우에, 이러한 DOBA

원유 혹은 이의 블렌드에서 칼슘을 포함하는 금속의 제거가 방해되지 않음을 관찰하였다.

[0008] 그러나, 본 발명자는 황 함량이 매우 적거나 없는 경우에도, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 글리콜산의 효율이 매우 낮으며, 이는 놀랍게도 염분제거용 세척수 중의 암모늄 히드록사이드 혹은 암모니아 혹은 다른 질소 화합물의 존재로 인하여 원유의 pH가 약 6으로 혹은 약 11로 증가하면 더욱 감소함을 실험상 발견하였다.

[0009] 또한, 본 발명의 발명자는 황이 없거나 혹은 황 함량이 매우 적은[0.2% 미만], 칼슘 나프테네이트를 함유하는 DOBA 혹은 이의 블렌드를 이 기술분야에 알려져 있는 첨가제, 예를 들어, 말산으로 처리하는 경우에, 이러한 DOBA 원유 혹은 이의 블렌드에서 칼슘을 포함하는 금속의 제거가 방해되지 않음을 관찰하였다.

[0010] 그러나, 본 발명자는 황 함량이 매우 적거나 없는 경우에도, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 말산의 효율이 매우 낮으며, 이는 놀랍게도 염분제거용 세척수 중의 암모늄 히드록사이드 혹은 암모니아 혹은 다른 질소 화합물의 존재로 인하여 원유의 pH가 약 6으로 혹은 약 9로 혹은 약 11로 증가하면 더욱 감소함을 실험상 발견하였다.

[0011] 발명자의 상기한 발견은 종래 기술의 첨가제 - 글리콜산 및 말산이 DOBA 원유에서 칼슘을 제거하는데 효과적이지만, 효율이 매우 낮음을 확인하는 것이며, 상기 효율은 놀랍게도, 원유 또는 세척수의 pH가 약 6으로 혹은 약 9로 혹은 약 11로 증가하면 더욱 감소한다.

[0012] 본 발명자는 특히, 원유 또는 세척수의 pH가 약 6으로 혹은 바람직하게는 약 9로 혹은 약 11로 증가하는 경우에, DOBA 원유에서 칼슘을 제거하는 종래 기술의 첨가제 - 말산 무수물, 시트르산, D-글루콘산의 효율이 매우 낮음을 또한 발견하였다.

[0013] 따라서, 황 함량이 매우 적거나 없는 경우에도 칼슘 나프테네이트를 함유하는 DOBA 혹은 이의 블렌드의 산업상 공정처리하는 염분제거용 세척수의 pH가 약 6 내지 약 11로 가변적인 이러한 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘의 제거라는 심각한 문제에 직면한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제:

[0015] 따라서, 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 낮은 pH뿐만 아니라 높은 pH, 특히, 원유 공정처리 시스템에 사용되는 염분제거제용 세척수의 염기성 혹은 알칼리성 조건에서 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는데 효과적인, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 혹은 이들의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 첨가제 및 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 상기 목적으로 인하여, 본 발명자는 공지의 첨가제 - 글리콜산 (일 염기성 히드록시산) 및 말산 (이염기성 히드록시산) 및 말산 무수물, D-글루콘산으로 상기한 산업상의 문제를 해결하려고 하였으며, 톨루엔 중의 칼슘 나프테네이트 용액이 상기 첨가제-글리콜산 또는 말산 또는 말산 무수물, 또는 D-글루콘산을 함유하는 동일한 중량의 물로 처리되는 경우에, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 이들 산의 효율이 매우 낮으며, 원유 (염분제거제용 세척수)의 pH가 약 6으로 혹은 약 9로 혹은 약 11로 상승되면, 효율은 놀랍게도 더욱 감소함을 발견하였다.

[0017] 상기한 기재로부터 종래 기술의 첨가제는 DOBA 원유에서 칼슘을 제거하는데 효과적일 수 있으나, 효율이 매우 낮으며, 칼슘을 제거하는 상기 효율은 원유 또는 세척수의 pH가 약 6으로 또는 약 9로 또는 약 11로 증가하면 더욱 감소하는 것으로 이해된다.

[0018] **본 발명의 필요성:**

[0019] 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 글리콜산, 말산, 말산 무수물, 및 D-글루콘산의 낮은 효율에 대한 메카니즘, 특히, 염분제거용 세척수의 염기성 혹은 알칼리성 조건 및 5 내지 약 11, 바람직하게는 약 6 내지 11, 보다 바람직하게는 약 7 내지 11, 보다 더 바람직하게는 약 9 내지 11의 가변적인 pH에서 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 글리콜산, 말산, 말산 무수물, 및 D-글루콘산의 더 낮은 효율에 대한 메카니즘은 현재 그려지지 않을 것이다. 그러나, 염분제거제의 세척수의 염기성 혹은 알칼리성 조건 하에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 혹은 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 문제는 여전히 해결되지 않은 상태로 남아있다.

[0020] 따라서, 염분제거용 세척수의 염기성 혹은 알칼리성 조건하에서, 그리고 원유의 공정처리 시스템에 사용되는 염분제거용 세척수의 5 내지 약 11, 바람직하게는 약 6 내지 11, 보다 바람직하게는 약 7 내지 11, 보다 더 바람직하게는 약 9 내지 11의 가변적인 pH에서 칼슘을 제거하는데 효과적인, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 첨가제 및 방법이 요구된다.

[0021] **본 발명의 목적 및 이점:**

[0022] 따라서, 본 발명의 주목적은 원유의 공정처리 시스템에 사용되는 염분제거용 세척수의 높은 pH 뿐만 아니라 낮은 pH에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는데 효과적인 첨가제 및 이를 사용한 방법을 제공하는 것이다.

[0023] 특히, 본 발명의 주목적은 염분제거용 세척수의 염기성 혹은 알칼리성 조건하에서 칼슘 나프테네이트를 함유하며, 약 5 내지 약 11의 가변적인 pH를 갖는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는데 효과적인 첨가제 및 이를 사용한 방법을 제공하는 것이다.

[0024] 다른 특정한 실시형태에서, 본 발명의 목적은 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 화합물의 존재에 기인할 수 있는, 염분제거용 세척수의 염기성 혹은 알칼리성 조건하에서 칼슘 나프테네이트를 함유하며, 약 5 내지 약 11, 바람직하게는 약 6 내지 11, 보다 바람직하게는 약 7 내지 11 그리고 보다 더 바람직하게는 약 9 내지 11의 가변적인 pH를 갖는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는데 효과적인 첨가제 및 이를 사용한 방법을 제공하는 것이다.

[0025] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 후술하는 실시예 및 첨부된 도면을 참고하여 다음의 상세한 설명을 읽는 경우에 보다 명백해질 것이며, 후술하는 실시예 및 첨부된 도면은 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] **본 발명에 대한 설명 및 바람직한 실시형태:**

[0027] 상기한 종래 기술의 산업상 문제를 해결하기 위한 목적으로, 본 발명의 발명자는 글리옥실산(glyoxylic acid)이 물 존재하에, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드의 공정처리에 첨가제로 사용되는 경우에, 낮은 pH에서 원유 혹은 이의 블렌드에서 칼슘을 제거할 뿐만 아니라, 또한, 원유의 공정처리 시스템에 사용되는

염분제거용 세척수의 약 6 내지 약 11의 pH, 특히, 약 7 내지 약 11의 pH, 보다 특히, 약 9 내지 약 11의 pH의 높은 pH에서 상기 원유 혹은 이의 블렌드에서 칼슘을 또한 놀랍게도 그리고 효과적으로 제거하며, 어떠한 문제를 야기하지 않음을 발견하였다.

[0028] 따라서, 본 발명은 높은 pH뿐만 아니라 낮은 pH에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 첨가제에 관한 것이며, 상기 첨가제는 글리옥실산이다.

[0029] 다른 실시형태에서, 본 발명은 높은 pH뿐만 아니라 낮은 pH에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 방법에 관한 것이며, 원유 또는 이의 블렌드 또는 상기 염분제거제용 세척수에 첨가되는 첨가제는 글리옥실산이다.

[0030] 또 다른 실시형태에서, 본 발명은 높은 pH뿐만 아니라 낮은 pH에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 글리옥실산의 용도에 관한 것이다.

[0031] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 상기 글리옥실산은 원유 또는 이의 블렌드 또는 상기 염분제거제용 세척수에 첨가되거나, 이와 혼합될 수 있다.

[0032] 특히, 본 발명자는 황 함량이 매우 적은 경우 내지 없는 경우에도, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 종래 기술에 알려진 첨가제의 효율은 매우 낮으며, 이는 염분제거제용 세척수 중의 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 화합물의 존재에 기인할 수 있는, 염기성 혹은 알칼리성 조건으로 인하여, 원유의 pH가 최고 약 7로, 또는 최고 약 9로 또는 최고 약 11로 증가하면, 놀랍게도 더욱 감소함을 발견하였다.

[0033] 상기한 종래 기술의 산업상 문제를 해결하기 위한 목적으로, 본 발명의 발명자는 글리옥실산이, 물 존재하에 그리고 염분제거제용 세척수 중의 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 화합물의 존재에 기인할 수 있는 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건하에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드의 공정처리에 첨가제로 사용되는 경우에, 원유 공정처리 혼합물의 pH가 염분제거제용 세척수 중의 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물의 존재에 기인할 수 있는, 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건하에서, 최고 약 7로 혹은 최고 약 9 또는 최고 약 11로 증가하더라도, 상기 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 놀랍고도 예상치 못하게 제거하며, 또한, 어떠한 문제가 야기되지 않음을 발견하였다.

[0034] 따라서, 바람직한 실시형태에서, 본 발명은 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건하에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하며, 그리고 약 5 내지 11의 가변적인 pH를 갖는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 첨가제에 관한 것이며, 상기 첨가제는 글리옥실산이다.

[0035] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 원유 공정처리 시스템 (원유 또는 이의 혼합물 또는 세척수)의 염기성 혹은 알칼리성 조건(condition)은 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 존재에 기인한다.

[0036] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 약 6 내지 약 11로 가변적이다.

- [0037] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 보다 특히 약 7 내지 약 11로 가변적이다.
- [0038] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 보다 더 특히 약 9 내지 약 11로 가변적이다.
- [0039] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 언급된 pH는 원유 처리공정 시스템에 사용되는 염분제거제용 세척수의 pH이다.
- [0040] 다른 실시형태에서, 본 발명은 또한, 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건하에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하며 그 리고 약 5 내지 11의 가변적인 pH를 갖는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 방법에 관한 것이며, 원 유 또는 이의 블렌드 또는 상기 염분제거제용 세척수에 첨가되는 첨가제는 글리옥실산이다.
- [0041] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 원유 공정처리 시스템 (원유 또는 이의 혼합물 또는 세척수)의 염기 성 혹은 알칼리성 조건은 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 존재에 기인한다.
- [0042] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 약 6 내지 약 11로 가변적이다.
- [0043] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 보다 특히 약 7 내지 약 11로 가변적이다.
- [0044] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 보다 더 특히 약 9 내지 약 11로 가변적이다.
- [0045] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 언급된 pH는 원유 처리공정 시스템에 사용되는 염분제거제용 세척수의 pH이다.
- [0046] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 첨가제는 상기 원유상(crude oil phase) 또는 염분제거제용 세 척수에 첨가된다.
- [0047] 다른 실시형태에서, 본 발명은 또한, 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건하에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하며 그 리고 약 5 내지 11의 가변적인 pH를 갖는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는 글리옥실산의 용도에 관 한 것이다.
- [0048] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 원유 공정처리 시스템 (원유 또는 이의 혼합물 또는 세척수)의 염기 성 혹은 알칼리성 조건은 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 존재에 기인한다.
- [0049] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 약 6 내지 약 11로 가변적이다.
- [0050] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 보다 특히 약 7 내지 약 11로 가변적이다.

- [0051] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 pH는 보다 더 특히 약 9 내지 약 11로 가변적이다.
- [0052] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 언급된 pH는 원유 처리공정 시스템에 사용되는 염분제거제용 세척수의 pH이다.
- [0053] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 첨가제는 상기 원유상 또는 염분제거제용 세척수에 첨가된다.
- [0054] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 글리옥실산은 카스 번호 298-12-4로 확인할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 글리옥실산은 약 1:1 내지 1:3 몰비의 가변적인 칼슘 대 글리옥실산의 양으로 취하여진다.
- [0056] 본 발명의 일 바람직한 실시형태에 의하면, 상기 글리옥실산은 상기 원유, 또는 이의 블렌드 또는 염분제거제용 세척수에 약 1 내지 약 2000 ppm의 가변적인 양으로 취하여진다.
- [0057] 본 발명자는 암모늄 히드록사이드, 암모니아, 질소 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물의 최고 약 500 ppm인 매우 적은 양이라도 다른 산을 비-활성화(in-activate)시키지만, 놀랍게도 그리고 예상하지 못하게도, 글리옥실산(본 발명의 첨가제)의 효과를 비활성화(활성화되지 못하게(deactivate))시키지 않음을 발견하였다.
- [0058] 따라서, 보다 바람직한 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 본 발명은 다음의 조건(조건)하에 특히 더 적용될 수 있다:
- [0059] a) 세척수의 염기성 혹은 알칼리성 조건;
- [0060] b) 바람직하게는 6이상, 보다 바람직하게는 9이상인 세척수의 pH;
- [0061] c) 6이상, 바람직하게는 약 6 내지 약 9인 염분제거제에서 혼합물의 pH;
- [0062] d) 염기성 혹은 알칼리성 조건에 기인한 약 6 내지 약 11 범위일 수 있는 세척수 혹은 염기제거제 시스템의 pH.
- [0063] 상기 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건은 암모니아, 암모늄 히드록사이드, 질소 화합물, 아민 화합물, 염기성 화합물 및 알칼리성 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물에 의해 달성될 수 있음을 언급할 수 있다.
- [0064] 또한, 칼슘을 제거하기 위한 원유 또는 세척수의 처리는 어떠한 공지의 방법으로 행하여질 수 있음을 언급할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 상기 처리는 염기성 또는 알칼리성 조건에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 방법을 설명하고 특허청구하기 위한 목적으로 본 명세서에 참고로 기재된 다음의 실시예에 기술된 바에 따라 행하여진다.

- [0066] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유에서 칼슘을 제거하는 방법을 설명 및 특허청구하는 목적에서, 상기 처리는 상기 반응 혼합물을 약 130℃로 가열함으로써 행하여진다.
- [0067] 이제 본 발명을 본 발명자가 행한 다음의 실험상 연구의 도움을 받아 설명하며, 이는 최선의 실시형태를 설명하기 위해 것이며, 이로써 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0068] **본 발명의 실시예:**
- [0069] 다음의 실험 연구에서, 각각의 첨가제 - 글리옥실산 (본 발명의 첨가제), 글리콜산, 말산, 말산 무수물, 및 D-글루콘산 (종래 기술의 첨가제)에 톨루엔 중의 칼슘 나프테네이트 (Ca-나프테네이트) 용액을 스테인레스 스틸 오토클레이브 내로 첨가하고 130℃에서 반응시켰다.
- [0070] 일 실시형태에 의하면, Ca-나프테네이트 용액은 톨루엔에서 제조된 후에, pH 조절 없이 (본 발명의 첨가제 및 종래 기술의 첨가제 - 글리콜산, 말산) 그리고 pH를 조절하여 (본 발명의 첨가제 및 종래 기술의 첨가제 - 글리콜산, 말산, 말산 무수물, 및 D-글루콘산), 선택된 첨가제 및 초순수 [탈미네랄화된 물(DM)]가 첨가된다.
- [0071] 각 결과의 용액을 130℃로 10, 20 및 30분 동안 가열한 후에 실온으로 냉각한다. 각 결과의 반응 용액을 분별 깔대기에 붓고 흔든다. 두 개의 분리된 층이 형성되었으며, 상부층은 탄화수소(hydro carbonaceous) 층이고 하부층은 수성층이다. 상기 상부층을 ICP[Inductive Coupled Plasma]를 사용하여 Ca 함량에 대하여 분석하였으며, 상기 상부 층으로부터의 건조된 샘플을 이의 산가(acid value)에 대하여 또한 분석하였다.
- [0072] 실험 연구의 바람직한 방법에서와 같이, 탄화수소 층에서 Ca의 양이 2247 ppm인 톨루엔 중의 Ca-나프테네이트 약 75 그램 및 표 I, II, III 및 IV에서와 같은 선택된 첨가제의 양을 갖는 DM 수 약 75 그램이 10, 20 및 30분 동안 반응되었으며, 선택된 첨가제의 양은 이의 100% 활성 형태로 나타내어진다.
- [0073] 실험 번호. 4-8 [표 II], 9-11 [표 III] 및 12-14 [표 IV]의 경우에, DM 수에서 첨가제 용액의 pH는 암모늄 히드록사이드를 사용하여 pH 9로 조절되었다.
- [0074] pH를 조절하지 않은 실험의 결과는 10분 처리한 표-I에 나타내며, pH 9로 pH 조절한 실험에 대한 결과는 10분 처리한 표-II, 20분 처리한 표-III 그리고 30분 처리한 표-IV에 나타낸다.
- [0075] Ca 제거에 대한 본 첨가제의 효율은 99%를 초과하였으며, pH를 조절하지 않은, 20분 및 30분 동안의 처리에 대한 추가적인 실험은 행하지 않았다.
- [0076] **pH를 조절하지 않은 실험 번호 1, 2 및 3 [표-I]:**
- [0077] pH를 조절하지 않고 선택된 첨가제를 첨가한 후의 추출(extraction)에 사용된 물의 pH는 다음과 같이 확인되었다:
- [0078] 글리옥실산의 pH는 2.17이었다;
- [0079] 글리콜산의 pH는 2.52였다; 그리고

[0080] 말산의 pH는 2.3이었다.

[0081] 표-I

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	산가 (mgKOH/gm)	상부층에서 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
1	글리옥실산 [본 발명]	0.62	213.40	9	99.6
2	글리콜산 [종래 기술]	0.64	165	465	79.3
3	말산 [종래 기술]	0.5645	174	368	83.6

[0082]

[0083] pH를 pH 9로 조절하고 10분간 처리한 후의 실험 번호 4, 5, 6, 7 및 8 [표-II]:

[0084] 표-II

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	산가 (mgKOH/gm)	상부층에서 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
4	글리옥실산 [본 발명]	0.62	121.06	867	61.4
5	글리콜산 [종래 기술]	0.64	94.36	1481	34
6	말산 [종래 기술]	0.5645	101.93	1291	42.5
7	말레산 무수물 [종래 기술]	0.413	66.8	1691	24.7
8	D-글루콘산 [종래 기술]	1.65	111.5	1315	41.5

[0085]

[0086] pH를 pH 9로 조절하고 20분간 처리한 후의 실험 번호 9, 10 및 11 [표-III]:

[0087] 표-III

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	산가 (mgKOH/gm)	상부층에서 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
9	글리옥실산 [본 발명]	0.62	137.42	644	71.3
10	글리콜산 [종래 기술]	0.64	96.43	1467	34.7
11	말산 [종래 기술]	0.5645	105.19	1261	46.86

[0088]

[0089] pH를 pH 9로 조절하고 30분간 처리한 후의 실험 번호 12, 13 및 14 [표-IV]:

[0090] 표-IV

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	산가 (mgKOH/gm)	상부층에서 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
12	글리옥실산 [본 발명]	0.62	151.92	562	75
13	글리콜산 [종래 기술]	0.64	101.34	1429	36.5
14	말산 [종래 기술]	0.5645	108.76	1219	45.7

[0091]

[0092] 상기 표에서와 같이, 상부층에서의 Ca 함량은 놀랍게도 그리고 예상치 못하게도, 종래 기술의 첨가제로 처리한 후에 얻어진 상부층에 비하여 본 발명의 첨가제로 처리한 후에 얻어진 층에서 훨씬 적다.

[0093] 본 발명의 첨가제로 처리한 후에, 상부층에서 얻어진 건조 샘플의 산가는 종래 기술의 첨가제로 처리한 후에 상부층에서 얻어진 건조 샘플의 산가에 비하여 높았다.

[0094] 상기 실험은 본 발명의 첨가제가 단지 10분 처리 후의 약 2.17의 낮은 pH에서 Ca-나프테네이트를 함유하는 원유(혹은 이의 블렌드)에서 Ca를 제거하는 효율이 훨씬 더 우수할 뿐만 아니라 약 10, 20 및 30 분 처리 후에, 약 9의 높은 pH에서도 Ca-나프테네이트를 함유하는 원유(혹은 이의 블렌드)에서 Ca를 제거하는 효율이 또한 훨씬 우수함을 확인한다.

[0095] 따라서, 상기 실험 연구로부터, 글리옥실산의 칼슘 제거 효율이 놀랍고 예상치 않게도,

[0096] 심지어 낮은 pH에서도, 단지 10분 처리한 후에, 글리콜산 및 말산 각각에 대하여 79.3% 및 83.6%에 비하여 99%를 초과하며 [표-I];

[0097] 10분 처리한 후에, 약 9의 높은 pH에서 그리고 알칼리성 조건하에서도, 글리콜산, 말산, 말레산 무수물, 및 D-

글루콘산 각각에 대한 34%, 42.5%, 24.7%, 및 41.5%에 비하여 60%를 초과하며 [표-II];

[0098] 20분 처리한 후에, 약 9의 높은 pH에서 그리고 알칼리성 조건하에서도, 글리콜산, 및 말산 각각에 대한 34.7%, 및 46.86%에 비하여 70%를 초과하며 [표-III]; 그리고

[0099] 30분 처리한 후에, 약 9의 높은 pH에서 그리고 알칼리성 조건하에서도, 글리콜산, 및 말산 각각에 대한 36.5%, 및 45.7%에 비하여 약 75%로,

[0100] 본 발명의 글리옥실산은 종래 기술의 첨가제에 비하여 우수한 첨가제인 것으로 결론 지어질 수 있다.

[0101] pH를 10.4로 조절하고 10분간 처리한 후의 실험 번호 15, 16 및 17 [표-V]:

[0102] 실험의 다른 세트 [실시에 15, 16 및 17 -표 V]에서, 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 650ml (칼슘 함량이 약 400 ppm)를 암모니아 100 ppm을 가지며, pH 10.4인 세척수 73ml와 혼합한 후에 시험하였다. 원유 대 물의 비율은 약 90 대 10으로 유지되었다. 상기 혼합은 고속 블렌더에서 30초 동안 행하였다. 그 후, 상기 혼합물을 EDDA 튜브(Electro static Desalting Dehydration Apparatus, supplied by Inter AV, USA)에 단지 약 100ml 마크로 붓고, 칼슘 제거제 - 글리콜산 및 말산 (종래 기술의 첨가제), 글리옥실산 (본 발명의 첨가제), 해유화제(demulsifier)(약 30 ppm)을 튜브에 개별적으로 첨가하였다. 매 시험시에, 비교 목적으로 칼슘 제거제가 없는 블랭크 시험을 행하였다. 각각의 칼슘 제거제를 갖는 튜브를 130℃의 원하는 시험 온도에서 EDDA 히팅 블록에 놓았다. 그 후, 상기 튜브를 전극 캡(electrode caps)으로 두껍을 닫고 약 10분 동안 상기 히팅 블록에 놓았다. 상기 튜브를 2분 동안 흔들고 다시 히팅 블록에 놓고 10분 동안 다시 가열하였다. 그 후, 상기 전극 커버를 상기 튜브 위에 놓고 제자리에서 잠근다. 3000 볼트 전압이 8분 동안 적용되었다. 8분 종료시, 물의 양을 측정하기 위해 튜브를 꺼내었으며, 물의 양은 퍼센트 수적(percent water drop)이었다. 조질 상(crude phase)의 칼슘 함량은 각각의 튜브에서 ICP(Inductive coupled plasma)를 사용하여 10분 후에 측정하였으며, 결과를 표 V에 나타낸다.

[0103] 표-V

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	상부층에서 Ca (ppm)
15	글리옥실산 [본 발명]	0.115	5
16	글리콜산 [종래 기술]	0.119	51
17	말산 [종래 기술]	0.105	45

[0104]

[0105] 상기 블랭크 시행(blank run)의 원유상의 칼슘 함량은 274 ppm이었다.

[0106] 따라서, 표 V로부터, 글리콜산 및 말산 각각의 51 ppm 및 45 ppm에 비하여 5 ppm으로 낮은 놀랍고도 예상하지 못했던, 상부층의 칼슘 함량으로부터 본 발명의 글리옥실산은 알칼리성 조건하에서 그리고 심지어 약 10.4의 높은 pH에서 칼슘을 제거하는 종래의 첨가제에 비하여 더 우수한 첨가제인 것으로 결론지어질 수 있다. 따라서, 표 5로부터 글리옥실산은 높은 pH 및 알칼리 조건에서 종래 기술의 첨가제에 비하여 훨씬 빠른 속도로 그리고 더 효과적으로 오일 상에서 칼슘을 제거하는 것으로 또한 결론지어질 수 있다.

[0107] 10 분의 간격으로 본 첨가제를 시행한 경우에 종래 기술의 첨가제에 비하여 더 빠르고/뛰어났으며, 나아가, 더 긴 시간 간격의 추가적인 실험을 필요하지 않았으며, 따라서, 행하지 않았다.

[0108] 실험 번호. 18-20, 21-23 및 24-26의 다른 세트에서, DM 수 중의 첨가제 용액의 pH는 암모늄 히드록사이드를 사용하여 pH 6으로 조절되었으며, 이는 또한 pH를 조절하지 않은 상기 결과와 비교되었다.

[0109] pH를 pH 6으로 조절한 후의 10분 처리한 실험 결과를 표-VI에, 20분 처리한 실험 결과를 표-VII에 그리고 30분 처리한 실험 결과를 표-VIII에 나타내었다.

[0110] 10분 처리하고 pH를 pH 6으로 조절한 후의 실험 번호 18 내지 20 [표-VI]:

[0111] 표-VI

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	산가 (mgKOH/gm)	상부층에서 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
18	글리옥실산 [본 발명]	0.62	137.2	720	67.9
19	글리콜산 [종래 기술]	0.64	96.5	1213	46
20	말산 [종래 기술]	0.5645	109.0	1255	44.1

[0112]

[0113] 20분 처리하고 pH를 pH 6으로 조절한 후의 실험 번호 21 내지 23 [표-VII]:

[0114] 표-VII

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	산가 (mgKOH/gm)	상부층에서 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
21	글리옥실산 [본 발명]	0.62	158.1	490	78.2
22	글리콜산 [종래 기술]	0.64	98.0	1202	46.5
23	말산 [종래 기술]	0.5645	111.0	1205	46.4

[0115]

[0116] 30분 처리하고 pH를 pH 6으로 조절한 후의 실험 번호 24 내지 26 [표-VIII]:

[0117] 표-VIII

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	산가 (mgKOH/gm)	상부층에서 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
24	글리옥실산 [본 발명]	0.62	174	427	81.0
25	글리콜산 [종래 기술]	0.64	105.5	1195	46.8
26	말산 [종래 기술]	0.5645	113.2	1170	47.9

[0118]

[0119] 따라서, 상기 실험 연구로부터 또한,

[0120] 글리옥실산의 칼슘 제거 효율이 놀랍고 예상치 않게도

[0121] 10분 처리한 후에, 심지어 pH 6 및 알칼리성 조건에서도, 글리콜산 및 말산 각각에 대한 46% 및 44.1%에 비하여 약 67.9%이며 [표-VI];

[0122] 20분 처리한 후에, 심지어 pH 6 및 알칼리성 조건에서도, 글리콜산 및 말산 각각에 대한 46.5% 및 46.4%에 비하여 약 78.2%이며 [표-VII]; 그리고

[0123] 30분 처리한 후에, 심지어 pH 6 및 알칼리성 조건에서도, 글리콜산 및 말산 각각에 대한 46.8% 및 47.9%에 비하여 약 81%로 [표-VIII];

[0124] 본 발명의 글리옥실산은 종래 기술의 첨가제에 비하여 우수한 첨가제인 것으로 결론이 지어질 수 있다.

[0125] 원유로 10분 처리하고 pH를 pH 6으로 조절한 후의 실험 번호 27 내지 29 [표-IX]:

[0126] 다른 실험 세트에서, Ca 농도가 농도가 24 ppm이 되도록 동일 중량의 톨루엔에 용해된 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유(crude)를 10분 동안 자생 압력(autogenous pressure)하에서 Parr 오토클레이브에서 약 130℃로 가열하여 첨가제 수용액(1:1)으로 처리하여 분별 깔대기에서 유기층과 수성층을 분리하였다. 하부 수성층을 이온 크로마토그래피로 칼슘 함량을 분석하였으며, 결과를 표 IX에 나타내었다.

[0127] 표-IX

실험 번호	첨가제	첨가제의 중량 (gm)	하부층에서의 Ca (ppm)	Ca 제거 효율 %
27	글리옥실산 [본 발명]	0.00665	16.05	66.9
28	글리콜산 [종래 기술]	0.00684	12.4	51.6
29	말산 [종래 기술]	0.00600	11.2	46.7

[0128]

[0129] 표 IX로부터, 본 발명의 글리옥실산은 상기 원유(crude)로부터의 칼슘 제거 효율이 종래 기술의 첨가제보다 높고 예상치못하게도 더 우수함으로, 종래 기술의 첨가제 보다 더 우수한 첨가제이다. 단지 10분 처리 후에, 칼슘을 제거하는 글리옥실산의 효율은 글리콜산 및 말산 각각의 51.6% 및 46.7%에 비하여 약 66.9%임이 언급될 수 있다 [표-IX].

[0130] 표 I, II, III 및 IV의 실험 결과를 하나의 표에 편집하는 경우에, 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건 및 약 9의 높은 pH에서, Ca 제거 효율이 상기한 모든 첨가제에 대하여 감소하였다. 그러나, 글리옥실산의 효율 감소는 종래 기술의 첨가제 보다 훨씬 낮았다. 나아가, 처리시간 증가에 따라, 글리옥실산의 효율만 30분 처리시에 약 75%로 증가하며, 이는 종래의 상기한 문제를 극복할 수 있음을 확인하는 것이다. 이러한 놀랍고도 예상치 못했던 거동의 메카니즘은 현재 알려져 있지 않으나, 글리옥실산은 종래 기술의 첨가제보다 훨씬 우수한 것으로 결론지어질 수 있다 [표 X].

[0131] 표-X

첨가제	pH 를 조절하지 않은 경우의 Ca 제거 효율 %	암모늄 히드록사이드로 pH 9 로 조절한 후의 Ca 제거 효율 %		
		10 분 후	20 분 후	30 분 후
글리옥실산 [본 발명]	99.6	61.4	71.3	75
글리콜산 [종래 기술]	79.3	34	34.2	36.5
말산 [종래 기술]	83.6	42.5	46.86	45.7

[0132]

[0133] 표 I, VI, VII 및 VIII의 실험 결과를 하나의 표에 편집하는 경우에, 염기성 조건 혹은 알칼리성 조건 및 약 6의 낮은 pH에서, Ca 제거 효율이 상기한 모든 첨가제에 대하여 감소하였다. 그러나, 글리옥실산의 효율 감소는 종래 기술의 첨가제 보다 훨씬 낮았다. 나아가, 처리시간 증가에 따라, 글리옥실산의 효율만 30분 처리시에 약 81%로 증가하며, 이는 종래의 상기한 문제를 극복할 수 있음을 확인하는 것이다. 이러한 놀랍고도 예상치 못했던 거동의 메카니즘은 현재 알려져 있지 않으나, 글리옥실산은 종래 기술의 첨가제보다 훨씬 우수한 것으로 결론지어질 수 있다 [표 XI].

[0134] 표-XI

[0135] pH 6에서의 실험 결과

첨가제	pH 를 조절하지 않은 경우의 Ca 제거 효율 %	암모늄 히드록사이드로 pH 6 로 조절한 후의 Ca 제거 효율 %		
		10 분 후	20 분 후	30 분 후
글리옥실산 [본 발명]	99.6	67.9	78.2	81.0
글리콜산 [종래 기술]	79.3	46	46.5	46.8
말산 [종래 기술]	83.6	44.1	46.4	47.9

[0136]

[0137] 상기 실험 연구는 염기성 혹은 알칼리성 조건에서, 글리옥실산의 칼슘 제거 효율이 종래 기술의 첨가제에 비하여 훨씬 우수함을 명확하게 나타낸다.

[0138] 따라서, 글리옥실산은 쉽고 경제적으로, 약 5 내지 약 11, 바람직하게는 약 6 내지 11, 보다 바람직하게는 약 7 내지 11, 보다 더 바람직하게는 9 내지 11의 가변적인 pH에서 암모니아 또는 다른 알칼리성 또는 염기성 화합물의 존재하에서도 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드에서 칼슘을 제거하는데 놀랍게도 그리고 예상치못하게도 유용한 것으로 결론지어질 수 있으며, 따라서, 본 발명은 알칼리성 혹은 염기성 조건하에서 칼슘 나프테네이트를 함유하는 원유 또는 이의 블렌드의 혼합물을 공정처리하는데 있어서 오랫동안의 산업상 문제에 대한 해결을 제공한다.

[0139] 수치 혹은 수치 범위 앞의 용어 "약"에 해당하는 수치 혹은 수치 범위의 범위를 넓히려는 의도는 아니며, 본 발명의 범위 내에서, 본 발명의 분야에서 실험상있을 수 있는 허용가능한 오차 수준을 포함하는 것임을 언급한다.

[0140] 본 발명은 실험실 규모로 행하여진 상기한 실험을 통해 기술하였음을 언급한다. 본 발명의 범위 내에서 본 발명을 산업상 규모로 적용하기 위한 본 발명의 변형은 이 기술분야의 기술자에게 명백하며, 이러한 본 발명의 응용은 본 발명의 범위에 포함된다.